

## О применении цинкового комплекса ОЭДФ в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения.

К.т.н. Потапов С. А., ООО "ИТЦ ОРГХИМ", г. Казань; Д.т.н. Дрикер Б. Н., Уральский государственный лесотехнический университет г. Екатеринбург; Д.х.н. Цирульникова Н. В., ФГУП "ИРЕА", г. Москва

В последние годы в системах теплоснабжения горячего водоснабжения широко используется комплексный водно-химический режим (КВХР), реализуемый методом частичной или полной стабилизации природной («сырой») подпиточной и сетевой воды добавками органических фосфонатов, композиций и комплексонатов на их основе. Эти реагенты способны в соотношении с катионами щелочноземельных металлов как 1 к 1000 (субстехиометрическое соотношение) препятствовать росту кристаллов труднорастворимых солей щелочноземельных металлов, и тем самым, предотвращать накипеобразование.

Цинковые комплексонаты фосфоновых кислот, в частности,  $\text{Na}_2\text{ZnOЭДФ}$  [1-гидроксиэтилендифосфонато(4)-цинк динатриевая соль], одновременно являются ингибиторами коррозии. Обработка воды фосфонатами позволяет исключить стадию умягчения воды (ингибирование накипеобразования,  $\text{In}_s$ ), или стадию деаэрации воды (ингибирование коррозии,  $\text{In}_c$ ). В ряде случаев возможно одновременное подавление солеотложений и электрохимической коррозии (ингибирование накипеобразования и коррозии,  $\text{In}_{sc}$ ).

Наиболее широко применяемые в теплоэнергетике реагенты: 1-гидроксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ), ингибитор отложения минеральных солей (ИОМС-1) и их цинковые комплексонаты, а также многие другие в настоящее время фундаментально исследованы, установлено строение, объяснены эффекты стабилизации, субстехиометрического взаимодействия и скользящей реакции; разработана математическая модель процесса ингибирования фосфоновыми соединениями кристаллизации солей [1,2,3]. В институте физической химии РАН в 80-х годах детально исследован механизм ингибирования коррозии цинковыми комплексонатами ОЭДФ и НТФ, а также целого ряда других фосфонатов.

По инициативе ООО «Экоэнерго» (г.Ростов-на-Дону) научно-технический совет Госстроя РФ рассматривал вопрос о допуске к применению в системах теплоснабжения только двух реагентов, а именно, цинковых комплексонатов ОЭДФ и НТФ ( $\text{ZnOЭДФ}$  и  $\text{ZnНТФ}$ ), как наиболее эффективных ингибиторов накипеобразования и коррозии ( $\text{In}_{sc}$ ). Принятие подобного решения в ущерб другим не менее, а то и более эффективным реагентам, особенно в условиях постоянного ужесточения экологических требований, по нашему мнению, может привести к серьезным негативным последствиям.

Покажем это на примере цинкового комплекса ОЭДФ, предложенного в качестве ингибитора коррозии еще в 70-х годах [4]. Для объективной оценки приведенных далее результатов авторы не считают возможным ссылаться на собственные работы.

В соответствии с [5] характер коррозионного процесса стальных трубопроводов тепловых сетей оценивается в зависимости от линейной скорости коррозии (табл. 1).

**Таблица 1 Взаимосвязь характера коррозионного процесса и скорости коррозии**

Скорость коррозии, мм/год	0-0,02	0,02-0,04	0,04-0,05	0,05-0,2	Более 0,2
Характер коррозионного процесса	Практическое отсутствие	Слабый	Средний	Сильный	Аварийный

На наш взгляд, эффективным ингибитором коррозии ( $\text{In}_c$ ) может считаться тот  $\text{In}_c$ , который при концентрации в пределах ПДК обеспечивает снижение скорости коррозии в системах теплоснабжения до 0,02 мм/год, но не более 0,04 мм/год.

