КОНФЕРЕНЦИЯ

«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»

(Доклады, тезисы)

МОСКВА 2003

В сборнике опубликованы доклады и тезисы докладов конференции
«Современные технологии водоподготовки и защиты
оборудования от коррозии и накипеобразования»
(г. Москва, ИРЕА, Июнь 2003 г)

В конференции приняли участие специалисты – энергетики из отраслевых институтов,

ВУЗов, промышленных предприятий.

«Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования»
(Доклады, тезисы)

Ответственный редактор – Котлукова А.В. Верстка – Потанин Е.В.

Подписано в печать 21.06.2003 г

Формат 84х108/32. Бумага «Снегурочка» 80 гр./м.
Гарнитура Times New Roman Cyr.
Отпечатано в типографии ООО «Славянская лавка»
г. Москва, ул. Соколиной горы 5-я, д. 24 стр. 2
тел. (495) 768–96–01
Тираж 200 экз.

СОДЕРЖАНИЕ

Б.Н. Дрикер, С.В. Смирнов, Н.В. Цирульникова, М.В. Рудомино, Н.И. Крутикова
Исследования в области физико–химических свойств
органофосфонатов и их применение в промышленности 6

Г.Я. Рудакова, В.Е. Ларченко, Н.В. Цирульникова
Теория и практика применения комплексонов в энергетике 11

С.А. Потапов
Комплексонный водно–химический режим систем теплоснабжения.
Проблемы и решения 20

О.В. Гусева
Коррекционная обработка воды при эксплуатации теплообменного
оборудования низкого и среднего давления 29

А.В. Богловский, А.В. Горбунов, В.Е. Серов, Б.В. Талалаев Л.С. Караськова
Основные закономерности ограничения накипеобразования с
помощью антинакипинов и опыт внедрения технологии
коррекционной обработки сетевой воды реагентом ПАФ-13А 32

К.Э. Гарбер, Е.Э. Кострико, Н.А. Храмов
Проблемы водно–химического режима паровых и водогрейных котлов,
работающих на металлургических предприятиях 39

В.М. Евтушенко, И.А. Кокошкин, К.А. Дроздов, Г.В. Виноградова
Водно–химический режим котлов среднего давления с применением
новых реагентов 43

А.В. Талалай, Б.Н. Шукайло, П.В. Коломиец
Стабилизационная обработка оборотной и теплофикационной воды и
удаление отложений с поверхностей нагрева и охлаждения 49

Н.Б. Гаврилов
Высокоэффективные комплексные программы реагентной обработки
оборотных охлаждающих циклов на основе отечественных реагентов 55

Л.Д. Павлухина, Л.В. Ракчеева, Ю.А. Скворцов, О.П. Макаренко,Т.В. Ефимова, Н.Б. Гаврилов
Обработка оборотной воды в системе водооборота в
ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» 57

А.В. Казаков
Обработка оборотной воды в системе водооборота на ООО “КИНЕФ”……...62

Ф.Ф. Чаусов, Г.А. Раевская, М.А. Плетнёв
Дозирующие устройства для реагентной обработки воды 64

О.Ф. Парилова
Надежная высокоточная дозирующая техника для водоподготовки и
стабилизационной обработки воды 71

Н.А. Белоконова, Л.В. Корюкова
Опыт применения ИОМС–1 для подготовки
подпиточной и сетевой воды 77

В.Б. Кинд
Реагент «АКВАРЕЗАЛТ» 79

А.В. Талалай, Б.Н. Шукайло, П.В. Коломиец
Предупреждение закисления оборотной воды в результате
биологической нитрификации 81

В.А. Рыженков, А.В. Куршаков, В.Е. Кулов
Новая технология удаления отложений и защиты от коррозии
теплоэнергетического оборудования 84

Ю.И. Кузнецов, В.А. Исаев, Г.В. Зинченко
Ингибирование коррозии металлов в водных растворах фосфонатами 91

А.В. Талалай, Б.Н. Шукайло, П.В. Коломиец
Анализ причин и путей борьбы с бактериальной коррозией
трубопроводов тепловых сетей г. Одесса 94

Н.Н. Верхошенцева, Е.А. Серкова, О.Ю. Серкова, Н.И. Крутикова
Применение реагента дифалон в металлургии 96

Н.И. Кидова, Ш.Ш. Халилуллов
Повышение эффективности эксплуатации тепловых систем 97

В.М. Майков, В.П. Зайцев, И.Н. Макаренко, И.А. Сафронов
Энерго– и ресурсосберегающие технологии в процессах водоподготовки……..100

Я.Е. Резник
Оптимизация ионообменной технологии водоподготовки:
фильтрование с противоточной регенерацией…….101

О.Е. Казимиров
Электрохимический способ водоподготовки: опыт использования и
экономическая эффективность..……106

В.И. Лесин
Фрагментация агрегатов примесей ферромагнитных
частиц в магнитном поле – технологический прием для
улучшения водоподготовки и защиты оборудования от отложений 107

А.В. Талалай, Б.Н. Шукайло
Методы исследований процесса
накипеобразования и свойств антинакипинов 111

В.М. Майков, И.А. Сафронов, В.П. Зайцев
Опыт использования фильтра ОДМ–2Ф
в очистке сточных вод и водоподготовке 113

С.М. Элленгорн
Очистка воды от А до Я 114

В.И. Федоренко, Н.Е. Ковалева
Предотвращение загрязнения мембранных
элементов в установках обратного осмоса 117

О.Ф. Парилова, Н.В. Ноев
Комплекс реагентов для обработки
воды котлов и систем обратного осмоса 123

А.Г. Первов, Г.Я. Рудакова, М.В. Рудомино, Р.В. Ефремов
Разработка нового ингибитора в твердом виде и
компактных дозирующих устройств для предотвращения
отложений в установках обратного осмоса и системах теплоснабжения 126

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНОФОСФОНАТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Б.Н. Дрикер, С.В. Смирнов (ЗАО «Химпроцесс», г. Екатеринбург), Н.В. Цирульникова, М.В. Рудомино, Н.И. Крутикова (ООО «Поликом», г. Москва)

Целенаправленное конструирование молекул, обладающих свойствами ингибиторов коррозии и солеотложений, связано с включением в их состав комплексообразующего фрагмента – иминоалкилфосфоновой группировки. Соединения, содержащие подобные функциональные группы, относятся к классу органических фосфонатов (ОФ), а по своим свойствам являются комплексонами. Уникальность физико–химических свойств ОФ определяется особенностями химического строения молекул, которые имеют бетаиновую структуру, а их комплексообразующие свойства реализуются за счет атомов водорода фосфоновых групп. В частности, использование ОФ в субстехиометрических количествах по отношению к ионам щелочноземельных металлов (ЩЗМ) позволяет полностью подавить процессы образования минеральных отложений – негативного явления, часто встречающегося в промышленности и энергетике.

В настоящее время имеется большое число предложений со стороны отечественных и зарубежных фирм по использованию ОФ в качестве ингибиторов солеотложений и коррозии. Однако эти предложения зачастую носят коммерческий характер и не позволяют провести сравнительную оценку их эффективности. Отсутствие систематических исследований физико–химических свойств ОФ не позволяет проводить методически осознанный выбор реагентов, определять возможные области их применения и разрабатывать параметры технологических процессов. Если не учитывается химическая природа ингибиторов, механизм их взаимодействия с компонентами растворов, кинетические и термодинамические параметры реагентов, применение ОФ не дает ожидаемых результатов или даже приводит к отрицательным последствиям.

В данной работе на основании полученных ранее систематических данных по влиянию химического строения и свойств ОФ на процессы зародышеобразования и роста кристаллов малорастворимых солей ЩЗМ, а также ингибирующему действию выпускаемых отечественной промышленностью реагентов изучены условия их применения в технологии водоподготовки оборотных циклов на предприятиях металлургии и энергетики. Проведено обоснование состава и оптимальных концентраций применяемых композиций с учетом эксплуатационных параметров, химической природы молекул ОФ и стерических факторов комплексообразования.

Установлено, что эффективность действия «симметричных» ОФ возрастает с увеличением числа функциональных групп в молекуле реагента, длины углеводородного радикала, соединяющего аминоалкилфосфоновые группы, и с введением в состав молекул ароматического углеводородного радикала. Для «несимметричных» ОФ, содержащих алкильные заместители при атоме азота, максимальной эффективностью обладает этилиминобисметилфосфоновая кислота, что, по–видимому, обусловлено большей прочностью образующихся комплексных соединений.

С учетом комплексообразующих и сорбционных свойств ОФ предложен механизм их действия при ингибировании кристаллизации, который заключается в образовании адсорбционно–химического соединения на активных центрах зародышей твердой фазы, приводящего к дополнительной гидрофилизации их поверхности и прекращению роста кристаллов. Установлено, что для полного ингибирования процесса кристаллизации достаточно экранирования от 10% поверхности твердой фазы.

Комплекс проведенных исследований позволил разработать и внедрить технологические процессы применения ОФ и композиций на их основе в ряде отраслей промышленности, в том числе, в металлургии: условно–чистые циклы оборотного

водоснабжения; газоочистка доменного и конвертерного производств; утилизация высокоминерализованных вод выпариванием; обогащение медно–цинковых, медно–баритовых руд и т.п.

К числу объектов, на которых за последние годы применены ОФ, относится конвертерная газоочистка Магнитогорского металлургического комбината, выполненная совместно с его работниками. Использование в технологии газоочистки ОФ позволило получить экономический эффект более 350 тысяч рублей. Для Александринской горнорудной компании разработана и внедрена технология стабилизационной обработки воды при одновременном улучшении показателей обогащения медно–цинковых руд. Характерной особенностью данных технологических систем является то, что обработке подвергаются суспензии, но и в этом случае расход реагентов в пересчете на ОФ не превышал 5 г/м^3.

Особую актуальность в последние годы приобретают вопросы, связанные с одновременным подавлением солеотложений, коррозии и биообрастаний. Это обусловлено тем обстоятельством, что подавление солеотложений интенсифицирует процессы электрохимической коррозии, а наличие в составе ОФ биогенных элементов (азота и фосфора) способствует росту сине–зеленых водорослей и микроорганизмов, отрицательно влияющих на процессы, как охлаждения, так и нагрева. С учетом этого предложены композиции многоцелевого назначения на базе ОФ и их моно– и полиядерных комплексонатов, позволяющие полностью подавлять процессы образования минеральных и биологических отложений, снижать коррозию металлов до нормативных величин (0,01—0,05 мм/год), удалять ранее образовавшиеся отложения и продукты коррозии.

Использование комплексного ингибитора марки «КИСК–2» на заводе «PEPSI INTERNATIONAL BOTTLERS» г. Екатеринбурга для обработки питательной воды паровых котлов позволило подавить процессы солеотложений, электрохимической и кислородной коррозии. Внедрение реагента дало возможность отказаться от закупок импортного аналога «КИМПЛЕКС–180» (США), в результате чего затраты на подготовку воды сократились в 3–4 раза.

В течение 2002 г на Северском трубном заводе была разработана и внедрена технология стабилизационной обработки воды в системе охлаждения агрегата «печь–ковш» – АКОС. Постановка данной задачи была вызвана использованием для питания системы поверхностных источников водоснабжения, и достаточно жесткими требованиями к качеству охлаждающей воду со стороны фирмы – поставщика оборудования по содержанию солей жесткости и органических веществ, образующихся в результате биологических загрязнений.

Общий объем воды в системе составляет около 1000 м^3. Расход сырой воды на подпитку системы в стационарном режиме колеблется от 5 до 10 м^3/час. Общая жесткость и щелочность изменяются в пределах 3–5 ммоль/дм^3 и 1,5–2,5 ммоль/дм^3, соответственно. Вода содержит большие количества органических веществ, что способствует протеканию в оборотной воде биологических процессов, способствующих росту сине–зеленых водорослей и микроорганизмов, метаболизм которых приводит к загрязнению оборотной воды. По количеству накипеобразующих компонентов вода относится к агрессивной. Применение ингибитора осложнено также минимальной величиной продувки и, вследствие этого, высоким коэффициентом концентрирования.

Проведенные исследования позволили разработать режимы химводообработки, которые обеспечивают защиту внутренних поверхностей системы от солеотложений и биообрастаний. Для предотвращения солеотложений в замкнутой оборотной системе нами использован товарный продукт – ингибитор ИОМС (ТУ 2415–124–1660872–96), содержащий нитрилтриметилфосфоновую и метилиминодиметилен–фосфоновую кислоты. Концентрация реагента в пересчете на ОФ, достаточная для подавления солеотложений практически при всех режимах эксплуатации, составляет 2 г/м^3.

Для борьбы с биоотложениями нами использованы ОФ, модифицированные

соединениями меди (II). Образование комплексного фосфоната меди (II) происходит в результате обменного взаимодействия входящей в состав ИОМС натриевой соли нитрилтриметилфосфоновой кислоты и сульфата меди (II). Концентрация катионов меди в растворе определяется прочностью комплексного фосфоната меди (II), pK для которого составляет более 17. Эффективное ингибирования соле– и биоотложений наблюдается, когда количество медь–содержащих комплексонов составляет около 20% по массе от общего количества используемых органофосфонатов. Отличительной особенностью данного биоцида является высокая стабильность по отношению к гидролизу в широком диапазоне pH растворов.

В настоящее время на Северском трубном заводе продолжаются исследования по использованию композиций ОФ для борьбы с коррозией металлических стенок труб и оборудования. Для этой цели нами использован ИОМС, модифицированный солями цинка.

Широкое применение ингибиторы солеотложений на основе ОФ нашли в энергетике. Их применение позволяет исключить Na– и H–катионирование при подготовке воды для питания водогрейных котлов и другого водогрейного оборудования, независимо от качества используемой воды в системах с закрытым и открытым водозабором. Это особенно актуально для котельных малой мощности, поскольку затраты на оборудование и реагенты химводоподготовки существенно увеличивают стоимость производства тепла и делают эти мероприятия малорентабельными.

Основное ограничение, которое сдерживает применение ОФ в тепловых сетях, связано с химической природой молекул, которые могут подвергаться термической деструкции. Изучение термолиза ОФ в диапазоне температур 150–300^{0}C вплоть до образования фосфатов показало взаимосвязь между термостойкостью ОФ и их строением. Наиболее эффективные из исследованных реагентов сохраняют свойства ингибировать процесс кристаллизации вплоть до 250^{0}C, причем ингибирующие свойства коррелируются с количеством не разложившегося вследствие термолиза ОФ.

Для предотвращения отложений карбоната кальция в котельной аэропорта «Кольцово», верхняя граница рабочего диапазона температур в которой достигает 150^{0}C, нами применен реагент ИОМС. Котельная производит горячую воду, предназначенную для производственных нужд аэропорта и для тепловой сети поселка «Кольцово». Объем подпитки составляет от 10 до 25 м^3/час. Для восполнения потерь в тепловых сетях используется артезианская вода основной скважины, к которой при больших расходах добавляется вода резервной скважины. Средние значения показателей качества (основными из которых являются жесткости общая – $Ж_O$, кальциевая – $Ж_{Ca}$ и щелочность – Щ) используемой для подпитки артезианской воды представлены в табл. 1.

Опыт использования ИОМС показал, что в диапазоне 120–140^{0}C ингибитор достаточно эффективно предотвращает образование карбонатных отложений при дозе 3–5 г/м^3 в сетевой воде (табл. 2). При этом степень разрушения молекул ОФ в составе ИОМС не превышает 15%. С повышением температуры до 150^{0}C для обеспечения безнакипного режима работы оборудования необходимо увеличение дозы реагента почти до 10 г/м^3. Однако, такое увеличение дозы ИОМС возможно лишь кратковременно, например, в пиковые нагрузки, поскольку ПДК в сточных водах для ОФ, поступающих с ИОМС, установлена равной 4 г/м^3.

Таблица 1

Средние значения жесткости, щелочности и карбонатного индекса для основной и резервной артезианских скважин

Показатель	Основная скважина	Резервная скважина
$Ж_{О}$, ммоль/дм^3	5,4	21,4
$Ж_{Ca}$, ммоль/дм^3	3,0	15,0
Щ, ммоль/дм^3	2,9	3,3
Карбонатный индекс,	~9	–50
Железо общее, мг/дм^3	0,5	
Mn^{2+}, мг/дм^3	0,6	
Рн	8,0	

Высокая эффективность реагента ИОМС, как ингибитора солеотложений, была подтверждена также при использовании его в котельной поселка Калиновка (г. Екатеринбург), особенностью работы которой является высокая жесткость используемой для питания тепловых сетей воды. Основным источником водоснабжения котельной является артезианская скважина со следующими параметрами качества воды: общая жесткость 14,1–14,6 ммоль/дм^3, кальциевая жесткость 10,4–10,6 ммоль/дм^3, щелочность 4,7–5,1 ммоль/дм^3.

Использование ингибитора ИОМС при оптимальных режимах практически полностью исключает образование отложений и позволяет снизить затраты на производство тепловой энергии, а также сократить затраты на текущий ремонт оборудования.

Для оперативного контроля эффективности реагентной обработки водных систем промышленных предприятий разработаны методы оценки их стабильности и эффективности обработки воды. В основе экспресс анализов лежат измерение электрокинетических свойств частиц дисперсной фазы и определение количества образующихся отложений на вращающемся дисковом электроде при его катодной поляризации.

Таблица 2

Средние значения показателей качества подпиточной и сетевой воды в теплосети поселка «Кольцово» при различных температурах и дозах ИОМС

Температура,^{0}С	Доза ИОМС, г/м^3	Средние показатели качества, ммоль/дм^3						Степень разложения ИОМС, %
		Подпиточной воды			Сетевой воды			
		$Ж_О$	$Ж_{Ca}$	Щ	$Ж_О$	$Ж_{Ca}$	Щ	
120	0	17,0	11,6	3,1	16,5	11,1	2,6	Отсутствует
	2				16,9	11,5	3,0	
	3				17,0	11,6	3,1	
	4				17,0	11,6	3,1	
130	0	17,0	11,6	3,1	16,3	10,7	2,2	Отсутствует
	2				16,9	11,5	3,0	
	3				17,0	11,6	3,1	
140	0	13,1	8,7	3,0	12,2	8,1	2,1	12
	2				12,5	8,3	2,5	
	3				12,8	8,4	2,8	
	4				13,0	8,6	3,0	
150	0	7,2	4,3	2,9	6,4	3,7	2,4	12–15
	2				6,9	4,1	2,8	
	4				6,7	4,2	2,7	
	0	8,0	5,0	2,9	7,1	4,4	2,2	
	2				7,4	4,6	2,4	
	3				7,6	4,8	2,8	
	5				7,8	4,9	2,8	
	0	9,1	6,0	2,9	8,0	5,1	2,0	
	2				8,7	5,7	2,6	
	3				8,9	5,9	2,8	
	5				9,1	6,0	2,9	

КОМПЛЕКСОНОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Рудакова Г.Я., Ларченко В.Е., Цирульникова Н.В.
ФГУП "ИРЕА", г. Москва

Создание энергосберегающих процессов и оборудования, позволяющих обеспечить экономию топливных и энергетических ресурсов, является важнейшей задачей современного производства.

Один из путей решения этой проблемы состоит в обеспечении надежной и эффективной работы теплообменной и теплоэнергетической аппаратуры.

