

УДК 628.168.3

## СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ТЕПЛОФИКАЦИОННОЙ ВОДЫ И ОТМЫВКА ОТЛОЖЕНИЙ С ПОВЕРХНОСТИ НАГРЕВА

Я.Ю. Горбань, аспирант кафедры ХТНВиН, I курс  
Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.х.н, проф.  
Кузбасский государственный технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

Достаточно распространенная проблема, возникающая при эксплуатации водогрейных котлов и теплообменных аппаратов – это образование карбонатно-кальциевых отложений. Карбонатно-кальциевые отложения являются следствием высокой жесткости воды и в водогрейных котлах встречаются только при неудовлетворительной работе водоподготовительных установок. Эти отложения приводят к значительному перерасходу топливных и водных ресурсов, снижению эффективности работы оборудования, а зачастую и выводу его из строя. Таким образом, успешное решение проблемы накипеобразования, обеспечивающее чистоту поверхностей систем водопользования и бесперебойность работы оборудования. Основными путями решения этой проблемы являются: периодическая химическая очистка оборудования путем растворения отложений, либо стабилизационная обработка воды химическими реагентами.

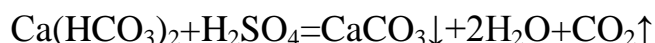
Используемая вода в качестве теплоносителя характеризуется показателем стабильности. Стабильной называют воду, не вызывающую коррозии поверхности металла, с которым она соприкасается, и не выделяющую на этих поверхностях накипи. Стабилизация воды предусматривает обеспечение в ней углекислотного равновесия.

Выбор отмывочного реагента применяемого для очистки оборудования зависит от состава отложений и от использованного конструкционного материала. Ранее для предотвращения накипеобразования и солеотложения применяли в основном фосфатирование неорганическими фосфатами, полифосфатами, а так же проводили подкисление кислотами.

В отечественной практике преимущественное применение получила серная и соляная кислоты, как наиболее дешевые, активные и быстро действующие реагенты. При обработке отложений раствором соляной кислоты наблюдаются коррозионные разрушения поверхности с возникновением трещин и язвин. При растворении ржавчины и окалина в раствор переходят ионы двух- и трехвалентного железа, который восстанавливаются металлом до двухвалентного состояния:  $Fe^{3+} + Fe = 2Fe^{2+}$ . При концентрации соляной кислоты в интервале 2-20% установлено, что скорость растворения оксидов возрастает пропорционально ее концентрации. Так и при повышении температуры

раствора на 10 °С скорость их растворения увеличивается примерно вдвое. Кроме того, при удалении железистых отложений с применением соляной кислоты в растворе образуется хлорное железо (FeCl<sub>3</sub>), которое ускоряет процесс коррозии. Соляная кислота для подкисления принципиально может быть использована, однако – это крайне агрессивный реагент, требующий при применении специальных мер безопасности со стороны персонала. Она коррозионно опасна, как для вспомогательного оборудования, используемого при отмывке (емкостей, циркуляционных насосов), так и для металлических поверхностей отмываемого оборудования, свободных от отложений.

Использование серной кислоты при химической очистке приводит к переходу карбонатной жесткости в некарбонатную:



В рассмотренном процессе разрушается накипеобразователь Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и выделяется CO<sub>2</sub>, который стабилизирует оставшуюся часть гидрокарбоната кальция. Однако при недостатке серной кислоты может происходить выпадение осадка, а при ее избытке может образоваться на контактирующей поверхности коррозия. Процесс подкисления нежелателен при большой щелочности добавочной воды, так как при этом значительно повышается концентрация сульфатов и возникает риск образования сульфатных отложений. Серную кислоту можно вводить в воду разведенной до концентрации 3–5 % или дозировать в концентрированном виде при расходах, превышающих 0,5 т/сут. В этом случае скорость движения воды в трубопроводе должна быть не менее 1,5 м/с, а место ввода кислоты защищено от кислотной коррозии и находиться не ближе 30 м от конденсатора. Выделяющийся при подкислении диоксид углерода обязательно должен быть удален, поэтому кислоту дозируют перед деаэратором подпиточной воды. В тех случаях, когда требуется снизить не только карбонатную, но и общую жесткость, перед подкислением воду подвергают известкованию, что снижает удельные расходы кислоты на подкисление и уменьшает вероятность выделения CaSO<sub>4</sub> [1].