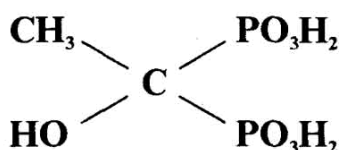
До последнего времени  $\text{ZnOЭДФ}$  применялся в качестве  $\text{In}_{sc}$  в основном в водооборотных системах охлаждения и, по данным [6], в системах горячего водоснабжения. В этой работе приведены результаты потенциодинамических исследований, выполненных в АКХ им. К. Д. Памфилова на лабораторном коррозиметре ОКА. Установлено, что введение 5 мг/л цинкового комплекса ОЭДФ снижало коррозионную агрессивность воды при температуре 60 °С в 8-10 раз, доводя ее до «невысоких значений». Данные о виде коррозионного процесса (равномерный, локальный и т.д.) и скорости коррозии отсутствуют, но отмечается, что с увеличением в воде содержания сульфатов свыше 100 мг/л эффективность ингибитора падает.

Аналогичные исследования при температуре 90 °С на деаэрированной сетевой воде открытой системы теплоснабжения Ростовской ТЭЦ-2 выполнены в ВТИ [7]. При концентрации 5 мг/л ZnОЭДФ обеспечивает в этих условиях степень защиты 92%. Однако также не приведены данные о виде коррозионного процесса и скорости коррозии.

Фундаментальные исследования цинкового комплексоната ОЭДФ выполнены в Институте физической химии РАН Кузнецовым Ю.И. Установлено, что цинковый комплекс ОЭДФ является ингибитором коррозии смешанного действия (тормозит анодную и катодную реакции), а защитное действие ZnОЭДФ объясняется образованием на поверхности трудно растворимых комплексов железа и цинка с ОЭДФ, а также осаждением Zn(OH)<sub>2</sub>.

В настоящее время можно считать доказанным, что как при коррозии металла, так и при ее ингибировании определяющую роль играет поверхностное комплексообразование, а наиболее перспективными ингибиторами являются хелатообразующие реагенты [8,9,10].

К соединениям этого класса относятся бисфосфонаты, из которых наиболее известной является 1 - гидроксидэтилен-1,1 -дифосфоновая кислота, в русскоязычных источниках она сокращенно обозначается как ОЭДФ



Благодаря специфической стереохимии и взаимному влиянию фосфоновых (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) фрагментов это соединение приобретает ряд уникальных свойств, одним из которых является возможность образования при определенных условиях малорастворимых соединений, имеющих полимерное строение.

Способность ОЭДФ образовывать малорастворимые комплексы с Ca<sup>2+</sup> снижает стабильность ее растворов в жесткой воде.

ОЭДФ при комнатной температуре в зависимости от начальной концентрации (10-50 мг/л) практически полностью выводится из раствора за 7-12 суток уже при ЖСа = 2мг-эquiv/л (рис. 1) [11].

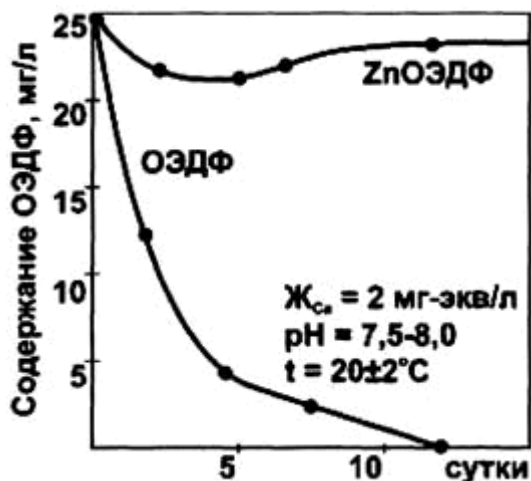


Рис.1. Изменение концентрации ОЭДФ во времени.

Цинковый комплекс ОЭДФ более устойчив чем комплекс ОЭДФ с Ca<sup>2+</sup>, поэтому потери его в тех же условиях значительно ниже. Однако при увеличении кальциевой жесткости воды стабилизирующее действие цинка на ОЭДФ снижается и при ЖСа =18 мг-эquiv/л потери ОЭДФ из композиции ОЭДФ+Zn<sup>2+</sup> превышают 50% (рис.2).

Следует также учесть, что при повышенной температуре (60 °С) образование трудно растворимых соединений происходит значительно быстрее и уже при ЖСа=12 мг-эquiv/л в тех же условиях потеря ОЭДФ превышает 70% [11].

Вместе с тем уменьшение pH раствора повышает стабильность ингибитора в жесткой воде (рис.3).

