



сентябрь 9 / 2007

ТЯЖЕЛОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ

РЖД Открытое Акционерное Общество
Калужский завод
«Ремпутьмаш»



Производство высокопроизводительных путевых машин нового поколения, на основе отечественных разработок и кооперированных поставок ведущих мировых фирм, обеспечивающих современные ресурсосберегающие технологии ремонта и содержания верхнего строения железнодорожного пути, такие как: щебнеочистительные, киветоочистительные, рельсошлифовальные, стабилизирующие, снегоуборочные и другие; капитальный ремонт применяемых на железных дорогах путевых машин, производство и капитальный ремонт горючих и парковых вагонозамедлителей, производство путевого гидроремонтного инструмента.

Калужский завод «Ремпутьмаш» имеет возможность создавать с учетом пожеланий специалистов железных дорог новые машины, запускать их в эксплуатацию в короткие сроки, обеспечивать их сервисное обслуживание.

Наш адрес: Россия, 248 025, г. Калуга, переулок Малинники, 21
Тел/факс (4842) 51-49-05, 51-44-77 Факс (4842) 51-49-43
E-mail: omirprmz@yandex.ru
<http://www.remputmash.ru>

УДК 621.182.12:661.185.224(088.83)

Ф. Ф. Чаусов, канд. хим. наук
(Удмуртский государственный университет)

Новый эффективный способ защиты теплопередающего оборудования от солеотложений

Введение. Практически любой технологический процесс сопровождается передачей теплоты. Поэтому в технологическом оборудовании всегда присутствуют элементы, выполняющие функцию передачи тепловой энергии. Наиболее распространенным примером теплопередающего оборудования являются котлы всех видов (паровые и водогрейные котлы, входящие в состав котлоагрегатов, так и котлы-утилизаторы) и теплообменники, применяющиеся в энергетическом хозяйстве каждого предприятия. Другим важнейшим и повсеместно используемым видом теплопередающего оборудования являются водооборотные системы охлаждения, в цикл которых включаются системы теплосъема самых различных агрегатов — конденсаторов паровых турбин, литейных машин, оборудования переработки пластических масс и проч.

В качестве теплоносителя в системах теплопередачи чаще всего используется вода. Основной проблемой при этом является образование на поверхностях, контактирующих с водой, отложений минеральных солей. Образование солеотложений приводит к значительному снижению КПД теплопередающего оборудования. Каждый миллиметр толщины солеотложений понижает КПД на величину от 8 до 15 %. В энергетических установках это приводит к пережугу топлива и сверхнормативным выбросам в атмосферу так называемых «парниковых газов». Снижение КПД систем охлаждения приводит к перегреву технологического оборудования и повышенным затратам энергии на подачу охлаждающей воды.

Существуют различные способы обработки воды для предотвращения образования солеотложений.

Традиционной является технология умягчения воды в натрий-катионитовых фильтрах [1]. Ее основной недостаток — сбросы хлоридов в окружающую среду. Каждая установка

натрий-катионирования в течение года сбрасывает в окружающую среду отработанные рассолы, содержащие от нескольких тонн до нескольких сотен тонн хлоридов. Хлориды не задерживаются очистными сооружениями и не подвержены природному метаболизму. Накопление хлоридов в окружающей среде значительно ухудшает экологическую обстановку вблизи предприятий, эксплуатирующих натрий-катионитовые установки. Кроме того, эта технология водоподготовки требует крупногабаритного оборудования исключительно точного химического контроля, приводит к повышению коррозионной активности воды и, несмотря ни на что, не исключает образования солеотложений в теплопередающем оборудовании.

Также предложены многочисленные способы обработки воды магнитными и электрическими полями, однако область применения этих способов очень ограничена, и они лишь незначительно снижают интенсивность солеотложений.

В настоящей статье приведено научное обоснование и описана практика внедрения нового эффективного способа защиты теплопередающего оборудования от солеотложений, который основан на введении в воду органофосфоновых кислот, их солей или комплексов с металлами, причем эта обработка воды строго взаимосвязана с содержанием в воде ионов минеральных солей, образующих отложения. Благодаря этому достигается полное предотвращение отложения минеральных солей, отпадает необходимость в последующей химической очистке теплопередающего оборудования.