Общеизвестно, что предприятия различных отраслей промышленности (химической, нефтехимической, газовой, нефтяной, металлургической и др.), большой и малой энергетики, коммунального хозяйства являются мощными потребителями воды поверхностных и подземных источников. В результате возрастающая минерализация водоисточников, а также многократное использование ограниченных объемов воды и сточных вод в контурах охлаждения вызывают загрязнение оборудования систем теплообмена отложениями малорастворимых солей и продуктов коррозии. Интенсивное солеобразование характерно для теплообменных аппаратов систем и охлаждения, и нагревания. Совершенно очевидно, что солеотложения на поверхности теплообмена приводят к значительному перерасходу топливных и водных ресурсов, снижению эффективности работы оборудования, а зачастую и выходу его из строя.

Таким образом, успешное решение проблемы накипеобразования, обеспечивающее чистоту поверхностей систем водопользования, позволяет избежать всех названных негативных явлений и снизить экологическую напряженность в окружающей среде.

Основными путями решения этой проблемы являются:

Периодическая химическая очистка оборудования путем растворения отложений.

Обессоливание воды с помощью ионообменных установок (Na^+ и H^+–катионирование).

Существенный недостаток данного способа состоит в наличии больших количеств высокоминерализованных сточных вод и большого расхода свежей воды, идущей на отмывку ионитных фильтров.

Стабилизационная обработка воды с помощью ингибиторов солеотложений, в ходе которой в подпиточную воду вводятся химикаты, препятствующие образованию накипи.

Практически все перечисленные способы успешно реализуются с помощью комплексонов. Ранее в качестве ингибиторов солеотложений применяли в основном неорганические полифосфаты.

Ингибирование процесса солеотложений с помощью полифосфатов основано на явлении порогового или субстехиометрического эффекта, открытого в конце тридцатых годов двадцатого века, когда было найдено, что гексаметафосфат в дозах от 1 до 10 миллионных долей (ppm) способен задерживать или ингибировать выделение твердой фазы из пересыщенных растворов карбоната кальция. С этого времени полифосфаты стали широко использоваться в качестве ингибиторов солеотложений в промышленных водооборотных системах.

Недостатками подобных соединений являются стабилизация растворов только с низким уровнем карбонатной жесткости, подверженность полифосфатов гидролизу, образование фосфатного шлама.

Аналогичный эффект ингибирования солеотложений был обнаружен у органических фосфоновых кислот.

В СССР работы по применению фосфоросодержащих комплексонов для стабилизационной обработки воды в оборотных системах ТЭЦ, ГРЭС и АЭС начинались в конце 70–х годов прошлого столетия на основе результатов совместных исследований УралВТИ и ИРЕА.

Исследования влияния органофосфонатов – комплексонов на процесс кристаллизации

карбонатов кальция, сульфатов кальция и бария, проведенные зарубежными и российскими учеными, позволили высказать предположение, что действие ингибиторов объясняется адсорбцией их на поверхности зародышей, в результате чего прекращается рост кристаллов. В ингибировании имеет значение и фактор комплексообразования. Наибольшим эффектом, вероятно, должны обладать реагенты, сочетающие поверхностно–активные и комплексообразующие свойства.

Адсорбция комплексонов на твердой фазе описывается с помощью изотермы Ленгмюра, величина ее не превышает 0,2 мг/г. Механизм ингибирующего действия, вероятно, заключается в избирательной адсорбции реагентов на активных центрах образующихся кристаллов, что препятствует их дальнейшему росту и агрегации. Поскольку пересыщенный раствор, в котором находятся микрозародыши твердой фазы, является системой термодинамически неустойчивой, адсорбция комплексона способствует смещению равновесия согласно принципу Ле–Шателье в сторону растворения зародышей. В результате комплексон высвобождается для взаимодействия с новыми флуктуациями плотности (зародышами). Этим обстоятельством и объясняется эффективность действия субстехиометрических количеств реагентов. Предотвращение осадкообразования в пересыщенных растворах неорганических солей субстехиометрическими количествами (микродозами) ингибитора принято называть пороговым эффектом. При этом следует отметить, что эффективность фосфонатов (при использовании миллионных долей) в 5–10 раз выше, чем неорганических фосфатов.

Фосфонаты оказались весьма эффективны для предотвращения осадкообразования таких малорастворимых веществ, как карбонат кальция, сульфат кальция. Величина эффекта зависит от природы соли и ингибитора. Например, ОЭДФ эффективна для карбоната кальция, сравнительно малоэффективна в случае сульфата кальция и является одним из самых эффективных ингибиторов осаждения фосфата кальция. Влияние мольного соотношения ингибитор/кальций носит немонотонный характер (рис. 1).

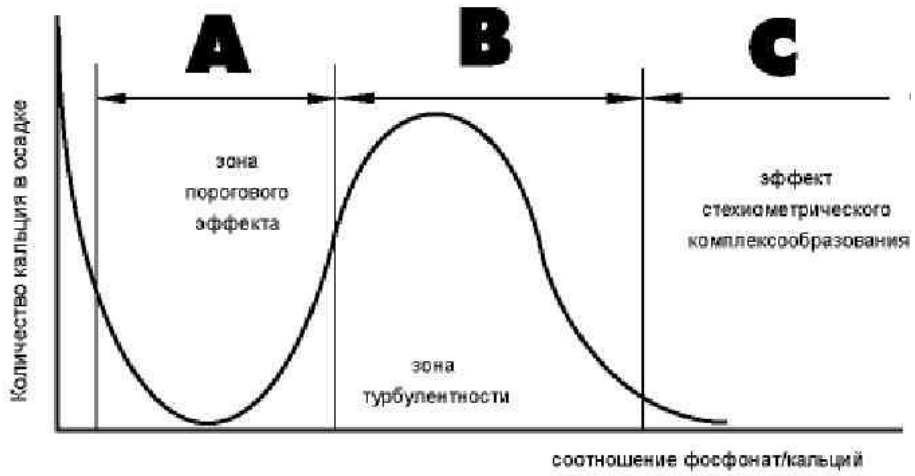


Рис. 1. Пороговый эффект для пересыщенных растворов труднорастворимых солей кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$).

При слишком малых количествах фосфонат не в состоянии замедлить

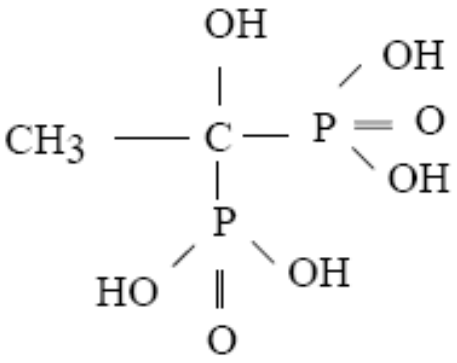
кристаллизацию, и в системе образуются осадки. Далее по мере относительного увеличения содержания ингибитора наблюдается область субстехиометрического ингибирования. При дальнейшем увеличении концентрации фосфоната вновь образуется зона "неоднородности". Эта область наименее изучена. Наконец, при превышении соотношения [инг.]:[Ca^{2+}]>1 система переходит в область истинных растворов в результате стехиометрического взаимодействия Ca^{2+} с органофосфонатом (реакций секвестирования, маскирования), поэтому Ca^{2+} в растворе обычным титрованием не определяется.

Следует заметить, что карбоксилсодержащие комплексоны, в частности Трилон Б, также могут служить в качестве маскирующего агента. Однако механизм их действия заключается в умягчении воды за счет комплексообразования с ионами кальция, что препятствует образованию осадков сульфатов или карбонатов кальция. При этом в отличие от фосфорсодержащих лигандов взаимодействие карбоксилсодержащих комплексонов с солями жесткости предполагает стехиометрическое соотношение участвующих в процессе реагентов.

О некоторых особенностях внедрения фосфонатов–ингибиторов солеотложений в системах теплоснабжения

Применение фосфонатов в качестве ингибиторов солеотложений (антинакипинов) в системах теплоснабжения позволяет отказаться от традиционной водоподготовки с ионообменными фильтрами и, как следствие этого, приводит к значительному сокращению потребления свежей воды (т.к. расход воды на собственные нужды установок умягчения и обессоливания составляет от 20 до 50% от всей пропущенной через фильтры воды), ликвидации сбросов сточных вод, дает возможность теплопроизводящему оборудованию работать в безнакипном режиме на воде с различным химическом составом (в том числе при карбонатном индексе значительно выше нормативного).

В настоящее время в качестве антинакипинов в теплосетях могут быть использованы ОЭДФ, ИОМС, реагенты группы Аминатов, ПАФ–13, которые выпускаются в России и имеют разрешения на применение в системах теплоснабжения (рис. 2).



ОЭДФ
АМИНАТ

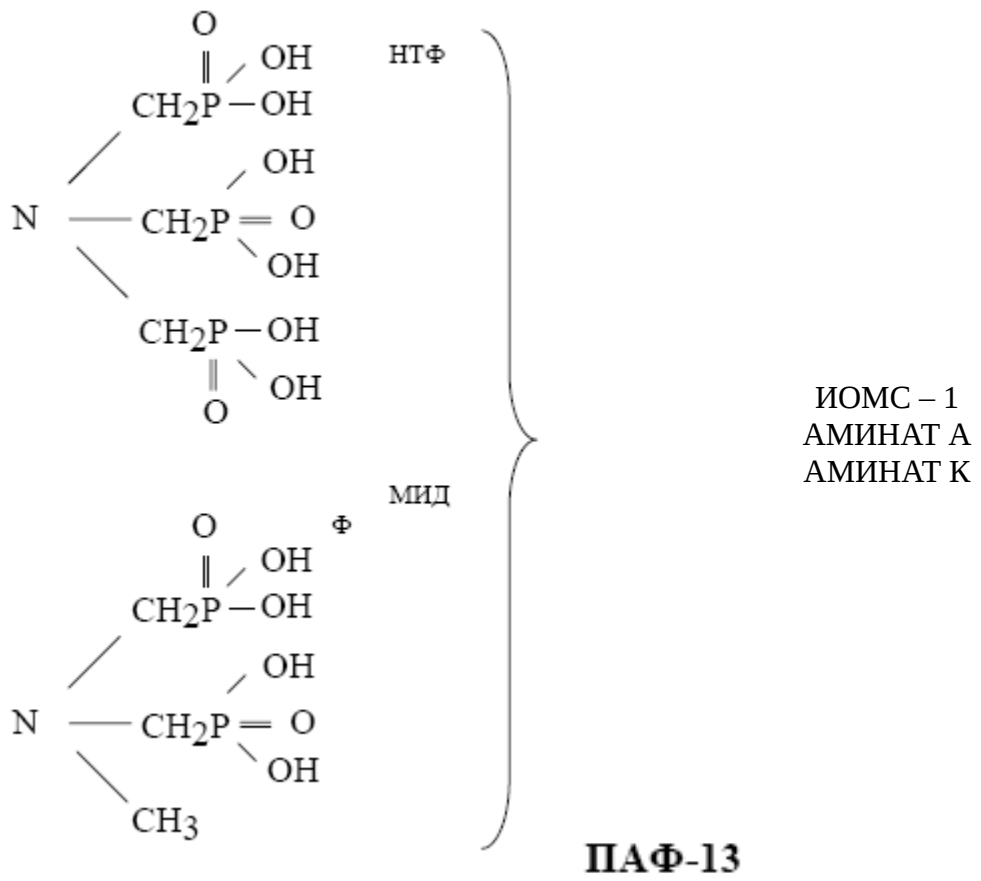


Рис. 2. Ассортимент органофосфонатов – ингибиторов солеотложений

Несмотря на высокую, подтвержденную многолетней практикой эффективность антинакипинов применение фосфонатов нередко приводит к отрицательным последствиям (забивание теплообменных трубок сетевых подогревателей и водогрейных котлов карбонатами кальция и магния). Особенно это характерно для тех случаев, когда внедрением технологии стабилизационной обработки воды занимаются организации, не имеющие стендовой базы для отработки технологии использования фосфонатов на конкретном объекте, зачастую не контролирующие в полной мере процесс стабилизационной обработки воды в период внедрения, не учитывающие теплотехнические характеристики объекта.

Для разработчиков технологий применения фосфонатов одним из важнейших инструментов является методика подбора наиболее эффективного ингибитора солеотложений применительно к конкретному объекту.

При отработке технологии стабилизационной обработки воды с помощью фосфонатов принципиальное значение имеет воспроизведение в опытах реальных технологических условий работы теплообменного оборудования.

Во многих случаях экспериментальная обработка режимов проводится при кипячении воды в открытых емкостях, максимальная температура эксперимента 100^0С, хотя кипение воды не моделирует условия работы водогрейного оборудования, так как развитого кипения воды в котле в принципе не должно быть. Поэтому при экспериментальной отработке технологии стабилизационной обработки воды для данного объекта необходимо использовать специальные автоклавы, где с помощью давления (~2 атм) создаются условия, препятствующие кипению. Эксперимент проводится при 120^0С.

Другой пример некорректного технологического решения – применение фосфонатов при повышенных температурах и низких скоростях движения циркуляционной воды.

Четкая дозировка качественного ингибитора – одно из непременных условий его успешного применения.

К сожалению, исследования по уточнению качества выпускаемых промышленностью антинакипинов ОЭДФ и ПАФ–13 показали, что содержание "рабочего" вещества от партии к партии может резко меняться. Реально это должно приводить к изменению дозы ингибитора, вводимого в воду теплосети, которая, как правило, рассчитывается по концентрации "рабочего" вещества в поставляемом реагенте. Поэтому при обработке сетевой воды фосфонатами необходимо обращать внимание на содержание в продукте основного вещества и именно по этой величине рассчитывать эффективную рабочую дозу ингибитора.

Встречаются случаи, когда внедряющая организация взамен химического контроля за содержанием фосфоната осуществляет контроль за накипеобразованием по изменению величины общей жесткости воды до и после котла. При уменьшении жесткости воды за котлом более чем на 0,2 мг–экв/л рабочая концентрация ингибитора сначала увеличивается, затем снова снижается до рекомендованных значений.

Такой контроль за накипеобразованием не корректен, так как в этом случае теплообменник работает в волнообразном режиме: с одной стороны, происходит интенсивное накипеобразование при недостатке ингибитора в воде, с другой – удаление кальциевой накипи после увеличения концентрации фосфоната. Такая грубая регулировка опасна, поскольку реально отложения будут образовываться не на всех поверхностях котла, а, в первую очередь, на теплонапряженных участках, площадь которых на порядок меньше всей площади котла, а скорость накипеобразования на этих участках на порядок больше, чем на остальных. В результате даже небольшие задержки в изменении режима дозирования ингибитора могут привести к перегреву металла труб котла из–за образовавшихся отложений и, как следствие этого, к его прогоранию.

Таким образом, для получения положительных результатов при использовании фосфонатов – ингибиторов солеотложений для стабилизационной обработки воды систем теплоснабжения необходимо:

Провести разработку технологии стабилизационной обработки воды (состав ингибитора, оптимальные его концентрации) в условиях, достаточно четко моделирующих условия нагрева реальных образцов подпиточной воды.

С целью исключения нарушения циркуляции воды в котле целесообразно провести предварительную очистку котлов от ранее образовавшихся отложений.

При внедрении технологии стабилизационной обработки воды необходимо следить за точностью дозирования ингибитора. Изменение режима в сторону снижения установленной эффективной концентрации ингибитора может очень быстро привести к отрицательному результату.

При ведении стабилизационной обработки воды фосфонатами необходим регулярный химический контроль за процессом, включающий определение фосфоната и величины общей жесткости в обрабатываемой воде. В связи с этим следует считать обязательным проведение обучения персонала котельных методам контроля за режимом стабилизационной обработки воды.

Желательно ввести очистку подпиточной воды от механических примесей и соблюдать все необходимые для данного объекта антикоррозионные мероприятия.

Внедрением технологии стабилизационной обработки воды в системах теплоснабжения мы занимаемся с 80–х гг.

В настоящее время по разработанным нами технологиям работают около 20–ти объектов в Москве и Московской области.

В качестве ингибиторов солеотложений в зависимости от объекта используются ОЭДФ, Аминаты марок А, К, ОД.

Стабилизационная обработка подпиточной воды фосфонатами – ингибиторами солеотложений применяется для водогрейных котлов с хорошей циркуляцией таких типов, как Универсал, Энергия, КВГМ (4; 6,5; 10), немецкие и итальянские (новые крышные котельные), а также для отопительных бойлеров, в т.ч. и Альфа–Лавалевских теплообменников. Перечисленные выше объекты отработали в безнакипном режиме в течение 3–5 отопительных сезонов.

Внедрения технологий стабилизационной обработки воды при водоподготовке на различных энергообъектах показали, что при соблюдении заданных для данного объекта технологических параметров (химический состав подпиточной воды, состав и концентрация ингибитора накипеобразования) способ обеспечивает полное предотвращение отложения малорастворимых солей кальция и магния на теплопередающих поверхностях.

При этом следует отметить, что для жаротрубных котлов, имеющих слабую циркуляцию при очень тонком слое воды, метод малоэффективен. Для котлов типа ДКВР, переведенных на водогрейный режим, метод неэффективен из–за слабой циркуляции и наличия множества застойных зон.

Основными ограничениями при применении фосфонатов в качестве ингибиторов солеотложений являются:

а) по составу воды – величина щелочности $Щ_0$ не более 7 мг–экв/л,
pH не более 8,5,
общее содержание Fe не более 0,5 мг/л

В случае превышения этих норм можно рекомендовать комбинированный способ обработки воды, заключающийся в сочетании ингибирования с подкислением или обезжелезиванием.

б) по температурному режиму:
для водогрейных котлов – температура воды на выходе не более 110^0C;
для отопительных бойлеров – температура воды на выходе не более 130^0C.

Применение фосфонатов в оборотных системах охлаждения

Использование фосфонатов в качестве ингибиторов солеотложения в замкнутых системах охлаждения позволяет длительное время вести эксплуатацию водооборотных систем охлаждения в безнакипном режиме при сокращенном расходе подпиточной воды и уменьшении объема сточных вод, создавая тем самым условия для перехода на бессточные водооборотные системы.

Проблема ингибирования накипеобразования в системах охлаждения, несмотря на некоторые отличия, весьма близка к задачам по предотвращению солеотложений в системах теплоснабжения. При решении данной проблемы также наиболее перспективными реагентами являются фосфорсодержащие комплексоны.

Стабилизационная обработка воды с помощью фосфонатов внедрена на ряде предприятий химической, металлургической и других отраслей промышленности. Накопленный опыт позволяет оценить ее как достаточно эффективное средство борьбы с накипеобразованием и коррозии. Так, на Богородицком заводе технико–химических изделий при использовании в качестве ингибитора солеотложений АМИНАТА марки А система охлаждения установок для выращивания искусственных кристаллов "Кристалл" проработала без остановки на проведение химической промывки более 10 лет, хотя для подпитки использовалась достаточно накипеобразующая вода следующего химического состава: жесткость $Ж_0$ = 10 мг–экв/л, $Щ_0$ = 6,2 мг–экв/л при $K_{уп}$ = 1,3.

Подход к разработке технологии стабилизационной обработки воды в данном случае такой же, как и в случае систем теплоснабжения: состав ингибитора, его оптимальные

концентрации должны подбираться для параметров работы реальной системы с учетом полного химического состава подпиточной воды, материала, из которого изготовлено охлаждаемое оборудование, температуры охлаждаемых поверхностей. При внедрении разработанной технологии определяется максимальный для этой системы коэффициент упаривания, разрабатывается режим продувок. Химический контроль за стабилизационной обработкой воды ведется по тем же параметрам, что и в случае систем теплоснабжения ($Ж_0$, содержание фосфоната в обрабатываемой воде), распад жесткости при этом определяется с учетом коэффициента упаривания.