Фосфаты относятся к реагентам, связывающим соли жесткости в малорастворимые соединения. Механизм стабилизационной обработки воды при добавлении фосфатов в небольшой концентрации связан с их адсорбцией на поверхности зародышевых кристаллов CaCO<sub>3</sub>. Это вызывает замедление дальнейшей кристаллизации и стабилизацию пересыщенных растворов Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Стабилизирующим действием обладают соли различных фосфорных кислот, и наиболее часто применяют тринатрийфосфат, гексаметафосфат и триполифосфат, с помощью которых можно стабилизировать карбонатную жесткость.

В основе действия тринатрийфосфата (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) лежит перевод накипи в шлам. Реагент формирует в воде малорастворимый ортофосфат кальция, который, адсорбируясь на гранях кристаллов карбоната кальция, вызывает изменение их формы. В результате вместо накипи образуется рыхлый, легко

удаляемый шлам. Гексаметафосфат ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) обладает поверхностно-активными свойствами и адсорбируется на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция в виде пленки гексаметафосфата кальция и натрия. Пленка препятствует росту микрокристаллов, то есть тормозит рост кристаллов повышением их растворимости. Триполифосфат ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) в воде разлагается с выделением тринатрийфосфата.

Гексаметафосфат и триполифосфат относятся к так называемым кислым фосфатам. Поэтому их целесообразно применять лишь при наличии в воде свободной щелочи ( $\text{NaOH}$ ) или одновременном введении в воду соды ( $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Защитное действие фосфатов ограничивается карбонатной жесткостью 5,5–6,0 ммоль/л. При добавлении фосфатов меньше, чем содержание кальция, магния и железа, образуются труднорастворимые фосфатные комплексы этих элементов. Они образуют плотную пленку, которая предотвращает непосредственное соприкосновение воды с металлом, защищая его от коррозии.

При температуре обрабатываемой воды полифосфатами более 70 °С происходит ускорение процесса гидролиза метафосфата в ортофосфат, что способствует выделению осадков ортофосфатов кальция и магния. Это приводит к образованию шлама в воде, а в некоторых случаях к образованию твердых отложений. Обработка воды фосфатами позволяет поддерживать в системе лишь определенную ограниченную степень концентрирования солей. Следовательно, в каждом частном случае должны быть предусмотрены условия поддержки допустимой степени концентрирования солей для получения положительного эффекта [2].

В настоящее время все чаще прибегают к использованию органических соединений – комплексонов, которые способны образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами металлов. Комплексоны, добавляемые в подпиточную воду, не умягчают обрабатываемую воду, не выводят соли жесткости, а препятствуют образованию накипи на теплопередающих поверхностях. С помощью их применения для стабилизационной обработки воды возможно решить ряд задач:

- стабилизация насыщенных растворов;
- ингибирование коррозии;
- удаление отложений накипи и продуктов коррозии с поверхности теплообменного оборудования.

Первыми в теплоэнергетике были применены комплексоны класса полиаминополикарбоновых кислот – производные аминокислот, содержащих не менее двух карбоксильных групп –  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , связанных между собой алифатическими или ароматическими радикалами. Наиболее широкое применение получили: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), динатриевая соль этой кислоты (комплексон III, трилон Б), нитрилтриуксусная кислота (НТА). Однако карбоксилсодержащие комплексоны практически не взаимодействуют с катионами металлов в сильнощелочной и сильнокислой средах, а также растворимы в воде.

