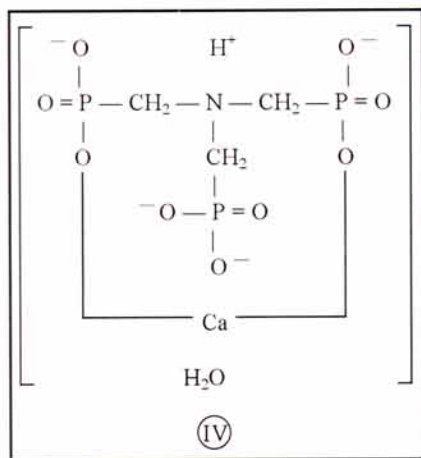


теплоэнергетике получили комплексные препараты на основе производных фосфоновых кислот, такие, как оксиэтилидендифосфоновая (I), нитрилотриметилфосфоновая (II) и полиэтилполиамино-N-полиметилфосфоновая (III) кислоты.

Производные фосфоновых кислот ингибируют рост кристаллов минеральных солей при дозировке в субстехиометрическом (1:100 — 1:500) соотношении к солям жесткости, что соответствует дозировке 0,5 — 2 мг/дм³ на 1 мг-экв./дм³ жесткости воды. Механизм субстехиометрического ингибирования основан на образовании устойчивых комплексов фосфоновых кислот со щелочно-земельными металлами, способных сорбироваться на атомных плоскостях зародышей кристаллизации и блокировать центры роста кристаллов минеральных солей. Например, нитрилотриметилфосфоновая кислота образует в водной среде с ионом кальция четырехкоординированный комплекс, представляющий собой цвиттер-ион (IV).



В данном случае ион кальция находится в центре тригональной пирамиды, в вершинах которой находятся ионы кислорода (рис. 1, а). Геометрическая конфигурация и межионные расстояния этого комплекса примерно соответствуют характеристикам тригональной кристаллической формы карбоната кальция. Поэтому комплекс способен сорбироваться на соответствующих атомных плоскостях зародышей кристаллизации (рис. 1, б). При этом блокируются центры роста кристаллов и их рост становится невозможным. Аналогичным образом производные фосфоновых кислот препятствуют кри-

сталлизации магнезита (тригонального карбоната магния) и доломита (тригонального двойного карбоната кальция и магния). В результате карбонаты частично переходят в коллоидный раствор в виде микрокристаллов арагонита (ромбического карбоната кальция), а частично остаются в истинно растворенном состоянии. Отложение солей жесткости в виде накипи в присутствии производных фосфоновых кислот не происходит даже при питании паровых котлов сырой водой с жесткостью порядка 20 мг-экв./дм³ и более [3].

Кроме того, производные фосфоновых кислот замедляют коррозию металлов, в частности сплавов железа, в водной среде. Замедление коррозии объясняется поверхностной активностью ингибиторов, т.е. их способностью сорбироваться на поверхности металла. Основным фактором влияния на скорость процесса коррозии является образование на поверхности металла полиядерных гетерометаллических комплексов [4].

Механизм разрушения существующих отложений накипи и продуктов коррозии под действием весьма малого количества производных фосфоновых кислот до настоящего времени не вполне ясен. Совершенно очевидно, что он не имеет ничего общего с химическими реакциями комплексообразования, происходящими в процессе химической очистки оборудования комплексами, хотя бы потому, что при комплексном водно-химическом режиме в водной среде нет свободных комплексов. При

концентрации ионов щелочно-земельных металлов порядка 10⁻³ моль/дм³, а комплексона порядка 10⁻⁵ моль/дм³ весь комплексон присутствует в форме комплексов с ионами металлов. Кроме того, "отмывочная емкость" среды по отношению к отложениям в комплексном водно-химическом режиме на три порядка выше, чем при химической очистке [5]. По-видимому, комплексоны в микро- и мезопорах отложений накипи приводят к возникновению "расклинивающего" эффекта Ребиндера. Однако объяснить более интенсивное разрушающее воздействие производных фосфоновых кислот по сравнению с действием других поверхностно-активных веществ (в том числе и веществ с большей поверхностной активностью) только этим нельзя. В присутствии производных фосфоновых кислот наблюдается перестройка кристаллической решетки карбоната кальция из тригональной (кальцит) в ромбическую (арагонит). Так как плотность арагонита (2,93 г/см³) выше плотности кальцита (2,71 г/см³), то этот процесс сопровождается уменьшением объема на 8%. Можно предположить, что процесс перестройки также способствует разрушению отложений. В зависимости от концентрации комплексона, температуры, состава воды и структуры отложений последние переходят в форму коллоидного раствора, взвеси или рыхлого осадка. При этом, как показала практика, во-первых, чем выше температура и концентрация комплексона, тем быстрее идет разрушение отложений; во-вторых, чем быстрее идет разру-