Метод стабилизационной обработки воды для систем водяного охлаждения эффективен для вод с высоким уровнем величин общей щелочности (до 16 мг–экв/л) и жесткости (более 20 мг–экв/л) в широком интервале температур.

При этом следует отметить, что высокое (более 0,5 мг/л) содержание железа в оборотной воде отрицательно влияет на ингибирующее действие фосфонатов, поэтому для высокой эффективности обработки воды и экономии ингибитора необходимо, чтобы система не была загрязнена продуктами коррозии.

В качестве ингибиторов солеотложений в водооборотных системах охлаждения применяются такие ингибиторы, как ИОМС–1, ОЭДФ, Аминаты.

Применение органофосфонатов для ингибирования коррозии

Наряду с ингибированием накипеобразования не менее важна проблема защиты теплообменного оборудования, контактирующего с водой, от коррозии.

Проведенные нами исследования показали, что фосфорсодержащие комплексоны при концентрации более 50 мг/л проявляют эффект ингибирования кислородной коррозии низкоуглеродистой стали.

Опираясь на полученные данные, были разработаны технологии стабилизационной обработки воды ингибитором ИОМС–1 для систем охлаждения Воронежского завода синтетического каучука и Нижнекамского нефтехимического завода.

Внедрение этих технологий привело к полному подавлению процессов солеотложений в системе и снижению скорости коррозии материалов трубопроводов (Ст. 3) в 5 раз (до 0,1 мм/год).

Защитное действие фосфонатов, как ингибиторов коррозии усиливается в присутствии ионов металлов Zn, Cd, Mn, Ni, Co.

Академией коммунального хозяйства совместно с Институтом физической химии АН СССР и ИРЕА показана высокая эффективность цинкового комплекса ОЭДФ для ингибирования коррозии оборудования систем горячего водоснабжения.

Таким образом, использование фосфонатов в качестве ингибиторов солеотложений и коррозии в водооборотных системах позволяет интенсифицировать технологические процессы, улучшить режим эксплуатации, увеличить долговечность оборудования и межремонтный период его работы, экономить топливные ресурсы, энергию и металл.

Применение комплексонов для растворения отложений минеральных солей

Применение комплексонов для растворения отложений минеральных солей основано на их способности вступать во взаимодействие с ионами металлов и образовывать устойчивые водорастворимые комплексы. При химической очистке с использованием комплексонов наблюдается практически полное расходование реагентов и не требуется создание высоких концентраций для обеспечения интенсификации процесса растворения.

Среди комплексонов, получивших с начала 60–х годов прошлого столетия наибольшее распространение для отмывки оборудования, особое место занимает ЭДТА и ее динатриевая соль – Трилон Б (рис. 3).

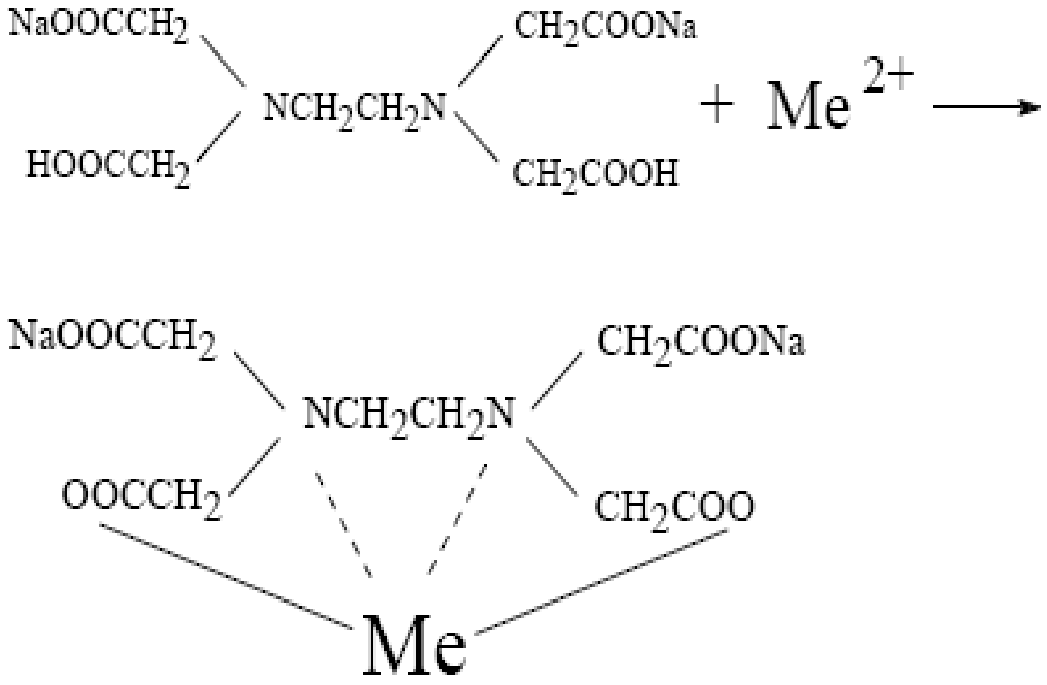


Рис. 3. Трилон Б в качестве отмывочного (маскирующего) агента

Устойчивость комплексов, образуемых ЭДТА (ее солями), так высока, а концентрация свободного катиона, образуемого в результате диссоциации комплекса, настолько мала, что при этом не достигается произведение растворимости для большинства труднорастворимых соединений, присутствующих в воде теплообменного и теплоэнергетического оборудования, это и обусловливает эффективность комплексона.

Универсальность ЭДТА проявляется в способности образовывать комплексы со всеми катионами, присутствующими в воде. Четырехвалентные металлы образуют наиболее устойчивые комплексонаты в сильно кислых растворах при pH<1, трехвалентные – при pH 2–3,5. Комплексонаты тяжелых двухвалентных металлов образуются при pH 3,5–5, щелочноземельных – при pH 7–12.

ЭДТА имеет значительные преимущества перед другими органическими кислотами, использовавшимися ранее для тех же целей, например, щавелевой кислотой: так, комплексонаты Fe (2+, 3+) по устойчивости на 10–15 порядков выше соответствующих оксалатов.

Для растворения отложений карбоната кальция весьма эффективными оказались фосфорсодержащие комплексоны. В результате исследований взаимодействия этих комплексонов (ОЭДФ и НТФ) с Ca^{2+} были выявлены условия, обеспечивающие растворение $CaCO_3$ при отсутствии или ограничении образования вторичных труднорастворимых соединений. Характер взаимодействия $CaCO_3$ с исследованными комплексонами аналогичен взаимодействию с HCl.

В процессе растворения $CaCO_3$ в растворе накапливаются ионы кальция и повышается значение pH. При этом могут создаваться условия для образования труднорастворимых комплексонатов Ca^{2+} полимерного типа. В условиях очистки наличие труднорастворимых соединений не только в растворе, но и на поверхности накипи приводит к торможению процесса растворения. Уменьшению осадкообразования способствует введение дополнительного кислотного компонента или избытка ОЭДФ и повышение температуры раствора. Для уменьшения коррозии металлов рекомендуется использовать ингибитор кислотной коррозии (каптакс и др.) в количестве 0,1–0,2 г/л.

Предложена композиция на основе ОЭДФ для отмывки от железоокисных отложений, которая значительно превышает все известные составы по достигаемому насыщению окислами железа на единицу объема отмывочного раствора (15 г/л) и обеспечиваемой при этом скорости коррозии металла (0,8–1,6 г/м^2 ч) в широком диапазоне содержания окислов железа в растворе.

Объектами очистки могут являться как поверхности теплообмена различных теплоэнергетических систем (водогрейные и паровые котлы, системы отопления жилищно-коммунального хозяйства, теплообменники, бойлеры и т.д.), так и элементы различных аппаратов и конструкций, имеющих водяной контур нагревания или охлаждения.

При создании отмывочных композиций экономически выгодно использовать отходы производства фосфорсодержащих комплексонов. Так же, как индивидуальные комплексоны, маточные растворы производства НТФ характеризуются высокой реакционной способностью по отношению к $CaCO_3$. На основе таких маточных растворов создан состав для растворения карбонатных отложений – Дифалон, включающий наряду с комплексонами поверхностно–активные вещества, синергетические добавки и ингибиторы кислотной коррозии.

Применение Дифалона обеспечивает практически 100%–ную степень растворения отложений при коррозии металла в 10–20 раз меньшей, чем при использовании минеральных кислот и композиций на их основе (в том числе ингибированной соляной кислоты).

КОМПЛЕКСОННЫЙ ВОДНО–ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

СИСТЕМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ.

Потапов С.А., канд. техн. наук, ООО «ИТЦ ОРГХИМ», г. Казань

Правильно и рационально организованный водно–химический режим систем теплоснабжения должен обеспечивать надежную эксплуатацию всех элементов системы за счет предотвращения как образования любых типов отложений на внутренних поверхностях котлов (подогревателей) и трубопроводов тепловых сетей, так и всех типов коррозионных повреждений внутренних поверхностей. Неотъемлемой частью правильно организованного водно–химического режима является система постоянного и представительного химического контроля подпиточной и сетевой воды.

Для удовлетворения разнообразных требований к качеству воды возникает необходимость специальной физико–химической обработки природной воды (химводоподготовки), осуществляемой на водоподготовительных установках, имеющих соответствующее аппаратурное оформление.

Водоподготовка в общем случае включает следующие технологические стадии (фазы) обработки воды:

- освобождение воды от взвешенных, органических веществ и коллоидно–дисперсных соединений железа;
- умягчение или частичная деминерализация;
- удаление из воды агрессивных газов O_2 и CO_2;
- коррекционная обработка.

В последние годы в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения широко используется комплексонный водно–химический режим (КВХР), реализуемый методом частичной или полной стабилизации природной («сырой») подпиточной и сетевой воды добавками комплексонов и (или) комплексонатов.

При обработке воды комплексонами и комплексонатами удается исключить стадию умягчения воды (ингибирование накипеоборазования) или стадию удаления агрессивных газов (ингибирование коррозии). В ряде случаев исключаются эти обе стадии, в этом случае говорят о стабилизации воды (ингибирование накипеобразования и коррозии).

Комплексоны представляют собой, как правило, полимеры, содержащие анионные, катионные или неионогенные функциональные группы типа карбоновых, гидроксильных, сульфоновых, фосфоновых и т.д. [2]. В теплоэнергетике в силу ряда причин, которые будут рассмотрены ниже, наиболее широкое применение получили фосфоновые соединения. Это, прежде всего, 1–гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилтриметиленфосфоновая кислота (НТФ), их соединения с металлами – фосфонаты, а также композиции на основе натриевых или аммонийных солей аминоалкилфосфоновых кислот (ИОМС, ПАФ–13А) и др.

В настоящее время проведено фундаментальное исследование комплексонов и комплексонатов [1, 3, 5]. Установлено их строение, открыты эффекты стабилизации, субстехиометрического взаимодействия и скользящей реакции; разработана математическая модель процесса ингибирования фосфоновыми соединениями кристаллизации солей [6]; разработаны рекомендации по применению термодинамичесих критериев для оценки накипеобразующей способности воды [7] и методика расчета расхода фосфоновых кислот и фосфонатов для предотвращения накипеобразования [8, 27].

Ингибиторы на основе комплексонов с фосфоновыми группами, способны в субстехиометрическом (т.е. в 100–1000 раз меньше стехиометрического) соотношении препятствовать росту кристаллов труднорастворимых солей щелочноземельных металлов.

В механизме ингибирующего действия фосфоновых соединений эффект субстехиометрии определяется избирательной сорбцией органических молекул на

активных центрах образующихся кристаллов. Эти комплексоны увеличивают удельную поверхностную энергию зародыша, его радиус, уменьшают скорость зародышеобразования. Уникальная способность фосфоновых соединений ингибировать процесс кристаллизации карбоната кальция определяется близостью значений параметров кристаллической решетки $CaCO_3$ и фосфонат иона, который имеет форму искаженного тетраэдра с осью симметрии третьего порядка.

Карбонат кальция более чем другие труднорастворимые соединения склонен к образованию накипи. Это объясняется ярко выраженным кристаллическим полиморфизмом $CaCO_3$, который в зависимости от условий кристаллизации может образовывать кристаллы с различной кристаллической решеткой (более 30 видов) и, соответственно, различными свойствами.

Методами электронной микроскопии, рентгеноструктрного и рентгенофазового анализов установлено, что из природной воды карбонат кальция выделяется в форме кальцита [7, 9, 10, 11]. Наиболее часто кальцит кристаллизуется в скаленоэдрической и тригональной формах в твердых отложениях, а в объеме водных растворов карбонат кальция кристаллизуется в игольчатой, пластинчатой, звездообразной и других формах [12].

В присутствии фосфонат иона $CaCO_3$ кристализуется в виде мелких кристаллов арагонита игольчатой формы, не способных образовывать плотноупакованные прочные отложения, либо в виде частиц, не имеющих какой–либо организованной кристаллической структуры [13].

В кальците кальций имеет шестерную координацию. В модификации арагонита координация кальция возрастает до 9. Увеличение координационного числа кальция с 6 до 9 приводит к увеличению расстояния между катионами и анионами в молекуле $CaCO_3$ в среднем на 4,3% и, как следствие, к уменьшению энергии кристаллической решетки кристаллов накипи, наблюдаемого при обработке воды фосфоновыми соединениями в виде эффекта уменьшения прочности накипи. Кроме того, в отложениях накипи в результате перекристаллизации кальцита в арагонит начинают расти игольчатые кристаллы, которые силой своего роста разрушают сложившиеся твердые отложения, т.е. происходит процесс самоочистки поверхности – еще один феномен комплексонного водно–химического режима.

Кроме того, цинковые комплексы фосфоновых кислот, например Na_2ZnОЭДФ [1–гидроксиэтилидендифосфонато (4–) цинк динатриевая соль], одновременно являются эффективными ингибиторами коррозии.

Биологическое исследование фосфорорганических комплексонов, проведенное в Институте гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, выявило еще одно уникальное свойство этой группы веществ – практическое отсутствие токсичности [3].

Именно эффект субстехиометрии при ингибировании накипеобразования, возможность в ряде случаев одновременно ингибировать коррозию и отсутствие токсичности предопределили широкое применение фосфоновых соединений в теплоэнергетике.

Из–за кажущейся простоты этого метода обработки воды и его высокой экономической эффективности, внедрение комплексонного водно–химического режима стало любимой кормушкой множества мелких предприятий, которые не имеют ни профессиональных химиков и энергетиков, ни опытных специалистов по водным режимам. Действия представителей таких фирм напоминают действия шамана: и тот и другой произносят непонятные слова, употребляют непонятные термины. Прикрываясь своим мнимым «ноу–хау», недобросовестные участники рынка новых технологий пытаются «привязать» к себе потребителей и скрыть отсутствие профессиональных знаний в области КВХР систем теплоснабжения. Этому способствует неоднозначность номенклатуры комплексонов. Для комплекса Na_2ZnОЭДФ, название которого в соответствии с рекомендациями IUPAC приведено выше, в литературе встречаются синонимы: цинковый комплекс ОЭДФ, комплексонат цинка ОЭДФ, цинковый комплексонат оксиэтилидендифосфоновой кислоты.

У несведующих людей различие в названиях ассоциируется с различными химическими соединениями. ООО «Экоэнерго» объявило себя разработчиком технологии обработки воды комплексонатом ОЭДФ–Zn. «Комплексонат ОЭДФ–Zn» является торговым названием реагента, выпускаемого ООО «Экоэнерго» по ТУ 2439–001–24210860–97 Цинковый комплекс ОЭДФ. Однако цинковый комплекс ОЭДФ давно известен, достаточно хорошо изучен, а некоторые нормы водно-химического режима при его применении установлены в [8, 27]. Подобные примеры можно продолжать.

Часто низкий профессионализм исполнителей и, как правило, низкий уровень наладочных работ приводит к повреждению оборудования, формируя тем самым отрицательное отношение эксплуатационного персонала к новым технологиям.

Существенно ограничивает внедрение КВХР отсутствие нормативной базы. Нормы на качество подпиточной воды теплосетей приводятся в трех основных источниках: СНиП, ПТЭ Минэнерго, Правилах Госгортехнадзора.

СНиП [17] в п. 3.6 указывает, что качество воды для закрытых систем теплоснабжения следует принимать по ПТЭ [18].

В последнем издании СНиП [19] нормы качества воды вообще не приводятся, но отмечается, что систему теплоснабжения следует выбирать с учетом «поддержания требуемого качества воды у потребителя» (п. 3.4). Видимо, отказ от применения норм в [19] сделан потому, что их нужно выбирать по Правилам Госгортехнадзора [20], которые «обязательны для всех министерств, ведомств, предприятий, организаций и граждан», но вместе с тем не распространяются на оборудование, находящееся в ведении Минэнерго.

Нормы в правилах [20] приняты по ОСТ [21], утвержденному в 1981 г и с тех пор не пересматривавшемуся.

Важно и то, что Правила [20] устанавливают требования для водогрейных котлов с температурой выше 115^0С. Если считать, что вода с температурой 115^0С и ниже должна использоваться в первую очередь в жилищно-коммунальных хозяйствах, то требования для этих условий должны быть изложены в [22] и обязательно приведены в [23]. Однако в [22] перепечатаны нормы из Правил [20], т.е. для температур не ниже 115^0С, а в [23] они вообще не приводятся, зато в п. 6.2 справедливо указывается, что «Водный режим должен обеспечивать работу паровых и водогрейных котлов без повреждений их элементов, вследствие отложений накипи и шлама или в результате коррозии металла», но при этом отсутствует какое–либо упоминание о возможности применения новых технологий обработки воды.

Предпосылки для улучшения ситуации с нормированием возникли с принятием новой редакции «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации» [24].

В соответствии с требованиями [20] (п. 8.2.3) и [24] (п.4.8.3) согласование применения фосфоновых соединений в отопительных котельных возложено на РАО «ЕЭС России».

Обобщая промышленный опыт применения фосфоновых соединений ОЭДФ, ИОМС и др., научно–технический совет РАО «ЕЭС России» (протокол №26 от 22.11.93г) рекомендовал ограничить область их применения пределами:

- температура воды на выходе из водогрейного котла – не более 110^0С;
- температура воды на выходе из бойлера – не более 130^0С;
- карбонатный индекс сетевой воды $И_К$ – не более 8 $(мг–экв/кг)^2$;
- значение pH сетевой воды – не более 8,5.

В тоже время имеется положительный промышленный опыт применения этих ингибиторов для воды с карбонатным индексом до 24 $(мг–экв/кг)^2$, что связывается с

исследователями с влиянием растворенных в виде различных органических веществ, определяемых как перманганатная окисляемость [14].

Фосфоновые соединения в виде индивидуальных продуктов являются ингибиторами в основном кальциевокарбонатного накипеобразования, но не ингибируют отложения продуктов коррозии.

Железосодержащие соединения в подпиточной воде находятся в ионном или молекулярном состоянии: Fe^{2+}, $Fe(OH)^{+}$, $Fe(OH)_2$, Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_3$ и др. При повышении температуры среды эти соединения быстро проходят коллоидно–дисперсную стадию своего состояния, дегидрируются и превращаются в грубодисперсные оксиды железа FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3.

