

Оценка гидразиновых растворов Scavox® против некоторых альтернативных кислородных очистителей

Кен Хуанг, Фенг Мао, Джордж Хог
Институт Исследований Окружающей Среды
Университет Коннектикута
Storrs, CT 06269
а также
Юджин Ротджери
Arch Chemicals, Inc.
Cheshire, CT 06410

Растворённый кислород является одним из основных факторов, влияющих на коррозию в производственных процессах на водной основе. Наибольший вред для паровых генераторов и бойлеров представляет окислительная коррозия, ведущая к удалению кислорода из воды, подаваемой в парогенерирующие системы. Окислительная коррозия может проявляться в широком спектре явлений, включающих в себя общее поражение, точечные разъедания поверхности, коррозия на линии уровня воды, трещины как следствие коррозии и осадочная коррозия. В то время как большая часть растворённого кислорода можно удалить механическими средствами, кислородные очистители обычно требуются для полного удаления. Кислородные очистители - это такие химикаты, которые добавляются в воду для сокращения окислительной коррозии. Полностью оправдывая своё название, они представляют собой соединения, которые вступают в реакцию с растворённым кислородом в составе водяного раствора. Гидразин - наиболее широко используемый для этих целей химикат, что объясняется его стоимостью, способностью изменяться и формировать магнитный железняк на стальных поверхностях. Молекулы альтернативных кислородных очистителей исследуются уже более 20 последних лет и используются теперь также в бойлерных системах.

Для того, чтобы сравнить эффективность кислородной очистки и относительную котировку разнообразных препаратов, компания Arch Chemicals, Inc. поручила Университету Исследований Окружающей Среды штата Коннектикут провести испытания кислородной очистки трёх растворов 35%-ных гидразиновых растворов Scavox® от компании Arch Chemicals, Inc. и нескольких альтернативных препаратов. Испытания проводились в условиях 25 °C. и при температуре 45 °C.

Цели эксперимента

Первичные цели проводимых испытаний заключались в том, чтобы произвести замеры показателей удаления растворённого кислорода (РК) с помощью девяти выбранных химикатов кислородной очистки при температуре 25 °C. и при 45 °C, с целью выяснения влияния температур на снижение содержания РК.

Протокол эксперимента

Приготовление раствора, насыщенного кислородом и карбонатного ионо-буферизированного раствора Водяной раствор, насыщенный кислородом, был приготовлен путём газирования (с помощью воздуха УЛЬТРА нулевой отметки) 20 L деионизированной (DI) воды в полипропиленовом контейнере Nalgene при изотермальных условиях (т. е., 25 °C или 45 °C) путём помещения контейнера в инкубатор. Уровень pH данного раствора был отрегулирован до показателя 9.5 методом добавки карбонатного буферизирующего вещества (т.е., 18.04 г карбоната натрия и 40.32 г бикарбоната натрия) которое обеспечило в результате общее ионное сопротивление 0.05 M. Полученный раствор имел начальную концентрацию растворённого кислорода 8 мг/л при температуре 25 °C и 5.8 мг/л при 45 °C перед использованием.

