

Некоммерческое Партнерство «РОСХИМРЕАКТИВ»
ООО «НПФ Траверс»
ЗАО «Экспоцентр»

VII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ
И ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ
И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»

в рамках Международной выставки «ХИМИЯ-2017»
ЭКСПОЦЕНТР на Красной Пресне

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

25-26 октября 2017 года

г. Москва

УДК 621.311.22, 621.182.12

ББК 31.37

**VII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ЗАЩИТЫ
ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»**

В сборнике представлены доклады ведущих специалистов о современных технологиях водоподготовки, разработках реагентов и технологий их применения. Основу сборника составляют результаты опытно-промышленных испытаний на энергетических объектах с целью определения эффективности реагентов. Опубликованы данные теоретических и экспериментальных исследований механизма ингибиции солеотложений с применением современных методов физико-химического анализа.

Материалы сборника представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области энергетики.

25-26 октября 2017 года

г. Москва ЭКСПОЦЕНТР на Красной Пресне в рамках Международной выставки «ХИМИЯ-2017»

Организаторы: Некоммерческое Партнерство «РОСХИМРЕАКТИВ», ООО «НПФ Траверс», ЗАО «Экспоцентр».

При участии: Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»), Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Московский Государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «НИУ «МГСУ»), НП «Российское теплоснабжение»

УДК 621.311.22, 621.182.12

ББК 31.37

ISBN 978-5-9500839-0-7

Настоящие материалы конференции созданы на основании информации, предоставленной участниками конференции.

© ООО «НПФ Траверс», 2017 год, 107023,
г. Москва, ул. Электрозаводская, д. 24, стр. 3

Материалы докладов публикуются в авторской версии. Организаторы не несут ответственности за неточности и упущения в названиях и адресах, представленных в данном сборнике.



СОДЕРЖАНИЕ

Опыт внедрения химических реагентов для организации коррекционных ВХР теплоэнергетического оборудования

Аваков А.А. 5

Разработка и внедрение реагента АМИНАТ ПК-4 для поддержания нормируемых значений pH теплоносителя по тракту паровых котлов и котлов-утилизаторов

Бутакова М.В., Гусева О.В., Орлов К.А. 10

Оптимизация ВХР паровых котлов ЦЭС АО «Боровичского комбината оgneупорных материалов

Гусева О.В., Бутакова М.В., Виноградов С.В., Павленко Л.С. 18

Результаты опытно-промышленных испытаний по определению эффективности реагента АМИНАТ ПК-2 для обработки питательной воды паровых котлов цеха №15 АО «Газпромнефть-МНПЗ»

Губин Д.В. 31

Опыт лабораторных испытаний эффективности ингибиторов накипеобразования и коррозии

Молгачева И.В., Игнарина Л.М. 41

Комплексные решения подготовки воды для предприятий ЖКХ

Тушева М.А. 43

Опыт внедрения технологии динамического осветления ДИКЛАР для очистки воды водооборотных циклов

Балаев И.С., Сахно А.П. 48

Утилизация концентратов обратно-осмотических установок

Первов А.Г., Андрианов А.П. 56

Обратный осмос: как минимизировать нагрузку на окружающую среду

Громов С.Л. 57

Перспективные методы анализа и оборудование в процессах водоподготовки

Муравьев А.Г. 61



Разработка и исследование ингибиторов солеотложений и коррозии
нового поколения

Рудакова Г.Я., Парченко В.Е., Тушева М.А., Богловский А.В. 65

Изучение механизма процесса ингибирования солеотложений с
применением современных методов физико-химического анализа

Попов К.И., Ощепков М.С. 69

Изучение новых «зеленых» ингибиторов

Андранинов А.П., Первов А.Г. 86

Исследование новых типов реагентов в качестве антискалантов на
опытной установке обратного осмоса

Сухов Г.Д., Рудакова Г.Я. 88

Экспресс-методика оценки эффективности антискалантов для УОО

Пудова Н.Е., Кокуркин Н.П., Малащенко А.А. 94

Обзор реагентов биоцидной обработки и области их применения

Рудакова Г.Я. 101

Ингибиторы солеотложений для водооборотных систем, содержащие
флуоресцентную метку

Ощепков М.С., Камагуров С.Д., Ткаченко С.В., Попов К.И. 105

Дозирующая и измерительная техника ЕМЕС (Италия) для реагентной
обработки оборотных систем охлаждения. Система измерения ЕМЕС
для определения концентрации реагента по флюоресцентной метке в
водооборотных системах

Назаров Д.Г. 111

Технические моющие средства ТМС для проведения химических
очисток теплоэнергетического оборудования

Кулов В.Е., Левитина И.В. 115



Опыт внедрения технологии динамического осветления ДИКЛАР для очистки воды водобортных циклов

Аваков А.А.

ООО «ИЦ «АВЕЛИТ», Белгород, Россия

E-mail: OOO@avelit.ru

Одним из основных видов деятельности ООО «ИЦ «Авелит» является внедрение технологий подготовки и коррекционной обработки технологических вод, воды промышленного и хозяйственно-бытового назначения. Так, например, при эксплуатации охлаждающих систем используемая вода обуславливает 3 главные проблемы: солеотложение, коррозию, микробиологическое заражение и зарастание и более мелкие, второстепенные проблемы, такие как цветность, мутность, наличие механических примесей.

В зависимости от качества исходной и подпиточной воды ранее использовались традиционные методы обработки на основе рекарбонизации, подкисления, дозирования хроматов и неорганических полифосфатов.

В XXI веке широко используются фосфонаты, реагенты на основе органических кислот НТФК и ОЭДФК. Так, например, коррозия трубопроводов оборотных систем, тепломагистралей эффективно ингибируется цинко-щелочной композицией на основе соединения цинка и фосфонатов.

Возможно организовать защиту от коррозии трубопроводов без применения металлов – образованием защитной пленки чисто фосфонатных соединений небольшой толщины (до 100A°), при этом организуется и защита от солеотложений модификаторами кристаллов солей жесткости.

Для предотвращения отложений солей жесткости используются комплексные ингибиторы на базе фосфонатов, поликарбоксилатов и их комбинаций. В малых дозах, от 2 мг/кг до 20 мг/кг, в зависимости от объекта применения (т/сети или система охлаждения) эти продукты действуют как модификаторы накипеобразования и солеотложений и как дисперганты, обеспечивают чистую поверхность теплообмена.

В зависимости от карбонатного индекса, наличия окислов железа в технологических водах, температурных значений нагрева, технологической направленности использования воды комплексные реагенты на базе органофосфатных и поверхностноактивных соединений обеспечивают надежную, эффективную и экономичную эксплуатацию систем теплообмена.

Отечественной промышленностью выпускаются и повсеместно внедряются для промышленного использования фосфонаты, такие как: ОЭДФК, АФОН 200-60А, ИОМС-1, ПАФ-13А, «Эктоскейл» (ООО «Экоэнерго» г.Ростов-на-Дону), «Композиция ККФ».

«Композиция ККФ» – разработана специалистами ООО «ИТЦ ОРГХИМ» в 1994 г. на основе цинкового комплекса ОЭДФК и синергетических добавок неорганических и органических веществ. Формирует на поверхности металла цинк-железофосфатную пленку сложного химического состава полимолекулярной толщины. Отличительная особенность всех применяемых цинковых комплексов – низкое значение pH_{25} воды и присутствие в ней агрессивных депассиваторов (сульфатов и хлоридов), не оказывают заметного влияния на эффективность ингибиции коррозии и накипеотложений. Наряду с высокой эффективностью защиты от коррозии обеспечивается консервация поверхностей нагрева на срок до 5-6 мес. простоя.

Более известны, с обширным спектром применения в различных схемах водоподготовки, реагенты серии «Аминат» (фирма-производитель «Траверс»). Высокое качество данных реагентов обеспечивается жестким контролем качества на всех этапах производства и наличием собственного научно-исследовательского центра с целенаправленностью на постоянное совершенствование технологических рецептур. Выпускается порядка трёхсот наименований реагента. Линейка препаратов «Траверс» для промышленных водоподготовок под авторской маркой «Аминат» способна решать весь комплекс задач теплогенерации и теплопотребления, таких как:

- стабилизационная и антикоррозионная обработка всех видов технологических вод;
- коррекционная обработка ВХР систем теплоснабжения и теплогенерации;

- предотвращение коррозии в питательных и пароконденсатных трактах;
- устранение осадкообразования в обратноосмотических установках;
- химическая промывка мембранных элементов и восстановление регенерационной способности ионообменных смол;
- отмывка «на ходу» экраных систем парогенераторов;
- устранение биологических загрязнений.

В настоящее время, когда требования к энергоресурсосбережениям, экологическому оздоровлению, надежности и эффективности эксплуатации систем теплогенерации и теплопотребления выходят на первый план в динамике развития страны с ростом ВВП применение ингибиторов накипеобразования и коррозии, применительно к методам водоподготовки, позволяют:

- в разы снизить стоимость подготовки воды для нужд теплоэнергетики;
- обеспечить безнакипный режим эксплуатации теплогенераторов и сетей потребления;
- сократить затраты топлива на производство теплоэнергии;
- снизить до минимума коррозию магистральных, разводящих и внутридомовых сетей;
- оптимизировать затраты на ремонты котлов, перекладку и подготовку систем к отопительному сезону;
- оптимизировать гидравлическое сопротивление водогрейных котлов и т/трасс, соответственно, снизить затраты электроэнергии на их прокачку;
- сократить, до определенного технологического минимума, сбросы высокоминерализованных стоков от ВПУ в систему канализирования;
- упростить (с полной автоматизацией процесса) обслуживание ВПУ со снижением себестоимости на подготовку подпиточно-питательных вод.

Водоподготовка на основе ингибиторов коррозии и солеотложений, консервантов и биоцидов – это универсальная система подготовки технологических вод практически для всей инженерной инфраструктуры: теплоэнергетической направленности, промышленных и отопительных котельных, оборотных и прямоточных систем нагрева воды.

Предлагаемые реагенты отечественной промышленности – это водные растворы:

- фосфорорганических комплексообразователей и неорганических кислот в сочетании с поверхностно активными веществами и ингибиторами кислотной коррозии;
- растворы органических нейтрализующих аминов;
- щелочные растворы, с добавлением неорганических комплексообразователей, а также солей поликарбоновых и полифосфорных кислот.

Очевидно, что производство реагентов – это сложные химические технологии и, соответственно, технологическая эффективность применения данных реагентов зависит от культуры и качества их производства. Практикующие химики-энергетики (проектанты, эксплуатационный и наладочный персонал) должны иметь информационный доступ к нормативным, технолого-эксплуатационным данным по применению и использованию этих реагентов, в виде руководящих материалов.

РД и РУ по использованию реагентов должны содержать:

- информацию о содержании активного вещества в товарном продукте в пересчете на P, PO_4^{3-} или P_2O_5 если это фосфонаты;
- расчеты для дозировки товарного продукта по отношению к элементу воздействия (например, сульфита натрия на 1 мг/кг O_2 или Zn-ОЭДФК, Zn-НТФ на величину карбонатного индекса, с учетом окислов железа в обрабатываемой воде). При этом должны учитываться сопутствующие факторы: температура; качество исходной воды по показателям: окисляемость, цветность и т.д.; степень загрязнения тракта обработки (в оборотных цирк.системах) и поверхностей нагрева (подпиточно-сетевые т/сети); наличие или отсутствие водоподготовки; вакуумная или термическая деаэрация; отсутствие деаэрации и многие другие факторы, влияющие на эффективность обработки.

Отсутствие такой информации, по отношению к применяемому реагенту, приводит к дискредитации и крайне негативным последствиям применения ингибиторов коррозии и солеотложений.

Важнейшим фактором для повышения эффективности применения реагентов является обеспечение возможности представительного химико-аналитического контроля за технологией обработки с выявлением стабилизационного эффекта, степени коррозионной защиты, нейтрализации

угольной кислоты (особенно на ТЭЦ среднего давления), бактерицидной защиты. Методики должны быть отработаны и содержать инструкции по химико-аналитическому контролю с возможностью приобретении реагентов для их применения.

Особенно важно прописать технологические этапы по первичному внедрению коррекционной обработки подпиточно-сетевых трактов на вновь вводимых новых т/сетях или старых, при условии замены водоподготовки (частично или полностью) на коррекционную обработку. В этих случаях необходим либо собственный профессионализм химика-энергетика (при этом не исключается отрицательный результат), либо сочетания достаточной компетентности ИТР, с наличием высокодостаточной информации в области использования и применения реагента с химическим контролем эффективности.

Наличие достаточной информации по применению реагентов «Аминат» обеспечивает их высокую конкурентность по отношению к другим реагентам, с учетом того, что высокое качество товарного продукта, с соответствием заявленным характеристикам, гарантируется фирмой-поставщиком Траверс.

Наряду с отечественными реагентами в РФ на рынке водопользования и водоподготовительных технологий представлено более десятка зарубежных реагентов: Гилуфер, Налко, Хеламин, Пьюротех и т.д. Это аналоги отечественных реагентов, которые имеют своих лоббирующих агентов в руководстве энергетических компаниях.

Обладая абсолютно одинаковыми химическими реакциями и практическим составом реагентов, каждый протекционист утверждает, что его реагент намного лучше предыдущего, несмотря на гораздо более высокую стоимость товарного продукта.

Специалисты ООО «ИЦ «Авелит» более 40 лет осуществляют проектно-наладочную деятельность в области водоподготовительных технологий в РФ и странах СНГ. При этом применяют исключительно для коррекционных технологий отечественные реагенты в основном серии «Аминат» и частично «Экоэнерго», считая их наиболее эффективными для оптимизации ВХР водопользования.



Разработка и внедрение реагента АМИНАТTM ПК-4 для поддержания нормируемых значений рН теплоносителя по тракту паровых котлов и котлов-утилизаторов

Бутакова М.В¹, Гусева О.В¹, к.т.н., Орлов К.А.², к.т.н.

¹ООО «НПФ Траверс», Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия

E-mail: gaidukova@travers.su

Проблемы безопасности и надежности работы тепловых электрических станций неразрывно связаны с организацией оптимального водно-химического режима (ВХР) паровых котлов. Организация ВХР предназначена не только обеспечить надежность работы оборудования, но и высокую экономичность его эксплуатации во всех режимах работы. Так, было установлено, что основные эксплуатационные затраты, связанные с повреждениями энергетических котлов и котлов-утилизаторов, на 50-70% зависят от состояния водно-химического режима [1, 2, 3].

В настоящее время на ТЭС с барабанными котлами основным водно-химическим режимом является режим с дозированием гидразина и аммиака в конденсатно-питательный тракт, а также фосфатов и щелочи в барабан котла.

При фосфатировании в котловую воду вводят натриевые соли фосфорной кислоты для протекания реакции (1) образования гидроксилапатита, который выделяется в твердую фазу в виде дисперсного шлама. Как видно из реакции (1), для осаждения необходимо наличие гидроксил-ионов.



Метод фосфатирования применяется на станциях в нескольких вариантах или режимах. Наиболее часто используют тринатрий фосфат или кислые фосфаты. Обоснованием к выбору того или иного режима служит качество теплоносителя и прежде всего значение щелочности питательной воды. Так при гидролизе карбонатов и бикарбонатов котловая вода обогащается гидратами, в результате чего повышается ее щелочность. Для вод с повышенной щелочностью дозирование кислых фосфатов

обеспечивает соблюдение нормируемых значений pH котловой воды. Такой режим, при котором допускается наличие свободного едкого натра, получил название щелочно-солевой режим. В случае низкой щелочности питательной воды, ввод кислых фосфатов доводит до нуля концентрацию свободного едкого натра и таким образом осуществляется режим чистофосфатной щелочности. Однако отсутствие необходимого для протекания реакции (1) количества гидроксил-ионов создает условия образования кристаллической накипи поверхности труб и опасность снижения значения pH котловой воды. При таких нарушениях создаются условия для интенсивной коррозии с водородной деполяризацией и образования железофосфатных накипей. Поэтому, при фосфатировании одним из требований к качеству котловой воды является значение pH котловой воды в барабане, которое должно быть не менее 9,3 [4]. В то же время, поддержание pH котловой воды путем увеличения концентрации свободного едкого натра создает опасность возникновения щелочной и межкристаллитной коррозии, повреждения от которых проявляются в виде трещин, образующихся при нарушении гидродинамики потока в местах высыхания воды с образованием концентрированных растворов едкого натра [5]. Также есть вероятность вспенивания и заноса котловой воды в пар, что может увеличить его влажность. Ввиду этого поддержание pH котловой воды в условиях дозирования едкого натрия требует тщательного контроля и не может быть рекомендовано как единственный путь решения этой проблемы.

Проблема поддержания нормируемых значений pH котловой воды также актуальна и для ВХР с использованием комплексных аминосодержащих реагентов [6, 7, 8]. В состав комплексных реагентов (Helamin, Purotech, Cetamin, ВТИамин), как правило, входят диспергаторы, пленкообразующие и нейтрализующие амины. Из всей композиции только нейтрализующие амины в большей степени могут влиять на значения pH теплоносителя. Однако, увеличение дозы комплексного реагента для создания нормируемых значений pH приведет к перерасходу составляющих и к значительному удорожанию ведения водно-химического режима. Поэтому на станциях эта проблема чаще всего решается дополнительным вводом сильной щелочи.

Учитывая вышеизложенное, актуальной задачей является создание реагента, исключающего дозирование сильной щелочи. Авторами работы рассматривалась возможность создания реагента на основе нейтрализующих аминов, поддерживающего значение рН котловой воды в нормируемых пределах и обеспечивающего надежную защиту пароконденсатного тракта.

Задача создания эффективной композиции может решаться путем комбинации различных органических аминов. При разработке такой композиции необходимо учитывать основные свойства нейтрализующих аминов, такие как: коэффициент распределения, нейтрализующая способность, термическая стабильность при различных параметрах работы оборудования.

Важнейшим свойством органических летучих аминов является их нейтрализующая способность по отношению к кислым примесям. Так при добавлении нейтрализующего амина в воду, содержащую угольную кислоту, происходят следующие реакции:



Количественно нейтрализующая способность аминов оценивается константой нейтрализации, согласно уравнению:

$$K_N = C_{BH^+} C_{OH^-} / C_B \quad (5)$$

где B – молекулы нейтрализующих аминов.

Практическое значение характеристики нейтрализующей способности любого из аминов является важным для определения необходимого количества данного амина, требуемого для обеспечения необходимого значения рН. В литературе данные по константам диссоциации нейтрализующих аминов представлены многочисленными авторами. Ввиду этого было принято решение провести эксперименты по определению констант диссоциации некоторых аминов и сравнить их с имеющимися литературными данными.

Для проведения исследований было выбрано четыре нейтрализующих амина: диметилэтаноламин, морфолин,monoэтаноламин, циклогексиламин.

Водные растворы аминов с различной концентрацией готовились путем их добавления в фиксированный объем дистиллированной воды. Затем измерялось значение pH раствора с определённой концентрацией амина и рассчитывалась концентрация гидроксил-ионов из уравнения константы ионного произведения воды. Согласно реакции (2) ионы BH^+ и OH^- находятся в эквивалентных количествах, поэтому расчет константы нейтрализации проводился по формуле (6).

$$K_N = C_{\text{OH}^-}^2 / C_B \quad (6)$$

В таблице 1 приведены усредненные значения констант диссоциации нейтрализующих аминов, полученных в ходе эксперимента, а также для сравнения значения K_N , выбранные из литературных источников.

Таблица 1 – Константы диссоциации нейтрализующих аминов и угольной кислоты

Соединение	Молекулярный вес	Значение K_N из литературных данных [9,10]	Значение K_N , определенное экспериментально
Угольная кислота (диссоциация по первой ступени)	44	$4,4 \times 10^{-7}$	-
Диметиламиноэтанол	87	6×10^{-6}	10^{-5}
Морфолин	89	$5,6 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-6}$
Циклогексиламин	99	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-4}$
Моноэтаноламин	61	5×10^{-5}	10^{-5}
Состав 1	77	$7,6 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-5}$
Состав 2	76,1	$1,28 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-5}$
АМИНАТ™ ПК-1	87,8	$3,7 \times 10^{-5}$	$2,33 \times 10^{-5}$
АМИНАТ™ ПК-2	91	$1,1 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-5}$

Как видно из таблицы 1 значения констант диссоциации исследуемых аминов, определенные в ходе эксперимента, близки к значениям из литературных данных. Поэтому в дальнейшем при создании композиции использовались полученные нами K_N .

Первоначально при выборе компонентов и количественного состава композиций руководствовались задачей получения максимальной нейтрализующей способности, которая рассчитывалась, исходя из принципа независимости и аддитивности [11], в соответствии с которым K_N

композиции определяется из соотношения:

$$K_N^k = (\sum C_i \times K_N^i) / \sum C_i \quad (7)$$

где C_i , K_N^i – доля i компонента в смеси и его коэффициент диссоциации.

На основании проведенных расчетов были выбраны два наиболее эффективных состава. Ввиду того, что полученные данные по суммарным коэффициентам диссоциации составов 1 и 2 сопоставимы с K_N реагентов АМИНАТ™ ПК-1, АМИНАТ™ ПК-2, в качестве определяющего фактора принимался во внимание суммарный коэффициент распределения композиций.

Значение суммарного коэффициента распределения составов 1 и 2 также рассчитывалось на основании принципа аддитивности. Для расчетов использовались как литературные данные по K_p отдельных аминов, так и данные, полученные в ходе исследований свойств аминов [11, 12]. Для сравнения в таблице 2 приведены коэффициенты распределения АМИНАТ™ ПК-1 и АМИНАТ™ ПК-2, полученные экспериментально [11, 12]. Практически для всех температурных диапазонов полученные значения K_p составов 1 и 2 были ниже в 1,3-1,5 раз по сравнению с АМИНАТ™ ПК-1 и АМИНАТ™ ПК-2, что указывало на их преимущество не только по ограничению углекислотной коррозии пароконденсатного тракта, но и по поддержанию значений рН котловой воды в щелочной области.

Таблица 2 – Значения коэффициентов распределения в зависимости от рабочих параметров котлов

Рабочие параметры	Продукт			
	Состав 1	Состав 2	АМИНАТ ПК-1	АМИНАТ ПК-2
7 атм/165 С	1,5	2,07	1,6	2,8
40 атм/250 С	1,58	1,63	2,1	2,1
100 атм/310 С	1,65	1,40	2,33	2,26

Разработанные составы 1 и 2 были сертифицированы под торговой маркой АМИНАТ и получили название АМИНАТ™ ПК-4 и ПК-6, соответственно.

Подтверждением правильности подхода к разработке реагентов на основе нейтрализующих аминов стали результаты опытно-промышленных

испытаний (ОПИ) на котлах-утилизаторах (КУ) установок производства водорода АО «Славнефть-ЯНОС». Первоначально (ОПИ 2016 год) для организации ВХР на КУ были предложены реагенты АМИНАТ™ ПК-2 и АМИНАТ™ КО-4 для предотвращения накипеобразования на теплопередающих поверхностях. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели качества теплоносителя КУ в ходе внедрения реагентов АМИНАТ™

Точка отбора	Норма рН	АМИНАТ ПК-2			АМИНАТ ПК-4		
		pH	C/C, мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	pH	C/C, мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л
Питательная вода	8,5-9,5	8,9-9,1	-	-	8,7-9,3	-	-
Котловая вода	9,5-10,5	7,6-7,7	23-35	6-15	9,5-10,5	35-70	4-6
Насыщенный пар	6,0-9,0	8,9-9,2	2,5-4,0	-	8,8-9,0	3-5	-
Турбинный конденсат	8,5-9,5	9,0-9,2	-	-	9,0-9,5	-	-

Как видно из таблицы, дозирование реагента АМИНАТ™ ПК-2 надежно защищало пароконденсатный тракт от углекислотной коррозии и обеспечивало нормируемые показатели pH в конденсате насыщенного пара и турбинном конденсате. Дозирование реагента на основе фосфатов не позволило поддерживать pH котловой воды в нормируемых пределах из-за низкой буферности питательной воды (подпитка обессоленной водой).

В ходе повторных ОПИ в 2017 была произведена замена реагента АМИНАТ™ ПК-2 на АМИНАТ™ ПК-4. Результаты испытаний, приведенные в таблице 3, показали, что дозирование реагента АМИНАТ™ ПК-4 позволило повысить значение pH котловой воды до нормируемых значений. Поддерживаемые избытки фосфатов при дозировании АМИНАТ™ КО-4 не превышали норму.

Результаты повторных опытно-промышленных испытаний показали эффективность реагентов АМИНАТА™ КО-4 и АМИНАТА™ ПК-4 по поддержанию надежного водно-химического режима котлов-утилизаторов, использующих в качестве питательной обессоленную воду.



Заключение

В работе описан метод создания реагентов на основе нейтрализующих аминов, использующий в качестве основных критериев суммарные значения констант нейтрализации и коэффициентов распределения композиций.

На основании лабораторных и расчетных данных были разработаны реагенты АМИНАТTM ПК-4 и АМИНАТTM ПК-6, обладающие свойствами корректировать как значения pH пара и конденсата, так и значения pH котловой воды.

Результаты ОПИ на предприятии АО «Славнефть-ЯНОС» показали, что использование реагента АМИНАТTM ПК-4 для организации ВХР котлов-утилизаторов среднего давления, подпитываемых обессоленной водой, обеспечило нормируемые значения pH теплоносителя по всему тракту.

Список литературы

1. Богачев А.Ф. Особенности эксплуатации и повреждаемость котлов-утилизаторов бинарных парогазовых установок / Богачев А.Ф., Радин Ю.А., Герасименко О.Б. – М.: Энергоатомиздат, –2008. – С. 232.
2. Томаров Г.В. Продление эрозионно-коррозионного эксплуатационного ресурса трубной системы котлов-утилизаторов ПГУ [Текст] / Томаров Г.В., Михайлов А.В., Величко Е.В., Буданов В.А. // Теплоэнергетика. – 2010.– № 1. – С. 20–24.
3. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Еремина Н.А. Состояние водно-химического режима и систем его обеспечения на ТЭС. VI международная Научно-техническая конференция «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС». Сборник докладов. Москва, – 2017. – С. 23–28.
4. IAPWS TGD4-11(2015), Technical Guidance Document: Phosphate and NaOH Treatments for the Steam - Water Circuits of Drum Boilers in Fossil and Combined Cycle / HRSG Power Plants (Original 2011; Revision 2015). Available from <http://www.iapws.org>.
5. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. – М. Энергоиздат, 1982 г.

6. Нартя Е.Ф., Бурыкина В.В., Берестенев А.В. Внедрение водно-химического режима с дозированием реагентов марки «ВТИАМИН» на Кишиневской ТЭЦ-1. VI международная Научно-техническая конференция «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС». Сборник докладов. Москва, – 2017. – С. 85–91.
7. Гридчин А.А., Можаренко О.Н. Применение реагентов Puotech для коррекционной обработки питательной и котловой воды котлов различных давлений. Энергосбережение и водоподготовка, №6(92), с.13-20, 2014.
8. Кравченко А.В. Повышение эффективности работы электростанции путем коррекции водно-химических режимов // Бизнес. Образование. Право. Вестник Волгоградского института бизнеса. 2015. №4(33). С 90-93.
9. О.И. Мартынова, Т.И. Петрова, В.Л. Меньшикова, Л.Г. Васина, А.В. Богловский. Расчет водно-химических режимов теплоэнергетических установок./ О.И. Мартынова, Т.И. Петрова, В.Л. Меньшикова, Л.Г. Васина, А.В. Богловский. -М.: И. МЭИ, 1998.
10. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. Издание 4-е. – Москва. «Химия», 1971.
11. О.В. Гусева, А.В. Богловский, Е.А. Сипилина и др. Разработка и исследование композиций на основе нейтрализующих аминов для ограничения коррозии конденсатно-питательного тракта ТЭС. «Новое в Российской электроэнергетике» М.: «Энергопресс». 2012. -№ 2. С. 42-53.
12. Васина Л.Г., Богловский А.В., Гусева О.В., Андриянов В.Н., Ворошилов И.А. Применение АМИНАТАTM ПК-2 при организации водно-химического режима Закамской ТЭЦ-5. «Новое в Российской электроэнергетике» М.: «Энергопресс». 2009. -№ 5. С. 31-42.



Оптимизация ВХР паровых котлов ЦЭС АО «Боровичского комбината огнеупоров»

Гусева О.В¹., к.т.н., Бутакова М.В¹., Виноградов С.В²., Павленко Л.С²

¹ООО «НПФ Траверс», Москва, Россия

²ЦЭС АО «БКО», Боровичи, Россия

E-mail: guseva@travers.su

Задачей водно-химического режима (ВХР) парогенерирующих установок является корректировка качества теплоносителя с целью минимизации процессов коррозии и накипеобразования на теплопередающих поверхностях. Основным источником ухудшения качества теплоносителя, и в первую очередь питательной воды, за счет поступления продуктов коррозии, является конденсатный тракт. Процессы коррозии при конденсации пара вызваны наличием остаточного кислорода и углекислоты в паре и протекают с кислородной и водородной деполяризацией соответственно.