Исследования [25] показали, что железосодержащие частицы могут иметь дзета-потенциал до 100 мВ и нести как положительный, так и отрицательный заряд. Введением в исходную воду поверхностно–активного вещества дзета–потенциал смещается в область отрицательных значений, что способствует стабилизации железосодержащих соединений в молекулярном или коллоидно–дисперсном состоянии. Кроме того, многие поверхностно–активные вещества являются регуляторами роста кристаллов [15, 16]. Из этого следует важный вывод: расширить область эффективного применения фосфонатов для ингибирования накипеобразования в жесткой (очень жесткой) воде можно за счет создания композиций на основе фосфонатов с ПАВ, являющимися комплексообразователями, регуляторами роста кристаллов и (или) их диспергаторами.

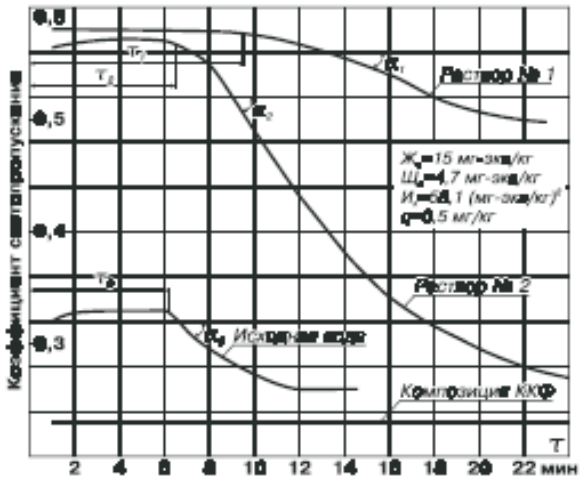
Теоретических работ по составлению композиций на основе фосфонатов и применению ПАВ в композициях мало, а обзоры по таким композициям отсутствуют. До сих пор не существует унифицированных форм оценки того или иного действия ПАВ, поэтому выбор их осуществляется методом проб и ошибок. Можно сформулировать общие требования к ПАВ в составе композиции:

- высокая термическая устойчивость;
- отсутствие токсичности;
- экологическая безопасность;
- усиление защитного действия комплексонов и комплексонатов (синергетическое влияние);
- ингибирование коррозии.

С учетом этих требований в 1995 году специалистами Центра была разработана Композиция ККФ. Композиция ККФ создана на основе цинкового комплекса ОЭДФ с синергетической добавкой модифицированного природного полимера, является эффективным ингибитором накипеобразования и коррозии для систем теплоснабжения, при подпитке их жесткой (очень жесткой) недеаэрированной водой. Товарный продукт поставляется в виде двух растворов, которые смешиваются в равных объемных долях при приготовлении рабочего раствора.

Эффективность ингибирующего действия реагента по отношению к накипеобразующей соли удобно оценивать определением индукционного периода, т.е. времени появления твердой фазы в перенасыщенном растворе. Для иллюстрации на рис.1 приведены результаты такого измерения при стабилизации артезианской воды Композицией ККФ. Исследуемая вода имела следующие показатели $Ж_о$=15 мг–экв/кг, $Щ_о$=4,7 мг–экв/кг, $И_к$=56,1 $(мг–экв/кг)^2$.

Рис. 1. Изменение коэффициента светопропускания во времени.



Перенасыщение создавалось подщелачиванием исследуемой пробы до pH=10,5–11, при этом создавались условия для высаждения как $CaCO_3$, так и $Mg(OH)_2$. Индукционный период определялся по изменению коэффициента светопропускания во времени. Как видно из рис. 1 раствор №1 композиции дозой 0,5 мг/кг не предотвращает образование твердой фазы при данном перенасыщении исследуемой пробы воды, индукционный период τ_1 составляет 9,5 мин. Раствор №2 не ингибирует зародышеобразование, индукционный период τ_2 практически совпадает по величине с индукционным периодом для исходной воды τ_0. Скорость кристаллизации α_2 в присутствии раствора №2 выше чем в исходной воде α_0, что свидетельствует об увеличении скорости образования зародышей и числа центров кристаллизации. В результате образуются мелкодисперсные кристаллы.

Несмотря на сильное перенасыщение исследуемой пробы воды, композиция ККФ дозой 0,5 мг/кг благодаря синергетическому взаимодействию компонентов растворов №1 и №2 надежно подавляет зародышеобразование.

Многолетний опыт промышленного применения Композиции ККФ убедительно свидетельствует о том, что она одновременно является эффективным ингибитором коррозии при подпитке систем теплоснабжения недеаэрированной водой. На рис. 2 приведены результаты измерения скорости коррозии в различных системах теплоснабжения. Скорость коррозии определялась по стандартной методике весовым методом по потере массы контрольных образцов. Ингибирование коррозии происходит за счет формирования на поверхности металла постепенно упрочняемой защитной пленки сложного химического состава мономолекулярной толщины. Во всех случаях уже через 1500–2000 часов скорость равномерной коррозии снижается до 0,01–0,02 мм/год, т.е. до ее практического отсутствия. Под слоем пленки язвенное разрушение металла отсутствует.

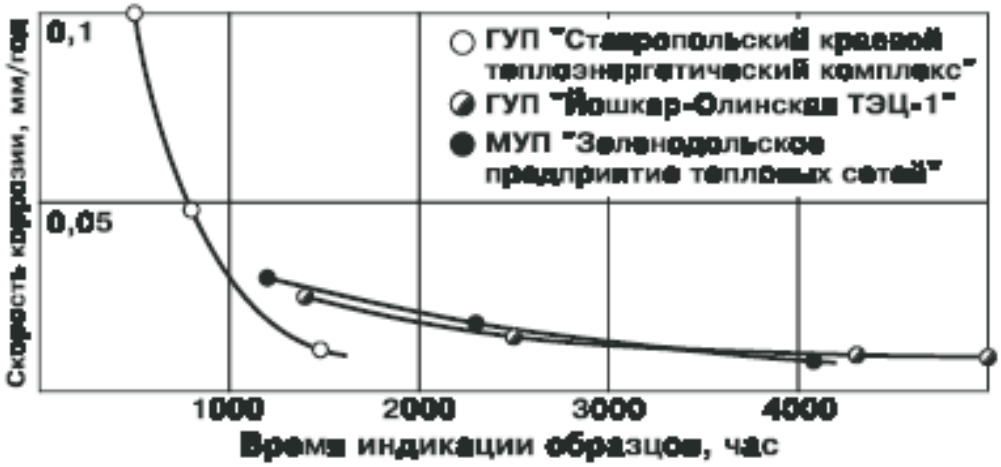


Рис. 2. Скорость коррозии индикаторных образцов

Таким образом, стабилизация природной недеаэрированной подпиточной и сетевой воды Композицией ККФ является технологическим решением альтернативным традиционному умягчению подпиточной воды и последующей ее деаэрации.

При обработке воды Композицией ККФ условия стабильности запишутся в виде: $Ж_{пв}=Ж'_{св}=Ж''_{св}$; $Щ_{пв}=Щ'_{св}=Щ''_{св}$; $Fe_{пв}=Fe'_{св}=Fe''_{св}$; $O_{2пв}=O'_{2св}=O''_{2св}$; где символ «/» соответствует значению показателя до нагрева, а символ «//» после нагрева, индекс «пв» относится к подпиточной воде, а «св» – к сетевой воде.

Графически условие стабильности сетевой воды в процессе нагрева изображено на рис. 3.

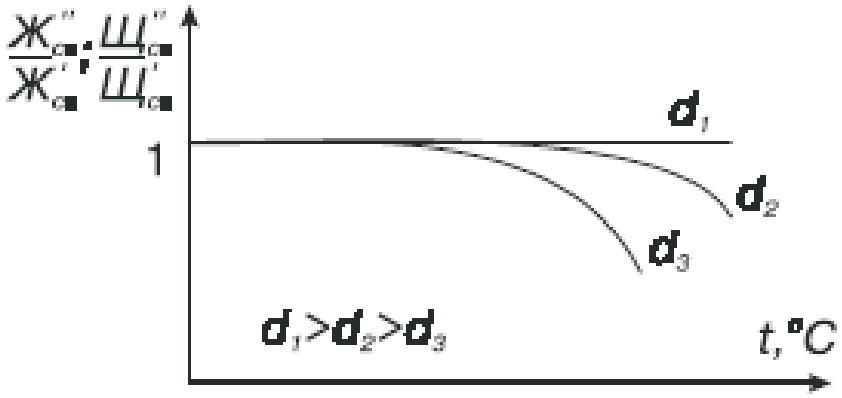


Рис. 3.

где t – температура нагрева воды 0 С; d1 ,d_2 ,d_3 – содержание (доза) реагента в воде, мг/кг.

Как видно из рис. 3 доза реагента, необходимая для стабилизации воды, с увеличением температуры нагрева возрастает. Следовательно, одновременно с увеличением температуры нагрева сетевой воды необходимо увеличивать подачу в сетевую воду

раствора реагента.

Следует отметить, что КВХР предъявляет высокие требования к надежности и устойчивости режима дозирования реагентов, поскольку потенциально опасное, с точки зрения накипеобразования, содержание кальция в воде значительно превышает его содержание при традиционных методах подготовки подпиточной воды.

Обеспечить стабильный режим дозирования реагентов в зависимости от изменения режимов работы системы теплоснабжения позволяют автоматические установки дозирования на базе программируемых насосов–дозаторов (рис. 4).

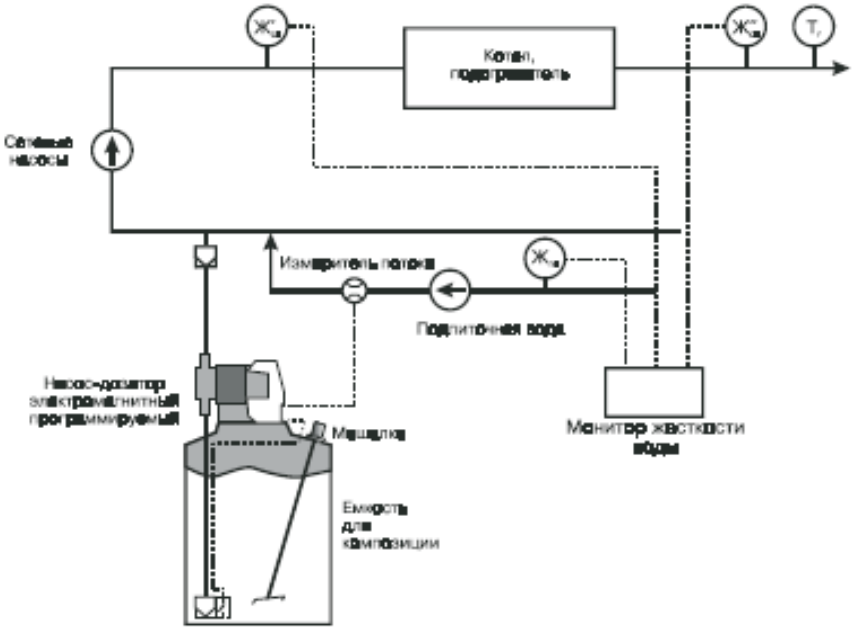


Рис. 4. Автоматизированная установка дозирования

В стационарном режиме работы системы теплоснабжения дозирование осуществляется пропорционально расходу подпиточной воды. При изменении температуры воды на выходе из подогревателя подача насоса–дозатора регулируется изменением длины хода толкателя. При изменении физико–химических свойств подпиточной воды подача насоса–дозатора регулируется изменением соотношения числа ходов толкателя на импульс от измерителя потока.

Регулировочные зависимости устанавливаются в процессе наладки КВХР с учетом накипеобразующих свойств воды и режимов работы водогрейного оборудования.

Опыт промышленного применения фосфорсодержащих комплексонов, их комплексонатов и композиций на их основе дает основание для подготовки предложений с целью пересмотра требований к качеству подпиточной воды систем теплоснабжения. При этом следует выделить три основных аспекта.

КВХР уже широко используется в системах теплоснабжения, поэтому он должен быть узаконен в нормативных документах. Допускаются к применению только те реагенты, которые выпускаются по утвержденным в установленном порядке ТУ. Для открытых систем теплоснабжения обязательно наличие гигиенического заключения Минздрава РФ.

В связи с широким применением различных копозиций для предотвращения одновременно накипеобразования и коррозии должен быть скорректирован подход к порядку нормирования качества подпиточной и сетевой воды. Остаются без изменения

нормы по содержанию нефтепродуктов и взвешенных веществ. Ряд показателей необходимо пересмотреть. Предельные значения карбонатного индекса $И_к$ должны быть установлены для каждого конкретного реагента при постановке продукции на производство в соответствии с ГОСТ Р 15.201–2000 [26]. Нижнее значение pH для систем теплоснабжения должно быть не менее 7 [21], а в верхнее – не более 8,5.

Остальные нормы водно–химического режима уточняются в процессе обязательной наладки КВХР с учетом конкретных условий объекта внедрения.

3. Сохраняется система постоянного и представительного химического контроля качества подпиточной и сетевой воды. Необходим систематический контроль за интенсивностью накипеобразования и коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Комплексоны и комплексонаты металлов /Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988, 544с.

Васина Л.Г., Гусева О.В. Предотвращение накипеобразования с помощью антинакипинов. – Теплоэнергетика, 1999, №7, с. 35–38.

Фосфорорганические комплексоны /М.И. Кабанчик, Т.Я. Медведь, Н.М. Дятлова, М.В. Рудомино. – Успехи химии, т. XLIII, вып. 9, 1974, с. 1554–1574.

Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения // Ю.Ф. Бондарь, В.П. Маклокова, Р.К. Гронский и др. – Теплоэнергетика, 1976, №1, с. 70–73.

Комплексоны и их применение в народном хозяйстве // Н.М. Дятлова, З.И. Царева – Химическая промышленность, 1996, №10, с. 23–33.

Евсеев А.М., Николаева Л.С., Дятлова Н.М., Самакаев Р.Х. Математическое моделирование процесса ингибирования кристаллизации солей из пересыщенных растворов. – Журнал физической химии, 1984, т. LVIII, №7, с. 1700–1704.

Балабан–Ирменин Ю.В., Бессолицын С.Е., Рубашов А.М. Применение термодинамических критериев для оценки накипеобразующей способности воды в сетевых подогревателях – Теплоэнергетика, 1996, №8, с. 67–71.

Рекомендации по определению расхода комплексона для стабилизационной обработки воды. – М.: Сантехниипроект, 1994, 16 с.

Стукалов П.С., Васильев Е.В., Глебов Н.А. Магнитная обработка воды. – Л: Судостроение, 1969, 192 с.

Полонский В.С., Клевайчук К.А., Вильченко Г.Е. и др. Особенности физико–химических условий эксплуатации водогрейных котлов КВ–ГМ Самарский ГРЭС. – Теплоэнергетика, №5, 1997, с. 22–27.

Кинетика роста карбонатов кальция в накипи и в водных растворах /А.Т. Богораш. – Химия и технология воды, 1983, т. 5, №3, с. 205–209.

Управление процессом массовой кристаллизации синтетических игольчатых кристаллов / А.Т. Богораш, И.С. Гулый, И.М. Федоткин и др. – Докл. АН СССР, 1975, 223, №4, с. 928–931.

Стабилизационная обработка воды системы оборотного водоснабжения сернокислотного производства / М.А. Орлов, Л.Д. Павлухина, А.И. Фурман и др. – Химическая промышленность, 1990, №2, с. 52–54.

14. Балабан–Ирменин Ю.В., Рубашов А.М. О некоторых особенностях внедрения антинакипинов в системах теплоснабжения. – Промышленная энергетика, №12, 1998, с. 43–47.

15. Кучеренко Д.И., Гладков В.А. Оборотное водоснабжение: (Системы водяного охлаждения). – М.: Стройиздат, 1980. 168 с.

Физико–химические основы применения поверхностно–активных веществ / Под ред.

Г.И. Фукса. – Ташкент, ФАН УзССР, 1977, 315 с.

СНиП 2.04.07–86, Тепловые сети. – М.: Стройиздат, 1987.

Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей. 14–е изд. – М.: Энергоатомиздат, 1989.

СНиП 2.04.07–86*. Тепловые сети. – М.: Стройиздат, 1994.

Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов / Госгортехнадзор. – М.: НПО ОБТ, 1994.

ОСТ 108.030.47–81. Котлы водогрейные. Качество сетевой и подпиточной воды. Взамен ОСТ 24.030.47–75.

Правила технической эксплуатации коммунальных отопительных котельных. –М.: НПО ОБТ, 1992.

Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых котлов с давлением пара не более 0.07 Мпа, водогрейных котлов и водоподогревателей с температурой нагрева воды не выше 388^0 К (115^0 С). – М.: НПО ОБТ, 1992.

Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. – М.: СПО ОРГРЭС, 1996.

Наукина М.А., Сутоцкий Г.П. Особенности железоокисного накипеобразования в котлах низких и средних параметров. – Промышленная энергетика, 1986, №1, с. 46–48.

ГОСТ Р 15.201–2000. Продукция производственного назначения. Порядок разработки и постановки продукции на производство. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.

РД 204 УССР 231–90. Рекомендации по технологии обработки воды комплексонами в закрытых системах теплоснабжения. Киев: УкрНИИинжпроект, 1990.

КОРРЕКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ НИЗКОГО И СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Гусева О.В., к.т.н., ООО «ГидроТехИнжиниринг», г. Москва

Надежность работы теплоэнергетического оборудования обеспечивается водно–химическим режимом, представляющим совокупность мероприятий направленных на предотвращение процессов коррозии и накипеобразования. Поддержание условий отсутствия образования отложений проводится в соответствии с нормируемыми показателями качества питательной воды. Перечень нормируемых показателей и их значение определяется, прежде всего, типом оборудования и температурным режимом его работы. Основная часть примесей удаляется из подпиточной воды на водоподготовительных установках. В связи с возможным колебанием качества питательной воды, зависящем от уровня эксплуатации и состояния оборудования, предусматривается коррекционная обработка воды.

Так при эксплуатации паровых котлов низкого и среднего давления требуется умягчение исходной воды на Na–катионитных фильтрах. Однако высокая кратность испарения в котлах и ухудшение качества воды из–за неплотностей оборудования приводят к увеличению солей жесткости в питательной воде. С целью снижения концентрации накипеобразующих ионов в паровых котлах традиционно используется метод фосфатирования, позволяющий получить твердую фазу в виде шлама согласно реакции:

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- = 3Ca(PO4)_2 \cdot (CaOH)_2$$

На сегодняшний день накопился многолетний опыт использования метода фосфатирования котловой воды, который применяется в нескольких вариантах и режимах. В качестве дозируемых реагентов используются соли натрия фосфорной кислоты, среди которых наибольшее распространение нашли тринатрий фосфат и кислые полифосфаты натрия.

Глубина снижения концентрации кальция зависит от избытка фосфат и гидроксил–ионов в котловой воде. Обоснованием к применению больших или меньших избытков фосфатов являются в первую очередь различия в качестве питательной воды и степень упаривания воды в котле. Увеличение избытка фосфатов может привести к опасности образования накипей, состоящих из фосфатов железа и магния. Передозировка кислых фосфатов может привести к занижению pH котловой воды и созданию условий для коррозии оборудования. В этом случае для повышения pH необходимо подщелачивание котловой воды.

