Ингибиторы для коррекционной обработки воды систем теплоснабжения – от лабораторных испытаний до промышленного внедрения

К.т.н. Т.В. Цуканова, начальник химического цеха Кировской районной котельной Омского филиала АО «ТГК-11», г. Омск;
к.х.н. И.В. Молгачева, главный специалист химической службы ОАО ИЦ «Энергопрогресс», г. Казань

В статье обобщен опыт проведения промышленных испытаний ингибиторов солеотложений и коррозии на нескольких объектах, представлены рекомендации по аналитическому и технологическому контролю.

Введение

Необходимость применения ингибиторов солеотложений возникла из-за значительных затрат на подготовку подпиточной воды тепловых сетей с открытым водоразбором. Связано это с тем, что проектные схемы водоподготовительных установок подпитки теплосети с натрий-катионированием производительностью до 4500 т/ч, работающие на водопроводной воде, не только экономически нерентабельны, но и экологически небезопасны.

Выбор ингибиторов солеотложений для теплоэнергетиков в 80-е гг. был ограничен. Это были полупродукты производства фосфоновых кислот, таких как НТФ и ОЭДФ. Однако, экономическая и экологическая эффективность, достигаемая с их применением, стимулировала разработку и выпуск новых продуктов с улучшенными технологическими свойствами, более экологически и гигиенически безопасных. Были синтезированы новые фосфоновые кислоты, а также созданы их композиции с полимерами-диспергантами, что позволяет говорить о создании нового класса ингибиторов. Появление новых ингибиторов обуславливает необходимость исследований механизма действия фосфонатов и совершенствование методов их испытаний.

В настоящей статье рассматриваются особенности основных этапов промышленного внедрения ингибиторов для коррекционной обработки подпиточной воды систем теплоснабжения, полученные при систематизации результатов опытно-промышленных испытаний на разных объектах теплоснабжения ТЭК России.

Главным автором научной, методической и нормативной литературы по применению ингибиторов в теплоэнергетике все эти годы являлся Ю.В. Балабан-Ирменин. Благодаря его личному участию в исследованиях и наладочных работах, проводимых в сотрудничестве с ИРЕА, были даны методические рекомендации по выбору ингибиторов и основные этапы программ технологического внедрения и контроля.

Лабораторные исследования эффективности ингибиторов

Основным документом, регламентирующим порядок исследования и внедрения ингибиторов, являются «Методические рекомендации» по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии [1]. Однако при проведении согласно им предварительных лабораторных испытаний возникает ряд несоответствий, которые смягчают условия работы ингибиторов по сравнению с реальными:

- при транспортировке проб воды в испытательную лабораторию и хранении происходит изменение pH и снижение кальциевой жесткости, т.е. накипеобразующей способности;
- при выдержке проб в автоклавах исключается контакт воды с низкоуглеродистой сталью – основным материалом систем теплоснабжения;
- отсутствует учет снижения жесткости испытуемой воды в пробах без добавки ингибиторов, в «холостых» пробах.

К ужесточению условий можно отнести проведение испытаний в автоклаве. К тому же это не позволяет оценить эффективность действия диспергантов, входящих в состав современных ингибиторов.

Было замечено, что в опытах при температурах 150-170 °С с использованием автоклавов упрощенной конструкции при их недостаточной герметичности и возникновении кипения, ингибиторы начинают резко отличаться по своей эф-

Таблица 1. Сравнение эффективности ингибиторов при лабораторных испытаниях в условиях кипения (температура 170 °С, $И_к$=6,9 (мг-экв/дм³)²; pH=9,07; концентрация ингибитора – 3 мг/дм³).