Наиболее распространенным и изученным ВХР паровых котлов средних и высоких параметров, обеспечивающим эффективное связывание кислорода и нейтрализацию углекислоты, является гидразинно-аммиачный водно-химический режим с поддержанием pH в питательной воде $9,1 \pm 0,1$. Широкому внедрению использования аммиака и его производных способствовали высокая летучесть аммиака и высокая нейтрализующая способность. Однако высокий коэффициент распределения аммиака приводит к тому, что основная часть аммиака остается в несконденсированной доле пара, что не обеспечивает равномерного и необходимого уровня повышения pH конденсата пара по всему тракту. Увеличение аммиака в последних порциях пара может привести к коррозии оборудования выполненного из медьсодержащих сплавов. При этом ограничение дозы аммиака в питательной воде величиной 1 мг/дм³ часто не дает положительного эффекта, особенно в случае упрощенных схем подготовки добавочной воды.

С начала 2000-х годов в качестве альтернативы гидразинно-аммиачному ВХР на тепловых станциях стали внедряться коррекционные ВХР с использованием комплексных аминосодержащих реагентов, в состав

которых входят пленкообразующие, нейтрализующие амины и диспергаторы на основе полиакрилатов или поликарбоксилатов.

К преимуществам использования комплексных аминосодержащих реагентов можно отнести, прежде всего, упрощение организации водно-химического режима (ВХР) паровых котлов. Однако до сегодняшнего времени нет обязательного нормативно-технического документа, позволяющего однозначно выбрать марку реагента [1]. Несмотря на то, что качество питательной воды для паровых котлов строго регламентировано, учесть разнообразие условий работы оборудования и возможные отклонения в качестве питательной и котловой воды часто невозможно в случае применения комплексных реагентов. При этом, корректировка доз комплексных реагентов осложняется тем, что состав реагентов и соотношение в нем компонентов неизвестны для специалистов, отвечающих за ведение ВХР на станции. Все это приводит к неоднозначным результатам их внедрения на отечественных станциях и требует дополнительного дозирования реагентов (аммиака, сильной щелочи).

Отдельным направлением оптимизации коррекционных методов для защиты паро-конденсатного тракта от коррозии, является дозирование нейтрализующих аминов. При этом в отечественной практике есть опыт применения как одного амина, так и реагентов, представляющих собой смесь нескольких нейтрализующих аминов.

В 2005-2006 гг. на Ростовской и Балаковской АЭС с ВВВЭР-1000 были внедрены соответственно морфолиновый и этаноламиновый водно-химические режимы II контура [2]. В дальнейшем, в 2010-2011 гг. были предложены более технологичные режимы с комбинированным дозированием аммиака и аминов [3].

Комбинированное дозирование аммиака с аминами наиболее целесообразно в случае упрощенных схем водоподготовки. В 2007 году на Закамской ТЭЦ-5 было успешно организован ВХР паровых котлов среднего давления с использованием аммиака и отечественного реагента АМИНАТАTM ПК-2, выпускаемого ООО «НПФ «Траверс» и представляющего собой смесь трех нейтрализующих аминов [4]. При разработке состава АМИНАТАTM ПК-2 учитывалось условие получения

реагента с низким суммарным коэффициентом распределения и высокой нейтрализующей способностью. Положительный опыт внедрения данной технологии был использован для оптимизации водно-химического режима паровых котлов среднего давления Центральной электрической станции АО «Боровичского комбината огнеупоров» (ЦЭС «БКО»).

Для выработки тепловой и электрической нагрузки на центральной электростанции (ЦЭС) АО «БКО» эксплуатируются паровые котлы: ТП-30, Е-50-3,9-440ГМА, ТП-35У, СП-25/22. Основная часть пара направляется после турбогенераторов на обогрев бойлеров системы теплоснабжения ЦЭС и затем возвращается на подпитку котлов. Доля возвращаемого производственного конденсата в питательной воде составляет около 90%.

Вода в котельную ЦЭС подается по техническому водопроводу из реки Мста на химводоподготовку. Вода поступает на механические фильтры, загруженные дробленым антрацитом. Далее осветленная вода поступает на установку двухступенчатого натрий-катионирования, затем умягченная вода поступает в деаэратор атмосферного типа ДСА-100, где смешиваясь с конденсатом, поступает на подпитку паровых котлов.

На электростанции поддерживался аммиачный водно-химический режим с фосфатированием котловой воды. Анализ эксплуатационных данных показал, что существующий ВХР паровых котлов не обеспечивал требуемое качество теплоносителя. Так значения рН насыщенного и перегретого пара колебались в пределах 6,2-6,8, при норме ПТЭ – выше 7,5. Значения рН конденсата бойлеров составляли в среднем 7,7-8,3, при норме 8,5-9,5. Определяемое содержание железа в конденсате колебалось в диапазоне 80-300 мкг/дм³.

Образующиеся продукты коррозии переносились с конденсатом в паровые котлы и в дальнейшем приводили к образованию вторичных железоокисных отложений на теплопередающих поверхностях. В ходе плановых остановов паровых котлов начиная с 2010-2011 гг. было установлено, что количество отложений продуктов коррозии намного превышало допустимые величины (более 200 г/м²) [5]. Значительное количество железоокисных отложений 750-1200 г/м² было обнаружено на греющих трубах заднего экрана котла №4 (ТП-35У), образовавшиеся за период 2012-2013 гг.

На основании вышеизложенного, был сделан вывод о том, доза сульфата аммония была недостаточна для предотвращения углекислотной коррозии паро-конденсатного тракта. Для полного связывания углекислоты и повышения значений рН пара и конденсата паровых котлов ЦЭС специалистами ООО «НПФ «Траверс» был предложен и внедрен комбинированный ВХР с дозированием сульфата аммония и реагента АМИНАТTM ПК-2.

Организация дозирования сульфата аммония и тринатрий фосфата не изменялась в ходе наладочных работ, и дозирование реагентов осуществлялось совместно из одного бака мерника. Первоначально в баке готовился рабочий раствор тринатрий фосфата и затем добавлялся сульфат аммония. Впрыск смеси реагентов производился в питательную воду котлов на всас питательных насосов. Для дозирования реагентов использовался насос-дозатор, производительность которого регулировалась вручную по данным химического контроля при изменении расхода питательной воды или концентрации рабочих растворов реагентов.

Для обеспечения требуемых доз АМИНАТАTM ПК-2 был разработан комплекс пропорционального дозирования. При разработке комплекса дозирования АМИНАТTM ПК-2 учитывалось, что расход добавочной воды на подпитку паровых котлов непостоянен и мог колебаться в достаточно широких пределах от 3 до 25 т/час. Поэтому впрыск реагента АМИНАТАTM ПК-2 был организован в трубопровод добавочной воды, поступающей в атмосферные деаэраторы паровых котлов.

Для дозирования реагента был выбран насос-дозатор марки ЕМЕС KMS MF 0808, который может работать как в постоянном режиме, так и по сигналу устройств, измеряющих расход воды. В качестве источника сигнала был использован существующий датчик перепада давления Метран 100ДД, измеряющий расход химически очищенной воды (ХОВ) на деаэратор. Реагент дозировался в разбавленном виде с концентрацией аминов около 10%.

С целью определения эффективности комбинированного ВХР паровых котлов ЦЭС «БКО» в тракте возврата производственного конденсата после основных бойлеров были установлены индикаторы коррозии (4 шт.) из стали марки Ст.3 [6]. В ходе наладочных работ осуществлялся также

химический контроль водного режима паровых котлов с целью определения оптимальной дозы АМИНАТаTM ПК-2, обеспечивающей нормируемые значения pH теплоносителя.

Наладочные работы по внедрению комбинированного дозирования сульфата аммония и АМИНАТаTM ПК-2 проводились поэтапно начиная с отопительного сезона 2013-2014 гг. На предварительном этапе индикаторы коррозии были установлены в условиях дозирования только сульфата аммония в летний период работы оборудования (август-сентябрь). Доза сульфата аммония в питательной воде поддерживалась в пределах 0,9-1,0 мг/дм³. Последующие 6 этапов наладочных работ были проведены в течение отопительного сезона в условиях комбинированного дозирования сульфата аммония и реагента АМИНАТаTM ПК-2. Доза сульфата аммония была снижена до 0,7-0,8 мг/дм³, дозы реагента АМИНАТаTM ПК-2 на каждом этапе корректировались для поддержания необходимых значений pH теплоносителя в паро-конденсатном тракте. После каждого этапа снимались индикаторы коррозии, обрабатывались и гравиметрическим методом определялась скорость коррозии. Перед началом следующего этапа корректировали дозу АМИНАТаTM ПК-2 и устанавливали новые индикаторы коррозии.

В таблицу 1 сведены значения скоростей коррозии индикаторов и указаны усредненные расходы конденсата на каждом этапе наладочных работ. В таблице также приведены значения pH пара и возвращаемого конденсата бойлеров.

Как видно из таблицы средняя скорость коррозии в условиях дозирования только сульфата аммония составила 0,2 мм/год, что указывало на пониженную стойкость ст.3 в этих условиях – балл 6 согласно ГОСТу 13819-68 [7], агрессивность конденсата оценивалась как аварийная [6].

Из приведенных данных химического контроля видно, что комбинированное дозирование сульфата аммония и реагента АМИНАТаTM ПК-2 обеспечивало стабильное повышение значений pH пара и конденсата с ростом дозы аминов. Однако скорость коррозии индикаторов неоднозначно зависела от дозы АМИНАТаTM ПК-2 и была значительно больше, чем в условиях дозирования сульфата аммония в летний период эксплуатации.

Таблица 1 – Значения скорости коррозии индикаторов в ходе отладки ВХР паровых котлов при комбинированном дозировании сульфата аммония и АМИНАТАTM ПК-2

Этап исследовательской работы (доза АМИНАТА TM ПК-2)*	Продолжительность, сут/сезон	Расход /скорость конденсата, м ³ /час / м/сек	Значения рН перегретого пара	Значения рН конденсата основных бойлеров	Пср, мм/год
Этап 0 – дозирование сульфата аммония	103 летний	10 / 0,3	6,7-6,8	7,5-8,0	0,23
Этап 1 (2,5 мг/дм ³)	41 отопительный	32 / 0,97	7,6-7,8	8,2-8,4	0,38
Этап 2 (4,0-4,5 мг/дм ³)	42 отопительный	40 / 1,2	7,8-8,2	8,7-8,8	0,41
Этап 3 (8,0-8,5 мг/дм ³)	41 отопительный	40 / 1,2	8,3-8,6	9,1-9,2	0,36
Этап 4 (4,0-4,5 мг/дм ³)	27 отопительный	30 / 0,91	8,0-8,1	8,7-8,8	0,35
Этап 5 (дозирование сульфата аммония)	15 отопительный	40 / 1,2	6,8-6,9	7,7-8,1	0,6
Этап 6 (дозирование сульфата аммония)	20 отопительный	30 / 0,91	6,7-6,8	7,5-8,0	0,5
Этап 7(4,0-4,5 мг/дм ³)	43 летний	10 / 0,3	8,3 – 8,6	8,7-8,8	0,007
Комбинированный ВХР с двумя комплексами дозирования АМИНАТА TM ПК-2					
Этап 8 (2,7-3,0 мг/дм ³)**	48 отопительный	32 / 0,97	8,3 – 8,6	8,6-8,7	0,23
Этап 9 (2,7-3,0 мг/дм ³)**	50 отопительный	23 /0,7	8,2-8,5	8,6-8,7	0,05

*- доза АМИНАТАTM ПК-2 по активному веществу

**- суммарная доза АМИНАТАTM ПК-2 по активному веществу

Принимая во внимание то, что расходы конденсата бойлеров и соответственно скорости конденсата были значительно больше в отопительный период, чем на предварительном этапе, был сделан вывод об определяющем влиянии коррозионно-эррозионных процессов на общую

скорость коррозии. Тем более что процессам коррозии-эррозии в большей степени подвержены трубопроводы и оборудование пароконденсатного тракта паровых котлов, где теплоносителем является влажный пар.

Для подтверждения этого вывода следующие пятый и шестой этапы наладки были проведены в условиях повышенных расходов конденсата, но без дозирования АМИНАТАTM ПК-2. Индикаторы коррозии были установлены через неделю после прекращения дозирования аминов.

Результаты коррозионных испытаний в условиях аммиачного ВХР показали, что скорость коррозии также зависела от расхода и скорости конденсата, причем эта зависимость носила нелинейный характер. Согласно многочисленным исследованиям [8, 9, 10], зависимость скорости коррозии от скорости движения воды описывалась уравнением параболы $\Pi = KV^n$.

Используя данную зависимость были обработаны результаты коррозионных испытаний летнего этапа и этапов 5 и 6. Полученное уравнение для описания зависимости скорости коррозии в условиях аммиачного режима котлов имело вид:

$$\Pi = 0,519V^{0,52}$$

Полученная зависимость графически изображена на рисунке 1.

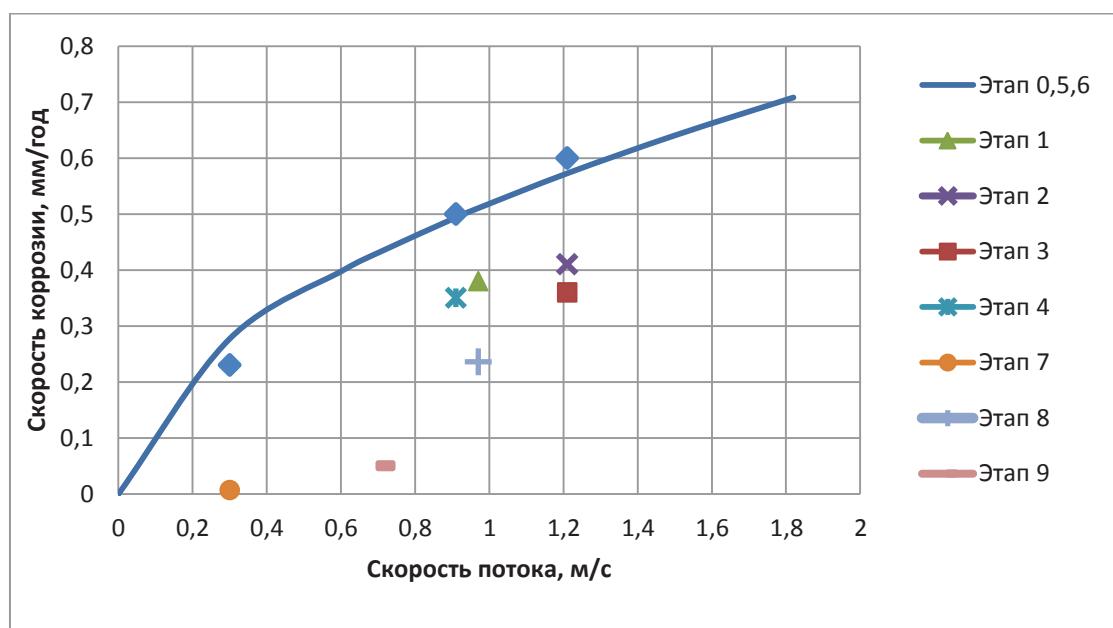


Рисунок 1 – Результаты коррозионных испытаний комбинированного ВХР с дозированием АМИНАТАTM ПК-2

Для того, чтобы оценить эффективность комбинированного ВХР с дозированием АМИНАТа™ ПК-2 на рисунке отображены значения скоростей коррозии, определенные на этапах 1-4.

Из сопоставления скоростей коррозии в условиях аммиачного и комбинированного режима было установлено, что при увеличении pH конденсата до pH 8,7-8,8 (этапы 2 и 4) за счет дозирование аминов скорость коррозии снижалась на 30%. Повышение pH конденсата до 9,1-9,2 за счет увеличения дозы АМИНАТа™ ПК-2 в два раза (3 этап) позволило снизить скорость коррозии только на 40%.

Поэтому в качестве оптимальной дозы реагента по активному веществу была выбрана доза не более 4,5 мг/дм³, которая стабильно поддерживалась летом 2014 года. Скорость коррозии, определенная в летний период (7 этап), соответствовала 3 баллу по шкале ГОСТ 13819-68 и характеризовала стойкость металла как весьма стойкую. Согласно шкале агрессивности теплоносителя было получено, что конденсат характеризовался низкой агрессивностью. Таким образом, в результате внедрения комбинированного ВХР процессы коррозии трубопроводов и оборудования паро-конденсатного тракта ЦЭС в летний период при низких расходах конденсата предотвращались полностью.

В мае 2014 г. был проведен плановый останов котла ТП-35У (№4). Внутренний осмотр барабана котла показал, что на поверхностях отсутствовали следы коррозионных повреждений и практически не было шлама в нижней части котла. Отложения на поверхностях котла отсутствовали, а поверхности имели такой же сероватый оттенок как на индикаторах коррозии. Вырезки труб показали, что образующийся слой отложений также отличался от отложений на вырезках сезона 2012-2013 гг. На фотографиях труб заднего экрана котла, приведенных на рисунке 2, видно, что отложения стали более плотные, имели сероватый оттенок и были трудноудаляемыми при отмывке водой.

Количество отложений на трубе №36 за отопительный сезон составило - 336 г/м², что практически в два раза меньше по сравнению с количеством отложений, образовавшихся за сезон 2012-2013 гг. (692-788 г/м²). Однако практически на всех вырезках труб котла №4 за 2013-2014 гг. количество отложений было выше допустимого значения.



№38, 2012-2013 гг.

№36, 2013-2014 гг.

№24, 2015-2016 гг.

Рисунок 2 – Фотографии внутренних поверхностей труб заднего экрана котла ТП-35У

Поскольку продолжительность комбинированного дозирования сульфата аммония и реагента АМИНАТАTM ПК-2 в 2012-2013 гг. составляла всего 5 месяцев, то в качестве объективной оценки комбинированного ВХР котлов могли рассматриваться данные по количеству отложений на новых трубах экранов котла, установленных перед отопительным сезоном 2014-2015 гг. По завершении отопительного сезона анализ вырезок труб показал, что количество отложений уменьшилось и в среднем составляло 240-260 г/м².

Причиной неполного предотвращения коррозионных процессов и образования отложений на теплообменных поверхностях котлов в условиях внедренного комбинированного ВХР котлов являлось поступление продуктов коррозии и углекислоты с паром и конденсатом паровых котлов низкого давления шамотно-обжигального цеха (ШОЦ) комбината. Несмотря на то, что расход поступающего пара с котлов ШОЦ был меньше на 5-15%, чем расход пара котлов ЦЭС, количество углекислоты в нем могло быть сопоставимо с количеством углекислоты в паре котлов станции. Для нейтрализации дополнительного количества углекислоты вводимая доза АМИНАТАTM ПК-2 превышала расчетную примерно в 1,5 раза.

Совокупность изложенных факторов позволила сделать заключение о возможной оптимизации схемы дозирования АМИНАТАTM ПК-2. Руководством ЦЭС АО «БКО» совместно со специалистами ООО «НПФ «Траверс» было принято решение использовать второй комплекс дозирования реагента с организацией дополнительного впрыска аминов в

линию паропровода ЩОЦ. Комплекс дозирования был установлен перед началом отопительного сезона 2015-2016 гг. Для дозирования реагента был выбран насос-дозатор марки ЕМЕС KMS MF 0808, который дозировал АМИНАТ™ ПК-2 по сигналу существующего паросчетчика, установленного на линии паропровода.

В период отопительного сезона 2015-2016 гг. также устанавливались индикаторы коррозии. В таблице 1 и на рисунке 1 приведены результаты коррозионных испытаний – этапы 8 и 9. Установка двух комплексов дозирования позволила снизить скорость коррозии в отопительный период на 50% (этап 8) по сравнению с аммиачным ВХР котлов. При понижении скорости конденсата до 0,7 м/сек, что соответствовало расходу конденсата 23 м³/час, скорость коррозии уменьшилась на 90% (этап 9). При этом обеспечивалась допустимая агрессивность теплоносителя, а коррозионная стойкость металлов в паро-конденсатном тракте ЦЭС имела 4 балл и характеризовалась как стойкая [5, 6].

В мае 2016 г. был проведен плановый останов котла ТП-35У (№4). Обработка поверхностей вырезок труб, установленных перед отопительным сезоном, показала, что количество отложений не превышало 200 г/м². В качестве примера на рисунке 2 приведена фотография трубы №24 заднего экрана котла ТП-35У (№4). Внутренняя поверхность трубы покрыта тонким плотным слоем отложений, количество которых составляло 160 г/м².

Необходимо отметить, что организация дозирования АМИНАТА™ ПК-2 с использованием двух комплексов дозирования позволила уменьшить суммарную дозу реагента до 2,7 – 3,0 мг/дм³, что привело к сокращению годового расхода АМИНАТА™ ПК-2. Расход реагента в месяц в условиях эксплуатации одного комплекса дозирования (2014-2015 гг.) составлял 700 кг, а в 2015-2016 гг. месячный расход АМИНАТА™ ПК-2 в среднем уменьшился до 400 кг.

По результатам трехгодичной эксплуатации котлов ЦЭС был рассчитан экономический эффект от внедрения коррекционного ВХР котлов с комбинированным дозированием сульфата аммония и АМИНАТА™ ПК-2.

Основное снижение затрат было обусловлено сокращением расхода топлива в результате уменьшения количества отложений на теплопередающих поверхностях котлов. Экономия была рассчитана из

сопоставления удельных расходов условного топлива на тонну выработанного пара в 2012 и 2016 годах. И составляла 1524 тонны.

В расчете учитывались затраты на приобретение реагентов и затраты на замену экранных труб котлов при проведении ремонтных работ. Затраты на консервацию и проведение химических очисток оборудования в ходе ремонта не учитывались, так как данные мероприятия на станции не проводились.

В результате расчетов было получено, что экономический эффект в результате оптимизации ВХР центральной электрической станции АО «БКО» при использовании реагента АМИНАТаTM ПК-2 составил 5,1 млн.рублей в год.

Заключение

1. На основании проведенного анализа существующего ВХР паровых котлов ЦЭС АО «БКО» предложена оптимизация режима с использованием отечественного реагента АМИНАТаTM ПК-2.

2. Разработана и внедрена технология комбинированного дозирования сульфата аммония и АМИНАТаTM ПК-2. Получено, что наибольшая эффективность по предотвращению процессов коррозии в пароконденсатном тракте и на поверхностях котлов достигалась в случае ввода реагента в две точки тракта – в добавочную воду котлов и в паропровод пара ШОЦ.

3. Организация комбинированной технологии дозирования реагентов обеспечила приведение pH насыщенного и перегретого пара котлов и конденсата бойлеров к нормируемым значениям. Оптимальная суммарная доза АМИНАТаTM ПК-2 по активному веществу должна быть в пределах 2,7-3,0 мг/дм³.

4. Результаты коррозионных испытаний показали, что скорость коррозии поверхностей трубопроводов и оборудования пароконденсатного тракта зависит от расхода конденсата. Получена зависимость скорости коррозии от скорости движения конденсата по тракту.

5. По данным коррозионных исследований установлено, что скорость коррозии при вводе аминов двумя комплексами дозирования уменьшается на 50-90% в зависимости от расхода конденсата. Практически полное

предотвращение коррозии в пароконденсатном тракте обеспечивается при расходе менее 20 м³/час, что соответствует скорости конденсата в трубопроводе 0,6 м/сек.

6. В результате оптимизация ВХР котлов ЦЭС с использованием АМИНАТАTM ПК-2 количество отложений на внутренних поверхностях паровых котлов уменьшилось до 180-200г/м².

7. Экономический эффект от внедрения коррекционного ВХР паровых котлов ЦЭС при использовании реагента АМИНАТАTM ПК-2 составил 5,1 млн.рублей в год.

Список литературы

1. Суслов С.Ю. Некоторые особенности и свойства комплексных реагентов на основе аминов и водно-химический режим [Текст] / Суслов С.Ю, Кириллина А.В., Сергеев И.А и др. // Энергетик. 2013. № 2. С. 28–35.
2. Тяпков В.Ф, Ерпылева С.Ф, Быкова В.В. Внедрение водно-химического режима второго контура с дозированием органических аминов на АЭС с ВВЭР-1000// Теплоэнергетика. 2009. №5. С. 13-19.
3. Тяпков В.Ф. Ведение водно-химического режима второго контура АЭС с ВВЭР на энергоблоках с отсутствием медьсодержащих сплавов// Теплоэнергетика. 2014. №7. С. 42-46.
4. Васина Л.Г, Богловский А.В, Гусева О.В, Андриянов В.Н, Ворошилов И.А. Применение АМИНАТАTM ПК-2 при организации водно-химического режима Закамской ТЭЦ-5. // Новое в Российской электроэнергетике М.: «Энергопресс». 2009. -№ 5. С. 31- 42.
5. Мещерский Н.А. Эксплуатация водоподготовительных установок электростанций высокого давления. М., Энергоатомиздат, 1984.
6. РД 153.34.1-17.460-00. Методические указания по оценке интенсивности процентов внутренней коррозии в тепловых сетях, ВТИ. 2001.
7. ГОСТ 13819-68 ЕС3КС. Металлы и сплавы. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости.
8. Войтех Н.Д, Журавлев Ю.А, Батулин Д.А. Исследование влияния скорости движения жидкости на скорость углекислотной коррозии//Контроль. Диагностика. 2015. № 3(32). С. 22 24.



9. Маркович Р.А, Супрун Л.А, О коррозионной стойкости и кинетике разрушения углеродистой стали в движущейся морской воде// Защита металлов. 1976. Т.12. С. 557-561.
10. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. –М. Металлургия, 1976 С. 472.



**Результаты опытно-промышленных испытаний по определению
эффективности реагента АМИНАТ ПК-2 для обработки питательной
воды паровых котлов цеха №15 АО «Газпромнефть-МНПЗ»**

Губин Д.В.

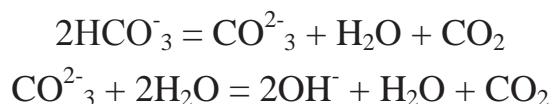
ООО «НПФ Траверс», Москва, Россия

E-mail: gubin@yandex.ru

Одним из основных видов теплосилового оборудования на нефтеперерабатывающих предприятиях являются паро-генерирующие установки.

Пар, вырабатываемый котлами, используется практически во всех технологических процессах этих производств. Участки основного и теплофикационного циклов, включая системы транспортировки, распределения и потребления пара и конденсата различаются не только конструкционными материалами, но и температурой, давлением и составом примесей воды, пара и конденсата. Организация коррекционных водно-химических режимов (ВХР) позволяет учитывать это многообразие факторов и ограничивать или полностью предотвращать процессы коррозии и накипеобразования оборудования. В связи с этим, разработка и усовершенствование химических реагентов, а также определение условий их максимальной эффективности при внедрении являются актуальной задачей.

Одной из основных проблем при эксплуатации паро-генерирующих установок является углекислотная коррозия паро-конденсатного тракта. При кипении котловой воды бикарбонат-ионы (щелочность воды) разлагаются в соответствии с реакциями:



Образующийся оксид углерода (CO_2) транспортируется вместе с паром к потребителю, где при конденсации растворяется в конденсате и образует угольную кислоту H_2CO_3 . Значение pH конденсата в зависимости от содержания углекислоты может колебаться в пределах 5,0...6,5.

Для предотвращения углекислотной коррозии паро-конденсатного тракта паровых котлов все большее применение как у нас в стране, так и за рубежом, находят летучие нейтрализующие амины. Молекулы летучих нейтрализующих аминов при кипении котловой воды, как и углекислый газ (CO_2), переходят из воды в пар и вместе с ним удаляются из котла, не накапливаясь в котловой воде. В результате реакции нейтрализации значение pH конденсата повышается.

Целью проведения опытно-промышленного пробега являлось определение эффективности реагента марки **АМИНАТ™ ПК-2**, выпускаемого российской компанией АО «ЭКОС-1» г. Москва, для коррекционной обработки питательной и котловой воды паровых котлов котельной ДЕ-100 АО «Газпромнефть-МНПЗ», с целью ограничения углекислотной коррозии конденсатно-питательного тракта.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Определение эффективности работы реагента **АМИНАТ™ ПК-2** для обеспечения нормируемых показателей качества питательной и котловой воды и насыщенного пара.
- Подбор оптимальных дозировок реагента с целью минимизации процессов коррозии конденсатно-питательного тракта.

Котельная ДЕ-100, имеющая в своем составе котлы ДЕ-25-14-225ГМО – 2 шт. и ДЕ-25-24-380ГМО – 2 шт., предназначена для выработки перегретого пара, используемого для технологических нужд. Паропроизводительность котельной изменяется в пределах от 17 до 100 т/час.

В качестве подпиточной воды котлов используется деаэрированная, глубоко умягченная вода, поступающая с ХВО. В состав ВПУ входят:

1. Установка предварительной очистки воды (известкование) – установка 2-хступенчатого натрий-катионирования. Производительность установки $400 \text{ м}^3/\text{ч}$.
2. Установка обратного осмоса (УОО) – производительность $50 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Перед подачей в котельный цех умягченная вода смешивается с первоматом УОО. Возврат конденсата в котельную ДЕ-100 отсутствует.