Обоснование способа. Действующим началом, способным предотвращать рост кристаллов минеральных солей, являются комплексы металлов (например, кальция, магния, цинка) с органофосфоновыми кислотами, как-то: нитрилотриметилфос-

фоновой (НТФ) или оксиэтилиденди-фосфоновой (ОЭДФ) кислотой. Если для обработки воды используются сами органофосфоновые кислоты, то комплексы образуются с ионами металлов, присутствующих в природной воде. Эти комплексы — фосфонаты — имеют ярко выраженную полярную структуру, включающую в себя, с одной стороны, ион металла, а с другой — ионизированный кислотный остаток.

Благодаря наличию дипольного момента молекулы фосфонатов способны прочно встраиваться в поверхность кристаллов минеральных солей. Прочность встраивания обусловлена тем, что положение иона металла в поверхностном слое кристалла близко к кристаллографическому. В результате встраивания над поверхностью кристалла оказывается прочно локализованной разветвленная молекула органофосфоновой кислоты (рис. 1), вследствие чего дальнейшая кристаллизация минеральной соли на занятом участке оказывается невозможной.

Прочное встраивание молекулы фосфоната в поверхность кристалла — первое условие эффективного пре-

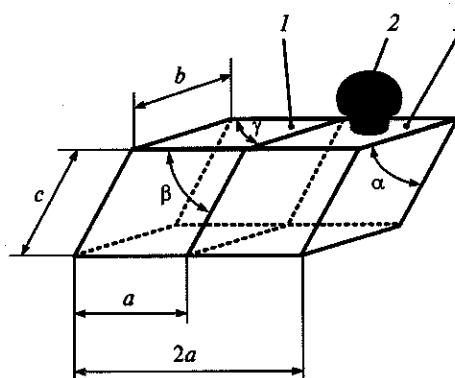


Рис. 1. Встраивание частицы фосфоната в поверхность зародыша кристалла минеральной соли и геометрические размеры наименьшего зародыша:

1 — ячейка кристаллической решетки;
2 — частица фосфоната

дотвращения солеотложений. Для этого зародыш должен иметь хотя бы одну минимально развитую грань (практически из-за симметрии кристалла таких граней всегда больше одной). Геометрические размеры такого зародыша показаны на рис. 1.

Если молекулы фосфонатов встраиваются в поверхность зародыша кристалла, который термодинамически неустойчив по отношению к раствору, то этот зародыш не сможет расти и разрушится под действием теплового движения молекул. Благодаря тому, что для разрушения зародыша кристалла достаточно всего нескольких молекул фосфонатов, даже небольшое количество этих веществ делает кристаллизацию минеральных солей невозможной даже в весьма жесткой воде. Неустойчивость зародыша кристалла по отношению к раствору — второе условие эффективного предотвращения солеотложений, из которого следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) при образовании такого зародыша из раствора должно быть положительным.

Логическое объединение этих двух условий приводит к неравенству

$$\ln(C_+^i C_-^j / P_0) < \sigma(2ab \cdot \sin\gamma + 2ac \cdot \sin\beta + bc \cdot \sin\alpha) / kTn, \quad (1)$$

где C_+ — концентрация катиона, моль/дм³; i — число катионов в формуле соли; C_- — концентрация аниона, моль/дм³; j — число катионов в формуле соли; P_0 — растворимость соли, (моль/дм³)²; σ — свободная энергия поверхности раздела кристалла и воды, Дж/м²; $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — геометрические параметры кристаллической решетки, показанные на рис. 1; k — постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — абсолютная температура, К; n — число формульных единиц соли в ячейке кристаллической решетки.

Неравенство (1) определяет границу величины $C_+^i C_-^j$, в пределах которой применение фосфонатов в принципе может предотвратить образование солеотложений. При большем значении $C_+^i C_-^j$ использование фосфонатов неэффективно для предотвращения накипеобразования.

Анализ неравенства (1) показывает, что область эффективного применения фосфонатов достаточно широка при низких температурах и весьма резко сужается при повышении температуры: во-первых, вследствие увеличения знаменателя правой части,

во-вторых, за счет уменьшения произведения растворимости и как следствие уменьшения знаменателя подлогарифмического выражения. Далее структура кристаллической решетки имеет большее значение для эффективности ингибирования солеотложений, чем произведение растворимости. Действительно, P_0 входит в неравенство (1) под логарифмом, в то время, как величины a, b и c совместно с $\sin\alpha, \sin\beta$ и $\sin\gamma$ образуют множителем второй степени.

Для проверки изложенных теоретических выводов были проведены эксперименты по проверке эффективности ингибирования кристаллизации карбоната кальция и сульфата кальция фосфонатами.