Для коррекционной обработки питательной воды паровых котлов ООО «ГидроТехИнжиниринг» предлагает эффективный реагент HydroChem 160 на основе фосфатных соединений. Преимущество HydroChem 160 состоит в том, что он представляет собой комплексный химический продукт и обладает рядом дополнительных свойств по сравнению с чистыми солями фосфата натрия. Помимо снижения концентраций ионов кальция и магния, дозирование HydroChem 160 позволяет регулировать значение pH воды и приводит к образованию защитной оксидной пленки на поверхности металла. Благодаря наличию дополнительных компонентов в реагенте, образуется концентрированный и легко удаляемый с продувкой котла шлам.

Коррекционная обработка питательной воды позволяет также эффективно замедлять или полностью предотвращать процессы коррозии. Присутствие в воде коррозионно-

активных газов CO_2 и O_2 приводит к протеканию углекислотной и кислородной коррозии. Для удаления углекислого газа обычно используются декарбонизаторы, входящие в схемы водоподготовки подпиточной воды, а для удаления кислорода и остаточного CO_2 в питательной воде – деаэраторы. В случаях нарушения режима работы деаэратора или в случае, когда установка данного оборудования не предусмотрена, метод дозирования химических реагентов позволяет уменьшить концентрацию агрессивных газов до нормируемых значений.

Реагент HydroChem 140 предназначен для предотвращения кислородной коррозии в паровых котлах низкого и среднего давления, а также в закрытых системах теплоснабжения. HydroChem 140 связывает остаточный кислород и способствует образованию защитной пленки.

Протекание углекислотной коррозии обусловлено не только наличием растворенной углекислоты, но также гидролизом карбонат и бикарбонат–ионов при нагревании воды. Коррекционная обработка в этом случае должна обеспечивать значение pH питательной воды, при котором скорость коррозии оборудования минимальная. Для углеродистой стали, являющейся основным конструкционным материалом теплообменного оборудования, необходимо поддержание pH более 9,0, однако нормируемые пределы колебания pH зависят от типа теплообменного оборудования. Для корректировки значения pH рекомендутся реагент HydroChem 160/2.

Реагент HydroChem 160/2 помимо основного компонента содержит соединения, позволяющие доумягчать питательную воду. Необходимая доза HydroChem 160/2 зависит от качества питательной воды и рекомендуется для предотвращения процессов коррозии в паровых котлах и системах теплоснабжения.

Для обеспечения безнакипного режима работы теплообменного оборудования теплосетей используется показатель карбонатного индекса Ик подпиточной и сетевой воды, равный произведению концентраций ионов кальция и щелочности.

$$Ик = Ж_{Ca} \times Щ_{общ}\ (мг–экв/л)^2$$

Нормативные значения Ик достигаются, как правило, методами известкования, ионного обмена Na–катионирования и H–катионирования с «голодной» регенерацией, подкисления. Использование перечисленных схем подготовки воды связано со сбросом высокоминерализованных стоков и со значительным расходом реагентов. Однако опыт эксплуатации свидетельствует о том, что и при выполнении нормативного Ик за счет снижения концентраций ионов накипеобразователей, не исключается образование отложений солей кальция. Это связано с ухудшением качества воды из–за перегрузок водоподготовительных установок в период возрастающего водоразбора открытых теплосетей. Колебания состава воды в закрытых теплосетях часто происходят в результате добавок воды ухудшенного качества. Коррекционная обработка питательной воды за счет дозирования антинакипинов позволяет поддерживать безнакипный режим работы оборудования.

В начале 90–х годов уже накопился достаточный опыт использования антинакипинов для обработки воды в тепловых сетях. Существующие органические антинакипины представляют собой, как правило, полимеры, содержащие функциональные группы типа карбоновых, гидроксильных, фосфоновых и т.д. Очевидно, что наличие функциональных групп играет важную роль в механизме ингибирующего действия, который согласно большинству исследований объясняется адсорбцией органических молекул на кристаллических зародышах и растущих гранях криталлов, препятствуя их дальнейшему росту. Высокие комплексообразующие свойства карбоновых соединений способствовали их широкому применению за рубежом. В нашей стране нашли наибольшее распространение фосфорорганические соединения такие как ПАФ–13А, фосфонаты – соли ОЭДФК, реагенты ИОМС–1, «Корилат», «Аминат», представляющие собой водные растворы солей фосфоновых кислот.

Преимущество данного метода заключается в эффективном предотвращении процессов накипеобразования при простоте его организации. Однако наряду с положительными результатами применения метода дозирования антинакипинов внедрение его ограничено при повышенных температурах и высоких значениях Ик и, кроме того, эффективность метода зависит от условий нагрева воды.

Снижение эффективности антинакипинов с ростом температуры связано с увеличением пересыщения как за счет уменьшения произведения растворимости карбоната кальция, так и за счет роста генерируемого пересыщения в результате гидролиза и разложения бикарбонат-ионов с ростом температуры:

$$HCO_3^- + H_2O = CO_2 + H_2O + OH^- 2HCO_3^- = CO_3^{2-} + CO_2 + H_2OCa^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$$

Именно эти процессы объясняют различную эффективность антинакипинов при одной и той же температуре подогрева в сетевых подогревателях, бойлерах и пиковых водогрейных котлах. В пиковых водогрейных котлах из–за температурной разверки, во–первых, значительно выше температура теплообменной поверхности, а во–вторых, может возникать пристенное кипение, что приводит к резкому увеличению пересыщения в результате дополнительного сдвига углекислотного равновесия из–за отвода CO_2. Поэтому при повышенных температурах нагрева воды в системах теплоснабжения эффективность использования антинакипинов можно повысить за счет дополнительной обработки подпиточной воды. В зависимости от качества исходной воды возможно применение комбинированных схем обработки при вводе антинакипинов с частичным умягчением или «мягким» подкислением. В случае невозможности обеспечения безнакипного режима работы оборудования комбинированными схемами обработки воды при повышенных температурах, можно рекомендовать метод дозирования антинакипинов взамен реагентных схем на период минимальных температур в летний период.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОГРАНИЧЕНИЯ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ АНТИНАКИПИНОВ И ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОРРЕКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СЕТЕВОЙ ВОДЫ РЕАГЕНТОМ ПАФ–13А

Богловский А.В., Горбунов А.В., Серов В.Е., Талалаев Б.В, Караськова Л.С.,
Московский энергетический институт, МУП "Теплосеть"
г. Железнодорожный, МУП "Истринская теплосеть"

Использование для подготовки подпиточной воды теплосетей ионообменных технологий (Na–катионирования, Н–голодной и др.) требует не только значительных расходов реагентов, но и решения задач, связанных с сокращением и переработкой солевых стоков. В то же время уже достаточно широкое распространение получили методы коррекционной обработки сетевой воды различными ингибиторами накипеобразования, Простота осуществления этой технологии и возможность исключения реагентных схем подготовки подпиточной воды привели к ее успешному внедрению в энергетике /1/. В настоящее время уже накоплен достаточно большой опыт применения ингибиторов, прежде всего фосфонатов таких как ОЭДФ, ИОМС, ПАФ–13А на крупных ТЭС и отопительных котельных. Обычно область их эффективного применения ограничивается как качеством исходной воды – карбонатный индекс не более 8–10 (мг–экв/кг)^2, так и температурой подогрева: для водогрейных котлов – не более 110^{o}С, для бойлеров – не более 130^{o}С. Однако зачастую для подпитки теплосетей используется вода артезианских скважин, либо смесь артезианских и поверхностных источников, которые характеризуются карбонатными индексами, значительно превышающими указанные пределы. В этой связи важное значение приобретает предварительная оценка возможности и эффективности применения фосфонатов в условиях работы оборудования конкретных теплосетей.

Существующие органические ингибиторы представляют как правило соединения, содержащие различные функциональные группы типа карбоновых, фосфоновых, сульфоновых и др., которые играют важнейшую роль в механизме ингибирующего действия. Кроме того, большое значение имеет способность антинакипинов к комплексообразованию, их молекулярный вес, соответствие структуры ингибитора и кристаллизующейся соли, термостойкость и др. Многообразие факторов, влияющих на эффективность ингибиторов, пока не позволяет однозначно определить механизм их действия, хотя большинство исследований подтверждают адсорбционный характер ингибирования. Дополнительная сложность связана и с отсутствием надежных моделей расчета процессов зародышеобразования и роста кристаллов. Поэтому в настоящее время для оценки эффективности антинакипинов обычно используются достаточно трудоемкие экспериментальные методы, основанные на снятии кинетических кривых, определении продолжительности индукционного периода или непосредственном определении интенсивности накипеобразования на лабораторных или опытных установках. Получаемые таким образом данные естественно не могут быть перенесены на реальное оборудование, работающее в других температурных и гидродинамических условиях. По–видимому, более оправдан подход, основанный на использовании той или иной физико–химической модели образования и роста отложений. С этой целью может быть использована, например, термодинамическая модель Гиббса–Фольмера, которая в целом достаточно верно отражает взаимосвязь между экспериментально наблюдаемыми характеристиками процесса и физико–химическими свойствами кристаллизующегося вещества. Так, связь между продолжительностью индукционного периода и

пересыщением растворов была использована нами для определения изменения удельной поверхностной энергии кристаллизующихся соединений при дозировании различных антинакипинов /2/. Полученные данные иллюстрируют табл. 1.

Таблица 1. Значения удельной поверхностной энергии кристаллов $CaCO_3$ при дозировании антинакипинов

Антинакипин	σ, эрг/см^2 при температуре, ^{0}C		
	70	85	100
$(NaP0_3)_6$	78±5	69±5	54±4
ОЭДФ	80±5	75±5	66±5
Plystabil S–312	45	–	–
Belgard EV	83±5	78±5	67±5
ПАФ–13А	83±5	77±5	68±5
ИОМС	85	–	70
Без антинакипина	36±3	35±3	30±3

Приведенные данные уже позволяют сопоставить антинакипины по их влиянию на кристаллизацию и оценить характер температурной зависимости их эффективности.

Для определения количественных закономерностей интенсивности щелочного накипеобразования ($CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$) при дозировании ингибиторов могут быть использованы известные модели массопереноса /2, 3/, в соответствии с которыми скорость кристаллизации определяется двумя взаимосвязанными процессами: транспортировкой вещества к поверхности за счет конвективного массопереноса и его внедрение в кристаллическую решетку в результате поверхностной реакции. В этом случае интенсивность накипеобразования обычно определяется по уравнению:

$$J = K_0 \Delta C = K_0 (C - C_P), \quad (1)$$

где: K_0 – общий коэффициент массопереноса, определяемый в зависимости от условий работы совокупностью конвективного массопереноса и стадией поверхностной реакции; ΔC, C и C_P – абсолютное пересыщение раствора, текущая и равновесная концентрации компонента – накипеобразователя, соответственно.

Исследования, проведенные в МЭИ, показали, что дозирование антинакипинов приводить к существенному замедлению стадии поверхностной реакции в общем сопротивлении массопереноса и процесс накипеобразования начинает контролироваться скоростью поверхностной реакции:

$$J = K_P \Delta C = K_P (C - C_P)^n, \quad (2)$$

где: n – порядок реакции, равный двум при кристаллизации $CaCO_3$ и единице – при кристаллизации $Mg(OH)_2$.

На рис. 1, в качестве примера, приведены зависимости констант скорости поверхностной реакции от дозы антинакипинов ИОМС и ПАФ–13А.

Несмотря на некоторые различия в характере этих зависимостей все они с достаточной для практических расчетов точностью описываются уравнением:

$$\lg K_P = \lg K_P^o - \frac{aD_a}{1+bD_a} \quad (6)$$

где: K^0_p – константа скорости поверхностной реакции $CaCO_3$ в отсутствии антинакипина; a, b – характерные для каждого накипеобразователя постоянные, зависящие от температуры; D_a – доза антинакипина.

Результаты представленных исследований были использованы при оценке возможности применения фосфонатов в МУП «Теплосеть» г. Железнодорожный, где в качестве исходной используется вода с карбонатным индексом 15–20 (мг–экв/кг)^2 /4/.

Внедрению технологии предшествовали экспериментальные исследования эффективности ограничения накипеобразования различными ингибиторами, в том числе ИОМС, ПАФ–13А, СК–110 и др. Опыты проводились на экспериментальной установке, моделирующей условия работы водо–водяных и пароводяных теплообменников в интервале температур 100–150^{0}С и чисел Re 10000–40000. Эффективность ингибиторов оценивалась по снижению интенсивности накипеобразования до допустимых пределов при различном качестве исходной воды и температуры подогрева в зависимости от дозы реагентов.

Эти исследования позволили определить область эффективного использования различных фосфонатов и подтвердили возможность их применения в условиях работы теплосетей г. Железнодорожный. При примерно равной эффективности ИОМС, СК–110 и ПАФ–13А предпочтение было отдано реагенту ПАФ–13А, как по экономическим соображениям, так и в связи с тем, что этот реагент обладает лучшими характеристиками при повышенных значениях pH сетевой воды. На рис. 2 приведена диаграмма взаимосвязи допустимых значений карбонатного индекса, температуры подогрева воды в бойлерах и pH сетевой воды при дозе ПАФ–13А, равной ~4мг/л, полученная на основании экспериментальных исследований. На этом же рисунке приведены для сравнения и нормируемые ПТЭ значения карбонатного индекса. В соответствии с приведенной диаграммой интенсивность накипеобразования при коррекционной обработке реагентом ПАФ–13А не превысит допустимого уровня (~0.1 г/м^{2}ч), если значения карбонатного индекса при данном pH сетевой воды находятся в пределах, ограниченных осями координат и соответствующей линией pH. Сопоставление полученных данных с нормами ПТЭ показывает, что эффективный интервал применения ПАФ–13А ограничен температурой подогрева ~120^{0}С. Диаграмма позволяет не только прогнозировать эффективность применения ПАФ–13А в конкретных условиях, но и скорректировать допустимые пределы изменения качества сетевой и подпиточной воды при такой обработке, например, за счет частичного умягчения.

Технология коррекционной обработки сетевой и подпиточной воды реагентом ПАФ–13А взамен ее Na–катионирования первоначально (в 1997 г) была внедрена на котельной №8, а затем – на котельной №2 (1999 г). Котельные 2 и 8 – однотипные, работают по системе котел–бойлер с открытым водоразбором и величиной подпитки до 100–120т/ч. Максимальная температура подогрева сетевой воды составляет 130^{0}С.

Для реализации технологии была разработана и смонтирована установка автоматического дозирования реагента, схема которой представлена на рис. 3

Установка включает бак рабочего (1%–го) раствора реагента, объемом 1м^3, оснащенный уровнемером с сигнализатором нижнего уровня; два насоса–дозатора типа НД–40/25, один из которых рабочий, а второй резервный, снабженных запорной арматурой и манометром; устройство автоматического регулирования подачи дозировочных насосов (АРДН), работающего по принципу частотного преобразователя; дифманометр типа

“Сапфир”, осуществляющий преобразование перепада давления на измерительной шайбе в сигнал для автоматического регулятора.

В соответствии со схемой исходная вода поступает на сетевые фильтры, из которых два работают как первая ступень Na–катионирования для подготовки подпиточной воды паровых котлов, а два других – как механические фильтры для удаления из воды взвешенных примесей и продуктов коррозии перед обработкой воды реагентом ПАФ–13А. После осветления в воду перед водо–водяным подогревателем 2–ой ступени с помощью насоса–дозатора подается раствор ПАФ–13А. Обработанная вода после прохождения ВВП2 и ВВП3 поступает в деаэратор сетевой воды и далее в качестве подпиточной – на всас сетевых насосов.

В процессе внедрения решались следующие основные задачи организации коррекционной обработки сетевой и подпиточной воды:

- отработка технологии приготовления и подачи рабочего раствора реагента;
- определение оптимальных доз реагента в пределах возможных колебаний качества исходной воды;
- отработка химконтроля водного режима теплосети при коррекционной обработке подпиточной и сетевой воды.

Перед началом испытаний были отработаны методики приготовления и контроля рабочего раствора, проведена настройка подачи реагента ПАФ–13А насосами дозаторами и автоматической системы их регулирования по расходу подпиточной воды. В этот период для подпитки теплосети использовалась вода, умягченная на Na–катионитовых фильтрах.

Учитывая, что качество исходной воды котельных по карбонатному индексу в условиях подогрева до 120–130^{0}С несколько превышало допустимые пределы, приведенные на диаграмме (рис. 2), испытания технологии осуществляли в три этапа. На первом этапе в качестве подпиточной использовалась смесь исходной воды с водой, прошедшей умягчение на Na–катионитовом фильтре (40–50% от общего расхода). При этом, содержание кальция колебалось в пределах ~1.0–1.5, а щелочности – 4.6–5.1 мг–экв/л. На втором этапе доля умягченной воды была снижена до 10–20% и концентрация кальция изменялась в пределах 2.0–3.0 мг–экв/л. Концентрация ПАФ–13А на этих этапах варьировалась в пределах 2.5–4.0 мг/л. Продолжительность каждого этапа составляла примерно десять суток. Наконец, на третьем этапе подпитка теплосети осуществлялась только исходной водой, содержание кальция в которой колебалось в пределах от 3.0 до 5.6 мг–экв/л, а щелочность – в пределах от 4.0 до 5.3 мг–экв/л.

В течение всего периода испытаний косвенный контроль за процессами накипеобразования осуществлялся по результатам анализа на содержание кальция или щелочности параллельных проб воды, отобранных перед ВВП2 и после ВВП3, а также перед экономайзером и после сетевого подогревателя. Такой контроль не выявил в пределах ошибки определения расхождений результатов анализа, что свидетельствовало об отсутствии процессов образования отложений по всему тракту подогрева. На рис. 2 точками отмечены отдельные данные по значениям карбонатных индексов сетевой воды в период испытаний. Как видно из приведенных данных, наблюдавшиеся значения карбонатного индекса несколько превышали допустимый уровень. Тем не менее, проведенный по окончании испытаний осмотр состояния бойлеров, подтвердил практическое отсутствие заметных следов накипеобразования.

Опыт последующей эксплуатации котельных в течение нескольких отопительных сезонов подтвердил в целом достаточно высокую надежность технологии коррекционной обработки сетевой воды реагентом ПАФ–13А. В то же время необходимо выделить ряд требований, от выполнения которых зависит надежность водно–химического режима теплосети. Прежде всего, это касается строгой организации химического контроля

концентраций реагента в подпиточной и сетевой воде. Недопустимо снижение концентрации ПАФ–13А в сетевой воде ниже установленного в процессе наладки уровня (обычно ~3мг/л), а также его превышения норм ПДК (5 мг/л) в открытых теплосетях. Кроме того, необходим контроль работы насосов-дозаторов и всей системы автоматического регулирования их подачи. В этой связи условие резервирования насосов–дозаторов обязательно.

В результате замены Na–катионирования на коррекционную обработку подпиточной воды, например, на котельной №8 при средней величине подпитки 80 т/ч уже в первый год был получен экономический эффект более миллиона рублей.

Положительный опыт внедрения технологии коррекционной обработки сетевой воды реагентом ПАФ–13А позволил в дальнейшем применить ее без особых изменений на других котельных с открытым водоразбором: котельной №40 МУП “ЖКХ г. Можайск”, котельной “Южная” МУП “Энергетик” г. Павловский Пасад, котельной 405 предприятия №6 ТСиС “Мостеплоэнерго”, также ряде других котельных г. Железнодорожного.