Время выдержки, мин	Эффективность ингибирования, %				
	Без ингибитора	А	Б	В	Г
30	51	99	99	98	98
45	51	93	70	89	82
60	45	91	65	88	67

фективности в зависимости от времени выдержки. Поэтому напрашивается следующий парадоксальный вывод: если на практике главным препятствием к применению ингибиторов является поверхностное кипение, почему мы должны полностью исключать его в лабораторных испытаниях? Именно кипение позволяет четко разделить ингибиторы по их эффективности. Правда при этом может оказаться так, что ни один из испытуемых ингибиторов не достигает нормируемых 95%, но разность в их свойствах становится очень наглядной (табл. 1).

Еще один вывод, который мы сделали при внедрении технологии стабилизационной обработки воды, – это то, что установление необходимых доз ингибиторов возможно только при проведении опытно-промышленных испытаний. При этом возможны две ситуации:

- замена существующего натрий-катионирования или подкисления;
- замена одного ингибитора на другой.

В первом случае отключение схем должно проводиться постепенно.

Во втором случае необходимо найти возможность аналитического контроля количеств каждого из ингибиторов с учетом инерционности системы.

Критерием отсутствия накипеобразования и достаточности дозы ингибитора является отсутствие снижения концентрации ингибитора и жесткости общей до и после нагрева на всем протяжении системы теплоснабжения, начиная с деаэрационной установки. Для вакуумных деаэраторов важно учитывать разбавление деаэрируемой воды греющим потоком.

Несмотря на возникающие несоответствия, работы, проводимые по «Методическим рекомендациям» по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии [1], позволяют выбрать наиболее эффективный реагент и разработать качественную программу проведения промышленных испытаний коррекционной или стабилизационной обработки в условиях реальной схемы теплоснабжения, что является условием их успешного внедрения.

Определение эффективных концентраций ингибиторов

Важность отсутствия снижения концентрации ингибитора по тракту подогрева следует из особенности механизма ингибирующего действия. Она заключается в существовании динамического равновесия между свободным и связанным состоянием ингибитора. Молекулы фосфоната адсорбируются на центрах кристаллизации накипеобразующих солей и одновременно десорбируются с них. Об этом свидетельствует тот факт, что ингибирующий эффект проявляется при покрытии молекулами фосфоната небольшой части образующихся центров кристаллизации [2].

Число образующихся центров кристаллизации (зародышей), зависит от состава воды, температуры, вида подогрева. Строение молекул фосфоната определяется количеством фосфатных, карбоксилатных или аминогрупп, длиной и разветвленностью углеводородной цепи. В зависимости от строения фосфонатов и числа зародышей меняется характер их взаимодействия. Как известно, особенностью взаимодействия фосфонатов с накипеобразующими солями является смена физической адсорбции на химическое комплексообразование при увеличении концентрации фосфоната. Одни фосфонаты могут адсорбировать большее количество образующихся зародышей кристаллов, предотвращая тем самым накипеобразование в более широких пределах, другие – меньшее, переходя от адсорбции к комплексообразованию с выпадением труднорастворимого осадка.

Интервал «эффективных концентраций» отличается для разных фосфонатов в зависимости от их строения, как сказано выше, а также от состава всей композиции (вид и концентрация диспергента и др.). Поэтому при проведении предварительных лабораторных испытаний необходимо устанавливать не только минимальные, но и максимальные эффективные концентрации, т.е. сравнивать ингибиторы по величине интервала ингибирующего действия. Конечно, при этом может оказаться, что ограничением по максимальной концентрации станет предельно допустимая концентрация фосфоната, указанная в санитарно-эпидемиологическом заключении. Но поскольку по тракту подпиточной воды допускается превышение ПДК, в предварительных лабораторных испытаниях должен быть установлен верхний предел технологической эффективности и сравнение ингибиторов должно проводиться в том числе и по данной величине.