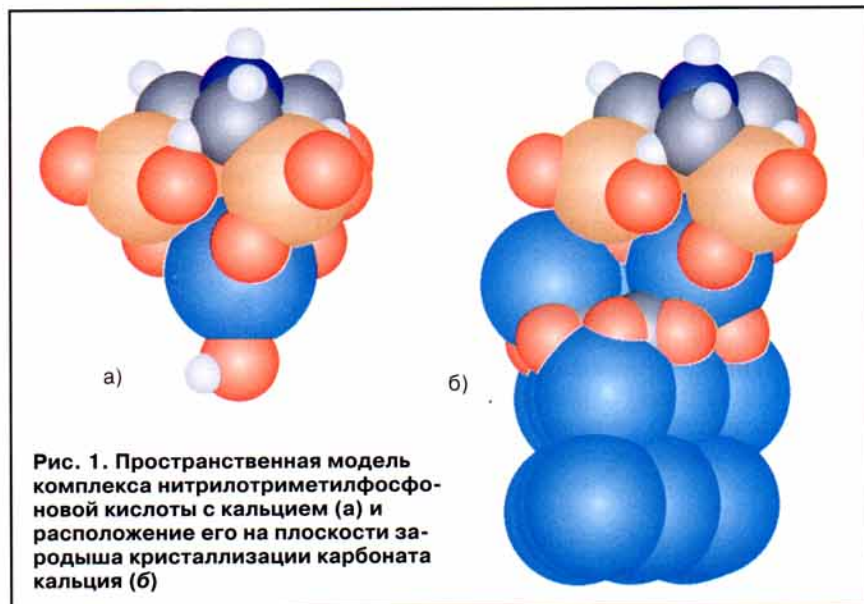


Рис. 1. Пространственная модель комплекса нитрилотриметилфосфоновой кислоты с кальцием (а) и расположение его на плоскости зародыша кристаллизации карбоната кальция (б)

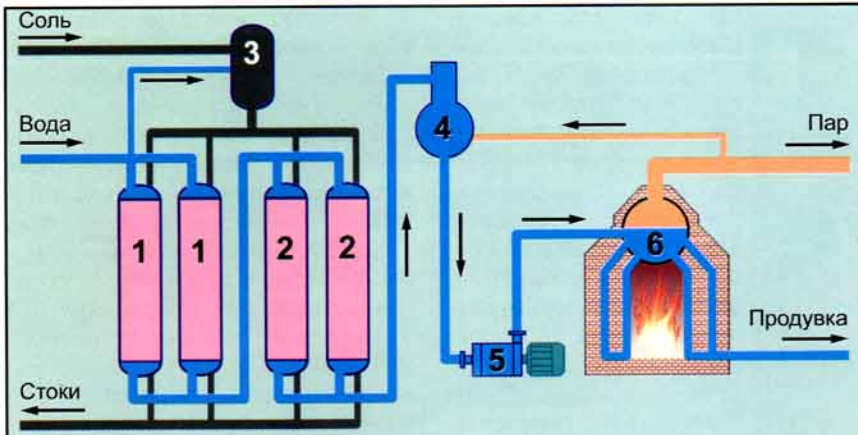


Рис. 2. Упрощенная схема котельной до реконструкции:

1 — Na-катионитовые фильтры 1-й ступени; 2 — Na-катионитовые фильтры 2-й ступени; 3 — бак-мерник поваренной соли; 4 — деаэратор; 5 — питательный насос; 6 — паровой котел

шение отложений, тем более грубая взвесь образуется.

Таким образом, введение в воду производных фосфоновой кислоты позволяет предотвратить образование отложений минеральных солей, снизить коррозию металла и разрушить существующие отложения накипи и продуктов коррозии. Рассмотрим практический опыт внедрения комплексонного водно-химического режима в эксплуатацию паровых котлов ДКВр-4/13 в котельной ГУП «Птицефабрика Вараксино» (г. Ижевск).