Требования к качеству насыщенного и перегретого пара котлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Показатель	Значение
Солесодержание, мкг/дм ³ , не более	0,41
Содержание свободной углекислоты, мг/дм ³ , не более	20
Значение pH, ед. pH	6,0-9,0

В качестве коррекционного химического реагента для организации ВХР котлов котельной ДЕ-100, коррекции pH питательной и котловых вод, pH пара и конденсата применялся импортный реагент Jurbi Soft 36. Ввод товарного (неразбавленного) реагента осуществлялся насосом-дозатором в общий трубопровод питательной воды за деаэратором. Химический контроль за процессом дозирования был организован в точках «Насыщенный пар котлов №№1...4», способом измерения величины pH.

В качестве альтернативы импортному реагенту, для ограничения углекислотной коррозии был предложен отечественный реагент марки **АМИНАТ™ ПК-2**, представляющий собой водный раствор трех нейтрализующих аминов. Комбинация трех аминов позволяет получить реагент с лучшими нейтрализующими свойствами и более низким коэффициентом распределения по сравнению с аммиаком. Реагент **АМИНАТ™ ПК-2** надежно защищает паро-конденсатный тракт от углекислотной коррозии независимо от его протяженности.

Расчет начальной дозы реагента **АМИНАТ™ ПК-2**, предназначенного для коррекции pH теплоносителя парового тракта котлов ДЕ-100, производился для расхода питательной воды 65 т/ч, карбонатной щелочности питательной воды 0,35 мг-экв/дм³, т.е. качества питательной воды котлов, характерного для времени проведения ОПИ (май-июнь). В расчете учитывалось, что доля подпиточной воды, поступающей с ВПУ в составе питательной воды котлов, составляла 100%.

Необходимая доза **АМИНАТА™ ПК-2** рассчитывалась из условия полной нейтрализации углекислоты, образующейся при кипении котловой воды, и углекислоты, оставшейся после деаэрации, а также повышения рН конденсата до значений 8,5...9,5.

Концентрация углекислоты в паре при деаэрации питательной воды в деаэраторе с барботажем определяется по формуле:

$$CO_2 = 22 \cdot \bar{H}_{\text{пит.в.}}^{\text{карб}} (\sigma_1 + \sigma)$$

где:

$\bar{H}_{\text{пит.в.}}^{\text{карб}}$ – щелочность питательной воды, мг-экв/дм³;

σ_1 – доля разложения NaHCO₃ в котле, равная 0,4 (60% разлагается в барботажном деаэраторе);

σ – доля разложения Na₂CO₃ в котле, равная 0,8 при среднем рабочем давлении в котле 2,0 МПа (20 кгс/см²) и равная 0,6 при среднем рабочем давлении в котле 1,0 МПа (10 кгс/см²).

Рассчитанное перед началом пробега содержание углекислоты, образующейся при кипении в котлах №№1-4, при карбонатной щелочности 0,35 мг-экв/дм³ составило 9,0 мг/дм³.

Начальная доза реагента **АМИНАТА™ ПК-2** в питательной воде котлов, равная 26 мг/дм³ (по товарному реагенту), принималась из условий коррекции величины рН конденсата до значения 9,5 (с учетом подачи пара, вырабатываемого котельной ДЕ-100 в разветвленную общезаводскую сеть паропроводов).

Для контроля процесса дозирования и возможности подбора оптимальных доз реагента, персоналом цеха №15 была организована дополнительная точка отбора проб конденсата пара, позволяющая контролировать содержание аминов и значение рН конденсата.

Перед началом испытаний были определены параметры ведения ВХР котлов в условиях отсутствия дозирования реагента **АМИНАТА™ ПК-2**, а затем согласно условиям программы испытаний, в питательной воде котлов была установлена доза **АМИНАТА™ ПК-2**, равная 25мг/дм³. Такая доза поддерживалась в период с 22.05.17 по 24.05.17. За рассматриваемый период времени значение рН насыщенного пара котлов №№1-4 выросло с

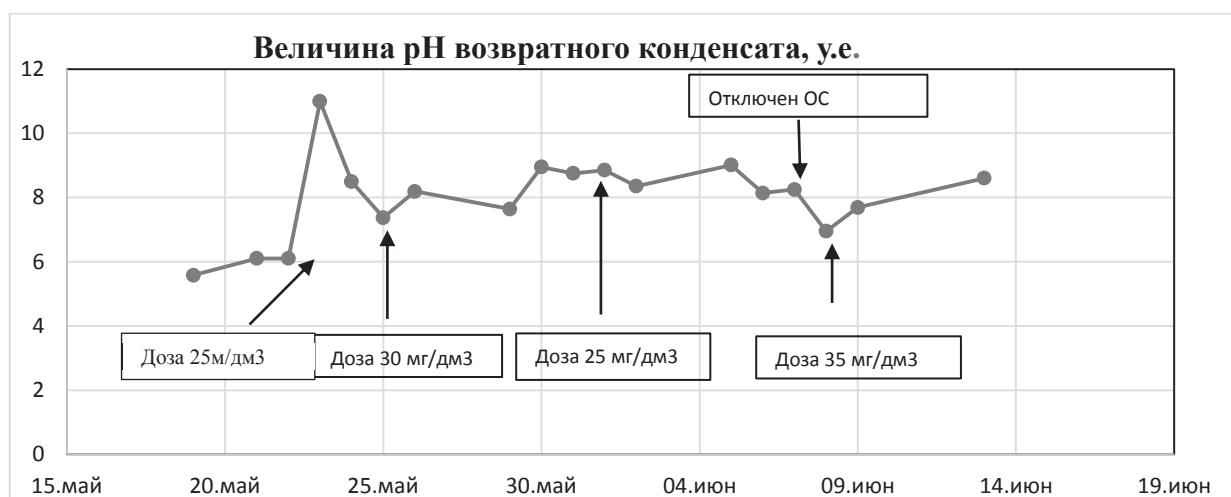
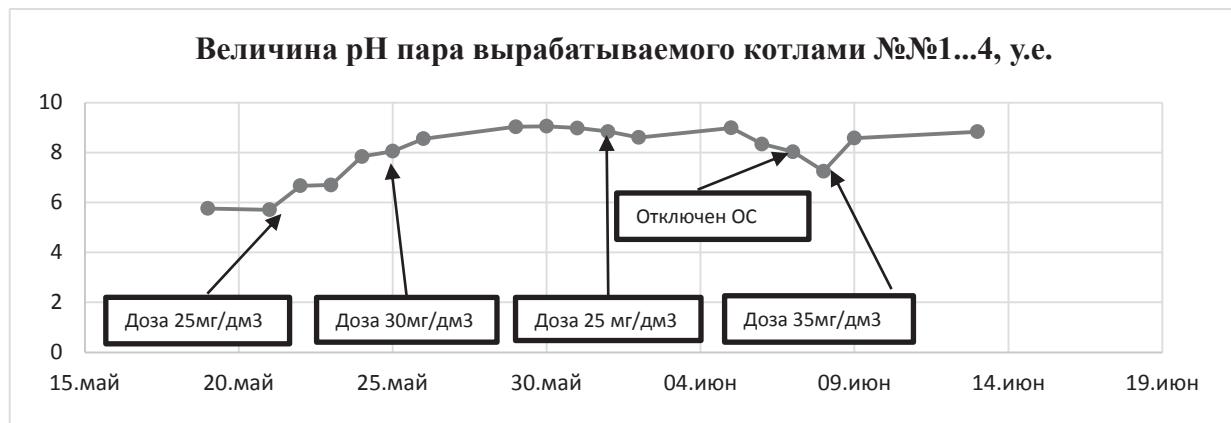
5,6...5,8 у.е. до 7,7 ...8,0 у.е., а значение pH возвратного конденсата – до величины 7,4 у.е., после чего показатели стабилизировались.

Было принято решение с 25.06.17 перейти к следующему этапу ОПИ, с дозой реагента **АМИНАТ™ ПК-2** 30 мг/дм³. Данная доза поддерживалась в период с 25.05.17 по 31.05.17. За рассматриваемый период времени величины pH насыщенного пара котлов №№1-4 выросли до значений 9,1...9,2 у.е., а значение pH возвратного конденсата – до величины 9,1 у.е. Необходимо отметить, что в ходе данного этапа ОПИ значения pH паров и конденсата достигли нормативного значения 8,5 у.е. уже в течение первых суток испытаний и далее медленно росли до значений 9,1...9,2 при неизменной дозе 30 мг/дм³, что может объясняться постепенным «насыщением» рабочих поверхностей оборудования и трубопроводов реагентом в ходе ОПИ. Учитывая данный факт, было принято решение с 01.06.17 вернуться к начальной дозе реагента 25 мг/дм³. В период с 01.06.17 по 06.06.17 ОПИ поддерживалась доза реагента 25 мг/дм³, значения pH паров колебалось в основном в пределах 8,4...9,0, значение pH возвратного конденсата – 8,4...9,0.

В период с 07.06.17 по 08.06.17 установка обратного осмоса была остановлена на техническое обслуживание, в результате чего доля умягченной воды в составе питательной воды котлов составила 100%. В связи с этим, значения щелочности питательной воды увеличились до значений $\text{Щ}_{\text{общ}}=0,79$ мг-экв/дм³, а $\text{Щ}_{\text{карб}}=0,55$ мг-экв/дм³. В период, предшествующий останову осмоса, данные показатели составляли $\text{Щ}_{\text{общ}}=0,56...0,73$ мг-экв/дм³ и $\text{Щ}_{\text{карб}}=0,38...0,48$ мг-экв/дм³. В результате роста значений карбонатной щелочности питательной воды и увеличении содержания **CO₂** в паре котлов, произошло снижение величин pH насыщенного пара до значений 6,8...7,1. Ступенчатое увеличение дозы реагента до значения 35 мг/дм³, в течение последующих суток, позволило повысить значения pH вырабатываемого пара до значений 8,4...8,8 у.е. и далее стабильно поддерживать их до окончания ОПИ 13.06.17.

Таким образом, использование реагента **АМИНАТА™ ПК-2** для обработки питательной и котловой воды паровых котельной ДЕ-100 обеспечило надежное поддержание нормативных значений pH пара и конденсата в пределах значений 8,5...9,1, в диапазоне рабочих доз реагента

25...35 мг/дм³, при изменении значений карбонатной щелочности питательной воды в диапазоне 0,38...0,55 мг-экв/дм³. Данные ведения ВХР, полученные в ходе ОПИ, приведены в графическом виде ниже.



Для контроля за скоростями коррозии конструкционных материалов теплосилового оборудования, аналитической лабораторией ГПБУ «Мосэкомониторинг» и лабораторией «НПФ «ТРАВЕРС» еженедельно определялось содержание железа в водах конденсато-питательного тракта котельной ДЕ-100.



Анализ полученных данных показал, что за период дозирования в питательную воду котлов реагента АМИНАТ™ ПК-2 (с 22.05.17 по 13.06.17), содержание железа в котловых водах котла №4 снизилось вдвое (в среднем с 2000 мкг/дм³ до 1000 мкг/дм³), что свидетельствовало о существенном замедлении скоростей коррозии конструкционных материалов котельного оборудования и трубопроводов, в результате образования защитной пленки на их рабочих поверхностях.

Содержание железа в питательной воде котлов находилось практически на одном уровне (менее 200 мкг/дм³) и определялось содержанием железа в подпиточной воде, т.е. по сути, показателями работы водоподготовительных установок. Содержание железа в пробах возвратного конденсата в течение всего периода испытаний также не превышало значений 200 мкг/дм³.

В ходе ОПИ, лабораторией «НПФ «ТРАВЕРС», также выполнялось определение содержания нейтрализующих аминов на всех этапах испытаний по разработанной и сертифицированной методике (свидетельство 01.00225/205-72-11).

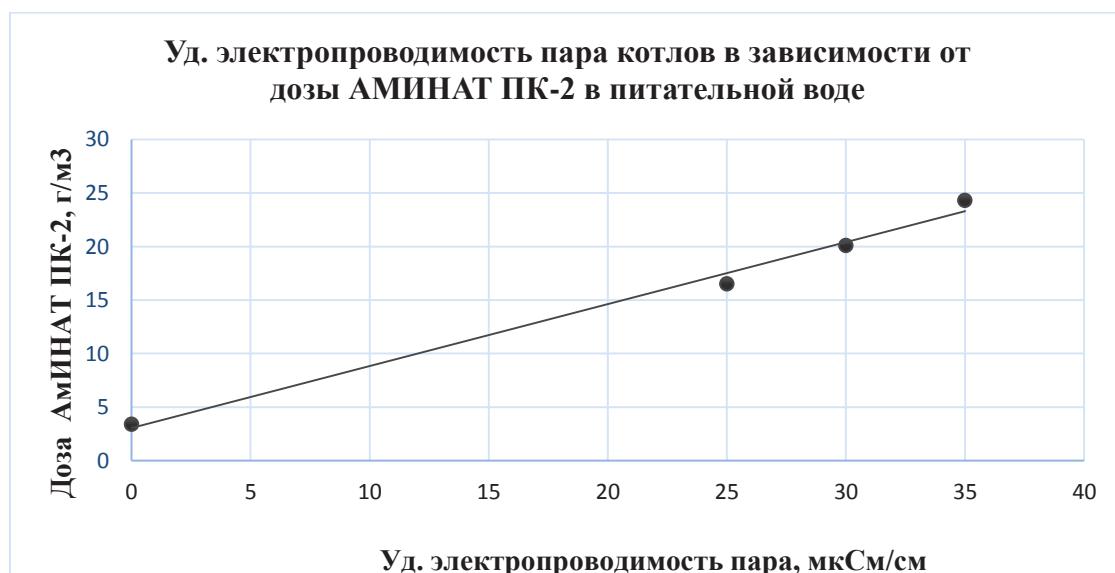
Полученные данные по определению общего содержания аминов в питательной и котловой воде в целом соответствуют расчетным значениям, а в насыщенном паре и его конденсате определяются термодинамическими параметрами пара-конденсата в точке контроля, а также коэффициентами распределения компонентов, входящих в состав реагента АМИНАТА™ ПК-

2. При этом, содержание аминов в конденсате пара в количестве 50...60 мг/дм³ обеспечило полную нейтрализацию углекислоты в паро-конденсатном тракте теплосилового оборудования котельной ДЕ-100 и было достаточно для повышения рН технологического конденсата до нормируемых значений.

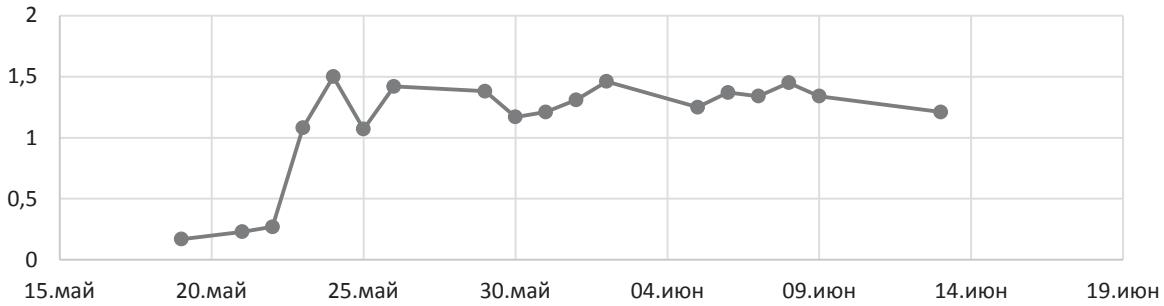
Одним из важных вопросов, возникающих в ходе организации водно-химических режимов с применением аминосодержащих реагентов, является вопрос увеличения солесодержания (электропроводности) пара, обусловленного наличием в паре летучих аминов.

Солесодержание насыщенного и перегретого пара при дозировании АМИНАТА™ ПК-2 (при прочих нормальных условиях) определяется только коэффициентом распределения нейтрализующих аминов данного реагента. Суммарный коэффициент распределения летучих аминов, входящих в состав АМИНАТА™ ПК-2, в рассматриваемом диапазоне рабочих температур и давлений котлов имеет значение 1,6...1,8. Эти высокие значения Кр (больше 1,0) аминов и обуславливают повышение солесодержания пара за счет перераспределения компонентов АМИНАТ™а ПК-2 между паровой фазой и котловой водой.

Полученный линейный характер зависимости солесодержания пара от дозы АМИНАТА™ ПК-2 для всех котлов подтвердил сделанное выше утверждение о характере влияния реагента на солесодержание пара. Данные анализов приведены в графическом виде ниже.



**Солесодержание пара вырабатываемого котлами №№1...4
 (дегазированная проба), мг/дм³**



Анализ данных по солесодержанию дегазированных проб пара, полученных в ходе ОПИ, показал, что в диапазоне поддерживаемых доз реагента **АМИНАТ™ ПК-2** – 25....35 мг/дм³, значения солесодержания находятся в диапазоне 1,0...1,5 мг/дм³. Данное солесодержание определяется наличием в пробе аминов, перешедших в пар из котловой воды.

Увеличение значений солесодержания дегазированных проб пара на 0,8...1,0 мг/дм³ по сравнению с установленными эксплуатационными, определяется наличием в пробах аминов, не удаляемых при упаривании проб. Так как температура получения дегазированной пробы не превышает 100°C, то в ходе данного определения амины не удаляются полностью из упариваемой пробы и обуславливают увеличение ее солесодержания до 1,0 мг/дм³.

Обобщение результатов испытаний по оценке эффективности реагента **АМИНАТ™ ПК-2**, используемого для предотвращения углекислотной коррозии и коррекции pH пара, вырабатываемого котельной ДЕ-100, позволило сделать следующие выводы:

- реагент **АМИНАТ™ ПК-2** обеспечил нормируемые значения pH пара и производственного конденсата;
- организация точки контроля производственного конденсата позволила в ходе испытаний определить оптимальные дозы товарного реагента **АМИНАТ™ ПК-2** в питательной воде котлов, которые составили 30 мг/дм³ для летнего периода и 40 мг/дм³ – для зимнего. Полученные значения значительно ниже рекомендованных доз в 75...80 мг/дм³ для реагента Jurbi

Soft 36, что позволит существенно снизить затраты на ведение ВХР. Таким образом, организация штатных точек контроля за качеством конденсата является необходимым мероприятием при организации ВХР с применением нейтрализующих аминов, которое позволяет существенно снизить расходы на дорогостоящий реагент при одновременном обеспечении надежного водно-химического режима;

- полученный в ходе ОПИ линейный характер зависимости солесодержания пара от дозы реагента **АМИНАТ™ ПК-2** подтверждает, что увеличение солесодержание пара определяется только количеством перешедших в пар котла аминов;

- уменьшение содержания железа в котловых водах до 50% от начальных значений в ходе испытаний позволяет сделать вывод о значительном снижении скоростей коррозии конструкционных материалов, что в свою очередь в дальнейшем приведет к снижению скорости роста отложений на теплопередающих поверхностях котельного оборудования, повышению надежности эксплуатации оборудования.



Опыт лабораторных испытаний эффективности ингибиторов накипеобразования и коррозии

Молгачева И.В., к.х.н., Игнарина Л.М.

ООО «ИЦ «Энергопрогресс», Казань, Россия

E-mail: molgacheva-67@mail.ru

Испытания и внедрение ингибиторов коррозии и солеотложений являются одним из направлений деятельности химической службы. Данное направление появилось из-за необходимости повышения надежности и экономичности работы тепловых сетей и систем обратного охлаждения, которые, как известно, являются неотъемлемой частью тепловых электростанций.

Первым объектом АО «Татэнерго», где в 90-х гг. прошлого века на смену натрий-катионированию пришел ингибитор ИОМС-1, была теплосеть Набережно-Челнинской ТЭЦ. При отсутствии методической литературы и опыта промышленного применения, а также предварительных лабораторных испытаний, химическая служба «Татэнерго» и персонал лаборатории и химического цеха НЧ ТЭЦ постепенно, не за один отопительный сезон, заканчивающийся осмотром оборудования и анализом качественного состава отложений, разработали режимную карту ведения водно-химического режима теплосети. Все это позволило в течение более 20-ти лет обеспечивать нормальную работу теплосети большого города.

Обратиться к лабораторным испытаниям заставило увеличение температурного графика теплосети на той же Набережно-Челнинской ТЭЦ. После 20-ти лет применения ингибитора ИОМС-1 был поставлен вопрос о его замене на более эффективный – работающей при более высокой температуре. С 2006 г. одним из направлений деятельности химической службы стало проведение испытаний ингибиторов. Большую помошь в проведении испытаний оказал выпуск «Методических рекомендаций по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии ОЭДФК, АФОН 200-50А, АФОН 230-23А, ПАФ-13А, ИОМС-1 и их аналогов, проверенных и сертифицированных в РАО «ЕЭС России», на энергопредприятиях», СО 34.37.536-2004.

Опыт, накопленный за 10 лет работы с ингибиторами, в том числе и на стадиях опытно-промышленного внедрения и последующего многолетнего мониторинга, позволяет сделать следующие выводы о методике проведения испытаний:

- методика испытаний в автоклавах не позволяет оценить действие дисперсантов, входящих в состав ингибиторов;
- снижение жесткости в «холостом» опыте при испытании антинакипных свойств ингибиторов должно быть значительным – не менее 20% от исходной;
- из-за изменения качества воды в процессе транспортировки и хранения необходимо проводить испытания разных ингибиторов или разных доз одного и того же ингибитора одновременно;
- необходимо проводить не менее 2-х параллельных опытов, желательно с разными исполнителями.

При испытаниях ингибитора одним из критериев оценки должна быть «легкость управления» коррекционной обработкой, которая подразумевает величину интервала концентраций, в котором «работает» ингибитор. Таким образом, чем шире данный интервал, тем легче управляемость коррекционной обработкой.

Правильность лабораторной оценки эффективности ингибитора неоднократно подтверждалась нами в ходе проведения опытно-промышленных испытаний и последующего мониторинга объекта.

Как известно, одним из условий успешного применения ингибиторов является правильность определения их концентрации в подпиточной и сетевой воде. С учетом опыта промышленного внедрения и применения ингибиторов химслужбой была аттестована методика определения содержания фосфонатов. Суть ее отличия от существующих методик – иной способ учета содержания неорганических фосфатов.

Сотрудничество с производителями ингибиторов позволило сделать вывод, что получение качественного продукта должно опираться на фундаментальные научные разработки, и попытки «с наскоку» создать конкурентно-способный состав обречены на неудачу. Эффективность ингибитора может быть обратно пропорциональна напористости маркетинговой политики производителя.

Комплексные решения подготовки воды для предприятий ЖКХ

Тушева М.А.

ООО «НПФ Траверс», Москва, Россия

E-mail: tusheva@travers.su

Научно-производственная фирма «Траверс» на российском рынке впервые заявила о себе как о производителе химической продукции в 1992 году. За прошедшие двадцать пять лет создано более 100 новых реагентов для теплоэнергетики, электронной, текстильной, парфюмерно-косметической, пищевой промышленностей, сферы бытовых услуг.

Одним из основных направлений деятельности ООО «Траверс» является разработка составов и производство реагентов для промышленной водоподготовки, в том числе для объектов коммунального хозяйства.

Выпускаемые реагенты являются авторскими разработками и зарегистрированы под торговой маркой АМИНАТTM.

Традиционно сложилось несколько вариантов организации водно-химического режима (ВХР) для закрытых и открытых систем теплоснабжения. Это коррекционный и стабилизационный ВХР для зарытых систем и стабилизационный для открытых систем.

Коррекционный водно-химический режим применим в том случае, когда проблема накипеобразования решается с помощью методов ионного обмена (Na-катионирование, H-катионирование, H-Na-катионирование и др.).

Основной задачей коррекционного ВХР в данном случае является обеспечение качества подпиточной воды, соответствующее нормам ПТЭ, что обеспечивает предотвращение не только накипеобразования, но и процессов коррозии.

Основная проблема при обеспечении требуемого водно-химического режима состоит в предотвращении кислородной, углекислотной коррозии и поддержании требуемого значения pH. Для обеспечения надежной эксплуатации энергетического оборудования необходимо стремиться к соблюдению норм ПТЭ (таблица 1), согласно которым содержание кислорода в сетевой воде должно быть не более 20 мкг/м³, pH для закрытых теплосетей – 8,3-9,5.

Таблица 1

Показатель	Подпиточная вода	Сетевая вода
Содержание свободной углекислоты	0	0
Значения pH для систем теплоснабжения:		
- открытых	8,3-9,0	8,3-9,0
- закрытых	8,3-9,5	8,3-9,5
Содержание растворенного кислорода, мкг/дм ³ , не более	50	20
Содержание соединений железа, мг/дм ³		
- открытых		0,3
- закрытых		0,5
Количество взвешенных веществ, мг/дм ³ , не более	5	5

Для предотвращения кислородной коррозии специалистами ООО «НПФ Траверс» были разработаны реагенты АМИНАТ™ КО-2 и АМИНАТ™ КО-2н, которые применяются в зависимости от значения pH обрабатываемой воды.

Применение данных реагентов не исключает стадию деаэрации, хотя АМИНАТ™ КО-2 возможно использовать и на стадии обескилороживания, но доза реагента будет значительной, к тому же необходимо обеспечить постоянный контроль над процессом обескилороживания.

АМИНАТ™ КО-2н представляет собой катализированный раствор сульфита натрия. Взаимодействие с кислородом происходит при вводе рабочего раствора реагента в обрабатываемую воду. Необходимо учитывать, что АМИНАТ™ КО-2н эффективен при pH обрабатываемой воды не более 8,3. Реагент не изменяет pH теплоносителя и не влияет на материал трубопровода.

АМИНАТTM КО-2 представляет собой катализированный раствор метабисульфита натрия. Взаимодействие с кислородом происходит при вводе рабочего раствора реагента в результате гидролиза метабисульфита натрия, который проходит в щелочной среде.

Дозы обоих реагентов рассчитываются по формуле:

$$D_{SO_3^{2-}} = 8 \cdot O_2 + i, \text{ [мг/дм}^3\text{]},$$

где O_2 – содержание кислорода в питательной воде до обработки, мг/дм³;

i – избыток сульфит-ионов в питательной воде.

Доза реагента напрямую зависит от концентрации кислорода, причём скорость и глубина взаимодействия возрастают с увеличением избытка реагента. Чем выше температура обрабатываемой воды, тем быстрее происходит химическое связывание кислорода. Оптимальная температура химического обескислороживания находится в пределах 60-70°C, при этом время взаимодействия составляет 10-20 секунд. Рекомендуемый избыток сульфит-ионов в сетевой воде систем теплоснабжения при низких концентрациях кислорода и температурах выше 60°C составляет 1-2 мг/дм³, что обеспечивает полное связывание остаточного кислорода.

Выбор и применение реагентов АМИНАТTM КО-2 и АМИНАТTM КО-2Н для различного теплообменного оборудования и состава обрабатываемой воды зависит от многих факторов, влияющих на скорость связывания растворенного кислорода в воде, а именно температуры, pH, щелочности обрабатываемой воды.

Для борьбы с углекислотной коррозией применяется реагент АМИНАТTM КО-5 для доведения pH сетевой воды до нормируемых значений. Доза реагента АМИНАТTM КО-5 рассчитывается на основании данных по щелочности и pH исходной воды и требуемого значения pH обработанной воды.

В качестве альтернативы традиционным схемам ВПУ (умягчение и коррекционная обработка подпиточной воды) все большее применение находит стабилизационный метод обработки воды с использованием антинакипинов-ингибиторов. При данном методе для борьбы с процессом солеотложений в подпиточную воду, прошедшую стадию предочистки, добавляют незначительное количество (2,5-20 мл/м³) подобранныго для

данного объекта ингибитора солеотложений, который не умягчает обрабатываемую воду, не выводит соли жесткости, а препятствует образованию накипи на теплопередающих поверхностях.

Помимо подавления процессов солеотложений, фосфонаты применяются в качестве ингибиторов коррозии, что позволяет предотвратить накопление соединений железа в воде и образование железоокисных отложений, а также уменьшить повреждаемость оборудования и трубопроводов от внутренней коррозии.

Для подбора эффективной дозы необходимо знать теплотехнические характеристики теплообменного оборудования, тип обрабатываемой системы, показатели качества подпиточной воды.

Не рекомендуется использовать антинакипины в системах с нагревом воды в водогрейных водотрубных котлах с тепловой мощностью 30 Гкал/час и более, работающих с температурой воды на выходе из котла более 130°C в связи с возможностью поверхностного кипения в трубках котлов.

Недостаточно эффективно применение фосфонатов при организации водно-химического режима водогрейных жаротрубных котлов из-за наличия в них зон с пониженной скоростью циркуляции, что приводит к значительному локальному перегреву воды.

В паровых котлах низкого давления типа ДЕ и ДКВР, реконструированных в водогрейные, низкие скорости движения воды в трубах, что может привести к поверхностному кипению и значительному снижению эффективности антинакипинов.