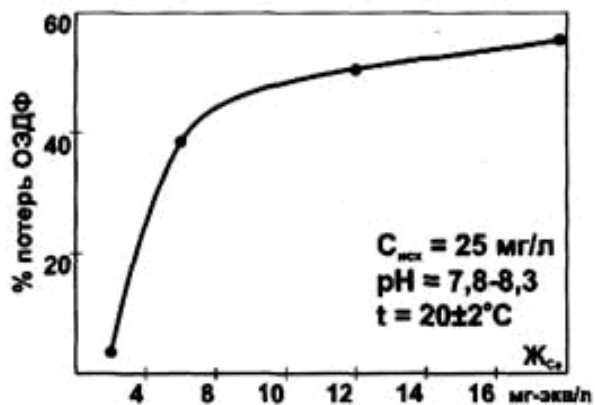


Рис.2. Зависимость потерь ОЭДФ из композиции ОЭДФ+Zn<sup>2+</sup> от кальциевой жесткости воды.

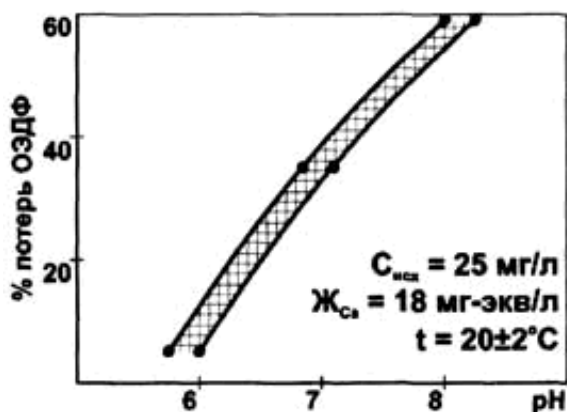
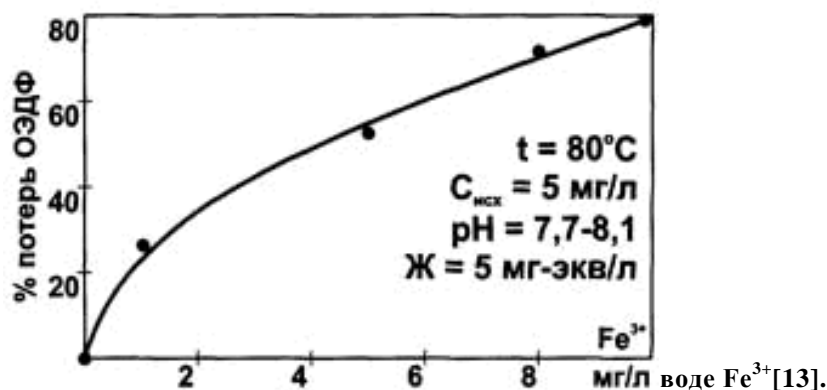


Рис. 3 Зависимость потерь ОЭДФ из композиции ОЭДФ+Zn<sup>2+</sup> от pH воды

Таким образом применение ZnОЭДФ в слабощелочных (pH>7,5) жестких водах эффективно лишь до ЖСа<6-10 мг-экв/л и при умеренных температурах, в более жестких водах необходимо проведение мероприятий по снижению pH воды [11,12]. В природной воде всегда присутствуют железосодержащие соединения, находящиеся в ионном или молекулярном состоянии: Fe<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sup>+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>, Fe(OH)<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub> и др. При повышении температуры среды эти соединения быстро проходят коллоидно-дисперсную стадию своего состояния, дегидрируются и превращаются в грубодисперсные оксиды железа FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому присутствие в воде железосодержащих соединений также значительно снижает стабильность растворов ОЭДФ, особенно при повышенных температурах (рис.4)



Ионы железа (III) образуют более устойчивые трудно растворимые комплексы с ОЭДФ, чем Zn<sup>2+</sup> и способны не только в щелочной, но и в нейтральной среде вывести цинк из комплекса не вблизи от катодного участка защищаемой поверхности металла, но и в объеме воды.

Авторы работы [14] также отмечают, что затратный эффект ZnОЭДФ снижается при наличии в воде железа и продуктов коррозии на поверхности металла.