Котельная предназначена для снабжения основного производства птицефабрики технологическим паром с давлением 0,8 МПа (8 кгс/см²), а также для теплофикации птицефабрики и расположенного рядом поселка Вараксино. В котельной смонтированы два паровых котла ДКВр-4/13 паропроизводительностью 4 т/ч каждый и два водогрейных котла ПТВМ-30 теплопроизводительностью 30 Гкал/ч каждый. Котельная питается водой из городского водопровода г. Ижевска, общая жесткость которой колеблется от 3,0 до 4,5 мг-экв./дм³. В качестве топлива применяется природный газ (резервное топливо — мазут). Режим работы котлов — непрерывный с остановом в резерв и ежегодным текущим ремонтом. Возврат конденсата в паровые котлы, как правило, не производится. Конденсат используется для подпитки тепловой сети с водогрейными котлами, а в паровых котлах применяется химически подготовленная вода.

Упрощенная схема котельной (водоподготовки и парогенера-

торной части) приведена на рис. 2. Вода из водопровода проходит через Na-катионитовые фильтры первой ступени 1, заполненные сульфоглем, и Na-катионитовые фильтры второй ступени 2, заполненные ионообменной смолой Ionas S-249 производства США. Для регенерации Na-катионитовых фильтров используется раствор поваренной соли, который подают насосами в бак-мерник 3. После регенерации ионообменных фильтров отработанный раствор поваренной соли сбрасывают в производственную канализацию. Na-катионитовые фильтры после регенерации промывают водой. Воду, использованную для промывки, собирают и используют для приготовления раствора поваренной соли необходимой концентрации. После очистки Na-катионитовыми фильтрами химически подготов-

ленная вода поступает в термический деаэратор 4 атмосферного давления ДСА-10, служащий для очистки воды от растворенных газов (кислорода и двуоксида углерода). Подготовленная таким образом вода подается насосом 5 в паровой котел 6. Паровой котел ДКВр (двухбарабанный вертикально-водотрубный реконструированный) представляет наиболее распространенный в промышленной и коммунальной энергетике тип паровых котлов низкого давления с естественной циркуляцией, предназначенных для выработки пара давлением до 1,3 МПа (13 кгс/см²). Котлы данного типа имеют верхний барабан, предназначенный для испарения воды, и нижний барабан, предназначенный для сбора шламов, которые удаляются при продувке. Такая схема котельной обеспечивает устойчивую естественную циркуляцию воды в процессе работы котла. Котлы, установленные в данной котельной, выпущены Бийским котельным заводом в 1979 г. Барабаны изготовлены из стали низколегированной марки 16ГС, коллектора — из стали 10.

В результате продолжительной эксплуатации Na-катионитовых фильтров обменная емкость сульфогля и ионообменной смолы снизилась, что привело к необходимости частой регенерации фильтров раствором поваренной соли, а также к «проскокам жесткости», т.е. к недостаточно качественной очистке воды от ионов кальция и магния. По причине использования недостаточно тщательно очищенной водой на внутренней по-

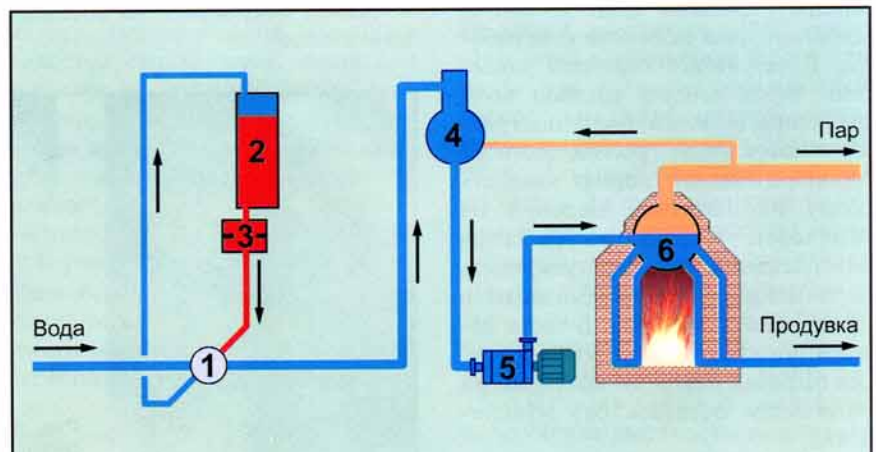


Рис. 3. Упрощенная схема котельной после реконструкции:

1 — узел отбора; 2 — контейнер для раствора комплексона; 3 — жикер; 4 — деаэратор; 5 — питательный насос; 6 — паровой котел

верхности котла образовался слой отложений накипи толщиной 0,5 — 3 мм, имеющий слоистую структуру. Подстилающий слой содержал большое количество соединений железа и поверхностный слой — в основном соединения кальция и магния. Отложения накипи присутствовали также и в деаэраторе.