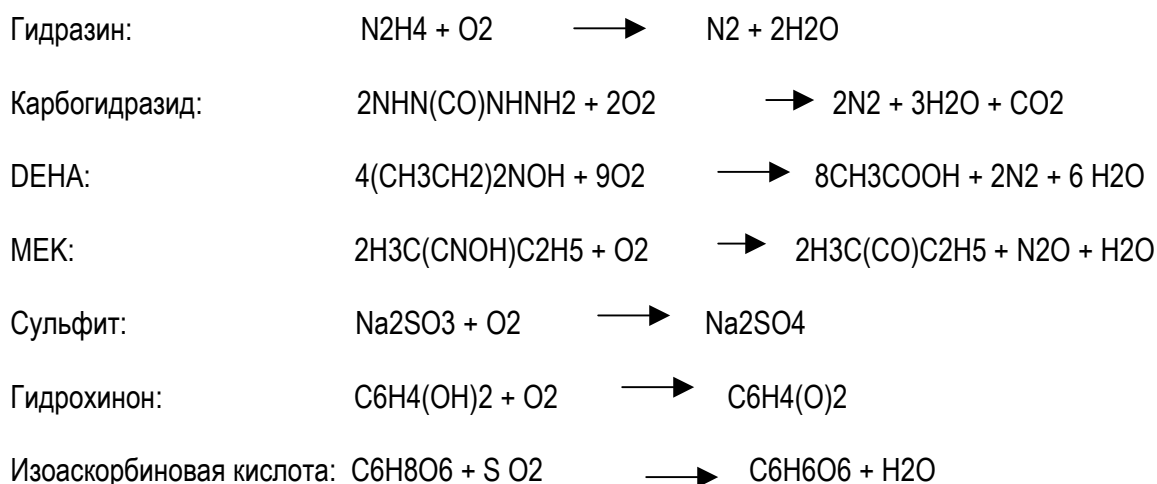
Процедура проверки

Уровни удаления кислорода при двух температурах (25°C и 45°C) были измерены оксигенометром (Model 51B) из набора инструментов Yellow Springs (YSI) . Электрод кислородо-чувствительной мембраны (YSI 5905 BOD Probe) измерителя растворённого кислорода YSI was был установлен на горловину 300-миллилитровой биологической кислородной бутылке (BOD). Обычным путём BOD-бутылка была наполнена кислородо-содержащим раствором и помещена в смешивающее блюдо (Nuova II, Thermolyne) которую поместили в инкубатор, установленный на требуемую температуру. Затем вставили электрод,

обеспечивающий переполнение для удаления любых воздушных масс. Во время перемешивания, необходимый объём кислородоочистительного раствора был тут же впрыснут в бутылку и записывающее устройство включилось. Обычно отношение объёма очистительного раствора к кислородосодержащему раствору было 8:500. В течение нескольких очень быстрых реакций этот коэффициент регулировали до 2:500 или даже 0.5:500 для того, чтобы уловить достаточное количество данных для анализа информации. Испытания при 25 °C дублировались со всеми девятью химикатами, чтобы убедиться в действенности экспериментальных данных. Испытания повторяли для всех девяти препаратов при температуре 45 °C для исследования температурного влияния на показатели удаления растворённого кислорода. Условия испытаний изложены в Таблице 1.

Реакции

Реакции разнообразных химикатов с кислородом представлены ниже. В условиях промышленного использования, некоторые из органических кислородных очистителей могут продолжать реакцию и дальше, в зависимости от температуры, давления, и т.д.



Результаты

Показатели удаления растворённого кислорода (PK) при 25 °C Показатели удаления PK девятью кислородными очистителями были сняты при впрыскивании определённого количества раствора кислородного очистителя в 300 мл кислородосодержащего раствора при 25 °C. Результаты испытаний представлены на Рисунке 1, который показывает колебания концентрации растворённого кислорода PK как временную функцию. Из Рисунка 1 видно, что растворённый кислород PK был оперативно удалён тремя химикатами: Гидроквиноном, Scavox® II и растворами гидразина Scavox Plus®, даже при низком уровне дозировки впрыскивания. Результаты эксперимента также доказывают, что растворённый кислород PK был эффективно удалён четырьмя другими химикатами: сульфитом натрия, Scavox® гидразином, изоаскорбиновой кислотой и диэтилгидроксиламином, хотя показатели удаления были не такими быстрыми, как при использовании трёх упомянутых выше химикатов.

Исследовалось также и удаление растворённого кислорода карбогидразином и метилэтилкетоксимом. Реакция растворённого кислорода с карбогидразином была относительно медленной, и за период 30 мин. хода реакции не было достигнуто полное удаление кислорода. К тому же концентрация растворённого кислорода не снижалась с течением времени после впрыскивания раствора метилэтилкетоксима, что буквально означает, что показатель реакции кислорода с метилэтилкетоксимом был крайне медленным либо препарат вообще не вступил в реакцию в условиях испытаний. Модель первого порядка была задействована, чтобы подогнать информацию под определение уровня снижения растворённого кислорода (Рисунок 3). На Рисунке 3 ясно видно, что в условиях эксперимента удаление растворённого кислорода большинством очистителей может быть предсказано моделью первого порядка. Основываясь на постоянных показателях первого порядка, показатели удаления растворённого кислорода девятью химикатами можно количественно сравнить следующим образом: Гидрохинон > Гидразин Scavox® II > Гидразин Scavox Plus® > Сульфит натрия > Диэтилгидроксиламин, Изоаскорбиновая кислота и Гидразин Scavox® > Карбогидразид > Метилэтилкетоксим