При отработке технологии применения фосфонатов принципиальное значение имеет также воспроизведение в опытах реальных условий работы теплообменного оборудования, поэтому в лаборатории отдела водоподготовки ООО «НПФ «ТРАВЕРС» проводятся предварительные исследования с использованием автоклавов и реальных образцов подпиточной воды. Параметры работы автоклавов соответствуют рабочим параметрам сетевой воды систем теплоснабжения: давление ~ 2 атм и температура – 120-130°C.

Эффективность антинакипина определяют по изменению содержания кальция или величины общей жесткости.

Для систем теплоснабжения открытого типа, а также ГВС, доза ингибитора коррозии и накипеобразования ограничена величиной ПДК фосфоната в питьевой воде и составляет 1 мг/л.

Для системы ГВС возможны следующие способы стабилизационной обработки подпиточной воды:

- с полным исключением применения умягченной воды;
- комбинированная схема обработки воды с частичной заменой умягченной воды (до 90%) на сырую, что позволяет понизить щелочность исходной воды и добиться более высокой степени ингибирования.

Такая комбинированная технология стабилизационной обработки воды была внедрена на котельной г. Старая Купавна, где в качестве подпиточной воды использовалось лишь 20% умягченной воды, а 80% составляла сырья вода. В результате внедрения такой схемы количество стоков было сокращено в 2,5 раза, кол-во регенераций также в 2,5 раза, сокращено количество соли. Кроме того, в среднем на 2000 м³ было снижено потребление сырой воды при постоянной подпитке.

Преимущества стабилизационной технологии обработки подпиточной воды:

- невысокий расход ингибитора (не более 20 г/м³);
- ликвидация высокоминерализованных стоков;
- значительное сокращение расходов сырой воды;
- отсутствие значительных вложений на оборудование при внедрении стабилизационной технологии (только дозирующее оборудование);
- практически полное подавление (не менее 95%) процессов коррозии и солеотложений во многих случаях без коррекционной обработки воды.

Результатом многолетнего опыта изучения и внедрения фосфонатов явился выпуск «Методических рекомендаций по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии Аминат ОД, Аминат ОД-1, Аминат К, Аминат А, Аминат Кв, Аминат ДС, цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты». Методические рекомендации одобрены Решением НТС Некоммерческого партнерства «Российское теплоснабжение».

Опыт внедрения технологии динамического осветления ДИКЛАР для очистки воды водооборотных циклов

Балаев И.С., Сахно А.П.

ООО ИЦ «Объединенные водные технологии», г. Москва, Россия

E-mail: info@himvoda.com

Водооборотные циклы (далее ВОЦ) являются важным элементом технологического комплекса многих отраслей промышленности (металлургия, химия, нефте-газопереработка). От качества и эффективности работы ВОЦ зависят производительность и срок службы оборудования, качество и себестоимость готовой продукции, удельный расход сырья и энергии.

Для промышленных предприятий в основном используются многосекционные вентиляторные градирни с производительностью оборотной воды 3-20 тыс. м³/час каждого цикла.

В качестве подпиточной воды ВОЦ используется вода поверхностных водоисточников (реки, водохранилища) и при этом без какой-либо предварительной очистки (отстаивания, фильтрования).

Нормативные документы по проектированию и эксплуатации ВОЦ были разработаны в 70-80-ых годах прошлого века [1-4].

С тех пор произошел ряд изменений, которые вышеуказанные нормативы не учитывают, а именно:

- в конструкциях градирен (с 1990-2000 гг.) интенсивно используются полимерные материалы (оросители, водораспределители, каплеуловители);
- широко распространяется практика внедрения пластинчатых теплообменников;
- на рынке появились многочисленные химические реагенты (противонакипные, противокоррозионные и бактерицидные) различных отечественных и зарубежных производителей.

В последние 10-15 лет все технические публикации по эксплуатации ВОЦ были в основном связаны с опытом применения именно химических реагентов на отдельных предприятиях.

При этом отсутствует статистика и обобщение опыта использования химреагентов в оборотной воде ВОЦ и их влияние на коррозию и

отложения на теплообменном оборудовании, в циркитрубопроводах и на внутренних устройствах градирен.

Данная статистика затруднительна тем фактом, что подпиточная вода в течение года значительно меняется по химическому составу (цветность, жесткость, окисляемость, железо, солесодержание и др.), особенно в период весеннего и осеннего паводков, а также в период «цветения» водоемов, что влечет значительные трудозатраты на дополнительные научно-исследовательские работы по подбору доз химических реагентов.

Но наиболее важной проблемой при эксплуатации оборотных систем являются взвешенные вещества минерального и органического происхождения, попадающие в оборотную воду с пылью из атмосферного воздуха, так как в вентиляторных градирнях средний расход воздуха на охлаждение 1 м³ оборотной воды составляет 800-1000 м³.

Средняя концентрация взвешенных веществ в атмосферном воздухе в районе промпредприятий составляет 0,5-1,0 мг/м³. При производительности водооборотной системы 10 000 м³/час прирост взвешенных веществ ВОЦ составит 5-10 кг/час (120-240 кг/сут), что приводит к загрязнению поверхностей теплообменного оборудования, а также внутренних устройств градирен (оросителя, водораспределителей).

Для примера при толщине отложений на теплообменниках до 0,3 мм потребление энергии увеличивается на 10%, что повышает текущие эксплуатационные затраты.

Также не является секретом, что на многих предприятиях имеются случаи обрушения водораспределителей, что, соответственно, влечет значительные затраты на ремонтные работы.

Взвешенные вещества, помимо отложений на поверхностях теплообменного оборудования и на оросителях градирен, связывают химические реагенты (биоциды, ингибиторы коррозии и антинакипины), что влечет необходимость в большем количестве дозировать химреагенты для поддержания определенной концентрации, и, соответственно, увеличение эксплуатационных затрат.

Следствием являются факты обрушения оросителей и водораспределителей в градирнях, частые остановы ВОЦ для проведения чисток поверхностей трубок теплообменников, необратимые загрязнения

пластинчатых теплообменников (вплоть до замены), коррозия циркводоводов, даже не смотря на использование химических реагентов.

В таблице 1 представлены требования к качеству подпиточной и оборотной воды ВОЦ нормативных материалов, а также усредненные показатели качества оборотной воды различных промпредприятий.

Таблица 1

Наименование показателя	ВНИИ ВОДГЕО 1978 [5] оборотная вода		ВУТП-97 [6]		Среднее качество оборотной воды различных промпредприятий
	Охлаждение без огневого нагрева поверхности теплообмена	Охлаждение с огневым нагревом поверхности теплообмена	Подпиточная вода	Оборотная вода	
Взвешенные вещества, мг/дм ³	До 50	До 20	15	25	50-300
Нефтепродукты, мг/дм ³	-	-	1,5	25	10-20
Жесткость, мг-экв/дм ³					
- общая	50	-	-	-	4-20
- карбонатная	До 3,5	До 2,5	2,5	5,0	2-6
- некарбонатная	-	-	3,3	15	2-15
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	4,0	3,0	-	-	2-6
Общие солесодержание, мг/дм ³	До 2000	До 800	500	2000	800-2000
Хлориды, мг/дм ³	350	150	50	300	100-300
Сульфаты, мг/дм ³	500	250	130	500	300-600
Железо общее, мг/дм ³	1-4	0,5-1,0	-	-	1-6
Перманганатная окисляемость, мгO ₂ /дм ³	До 20	До 20	-	-	10-80
БПК полн., мгO ₂ /дм ³	15-20	-	10	25	10-40
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	7-8,5	7-8,5	6,5-9,0

По данным таблицы 1 видно, что на существующих ВОЦ качество оборотной воды практически по всем показателям (солесодержание, хлориды сульфаты, жесткость, нефтепродукты, и др.) соответствуют требованием ВНИИ ВОДГЕО и ВУТП-97 за исключением содержания взвешенных веществ, окислов железа и окисляемости, которые являются одним из основных источников загрязнения поверхностей теплообменников и причиной застарания оросителей и водораспределителей в градирнях.

С целью борьбы со взвешенными веществами в оборотной воде ВОЦ часто используют либо сетчатые, либо пластинчатые самопроводные фильтры различных производителей (Amiad, Azud, Стронг-фильтр и др.) со степенью фильтрации 300-1000 мкм (0,3-1,0 мм). В тоже время данные фильтры в основном задерживают крупные загрязнения (древесина, пленка и др.) но не обеспечивают очистку от основных взвешенных веществ (пыль из атмосферы), которые имеют фракционный состав менее 50 мкм (0,05 мм).

Так же имеется некоторый опыт использования напорных песчаных фильтров для очистки подпиточной воды и части оборотной воды (боковая фильтрация) от взвешенных веществ. Данные фильтры позволяют эффективно задерживать частицы взвешенных веществ при размере 20-50 мкм (0,02-0,05 мм), что является реальным способом защиты системы ВОЦ (снижение загрязнений теплообменников и внутренних устройств градирен). Единственным серьезным недостатком напорных песчаных фильтров являются высокие капитальные затраты и эксплуатационные издержки (частые взрыхляющие промывки, значительный расход промывных сточных вод, частые замены фильтрующего материала – каждые 2-3 года и др.), что является основной причиной редкому их применению на ВОЦ.

Специалистами ООО «Инженерный центр «Объединённые водные технологии» (далее ОВТ) была разработана технология динамического осветления воды под торговой маркой ДИКЛАР/DYCLAR (Dynamic Clarification), которая при внедрении на многих предприятиях продемонстрировала по сравнению с традиционными напорными песчаными фильтрами следующие преимущества:

- в 4-8 раза выше скорость (производительность) фильтрации и составляет до 20 м/ч;

- в 5-10 раз длиннее срок службы применяемого плавающего полимерного фильтрующего материала под торговой маркой ИНЕРТ, который составляет не менее 20 лет;
- обеспечивает высокое качество осветленной воды не только по взвешенным веществам (менее 1,5 мг/дм³), но и обеспечивает очистку от окислов железа (менее 0,1 мг/дм³) и от окисляемости (снижение на 60-90% от исходной). Степень очистки воды по технологии ДИКЛАР на основании опыта внедрения представлена в таблице 2;
- расход промывных сточных вод составляет менее 3% от производительности установки, которые впоследствии легко уплотняются перед последующим обезвоживанием.

Таблица 2

Наименование показателя	Исходная вода	Очищенная вода по технологии ДИКЛАР
Взвешенные вещества, мг/дм ³	5-290	0,5-1,2
Железо общее, мг/дм ³	0,3-7,6	0,03-0,12
Цветность, град	30-807	6-20
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ /дм ³	3,8-76	1,6-7,2
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,06-3,4	0,03-0,09

С целью защиты системы ВОЦ на одном из предприятий (ТОО «Нефтехим LTD», РК) в 2013 г. была смонтирована водоподготовительная установка (ВПУ) с использованием динамических осветительных фильтров (технология ДИКЛАР), которая обеспечивает очистку подпиточной воды и части оборотной воды ВОЦ (боковая фильтрация).

Качество оборотной воды до и после строительства ВПУ представлено в таблице 3.

Таблица 3

Наименование показателя	Качество оборотной воды	
	До строительства ВПУ	После строительства ВПУ
Взвешенные вещества, мг/дм ³	50-100	менее 5
Железо общее, мг/дм ³	1,2-2,4	0,2-0,4
Цветность, град	76-218	15-35
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ /дм ³	8,2-14,3	3,1-6,2

Принципиальная схема очистки подпиточной воды и части оборотной воды ВОЦ на данном химическом предприятии представлена на рисунке 1.

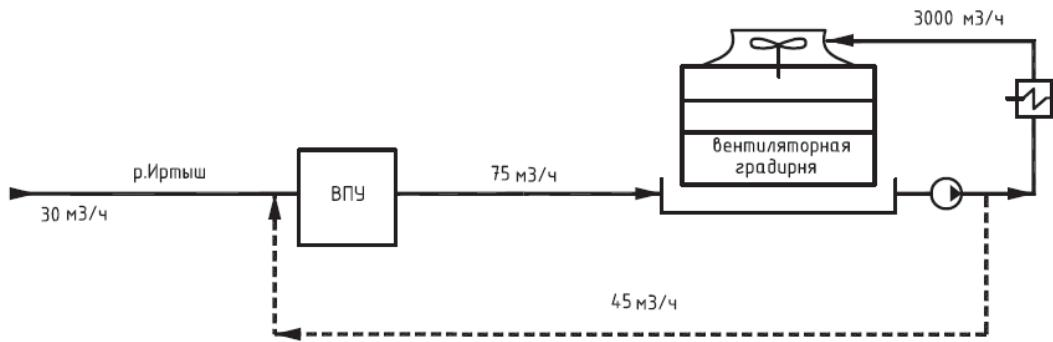


Рисунок 1 – Принципиальная схема очистки подпиточной и частично оборотной воды

При этом необходимо отметить, что при 1,5%-ом объёме очистки оборотной воды (боковая фильтрация) через две недели после включения ВПУ в эксплуатацию было обеспечено снижение содержания взвешенных веществ с 50-100 мг/дм³ до величины менее 5 мг/дм³. Как следствие, данный факт позволил сократить количество остановов ВОЦ для очисток теплообменников с 3-4 остановов в год до профилактической очистки один раз в два года. Также было отмечено отсутствие биологического обрастания на поверхностях водораспределителей и оросителях вентиляторных градирен.

Необходимо отметить также экологический эффект от строительства ВПУ: при значительном снижении загрязнений в оборотной воде (таблица 3) был снижен соответственно расход химических реагентов (антинакипин, биоциды, ингибиторы коррозии). Соответственно, в продувочной воде ВОЦ, которая сбрасывается в рыбохозяйственные водоемы, значительно снизились загрязнения (фосфаты, железо, цинк, нитриты, взвешенные вещества и др.).

Опыт внедрения технологии динамического осветления ДИКЛАР по очистке подпиточной и части оборотной воды позволил разработать концепцию по оборотному водоснабжению для крупных промпредприятий, имеющих несколько различных ВОЦ с производительностью каждой по оборотной воде 3-20 тыс. м³/час.

Предлагается предусматривать:

- подпитку всех ВОЦ производить очищенной речной водой на централизованной ВПУ по технологии ДИКЛАР (очистка от взвешенных веществ, окислов железа, окисляемости, цветности и др.);
- периодическая очистка части оборотной воды в объёме 1,5-3% от производительности каждой ВОЦ. При этом очистка части оборотной воды производится последовательно – сначала чистится часть оборотной воды ВОЦ-1 в течение 2-3 суток, затем последовательно производится очистка части оборотной воды ВОЦ-2, потом ВОЦ-3 в течение 2-3 суток каждой и далее возвращается очистка ВОЦ-1 (см. рисунок 2).

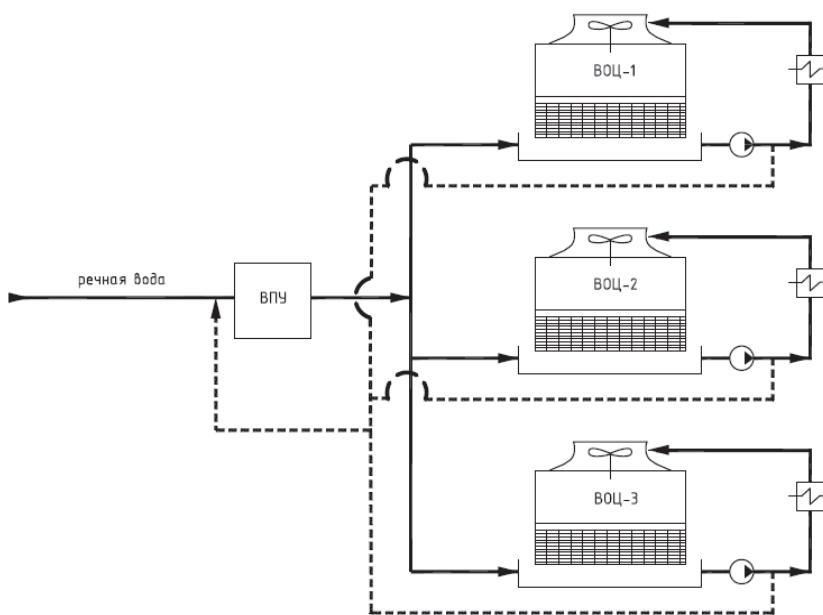


Рисунок 2 – Схема очистки на ВПУ подпиточной и части оборотной воды ВОЦ

Таким образом обеспечивается:

- снижение капитальных затрат на строительство ВПУ, производительность которой состоит из расхода воды на подпитку всех ВОЦ (летний период) плюс величина 1,5-3%-та от производительности наибольшей ВОЦ;
- подпитка всех ВОЦ производится водой, по качеству соответствующей «вода питьевая»;
- вывод загрязнений из оборотной воды, которые накапливаются из пыли атмосферного воздуха;



- резкое снижение отложений на поверхностях теплообменных аппаратов и внутренних устройств градирен, и, соответственно, уменьшение остановов ВОЦ на очистку теплообменников и промывку внутренних устройств градирен. Следствием является увеличение выпускаемой готовой продукции предприятия;
- экологический эффект за счет снижения загрязнений в оборотной воде, соответственно снижение объёмов использования химических реагентов (антинакипинных, ингибиторы коррозии, биоциды), что значительно снижает загрязнение поверхностных водоемов за счет сброса в них продувочных вод ВОЦ. А это снижение сбросов фосфатов, железа, взвешенных веществ, нитратов и др. до норм ПДК рыбохозяйственных водоемов.

Список литературы

1. СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.
2. Пособие по проектированию градирен (к СНиП 2.04.02-84).
3. РД 34.22.501-87 Методические указания по предотвращению образования минеральных и органических отложений в конденсаторах турбин и их очистке.
4. РД 34.22.503-88 Методические указания по стабилизационной обработке охлаждающей воды в оборотных системах охлаждения с градирнями этилидендифосфорной кислотой.
5. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. ВНИИ ВОДГЕО, Москва, 1978.
6. ВУТП-97. Ведомственные указания по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.



Утилизация концентратов обратно-осмотических установок

Первов А.Г., д.т.н., Андрианов А.П., к.т.н.

НИУ МГСУ, кафедра водоснабжения, Москва, Россия

E-mail: ale-pervov@yandex.ru

Исследованы возможности применения ранее разработанной технологии удаления карбоната кальция «на затравке» для сокращения расходов концентратов крупных установок, действующих на объектах теплоэнергетики. Концентрат действующих установок обратного осмоса содержит ингибиторы, присутствие которых замедляет скорость роста кристаллов, затрудняет процесс его утилизации. Исследованы зависимости скоростей роста карбоната кальция в концентрате, содержащем ингибирующие вещества, от дозы вводимой «затравки», величины pH и выхода фильтрата. Кристаллы затравки находятся во взвешенном состоянии в циркулирующем потоке концентрата. Благодаря осаждению карбоната кальция на затравке снижается общее солесодержание концентрата, и снижаются концентрации кальций-ионов и бикарбонат-ионов. Для осуществления технологии используются мембранные аппараты с «открытым каналом», устойчивые к влиянию на процесс мембранных переноса осадков малорастворимых в воде солей и взвешенных веществ. Разработана технология утилизации концентрата установок обратного осмоса, используемых на предприятиях теплоэнергетики для подготовки питательной воды паровых котлов. Концентрат установок после обработки может быть использован в качестве технической воды, подаваемой в теплосеть или системы оборотного водоснабжения.



Обратный осмос: как минимизировать нагрузку на окружающую среду?

Громов С.Л., к.т.н.

ООО «Акварекон», Москва, Россия

E-mail: slgromov@mail.ru

Технологии мембранныго разделения (обратный осмос (ОО) и нанофильтрация (НФ)) широко применяются в практике водоподготовки и очистки стоков на сегодняшний день. Более того, в сознании потребителей и контролирующих органов глубоко укоренилось мнение, что мембранные разделение – это тот самый «философский камень», благодаря которому можно, если не добывать золото, то, по крайней мере, отказаться от использования реагентов в процессах обработки воды.

Действительно, если сравнивать ОО и НФ с процессами очистки воды, основанными на использовании принципов ионного обмена, то объем потребления реагентов, применяемых в технологиях мембранныго разделения, окажется значительно меньше.

Но, во-первых, при этом в стоки попадают новые вещества (например, ингибиторы процессов кристаллизации малорастворимых соединений, поверхностно активные вещества, а также разнообразные биоциды), а, во-вторых, традиционные кислоты и щелочи, применяемые при периодических реагентных промывках мембранных элементов.

На первый взгляд, расход перечисленных реагентов настолько невелик, что им можно пренебречь (в чем, чаще всего, производители мембранныго оборудования и пытаются убедить потребителей и контролирующие органы).

Однако, если проанализировать эти вопросы повнимательнее, то полученный результат окажется довольно неожиданным.

Начнем с ингибиторов процессов кристаллизации малорастворимых соединений (часто именуемых «антискалантами» - “antscalants”).

К категории наиболее эффективных ингибиторов, обладающих комплексным действием, принято относить препараты, основанные на аминотrimетиленфосфонатах, аминометиленфосфонатах, 1-гидроксиэтилиден-1.1-дифосфоновой кислоте [1].

При этом следует упомянуть о том, что остаточное содержание компонентов, входящих в состав ингибиторов, сбрасываемых в водоемы или на ландшафт, регламентируется значениями в диапазонах 0,05-1,0 мг/дм³ по требованиям рыбхоза и 0,2-5,0 мг/дм³ для питьевого назначения [2].

Как известно, средняя доза ингибиторов лежит в диапазоне 2-4 мг/дм³ исходной воды, направляемой на установку ОО или НФ (при условии, что содержание железа, марганца и алюминия не превышают предельных значений, рекомендованных производителями мембранных элементов – как правило, на уровне 0,1 мг/дм³). Таким образом, содержание ингибиторов в концентрате уже может составить от 8 мг/дм³ до 16 мг/дм³, а при наличии сверхлимитных концентраций железа, марганца или алюминия – значительно превысить указанные значения. Следовательно, перед сбросом концентрата обратноосмотических или нанофильтрационных установок необходимо организовать его разбавление.

Дополнительным фактором, усугубляющим проблемы эксплуатации, как уже отмечалось выше, являются реагенты: кислоты, щелочи, ПАВ, комплексоны, биоциды, применяемые периодически для промывки мембранных установок. При проведении реагентной обработки насущной необходимостью является поддержание требуемой концентрации действующего вещества при контакте моющего раствора с загрязненной поверхностью мембран. Постоянство значения концентрации действующего препарата достигается, как правило, постоянной подпиткой расходуемым реагентом в процессе мойки. Что, в свою очередь, приводит не только к возрастанию значения общего солесодержания образующихся стоков, но и к радикальному изменению pH отработанного раствора, а также появлению в нем разнообразных биоцидов (как окисляющего, так, возможно, и не окисляющего действия). Сбрасывать такие стоки без нейтрализации и разбавления – недопустимо.

Наконец, концентрирование исходной воды в процессе обработки на мембранных установках нередко приводит к тому, что солесодержание концентрата на выходе из оборудования зашкаливает за 1 г/дм³, что делает невозможным сброс такого стока без дополнительной обработки или разбавления.

Из изложенного напрашивается вывод о том, что стандартные методы реализации технологий ОО и НФ весьма далеки от того, чтобы можно было признать их экологически безопасными.

Что можно предпринять для решения задачи повышения экологической безопасности указанных выше технологий мембранныго разделения?

Не беремся утверждать, что предлагаемое далее решение обладает абсолютной универсальностью: для потребителей с многопрофильной структурой водопотребления, по-видимому, могут быть рассмотрены и другие подходы.

Но для относительно небольших потребителей рассматриваемые ниже принципы организации процессов ОО и НФ будут небезынтересны.

С целью минимизации ущерба экологии предлагается в качестве основополагающего принципа ограничить гидравлический кпд (долю отбора пермеата) установок ОО и НФ значением, при котором в концентрате не будут создаваться условия для формирования отложений по механизму кристаллизации малорастворимых соединений.

Также необходимо реализовать мероприятия (без применения реагентов), позволяющие минимизировать риски микробиологического загрязнения и возникновения отложений из взвесей и коллоидов, поступающих с исходной водой.

Очевидно, что предложенный комплекс мер приведет к определенному росту энергозатрат, а также существенному увеличению расхода концентрата и показателя водопотребления, но при этом:

- технология мембранныго разделения функционирует действительно в безреагентном режиме;
- исключается существенный рост солесодержания концентрата, по сравнению с исходной водой;
- появляется возможность использования концентрата в качестве технической воды без затрат на его дополнительную обработку;
- отсутствуют какие-либо основания для предъявления претензий со стороны контролирующих органов;
- как правило, исчезает необходимость в какой бы то ни было очистке концентрата в случае его направления непосредственно в канализацию (а в ряде случаев – и водоемы рыбохозяйственного назначения).

В заключение отметим, что экологически безопасная пилотная НФ установка производительностью до 160 л/ч уже в течение года функционирует на артезианской воде безо всякого использования реагентов и биоцидов и при этом (пока) не наблюдается снижение показателей ее работы ни по энергозатратам, ни по производительности, ни по качеству очистки (селективности).

Список литературы

1. Severtson S.J., Duggirala P.Y., Carter P.W., Reed P.E. - Mechanism and chemical control of CaCO₃ scaling in the craft process - TAPPI J. 1999. V. 82. № 6. P. 30–37.
2. Рудомино М.В., Крутикова Н.И. Экологические аспекты безопасности применения органофосфонатов – Материалы III научно-практической конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования», М., 2009, с. 32-41.

Перспективные методы анализа и оборудование в процессах водоподготовки

Муравьёв А.Г.

ЗАО «Крисмас+», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: muravyov@christmas-plus.ru

Химический анализ воды является необходимой составной частью работ, выполняемых в процессе водоподготовки. Существуют разные технологии водоподготовки, поэтому круг показателей, подлежащих контролю, весьма обширен. Соответственно различны и требования к качеству воды, которые обусловлены как характеристиками применяемого при водоподготовке оборудования, так и параметрами воды при её целевом применении. Ниже приведены наиболее важные показатели качества воды, определяемые в процессах водоподготовки путём химического анализа:

- водородный показатель (рН);
- «главные» анионы HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , а также ионы NO_3^- , NO_2^- ;
- «главные» катионы (K^+ + Na^+), Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также ионы Fe^{2+} , NH_4^+ ;
- жёсткость общая (Ca^{2+} + Mg^{2+}) и карбонатная;
- кремнекислота (в пересчёте на SiO_2);
- окисляемость (ХПК) перманганатная;
- сухой остаток / общее солесодержание;
- удельная электропроводность (солесодержание по NaCl);
- щёлочность.

Кроме того, необходимо контролировать содержание некоторых металлов (Fe, Al, Mn) для оценки вероятности их появления в рабочей среде в виде нерастворимых оксидов, опасных для работы оборудования.

Химический анализ многих показателей выполняется согласно различным НТД, предполагающим, как правило, анализ в лабораторных условиях. При этом одни и те же показатели из приведённых выше специалисты определяют в рамках различной отраслевой направленности – экологической, санитарной, гидрологической и др.

Аналитическое обеспечение водоподготовки можно охарактеризовать как необходимое обеспечение различных видов деятельности – производственной, инженерной, научной, учебной и др. Специфика химического контроля в процессе водоподготовки обусловлена необходимыми диапазонами измерений, а также наличием сопутствующих (неизмеряемых) примесей и уровнями их концентраций. В зависимости от используемой технологии водоподготовки, воду необходимо контролировать в исходном состоянии, а также в состоянии, которое регламентировано качеством воды при водопотреблении.

При организации на предприятиях аналитической лаборатории администрация сталкивается с трудностями, связанными с потребностью в значительных финансовых средствах, подбором профессиональных кадров, необходимостью инженерного обеспечения. Для малых и средних компаний решение данных вопросов представляет собой часто серьёзную проблему, решение которой позволило бы направлять ресурсы на развитие технологий, являющихся в данном сегменте целевыми.

Работами научно-производственного объединения ЗАО «Крисмас+» разработаны и серийно производятся тест-комплекты и экспресс-лаборатории для химического анализа воды, позволяющие определять основные показатели качества, важные для процессов водоподготовки. Оборудование содержит готовые к применению реагенты и аналитические растворы, позволяющие выполнять, как правило, 100 определений по каждому показателю. Большое внимание при разработке уделено вопросам стандартизации и унификации. Показатели комплектных изделий для химического анализа в процессах водоподготовки приведены в таблице.

Широкий перечень контрольного оборудования, предлагаемый для процессов водоподготовки, стал возможен благодаря детальной проработке и унификации методов анализа, которая, как правило, согласуется с действующими нормативными документами на выполнение измерений (методики измерений ЗАО «Крисмас+», ПНД Ф 14..., РД 52..., а также ГОСТы, ИСО на методы измерений). Важным качеством разработанного и производимого оборудования является экспрессность анализа, портативность и пригодность к применению во внелабораторных условиях,

а также наличие в составе полностью готовых к применению реагентов и аналитических растворов.