На эффективность ингибирования коррозии в системах теплоснабжения влияет множество разнонаправленных факторов: физико-химический состав воды, изменение гидродинамических режимов работы, температуры теплоносителя и т.д.

Рассмотрим эффективность цинкового комплекса ОЭДФ в различных модельных средах и условиях.

### Концентрация ZnОЭДФ

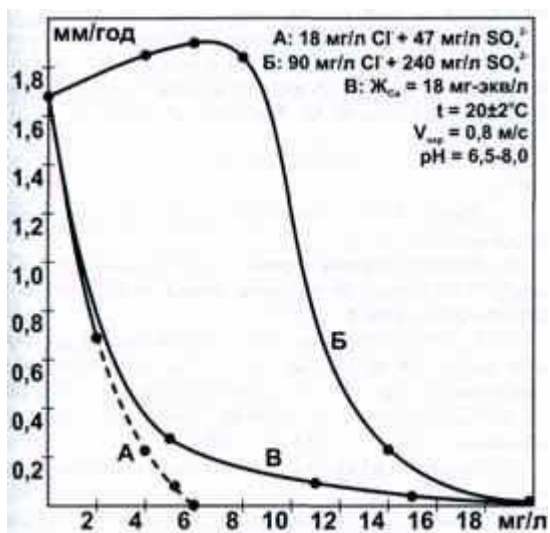


Рис. 5. Изменение скорости коррозии Ст.3. от концентрации ZnОЭДФ в модельных средах А, Б и В[12].

Как видно из рис.5, эффективность In сильно зависит от состава воды. При температуре 20 °C в мягкой воде (фон А), содержащей умеренное количество агрессивных ионов (Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), цинковый комплекс подавляет коррозию при концентрации 6 мг/л, но при увеличении содержания в воде хлоридов и сульфатов (фон Б) та же концентрация In уже стимулирует коррозию. В области концентраций In, обозначенных штриховой линией на кривой А, коррозия имеет наиболее опасный вид локальной коррозии [15]. Оценка ее скорости по потере массы образца весьма условна. Для полной защиты стали в фоне Б и в жесткой [воде (фон В) необходимо увеличение концентрации In до 20 мг/л.

При увеличении температуры до 60 °C ZnO-[ЭДФ обеспечивает полную защиту стали в фоне А при увеличении концентрации до 25 мг/л, что в 5 раз превышает ПДК для систем горячего водоснабжения. В фоне Б и особенно в фоне В полной защиты не удается достигнуть вплоть до концентрации 100 мг/л, а степень защиты металла составляет 90 и 55-58% [12]

Аналогичные результаты получены в работе [16] для мягкой воды (Ж<sub>св</sub>=0,7 мг-экв/л Cl<sup>-</sup>=200 мг/л, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=400 мг/л). При температуре 35 °C и скорости потока 0,5 м/с ZnОЭДФ при концентрации 15 мг/л не оказывает влияния на ингибирующий эффект.

Важнейшим фактором, определяющим возможность существования комплекса и его реакционную способность в процессах замещения лигандов и комплексообразователей, является pH среды.

На рис.6 представлена зависимость скорости коррозии от pH среды, из которой следует, что в мягкой воде при сравнительно низком содержании деполяризаторов (сульфаты + хлориды) и содержании ZnОЭДФ, в 4 раза превышающем ПДК, характер коррозионного процесса в широком диапазоне значений pH остается сильным. При увеличении скорости перемешивания до 1,5 м/с скорость коррозии возрастает почти в 2,5 раза, а характер коррозионного процесса становится аварийным.