В последнее время наметилась тенденция перевода котельных с открытым водоразбором на подогрев сетевой воды непосредственно в котлах. В этом случае при применении фосфонатов необходимо прежде всего учитывать значительный температурный перепад на теплообменных поверхностях, что может существенно ограничить их эффективность. В то же время уже имеется положительный опыт применения технологии коррекционной обработки сетевой воды различными фосфонатами в этих условиях. В качестве примера, может быть проанализирован опыт внедрения технологии коррекционной обработки сетевой воды реагентом ПАФ–13А на котельной №1 МУП “Истринская теплосеть” (г. Дедовск).

В состав котельной входят три водогрейных котла ТВГ–4. Исходная вода, с жесткостью 5–7 мг–экв/л и щелочностью 4.5–5.5 мг–экв/л ранее обрабатывалась по схеме Н–голодного катионирования с последующей декарбонизацией, подогревом и деаэрацией в деаэраторах атмосферного типа. Температура подогрева сетевой воды ограничена 115 ^{0}С. Величина подпитки колеблется в пределах 15–40 т/ч. Несмотря на деаэрацию, сетевая вода характеризовалась высокой агрессивностью, что вызывало интенсивную коррозию оборудования теплосети. В 2001 г взамен существующей технологии была внедрена коррекционная обработка реагентом ПАФ–13А по схеме, аналогичной схеме на котельных г. Железнодорожного. Учитывая высокие значения карбонатного индекса исходной воды ($И_К$=12–16 (мг–экв/л)^2), внедрение осуществлялось поэтапно, с постепенным отключением фильтров и соответствующим увеличением значений $И_К$ от 5–6 (мг–экв/л)^2 до исходных. Раствор реагента дозировался в подпиточную воду после декарбонизатора.

В ходе внедрения особое внимание было уделено контролю как содержания реагента, так и косвенных показателей эффективности ограничения накипеобразования: жесткости сетевой воды на входе и выходе каждого котла. Кроме того, не допускалось превышение температуры подогрева выше 115^{0}С. По окончании отопительного сезона было проанализировано состояние водогрейных котлов, которое не выявило заметного накипеобразования на экранных трубах и в конвективной части, кроме наличия старых железоокисных отложений. В то же время было отмечено некоторое зашламление нижних коллекторов котлов и появление отложений в проточной части насосов декарбонизованной воды. В этой связи было рекомендовано перенести точку ввода реагента на вход в декарбонизатор и увеличить интенсивность продувки коллекторов.

В целом, опыт внедрения коррекционной обработки реагентом ПАФ–13А подтвердил возможность его использования в условиях котлового подогрева сетевой воды. Однако, в этом случае, требуется обязательная предварительная оценка температурных пределов подогрева сетевой воды для каждого конкретного качества исходной воды. И если качество воды или температурный график работы теплосети не гарантируют безнакипной работы оборудования может быть рекомендована комбинированная схема обработки воды с ее частичным умягчением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоконова А.Ф. Результаты внедрения новой технологии подготовки подпиточной воды для тепловых сетей с открытым водоразбором// Электрические станции. 1997. N6, С. 9–15.

2. Martynova O.I., Vasina L.G., Boglovsky A.V.,Gyseva O.V. Alkaline scale formation restriction in desalination plants by means of antiscalant additives.// Desalination. 1991. N83. C. 55–63.

3.Левич В.Г. Физико–химическая гидродинамика М, 1959 г.

4. Богловский А.В. Опыт внедрения технологии обработки сетевой воды фосфонатами // Теплоснабжение. Информационный бюллетень. 2001. №3–4, С. 10–12.

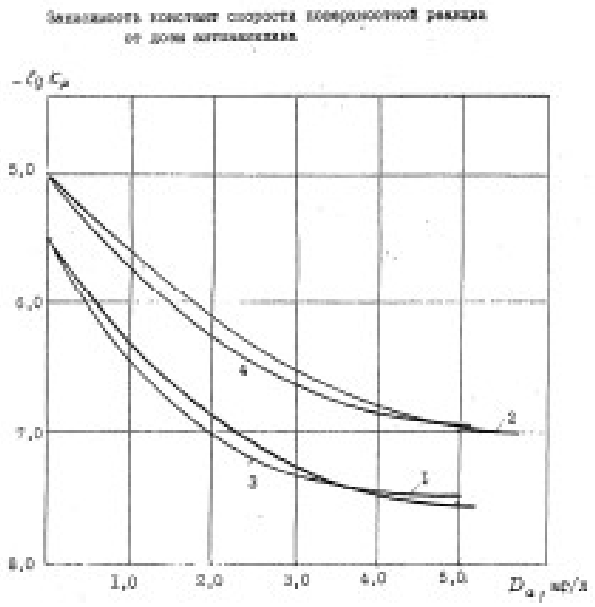


Рис. 1. 1, 2 – при дозировании ПАФ 13А для температуры 100 и 130°С соответственно
3, 4 – те же при дозировании ИОМС

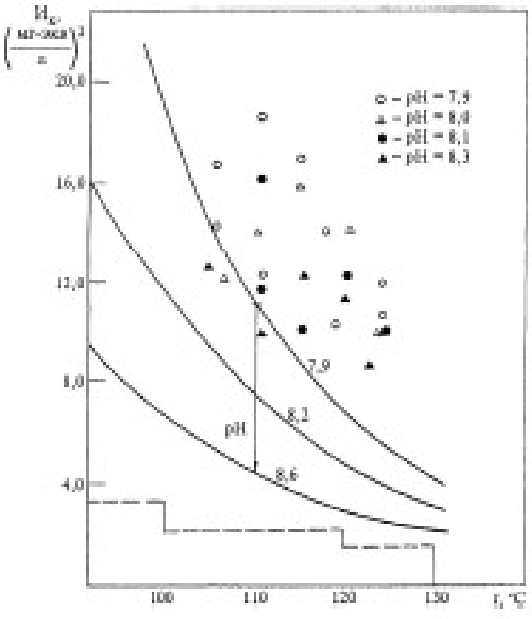


Рис. 2. Зависимость карбонатного индекса $П_к$ от температуры (t) и pH сетевой воды. Пунктиром показаны значения $П_к$ нормированные ПТЭ

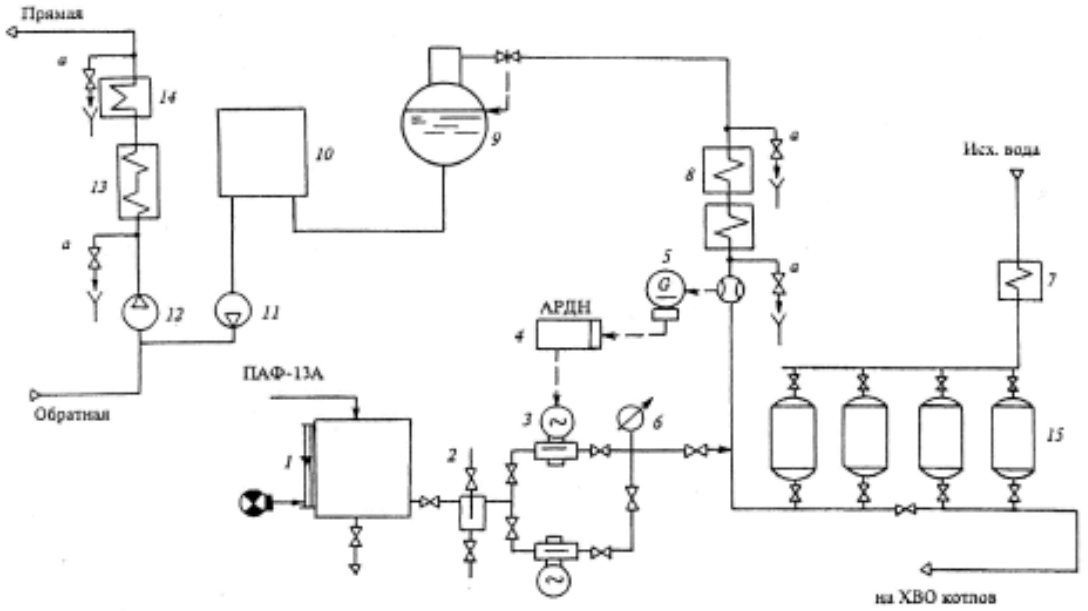


Рис. 3. Принципиальная схема установки коррекционной обработки подпиточной и ее гений воды; 1 — бак раствора ПАФ-13А; 2 — грязевик; 3 — насос-дозатор; 4 — автоматический регулятор насосов-дозаторов; 5 — дифманометр; 6 — манометр; 7 — водо-водяной подогреватель I ступени; 8 — водо-водяные подогреватели 2 ступени; 9 — деаэратор; 10 — бак аккумулятор; 11 — подпиточный насос; 12 — сетевой насос; 13 — экономайзер; 14 — сетевой подогреватель; 15 — фильтры; а — точки отбора анализов

ПРОБЛЕМЫ ВОДНО–ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПАРОВЫХ И ВОДОГРЕЙНЫХ КОТЛОВ, РАБОТАЮЩИХ НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Гарбер К.Э., Кострико Е.Э., Храмов Н.А., ОАО «Системэнерго» г. Череповец

С введением в действие изменений №2 к Правилам устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов [1], в которых, в частности, введено требование о необходимости разработки специализированными наладочными организациями инструкций и режимных карт по ВХР котлов и эксплуатации водоподготовительных установок, которое ранее было сформулировано в РД 10–165–97 [2] и РД 10–179–98 [3], владельцы котельных установок (особенно на крупных предприятиях) стали уделять больше внимания ведению водно–химического режима котлов.

Надо отметить, что основным стимулом послужило все–таки отнюдь не понимание владельцами котлов того факта, что на долю нарушений водно–химического режима в настоящее время приходится более 20% повреждаемости котельного оборудования [4, 5], и не осознание тех потерь, которые они несут ежегодно в результате коррозии оборудования [6], а в первую очередь соображения безопасности, контроль над которой и проверка выполнения Правил... [1] осуществляется органами Госгортехнадзора России.

В г. Череповце наибольшее количество опасных производственных объектов, подконтрольных Госгортехнадзору РФ, и в том числе паровых и водогрейных котлов, сосредоточено в ОАО «Северсталь» – одном из крупнейших металлургических предприятий России, поэтому им уделяется самое пристальное внимание со стороны местных органов ГГТН РФ. ОАО «Северсталь» одним из первых развернуло работы по наладке водно-химического режима паровых и водогрейных котлов с разработкой инструкций и режимных карт, обратившись в несколько специализированных организаций, в том числе к таким признанным авторитетам в области наладки ВХР, как НПО ЦКТИ (г. С.–Петербург), ВТИ (г. Москва), Ивановский энергетический институт и т.д. Наша организация также приняла участие в этой работе, выполнив наладку ВХР котлов–утилизаторов, работающих в коксохимическом производстве (КХП), и водогрейных котлов. В данной статье мы изложим ряд соображений, возникших в ходе выполнения этой работы.

Водно–химический режим энергетического оборудования должен обеспечить работу «без повреждений и снижения экономичности» (ПТЭ [7], п. 4.8.1), вызванных коррозией внутренних поверхностей оборудования, а также образованием накипи и отложений на теплопередающих поверхностях. Применительно к котлам–утилизаторам установок сухого тушения кокса (УСТК), основной экономический эффект от правильного ведения водно–химического режима может быть достигнут не только за счет повышения производительности тушильных камер по коксу благодаря улучшению теплообмена в котле, но и за счет снижения затрат на эксплуатацию котлов, а именно, снижения расхода питательной воды за счет уменьшения непрерывной продувки и увеличения межремонтного интервала поверхностей нагрева котлов за счет снижения скорости коррозии и накипеобразования.

Котлы–утилизаторы типа КСТ–80 УСТК, предназначенные для утилизации тепла, выделяющегося при тушении кокса, производят пар с давлением 3,9 МПа, который направляется на турбины для производства электроэнергии. Котлы водотрубные, с принудительной циркуляцией, с одной ступенью испарения, в барабане установлен стандартный набор сепарационных устройств. Предусмотрено фосфатирование котловой воды, от которого отказались после первых нескольких лет эксплуатации котлов, поскольку не смогли обеспечить гибкой системы дозирования фосфата, своевременно реагирующей на резкие колебания производительности котла, зависящей от процесса

сухого тушения кокса. В целях повышения срока службы поверхностей нагрева при работе в бесфосфатном водно–химическом режиме было решено снизить допустимый предел солесодержания котловой воды до 1200 мг/кг. В результате, в условиях отсутствия ступенчатого испарения, при хорошем качестве и низком солесодержании (не более 150 мг/кг) питательной воды, приходится поддерживать непрерывную продувку в пределах 12–15%, т.е. значительно больше 5–6% – оптимальной величины для котлов–утилизаторов среднего давления [8], хотя, как показали проведенные теплохимические испытания, это и не требуется для обеспечения надлежащего качества пара на турбоустановках.

Замена поверхностей нагрева котлов КСТ–80, работающих в КХП ОАО «Северсталь», производится каждые 7–9 лет; основная причина замены – абразивный наружный износ коксовой пылью. Однако достаточно часты случаи разрыва змеевиков из-за высокой загрязненности накипью внутренней поверхности труб, вплоть до полного забивания. Это явление характерно для наиболее теплонапряженной зоны, причем змеевики, соседние с забитым, могут иметь загрязненность не более 200 г/м^2. По нашему мнению, высокая скорость роста накипи в отдельных параллельно включенных змеевиках испарительной поверхности нагрева вызвана замедлением скорости движения в них пароводяной смеси из-за наличия, например, не удаленного при ремонте грата на сварных швах, частицы которого одновременно служат центрами кристаллизации.

С точки зрения водно–химического режима, у этих котлов существуют еще две проблемы. Во–первых, это неудачная конструкция непрерывной продувки, которая выполнена байпасом на трубопроводе периодической продувки, хотя назначение непрерывной и периодической продувок совершенно разное: в одном случае это регулирование солесодержания котловой воды, а в другом – удаление шлама, и соответственно различаются требования к точкам их вывода (линия непрерывной продувки должна быть выведена из зоны максимального солесодержания котловой воды и не должна заноситься шламом). Во–вторых, это проблема шламоотделения: в котле предусмотрены всего две точки периодической продувки – из барабана и из шламоотделителя, сетка которого склонна забиваться, значительно увеличивая гидравлическое сопротивление котла и вызывая снижение скорости циркуляции.

В 80–90–х гг проводились регулярные химические промывки поверхностей нагрева этих котлов ингибированной соляной кислотой, с предварительным щелочением и последующей нейтрализацией фосфатом натрия, однако результаты промывок были неоднозначными: одни змеевики очищались полностью, а в других количество накипи уменьшалось незначительно или даже увеличивалось (по–видимому, происходило перераспределение и вторичное осаждение отмытой накипи). В последние 7–10 лет промывки не проводились, за исключением щелочения вновь установленных поверхностей нагрева.

Мы рекомендовали для этих котлов повышение на 25% допустимого солесодержания котловой воды, учащение (или увеличение длительности) периодических продувок шламоотделителя, более регулярный контроль загрязненности поверхностей нагрева и проведение при необходимости эксплуатационных химических промывок «на ходу» современными моющими препаратами на основе комплексонов.

Водно–химический режим водогрейных котлов непосредственно связан с подготовкой подпиточной воды теплосети. Теплосеть ОАО «Северсталь» представляет собой единую сложную систему, включающую в себя также значительную часть городских сетей, т.к. водогрейные котлы металлургического комбината осуществляют отопление всей прилегающей к нему части города. Подпиточную воду теплосети готовят несколько цехов комбината, причем качество подпитки резко различается, т.к. в одних цехах проводится умягчение воды натрий–катионированием (для сравнительно мягкой воды реки Шексна, жесткость которой не превышает 2,5 мг–экв/кг, это оптимальный способ подготовки подпиточной воды [9]); а в других отсутствует даже механическая фильтрация и осуществляется только деаэрация. В контур теплосети «водогрейная котельная – город»,

по–видимому, поступает также подпиточная вода муниципального предприятия теплоснабжения.

Таким образом, сетевая вода имеет усредненный состав, зависящий от множества неконтролируемых факторов. В целом, по результатам контроля в разных участках теплосети, постоянно отмечаются превышения в 1,5–2 раза нормативов ПТЭ [7] по карбонатному индексу и содержанию соединений железа. Решение вопроса улучшения качества сетевой воды возможно только в рамках комбината в целом, а не отдельных цехов и тем более не отдельных котлов, и в первую очередь следует обеспечить механическую очистку и умягчение всей поступающей в теплосеть подпиточной воды.

Альтернативными рекомендациями являются: постоянная или периодическая обработка подпиточной воды препаратами, содержащими комплексоны на основе фосфоновых соединений, которые обеспечивают безнакипный водно–химический режим тепловых сетей и способствуют превращению накипи в мелкодисперсный шлам, легко удаляющийся из сети как с продувками, так и при утечках сетевой воды; а также установка на линиях обратной воды перед водогрейными котлами скоростных механических фильтров, удаляющих избыток соединений железа, возвращающийся в котлы из теплосетей.

На обследованных нами водогрейных газо–мазутных котлах отбор проб сетевой воды осуществляется не только перед котлом, как предписано требованиями [2, 9], но и на выходе из котла, что дает возможность изучить те процессы, которые происходят с сетевой водой при нагревании в котле. При сопоставлении состава прямой (на выходе) и обратной (на входе в котел) сетевой воды нами было отмечено незначительное (на 0,01 мг–экв/кг, на пределе точности аналитического определения), но явное снижение жесткости сетевой воды после прохода через котел, и существенное (на 15–30%) снижение содержания соединений железа в прямой сетевой воде по сравнению с обратной. На основании этих данных была ориентировочно оценена скорость накопления нерастворимых соединений в водогрейном котле, составляющая до 1000 кг в год (т.е., в отопительный сезон). Если предположить, что около 50% от этого количества образует шлам и выводится из котла с периодическими продувками, то скорость роста накипи на поверхностях нагрева котла ПТВМ–100 может составлять около 300 г/м^2 в год; причем около 30% накипи составляет карбонат кальция (и основной карбонат магния), а остальные 70% – смешанные оксиды и гидроксиды железа. Эти выводы удовлетворительно совпадают с результатами анализов вырезок труб поверхностей нагрева водогрейных котлов, выполненных лабораторией комбината.

Результаты проведенных нами наладочных работ водно–химического режима котлов–утилизаторов и водогрейных котлов металлургического предприятия еще раз подтвердили, что повышение внимания надзорных органов к ведению ВХР котлов было весьма своевременным. Владельцы энергетического оборудования должны понимать, что преимущества правильного ведения ВХР – не только в обеспечении безопасности эксплуатации котельных установок, но и в значительном экономическом эффекте, особенно при использовании тех новшеств, которые в настоящее время активно появляются на рынке препаратов и оборудования для водоподготовки.

ЛИТЕРАТУРА:

Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов, утв. ГГТН РФ 28.05.93, с Изменениями №1 от 07.02.96 г.; Изменениями №2 ПБИ 10–370–00 от 10.07.00. – М.: НПО ОБТ, 2000.

РД 10–165–97. Методические указания по надзору за водно–химическим режимом паровых и водогрейных котлов, утв. ГГТН РФ 08.12.97 г.

РД 10–179–98. Методические указания по разработке инструкций и режимных карт по эксплуатации установок докотловой обработки воды и по ведению водно–химического режима паровых и водогрейных котлов, утв. ГГТН РФ 09.02.98 г.