Таблица – Показатели комплектных изделий для химического анализа в процессах водоподготовки

Показатель (наименование изделия)	Диапазон определляемых концентраций	Метод	Объём пробы, мл	Тип изделия
Алюминий	0–0,5–2,0–6,0 мг/л 0,15–1,0 мг/л	ВК ФМ, 525 нм	10	ТК, ЭЛ
Аммоний	0–1,0–2,6–5,0–7,0 мг/л 0,2–4,0 мг/л	ВК ФМ, 430 нм	5	ТК, ЭЛ
Гидрокарбонаты (общая щёлочность)	30–1200 мг/л	ТМ	10	ТК, ЭЛ
Железо общее	0–0,1–0,3–0,7–1,0–1,5 мг/л 0,05–2,0 мг/л	ВК ФМ, 502 нм	10	ТК, ЭЛ
Жёсткость общая	0,5–10 °Ж (ммоль/л экв.)	ТМ (кап.)	2,5–10	ТК, ЭЛ
	0,5–10 °Ж (ммоль/л экв.)	ТМ (объём.)	10–250	ТК, ЭЛ
Кальций	2–500 мг/л (0,1–25 ммоль/л экв.)	ТМ	10	ТК, ЭЛ
Карбонаты (свободная щёлочность, карбонатная жёсткость)	30–1200 мг/л	ТМ	10	ТК, ЭЛ
Кислотность	2–100 ммоль/л	ТМ	50	ТК
Кремний	0-1,0-2,0-3,0 / 3,0-10– 30 0,1-2,0 (ФМ,) / 0,3–16 мг/л	ВК, синий/жёлтый ФМ, 670 нм/ 410 нм	10	ТК
Марганец	0–0,5–1–3,0–5,0–10 мг/л 0,1–5,0 мг/л	ВК ФМ, 470 нм	10	ТК
Медь	0–1,0–2,0–5,0–10 мг/л 0,05–2,0 мг/л	ВК ФМ, 470 нм	10	ТК
Мутность	0,6–30,2 мг/л по каолину	Визуальный	350	ТК

Показатель (наименование изделия)	Диапазон определяемых концентраций	Метод	Объём пробы, мл	Тип изделия
	1–52 ЕМФ (ед. мутн. по каолину)			
Прозрачность	60–1 см	Визуальный	350	TK
Нитраты	0–5,0–15–20–45–90 мг/л	BK	3	TK, ЭЛ
Нитриты	0–0,02–0,1–0,5–2,0 мг/л 0,04–0,6 мг/л	BK FM, 525 нм	5	TK, ЭЛ
Окисляемость перманганатная (ХПК)	0,5–10 мгО/л	TM	50	TK, ЭЛ
pH (водородный показатель)	4,5–5,0–5,5–6,0–6,5– 7,0–8,0–8,5– 9,0–10,0–11,0 ед. pH	BK	5	TK, ЭЛ
Сульфаты	30–300 мг/л	TM	2,5	TK, ЭЛ
Хлориды	10–1200 мг/л	TM	1–50	TK, ЭЛ
Сокращения в таблице: BK – визуально-колориметрический; TK – тест-комплект; TM – титrimетрический; FM – фотометрический; ЭЛ – экспресс-лаборатория.				

Можно заметить, что в таблице отсутствуют данные по изделиям для определения ряда показателей, важных в экологическом, санитарном, гидрологическом отношениях – таких, как РК, БПК, сероводород, хлор активный остаточный, диоксид углерода, нефтепродукты, ПАВ, фенолы, фосфаты, цветность и др. Данные показатели не входят в перечень важнейших показателей, анализируемых в процессах водоподготовки. Вместе с тем, аналитикам интересен широкий арсенал методов и средств контроля воды не только по важнейшим показателям в процессах водоподготовки, но и по другим показателям, чаще используемым в других отраслях. Сведения по всем комплектным изделиям для химического анализа воды, позволяющим помочь специалистам в решении широкого круга аналитических задач контроля воды см. <http://www.christmas-plus.ru/portkits/portkitswater>.

Разработка и исследование ингибиторов солеотложений и коррозии нового поколения

Рудакова Г.Я¹, Ларченко В.Е¹, Тушева М.А¹,
Богловский А.В.², к.т.н.

¹ ООО «НПФ Траверс», Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия

E-mail: rudakova@travers.su

Солеотложения в различных системах водопользования промышленных и коммунальных предприятий представляют серьезную проблему для всех индустриально развитых и развивающихся стран.

Существующие широко применяемые антинакипные методы обработки воды, заключающиеся в изменении ее солевого состава (умягчение, обессоливание, подкисление и др.) требуют значительных материальных затрат.

Эффективным решением данной проблемы является применение реагентов, ингибирующих процессы коррозии и солеотложения, а также разработка технологий их применения на предприятиях химической, нефтехимической, металлургической промышленности и жилищно-коммунального хозяйства.

Хронологически первыми ингибиторами процесса солеотложений были карбоксилсодержащие комплексоны, такие как Трилон А (нитрилотриуксусная кислота) и Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Они появились в Германии в первой половине XX века. При высокой ингибирующей способности этих соединений их эффективные концентрации оказались также очень высокими. Это объясняется механизмом ингибирования, заключающимся в образовании водорастворимых комплексных соединений эквимолекулярного состава, когда для предотвращения выпадения 100 г карбоната кальция необходимо вводить 300 г Трилона Б.

Следующее поколение ингибиторов процесса солеотложений было создано в середине 70-ых годов XX в на основе фосфоновых кислот. Эффективность ингибиторов на основе фосфонатов значительно выше, чем комплексонов, поскольку механизм ингибирования в данном случае

принципиально отличается от механизма действия комплексонов. Фосфонаты не предотвращают образование водонерастворимой фазы, а являются стабилизаторами коллоидных дисперсий карбонатов и сульфатов кальция. Основными недостатками ингибиторов на основе фосфонатов является то, что данный класс соединений практически не поддается биодеструкции и обладает эвтрофицирующим действием, создавая тем самым экологические проблемы после вывода реагентов из эксплуатации.

В качестве альтернативы ингибиторам на основе фосфонатов параллельно велись разработки полиакриловых полимерных ингибиторов. В результате проведенных исследований было установлено, что эти соединения относятся к бионеразлагаемым, но в отличие от фосфонатов, они не обладают эвтрофицирующим эффектом. При этом следует отметить, что фосфорсодержащие соединения показали более высокую ингибирующую способность.

Мировой рынок ингибиторов солеотложений весьма обширен и интенсивно развивается. Однако, несмотря на обилие реагентов и устоявшийся рынок, работы по созданию новых, более эффективных и экологически безопасных ингибиторов солеотложений сохраняют свою актуальность.

Основной мировой тенденцией развития химии ингибиторов солеотложений является создание новых полимерных биоразлагаемых реагентов путем «встраивания» различных мономерных фрагментов в матрицу полиакрилата с целью повышения его способности к биоразложению, а также смесевых ингибиторов, показывающих высокую ингибирующую способность при значительном уменьшении концентрации фосфоната.

Начиная с 2014 года в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» специалистами ООО «НПФ «Траверс» с участием специалистов ПАО НЦ «Малотоннажная химия», ФГБОУ ВПО «МГСУ» и ФГБОУ ВПО «МЭИ» проводилась работа по теме: «Разработка и исследование новых комплексных реагентов, ингибирующих процессы коррозии, солеотложения и биобрастания в теплообменных системах с целью повышения эффективности использования тепловой энергии на

предприятиях нефтехимической, металлургической, химической промышленности и ЖКХ».

В ходе выполнения данной программы были разработаны методы получения шести новых ингибиторов солеотложений и коррозии:

- реагента для обессоливания морской воды РО-1 на основе полиаспартата и фосфорсодержащей компоненты;
- реагента для установок орошения морской воды РО-2 на основе полиаспартата;
- ингибитора солеотложений для испарительных установок РИ-1 на основе полиакрилата 4000 Да и фосфорсодержащей компоненты и РИ-2 на основе полиакрилата 4000 Да;
- реагента, ингибирующего процессы коррозии и солеотложения в системах теплоснабжения Р-2 на основе сополимера малеинового ангидрида и акриловой кислоты;
- комплексного реагента, ингибирующего процессы коррозии, солеотложения и обрастаания в водооборотных системах охлаждения КР-1 на основе смеси сополимера малеинового ангидрида и акриловой кислоты, фосфоната и биоцида.

Оценка потребительских свойств вновь синтезированных реагентов в рамках международного протокола NACE показала, что разработанные продукты превосходят существующие аналоги либо по степени ингибирования, либо по экологичности, либо по двум этим параметрам.

Результатом проведенных исследований было создание на промышленной площадке АО «Экос-1» пилотных схем для наработки в полупромышленных масштабах экспериментальных партий указанных выше ингибиторов.

Эффективность реагентов, полученных на данной установке, была подтверждена следующими результатами опытно промышленных испытаний:

1. Ингибитор солеотложений и коррозии Р-2 (сополимер малеиновой и акриловой кислот) на системе теплоснабжения котельной, обслуживающей ООО «Купавинские тепловые сети» при дозировке 20 г/м³ обеспечил безнакипный режим работы системы при температуре

115-120°C, что аналогично эффективности ранее применяемому на этой системе фосфорсодержащему ингибитору АминатTMА.

2. Для экспериментального образца РИ-1 (полиакрилат 4000 Да) на дистилляционной обессоливающей установке (ДОУ) Ростовской АЭС, эффективность в течение трехмесячных испытаний превышала эффективность применяемого в настоящее время на ДОУ ингибитора ПАФ-13А.
3. Применение комплексного реагента КР-1 для обработки добавочной воды водооборотной системы охлаждения пиролизных печей производства ООО «УКМ «Синтез» при существенно меньшей (в 2 раза) концентрации в оборотной воде фоннатной составляющей привело к безнакипному режиму работы системы при том же значении коэффициента упаривания, что и при применявшемся до этого ингибиторе АминатTMА.
4. Установлено, что применение реагента РО-1 на pilotной установке для опреснения воды Черного моря в районе г. Евпатория увеличивает межпромывочный интервал работы установок в 4 раза, а при использовании экологически чистого антискаланта на основе полиаспартата РО-2 в 3 раза. Качество полученной опресненной воды соответствовало требованиям СанПиН не только по основным ионам солей, но и по содержанию брома и иода.



**Изучение механизма процесса ингибиции солеотложений с
применением современных методов физико-химического анализа**

Попов К.И., д.х.н., Ощепков М.С., к.х.н.

ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Москва, Россия

E-mail: ki-popov49@yandex.ru

В рамках выполнения нами проекта ФЦП «Разработка и исследование новых комплексных реагентов, ингибирующих процессы коррозии, солеотложения и биообрастания в теплообменных системах с целью повышения эффективности использования тепловой энергии на предприятиях нефтехимической, металлургической, химической промышленности и ЖКХ» (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.582.21.0007, 2014-2016 гг.) был предусмотрен небольшой раздел, направленный на изучение механизмов действия ингибиторов солеотложений. Проведённый нами в рамках этого проекта анализ мировой литературы по данному вопросу показал, что, несмотря на почти вековую историю вопроса, полной ясности о механизмах ингибиции нет. Более того, отсутствуют и общепринятые лабораторные методики определения эффективности самих ингибиторов.

Механизмы ингибиции солеотложений интенсивно обсуждаются с момента обнаружения порогового эффекта до настоящего времени. Однако во всех работах, публикуемых в последнее время по данной теме, неизменно констатируется, что ясности в вопросах о механизме реагентного ингибиции не достигнуто. Это связано с большим разнообразием процессов и равновесий, устанавливающихся при формировании кристаллической фазы. Общая схема формирования осадочных отложений может быть рассмотрена на примере выделения кристаллов карбоната кальция в водооборотной системе, рисунок 1. При этом может реализоваться два независимых сценария: формирование твердой фазы в объеме водной фазы (A), и формирование осадочных отложений на поверхности технологического оборудования (B). Эти сценарии могут быть представлены следующим образом:

- формирование зародышей нанокристаллов в водной фазе (гомогенная нуклеация) → рост и агрегация кристаллов → коагуляция агрегатов на поверхность трубопровода (A)
- адсорбция ионов из раствора на неоднородностях поверхности трубопровода и формирование зародышей нанокристаллов (гетерогенная нуклеация) → рост нанокристаллов до размеров микрокристаллов → сращивание микрокристаллов с образованием сплошного покрытия поверхности трубопровода (B).

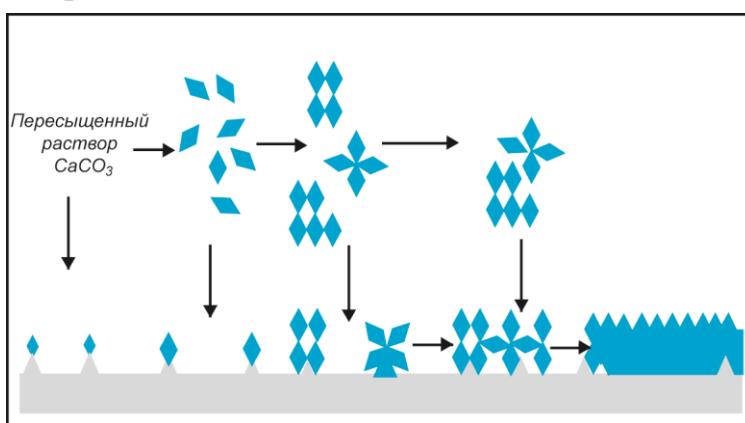


Рисунок 1 – Схема формирования отложения карбоната кальция в щелочной среде из пересыщенного раствора в отсутствие ингибиторов

В реальных водооборотных системах обе схемы могут реализовываться одновременно как вне зависимости одна от другой, так и оказывая влияние одна на другую. Вместе с тем, в зависимости от природы нерастворимой фазы, состава рассола, температуры, наличия затравок в водной фазе, степени пересыщения и материала трубопровода, вклад той или иной схемы может становиться доминирующим.

Введение ингибитора тормозит процесс зарастания трубопровода, но не может его предотвратить. В общем случае, все известные и хорошо апробированные ингибиторы способны взаимодействовать с компонентами образующей осадок фазы на всех стадиях, как в водной фазе, так и на поверхности трубопровода (подложки, мембранны). При этом современные ингибиторы действуют на субстехиометрическом уровне, когда 1 миллионная доля ингибитора способна удерживать в водной фазе до 200 миллионных долей карбоната или сульфата кальция.

Предполагается, что основными механизмами действия ингибиторов являются хелатирование ионов кальция; блокирование ингибитором центров роста кристаллов, выражющееся в искажении кристаллической решетки сульфатов и карбонатов кальция; и электростатическое отталкивание между коллоидными частицами сульфатов и карбонатов. При этом большинство исследователей склоняется к версии, что молекулы ингибитора сорбируются на активных центрах роста зародышей кристаллов твердой фазы, блокируя их, и замедляя их рост. Действительно, во многих исследованиях методом сканирующей электронной микроскопии было наглядно показано, что морфология кристаллов карбоната и сульфата кальция изменяется в присутствии ингибитора. Также достоверно установлено, что скорость роста деформированных присутствием ингибитора кристаллов замедляется по сравнению со скоростью роста этих кристаллов в отсутствие ингибитора.

В рамках Проекта ФЦП нами были проверены все три вышеуказанные версии. При этом мы использовали самый широкий и современный арсенал методов исследования в сочетании с традиционными подходами. Твердая фаза исследовалась методами электронной сканирующей микроскопии и рентгенофазового анализа, жидкую фазу анализировалась на содержание солей кальция (трилонометрическое титрование), на наличие нано- и микрочастиц, с определением их размера и величины дзета-потенциала (лазерное динамическое светорассеяние, ДЛС). Кроме того, состав частиц и ионов, находящихся в пересыщенных растворах карбоната и сульфата кальция, моделировался с помощью программного обеспечения SPECIES (Academic Software & IUPAC). В качестве ингибиторов применяли традиционные полимеры производства и фосфонаты, таблица 1.

Процесс ингибирования исследовали, используя в качестве базового протокол NACE Standard TM0374-2007 protocol. Этот протокол предполагает получение пересыщенных рассолов, выдержку этих рассолов в течение суток при 70°C и последующий анализ на остаточное содержание кальция в водной фазе.

Таблица 1 – Полимеры и фосфонаты, использованные в работе

Полимер	Химическая формула	Фосфонат	Химическая формула
PESA, 400-1500 Да	 $M=Na, R=H$	НТФ	
PASP, 1000- 5000, Да	 $m>n$	ОЭДФ	
МА/РА		PBTC	
РА, 3000- 5000 Да			

Версия блокировки центров роста кристаллов молекулами ингибитора.
 Изменение морфологии кристаллов до настоящего времени считалось и считается основным признаком ингибирования, а также доказательством адсорбционного механизма действия ингибитора. В наших экспериментах с карбонатом кальция действительно наблюдалось искажение кристаллической решетки кальцита всеми ингибиторами. При этом для более эффективных ингибиторов НТФ и ОЭДФ искажение было более существенным, чем у менее эффективных полимеров. Однако, для гипса (рисунок 2), было впервые обнаружено, что более эффективные ингибиторы выделения гипса из пересыщенного раствора РА и PASP, адсорбируясь на поверхности кристаллов, не изменяют морфологию кристалла, а наименее эффективный реагент PBTC её изменяет.

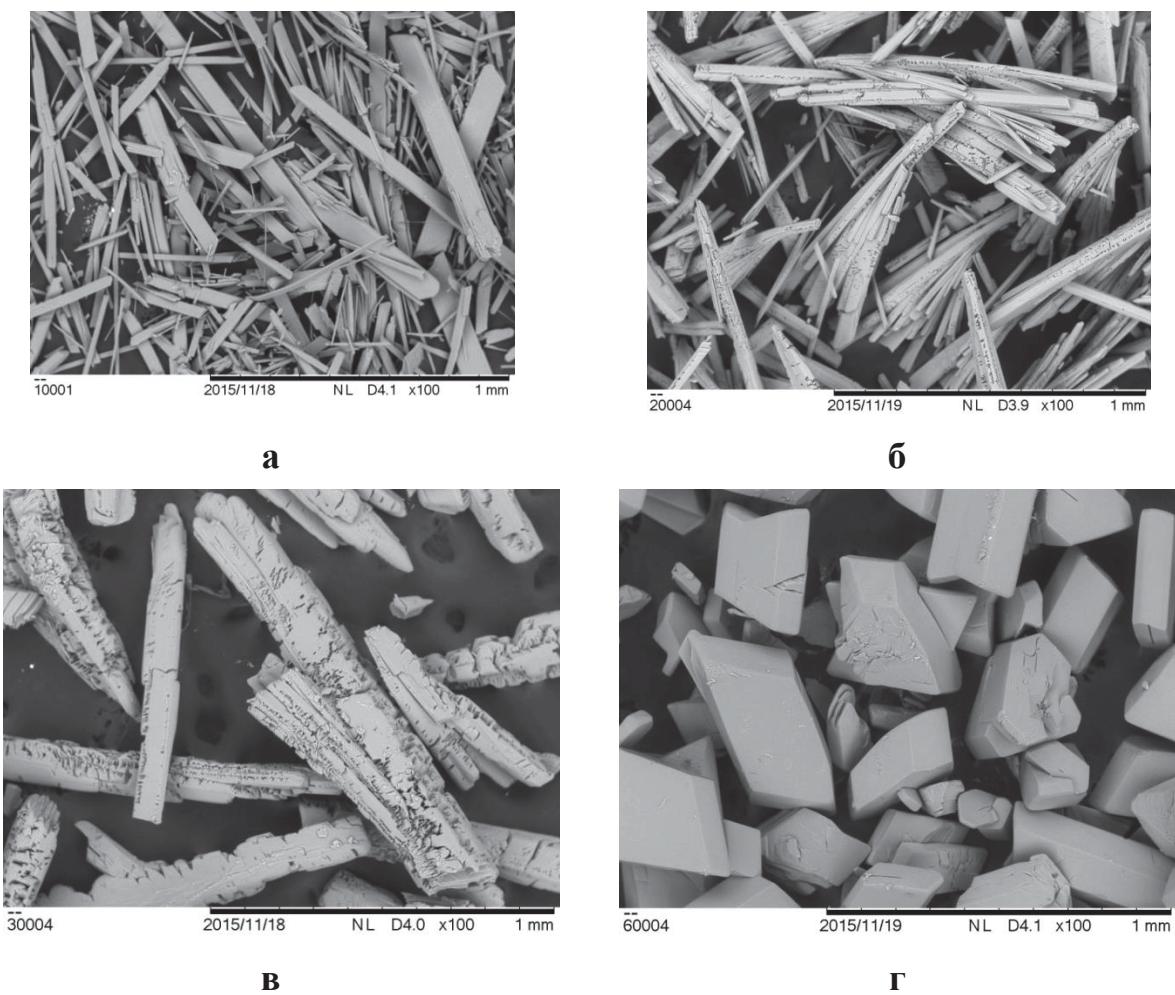


Рисунок 2 – Микрофотографии кристаллов гипса, выделенных в отсутствие ингибитора (а) и в присутствии $0,5 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ РА (б), PASP (в) и PBTC (г); сканирующий электронный микроскоп

Таким образом, наши экспериментальные данные впервые дают основания поставить под сомнение наличие прямой причинно-следственной связи между адсорбцией ингибитора на поверхности кристалла и эффективностью ингибирования. Действительно, сам факт выделения кристаллов уже свидетельствует о том, что ингибитор не справился со своей миссией. По существу данные о кинетике роста деформированных кристаллов характеризуют лишь процесс роста кристаллов. Между тем, когда ингибитор «работает» эффективно, кристаллы не образуются, осадка в пересыщенном растворе не наблюдается, и судить о том, почему это происходит только на основании тех случаев, когда предотвратить образование твердой фазы не удалось, не совсем правомерно. Хотя

полностью исключать вклад в ингибицию блокировки центров роста на стадии нуклеации в гомогенном растворе не следует.

Последнее особенно справедливо, если рассматривать случаи обратноосмотических мембран и выпарных установок, где используется морская или водопроводная вода. В отличие от лабораторной методики NACE, где рассолы готовятся на дистиллированной воде, и при смешении растворов центры кристаллизации в первый момент отсутствуют, то в водопроводной воде такие центры имеются в виде частиц размером порядка 400-500 нм, и имеющих ζ -потенциал около -2 мВ. Именно они могут служить затравками для роста кристаллов карбонатов или сульфатов, меняя всю кинетику формирования осадков.

Версия хелатирования. Все ингибиторы солеотложений образуют водорастворимые комплексные соединения с кальцием. На это указывают модели комплексообразования. Дело в том, что хелатные соединения образуются в строго стехиометрических соотношениях, т.е. на 1 моль кальция требуется 1 моль реагента. В наших экспериментах концентрация кальция составляла 0,038 моль/л, а концентрация, например, ОЭДФ при дозировке 10 мг/л соответствует концентрации ингибитора 0,049 ммоль/л, т.е. в 1000 раз меньше. Таким образом, при высоких степенях пересыщения (Протокол NACE) хелатирование можно не учитывать. При задаваемом протоколом NACE уровне содержания кальция в водной фазе эффект хелатирования можно учитывать только при дозировках порядка 10 г/л, но такие дозы экономически нецелесообразны.

При этом методом математического моделирования равновесий нами было показано, рисунок 3, что в условиях пересыщенных растворов кальцита и гипса параллельно с формированием основного солеотложения образуются нерастворимые фосфонаты кальция. Пока непонятно, как этот побочный процесс влияет на качество ингибиции. Как видно из рисунка 3, если в систему, содержащую 75 ммоль/л ионов (12,9 г/л) кальция ввести 0,008 ммоль НТФ (0,24 мг/л), то при pH 9 практически весь ингибитор будет связан в нерастворимую соль Ca_3HTF (Ca_3L).

Однако, при внесении в эту систему 75 ммоль/л сульфат-аниона (трёхкратное пересыщение по гипсу) практически весь кальций перейдёт в гипс, а НТФ будет высвобождаться в раствор, рисунок 4.

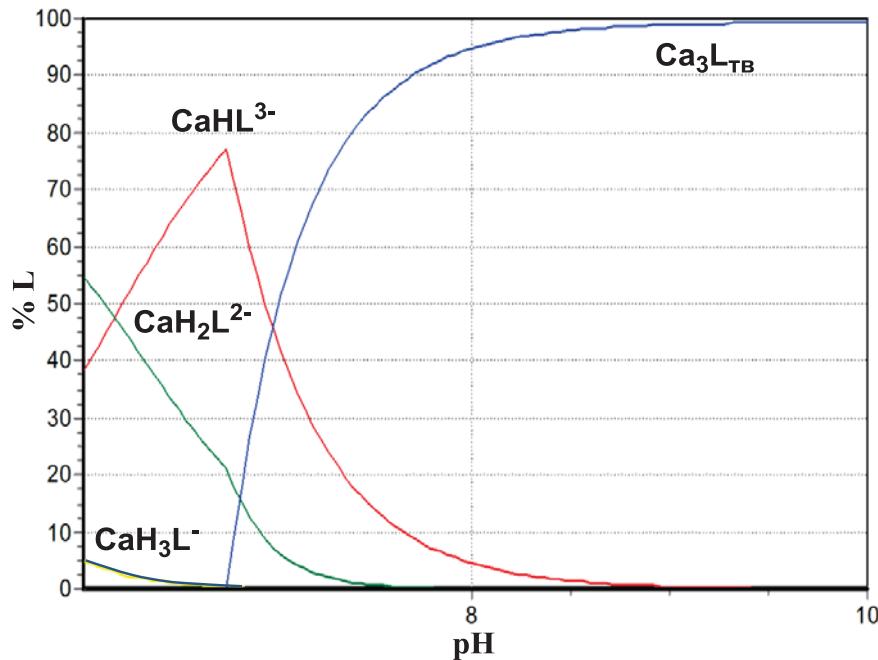


Рисунок 3 – Зависимость распределения равновесных форм НТФ (ATMP, H_6L) в присутствии избытка ионов кальция в воде от рН при 25°C и исходных концентрациях 75 ммоль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0.008 ммоль/л НТФ (программное обеспечение SPECIES, Academic Software)

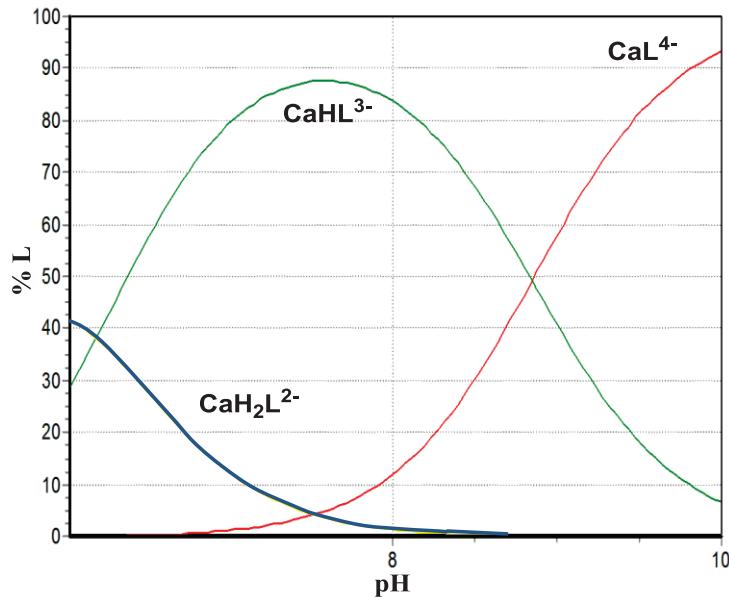


Рисунок 4 – Зависимость распределения равновесных форм НТФ (ATMP, H_6L) в присутствии избытка ионов кальция и сульфата в воде от рН при 25°C и исходных концентрациях 75 ммоль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 75 ммоль/л Na_2SO_4 и 0,008 ммоль/л НТФ

Таким образом, в пересыщенных щелочных растворах гипса при pH 8-9 будет наблюдаться сложное перераспределение ингибитора между нерастворимым фосфонатом Ca_3L , водорастворимым комплексом кальция с НТФ CaL^{4-} в водной фазе, и его сорбированными поверхностью гипса формами. При $\text{pH} < 7$ этих проблем не возникает. Однако, совершенно очевидно, что сорбироваться поверхностью гипса будет не собственно НТФ, а её различные комплексные соединения с кальцием: $[\text{CaL}]^{4-}$; $[\text{CaHL}]^{3-}$; $[\text{CaH}_2\text{L}]^{2-}$ и т.д.

Примечательно, что даже при низком содержании кальция в воде (25 ммоль/л) в отсутствие сульфат-ионов большая часть НТФ будет связана в щелочной области pH в нерастворимый комплекс Ca_3L , рисунок 5.