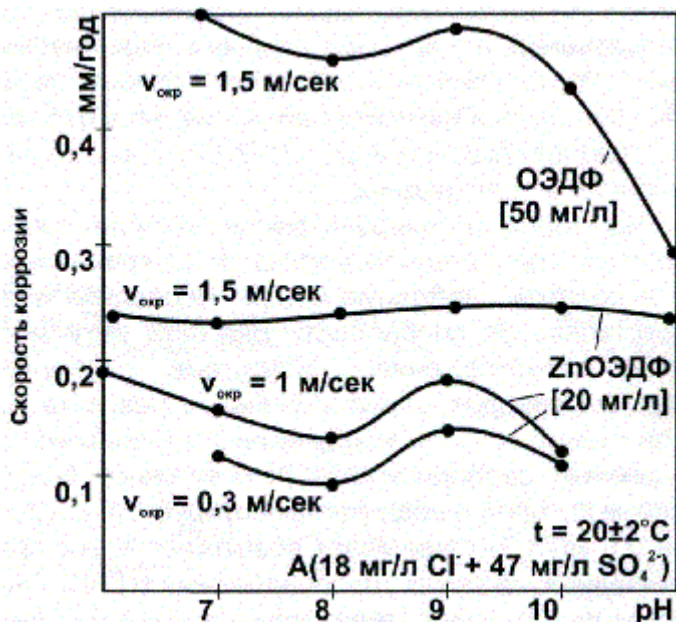


Рис. 6. Влияние pH на скорость коррозии Ст. 3 в модельной среде А

Существенным фактором, влияющим на эффективность ZnOЭДФ является температура (табл.2).

Таблица 2

Зависимость скорости коррозии Ст 3 от температуры (содержание Cl<sup>-</sup> 20 мг/л, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 50 мг/л, окружная скорость 1м/с

Содержание OЭДФгп. Мг/л	Скорость коррозии, мм/год при температуре, °C			
0	1,713	2,546	3,935	5,44
5	0,15	1,178	2,567	5,32
10	0,021	0,112	1,4	5,32
30	0	0	0	0

Как следует из таблицы 2, с увеличением температуры среды резко возрастает скорость коррозии. При концентрации ZnOЭДФ 30 мг/л и более активное растворение металла подавляется полностью. Вместе с тем этот ингибитор не изменяет потенциал питтингообразования ( $E_{пт}$ ), следовательно существует опасность дестабилизации пассивного состояния железа агрессивными анионами [11].

Аналогичный результат получили авторы работы [18] для оборотной воды Киришского НПЗ, имеющей следующий состав: общее солесодержание 600-850; СГ 80-130; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 200-400 мг/л; общая жесткость 4,0-4,6; щелочность 3,0-3,5 мг-экв/л; pH 7,5-8,0. Защитный эффект ZnOЭДФ (12,5 мг/л) при повышении температуры от 40 до 60 °C снижается с 90 до 70%. Одновременно авторы отмечают, что в этих условиях защита латуни Л-63 не обеспечивается.

По результатам исследования авторы определили оптимальные условия применения ZnOЭДФ: pH оборотной воды 6,5-8, температура не выше 60 °C.

Следует также отметить, что рассматриваемый выше комплексонат и предлагаемый потребителю «цинковый комплекс OЭДФ», выпускаемый ООО «Экоэнерго» по ТУ 2439-001-24210860-97, не являются идентичными по составу реагентами. В первом случае речь идет об индивидуальном соединении, возможности которого ингибировать коррозию подробно обсуждались. Именно к этому соединению относится величина ПДК 5 мг/л и разрешительная рекомендация использования в системах горячего водоснабжения. Этот комплекс обладает способностью ингибировать и накипеобразование, но в отличие от свободного лиганда (OЭДФ) при более высоких концентрациях.

Во втором случае речь фактически идет о композиции, содержащей наряду с цинковым комплексонатом свободную OЭДФ. Последняя и ответственна за способность реагента ингибировать солеотложения. Отсутствие свободной OЭДФ приводит к неустойчивости реагента как при получении, так и хранении [19]. Наличие в реагенте свободной OЭДФ, остаточное содержание которой в воде регламентируется на уровне 0,6 мг/л, ограничивает возможность его применения в системах теплоснабжения и ГВС. Зная об этом, производители, мягко говоря, лукавят, используя в показателях качества выпускаемой продукции не корректный метод оценки содержания цинка.

Таким образом, значительный экспериментальный материал, накопленный по обсуждаемой проблеме, представляется достаточным для того, чтобы сделать основной вывод: цинковый комплекс OЭДФ не является достаточно эффективным и тем более безальтернативным ингибитором коррозии для систем теплоснабжения, поскольку защитное его действие в значительной степени ограничено физико-химическими свойствами воды, а также температурным и гидродинамическим режимами работы систем теплоснабжения.