В связи с необходимостью реконструкции системы водоподготовки было принято решение о переходе с технологии ионообменного умягчения воды на комплексный водно-химический режим.

Схема котельной после реконструкции, включая устройство "Иж-25", приведена на рис. 3. Устройство состоит из узла отбора 1, контейнера 2 с раствором комплексона и жиклера 3.

Устройство "Иж-25" (рис. 4), разработанное Удмуртским государственным университетом и выпускаемое Региональным технопарком "Удмуртия" [6], предназначено для дозирования жидких реагентов при введении в поток воды и поддержания постоянной пропорции дозирования при изменении расхода воды в широком диапазоне. Принцип его действия основан на том, что при обтекании узла отбора давления потоком воды между двумя отверстиями (входным и выходным) на его поверхности возникает перепад давления, который пропорционален квадрату расхода воды и синусу двойного угла поворота узла отбора. В результате перепада давления через жиклер раствор комплексона из контейнера поступает в поток воды (расход раствора пропорционален корню квадратному из перепада давления на жиклере). Количество раствора комплексона можно регулировать в зависимости от объема воды с помощью узла отбора. В части деаэрации питательной воды, а также питания парового котла, схема котельной осталась без изменений.

Перевод котельной с технологии ионообменного умягчения воды на комплексный водно-химический режим был осуществлен



Рис. 4. Дозирующее устройство "Иж-25"

без остановки котельной, путем выполнения оперативных переключений. Сначала были закрыты задвижки на ионообменных фильтрах и открыта задвижка на вновь смонтированном трубопроводе подачи сырой воды с устройством дозирования комплексона. Таким образом, ионообменные фильтры были полностью выведены из эксплуатации. При этом в работе находился один из двух имеющихся паровых котлов. Для обработки воды были использованы нитрилотриметилфосфоновая кислота производства ОАО "Химпром", а также композиция ККФ производства ООО ИТЦ "Оргхим". Комплексоны загружали в контейнер устройства "Иж-25" в виде 4 %-ного водного раствора. Дозирование комплексона в сырую воду велось из расчета 3 г/м³ по основному веществу.

В начальный период после перевода котельной на комплексный водно-химический режим происходила отмывка деаэратора и котлов от имеющихся отложений. При этом в воде непрерывной и периодической продувки котла присутствовал шлам, как белого цвета (образуется при отмывке поверхностного слоя отложений, состоящего из соединений кальция), так и бурого цвета (образуется при отмывке подстилающего слоя отложений, состоящего из соединений железа).

Через 40 дней с момента перевода первого котла в комплексный водно-химический режим был введен в работу в таком же водно-химическом режиме второй котел ДКВр-4/13. После этого первый котел был выведен из эксплуатации и подвергнут техническому диагностированию специалистами Госгортехнадзора России, а также освидетельствованию комиссией Удмуртского государственного университета и ООО "Стройпроект", которое включало визуальную измерительный контроль, твердомерию, толщиномерию, ультразвуковой контроль сварных соединений, капиллярную дефектоскопию, гидравлическое испытание. В результате визуально-измерительного контроля на внутренней поверхности верхнего барабана и примыкающих к нему участках внутренней поверхности труб никаких признаков накипи обнаружено не было. На внутренней поверхности нижнего барабана в нижней части в зоне застоя был обнаружен тонкий (0,5 — 1,5 мм) слой застарелых отложений накипи, в основном разрыхленных и разрушенных, общей площадью 10 — 15 % площади внутренней поверхности барабана. На остальной части внутренней поверхности нижнего барабана отложения накипи полностью отсутствовали (рис. 5, а). На примыкающих к нижнему барабану участках внутренней поверхности некоторых труб (20 — 30 % общего числа труб) обнаружен слой сильно разрыхленных отложений накипи толщиной до 0,3 мм, легко удаляемых рукой. На внутренней поверхности остальных труб накипь полностью отсутствовала. На внутренней поверхности коллекторов и