Сутоцкий Г.П. Вода – причина аварий в энергетике. СПб., 2001.

Хапонен Н.А. Вопросы надежности и безопасности котлов // Техническая конференция по водоподготовке отопительных котельных 22–24 марта 1996 г.: Сб. докладов. Госгортехнадзор России, Клуб теплоэнергетиков «Флогистон».

Хапонен Н.А., Кокошкин И.А., Александров Л.К. Контроль за содержанием кислорода в питательной воде паровых котлов и подпиточной воде тепловых сетей – залог безаварийного использования котельного оборудования // Безопасность труда в промышленности». 2003. №3. С.8.

РД 34.20.501–95. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей РФ. – М.: СПО ОРГРЭС, 1996.

РД 24.032.01–91. Методические указания. Нормы качества питательной воды и пара, организация водно–химического режима и химического контроля паровых стационарных котлов–утилизаторов и энерготехнологических котлов. М.: Минтяжмаш, 1993.

РД 24.031.120–91. Методические указания. Нормы качества сетевой и подпиточной воды водогрейных котлов, организация водно–химического режима и химического контроля. М: Минтяжмаш, 1993.

ВОДНО–ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ КОТЛОВ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ

Евтушенко В.М., Кокошкин И.А. ОАО "НПО ЦКТИ", Дроздов К.А., "NALCO", Виноградова Г.В., ОАО "Светогорск"

Основной задачей водно–химического режима (ВХР) на ТЭС является обеспечение надежной работы энергооборудования при минимальном темпе роста отложений на поверхностях нагрева, при низкой интенсивности коррозии и эрозионно–коррозионного износа. Одним из путей решения этой задачи является выбор необходимых химических реагентов.

На ТЭЦ–3 и ТЭЦ–4 ОАО "Светогорск" установлены и работают шесть паровых энергетических котлов типа БКЗ–75–39 ГМА, четыре из которых модернизированы – их паропроизводительность увеличена до 90 т/ч, и два паровых котла СРК паропроизводительностью 110 и 120 т/ч, давлением 39 кгс/см^2. Перегретый пар (t=440^{o}C) от котлов подается на противодавленческие турбины мощностью 8,4–12 МВт, на технологические нужды бумажного производства и на прочие потребности (собственные нужды, отопление комбината и города). С 1996 г паровые котлы работают на природном газе.

Исходная вода водоподготовительной установки (ВПУ) ТЭЦ поступает из озерной системы "Вуокса". Она имеет малую минерализацию, низкую щелочность и жесткость, а также близкое к нейтральному значение pH.

Добавочная вода для восполнения потерь на ТЭЦ обрабатывается по схеме: осветление с коагуляцией – двухступенчатое механическое фильтрование (кварцевый песок, активированный уголь АГ–3) – двухступенчатое натрий катионирование – деаэрация в аппаратах атмосферного типа (ДСА – 300,…200).

Коррекционная обработка рабочей среды в соответствии с проектом осуществлялась гидроксидом аммония, гидразин–гидратом и трилоном Б с гидроксидом натрия:

– раствор гидроксида аммония подавался в общий трубопровод химически очищенной воды (ХОВ) после фильтров II ступени ВПУ перед деаэраторами и в трубопровод конденсата (в оба потока);

– раствор гидразин–гидрата вводился в деаэратор, либо в трубопровод деаэрированной воды на выходе из ДСА;

– раствор трилона Б подавался в общий коллектор питательной воды котлов, из которого вода питательными насосами направлялась в котлы;

– на котлы СРК трилон Б дозировался отдельно на каждый котел.

Питательная вода котлов состоит из добавочной воды и конденсата, возвращаемого с производства, доля которого составляет 30–40%.

Конденсат с производства охлаждается, проходит очистку на механических фильтрах с активированным углем, одну ступень умягчения и поступает на деаэрацию.

Принципиальная схема водоподготовки на ХВО, ТЭЦ–3 и ТЭЦ–4 ОАО "Светогорск" приведена на рис. 1.

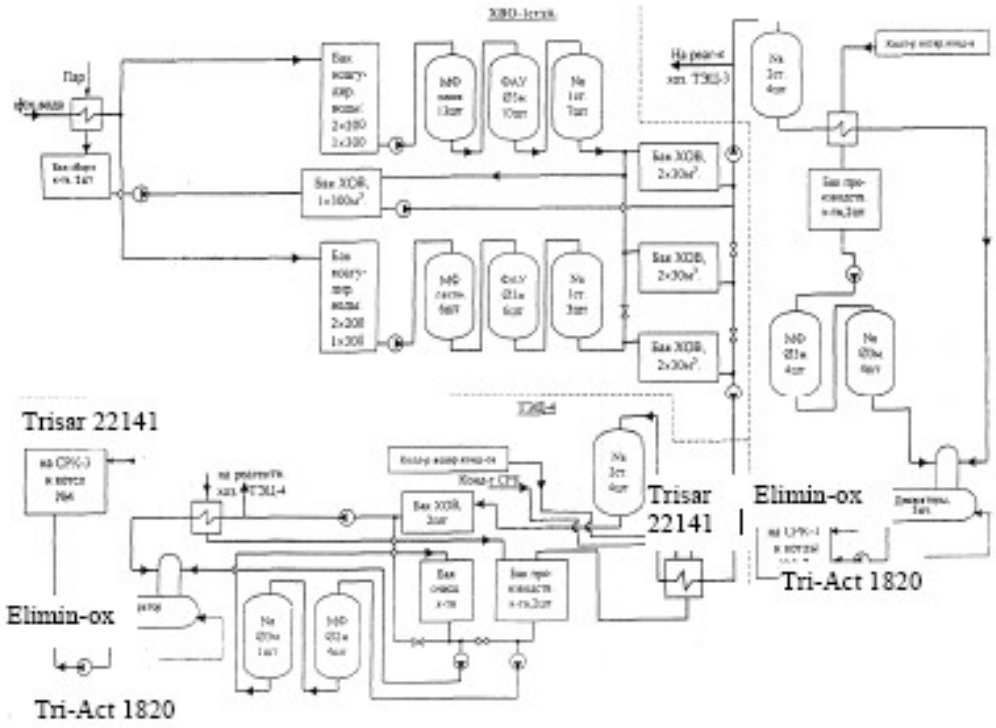


Рис. 1. Принципиальная схема водоподготовки на ХВО, ТЭЦ–3 и ТЭЦ–4.

Состояние водно–химического режима паровых котлов БКЗ–75–39 и СРК по средним значениям показателей качества питательной и котловой воды в целом удовлетворяло требованиям действующих нормативно–технических документов [1–6].
Однако некоторые параметры ВХР периодически выходили за нормируемые значения, например, в питательной воде:

- содержание соединений железа достигало 160 мкг/кг при норме до 100 мкг/кг;
- концентрация растворенного кислорода достигала 120 мкг/кг при норме по [1] до 30 мкг/кг (норма по [2] – 20 мкг/кг);
- величина pH питательной воды снижалась до 8,0 ед. при норме pH 8,5–10,5;
- содержание аммиака составляло 2–2,5 мг/кг, что превышало норму, регламентируемую ПТЭ, однако не противоречило нормам, согласованным с Госгортехнадзором России [4].

Наблюдавшееся повышенное содержание соединений железа в питательной воде, как показал анализ эксплуатационных данных, было следствием повышенной коррозионной агрессивности питательной воды из–за периодического возрастания концентрации кислорода и кислых газов, аналитически определяемых как CO_2.

Применение для обработки питательной воды традиционного гидразин–гидрата, имеющего слабую активность в низкотемпературной части тракта ($t<170^oC$), и гидроксида аммония, обладающего высокой паролетучестью, в условиях эксплуатации энергооборудования на ТЭЦ ОАО "Светогорск" не обеспечивали достаточной надежности ВХР конденсатно–питательного тракта.

Периодически в котловой воде наблюдался повышенный уровень концентрации соединений железа и нестабильность баланса соединений железа в котловой воде, что также свидетельствовало о недостаточной надежности комплексонного ВХР.
С целью снижения коррозионной агрессивности питательной и котловой воды, повышения надежности ВХР по предложению фирмы "Nalco Chemical Gmbh" были проведены

промышленные испытания реагентов этой фирмы.

Фирмой были предложены: Elimin–ox (поглотитель кислорода), Tri–Act 1820 (заменитель аммиака) и Trasar 22141 (шламообразующий фосфорорганический полимер). Реагенты предназначались для снижения концентрации кислорода и свободной углекислоты в питательном тракте и уменьшения коррозионной агрессивности котловой воды котлов БКЗ–75–39 и СРК.

Одной из важных отличительных характеристик реагентов фирмы "Nalco" является их более высокая экологическая безопасность по сравнению с гидразин–гидратом и трилоном Б.

Техническая документация, представленная фирмой "Nalco" по реагентам Elimin–ox, Tri–Act 1820 и Trasar 22141, позволяет сделать выводы о свойствах и области их целесообразного использования на ТЭЦ ОАО "Светогорск".

Реагент Elimin–ox.

Водная композиция на основе аминосоединений.

Отличительные свойства: бесцветная прозрачная жидкость с затхлым запахом.

Относится к типу летучих реагентов, применяется для связывания следовых концентраций кислорода и обеспечивает эффективную пассивацию поверхности металла конденсатно–питательного тракта (до котла). Это особенно важно для снижения коррозионно–эрозионного износа и, как следствие, обеспечивает пониженный темп железоокисного накипеобразования в котлах, а также чистоту пара по содержанию продуктов коррозии конструкционных материалов.

У фирмы имеется опыт использования реагента для мокрой консервации паровых котлов.

Реагент не относится к классу ядовитых веществ. При его использовании применяются обычные защитные средства (очки, непроницаемые перчатки, спецодежда). Защита органов дыхания не требуется.

Реагент может быть использован взамен известного гидразин–гидрата, т.к. имеет более широкий температурный диапазон действия.

Реагент Trasar 22141.

Относится к типу органических синтетических фосфорсодержащих полимеров.

Отличительные свойства: жидкость светло–желтого цвета, без запаха. Предназначен для коррекционной обработки котловой воды с целью снижения интенсивности роста внутритрубных образований на поверхностях нагрева. Является щелочным реагентом и не требует особых защитных средств безопасности. При его использовании применяются обычные защитные средства (очки, непроницаемые перчатки, спецодежда).

Реагент Tri–Act 1820.

Относится к классу летучих щелочных реагентов.

Отличительные свойства: является жидкой смесью "нейтральных аминов", термически стоек при температуре до 510^{o}C. Предназначен для связывания свободной углекислоты и нейтрализации других кислых газов, аналитически определяемых как диоксид углерода (CO_2). Реагент снижает коррозионную агрессивность конденсатов и питательной воды.

По существу Tri–Act 1820 представляет собой один из вариантов сочетания 3–х аминов разной степени летучести. Он обеспечивает оптимальное распределение нейтрализующих аминов в теплоносителе при фазовом переходе благодаря различным коэффициентам межфазового распределения.

Такое сочетание способствует более эффективному использованию реагента по сравнению с одним или двумя аминами, отличается более выраженной основностью по сравнению с другими, ранее применявшимися аминами и более глубоко нейтрализующим действием в теплоносителе в отношении кислых продуктов, находящихся в жидкой и паровой фазах.

Реагент Tri–Act 1820 также может быть представлен в виде смеси нейтрализующих аминов и смеси нейтрализующих и пленкообразующих аминов, способствующих

снижению коррозионной активности теплоносителя и пассивации металла оборудования при рабочем давлении до 164 кгс/см^2 в интервале pH=8,0–9,0. Проведенные авторами в 1999–2001 гг. промышленные испытания на котлах ТЭЦ ОАО "Светогорск" при одновременном дозировании реагентов Trasar 22141, Elimin–ox, а затем и Tri–Act 1820, показали следующее. По питательной воде:

- диапазон колебаний концентрации продуктов коррозии (соединений железа) в питательной воде уменьшился, а максимальные значения диапазона разброса сократились в среднем на 25% при увеличении стабильности данного показателя. При этом не наблюдалось снижения pH ниже нормированного значения (8,5);
- по содержанию кислорода произошла стабилизация среднемесячных значений на уровне ~10 мкг/кг при снижении максимальных значений на 30% (при соблюдении теплотехнических характеристик работы деаэраторов).

По котловой воде:

- величина pH котловой воды осталась на прежнем уровне, что свидетельствует о коррозионной безопасности новых реагентов;
- произошло значительное (в среднем в 5 и более раз) снижение концентрации соединений железа в котловой воде по сравнению с комплексонным ВХР (при дозировании трилона Б с гидроксидом натрия). Существенно изменился баланс по соединениям железа, что видно из графика на рисунке 2.

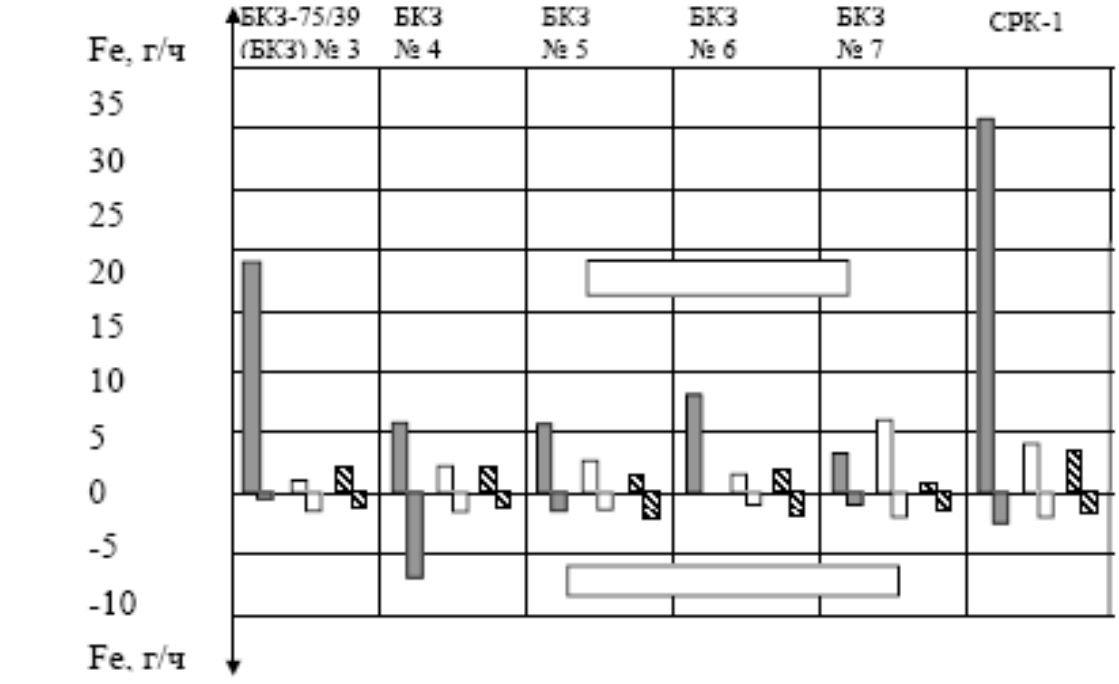


Рис. 2. Баланс продуктов коррозии железа в котлах ТЭЦ-3 ОАО "Светогорск" за 1999 – 2001 гг. до и после ввода реагентов фирмы «Nalko».

при вводе реагентов: Трилон Б, гидразин-гидрат гидроксид аммония;
после ввода реагентов: Trasar22141, Elimin-ox.
после ввода реагентов: TriAct 1820, Trasar22141, Elimin-ox.

Сочетание этих показателей свидетельствует о коррозионной безопасности и полученном эффекте повышения надежности ВХР от применения новых реагентов.

В связи с требованиями Госгортехнадзора России по истечении двух лет эксплуатации были выполнены специальные исследования химического состава и удельной массы внутритрубных образований. Работы выполнялись специализированной лабораторией фирмы "Nalco" (Австрия, г. Вена) и химическим цехом ТЭЦ ОАО "Светогорск". Результаты представлены в таблице.

Количество отложений на парогенерирующих поверхностях котла. Таблица

№№	Котел	Место вырезки	Дата вырезки, время накопления	Дозируемый	Количество отложений (среднее по двум образцам), г/м^2	
					Огневая сторона	Тыльная сторона
1	БКЗ–75–39 №6, ТЭЦ–3	Экранная труба №2	03.09.2001 г, после 2–х лет эксплуатации в течение 15700 ч.	Trasar 22141 Elimin–ox, Tri–Act1820	40	40
2	БКЗ–75–39 №6, ТЭЦ–3	Правый бок. экран, труба №10	03.09.2001 г, после 2–х лет эксплуатации в течение 15700 ч.	Trasar 22141 Elimin–ox, Tri–Act 820	226	170
3	БКЗ–75–39 №6, ТЭЦ–3	Экранная труба №2	11.04.1999 г, после 4–х лет эксплуатации в течение 23800 ч.	Трилон Б со щелочью	764	648

Исследования отложений по вырезкам, произведенным 03.09.2001 г, показали следующее. Отложения коричневого цвета, перед выполнением анализа высушены при t=105^{0}C. Потери при t=500^{o}C составили 12%; потери при t=925^{o}C соответственно 9%.

Традиционный анализ высушенной

Компонентный состав

Магнетитные кислы железа……...69%

Фосфат кальция……..14%
Фосфат магния……...<5%
Силикат натрия……..<5%
Сульфат магния……..<5%
Кремний…….<5%

пробы отложений: отложений:
Na_2O……..1%
MgO……..2%

Al_2O_3 ……..<1%
SiO_2 ……..2%
P_2O_5……...7%
SO_3……...1%
CaO……..8%
Fe_2O_3……...70%
CuO…….<1%

Данные, полученные в результате внедрения реагентов фирмы "Nalco", и анализ отложений свидетельствуют о низком темпе роста удельной массы внутритрубных образований, а по п. 1 таблицы результаты удельной загрязненности даже сопоставимы с таковыми для котлов сверхкритических параметров, работающих при кислородном водно-химическом режиме.

Визуальный осмотр образцов вырезанных труб подтвердил приведенные выше результаты: после длительного дозирования реагентов фирмы "Nalco" отложений на внутренней поверхности труб стало значительно меньше.

Таким образом, проведенные в промышленных условиях испытания реагентов фирмы "Nalco" свидетельствуют, что реагенты Elimin–ox, Tri–Act 1820 и Trasar 22141 при одновременном их использовании могут быть применены взамен традиционно используемых гидразин–гидрата, гидроксида аммония и трилона Б для коррекционной обработки питательной и котловой воды паровых котлов типа БКЗ–75–39 при работе на природном газе и котлов СРК.

Показатели качества водно–химического режима, при этом, должны соответствовать требованиям Госгортехнадзора России ГОСТ 20995–75 [3], РТМ 108.0300.114–77 [4] и РД 24.032.01–91 [5].

В дальнейшем необходимо выполнить в соответствии с документами Госгортехнадзора России и РАО "ЕЭС" контрольные вырезки образцов в один из ближайших плановых ремонтов котла для определения удельной массы внутритрубных образований. Это позволит уточнить полученные результаты.

ЛИТЕРАТУРА:

Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов. М.НПО ОБТ, 1994, 167 с.

РД 34.20.501–95. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. М., 1996, 285 с.

ГОСТ 20995–75. Котлы паровые стационарные давлением до 3,9 Мпа. Показатели качества питательной воды. – М. Изд. Стандартов, 1989, 6 с.