Влияние температур на показатели снижения содержания растворённого кислорода

Пять химикатов, включая Сульфит натрия, Диэтилгидроксиламин, изоаскорбиновая кислота, Карбогидразид и Метилэтилкетоксим, были выбраны для исследования влияния температуры на показатели удаления растворённого кислорода. Поведение растворённого кислорода, удаляемого при температуре 45°C, представлено на Рисунке 2. К тому же модель распада первого порядка была задействована для того, чтобы определить изменение уровня снижения, когда контрольная температура была увеличена с 25 °C до 45 °C (Рисунок 4). Результаты показывают, что показатели удаления растворённого кислорода тремя препаратами - Диэтилгидроксиламин, Изоаскорбиновая кислота и Карбогидразид, увеличивались с увеличением температуры. Постоянная показателя реакции первого порядка для растворённой кислородо-аскорбиновой кислоты увеличилась с 0.1312 до 0.9528, а для карбогидразина - с 0.0167 до 0.0516, в то время как Диэтилгидроксиламин от 0.1281 до 0.2797. В концентрации растворённого кислорода всё ещё не наблюдалось никаких изменений, когда впрыснули раствор Метилэтилкетатрина. Данные наблюдения за сульфитом натрия могут показаться аномальными, потому что наблюдаемый уровень удаления растворённого кислорода с увеличением температуры снижался.

Вывод

В данной работе оценивалась потенциальная способность удаления растворённого кислорода девятью кислородными очистителями. Руководствуясь перспективой показателей уровня удаления, было экспериментально установлено, что существуют три идеальных кислородных очистителя: Гидрохинон, Гидразин Scavox® II и Гидразин Scavox Plus®, благодаря их быстрому взаимодействию с растворённым кислородом и низкому уровню необходимой дозировки. Испытания при 45 °C показали, что при обычном увеличении температуры, химические препараты кислородной очистки могут ускорять показатели уровня удаления растворённого кислорода. Опираясь на теоретическую основу, только один фунт гидразина требуется для того, чтобы вступить в реакцию к одним фунтом кислорода, в то время как другие реактивы, из-за их более высокого эквивалентного веса, должны иметь большую дозировку, в тесной зависимости от уровня реакции кислородного очистителя. Это, в сочетании со стоимостью химиката, ясно показывает, что как с технической, так и с экономической точки зрения, Гидразин от Scavox® определённо продолжает оставаться кислородным очистителем №1.

Таблица 1

Условия испытаний для удаления растворённого кислорода кислородопонижателями

| Температура | 25 °C | 45 °C |
|-------------------|-------|-------|
| pH | 9.5 | 9.5 |
| Общая ионная сила | 0.05M | 0.05M |

| Впрыскивание | (мл/мл). [ед. в мин] | (мл/мл) [ед. на м.] |
|-------------------------|----------------------|---------------------|
| Гидрохинон* | 0.5:500 [25 ppm] | 0.5:500 [25 ppm] |
| Scavox II* | 2:500 [100 ppm] | 2:500 [100 ppm] |
| Scavox Plus* | 2:500 [100 ppm] | 2:500 [100 ppm] |
| Scavox Гидразин | 8:500 [400 ppm] | 8:500 [400 ppm] |
| Сульфит натрия | 8:500 [400 ppm] | 8:500 [400 ppm] |
| Диэтилгидроксиламин | 8:500 [400 ppm] | 8:500 [400 ppm] |
| Метилэтилкетоксим | 8:500 [400 ppm] | 8:500 [400 ppm] |
| Изоаскорбиновая кислота | 8:500 [400 ppm] | 8:500 [400 ppm] |
| Карбогидразид | 8:500 [400 ppm] | 8:500 [400 ppm] |

Примечание: Растворённый кислород был истощён за минуту при задействовании коэффициента 8:500. Коэффициент был отрегулирован до минимума для того, чтобы зафиксировать достаточно информации для снятия показателей.