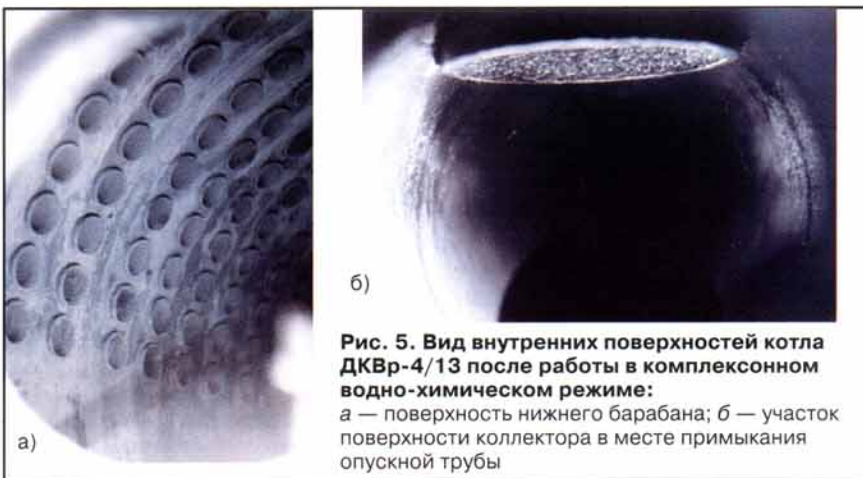


Рис. 5. Вид внутренних поверхностей котла ДКВр-4/13 после работы в комплексном водно-химическом режиме:

а — поверхность нижнего барабана; б — участок поверхности коллектора в месте примыкания опускной трубы

Характеристика воды до и после перевода паровых котлов птицефабрики "Вараксина" на комплексный водно-химический режим

Показатель	До перевода			После перевода		
	Сырая вода	Вода для питания	Котловая вода	Сырая вода	Вода для питания	Котловая вода
Водородный показатель (pH)	7,0 – 7,5	8,5 – 9,0	10,0 – 10,5	7,0 – 7,5	7,0 – 7,5	10,0 – 10,5
Железо общее (Fe ²⁺ + Fe ³⁺), мкг/дм ³	–	–	–	Менее 5	Менее 5	Менее 5
Кислород (O ₂), мкг/дм ³	20 – 50	5 – 10	–	20 – 50	10 – 20	–
Кальций (Ca ²⁺), мкг-экв./дм ³	–	–	–	2000 – 2500	1900 – 2300	4000 – 5000
Магний (Mg ²⁺), мкг-экв./дм ³	–	–	–	1000 – 2000	900 – 1900	1500 – 2000
Карбонаты (CO ₃ ²⁻), мкг-экв./дм ³	–	–	–	0 – 10	1000 – 1500	2000 – 2500
Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻), мкг-экв./дм ³	–	–	–	3000 – 4400	1500 – 3000	1000 – 3000
Жёсткость, мкг-экв./дм ³ :						
общая	3000 – 4500	5 – 10	–	3000 – 4500	3000 – 4500	6000 – 6500
карбонатная	2900 – 4400	5 – 10	–	3000 – 4400	1500 – 3000	1000 – 3000
Щёлочность, мг-экв./дм ³ :						
по метиловому оранжевому	–	–	20 – 40	–	–	2,0 – 3,0
по фенолфталеину	–	–	20 – 35	–	–	1,0 – 1,2
Солесодержание общее (в пересчёте на NaCl), мг/дм ³	–	–	2300 – 3300	–	–	700 – 1600

примыкающих к коллекторам участках внутренней поверхности опускных труб наблюдались фрагменты накипи толщиной до 0,5 мм, легко удаляемые рукой (рис. 5, б). На внутренних поверхностях верхнего и нижнего барабанов, а также примыкающих к барабанам участках внутренней поверхности труб присутствовал тонкий плотный равномерный слой оксидов и гидроксидов железа бурого цвета, прочно сцепленный с металлом. Инструментальные исследования показали, что коррозионные повреждения поверхности металла и изменения его структуры отсутствуют. По результатам проведенной экспертизы было подписано заключение (№ 160/02-К, регистрационный № 36-ТУ-81135-2002), что техническое состояние котла соответствует нормам "Положения о системе технического диагностирования паровых и водогрейных котлов промышленной энергетики".

По завершении технического диагностирования эксплуатация котла в комплексном водно-химическом режиме была продолжена.