В качестве примера приведем значение интервала эффективности для ингибитора А, испытанного в ряду других ингибиторов (см. выше табл. 1), при температуре 170 °С для водопроводной воды с общей жесткостью 3,5 мг-экв/дм^3 и кальциевой жесткостью 2,4 мг-экв/дм^3. Для «ужесточения» условий пробы подщелачивались до значения pH 9,5, щелочность при этом составляла 0,5 мг-экв/дм^3 по фенолфталеину и 2,65 мг-экв/дм^3 по метилоранжу (табл. 2).

Интервал эффективных концентраций, как следует из полученных данных, составляет 4-40 мг/дм^3.

Важно рассчитать коррекционную управляемость процессом, т.е. время, необходимое для достижения заданной концентрации ингибитора в системе, независимо то того, вводится реагент в систему с «нуля» или производится замещение одного реагента другим.

Таблица 2. Изменение эффективности ингибитора в зависимости от концентрации при лабораторных испытаниях.

Концентрация, мг/дм^3	Эффективность, %
0	50
1	61
2,5	73
4	95
5	98
6,5	99
13	98
26	98
39	95
65	91

Химический контроль концентрации ингибиторов

Обязательным условием успешного внедрения ингибиторов является правильность аналитического контроля за содержанием ингибитора в сетевой воде. Критерием правильности является совпадение расчетной (по расходу реагента на объем подпитки) и аналитически определяемой концентрации ингибитора в подпиточной воде.

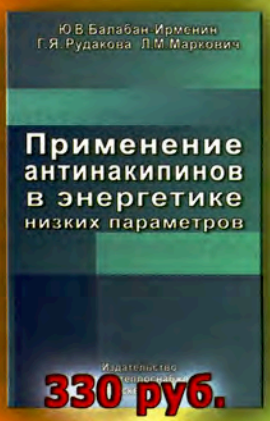
Определение фосфонатов по стандартной методике [3] основано на их предварительном разложении до фосфатов и образовании фосфорномолибденового комплекса с молибдатом аммония и измерении оптической плотности полученных синих растворов.

При обобщении опыта проведения аналитического контроля на большом количестве объектов нами было определено, что на концентра-

Как избавиться от накипи?

Балабан-Irменин Ю.В., Рудакова Г.Я., Маркович Л.М.

Применение антинакипинов в энергетике низких параметров



330 руб. (с НДС)

В книге обобщены результаты исследований процессов накипеобразования при нагреве воды без кипения и исследований свойств антинакипинов, применительно к системам теплоснабжения и оборотным системам охлаждения. Рассмотрено влияние теплотехнических параметров, конструкционных и эксплуатационных особенностей энергетического оборудования на эффективность антинакипинов. Описаны особенности промышленного опыта применения стабилизационной обработки воды, способы определения оптимальной концентрации, дозирования антинакипинов, экономической эффективности.

В книге использован опыт работ, проведенных Всероссийским теплотехническим научно-исследовательским институтом (ВТИ) и ФГУП НИИ химических реактивов и особо чистых веществ (ИРЕА) в области исследования и внедрения антинакипинов в системах теплоснабжения и системах оборотного водоснабжения, а также обобщены данные других организаций, занимающихся этими проблемами.

Закажите книгу по телефону/факсу (495) 231-21-26 или на сайте www.ntsn.ru
Продукция высылается заказной бандеролью после оплаты счета
Доставка по России бесплатно.

Таблица 3. Сравнительный анализ определения концентраций ингибиторов (мг/дм³) разными методами.

Точка отбора	Концентрация ингибитора расчет по насосу-дозатору	Концентрация ингибитора по стандартной методике	Концентрация ингибитора методом оперативного контроля
Подпиточная вода	6,0	–	5,5
	6,6	6,6	6,7
	6,6	6,2	7,0
	7,2	7,3	7,2
Прямая 1 луч	4,5	4,4/3,7	4,2/4,8
Прямая 2 луч		4,5/4,1	4,4/4,9
Прямая 3 луч		5,0/3,4	4,9/4,4
Обратная 1 луч		4,7/3,1	4,6/3,9
Обратная 2 луч		4,5/4,2	4,3/4,5

цию ингибитора влияет не только и не столько содержание неорганических фосфатов, сколько поступление в анализируемые пробы силикатов с поверхности химической посуды в зависимости от способов ее обработки. Для учета особенностей состава воды и условий работы лаборатории конкретного объекта при определении концентрации ингибиторов мы изменили некоторые требования методики [3], что позволило повысить точность определения концентрации и значительно снизить трудоемкость аналитического контроля.