Рисунок 1. Концентрация растворённого кислорода при 25 °С

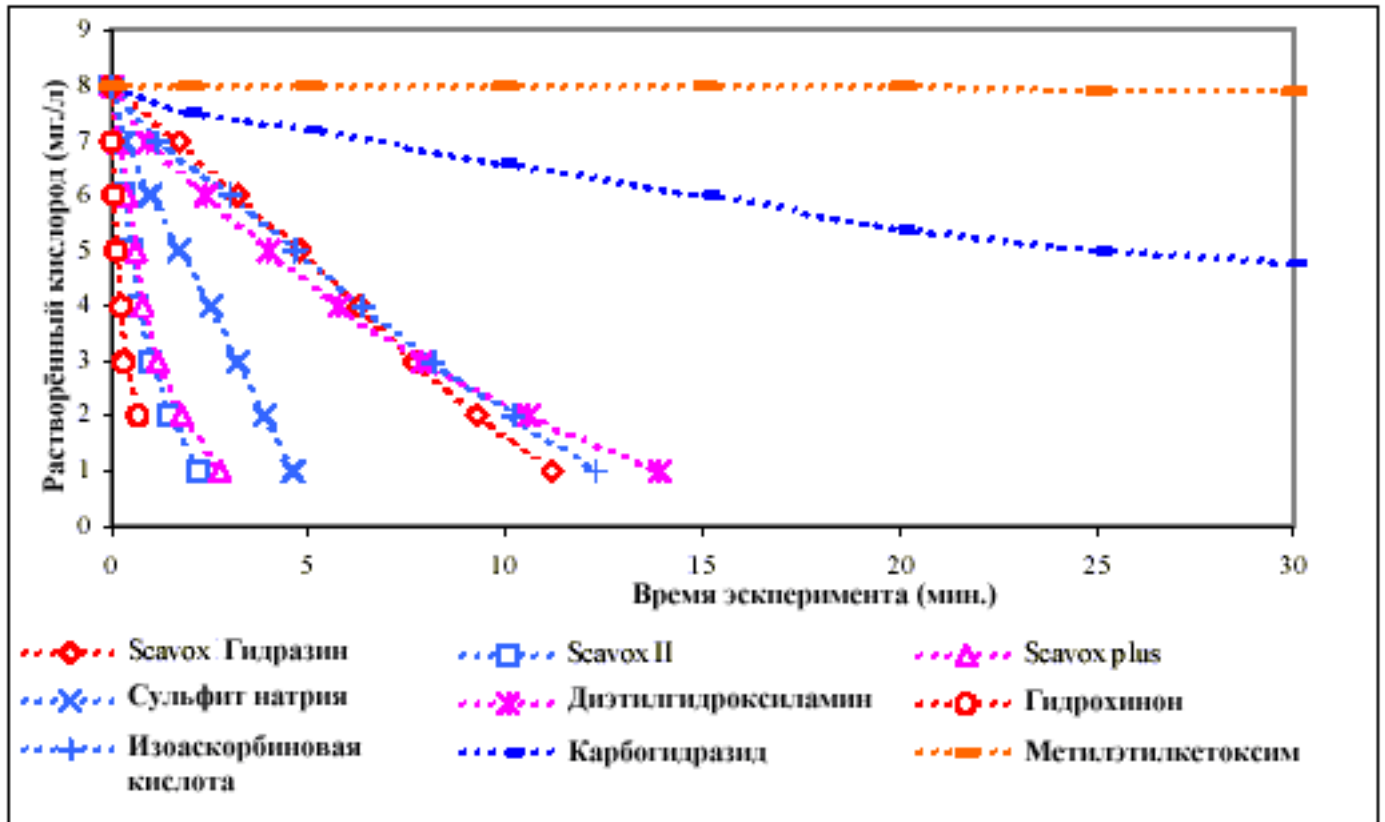


Рисунок 2. Концентрация