В начальный период эксплуатации котла в комплексном водно-химическом режиме (как до, так и после технического диагностирования) проводился непрерывный контроль расхода газа, который зависит от многих факторов. Данный котел вырабатывает пар для производственных целей и поэтому работает в постоянном режиме. Благодаря этому удельный

расход газа на выработку пара можно считать показателем эффективности работы котла. Было отмечено снижение удельного расхода газа на выработку пара в период отмывки котла (рис. 6). Рассматривая результаты статистической обработки данных по удельному расходу газа на выработку пара, можно отметить, что расположение границ 99 %-ного коридора ошибок в начале и в конце периода отмывки показывает достоверное снижение расхода газа, которое объясняется улучшением теплопередачи на поверхностях нагрева котла. В момент перевода котельной на комплексный водно-химический режим удельный расход газа составлял около 86 м³/т, в конце периода отмывки составил 79 – 81 м³/т.

Важнейшим фактором правильного ведения комплексного водно-химического режима является аналитический контроль качества сырой воды, воды для питания и котловой воды (см. таблицу).

До перевода котельной на комплексный водно-химический режим (при использовании Na-катионирования) аналитический контроль проводили по следующим показателям: жесткость, содержание кислорода в сырой и в питательной воде, щёлочность и солесодержание котловой воды, а также водородный показатель (pH) воды для питания, сырой и котловой воды. Можно отметить, что при Na-катионировании воды значение pH несколько повыша-

лось вследствие замены солей слабого основания Ca(OH)₂ солями сильного основания NaOH. При последующем упаривании воды в котле ее щёлочность достигала опасных значений: 20 – 40 мг-экв./дм³ по метиловому оранжевому и 20 – 35 мг-экв./дм³ по фенолфталеину. Из соотношения этих значений можно заключить, что в котловой воде присутствовали главным образом ионы OH⁻. Опасной величины достигало также солесодержание котловой воды – до 3300 мг/дм³ в пересчете на NaCl.

После перевода котельной на комплексный водно-химический режим, при прежнем составе сырой воды, состав воды для питания и котловой воды претерпел значительные изменения. Общая жесткость питательной воды в комплексном водно-химическом режиме соответствует общей жесткости сырой воды. При этом карбонатная жесткость воды для питания оказывается ниже, чем карбонатная жесткость сырой воды. Это объясняется частичным термическим распадом гидрокарбонатов кальция и магния в деаэраторе, температура в котором составляет 104 °С, с образованием карбонатов. В воде для питания аналитически обнаруживаются карбонаты в количестве 1000 – 1500 мкг-экв./дм³. В котловой воде общая жесткость возрастает в результате упаривания воды, а карбонатная жесткость несколько снижается за счет дальнейше-

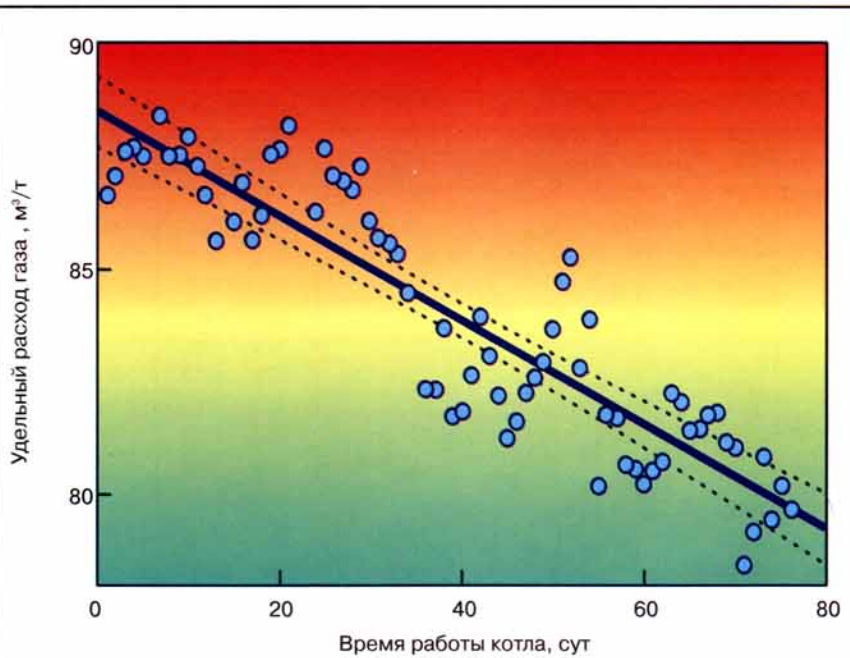


Рис. 6. Изменение удельного расхода газа при выработке пара в начальный период эксплуатации котла ДКВР-4/13 в комплексном водно-химическом режиме:

○ — значения, полученные в результате автоматизированного контроля расхода газа;
 — — аппроксимирующая прямая;
 - - - - границы 99 %-ного коридора ошибок

го распада гидрокарбонатов. Содержание карбонатов в котловой воде достигает 2000 — 2500 мкг-экв./дм³.