Для снижения мешающего влияния силикатов и повышения оперативности химического контроля концентрации ингибиторов-фосфонатов нами предлагается использовать следующие приемы:

- исключить перенос проб из стаканов, в которых проводилось кипячение с персульфатом аммония в мерные колбы. При этом реактивы (серная кислота и молибдат аммония) вносятся непосредственно в стаканы. Только после этого содержимое стакана доводится до 50 см³ с использованием мерной колбы или цилиндра;
- концентрацию ингибитора в воде определять по градуировочной зависимости, построенной по товарному реагенту. Для каждой партии строится отдельный градуировочный график;
- влияние неорганических полифосфатов и органических веществ, присутствующих в обрабатываемой воде, учитывать использованием исходной воды системы теплоснабжения для приготовления холостой пробы.

Учет данных замечаний особенно актуален для объектов, где ингибиторы вводятся впервые.

В табл. 3 представлен пример сравнительного анализа определений концентрации ингибитора расчетным методом, выполненным по методике [3] и с помощью предложенного нами оперативного метода; результаты определений различаются на величину погрешности метода.

Контроль процессов накипеобразования и коррозии

Наличие или отсутствие процессов накипеобразования и коррозии в системе теплоснабжения при применении ингибиторов может быть подтверждено интерпретацией результатов химического контроля, измерением коррозионной активности воды по тракту теплоснабжения с помощью коррозиметров и контролем технологических показателей.

Для качественного контроля действия ингибиторов рекомендуем установку следующих пробоотборных точек в системе теплоснабжения: исходная вода без антинакипина, подпиточная вода с антинакипином до теплообменного оборудования и деаэратора, подпиточная вода с антинакипином после деаэратора (если деаэраторов несколько, после каждого деаэратора), сетевая вода с антинакипином после каждого теплообменника. Такое количество пробоотборных точек позволит в любой момент времени методами химического контроля оценить точность работы дозирующей установки и эффективность заданной концентрации антинакипина.

При интерпретации результатов аналитического контроля следует обратить внимание на следующие моменты: в системе «подпиточная вода – прямая сетевая вода – обратная сетевая вода» при условии насыщения системы ингибитором и при поддержании постоянной концентрации на дозирующем оборудовании разница концентраций антинакипина в указанных точках отбора не должна отличаться на величину более неопределенности методики, т.е. 15-20% [4].

Используя приборы коррозиметры для контроля коррозионной активности воды в точках отбора можно оценить эффективность ингибитора для предотвращения коррозии, при этом коррозионная активность пробы до ввода ингибитора не может быть ниже коррозионной активности пробы с заданной концентрацией антинакипина. Существуют исследования [5], в которых доказано увеличение скорости коррозии

при применении некоторых ингибиторов в системах теплоснабжения.

Технологический контроль за процессом накипеобразования по температурным напорам и перепаду давления на входе и выходе теплообменников не всегда возможен из-за отсутствия приборов, отсутствия графиков температурных напоров для некоторых типов подогревателей или работы подогревателей не в проектных режимах.

При возможности выполнения качественного состава отложений индикаторных пластин может быть определена правильность выбора эффективной концентрации антинакипина: если в составе отложений отсутствуют (или присутствуют в минимальном количестве) соединения кальция, магния, а количество отложений составляет не более 200 г/м^2 или толщина их слоя не превышает 1 мм, то метод коррекционной обработки может быть признан эффективным.