растворённого кислорода при 45 °С

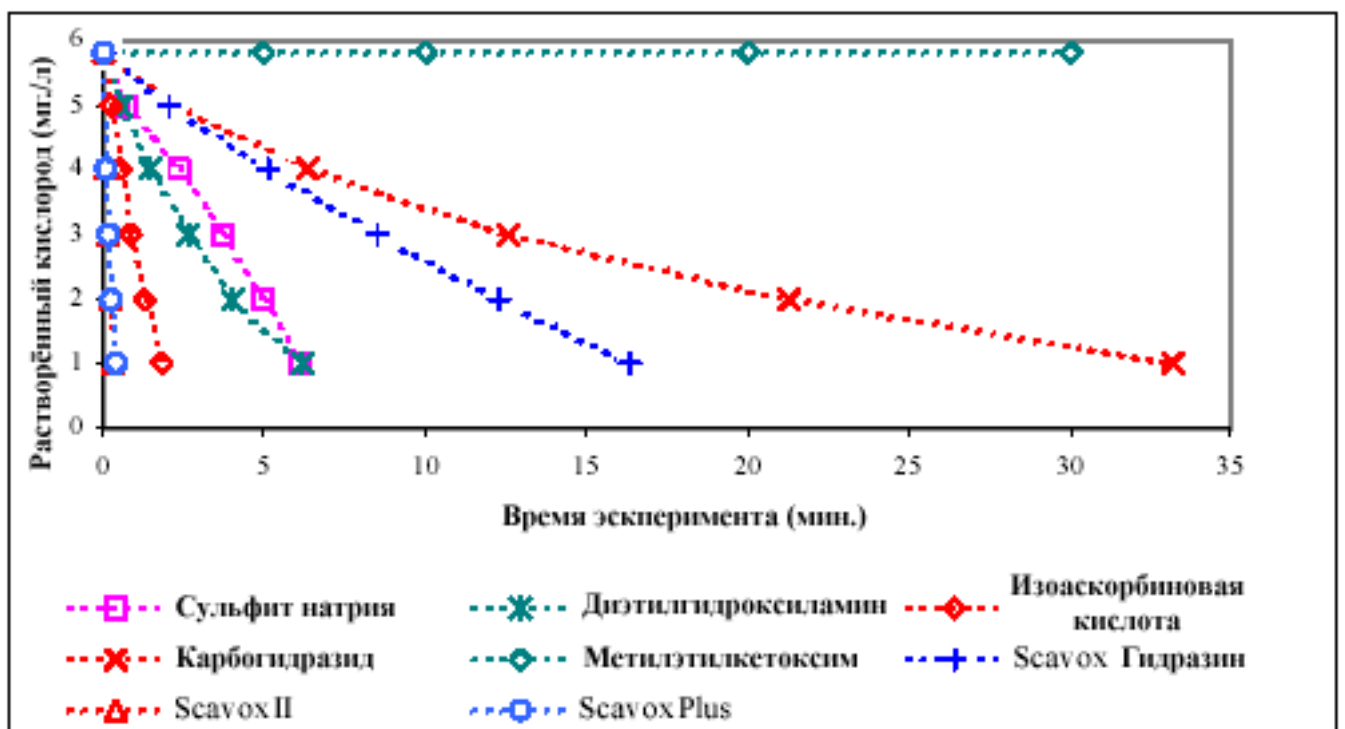
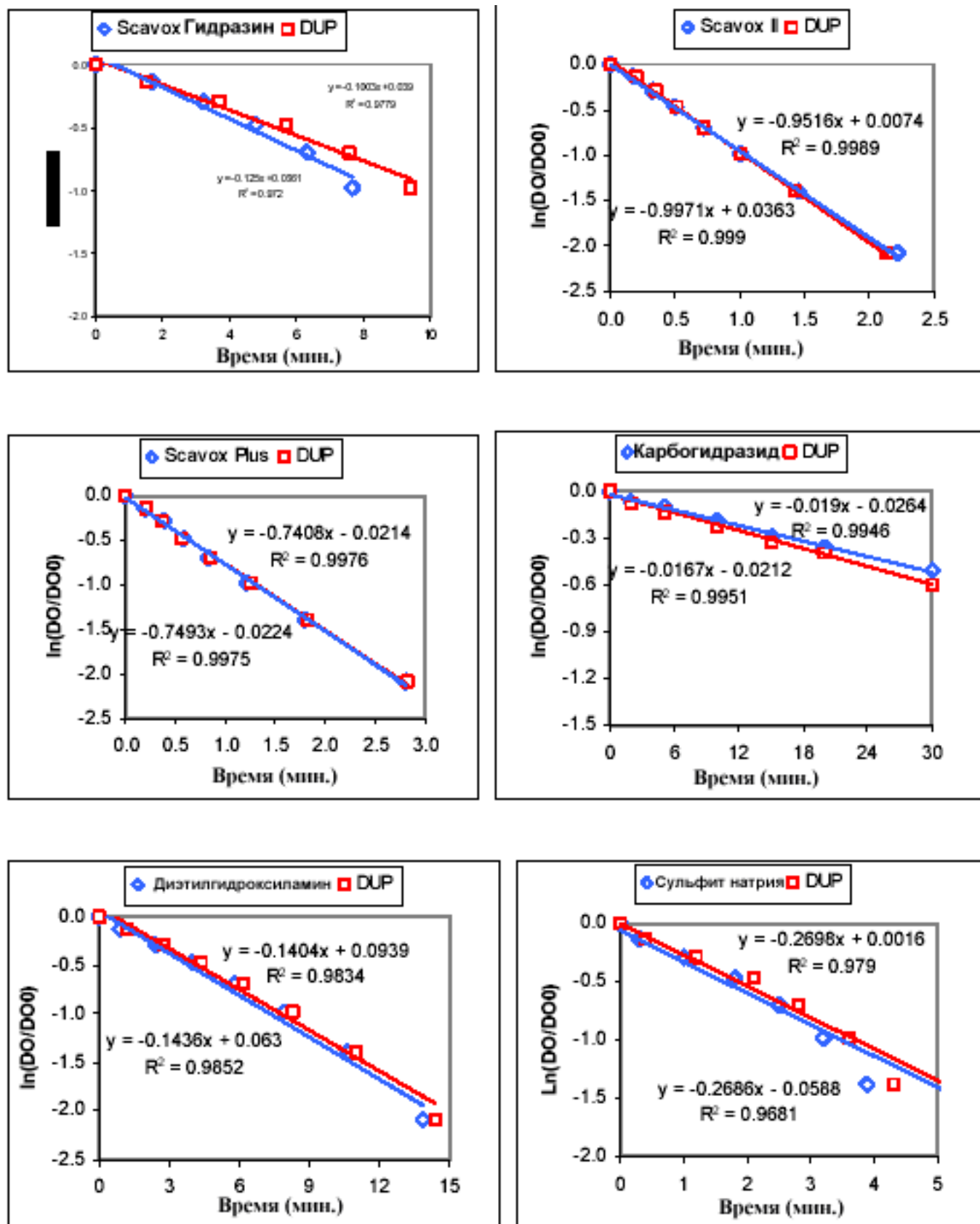