Из всех примесей, входящих в состав природных вод, карбонат кальция наиболее активно участвует в процессах солеотложения. В водном растворе карбонат кальция представлен ионами кальция Ca^{2+} и карбонат-анионами CO_3^{2-} . Значительная часть карбонат-анионов присутствует в воде в форме гидрокарбонат-анионов HCO_3^- . Карбонат кальция чаще всего кристаллизуется в виде кальцита.

Подставляя параметры, характеризующие структуру кальцита, в неравенство (1), получим условие эффективного использования фосфонатов для предотвращения кристаллизации карбоната кальция:

$$C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^2, \quad (2)$$

где C_{Ca} — концентрация ионов Ca^{2+} , моль/дм³; C_{CO_3} — концентрация карбонат-анионов CO_3^{2-} , моль/дм³.

В проведенных экспериментах ионный состав воды обеспечивали, вводя хлорид кальция и карбонат натрия. Предварительно добавляли ингибитор солеотложений — ОЭДФ кислоту. Полученную смесь выдерживали при температуре 300 ± 5 К (27 ± 5 °С) в течение 4 ч.

Эффективность предотвращения накипеобразования определяли по формуле:

$$E = 100 \frac{C_{Ca, \infty} - C_{Ca, \infty}^*}{C_{Ca} - C_{Ca, \infty}^*}, \quad (3)$$

где $C_{Ca, \infty}$ — установившаяся концентрация ионов кальция, моль/дм³; $C_{Ca, \infty}^*$ — установившаяся концентрация ионов кальция в контрольном опыте (без добавления оксиэтилендиэфосфоновой кислоты), моль/дм³.

Зависимость эффективности E от величины $C_{Ca} C_{CO_3}$ представлена на рис. 2 (кривая 1). Можно видеть, что

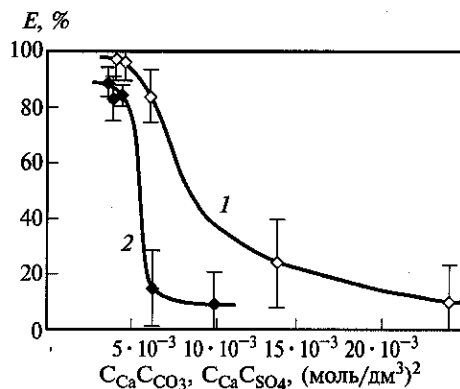


Рис. 2. Эффективность предотвращения солеотложений E в зависимости от значений $C_{Ca} C_{CO_3}$ (1), $C_{Ca} C_{SO_4}$ (2)

при выполнении условия (2) фосфонатная обработка воды эффективно предотвращает кристаллизацию карбоната кальция. В случаях же, когда $C_{Ca} C_{CO_3} > 6,5 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³)², введение ингибитора не позволяет предотвратить отложение карбоната кальция в виде осадка.

Сульфат кальция, присутствующий в водном растворе в виде ионов кальция Ca^{2+} и сульфат-анионов SO_4^{2-} , при нагревании некоторых природных вод также образует солеотложения в виде гипса. Подставляя известные данные о структуре гипса в неравенство (1), получим условие эффективного использования фосфонатов для предотвращения кристаллизации сульфата кальция:

$$C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^2, \quad (4)$$

где C_{Ca} — концентрация ионов Ca^{2+} , моль/дм³; C_{SO_4} — концентрация карбонат-анионов SO_4^{2-} , моль/дм³.

При проведении экспериментов в воду вводили хлорид кальция и сульфат натрия, предварительно добавляя НТФ кислоту. Условия экспериментов были такими же, как и в случае с карбонатом кальция. Эффективность предотвращения накипеобразования определяли по формуле (3). Зависимость эффективности E от величины $C_{Ca} C_{SO_4}$ представлена на рис. 2 (кривая 2). Можно проследить, что в отношении сульфата кальция фосфонатная обработка воды также эффективно предотвращает образование отложений гипса при выполнении условия (4), в случаях же, когда условие (4) не выполнено, введение ингибитора не может предотвратить сульфатно-кальциевые солеотложения.

Сравнительный анализ полученных неравенств (2) и (4) и эксперименты показывают, что область эффективности фосфонатной обработки воды против сульфатно-кальциевых солеотложений уже, чем обработка против карбонатно-кальциевых солеотложений, то есть предотвратить сульфатно-кальциевые солеотложения труднее, чем карбонатно-кальциевые. Этот факт ранее был известен как эмпирическая тенденция, но лишь теперь получил логическое объяснение с позиций различия параметров кристаллических решеток этих солей. Описанный способ ингибирования солеотложений защищен патентом РФ [2].