Связь между температурой нагрева, составом воды и эффективностью действия антинакипинов

Значительный объем исследований свойств фосфонатов посвящен их термолизу – разложению при повышенных температурах. Практически во всех исследованиях они характеризуются как вещества термически стойкие, вплоть до температуры 150 °С. Однако, в первом же документе, обобщающем опыт их практического применения [6], предельные температуры надежного действия составляют 130 °С для бойлеров и 110 °С для водогрейных котлов (с учетом температурной развертки 20 °С, это те же 130 °С). Напрашивается следующий вывод: ограничения по температуре не связаны с пределом термической стойкости фосфонатов. Представление о присутствии фосфатов в накипях как продуктов разложения фосфонатов на наш взгляд ошибочно. Во-первых, при качественном анализе отложений проводится их прокаливание при 800 °С и кипячение с концентрированной соляной кислотой, что само по себе приводит к разложению фосфонатов до фосфатов, поэтому нельзя утверждать, что ингибитор в отложениях присутствует именно в виде фосфатов. Во-вторых, недостаточно эффективные фосфонаты «уходят» в отложения даже при температурах 40-50 °С.

Следующий ограничительный фактор – карбонатный индекс. Это величина, характеризующая потенциальное количество накипеобразующего соединения – карбоната кальция. Область надежного действия – не более 8 (мг-экв/дм^3)^2. В то же время отрицательные последствия могут наблюдаться при значительно меньших величинах карбонатного индекса, а нормальная работа оборудования – при значительно больших. Вывод – для фосфонатов важна не столько концентрация карбоната кальция, сколько дисперсность зародышей кристаллов. Большее количество быстрорастущих мелких зародышей труднее ингибировать, чем меньшее количество медленно растущих крупных. На размер зародышей влияют как тепловые и гидравлические характеристики оборудования, так и общий состав воды, включая органические примеси [7]. Возможно, что они, с одной стороны, также выступая в качестве ингибиторов и предотвращая рост зародышей кристаллов, ограничивают их размер. С другой стороны – усложняют «работу» ингибитора, увеличивая дисперсность зародышей.

Таким образом, температура и количество накипеобразователя влияют не столько на сам фосфонат, сколько на скорость роста и дисперсность образующихся зародышей кристаллов. Задача фосфоната – обладать химическим строением, позволяющим его молекулам участвовать в поддержании динамического равновесия, переходя с кристалла на кристалл и успевая нарушать их рост.

Непосредственно на сам фосфонат влияет присутствие продуктов коррозии – оксидов и гидрооксидов железа, вызывающих снижение эффективности ингибирующего действия. Многие фосфонаты, такие как нитрилотриметилфосфоновая (НТФ) и оксиэтилидендифосфоновая

Некоммерческое партнерство
“Российское теплоснабжение”
представляет
Информационная система по теплоснабжению
www.rosteplo.ru
ВСЕ
о теплоснабжении
в интернете
Каталог оборудования (технические характеристики ТМО)
Адреса и телефоны заводов-производителей
Законы и нормативные документы
Научно-технические (не рекламные) статьи
Доступ ко всем материалам свободный

Рис. 1. Концентрация железа в сетевой воде при коррекционной обработке разными ингибиторами.