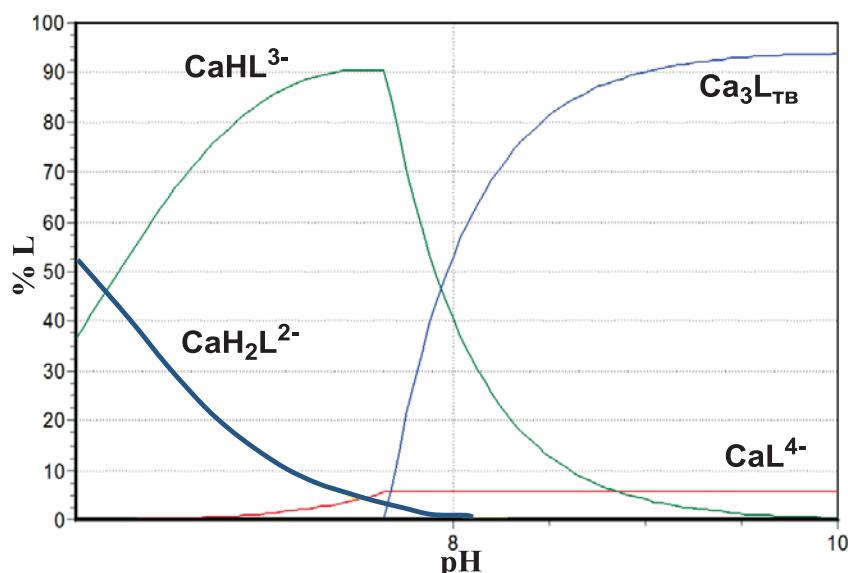


Рисунок 5 – Зависимость распределения равновесных форм НТФ (ATMP, H_6L) в присутствии избытка ионов кальция в воде от pH при 25°C и исходных концентрациях 25 ммоль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,008 ммоль/л НТФ

Версия электростатического отталкивания между коллоидными частицами сульфатов и карбонатов. Эта версия была проверена нами экспериментально методом ДЛС при осаждении гипса по протоколу NACE. Было установлено, что ингибиторы действительно обеспечивают всем частицам малорастворимых солей кальция одноименный отрицательный заряд (таблица 2). Однако оказалось, что абсолютная величина ζ -потенциала частиц во всех случаях настолько мала, что не может

обеспечить стабилизации коллоидных растворов. Тем не менее, частицы гипса и кальцита размером 500-700 нм в присутствии фосфонатов и полимеров длительное время существуют в растворах, не образуя осадков в виде визуально прозрачных растворов. Вместе с тем, такие же частицы в холостых опытах быстро агрегируют и выделяются из пересыщенного раствора в виде объемной твердой фазы.

Таблица 2 – Характеристика частиц сульфата кальция в водной среде при 25°C методом ДЛС в условиях испытаний по протоколу NACE

Ингибитор	Холостой опыт	РВТС	МА-РА			PASP	НТФ	ОЭДФ
Дозировка, $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$	0	0,5	0,5	1,0	2,5	0,5	0,5	0,5
Степень ингибирования, %	0	80*	100	100	100	81	100	40
pH	6,2	6,02	6,39	6,74	7,05	6,3	5,95	5,88
гидродинамичес- кий диаметр, нм:	190-700	560	700	570	530	330	430	530
ζ -потенциал*, мВ:	-2,43	-3,9	-1,54	-5,18	-6,3	-7,0	-0,64	-1,04 (0,15)

* Для дозировки 1,4 $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$

Таким образом, все три наиболее распространенные версии оказались либо полностью несостоятельными, либо лишь частично применимыми к исследованным модельным системам, рекомендуемым NACE для тестирования ингибиторов.

Поиски ответов на эти вопросы были продолжены уже в рамках отдельного гранта РФФИ, посвященного исключительно механизмам ингибирования и стартовавшего в 2017 году. Было высказано предположение, что в присутствии ингибитора количество микрозародышей фазы кальцита в водной среде существенно понижается, т.е. ингибиторы способны предотвращать зародышеобразование. При этом скорость роста зародышей они не снижают, так как во всех растворах размеры первичных образований твёрдой фазы были одинаковыми. В качестве модельной системы использовали пересыщенные растворы гипса. В отличие от протокола NACE рассолы сульфата натрия и хлорида кальция

смешивали и исследовали при комнатной температуре (25°C). При этом создавалось троекратное пересыщение по гипсу – 12,9 г/л (0,075 моль/л).

Для экспериментальной проверки этой гипотезы была предложена и разработана совершенно новая методика применения метода ДЛС. Было предложено применить для количественной оценки внутренние эталоны интенсивности светорассеяния. Идея заключалась в том, чтобы вводить в исследуемую систему нанодисперсию инертного компонента. При этом существует риск, что вводимые наночастицы будут агрегировать с формирующимиися зародышами кристаллов гипса или кальцита, давая искаженную картину происходящего. Было очевидно, что эталонная нанодисперсия должна иметь одинаковый с гипсом и кальцитом отрицательный дзета-потенциал. После полугода поисков такая дисперсия была найдена – коммерческий продукт Ludox TM-40 фирмы Sigma-Aldrich, представляющий собой 45,6% водный раствор золя диоксида кремния со средним размером частиц 40 нм, дзета-потенциалом – -21 mV , и имеющий pH 9.

На первом этапе интенсивность рассеяния сравнивалась с таковой для модельных смесей водных растворов полистирена, применяемого фирмой Malvern в качестве эталона измерения дзета-потенциала. Раствор полимера имел дзета-потенциал – -42 mV , средний размер частиц 300-400 нм, при концентрации основного вещества 0,2 мг/л. Были исследованы смеси с различным массовым соотношением TM-40/полимер, рисунок 6. Получилось хорошо выраженное бимодальное распределение частиц. Также было установлено, что соотношение интенсивностей в течение суток не меняется, рисунок 7. Не появляются и новые фракции. Таким образом, было показано, что агрегации в системе не происходит и продемонстрирована возможность применения такого подхода к другим системам.

Оказалось, что соотношение интенсивностей рассеяния частиц TM-40 и полимера для концентраций TM-40 от 45 мг/л до 450 мг/л прямо пропорционально содержанию TM-40 в исследуемом образце, рисунок 8. Однако, при большем содержании метки наблюдалось отклонение от прямолинейности. Следует отметить, что подобная оценка относительного содержания золей методом ДЛС выполнена впервые в мировой практике.

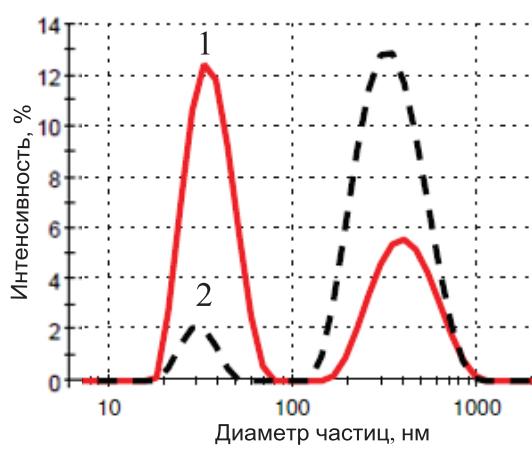


Рисунок 6 – Гистограммы распределения значений гидродинамического диаметра частиц по интенсивности при массовом соотношении ТМ-40/полистирен: 25 (1) и 2.5 (2)

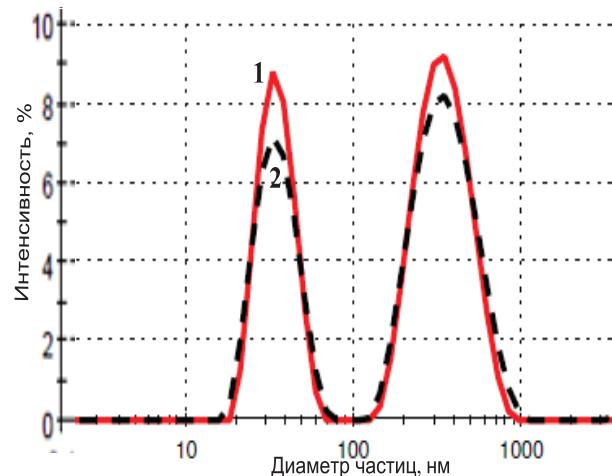


Рисунок 7 – Гистограммы распределения значений гидродинамического диаметра частиц по интенсивности при массовом соотношении ТМ-40/полистирен 16 через 10 минут после смешения (1) и через сутки (2)

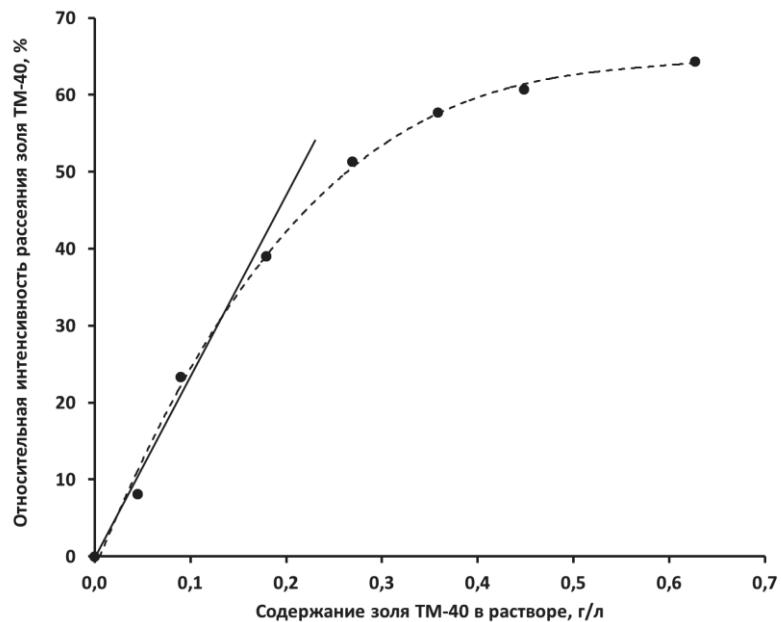


Рисунок 8 – Зависимость относительной интенсивности светорассеяния золя TM-40 от его количества в анализируемом образце относительно содержания полистирена (линейная аппроксимация $Y=203X$, $R^2=0,97$. Апроксимация экспериментальных данных описывается полиномом 3-й степени ($y = 274,3x^3 - 494,75x^2 + 307,27x - 1,6344$))

Для дальнейших исследований была выбрана средняя концентрация ТМ-40 – 89,5 мг/л. Далее готовили сульфатный и кальциевый рассолы при pH 9, сливанием которых в объемном соотношении 1:1 получали пересыщенный раствор гипса со степенью пересыщения 3. Ингибитор НТФ вводили в концентрации 2,4 мг/л (0,008 ммоль/л) Предварительно были исследованы растворы, получаемые смешением НТФ (0,008 ммоль/л) и кальциевого рассола (75 ммоль/л). В соответствии с термодинамикой, рисунок 3, наблюдалось быстрое формирование фазы фосфоната кальция Ca_3L , рисунок 9.

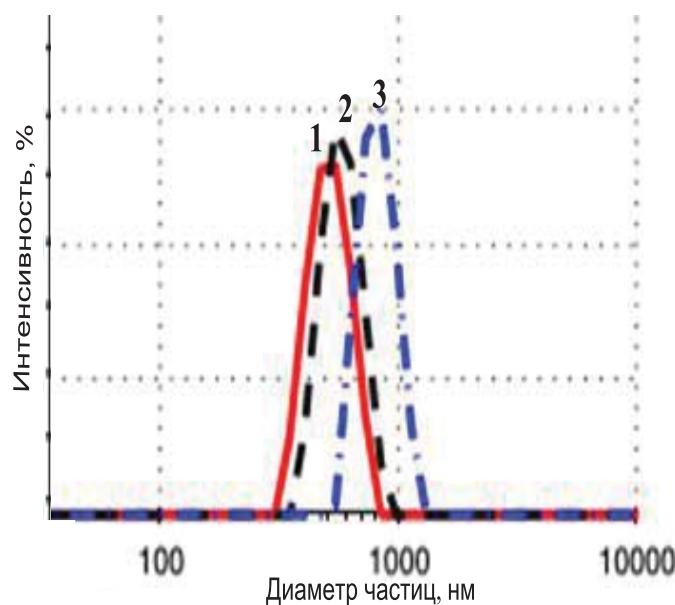


Рисунок 9 – Гистограммы распределения значений гидродинамического диаметра частиц в системе кальциевый рассол – НТФ через 2 (1), 5 (2) и 10 (3) минут после внесения НТФ в рассол

Таким образом, при pH 9 при контакте с избытком кальция НТФ (H_6L) быстро переходит в нерастворимую форму Ca_3L , образующую частицы размером порядка 1000 нм, имеющие дзета-потенциал примерно $+7 \pm 1$ мВ. Таким образом, на поверхности частиц нитрилотриметиленфосфаната кальция адсорбируются свободные ионы кальция, обеспечивая им положительный электростатический заряд. При этом раствор остается визуально совершенно прозрачным. Твердая фаза из раствора не выделяется ни через сутки, ни через неделю, несмотря на то, что величина

дзета-потенциала невелика, и он не способен обеспечить стабильность данной дисперсной системы.

При смешении кальциевого и сульфатного рассолов в отсутствие НТФ (холостой опыт) твёрдая фаза довольно долго не образуется. Примерно через час методом ДЛС можно наблюдать образование крупных частиц размером 500-600 нм. Затем появляется небольшая фракция с размером частиц порядка 5000 нм. Раствор остается при этом визуально прозрачным. Однако, по истечении трёх часов из раствора начинают выделяться кристаллы гипса. В находящейся с ними в равновесии водной фазе наблюдаются те же частицы с размерами 500-600 нм и порядка 5000 нм.

В присутствии НТФ наблюдается аналогичная картина. Примерно через час после смешения в водной фазе наблюдаются те же частицы гипса размером 500-600 нм. Однако, как показало введение меток ТМ40, содержание этих частиц на порядок ниже, чем в холостом опыте, рисунок 10.

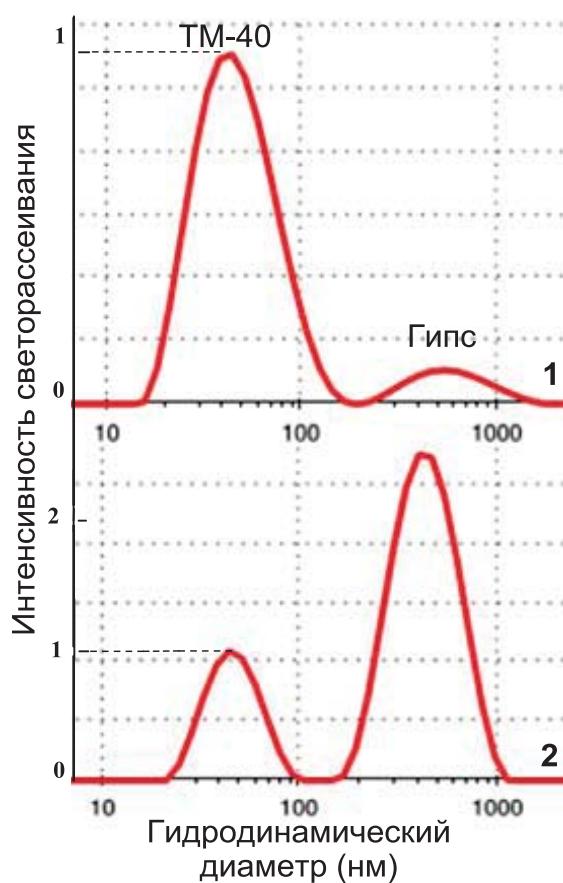
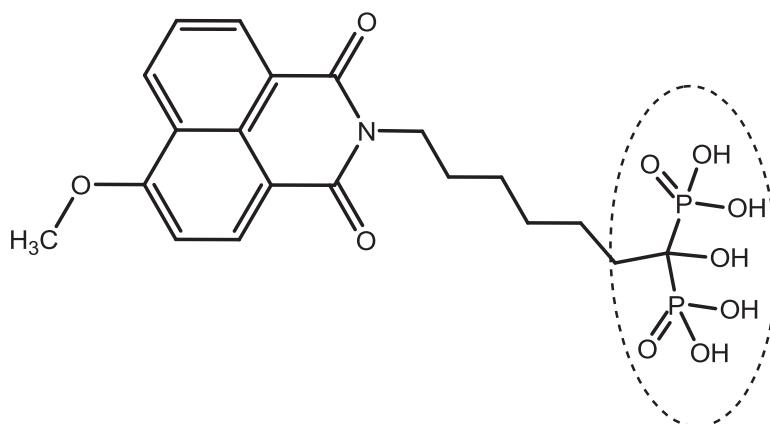


Рисунок 10 – Гистограммы распределения значений гидродинамического диаметра частиц в системах гипс-вода-НТФ (1) и гипс-вода (2) через 2 часа после смешения рассолов

Таким образом, впервые в мировой практике было показано, что в присутствии ингибитора количество микрозародышей фазы гипса в водной среде существенно понижается, т.е. ингибиторы способны предотвращать зародышеобразование. При этом скорость роста зародышей они не снижают, так как во всех растворах размеры первичных образований твёрдой фазы были одинаковыми.

Примечательно, что при одинаковых размерах частиц гипса, в присутствии НТФ коллоидный раствор остается стабильным в течение нескольких суток, тогда как без ингибитора выделение кристаллов сульфата кальция начинается уже через три часа после смешения растворов.

Для более углубленного изучения механизмов ингибирования нами была модифицирована молекула ингибитора ОЭДФ путём введения в его молекулу флюоресцентной метки – 1,8-нафталимида (ОЭДФ-ФЛ).



ОЭДФ-ФЛ

По своей ингибирующей способности ОЭДФ-ФЛ оказался таким же, как и ОЭДФ. Это было проверено тестированием по протоколу NACE в отношении сульфатных отложений. В присутствии ОЭДФ-ФЛ были выделены и рассмотрены на флюоресцентном микроскопе кристаллы гипса, рисунок 11.

Как видно из рисунка, формирование кристаллов идёт в несколько этапов. Первоначально в пересыщенном растворе образуются микрозародыши кристаллов гипса с большим содержанием адсорбированных на поверхности молекул ингибитора. Эти зародыши агрегируют, образуя светящийся стержень. Далее на него наращивается основная масса гипса, не содержащая ингибитор.

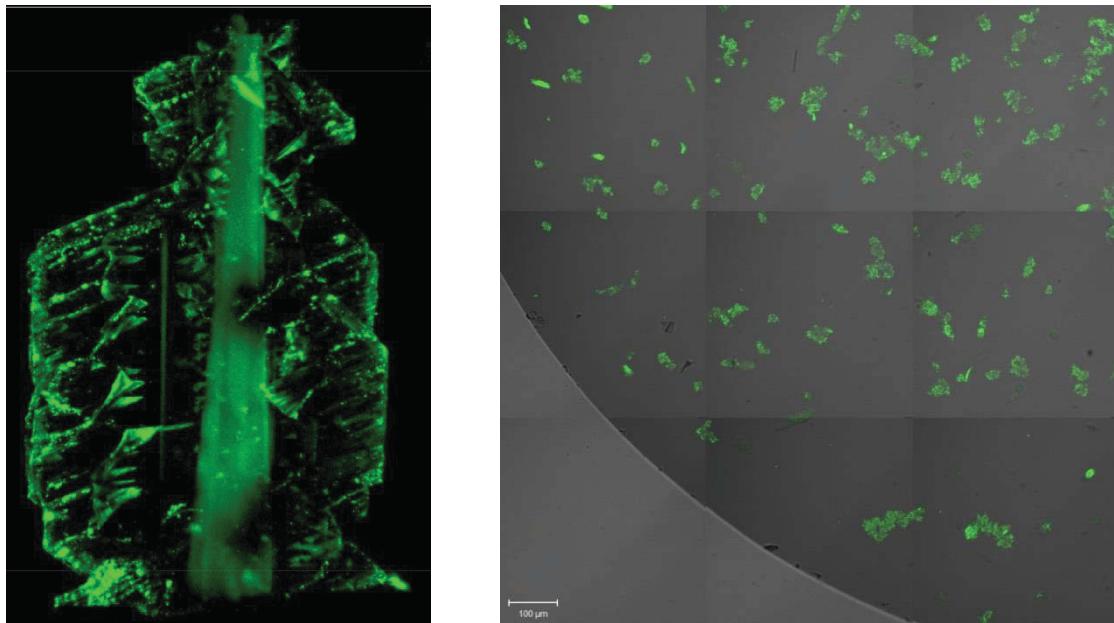


Рисунок 11 – Микрофлуоресцентная фотографии кристаллов гипса, выделенных в присутствии ОЭДФ-ФЛ (laser scanning microscope LSM-710 Carl Zeiss; rezhime – lambda mode with excitation 458 nm)

Однако, затем на рёбрах и вершинах крупного кристалла из раствора адсорбируются остатки ингибитора. При этом на плоских поверхностях ингибитор практически отсутствует. Возможно, что наличие нескольких этапов связано с операциями протокола NACE: смешение насыщенных растворов при комнатной температуре, нагрев рабочего раствора до 70°C и выдерживание его при этой температуре в течение суток, охлаждение раствора. В ближайшее время эти эксперименты будут продолжены.

Наконец, нами были начаты систематические исследования методик лабораторного скрининга ингибиторов. Дело в том, что в России универсальные общепризнанные методики в настоящее время отсутствуют. За рубежом методика NACE также не стала общепринятой. Нами было проведено сопоставление результатов скрининга серии ингибиторов по методике NACE и в условиях испарительной установки. Согласно протоколу NACE была получена следующая последовательность относительной эффективности в отношении сульфатных отложений: НТФ (ATMP) ~ ОЭДФ (HEDP) > PESA (400-1,500 Da) ~ PASP (1,000-5,000 Da) > PAAS (3,000-5,000 Da) ~ МА-АА. Однако, в условиях испарительной установки для сульфатных рассолов наилучшие показатели

продемонстрировали совсем другие реагенты. Согласно показателю периода индукции τ_{ind} : PESA~MAAA>PASP>PAAS>HEDP~ATMP, а согласно периоду полувыделения $\tau_{1/2}$: PESA>MAAA>PAAS~HEDP>ATMP~PASP. Эти результаты ставят проблему выработки адекватных методов скрининга ингибиторов для конкретных приложений (водооборотные системы, теплоснабжение, обратный осмос, испарительные установки).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-08-00061.

Список литературы

1. Попов К.И., Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я., Комбарова С.П., Ларченко В.Е. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор). ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА, 2016. № 2. С. 46–53.
2. K. Popov, A. Boglovskiy, A. Gorbunov, O. Guseva, V. Larchenko, and G. Rudakova. A Comparative Study of Phosphonate and Phosphorus-Free Antiscalant Efficiency by Static and Dynamic Methods. Do we have Reliable Tools for an Adequate Reagent Selection? Recent Adv. Petrochem. Sci. 2017; 1(2): 555557.
3. A. Pervov, A. Andrianov, G. Rudakova, K. Popov A comparative study of some novel "green" and traditional antiscalants efficiency for the reverse osmotic Black Sea water desalination. Desalination and Water Treatment, 2017, vol. 73, 11-21.
4. K. Popov, G. Rudakova, V. Larchenko, M. Tusheva, E. Afanas'eva, S. Kombarova, N. Kovaleva. A comparative performance ranking of some phosphonates and environmentally friendly polymers on CaCO_3 scaling inhibition by NACE protocol. Desalination and Water Treatment, 2017, vol. 69, 163–172.
5. K. Popov, M. Oshchepkov, S. Kamagurov, S. Tkachenko, Ju. Dikareva, G. Rudakova. Synthesis and properties of novel fluorescent - tagged polyacrylate - based scale inhibitors. Journal of Applied Polymer Science, 2017, vol. 134, iss 26, DOI:10.1002/app.45017/.

6. Popov K., Rudakova G., Larchenko V., Tusheva M., Kamagurov S., Dikareva J., Kovaleva N.A Comparative Performance Evaluation of Some Novel «Green» and Traditional Antiscalants in Calcium Sulfate Scaling. Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 2016, Article ID 7635329, 10 p.

Изучение новых «зеленых» ингибиторов

Андрianов А.П., к.т.н., Первов А.Г., д.т.н.

НИУ МГСУ, кафедра водоснабжения, Москва, Россия

E-mail: ale-pervov@yandex.ru

Во многих странах сбросы фосфорсодержащих сточных вод в поверхностные водоисточники регламентируются специальными нормативами, при этом требования по допустимому содержанию в стоках фосфатов постоянно ужесточаются. Сбросы в водные источники концентратов многочисленных установок обратного осмоса, содержащих полимерные ингибирующие вещества, составляют серьезную экологическую проблему. Необходимость охраны окружающей среды и водных ресурсов делает актуальными разработку и производство «зеленых» ингибиторов, которые не содержат фосфора и подверженных биоразложению в водоемах. Новые разработки направлены на то, чтобы найти эффективную замену традиционно применяемым в водоподготовке ингибиторам на основе органофосфатов и плохо разлагаемых полиакрилатов. Для промышленного применения новых разработанных образцов ингибиторов требуется не только их высокая эффективность, но и сравнительно низкая стоимость. Это требует проведения всесторонних сравнительных испытаний новых образцов ингибиторов с традиционно применяемыми реагентами, а также разработки специальной экспериментальной методики.

Авторами были проведены серии экспериментов по сравнению эффективности новых экспериментальных образцов – редкосшитого полимера и сшивающих агентов на основе аллиловых эфиров и других соединений (РПАК); фосфорсодержащих соединений на основе метакриловой кислоты (ФПА); сополимера малеинового ангидрида и метакриловой кислоты (МААК) – с традиционно применяемыми ингибиторами на основе оксиэтилиденифосфоновой кислоты (ОЭДФ), нитрилотрифосфоновой кислоты (НТФ) и промышленного ингибитора с торговой маркой «Аминат-К», представляющего собой смесь натриевых солей фосфоновых кислот.

В процессе работы обратноосмотических установок в концентрате постоянно увеличиваются концентрации кальций-ионов и бикарбонат-ионов, а также значения pH, что ведет к пересыщению раствора по карбонату кальция. Это является движущей силой процесса образования и роста карбоната кальция в каналах мембранных аппаратов. В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения кинетики образования и роста кристаллического осадка карбоната кальция в присутствии ингибиторов и без них, а также в зависимости от состава обрабатываемой воды и величины выхода фильтрата. Представлена схема экспериментального стенда и описаны методики проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных. Эксперименты проводились с использованием воды из московского водопровода и артезианской воды. Для создания движущей силы процесса кристаллизации экспериментальная установка работала в режиме концентрирования, при котором фильтрат мембранного аппарата постоянно отводился с установки, а концентрат возвращался в бак исходной воды. Полученные экспериментально данные позволяют определять значения скоростей роста осадка в аппаратах в присутствии различных ингибиторов и сравнивать эффективность различных образцов.

Представлены уравнения, позволяющие определять скорости образования осадков карбоната кальция в мембранных аппаратах в присутствии ингибитора МААК в зависимости от химического состава обрабатываемой воды и величины выхода фильтрата, а также рекомендовать время работы установок до проведения химических промывок.

Работа была поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, идентификационный номер проекта RFMEFI58214X0007, проект № 14.582.21.0007.



Исследование новых типов реагентов в качестве антискалантов на опытной установке обратного осмоса

Сухов Г.Д., Рудакова Г.Я.

ООО «НПФ Траверс», Москва, Россия

E-mail: Suhov@travers.su

Сброс в поверхностные водоемы концентратов обратноосмотических установок, содержащих антискаланты на основе фосфорсодержащих соединений, создает серьезную экологическую проблему, связанную с эвтрофикацией водоемов. Поэтому при разработке составов антискалантов нового поколения основное внимание наших специалистов было обращено на создание ингибиторов, не содержащих (или с пониженным содержанием) соединений фосфора, а также способных к биоразложению в природной среде.

В настоящем сообщении представлены результаты исследований по определению эффективности новых составов антискалантов, разработанных специалистами ООО «НПФ «Траверс» и наработанных на пилотной установке промышленной площадки АО «Экос-1».

Работа проводилась с максимальной приближенностью к условиям будущей эксплуатации реагентов.

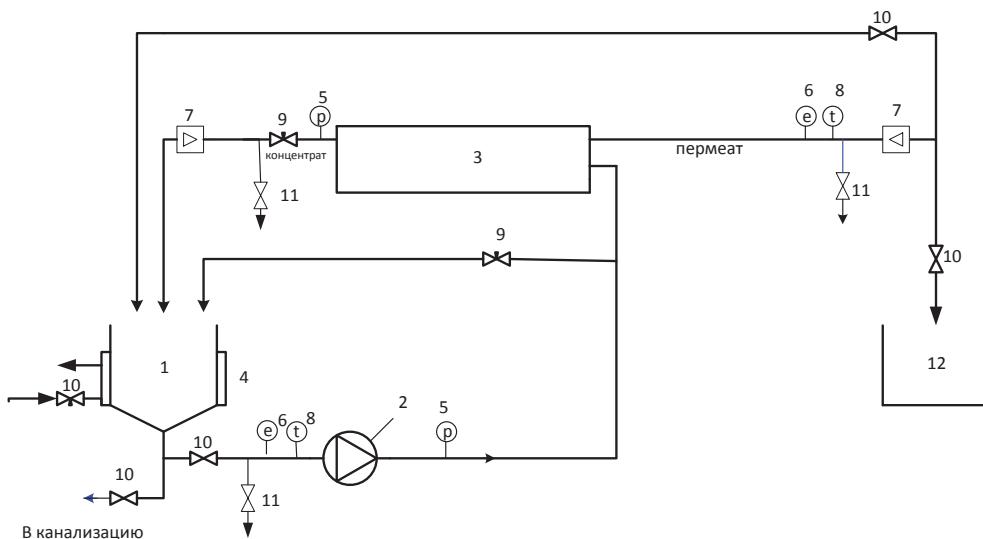
Испытание образцов проводилось на опытной установке обратного осмоса, смонтированной в помещении лаборатории ПАО «Малотоннажная химия». Схема установки представлена на рисунке 1.