Следует иметь в виду, что условие (1), так же как (2) и (4), дают только теоретический предел применимости фосфонатной технологии. Вблизи теоретической границы необходимые для ингибирования солеотложений концентрации фосфонатов оказываются настолько большими, что этот способ не оправдывает себя ни с экономической, ни с экологической точки зрения. Несмотря на это ограничение, изложенный способ имеет широкую область практического применения.

Внедрение фосфонатной обработки воды. Основным преимуществом представленного способа обработки воды по сравнению с ранее известными, основанными на применении комплексоновых препаратов, является надежное предотвращение отложений минеральных солей на поверхностях теплотехнического оборудования. Для достижения этого результата необходимо обеспечить дозирование в воду теплотехнических систем реагентов (органофосфоновых кислот, их солей или комплексов с металлами) в строгом соответствии с нормами технологического режима, а также обеспечить регулярный химико-аналитический контроль обработанной воды.

На рис. 3 показана схема водогрейной отопительной котельной установки с традиционным и запатентованным способом водоподготовки. Сетевую воду из обратного трубопровода $T2$ очищают в грязевике-шламоотделителе 1, сетевым насосом 2 нагнетают в водогрейный котел 3 и по прямому трубопроводу тепловой сети $T1$ подают потребителям тепловой энергии. Воду для подпитки тепловой сети забирают из водопровода $B1$.

В традиционной схеме (рис. 3, а) водопроводную воду подогревают в теплообменнике 4, пропускают через натрий-катионитовый фильтр 5, нагревают в теплообменнике 6 и пода-

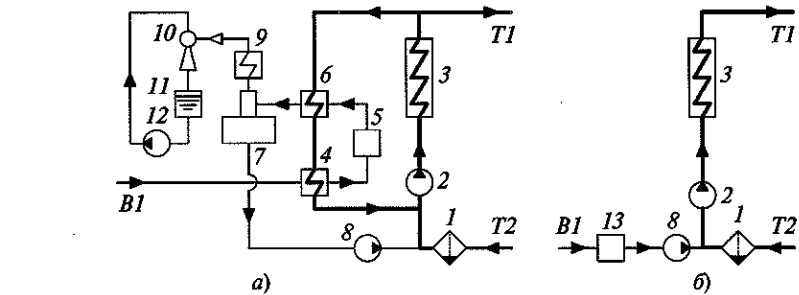


Рис. 3. Схемы водогрейных отопительных котельных установок с использованием традиционного (а) и разработанного автором (б) способов водоподготовки: 1 — грязевик-шламоотделитель; 2 — сетевой насос; 3 — водогрейный котел; 4 — подогреватель сырой воды; 5 — натрий-катионитовый фильтр; 6 — нагреватель очищенной воды; 7 — деаэрактор; 8 — подпиточный насос; 9 — охладитель пара; 10 — эжектор; 11 — расходный бак эжектора; 12 — насос эжектора; 13 — автоматический дозатор фосфоната

ют в вакуумный деаэрактор 7. Деаэрированную воду подпиточным насосом 8 нагнетают на вход сетевого насоса 2. Выпар деаэратора 7 охлаждают в охладителе 9 и удаляют при помощи эжектора 10, использующего как рабочее тело воду из бака 11, нагнетаемую насосом 12.

При использовании предложенного автором способа фосфонатной обработки воды (рис. 3, б) водопроводную воду подвергают фосфонатной обработке при помощи пропорционального дозатора 13 и подпиточным насосом 8 подают на вход сетевого насоса 2.

Опыт внедрения этой технологии водоподготовки показал, что для водогрейных котельных с температурой воды на выходе из котла не более 150°C предложенная технология обработки воды применима при любом типе котлов. Однако при этом необходимо учитывать местный перегрев воды в застойных и пристенных зонах котла, температура воды в которых T_{max} может на несколько десятков градусов превышать температуру воды на выходе из котла. Это значение температуры воды T_{max} , которое может быть

определено известными методами расчета теплопередачи, и следует подставлять в выражение (1).