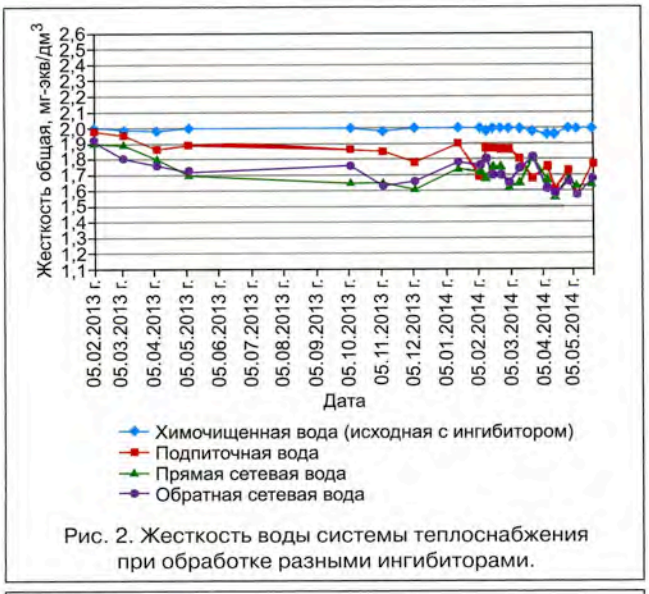


Рис. 2. Жесткость воды системы теплоснабжения при обработке разными ингибиторами.

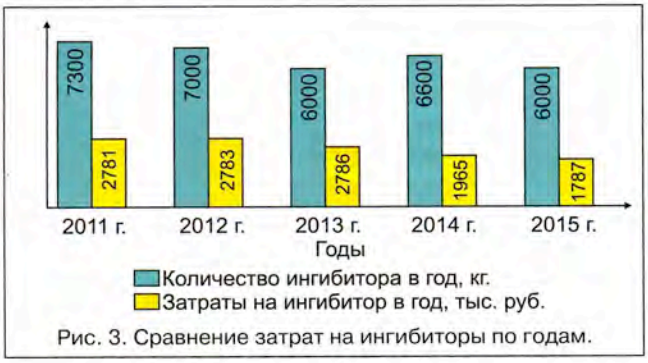


Рис. 3. Сравнение затрат на ингибиторы по годам.

кислоты (ОЭДФ), вступают в реакции комплексообразования с соединениями железа. На поведение продуктов коррозии также влияет наличие и строение полимеров в составе ингибиторов – поликарбоксилатов и полиакрилатов. Механизм их действия применительно к примесям котловой воды был описан в [8].

Что касается значения pH, то мы полностью согласны с Ю.В. Балабаном-Иримениным [9], что ограничение верхней границы надежного действия ингибиторов величиной не более 8,5 ед. pH требует пересмотра, поскольку увеличение pH среды – надежное антикоррозионное мероприятие и избегать его сочетания с антинакипным действием ингибиторов нецелесообразно. Большинство современных ингибиторов может работать при значениях pH 9-10 ед.

Безусловным фактором, снижающим эффективность антинакипного действия фосфонатов, является поверхностное кипение. Концентрирование солей в основании пузырьков кипящей воды приводит к тому, что в накипь уходит сульфат кальция, хотя его произведение растворимости в 10000 раз выше, чем у карбоната кальция. По нашему мнению, сравнение эффективности действия ингибиторов по предотвращению сульфатного накипеобразования может служить косвенной оценкой их поведения при поверхностном кипении.

Результаты практического внедрения

Подтверждение значений наиболее эффективных и экономичных дозировок (концентрации) реагента, обеспечивающих безнакипный режим работы при различных температурных режимах работы сетевой и подпиточной установок, осуществляется при проведении опытно-промышленных испытаний.

Для оценки эффективности ингибитора в конкретной системе необходимо определить инструменты, с помощью которых может быть проведен анализ. Как указывалось выше, это задача не простая – может случиться, что в данной конкретной системе не могут быть рассчитаны температурные напоры подогревателей, индикаторы коррозии не отражают истинные процессы, происходящие в системе, а вскрытия и внутренние осмотры оборудования не могут быть осуществлены многократно при каждом изменении концентрации ингибитора.

Что же остается для оперативного контроля? Только аналитические методы химического контроля и их интерпретация.

Например, на одном из объектов, где проводились опытно-промышленные испытания по импортозамещению ингибитора, в качестве инструмента для оценки эффективности был использован химический контроль, т.к. эффективности сравниваемых ингибиторов, в целом, равнозначны.