Следует отметить, что ионное произведение карбоната кальция в котловой воде составляет

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-6} + 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)},$$

что существенно выше произведения растворимости CaCO₃, которое равно $3,8 \cdot 10^{-9}$ (моль/дм³)². Таким образом, котловая вода пересыщена карбонатом кальция в 600 — 900 раз. Несмотря на это, данный раствор остается стабильным в течение длительного времени, так как кристаллизация карбоната кальция блокируется комплексными ионами нитрилотриметилфосфоновой кислоты с кальцием.

Щелочность котловой воды при комплексном водно-химическом режиме значительно ниже, чем при Na-катионировании воды. Это объясняется отсутствием в котловой воде дополнительного количества ионов натрия, вносимых при Na-катионировании. Щелочность котловой воды по метиловому оранжевому составляет 2,0 — 3,0 мг-экв./дм³, а по фенолфталеину — 1,0 — 1,2 мг-экв./дм³. Соотношение значений щелочности соответствует присутствию в котловой воде ионов CO₃²⁻ и HCO₃⁻.

Солесодержание котловой воды, определяемое кондуктометрическим методом в пересчете на NaCl, при комплексном водно-химическом режиме также значительно ниже, чем при Na-катионировании, потому что в воде отсутствуют сильно диссоциированные соли натрия, а присутствующие в карбонате кальция и магния слабо диссоциированы и, по-видимому, частично находятся в форме коллоидного раствора.

Экономический эффект использования комплексного водно-химического режима определяется снижением эксплуатационных затрат участка химической

подготовки воды и снижением расхода газа на выработку пара благодаря повышению эффективности теплопередачи.

В результате изменения технологического процесса отпала необходимость в использовании поваренной соли и воды для регенерации и промывки Na-катионитовых фильтров, что позволило уменьшить годовые затраты на материалы на 23650 руб. Благодаря изменению технологии водоподготовки удалось снизить затраты труда и сократить четыре ставки аппаратчиков и одну ставку слесаря. Таким образом, годовые затраты на оплату труда и отчисления в фонды снизились на 399341 руб. В целом снижение эксплуатационных затрат участка химической подготовки воды составило 422991 руб. в год.

Благодаря очистке поверхностей нагрева котла и повышению эффективности теплопередачи после перевода котельной на комплексный водно-химический режим удельный расход газа на выработку пара снизился с 86 до 80 м³/т. При стоимости природного газа 690 руб. за 1 м³ снижение расхода газа в денежном выражении составило 103500 руб. в год.

Следовательно, экономический эффект, достигнутый в результате перевода котельной на комплексный водно-химический режим, составляет 526491 руб. в год.

Перевод котельной птицефабрики "Вараксина" с технологии ионообменного умягчения воды на комплексный водно-химический режим позволил существенно снизить нагрузку на окружающую среду, так как исключил возможность образования солесодержащих сточных вод.

Литература

1. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2002.
2. Колеватов С.П., Хакимов Б.Г. Применение комплексонов в коммунальных теплосетях // Экология и промышленность России. 2002. № 9.
3. Потапов С.А. Претовращение накипеобразования и коррозии в системах теплоснабжения при работе на жесткой недеаэрированной воде, стабилизированной Композицией ККФ // Новости теплоснабжения. 2002. № 3.
4. Решетников С.М. Ингибирование кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, 1980.
5. Потапов С.А., Антипин М.К., Костылев Б.Б., Кривошеков С.Н. Опыт отмывки системы теплоснабжения от отложений Композицией ККФ // Новости теплоснабжения. 2002. № 6.
6. Чаусов Ф.Ф., Бартенев О.А., Плетнев М.А., Раевская Г.А. Дозатор для жидких реагентов. Свидетельство на полезную модель № 22714 // Бюллетень № 11, 2002. ■