Рис. 3. Использование моделей разрушения, чтобы определить конечный коэффициент растворённого кислорода при 25 °С



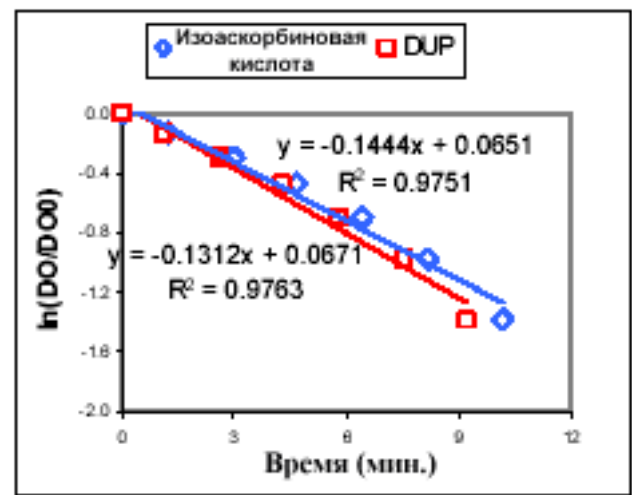
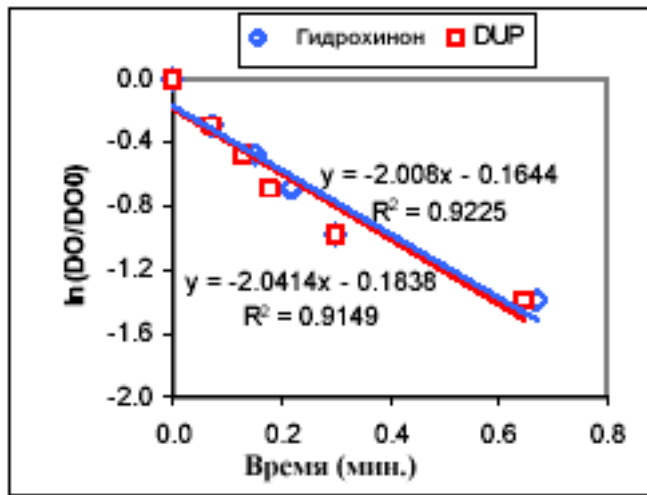
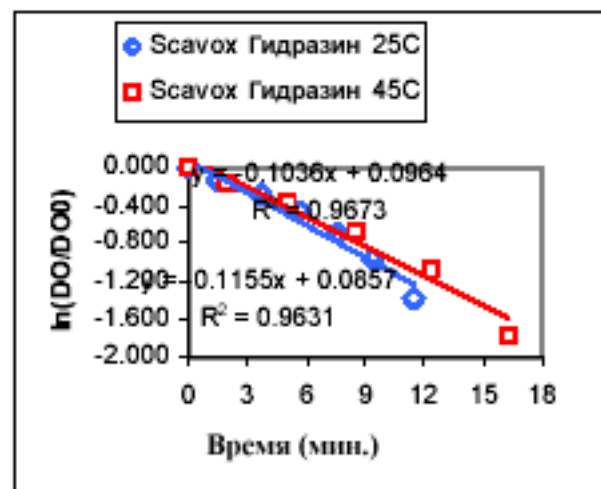