Так как в водогрейных котлах и закрытой тепловой сети не происходит концентрирования минеральных солей, то при выполнении условия (1) водогрейные отопительные котельные могут работать в безнакипном режиме без каких-либо дополнительных систем водоподготовки или очистки теплопередающих поверхностей. Кроме того, фосфонатоцинкатные ингибиторы солеотложений защищают металл от кислородной коррозии, что позволяет обойтись без деаэрации подпиточной воды. Таким образом, исключается необходимость в натрий-катионитовом фильтре 5, теплообменниках 4 и 6, деаэраторе 7 с сопутствующей эжекторной установкой.

Важнейшим условием эффективного применения предложенного способа является химический контроль сетевой и подпиточной воды на содержание ионов солей, образующих отложения (чаще всего кальций, карбонаты, гидрокарбонаты, реже — сульфаты) и на содержание фосфонатов. Для этого необходима соответ-

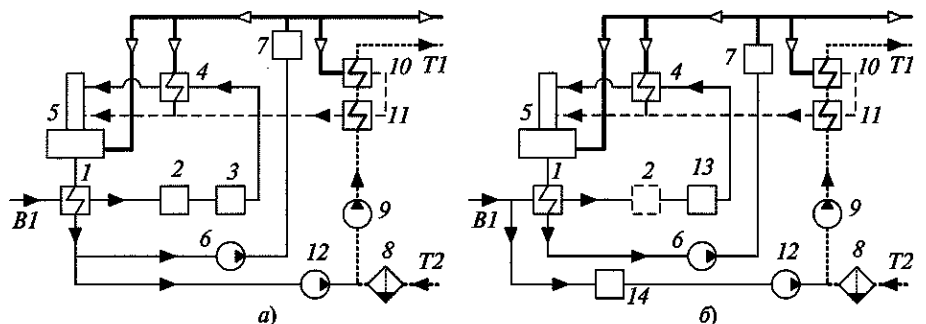


Рис. 4. Схемы паровых производственно-отопительных котельных установок с использованием традиционной (а) и предложенной автором (б) схемы водоподготовки: 1 — подогреватель сырой воды; 2 — натрий-катионитовый фильтр первой ступени; 3 — натрий-катионитовый фильтр второй ступени; 4 — нагреватель очищенной воды; 5 — деаэрактор; 6 — питательный насос; 7 — паровой котел; 8 — грязевик-шламоотделитель; 9 — сетевой насос; 10 — пароводяной сетевой подогреватель; 11 — водоводяной сетевой подогреватель; 12 — подпиточный насос; 13 — автоматический дозатор фосфоната для парового котла; 14 — автоматический дозатор фосфоната для тепловой сети

вующим образом укомплектованная химическая лаборатория.

Результатом внедрения предложенного способа водоподготовки является надежное обеспечение чистоты теплопередающих поверхностей, исключение химических и механических очисток теплопередающего оборудования, уменьшение расхода топлива на выработку тепловой энергии, значительное снижение техногенной нагрузки на окружающую среду при одновременном значительном упрощении и удешевлении котельной установки.

При использовании разработанной автором технологии противонакипной обработки воды для паровых котельных установок (рис. 4) конструкция последних упрощается не столь значительно, однако также достигается положительный эффект.

В случае использования традиционной технологии водоподготовки (рис. 4, а) воду из водопровода *В1* подогревают в теплообменнике *1*, пропускают через натрий-катионитовые фильтры первой и второй ступеней (*2* и *3*), нагревают в теплообменнике *4* и подают в атмосферный деаэратор *5*, из которого питательным насосом *6* нагнетают в паровой котел *7*. Пар из котла подают потребителям, на подогрев и деаэрацию питательной воды, а также на подогрев воды тепловой сети. Воду из обратного трубопровода тепловой сети *Т2* очищают в грязевик-шламоотделителе *8* и сетевым насосом *9* нагнетают в сетевые подогреватели *10* и *11*, после чего по прямому трубопроводу *Т1* подают потребителям тепловой энергии. Подпитку тепловой сети осуществляют подпиточным насосом *12*, нагнетая воду из деаэратора *5* на вход сетевого насоса *9*.

При использовании технологии фосфонатной обработки воды, предложенной автором, из схемы исключают вторую ступень натрий-катионитовых фильтров *3*, а после первой ступени *2* обрабатывают питательную воду фосфонатами при помощи дозатора *13* (при жесткости водопроводной воды не более 2,5 мг-экв/л це-

лесообразно исключить и первую ступень натрий-катионитовых фильтров *2*). Для подпитки тепловой сети используют сырую воду, обработанную фосфонатами при помощи дозатора *14*. Практика показала, что обработка воды предложенным способом эффективно предотвращает накипеобразование в паровых котлах низкого давления (до 14 кгс/см²). Положительный эффект достигается за счет исключения химических и механических очисток теплопередающего оборудования, уменьшения расхода топлива и снижения загрязнения окружающей среды. Это подтверждается опытом внедрения фосфонатной водоподготовки на паровых котельных преимущественно производственного назначения, в том числе котельных ОАО «УралАТИ», ОАО «Пермский лесозавод» и др.