Первоначально исходная вода концентрировалась на мембранным элементе в 4 раза, при этом пермеат сливался в мерную емкость 12.

Далее работа установки велась в циркуляционном режиме: концентрат и пермеат сбрасывались в бак исходной воды. Время проведения работ в замкнутом цикле 3 часа.

Общее солесодержание и температура циркулирующего раствора контролировались с помощью блока контроля СЛ7-04-100Т; pH – с помощью лабораторного pH-метра pH-150 МИ. Величину общей щелочности определяли титриметрическим методом по ГОСТ 31957-2012; величину общей жесткости – комплексонометрическим методом по ГОСТ

31954-2012; содержание ионов кальция – комплексонометрическим методом по РД 52.24.403-2007.



1 – бак исходного раствора 30 л; 2 – насос высокого давления; 3 – рулонный обратноосмотический элемент TW30-2521в корпусе из стеклопластика; 4 – теплообменник; 5 – манометр; 6 – датчик электропроводности, блок контроля СЛ7-04-100Т, ОКБ Солис; 7 – ротаметр; 8 – датчик температуры; 9 – регулирующий вентиль; 10 – шаровый кран; 11 – пробоотборник; 12 – емкость для отбора пермеата

Рисунок 1 – Схема опытной установки обратного осмоса

Массовые доли элементов также определялись спектрометрическим методом атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) на оптическом эмиссионном спектрометре серии iCAP 6000(модель iCAP 6300 Duo).

Испытания тестовых образцов проводились при рабочем давлении $20,0 \pm 0,2$ бар, температуре – $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Производительность мембранных элементов по пермеату составляла, в зависимости от температуры обрабатываемой воды и других условий, от 40 до 60 л/ч.

Рабочее состояние мембранных элементов поддерживалось с помощью периодической химической мойки водными растворами реагентов АминатTM ДМ-56 и АминатTM ДМ-50 при температуре 30-35°C. В результате, селективность мембранных элементов между экспериментами держалась 99% по умягченной водопроводной воде. Объем исходной воды – 30 л. Расход концентрата составлял 480 ± 10 л/ч.

Экспериментальные испытания вновь синтезированных ингибиторов проводились на образцах следующего химического состава: полиакрилат (ПА); биоразлагаемый сополимер акриловой и малеиновой кислот (ПА-МК); сополимер акриловой и аллилсульфоновой кислот с разным содержанием сульфогрупп (ПАС), а также на композициях, созданных на их основе. Концентрация антискаланта в исходной воде составляла 5 мг/л. Для сравнения проводились работы без антискаланта (б/а) и на широко применяемом для обратноосмотических установок реагенте Аминат™ К на основе солей смеси фосфоновых кислот.

Испытания тестовых образцов проводились на растворе, приготовленном на водопроводной воде с добавкой хлорида кальция и бикарбоната натрия.

Состав исходной воды для испытаний:

- общее солесодержание – 550-650 мг/л;
- общая жесткость – 5,3-6,5 мг-экв/л;
- кальций – 4,2-5,9 мг-экв/л;
- общая щелочность – 6,6-7,5 мг-экв/л;
- сульфаты – 21-36 мг/л;
- pH – 7,6-8,2.

Эффективность испытуемого антискаланта определялась по стабильности раствора в течение эксперимента, так как стабильность раствора, проходящего через мембранные модули, напрямую влияет на долгосрочность их работы.

Стабильность раствора определялась по изменению в растворе содержания кальция в каждый момент времени после концентрирования и вычислялась по формуле:

$$S_t = (C_t / C_{\text{исх}} \cdot K) \cdot 100 \% \quad (1)$$

где S_t – стабильность раствора по Са;

C_t – концентрация Са в определенный момент времени после концентрирования;

$C_{\text{исх}}$ – концентрация Са в исходной воде;

K – степень концентрирования, (в опытах $K=4$, степень извлечения пермеата 75%).

Полученные результаты представлены на рисунках 2 и 3.

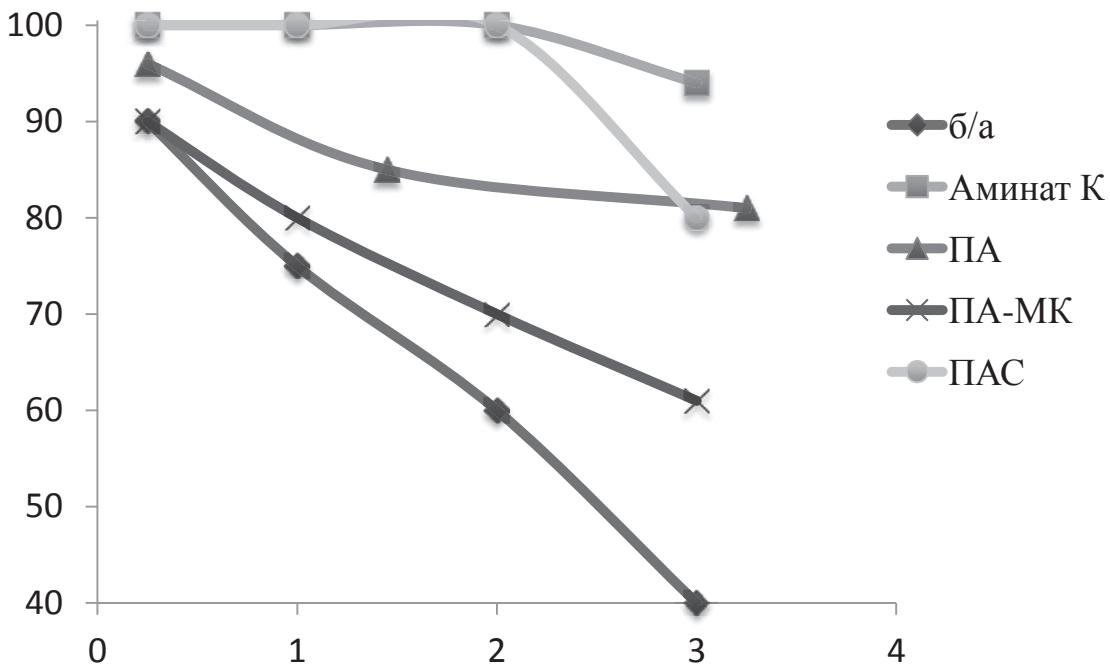


Рисунок 2 – Стабильность раствора по кальцию (%) во времени с использованием различных антискалантов

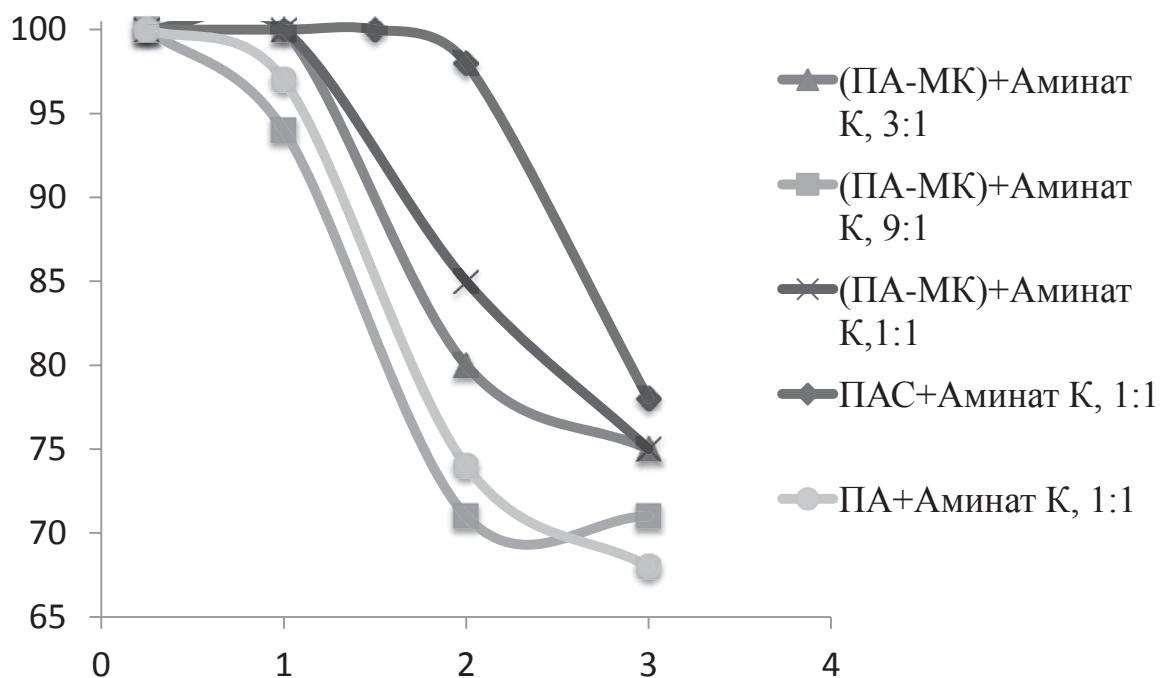


Рисунок 3 – Стабильность растворов покальцио (%) во времени с использованием различных смесевых композиций антискалантов с суммарной дозой 5 мг/л

Из графика, представленного на рисунке 2, видно, что самой высокой стабилизирующей способностью обладает антискалант Аминат™К. Обработанные этим антискалантом растворы стабильны более двух часов.

По эффективности к антискаланту Аминат™ К приближается сополимер акриловой и аллилсульфоновой кислот (образец 3), у которого период индукции также составляет 2 часа. Неплохие результаты показывает и вода с полиакрилатом (образец 1).

К сожалению, применение биоразлагаемого образца сополимера акриловой и малеиновой кислот не дало желаемого результата.

Большой интерес представляют смесевые композиции антискалантов, так как введение полимеров в состав антискаланта, содержащего фосфонаты, позволяет снижать дозы фосфорорганических веществ.

Из графиков рисунка 3 видно, что композиции в весовом соотношении Полимер : Аминат К 1:1, 3:1 обладают достаточно длительным индукционным периодом (1 час).

Оценка эффективности испытуемых антискалантов определялась сравнением количества осадка карбоната кальция, образовавшегося в аппарате, с применением антискаланта и без него.

Расчет количества осадка в аппарате, образующегося в каждый момент времени, производился по формуле:

$$M_{Ca^{2+}} = V_{ исх } \cdot C_{ Ca^{2+} }^{ исх } - (V_{\pi}^t \cdot C_{\pi Ca^{2+}}^t + V_{\phi}^t \cdot C_{\phi Ca^{2+}}^t) \quad (2)$$

где

$M_{Ca^{2+}}$ – количество накопленных в данный момент ионов кальция в осадке, мг-ЭКВ; $V_{ исх }$ – исходный объем раствора в начале эксперимента, л;

$C_{ Ca^{2+} }^{ исх }$ – концентрация Ca^{2+} в исходной воде (в начальный момент времени), мг-ЭКВ/л;

V_{π}^t , V_{ϕ}^t – соответственно объемы циркулирующего раствора и фильтрата в момент времени t ;

$C_{\pi Ca^{2+}}^t$, $C_{\phi Ca^{2+}}^t$ – соответственно концентрации Ca^{2+} в циркулирующем растворе и общем фильтрате в момент времени t , мг-ЭКВ/л.

Эффективность ингибиования рассчитывалась по формуле:

$$\vartheta_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3}^{\text{безинг}} - M_{\text{CaCO}_3}^{\text{с инг}}}{M_{\text{CaCO}_3}^{\text{безинг}}} \cdot 100, \% \quad (3)$$

где $M_{\text{CaCO}_3}^{\text{безинг}}$, $M_{\text{CaCO}_3}^{\text{с инг}}$ – соответственно масса накопленного на мемbrane осадка CaCO_3 без и с ингибитором.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Степень ингибирования различных образцов антискалантов в течение 1 часа по окончании концентрирования

Образцы антискалантов на основе полимеров	Инг., %	Образцы смесевых композиций	Инг., %
ПАС (15% сульфогрупп)	100	ПАС(15% сульфогрупп) +Аминат К, 1:1	100
ПА	93	(ПА-МК) +Аминат К, 1:1	100
ПАС (5% сульфогрупп)	79	(ПА-МК) +Аминат К, 3:1	100
ПА-МК	30	(ПА-МК) +Аминат К, 9:1	90

Выходы

Таким образом, изучение ингибирующей способности промышленных образцов новых не содержащих фосфора антискалантов показало высокую эффективность некоторых образцов для ингибирования процесса осадкообразования малорастворимых солей кальция.

Применение смесевых композиций позволит создать новые антискаланты, обладающие большей степенью экологичности при сохранении высоких ингибирующих свойств.



Экспресс-методика оценки эффективности антискалантов для УОО

Пудова Н.Е., Какуркин Н.П., Малащенко А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Москва, Россия

E-mail: npk@muctr.ru

В настоящее время решением проблемы осадкообразования малорастворимых соединений на поверхности обратноосмотических мембран является использование ингибиторов осадкообразования (антискалантов) [1-2].

На сегодняшний день распространены два основных подхода к определению эффективности антискалантов. Один из них предполагает получение данных при эксплуатации стендовых или промышленных мембранных установок в заданном режиме со снятием зависимости снижения проницаемости мембраны во времени [3]. К достоинствам этой методики можно отнести моделирование реального мембранных процесса очистки воды и возможность отработки стадии регенерации мембраны. Однако время, за которое можно получить информацию о работе антискаланта при такой постановке эксперимента, может составлять до 2-х месяцев [4]. Поэтому разработка экспрессной методики, позволяющей оценивать эффективность антискаланта и определять его дозу, необходимую для уменьшения образования отложений, является актуальной.

Нами разрабатывается подобная методика, позволяющая экспрессно оценивать эффективность ингибитора, сравнивать различные антискаланты между собой и выбирать их необходимую дозу для уменьшения количества осадка [5-6]. Контроль процесса образования осадка или его отсутствия осуществляется микроскопически с выводом изображения на экран компьютера и последующей обработкой результатов съёмки с получением данных по количеству осадка.

Исследуемая система должна моделировать состав осадка, выделяющегося на реальном объекте. С этой целью создаются пересыщенные по соответствующим соединениям растворы, и оценивается

возможность подавления процесса их осаждения использованием антискалантов и варьированием концентраций последних. Процесс осадкообразования контролируется визуально-микроскопическим методом с помощью микроскопа Levenhuk 40L с цифровой камерой C130, подключенной к компьютеру.

Методика позволяет наблюдать за выпадением осадка и его изменением во времени в режиме непрерывной съемки или выполняя отдельные снимки, в т.ч. фиксировать время начала выпадения осадка (время индукционного периода). Длительность наблюдения за образованием и поведением осадка – 10 минут; фотографии объекта исследования нами выполнялись на 1, 3, 5, 10 минутах опыта, хотя для определения эффективности антискалантов достаточно 1 минуты, т.к. процесс образования осадка протекает практически мгновенно, а время прохождения воды через мембранный систему редко превышает указанное время.

Интенсивность осадкообразования определялась переводом фотографий графическим редактором в черно-белую палитру и нахождением программой APFill Ink Coverage Meter процента (%) заполнения фотографии цветом (далее – показатель m) [5-6].

Методика была успешно отработана на таких малорастворимых соединениях, как карбонат кальция и сульфат бария. В таблице 1 представлены условия получения осадков и контроля процесса.

Таблица 1 – Условия получения осадков и контроля процесса

№	параметры	значение	
1	состав осадка	карбонат кальция	сульфат бария
2	концентрация, ммоль/л	0,33	0,375
3	исходные растворы для получения системы	хлорид кальция, карбонат натрия	Хлорид бария, сульфат калия
4	pH раствора	10,3	6,25
5	перемешивание, сек		30
6	степень увеличения микроскопа с камерой		100

В качестве исследуемых антискалантов использованы отечественные и зарубежные ингибиторы осадкообразования на основе фосфонатов, ОЭДФ, НТФ, применяемые в практике водоподготовки. Основные характеристики использованных ингибиторов представлены в таблице 2. Их эффективность оценивалась по количеству выпавшего осадка. В опытах с антискалантом необходимая концентрация ингибитора достигалась путем введения его в раствор хлорида кальция (в случае осаждения карбоната кальция), либо в раствор хлорида бария для опытов с BaSO_4 . Концентрация антискаланта составляла 4 мг/л, продолжительность опытов и условия съёмки были такими же, как и в опытах без антискалантов.

Таблица 2 – Основные характеристики ингибиторов

Обозначение	Состав	Плотность, при 20°C, г/мл
A	Водный раствор натриевой соли аминотриметиленфосфоновой кислоты	1,32-1,34
B	Смесь фосфоната – РВТСА и частично гидролизованного малеинового ангидрида	1,33
C	Фосфороганические в-ва (не менее 57,1%), минеральные в-ва (1,3%), железо (0,004%), карбоксилсодержащие органические в-ва (2,2%)	1,45
D	Водный раствор натриевых солей нитрилотриметилфосфоновой кислоты, дисперсанта-сополимера полиакрилата, биоцида (тарного консерванта) и буфера (pH)	1,3-1,34
F	Водный раствор натриевых солей нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислоты с добавлением синергетической смеси сополимеров поликарбоксилатов с добавлением биоцида (тарного консерванта)	1,19

Результаты по эффективности ингибиторов даны на рисунках 1 и 2. Из зависимости, представленной на рисунке 1, следует, что в выбранных условиях ингибиторы А, В, С полностью подавляют осаждение карбоната

кальция. Антискаланты F и D предотвращают образование осадка карбоната кальция не полностью, однако значительно снижают его количество, что указывает на их относительную эффективность, т.к. в реальных обратноосмотических процессах содержание CaCO_3 значительно ниже, чем в наших экспериментах.

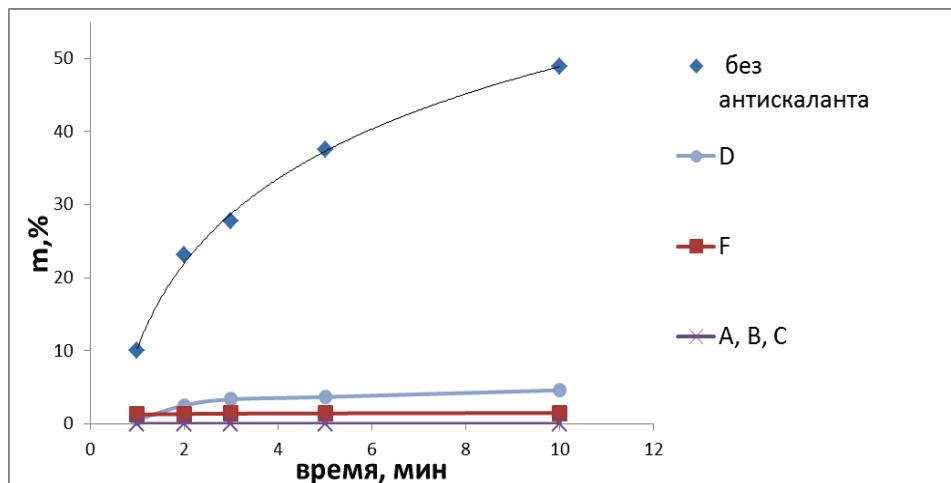


Рисунок 1 – Зависимость количества осадка карбоната кальция от времени

Результаты аналогичных исследований по предотвращению осаждения сульфата бария представлены на рисунке 2, концентрация антискаланта также составляла 4 мг/л. Отметим, что ингибиторы A, C, D, F полностью предотвратили осаждение BaSO_4 . Однако ингибитор B, который являлся одним из самых эффективных относительно предотвращения осаждения карбоната кальция, показал наихудшие результаты.

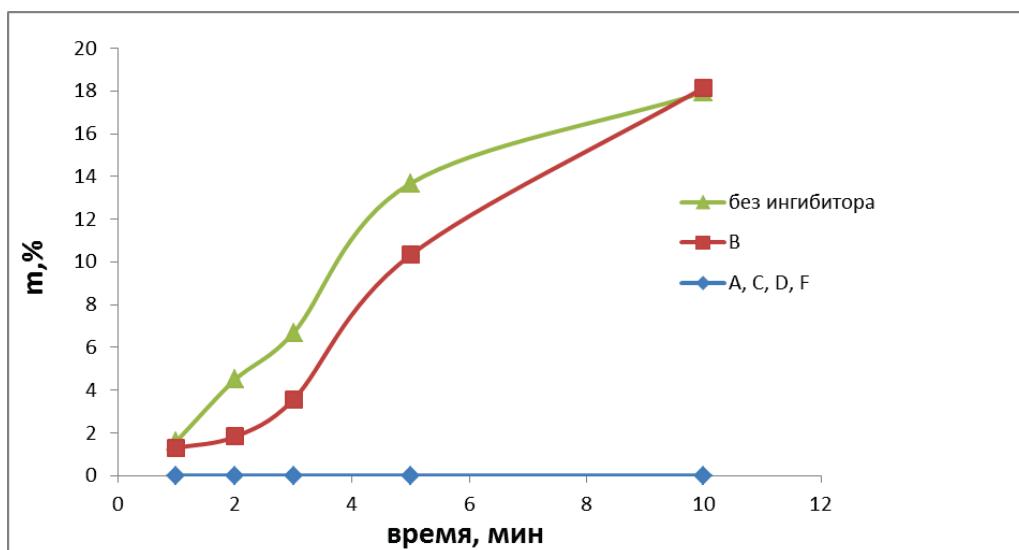


Рисунок 2 – Зависимость количества осадка сульфата бария от времени

Дополнительные исследования были проведены с использованием лазерного анализатора размера частиц Nanotrac Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Были изучены системы карбоната кальция с концентрацией 3,3 ммоль/л и аналогичный раствор с антискалантом А при концентрации последнего 4 мг/л. Опыты с раствором карбоната кальция без антискаланта показали широкий разброс данных по распределению частиц по размеру (от 100 до 1000 нм) (рисунок 3).

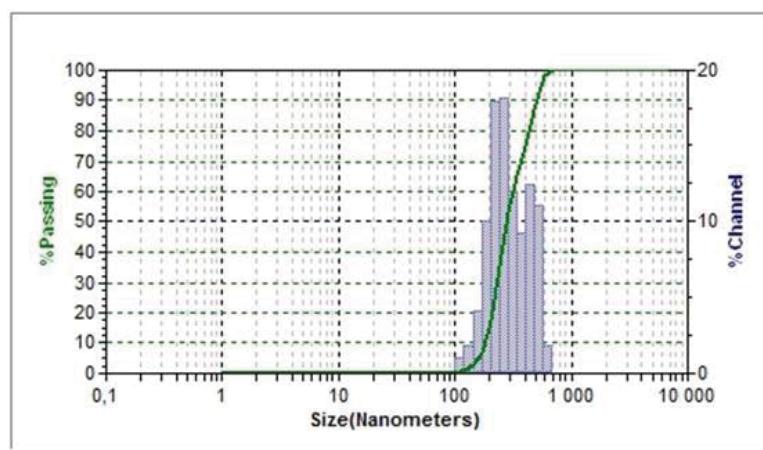


Рисунок 3 – Распределение по размеру частиц карбоната кальция, образовавшихся на 1 минуте опыта в системе без антискаланта

Аналогичные опыты с антискалантом А не выявили частиц карбоната кальция в наноразмерной области (рисунок 4), что указывает на достоверность данных, полученных нами ранее на оптическом микроскопе. Наличие некоей зависимости может быть объяснено вкладом в реплику собственно антискаланта, что отражает рисунок 5.

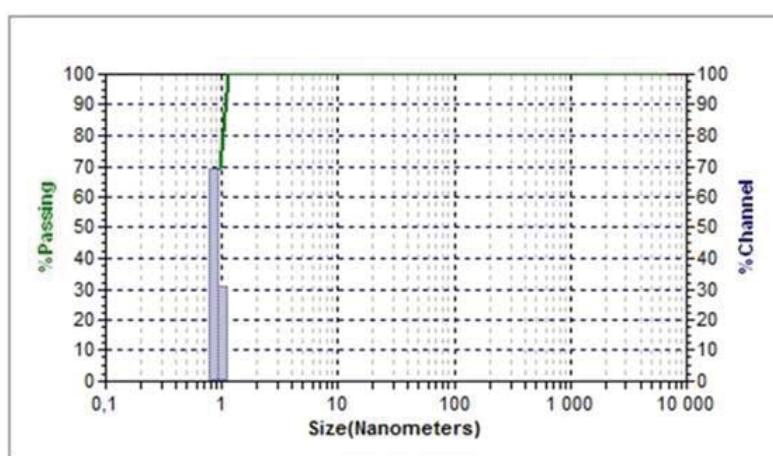


Рисунок 4 – Распределение по размеру частиц карбоната кальция на 1 минуте опыта в системе с антискалантом А концентрацией 4 мг/л

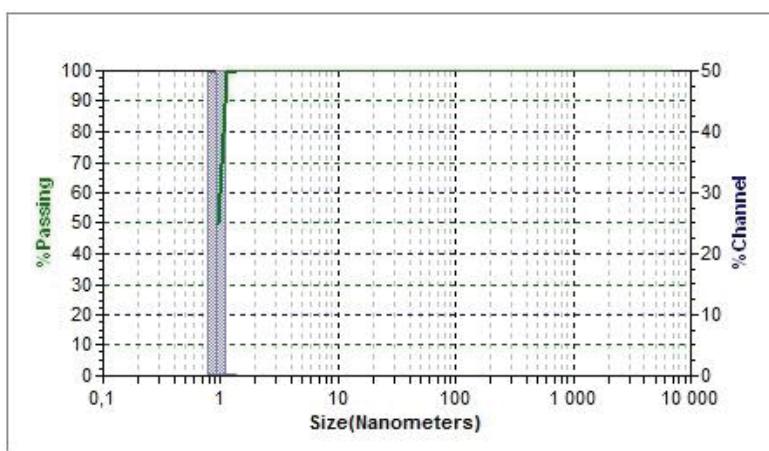


Рисунок 5 – Распределение по размеру частиц в водном растворе ингибитора №1 концентрацией 4 мг/л (без карбоната кальция)

Таким образом, выполненные исследования свидетельствуют о возможности использования предлагаемой методики для оценки эффективности антискалантов применительно к предотвращению осаждения карбоната кальция и сульфата бария. Полученные данные согласуются с результатами промышленных испытаний антискалантов.

Список литературы

1. Ch. Tzotzi, T. Pahiadaki, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, N. Andritsos. A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes. Journal of Membrane Science, 296 (2007), p. 171–184.
2. Y. Tang, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, P. Yin, J. Wang, Investigation of CaCO₃ scale inhibition by PPA, ATMP and PEPEMP, Desalination, 228 (2008) 55-60.
3. A. Pervov, A. Andrianov, G. Rudakova, K. Popov. A Comparative Performance Evaluation of Some Novel “Green” and Traditional Antiscalants in Calcium Sulfate Scaling. Desalination and Water Treatment, 2017(1), p.11-21.
4. Е.Н. Волкова, А.А. Волков. Опыт применения антискалантов для предотвращения загрязнения мембранных элементов в установках обратного осмоса ОАО «ММК». Энергосбережение и водоподготовка, 2008 – с.26-27.

5. Н.П. Какуркин, Н.Е. Пудова, П.А. Афонин, Е.А. Бывальцев. Оценка эффективности ряда антискалантов по предотвращению осаждения сульфата бария. Вода Magazine: 2017. № 1 (113), с. 36-39.
6. Н.П. Какуркин, Н.Е. Пудова, П.А. Афонин, Е.А. Бывальцев. Лабораторная методика оценки эффективности антискалантов по предотвращению осаждения карбоната кальция. Новое в российской электроэнергетике, 2017. № 6. с. 74-82.

Обзор реагентов биоцидной обработки и области их применения

Рудакова Г.Я.

ООО «НПФ Траверс», Москва, Россия

E-mail: rudakova@travers.su

Одной из основных проблем промышленной водоподготовки помимо процессов коррозии и солеотложений является биологическое обрастание, вызванное присутствием в воде различных микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей, простейших), способных активно размножаться при наличии питательных веществ и кислорода, что зачастую приводит к образованию биопленки на поверхности трубопроводов, теплообменного оборудования водооборотных охладительных систем, мембранных элементов. В результате ухудшаются параметры технологического процесса, а именно, снижается коэффициент теплопередачи, повышается гидравлическое сопротивление, развивается подшламовая биокоррозия и т.д. Поэтому для обеспечения эффективного протекания технологических процессов необходима своевременная борьба с биообрастанием. В промышленной водоподготовке для этих целей широко применяются биоцидные реагенты различной природы.