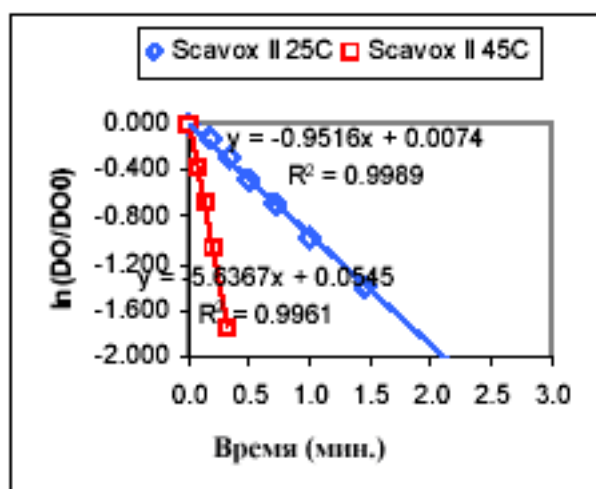
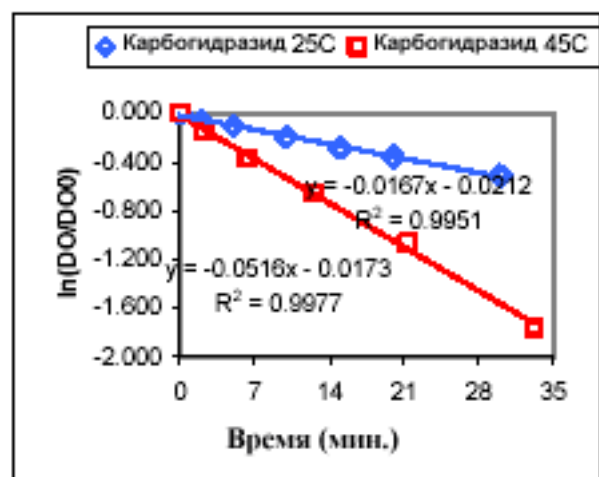
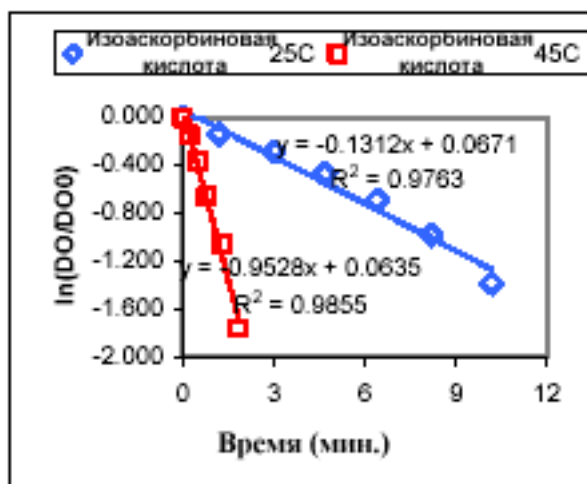
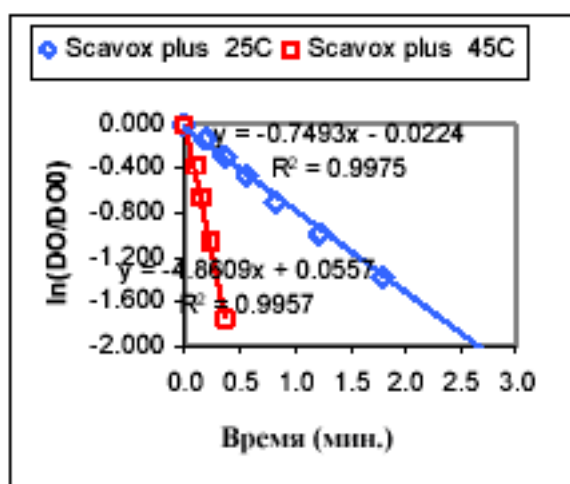
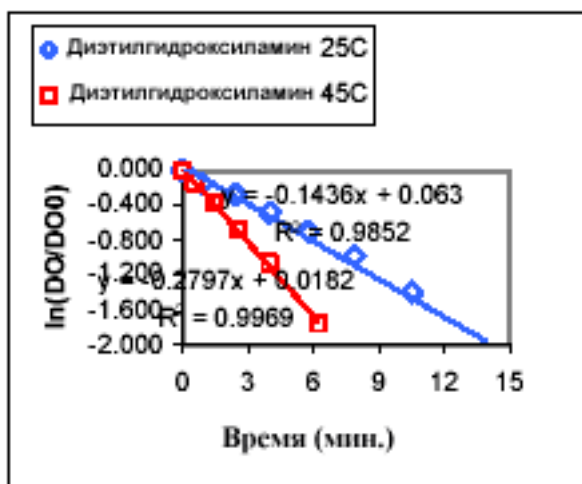