Предложенный способ обработки воды может быть с успехом применен для предотвращения солеотложений в водооборотных системах охлаждения.

На рис. 5 приведена схема водооборотной системы охлаждения технологического оборудования с градирней. Воду из бассейна градирни *1* насосом *2* нагнетают в грязевик-шламоотделитель *3* и подают к контурам охлаждения технологического оборудования *4*. Нагретая вода возвращается в градирню *1* для охлаждения. Потери воды восполняют, подпитывая систему из водопровода *В1* через устройство автоматического дозирования реагентов *5*, предназначенное для введения в воду фосфонатов.

Так как при охлаждении воды в градирне происходит концентрирование минеральных солей, то необходим тщательный контроль за химическим составом воды, подаваемой к технологическому оборудованию. Повышение ее жесткости и нарушение условий (1), (2) и (4) предотвращают путем периодического сброса упаренной воды в дренаж и подпитки системы свежей водой, обработанной фосфонатами.

Описанный способ защиты водооборотных систем охлаждения от солеотложений успешно внедрен на ряде предприятий: ОАО «Ижевский завод пластмасс», ОАО «УралАТИ» и др.

В качестве дозирующих устройств для обработки воды фосфонатами наиболее положительно зарекомендовали себя дозирующие устройства «Комплексон» [3] и «Иж-25М» [4]. Важным достоинством этих устройств является гидравлическая автоматика, обеспечивающая дозирование реагента пропорционально

расходу подпиточной воды. Дозирующее устройство «Комплексон» наиболее эффективно для обработки воды водогрейных отопительных котельных и закрытых тепловых сетей. Устройство «Иж-25М» находит применение для обработки воды открытых систем теплоснабжения и паровых котельных.

Заключение. На основе проведенных автором теоретических и экспериментальных исследований разработан эффективный способ защиты теплопередающего оборудования от солеотложений, в котором введение органофосфонатов сопровождается химическим контролем условий эффективного ингибирования.

Предложенный способ, используемый взамен или дополнительно к традиционным технологиям водоподготовки, позволяет исключить солеотложения на поверхностях теплопередачи отопительных котельных и тепловых сетей, парогенераторных установок и систем охлаждения технологического оборудования.

Внедрение изобретенного способа на многочисленных предприятиях промышленности и жилищно-коммунального хозяйства выявило экономический и иной положительный эффект. При внедрении изобретенных автором систем обработки воды капитальные затраты на сооружение каждой системы обработки воды снижаются на величину от 400 до 600 тыс. руб. Годовой экономический эффект по затратам на эксплуатацию теплопередающего оборудования на предприятии составляет от 100 до 500 тыс. руб. Иным положительным эффектом является снижение трудоемкости и техногенной нагрузки на окружающую среду.

Список литературы

1. Громогласов А. А., Копылов А. С., Пильщиков А. П. Водоподготовка: процессы и аппараты. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 272 с.
2. Заявка 2005127830 РФ, МПК 7 С 02 F 5/14. Способ ингибирования солеотложений / Ф. Ф. Чаусов. — Оpubл. 10.04.06, Бюл. № 10. Решение о выдаче патента от 22.01.2007.
3. Пат. 52972 РФ, МПК 7 F 17 D 3/12. Дозатор для жидких реагентов / Ф. Ф. Чаусов. — Оpubл. 27.04.06, Бюл. № 12.
4. Пат. 22714 РФ, МПК 7 G 05 D 11/03, E 21 B 37/06. Дозатор для жидких реагентов / Ф. Ф. Чаусов, О. А. Бартенев, М. А. Плетнев, Г. А. Раевская. — Оpubл. 20.04.02, Бюл. № 12.

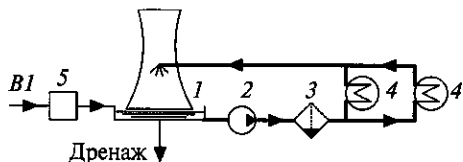


Рис. 5. Схема водооборотной системы охлаждения с градирней