На рис. 1 видно, что при замещении ингибитора в январе снизилось содержание железа в сетевой воде, а при работе в режиме циркуляции в мае с ингибитором, используемым ранее, концентрация железа вновь увеличилась, хотя за весь период концентрация соединений железа не превышала норм ПТЭ. Интерпретация результатов позволяет сделать вывод об увеличении степени защиты от коррозии при замещении ингибитора.

На рис. 2 видно, что при замещении ингибитора жесткость воды не изменилась, что может свидетельствовать о сходной эффективности защиты оборудования от отложений.

Еще один достаточно значимый фактор оценки возможности использования ингибиторов для коррекционной подготовки – это затраты на реагенты.

На рис. 3 приведен пример анализа затрат на реагенты, на основании которого импортозамещение ингибитора, проведенное в 2014 г. на одном из объектов, является экономически выгодным мероприятием.

Выводы

1. Лабораторные испытания должны учитывать все процессы, происходящие в системе теплоснабжения.
2. Установление необходимых доз ингибиторов возможно только при проведении опытно-промышленных испытаний.
3. Критерием правильности аналитического контроля является совпадение расчетной и аналитически определяемой концентрации ингибитора в подпиточной воде, для оперативного контроля за процессом влияние неорганических фосфатов и органических веществ может быть определено при использовании исходной воды для «холостой» пробы.
4. Контроль процессов накипеобразования и коррозии в системе теплоснабжения при коррекционной обработке ингибиторами может быть осуществлен интерпретацией химического контроля, измерением коррозионной активности воды по тракту теплоснабжения с помощью коррозиметров и при помощи технологического контроля.
5. Для оценки эффективности ингибитора в конкретной системе необходимо определить инструменты, с помощью которых может быть проведен анализ.

Литература

1. *«Методические рекомендации по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии ОЭДФК, АФОН 200-60А, АФОН 230-23А, ПАФ-13А, ИОМС-1 и их аналогов, проверенных и сертифицированных в РАО «ЕЭС России» на энергопредприятиях». СО 34.37.536-2004.*
2. *Балабан-Ирменин Ю.В., Костенко Г.И. Антинакипины-органофосфонаты в энергетике. История и современная практика // Энергосбережение и водоподготовка. 2014. № 2. С. 2-8.*
3. *Стандарт организации. Воды производственные тепловых электростанций и систем теплоснабжения. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфонатов фотоколориметрическим методом. СТО ВТИ 37.001-2004.*
4. *Цуканова Т.В. Правила эффективной подготовки подпиточной воды систем теплоснабжения // Новости теплоснабжения, № 8 (144) 2012 г., с. 48*
5. *Чаусов Ф.Ф. «Исследование эффективности ингибитора накипеобразования и коррозии стали «Гилуфер-422» в водах с разным минеральным составом» //УдГУ – Отчет о НИР 2008 г.*
6. *Рекомендации НТС РАО «ЕЭС России» по использованию фосфонатов для обработки подпиточной воды теплосети фосфоновыми соединениями (протокол НТС от 22.11.93 г.).*
7. *Балабан-Ирменин Ю.В., Рудакова Г.Я., Маркович Л.М. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров. – М.: Новости теплоснабжения, 2011. 208 с.*
8. *Вайнман А.Б. Предупреждение коррозии барабанных котлов высокого давления. – М.: «Энергоатомиздат», 1985. 232 с.*
9. *Балабан-Ирменин Ю.В., Сычев А.И., Шумилин А.Ф. Использование антинакипинов-фосфонатов в системе теплоснабжения при высоких значениях pH сетевой воды // Энергетик. 2004. № 11. С. 30-31.*

Редакция приглашает читателей поделиться опытом и высказать свое мнение о наболевших проблемах на страницах журнала.

Редакция журнала «Новости теплоснабжения» окажет помощь в подготовке материалов.

Статьи публикуются бесплатно.