Рисунок 4.
Использование модели разрушения первого порядка, чтобы выяснить коэффициент удаления растворённого кислорода при 25 °C и 45 °C





Arch Chemicals, Inc.

Компания Arch, штаб-квартира которой находится в Норуолке, СТ, является компанией с глобальной специализацией по производству химикатов. Объёмы продаж составляют около 1 миллиарда долларов в год. В компании занято 3,000 сотрудников во всём мире, и, со своими дочерними организациями, она занимает господствующие позиции в четырёх ключевых областях бизнеса: Микроэлектронные материалы, Продукты для ухода, Товары для внешнего комфорта, и другая специализированная продукция, которая состоит из производства серной кислоты, а также ракетного топлива и растворов гидразиновых гидратов.

Продукты для обработки воды в бойлерах от Arch Chemicals, Inc. включают в себя 35%-ный раствор гидразина от Scavox®, а также растворы катализированного гидразина линии Scavox® II и Scavox Plus®. С компанией Arch можно связаться по тел. (800) 654-6018 или на официальном сайте www.hydrazine.com. Институт Исследований Окружающей Среды (ERI) является центром выдающихся исследований в естественных и прикладных областях науки, изучающей окружающую среду, и инженерной деятельности, проводимой в рамках Университета штата Коннектикут (UConn). Будучи государственным учреждением, Университет создаёт свои ресурсы в широком спектре дисциплин на уровне как федерального, государственного и местного управления, так и частного сектора. Утверждённый в 1987 году, ERI на текущий момент занимает главенствующую роль в исследованиях широкого круга дисциплин научной деятельности в экологии и инженерии в Университете штата Коннектикут. Первичная миссия ERI заключается в том, чтобы интегрировать высококачественную среду и лабораторные исследования с теорией и моделированием для понимания комплексных проблем окружающей среды и поддержания экологически чистых технологий, а также для распространения информации, полученной из усилий посредством сотрудничества с правительственными, производственными и образовательными институтами. Исследования ERI обеспечивают звуковую основу для выяснения проблем, помощи в выработке политики, внедрения восстановительных технологий, и оценки новых технологий. ERI имеет около сорока членов филиалов из восьми академических отделов, как и руководящий персонал из сорока пяти учёных-исследователей, менеджеров, техников, молодых специалистов, и сотрудников-студентов с широким спектром опыта и непосредственных знаний инженеринга окружающей среды, химического инженеринга, аналитической химии, гидрологии и других областей науки, связанных с экологией окружающей среды.

Библиография:

V. Andries & D. Couturier, "Reduction of Dissolved Oxygen in Water:Hydrazine and Its Organic Substitutes," Materials Performance, p.58, July, 2000. NACE Publication 3A194, August, 1994. O. Jana, "Controlling Oxygen in Steam Generating Systems", p.43, Power Magazine, May, 1990. M.G. Noack, "Oxygen Scavengers," Paper Number 436, NACE Corrosion Conference, April, 1989.