РТМ 108.030.114–77. Котлы паровые стационарные низкого и среднего давления. Организация водно-химического режима. Л., НПО ЦКТИ, 1978, 23 с.

РД 24.032.01–91. Нормы качества питательной воды и пара. Организация водно–химического режима и химического контроля паровых стационарных котлов – утилизаторов и энерготехнологических котлов. НПО ЦКТИ, 1993, 63 с.

РД 10–165–97. Методические указания по надзору за водно–химическим режимом паровых и водогрейных котлов. Утверждены коллегией Госгортехнадзора России. Постановление №49 от 08.12.97 г.

РД 10–179–98. Методические указания по разработке инструкций и режимных карт по эксплуатации установок докотловой обработки воды и по ведению водно–химического

режима паровых и водогрейных котлов. Утверждены постановлением Госгортехнадзора России №5 от 09.02.98 г.

СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ОБОРОТНОЙ И ТЕПЛОФИКАЦИОННОЙ ВОДЫ И УДАЛЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ С ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА И ОХЛАЖДЕНИЯ

А.В. Талалай, Б.Н. Шукайло, П.В. Коломиец, НПФ «МИОР», г. Северодонецк

Достаточно распространенная проблема, возникающая при эксплуатации водогрейных котлов и теплообменных аппаратов – это образование железоокисных и карбонатно–кальциевых отложений. Карбонатно–кальциевые отложения являются следствием высокой жесткости воды и в водогрейных котлах встречаются только при неудовлетворительной работе ВПУ. Железоокисные отложения – следствие коррозии металла котла, трубопроводов, деаэратора и другого оборудования. Железоокисные отложения – достаточно распространенное явление, сопутствующее неудовлетворительной деаэрации подпиточной воды и микробиологической коррозии трубопроводов, возникающей при низкой температуре сетевой воды.

Удаление железоокисных отложений в водогрейном котле эффективно можно осуществить только методом химпромывки. Перед НПФ «МІОР» была поставлена задача отмывки котла №6 КВ–ГМ 50 на котельной «Чубаевка», КП «Одессатеплоэнерго», г. Одесса. Отложения состояли из магнетита и гидроксидов двух– и трёхвалентного железа, имели неравномерную, бугристую структуру. Толщина отложений колебалась от 3 до 10 мм. На каждый квадратный метр поверхности котла приходилось от 1.5 до 6 кг отложений (рис. №1). Причиной такого количество отложений в котле явилась микробиологическая коррозия трубопроводов теплофикационной воды, происходящая из–за высокого содержания – до 12 мг/л нитратов в подпиточной воде (вода реки Днестр), наличия органических и неорганических соединений углерода в теплофикационной воде и низкой ее температуры. Металл трубопроводов, как показали исследования специалистов нашего предприятия и Одесского политехнического университета, окислялся именно за счет нитратов под действием микроорганизмов. Следует отметить, что вода для подпитки тепловой сети готовилась по регламентной схеме и соответствовала действующим нормам, в том числе и по содержанию кислорода.

Рис 1. Фрагмент трубы бокового экрана котла №6 котельной «Чубаевка» до начала отмывки.

Котел отмывался в остановочном режиме. Радиационная поверхность котла – 245 м^2, конвективная – 1279 м^2. Для отмывки использовалась композиция «Миор» по ТУ У 24.6 – 30421760.001 – 2000, приготовленная по оригинальной рецептуре специально для отмывки железоокисных отложений в водогрейном котле. Действие композиции «Миор» основано не на химическом растворении отложений, а на их физическом разрушении – скалывании. В состав композиции входили органические фосфонаты, полифосфаты, синтетические поверхностно–активные вещества катионного и неионогенного типа и водорастворимые полимеры карбоксилатного типа. Отмывка носила некислотный характер и проводилась при pH воды более 10 ед. pH и общей щелочности 50 мг–экв/л. Такая среда достигалась добавлением в отмывочный раствор кальцинированной соды. Циркуляция раствора осуществлялась сетевым насосом. Часть циркулирующей воды отбиралась по байпасу в бак деаэратора, выполнившего роль грязевика, и возвращалась в контур по отдельной линии. Подогрев отмывочного раствора осуществлялся периодическим розжигом горелок на 5–7 минут один раз в несколько часов.

Без учета подготовительных работ процесс отмывки занял четверо суток и осуществлялся в два этапа по двое суток каждый. Это было вынужденной мерой, так как из–за неисправности запорной арматуры раствор после двух суток отмывки был упущен, и возникла необходимость повторной загрузки новой порции раствора.

В результате было отмыто 2–3 тонны отложений, которые скопились в виде шлама в баке деаэратора. На отмывку этого количества отложений было израсходовано 6 тонн композиции «Миор». Фактический расход реагентов превысил необходимый в два раза, что было связано с неисправностью запорной арматуры. Для проверки качества отмывки была произведена контрольная вырезка труб боковых экранов, показавшая практически полное отсутствие отложений (рис. №2, 3).

Рис. 2 Фрагмент трубы бокового экрана котла №6 колтельной «Чубаевка». Промежуточный этап отмывки.

Рис. 3. Фрагмент трубы бокового экрана котла №6 котельной «Чубаевка». После окончания отмывки.

Таким образом, опыт отмывки железоокисных отложений в водогрейном котле в остановочном режиме без применения кислотных реагентов можно признать удачным.

Следующим этапом была попытка отмывки «на ходу» аналогичных отложений в котлах №3, 4, 5 КВ–ГМ 50 в той же котельной «Чубаевка». Состав композиции «Миор» был скорректирован под условия отмывки «на ходу». Одновременно с отмывкой котла была изменена схема подпитки тепловой сети. Одну треть Na–катионированной воды заменили на сырую воду с общей жесткостью 7.4 мг–экв/л и гидрокарбонатной щелочностью 5.1 мг–экв/л. Одновременно в подпиточную воду добавлялась композиция «Миор», выполнявшая в данном случае двоякую роль: отмывочного и антинакипного реагентов. Замена части Na–катионированной воды на сырую была проведена с целью снижения стоимости подготовки воды.

В общей сложности вышеописанная схема работала 3.5 месяца. Полученный опыт нельзя охарактеризовать как однозначно удачный по причине того, что отложения, скалывающиеся с труб большего диаметра (подводящие коллекторы и боковые экраны), закупоривали трубы меньшего диаметра котла КВ–ГМ 50, что привело к пережогу части труб конвективных пучков. Произошло это по двум причинам: большой гидравлической крупности отложений, скалывающихся с подводящих коллекторов и труб боковых экранов и зажатости сечения труб конвективных пучков из–за сверхнормативных отложений (свыше 6 мм).

В результате проделанной работы был сделан вывод, что отмывка отложений в водогрейном котле «на ходу» возможна при их количестве, не превышающем 1 кг на 1 $м^2$ поверхности. При больших количествах необходимо производить отмывку в остановочном режиме. Отмывка в щелочной или нейтральной средах более целесообразна, чем кислотная, так как при этом не разрушаются элементы конструкции котла.

Другой работой, выполненной специалистами НПФ «МІОР» и связанной с отложениями железоокисного характера, была стабилизационная обработка оборотной воды цеха №38 производства капролактама ЗАО «Куйбышев Азот», г. Тольятти. Оборотный цикл подпитывается водой реки Волга. Оборотная вода проходит через кожухотрубчатые теплообменники и рубашки охлаждения реакторов синтеза гидроксиламинсульфата (ГАС). Отложение в рубашках реакторов целиком состояли из гидроксида трёхвалентного железа, отложения имели вид наростов высотой до 20–30 мм. Отложения в трубках теплообменных аппаратов носили смешанный характер и состояли из карбоната кальция и соединений железа. Обработка воды производилась путём дозировки композиции «Миор» в оборотную воду из расчета 6–7 г/$м^3$ подпиточной воды. За период с октября 2000 г по июнь 2001 г было отмыть несколько десятков тонн отложений, скопившихся в чаше градирни. Одновременно отмывались как железоокисные,

так и карбонатно–кальциевые отложения, о чем в процессе отмывки свидетельствовало повышение содержания в оборотной воде железа, ионов кальция, а также повышение карбонатной щелочности оборотной воды выше расчетных значений.

Особенностью отмывки отложений на ЗАО «КуйбышевАзот» было ограниченное количество отмывочного и противонакипного реагента (композиции «Миор»). Исходя из этого, было принято решение об увеличении дозы реагентов в холодной время года при минимальной скорости образования отложений и уменьшении дозы в теплое время, когда отложения образуются с максимальной скоростью. Соответственно, именно в зимний период, когда новые отложения образуются достаточно медленно, повышенными дозами композиции «Миор» были отмыты имевшиеся отложения, а в теплое время года только поддерживался безнакипный режим предельно малыми дозами композиции. При проведении планового ремонта реакторов синтеза ГАС отложений в рубашках охлаждения обнаружено не было.

Таким образом, опыт отмывки железоокисных отложений и отложений смешанного типа с одновременной стабилизационной обработкой воды оказался успешным.

Особо следует отметить, что на линии оборотной воды рассматриваемого оборотного цикла установлены динамические фильтры оригинальной конструкции (рис. №4), обеспечивающие отсутствие зашламовывания теплообменного оборудования даже в период интенсивной отмывки отложений.

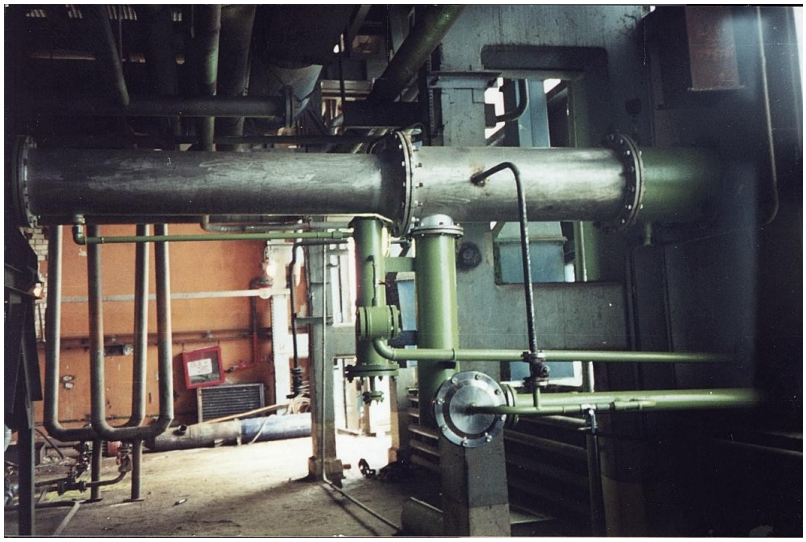


Рис. 4. Гидродинамический модуль номинальной производительностью 700 м^3 в час.

Третьим мероприятием, связанным с отмывкой железоокисных отложений, было проведение работ на водооборотном цикле установки каталитического крекинга ОАО «ТНК–ЛиНОС» г. Лисичанск, Украина. Отложения, присутствовавшие в кожухотрубчатых теплообменных аппаратах, целиком состояли из продуктов коррозии стального теплообменного оборудования и трубопроводов (рис. №5, 6). Для их отмывки также использовалась композиция «Миор» с адаптированным к условиям ОАО «ТНК–ЛиНОС» составом. Дозировка композиции осуществлялась постоянно из расчета 30 г/м^3 подпиточной воды. Контроль за процессом отмывки осуществлялся по показателю

«взвешенные вещества». Процесс отмывки занял около 6 месяцев. За это время было отмыто несколько десятков тонн отложений, выпавших в виде шлама в чаше градирни (рис. №7). Осмотр теплообменного оборудования после окончания отмывки показал отсутствие отложений в трубках теплообменных аппаратов и на трубных решетках (рис. №8). Перед НПФ «МІОР» ставилась задача не только отмывки отложений, но и снижение скорости коррозии оборудования. Следует отметить низкое значение pH оборотной воды (менее 6.5 ед. pH) и наличие в ней сероводорода за счет микробиологического восстановления сульфат–ионов нефтепродуктами. При проведении отмывки оборудования состав композиции «Миор» был подобран с учетом крайне высокой скорости коррозии оборудования, изготовленного из углеродистой стали – 0.34–0.70 мм в год. Применение композиции «Миор» позволило уже на стадии отмывки снизить скорость коррозии до величин 0.15–0.17 мм в год, то есть в 2–4 раза.

Рис. 5. Трубная решетка теплообменного аппарата до отмывки.

Рис. 6. То же при большем увеличении

Рис. 7. Шлам, скопившийся в чаше градирни в результате отмывки теплообменного оборудования композицией «Миор»

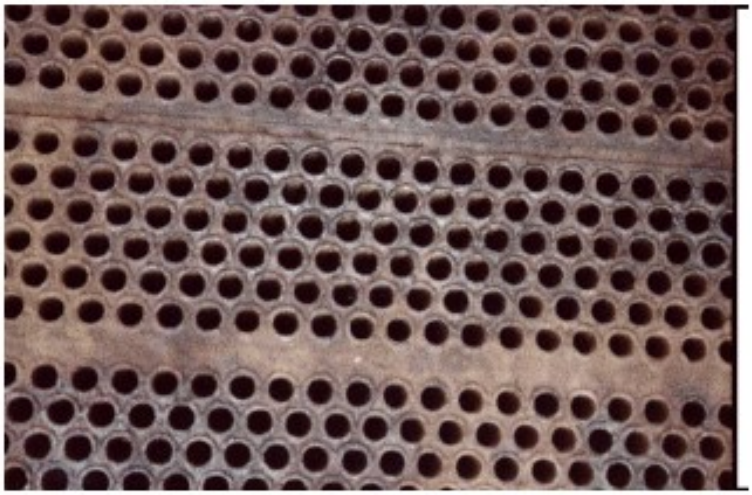


Рис. 8. Трубная решетка теплообменного аппарата после отмывки

В отличие от ЗАО «КуйбышевАзот», на оборотном цикле установки каталитического крекинга ОАО «ТНК–ЛиНОС» фильтры не устанавливались. Это вызвало зашламовывание теплообменных аппаратов и необходимость периодической их промывки (рис. №9). После окончания процесса отмывки скопившийся в чаше градирни шлам растворялся под действием композиции, сорбируя на себе реагенты и снижая концентрацию фосфат–ионов до величины 1.5–3 мг/л при расчетных 10 мг/л.

Рис. 9. Шлам, скопившийся в выходном коллекторе теплообменного аппарата в результате отмывки композицией «Миор».

Это доказывает необходимость установки фильтрующего оборудования на тракте оборотной воды и обязательное удаление шлама в процессе отмывки оборудования.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ПРОГРАММЫ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ОБОРОТНЫХ ОХЛАЖДАЮЩИХ ЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ РЕАГЕНТОВ.

Гаврилов Н.Б, ООО «Фирма АКВАХИМ», г. Москва

В структуре промышленного водопотребления 80–90% от общего объема расходуется на отведение низкопотенциального тепла (процесс конденсации, компреммирования, абсорбции, кристаллизации и др.).

Процесс отвода низкопотенциального тепла, как правило, реализуется в открытых системах водяного охлаждения или в водооборотных охлаждающих циклах (ВОЦ).

Так например, суммарная мощность ВОЦ предприятий Волжского региона составляет 60 млрд. $м^3$ в год, на их подпитку ежегодно расходуется 6–7 млрд $м^3$ свежей воды.

Действующие ВОЦ обладают рядом существенных недостатков, основными из которых являются следующие:

перерасход в 2–3 раза свежей воды и соответственно сброс (продувка) так называемых, условно – чистых стоков, содержащих всю номенклатуру загрязняющих веществ воздушного бассейна;

интенсивные коррозия, солеотложение и биообрастание теплообменного оборудова – ния и градирен;

Мировая практика и отечественный опыт показывают, что наиболее эффективным методом решения этих проблем является разработка и внедрение современных комплексных программ реагентной обработки оборотной охлаждающей воды.

Современная технология обработки оборотной охлаждающей воды – это наиболее экономичный способ комплексной защиты теплообменного оборудования от коррозии, солевых, шламовых отложений и биообрастаний, учитывающий конкретные условия производства и минимизирующий расход свежей воды .

Существующие комплексные программы по реагентной обработке оборотной охлаждающей воды, заложенные в Строительные нормы и Правила СН и П 2.04.021–84 в настоящее время имеют ограниченное применение в связи с ужесточением экологических требований к качеству сточных вод, сбрасываемых в природные водоемы (оборотная охлаждающая вода считается условно чистой) . Так например использование реагентов ограничено:

$K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ по причине загрязнения природных водоемов катионами тяжелых металлов;

полифосфаты Na вследствие их гидролиза и зашламовывания систем нерастворимыми ортофосфатами , а также вследствие биогенности неорганических фосфатов;

Применение хлорирования для микробиологического контроля оборотной охлаждающей воды эффективно только до pH=7,5 (величина pH оборотной воды большинства ВОЦ=7,5–8,5).

Из вышеизложенного следует, что необходимо расширение ассортимента реагентов для обработки оборотной охлаждающей воды, не содержащих катионы тяжелых металлов с минимальным содержанием неорганических фосфатов и эффективно работающих в широком интервале параметров качества охлаждающей воды (pH, Ж, Щ, Cl^- и др.).

В фирме «АКВАХИМ» разработан ряд ингибирующих и биоцидных составов на основе отечественного сырья, отвечающих современным требованиям по экологии; наработаны опытные партии реагентов и совместно с рядом предприятий: ОАО «Череповецкий «АЗОТ», ООО «ПО Киришинефтеоргсинез», ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» и др. проведены испытания эффективности разработанных комплексных программ в промышленных условиях.

Реализация современной технологии реагентной обработки оборотной охлаждающей воды не требует капитальных вложений и включает в себя выполнение следующих основных этапов:

- выполнение работ по диагностике ВОЦ, включая оценку материального баланса воды;
- разработка индивидуальной комплексной программы по обработке оборотной воды в соответствии с результатами диагностического обследования ВОЦ;
- разработка технологии обработки оборотной воды ВОЦ;
- поставка реагентов и установок для стабилизационной обработки оборотной воды;
- выполнение монтажных пуско–наладочных работ установок стабилизационной обработки;
- выполнение работ по контролю оптимального водно–химического режима ВОЦ;
- обучение обслуживающего персонала;
- оказание инжиниринговых услуг при эксплуатации ВОЦ с высоким коэффициентом упаривания, Ку≥2,0.

  Внедрение этой технологии не требует капитальных вложений.

  Эффективность от внедрения составляет не менее 2 руб. на 1 руб. затрат.

  Срок окупаемости затрат – 1год.

  При промышленных испытаниях эффективности комплексных программ, разработанных в «АКВАХИМ», получены следующие результаты:
- сокращение потребления свежей воды – 20–30%;
- снижение энергопотребления – 3–5%;
- снижение скорости коррозии металла оборудования с 1,5 до 0,05 мм/год;
- отсутствие солевых отложений и биообрастаний на теплообменной поверхности оборудования;
- минимизация сброса загрязненных стоков в природные водоемы и на очистные сооружения;
- повышение надежности и сроков службы оборудования;
- повышение экологической безопасности предприятий. При реализации водо– и энергосберегающей технологии на предприятиях Волжского бассейна ожидаемая экономия свежей воды составит 1,5 млрд $м^3$/год.

Т.о. результаты отечественных работ и мировая практика подтверждают: достижение высоких технико–экономических и экологических показателей производств невозможно без применения современной технологии обработки оборотной охлаждающей воды.