Не случайно в последнее десятилетие усилия специалистов направлены на поиск и разработку новых, экологически чистых и более эффективных, чем  $ZnOЭДФ$  ингибиторов коррозии [20-23]. При этом выделяются три основных направления.

Первое состоит в целенаправленном изменении химической структуры фосфоновой кислоты для придания ей или ее комплексам с нетоксичными металлами высокой защитной способности.

Второе связано с созданием реагентов и композиций многоцелевого назначения для одновременного подавления солеотложений, кислородной и электрохимической коррозии, биологических обрастаний в системах охлаждения и теплоснабжения.

Третье-создание термостабильных реагентов и композиций для паровых котлов с целью полной или частичной замены  $Na$ -катионирования.

Рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей статьи и может стать темой последующих сообщений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексоны и комплексонаты металлов//Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. - М.: Химия, 1988,544 с.
  2. Евсеев А.М., Николаева Л.С, Дятлова Н.М., Самакаев Р.Х.//Жур. физ. химии, 1984, т. 108, № 7, с. 1700-1704.
  3. Дрикер Б.Н. Предотвращение минеральных отложений и коррозии металла в системах водного хозяйства с использованием фосфорсодержащих комплексонов. Докторская диссертация, М., МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1991,с.459.
  4. Английский патент 1201334 (1970); С.А., 73, 122938 g (1970).
  5. Инструкция по эксплуатации тепловых сетей. М.:Энергия, 1972, 200 с.
  6. Защита систем горячего водоснабжения от коррозии// Б.Л.Рейзин, И.В.Стрижевский, Р.П.Сазонов. - М.:Стройиздат, 1986,112 с.
  7. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. - М.: Энергоатомиздат, 1999, 248 с.
  8. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А.// Защита металлов, 1991, т.27, №4, с.546-551.
  9. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов, 1984, т.20, №3,с.359-372.
  10. Кризе Е.Е., Кузнецов Ю.И., Кузнецов И.Г. и др.//Корд. Химия, 1985, т.11,вып.4, с.462-466.
  11. Кузнецов Ю.И., Трунов Е.А., Старобинская И.В.//Защита металлов, 1988, т.24, №3, с.389-394.
  12. Кузнецов Ю.И., Исаев В.А., Старобинская И.В., Бардашева Т.И.// Защита металлов, 1990, т.26, №6, с.965-969.
  - 13.Терехин С.Н., Маклакова В.П., Бихман Б.И. и др.//Защита металлов, 1990, т.26, №5, с.805-810.
  14. Дятлова Н.М., Терехин С.Н., Маклакова В.П. и др.//Применение комплексонов для отмывки и ингибирования солеотложения в различных энерго- и теплосистемах. М.:НИИТЭХИМ, 1986, с.34-44.
  15. Кузнецов Ю.И., Исаев В.А., Трунов Е.А.// Защита металлов, 1990, т.26, №5, с.798-804.
  16. Цохер Г.// Защита металлов, 1990, т.26, №6, с.664-665.
  17. Кузнецов Ю.И., Трунов Е.А., Исаев В.А.// Защита металлов, 1987, т.23, №1, с.86-92.
  18. Тесля Б.М., Бурлов В.В., Ермолина Е.Ю.// Защита металлов, 1987, т.23, №4, с.889-891.
  19. ЕМ.Уринович, ВАСмирнова, ЕБ.Селиванова, Б.И.Бихман//Химические реактивы и особо чистые вещества:Тр. ИРЕА. М.,1983, Вып.45, с.10-13.
  20. С.Г.Ермоленко, Ю.И.Кузнецов// Защита металлов,1995, т.31, №4,с.341-345.
  21. Ю.И.Кузнецов, Г.Ю.Казанская, Н.В.Цирульникова//Защита металлов, 2003, т.39, №2, с. 141-145.
  22. С.А.Потапов// Новости теплоснабжения, 2003,№10(38), с.50-53.
  - 23 Б.Н.Дрикер, А.С.Михалев, В.К.Пинигин А.Л.Ваньков// Энергосбережение и водоподготовка, 2001 №4, с. 13-16.
- 420036 Россия Татарстан г. Казань, ул. Белинского, д. 8а к. 10  
тел/факс: (843) 510-06-62, 510-22-99 e-mail: orghim@mi.ru