Биоциды – группа веществ, способных уничтожать, подавлять рост и предотвращать развитие микроорганизмов.

Биоциды в соответствии с механизмом своего действия разделяются на окислительные и неокислительные.

Окислительные биоциды воздействуют на клетку как снаружи, так и изнутри. Гибель микроорганизмов происходит вследствие окисления веществ клеточной оболочки и разрушения внутренних компонентов клетки. Окислительные биоциды обладают широким спектром биоцидной активности, действуют быстрее, не вызывают привыкания у микроорганизмов, но проявляют коррозионные свойства, приводят к образованию токсичных производных и совершенно пассивны к биопленке.

Неокислительные биоциды в основном сорбируются на поверхности клетки, что приводит к повышению проницаемости ее оболочки и, как следствие, нарушению обмена веществ и других жизненно важных процессов. Спектр действия неокислительных биоцидов несколько уже,

действуют они медленнее, зачастую длительное использование одного и того же биоцида приводит к образованию резистентных штаммов микроорганизмов, но вместе с тем, не агрессивны и, в большинстве разрушают биопленку.

Для обеспечения максимально эффективного обеззараживания, в первую очередь необходимо правильно подобрать биоцидный реагент. При этом следует учитывать не только микробиологические свойства воды, но и индивидуальные характеристики (преимущества и недостатки) биоцидов и особенности их использования.

В таблице 1 представлены данные по эффективности биоцидов различных составов и условий их применения.

Таблица 1 – Условия применения биоцидов

Биоцид	Концентрация, мг/л	pH	Бактерии	Грибки	Водоросли
Окислительные биоциды					
Хлор	От 0,1 до 0,2	< 8	отл	незначит	незначит
ClO ₂	0,1 – 0,2	< 8	отл	хор	хор
Br ₂	0,05	7,0-9,0	отл	нез	нез
Неокислительные биоциды					
Органобромиды	0,5 - 10	6-8,5	отл	хор	отл
Изотиазолин	0,9 - 13	не чувств. к pH	отл	хор	хор
ЧАС	8 - 35		хор	незначит	незначит
Полигуанидины	1	6 - 10	отл	хор	хорошо

Применение биоцидов для обеззараживания воды, подаваемой на мембранны

Биоциды, применяемые для обеззараживания воды, подающейся на мембранны, должны соответствовать следующим требованиям:

- повышенная активностью по отношению к микроорганизмам, способным образовывать биопленку;

- высокая скорость действия;
- полная совместимость с мембранными для исключение возможности их химического разрушения (для окислительных биоцидов) и образования на их поверхности полимерной пленки (для полимерных),
- биоразлагаемость.

Максимально соответствуют этим требованиям биоциды на основе изотиазолинов и органобромидов.

Применение биоцидов для обеззараживания воды водооборотных систем охлаждения

К биоцидам, используемым для обработки воды охладительных систем, требования менее жесткие, чем для обратноосмотических установок, поэтому в данном случае возможно применения биоцидов всех составов, указанных в таблице 1.

Длительность и частоту их использования (режимы) и эффективные дозы биоцидов необходимо подбирать индивидуально для каждого случая с учетом степени загрязненности исходной воды, производительности и условий проведения процессов, а также возможности проведения обезвреживания биоцидов перед сбросом обработанных стоков в системы водоподготовки или в природные водоемы.

В настоящее время сотрудниками ООО «НПФ «Траверс» налажено производство биоцидов как окислительного, так и неокислительного типа. Перечень выпускаемых биоцидов представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Биоцидные препараты АМИНАТ™

Состав	Марка
Неокисляющий биоцид на основе четвертичных аммониевых соединений, обладающий поверхностно-активными свойствами	АМИНАТ™ БК
Неокисляющий биоцид пролонгированного действия на основе полигуанидина	АМИНАТ™ БП
Неокисляющий биоцид на основе органических соединений брома	АМИНАТ™ БДБ АМИНАТ™ БДБ -5



Состав	Марка
Неокисляющий биоцид на основе изотиазолина	АМИНАТ™ БИТ
Окисляющий биоцид, содержащий перекись водорода	АМИНАТ™ БКу
Неокисляющий биоцид на основе оптимизированного комплекса четвертичных аммониевых соединений с добавлением алифатического диальдегида, используется в качестве биодисперсанта	АМИНАТ™ БКа АМИНАТ™ БКг

Новые ингибиторы солеотложения для водооборотных систем, содержащие флуоресцентную метку

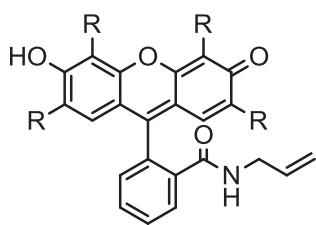
Ощепков М.С., к.х.н., Камагуров С.Д., Ткаченко С.В., Попов К.И., д.х.н.

ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Москва, Россия

E-mail: m.s.oshchepkov@nc-mtc.ru

Применение ингибиторов солеотложения в теплоэнергетике является в настоящее время магистральным направлением борьбы с солеотложениями. Длительное время основными реагентами, используемыми для этих целей, являлись фосфонаты и другие реагенты на основе фосфорсодержащих соединений. В настоящее время бурно развивается внедрение в теплоэнергетику ингибиторов на основе органических полимеров, а именно – полиакрилатов, поласпартатов, полималеатов и полисукцинатов.

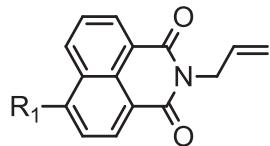
Эффективность использования ингибиторов солеотложения связана с точностью поддержания оптимальной концентрации ингибитора в рабочей среде, в связи с чем все большее значение приобретают экспресс-методы ее мониторинга «в реальном времени», позволяющие одновременно осуществлять управление дозированием реагента. Перспективным способом организации подобного взаимодействия является использование оборудования, управляемого сигналом флуоресцентных датчиков, обусловленным флуоресценцией активного компонента.



где

F-1: R=H

F-2: R=Br



где

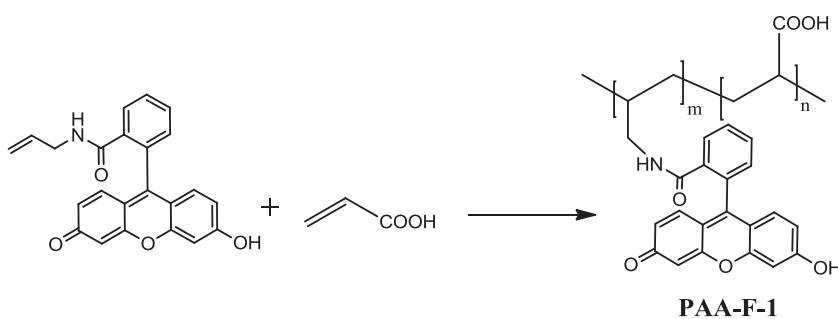
F-3: R₁=

F-4: R₁= OMe

При выборе подходящих для ковалентной модификации полимера флуоресцентных меток для водорастворимых полимеров подходят представители 2-х классов органических флуорофоров: гетероциклические (производные флуоресцина) и карбонильные (производные имида-1,8-

нафталевой кислоты), которые синтетически и коммерчески доступны и обладают относительно низкой токсичностью. Полиароматические соединения, обладающие хорошими оптическими свойствами, не рассматривались ввиду очень низкой растворимости в водных средах.

В качестве полимерной компоненты использовалась низкомолекулярная полиакриловая кислота с ММ=3000-5000 и биоразлагаемый сополимер на основе эфира полифумаровой и акриловой кислот (патент РФ № 2605697, заявка на патент №2017115621). И на основе полученных флуорофоров сополимеризацией с акриловой кислотой или эфиром фумаровой кислоты были синтезированы полимерные ингибиторы солеотложения, содержащие связанную флуоресцентную метку.



Особое внимание было уделено полимерам, содержащим в своем составе флуорофор F-4, так как данный краситель не поглощает свет в видимой части спектра, а максимум флуоресценции лежит в синей области видимого света (рисунок 1) и, соответственно, не меняет оптических свойств водного раствора.

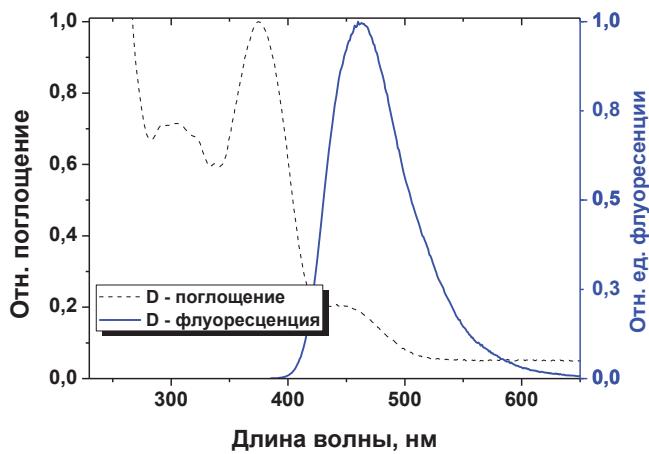


Рисунок 1– Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции ингибитора **PAA-F-4**: для поглощения $C = 2,468 \text{ г/л}$, $\lambda_{\max} = 375 \text{ нм}$; для флуоресценции $C = 100 \text{ мг/л}$, $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ нм}$

Далее, для каждого ингибитора с маркером исследовалось влияние фоновых катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , присутствующих в воде, на интенсивность люминесценции. Было показано, что фоновые катионы не гасят люминесценцию, что весьма важно и критично для создания аналитической методики, особенно в присутствии ионов железа, появляющихся в рабочих растворах как из морской воды, так и вследствие коррозии оборудования.

Исследование ингибирующей способности по отношению к карбонатам и сульфатам кальция было произведено с использованием в качестве базового протокола NACE Standard TM0374-2007 protocol. Результаты, представленные в таблице 1, показали, что ингибиторы с маркером проявляют такую же эффективность, как и коммерческие полиакрилаты, не содержащие в своем составе флюоресцирующих фрагментов.

Таблица 1 – Ингибирующая способность полимерных ингибиторов по отношению к карбонатным и сульфатным отложениям исследована по протоколу NACE Standard TM0374-2007 protocol

Ингибитор*	Концентрация ингибитора, мг/л			
	10	15	10	15
	Эффективность ингибирования, %			
	Сульфат кальция		Карбонат кальция	
PAA-F-1	78	93	51	83
PAA-F-2	76	91	56	78
PAA-F-3	75	90	53	85
PAA-F-4	73	92	60	73
PAA-F-1A	68	91	47	68
PAAS	58	83	70	80

***PAAS** – натриевая соль полиакриловой кислоты производства Shandong TaiHe Water Treatment Co.Ltd; **PAA-F-1-4** – полиакриловая кислота, содержащая 0,1-1% масс флуорофора

На основании полученного материала были выбраны ингибиторы с наилучшими показателями для разработки аналитической методики флуориметрического определения содержания полиакрилата в рабочем растворе: **PAA-F-1** и **PAA-F-4**.

Для выбранных ингибиторов наблюдается максимальный квантовый выход флуоресценции, а также катионы присутствующих металлов оказывают минимальное влияние на оптические свойства ингибиторов солеотложений.

Разработка аналитической методики флуориметрического определения содержания ингибитора солеотложения в воде заключается в облучении светом с длиной волны $\lambda = 375$ нм пробы воды, содержащей полимер с флюоресцентной меткой, и регистрации интенсивности флуоресценции раствора при $\lambda = 463$ нм. Как показано на рисунках 2 и 3, прямо-пропорциональная зависимость интенсивности флуоресценции от массовой концентрации реагента **PAA-F-4** наблюдается при длине волны $\lambda = 463$ нм. Для получения экспериментальных данных были проведены измерения массовой концентрации реагента **PAA-F-4** в диапазоне концентраций от 10 до 100 мг/дм³ в модельных растворах в 3-х повторностях. По полученным данным построен градуировочный график (рисунок 3).

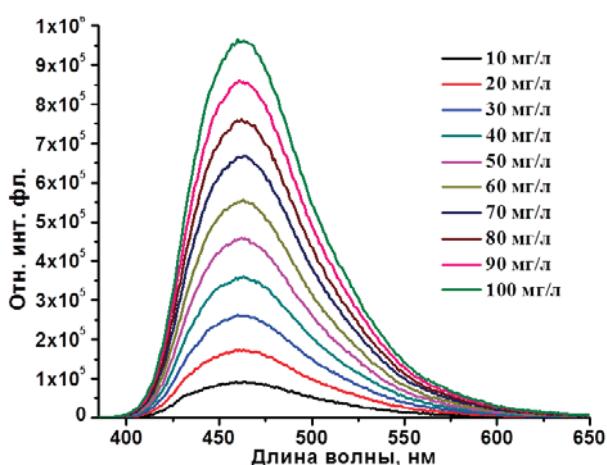


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции при разных концентрациях **PAA-F-4**

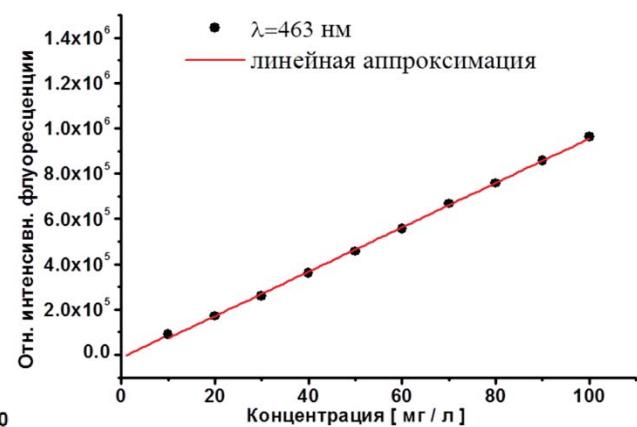


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности флуоресценции раствора от массовой концентрации реагента **PAA-F-4**, $R^2 = 0,9991$

Таким образом, установлено, что интенсивность флуоресценции анализируемого раствора прямо пропорциональна содержанию реагента **PAA-F-4** при облучении светом при длине волны $\lambda = 375$ нм.

Достоинством данной методики является отсутствие этапа пробоподготовки и снижение погрешности измерений за счет отсутствия разбавления пробы.

К разработанной аналитической методике флуориметрического определения содержания реагентов на основе полиакрилатов был проявлен интерес со стороны итальянской фирмы EMEC (город Риети), специализирующейся на поставках дозирующих устройств, поскольку предложенный метод позволяет аппаратурно оформить автоматическое поддержание концентрации реагента в рабочей среде. В связи с вышеизложенным, фирма EMEC предоставила ПАО НЦ «Малотоннажная химия» элемент собственной инфраструктуры – стенд для испытаний ингибиторов солеотложения, оснащенных штатными флуоресцентными детекторами фирмы EMEC (рисунок 4), с целью оценки возможности использования последних для регистрации разработанных флюоресцентных меток.



Рисунок 4 – Стенд для испытаний флуоресцентных ингибиторов солеотложения – EMEC (Liquid Control Systems) – Италия, установленный в ПАО НЦ «Малотоннажная химия»

Для проведения контроля содержания реагента – ингибитора солеотложений в испарительных установках – разработана методика измерения концентрации ингибитора **РАА-Ф-4** в режиме реального времени

спектрофлуориметрическим методом анализа с проточным детектором, установленным на данном стенде.

Достоинствами разработанного способа, помимо отсутствия этапа пробоподготовки, являются: простота автоматизации, минимальное участие оператора, отсутствие необходимости использования реагентов, а также возможность определения реагента при низких концентрациях. Результат разработки данной методики выражается в уменьшении продолжительности измерения массовой концентрации полимера с флуоресцентной меткой без значимой потери точности и воспроизводимости результатов анализа, что позволяет проводить количественное определение ингибитора в пробах воды на фоне сопутствующих компонентов без предварительного их отделения.

Применение проточного спектрофлуориметрического детектора позволяет проводить анализ содержания ингибитора, в состав которого входит флюоресцентная метка, в циркуляционной воде водооборотных систем без отбора проб в режиме реального времени.

По результатам настоящей работы от имени ПАО НЦ «Малотоннажная химия» была подготовлена и подана заявка на выдачу патента на изобретение «Флуорофор и способ получения ингибитора солеотложений, содержащего флуорофор в качестве флуоресцентной метки», регистрационный номер 2016114308; дата подачи 13.04.2016.

Работа была поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, идентификационный номер проекта RFMEFI58214X0007, проект № 14.582.21.0007 и Российским фондом фундаментальных исследований проект №. 17-08-00061.

Дозирующая и измерительная техника ЕМЕС (Италия) для реагентной обработки оборотных систем охлаждения. Система измерения ЕМЕС для определения концентрации реагента по флюоресцентной метке в водооборотных системах

Назаров Д.Г.

ООО «ЭМЕК Россия», г. Москва, Россия

E-mail: info@emec-russia.ru, emecrus@yandex.ru

Завод EMEC SRL был основан в 1982 году. Наши производственные площади располагаются в 80 км от Рима (Италия).

Оборудование EMEC в России представлено с 1998 года. С 2010 года компания «ЭМЕК Россия» является единственным официальным представителем завода EMEC SRL на территории России, стран Таможенного Союза и СНГ. Более 70% всего оборудования EMEC в России устанавливается на сложных технологических процессах измерения и дозирования, около 30% оборудования EMEC устанавливается на бассейновых объектах, аквапарках, океанариумах и зоопарках.

Наша конкурентная отличительная особенность заключается в том, что мы производим системы высокоточного дозирования и измерения по цене ниже, чем у аналогичных немецких производителей.

Мы сотрудничаем со всеми основными отечественными и всемирно известными производителями реагентов – ТРАВЕРС, АКВАХИМ, GENERAL ELECTRIC, NALCO и ASHLAND/SOLENIS.

Это сотрудничество происходит не только в России и Странах Таможенного Союза, но и в Европе.

EMEC изготавливает промышленные контроллеры для проведения измерений в воде, дозирующие насосы и химические мешалки; а также системы производства диоксида хлора, системы приготовления растворов, генераторы озона, контейнерные и модульные станции дозирования.



Наша производственная программа включает в себя специальную серию контроллеров MTOWER, которые предназначены для реагентной обработки открытых и закрытых обратных охладительных контуров.

Серия MTOWER выпускается в одноканальном, двух- и трёхканальном исполнениях.

Помимо кондуктометрических датчиков электропроводности изготавливаем индуктивные датчики электропроводности, которые совсем не чувствительны к загрязнениям в процессе эксплуатации.

С 2013 года мы производим систему измерения ЕМЕС для определения концентрации реагента (продукта) по флюоресцентной метке для работы в обратных системах охлаждения.

Характеристики датчика ETRC:

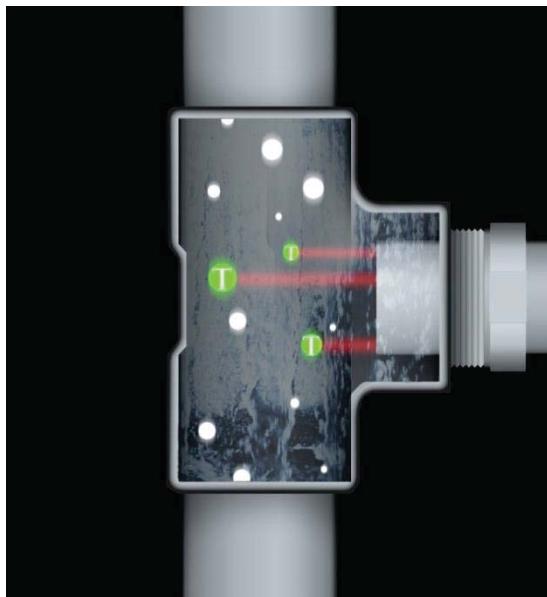
- Рабочий диапазон < 1 - 300 ppb
- Оптимальная конц. 30 ppb
- Чувствительность < 1 ppb
- Время выхода на рабочий режим 5 секунд
- Материал PVC
- Температура 0-50 °C
- Давление 0-7 bar
- Длина 15 см
- Диаметр 2.7 см



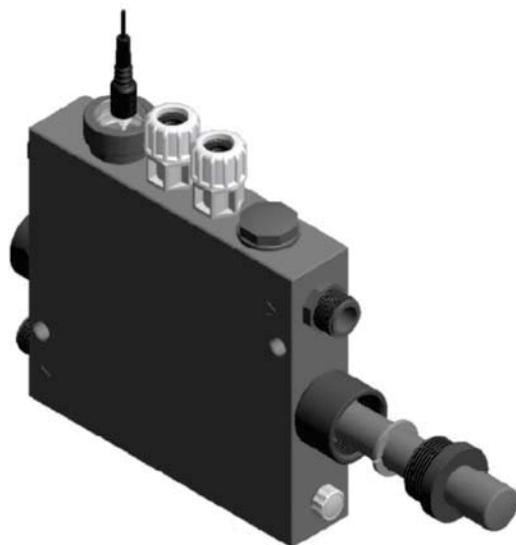
Новая модификация датчика ETRC (CYCLOPS):



Принцип действия датчика ETRC:



Проточный корпус для установки датчика ETRC в технологический процесс:



EMEC SRL и ЭМЕК Россия на протяжении нескольких лет совместно со своими партнёрами в Италии, во Франции и в России проводили исследования, промышленные и лабораторные испытания на тему побочных факторов, присутствующих в реальных условиях эксплуатации оборотных контуров охлаждения и, в свою очередь, влияющих на эффективность и точность флюориметрического метода измерения и фактического количества реагента.





Совместная работа компаний «ТРАВЕРС» и «ЭМЕК Россия» по анализу и устранению влияния побочных факторов на точность измерения концентрации реагента, находящегося в системе, привела и к модификации реагента с маркером, и к модификации измерительного датчика.

Технические моющие средства ТМС Д для проведения химических очисток теплоэнергетического оборудования

Кулов В.Е., к.т.н., Левитина И.В. к.т.н.

ООО «НПП «ТЕХНОБИОР», Москва, Россия

E-mail:vkulov@mail.ru

Совершенствование и разработка технологий эксплуатационных и предпусковых очисток теплоэнергетического оборудования предполагает выбор надежных реагентов (технических моющих средств (ТМС)), которые должны обладать высокой эффективностью действия, при этом отработанные растворы таких реагентов должны быть безопасны в применении и достаточно просто утилизироваться в условиях ТЭС.

Производством таких ТМС занимается ООО «НПП «Технобиор» (РФ, Москва), имеющий 20 летний опыт их внедрения на объектах теплоэнергетики. Реагенты являются пожаро-, взрывобезопасными композициями, в состав которых входят поверхностно-активные вещества (ПАВ), ингибиторы коррозии, комплексообразователи и другие добавки. ТМС производятся в г. Москве, имеют свидетельства о государственной регистрации Таможенного Союза Республики Беларусь, Республики Казахстан и Российской Федерации (№ RU.67.CO.01.015.E.001060.04.11 от 29.04.2011 г., № RU.67.CO.01.015.E.002698.08.11 от 02.08.2011 г.). Широкий спектр выпускаемых препаратов позволяет решать самые различные задачи.

Кислотные препараты серии ТМС ДТ (ТУ 2383-002-56478541-01) и ТМС ДИ (ТУ 2383-003-56478541-05) предназначены для удаления различных отложений, возникающих в процессе эксплуатации теплопередающего оборудования, контактирующего с водой и паром. Разработаны и используются препараты для проведения химических очисток как водогрейных и энергетических котлов, так и подогревателей сетевой воды, различных теплообменников.

В состав кислотных препаратов входят поверхностно-активные вещества неионогенного характера, что позволяет воздействовать на отложения различного происхождения. Сочетание в препаратах кислотной составляющей и комплексообразователей в нейтральной форме позволяет в ходе проведения очистки при взаимодействии препарата с отложениями

удалять их в виде хелатных комплексов, т.е. в виде либо мелкодисперсной взвеси (при их агрегации), либо в виде раствора на молекулярном уровне. Наличие современных ингибиторов коррозии органического (растительного) происхождения позволяет защитить металл в процессе отмычки за счет блокирования реакции взаимодействия кислоты с поверхностью металла.

Имеется опыт личного руководства очистками с применением кислотных ТМС серий ДТ и ДИ на Шатурской, Черепетской, Рязанской ГРЭС (1998-2002 гг.) для отработки рецептур и технологий. Опыт применения препаратов серий ТМС ДТ и ДИ распространяется на сотни объектов теплоэнергетики РФ и РК (например: Жезказганская и Балхашская ТЭЦ, г. Актау, МАЭК ТЭЦ-2). Доказаны следующие преимущества перед традиционными нормативными реагентами:

- высокая степень очистки поверхностей от сложных и трудноудаляемых отложений;
- наличие непосредственно в исходном продукте ингибиторов коррозии и стимуляторов удаления загрязнений, что упрощает процесс приготовления промывочных растворов;
- поставка ТМС производится в надежной и удобной таре.

Одним из важных преимуществ ТМС является простота обезвреживания отработанных растворов из-за наличия в их составе ПАВ, обладающих свойствами биологической деградации. Промывочные воды очищаются в течение 18-20 суток, что особенно важно для объектов, не имеющих систем нейтрализации.

При проведении промывок используется штатное оборудование типовых химических очисток, конкретная технология выбирается по результатам качественного и количественного состава отложений.

Область применения ТМС ДИ предполагает в нем большее в качественном и количественном соотношении, чем у ТМС ДТ, содержание составляющих компонентов, особенно ингибиторов коррозии.

При проведении химических очисток происходит как удаление с поверхности оборудования отложений, так и растворение конструкционного материала. Для минимизации вредных последствий последнего фактора используются ингибиторы коррозии, выбор которых

является крайне важным. ООО «НПП «Технобиор» разработало программу использование высокоэффективных ингибиторов для конкретного применения. Для очистки оборудования из углеродистых сталей, например котлов, эффективны минеральные кислоты. Применяемые в выпускаемых ТМС ингибиторы коррозии содержат амины растительного происхождения, комплексоны, эмульгаторы. В линейке выпускаемой продукции имеется серия ингибиторов коррозии МАЛКОР (ТУ 2415-004-56478541-06): МАЛКОР А Технобиор – для ингибирования щелочных, а МАЛКОР В Технобиор – для ингибирования при кислотных промывках.

Ниже приведены данные по скоростям коррозии при использовании продукции ООО «НПП «ТЕХНОБИОР» (таблица 1). Скорость химических процессов зависит от концентрации активного компонента и температуры. В состав ТМС серий ДТ, ДИ и ингибиторов коррозии МАЛКОР входят присадки с различной термической устойчивостью. Мы обычно рекомендуем температуры рабочих растворов не выше 60°C. Однако, по технологическим требованиям, допустимо кратковременное (до 2 часов) повышение температуры выше указанных значений без потери эффективности и надежности.

Таблица 1

Скорость коррозии и степень защиты для Ст3 *

t, °C	3% HCl		ТМС ДТ, разб.1:7		ТМС ДИ, разб.1:7		τ, час
	г/м ² ·ч	Z, %	г/м ² ·ч	Z, %	г/м ² ·ч	Z, %	
20	2,0	-	0,14	93	0,068	97	> 100
50	11	-	1,7	85	1,1	90	5
80	91	-	17	81	8,6	91	3
95	200	-	35	83	27	87	1

t, °C	5% HCl		5% HCl+2% МАЛКОР В		τ, час
	г/м ² ·ч	Z, %	г/м ² ·ч	Z, %	
20	2,0	-	0,06	96	>100
50	23	-	1,8	92	5
80	210	-	21	90	3
95	620	-	71	89	1
95	560	-	92	84	2
95	580	-	180	67	5

* Свободный объем, статические условия, синтетическая кислота, квалификация ОСЧ

Список литературы

1. <http://www.technobior.ru>
2. Рыженков В.А., Куршаков А.В., Кулов В.Е., Петрова Т.И. Универсальная технология удаления отложений с поверхностей энергетического оборудования с защитой от коррозии в едином технологическом цикле // Тезисы доклада на семинаре «Современные проблемы ведения водно-химического режима ТЭС, котельных и повышение надежности пароводяных трактов». Санкт-Петербург, 2001, вып. 14, с. 186 – 189.
3. К вопросу об эффективности удаления отложений, санации и защиты от коррозии поверхностей пароводяных трактов оборудования ТЭС. Доброхотов В.И., Рыженков В.А., Куршаков А.В., Шамко В.Н., Кулов В.Е. и др. // Теплоэнергетика. -2002. -№ 1. - С. 44-49.
4. Кулов В.Е., Левитина И.В., Колышницина С.А. Новые реагенты для проведения химических очисток тепломеханического оборудования // Тезисы доклада на семинаре «Повышение надежности тепломеханического оборудования средствами водно-химического режима и химконтроля». Санкт-Петербург, 2005, 8 с.

VII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ
И ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ
И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

25-26 октября 2017 года
г. Москва