Замена карбоксильных групп фосфоновыми –  $\text{PO}(\text{OH})_2$  позволяет повысить диапазон комплексообразующих свойств при любых значениях значения pH. С 80-х годов в теплоэнергетике получили распространение фосфоорганические комплексоны, их соли – комплексоны (фосфонаты) металлов и композиции на их основе: оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ); нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ); их цинковые соли [3]. Ингибирование процесса солеотложения с помощью фосфонатов основано на пороговом эффекте: при малых концентрациях фосфонаты тормозят образование зародышей кристаллов карбонатов солей жесткости, и, таким образом, происходит стабилизация насыщенных растворов солей жесткости и железа и предотвращение их распада и образования осадков. Пороговый эффект изменяется в зависимости от природы осадка и ингибитора. Фосфонаты эффективны для предотвращения осадкообразования таких малорастворимых веществ, как карбонаты, сульфаты и фосфаты кальция. Преимущества этого класса комплексонов заключается в том, что если карбоксилсодержащие соединения позволяют отмывать системы в условиях останова их работы, то фосфорсодержащие, предоставляют возможность отмывки в процессе эксплуатации водооборотной системы, путем дозирования их раствора с увеличенной концентрацией. Однако следует отметить, что этот эффект проявляется в малоизученном диапазоне концентраций. Так же экспериментально установлено, что фосфонаты могут разрушать уже образовавшиеся карбонатные отложения, так как в присутствии фосфонатов происходит перестройка кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , рост отдельных кристаллов приводит к возникновению механических напряжений в слое накипи, что вызывает ее растрескивание.

Механизм действия ингибирования солеотложений фосфорорганическими комплексонами и комплексоноватыми длительное время оставался невыясненным. Анализ взаимодействия фосфоновых кислот и других комплексонов с ионами солей, образующих отложения, был проведен Н.М. Дятловой и др [4]. Существуют различные предположения по поводу механизма действия этих препаратов. Предполагается, что происходит адсорбция их на поверхности кристаллов, в результате которой рост кристаллов прекращается, а так же существенную роль играет комплексообразование, хотя комплексообразующая способность признается менее важной по сравнению с адсорбционными свойствами.

Наибольшей эффективностью действия при ингибировании накипи в водооборотных системах обладает ОЭДФ. Ее применение в рекомендуемых концентрациях не усиливает коррозионного воздействия на медные сплавы и сталь. Основным преимуществом ОЭДФ является использование небольших доз для достижения высокого эффекта очистки: в 100-200 раз меньших, чем при использовании  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в 5-10 раз меньших, чем при фосфатировании неорганическими фосфатами. Кроме того, возможно ингибирование солеотложений в водах со значительно большей карбонатной жесткостью, например, до 10 ммоль экв/дм<sup>3</sup>, что значительно выше допустимого значения при использовании полифосфатов. Благодаря этому сокращается потребление воды,

уменьшается сброс за счет повышения коэффициента концентрирования (упаривания) [5].

Все вышерассмотренные реагенты и их количество необходимо подбирать, исходя из условий применения (область техники; температурный режим и т.д.). При применении их в других технологических условиях, возможно, не удастся добиться необходимого эффекта, т.к. необходимая концентрация (доза) реагента, исходя из адсорбционного механизма работы фосфонатов зависит от количества образующейся накипи, т.е. от температуры нагрева и концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Количество  $\text{CaCO}_3$  может быть определено с помощью величины карбонатного индекса, равного произведению общей щелочности на кальциевую жесткость воды [6]. В результате проведенных исследований [7] было предположено, что должен существовать еще какой-то важный фактор, влияющий на дозу фосфоната. Этим фактором оказалось влияние органических веществ, находящихся в природной воде, используемой в теплосети. Органика, присутствующая в воде каждого теплоисточника, различна: природная (соединения гуминовых, фульвокислот и т.п.); антропогенная, связанная с жизнедеятельностью человека; техногенная (сбросы от промышленных предприятий). Поэтому необходимо экспериментально определять дозу фосфоната для каждого объекта индивидуально.

### Список литературы:

1. Каган, Д. Я. Руководящие указания по химической очистке от накипи теплосилового оборудования. – М.–Л.: Государственное Энергетическое Издательство, 1995. – 55 с.
2. Сомов, М. А. Водопроводные системы и сооружения. – М.: Стройиздат, 1988. – 399 с.
3. Кондратьева, Е. Н. Хемолитотрофы и метилотрофы. – М.: Издательство МГУ, 1983. – 171 с.
4. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
5. Раилкин, А. И. Процессы колонизации и защита от биообрастаний. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. – 272 с.
6. Балабан-Ирменин, Ю. В. О влияние органических веществ, содержащихся в воде, на ингибирование накипеобразования с помощью органофосфонатов // Новости теплоснабжения. – 2009. – № 12. – С. 42-46.
7. Балабан-Ирменин, Ю. В. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров / Ю. В. Балабан-Ирменин, Г. Я. Рудакова, Л. М. Маркович. – М.: Новости теплоснабжения, 2011. – 208 с.