

# ВОДОПОДГОТОВКА

## Особенности применения антинакипинов в системах теплоснабжения

Д.т.н. Ю.В. Балабан-Ирменин, главный научный сотрудник,  
П.С. Суслов, младший научный сотрудник, Лаборатория водного режима и коррозии оборудования ТЭС,  
ОАО «Всероссийский теплотехнический институт» (ВТИ), Москва  
(Доклад на IV конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования», 25-26 октября 2011 г., Москва)

### Условия накипеобразования

Одно из главных требований к процессу нагрева воды в системах теплоснабжения – отсутствие кипения. В то же время при применении в этих системах природной воды ее нагрев почти всегда приводит к образованию накипи.

Основным условием накипеобразования является выполнение уравнения:

$$[Kt]^n \cdot [An]^m \cdot f_{Kt}^n \cdot f_{An}^m > \text{ПР}(Kt_n An_m),$$

где [Kt] и [An] – концентрации катиона и аниона данной соли; f – коэффициенты активности этих ионов; ПР – произведение растворимости соли.

В настоящее время системы теплоснабжения обычно рассчитываются на температуры 95, 115 и 150 °С. В этих условиях (табл. 1) [1] основными накипеобразователями являются CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> (при высоком значении pH).

Наименьшую величину ПР имеет Mg(OH)<sub>2</sub>, но при pH близком к значению 7 величина [OH]<sup>-</sup> настолько мала (10<sup>-14</sup>), что твердая фаза Mg(OH)<sub>2</sub> не образуется. Величина pH влияет также на накипеобразование CaCO<sub>3</sub>, т.к. при увеличении pH происходит переход HCO<sub>3</sub><sup>3-</sup> в CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и вероятность образования накипи CaCO<sub>3</sub> увеличивается.

Из табл. 1 видно, что в первую очередь при прочих равных условиях образуется накипь из CaCO<sub>3</sub>, а образование накипи из сульфата кальция возможно лишь при высоких концентрациях сульфатов или при температуре значительно выше нормативной для системы.

Таблица 1. Произведение растворимости соли.

Показатели	Температура, °С			
	25	100	150	200
ПР(CaCO <sub>3</sub> ), 10 <sup>-9</sup>	4,4	0,47	0,053	0,0043
ПР(MgCO <sub>3</sub> ), 10 <sup>-9</sup>	7900	98	5,2	3
ПР(Mg(OH) <sub>2</sub> ), 10 <sup>-9</sup>	0,0066	0,0041	0,0013	0,00032
ПР(CaCO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O), 10 <sup>-9</sup>	37000	19000	270	1,4

### Фосфонаты и Na-катионирование

Относительно слабые антинакипины были известны достаточно давно (фосфаты). Они обычно применялись в системах с низкой температурой нагрева.

В середине XX в. были синтезированы органофосфонаты – органические кислоты (и их соли), имеющие группу –PH<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фосфонаты начали применять для предупреждения образования накипи при добыче нефти. В мае 1974 г. специалисты Уральского отделения ВТИ впервые применили фосфонаты в качестве антинакипина в оборотной системе охлаждения Уфимской ТЭЦ-4. В 1981 г. ими же была создана отраслевая инструкция по применению оксиэтилидендифосфоновой кислоты в оборотных системах охлаждения электростанций.

Внедрение фосфонатов в тепловых сетях было начато небольшими фирмами впервые в 1987 г.

Механизм антинакипного действия фосфонатов – адсорбция реагента на активных центрах роста кристаллов. В результате рост кристаллов прекращается и, если их размер не превышает 10<sup>-8</sup> м, то образуется стабильная коллоидная система. При этом накипь отсутствует.

В настоящее время для предотвращения накипеобразования (в отсутствие антинакипина) вода в системах теплоснабжения обрабатывается в большинстве случаев с помощью Na-катионирования. Стоимость такой обработки природной воды для средней полосы России составляет от 3 до 9 руб./м<sup>3</sup>.

Сравнение затрат при использовании этих двух способов предотвращения накипеобразования рассмотрим на примере системы с водоподготовительной установкой производительностью 100 м<sup>3</sup>/ч. Принимаем, что для обработки воды фосфонатами необходима концентрация реагента около 6 мг/дм<sup>3</sup> (6 г/м<sup>3</sup>). Стоимость фосфоната около 200 тыс. руб./т (0,2 руб./г). Следовательно, стоимость фосфонатной обработки воды составит 1,2 руб./м<sup>3</sup> или около 1,05 млн руб./год. Также примем, что усред-

ненная стоимость Na-катионирования равна 5 руб./м<sup>3</sup>. В этом случае годовая стоимость водоподготовки составит 4,38 млн руб./год. Годовой экономический эффект от применения фосфонатов составит около 3,33 млн руб., при том, что капитальные затраты на установку дозирования реагента в воду теплосети не превысят 150-250 тыс. руб.

Данный пример в значительной степени условен, но даже он показывает потенциал экономической эффективности применения антинакипинов.

### Факторы, влияющие на необходимую концентрацию фосфонатов

Исходя из адсорбционного механизма работы фосфонатов необходимая концентрация (доза) реагента должна зависеть от количества образующейся накипи, т.е. от температуры нагрева и концентрации ионов Ca и CO<sub>3</sub>. Количество CaCO<sub>3</sub> может быть оценено с помощью величины карбонатного индекса (Ик) равного произведению общей щелочности (Щ) на кальциевую жесткость [Ca] воды. Таким образом, основными параметрами, определяющими дозу антинакипина, должны являться Ик и температура [2, 3].

Специалистами ВТИ было собрано большое количество информации о внедрении фосфоната ИОМС (подробнее см. статью Ю.В. Балабана-Ирменина «О влиянии органических веществ, содержащихся в воде, на ингибирование накипеобразования с помощью органофосфонатов», журнал НТ, № 12, 2009, с. 42-46 – прим. ред.). В результате проведенных исследований 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 [4]. 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.

### Экспериментальные исследования

Исходя из имеющегося опыта, можно сформулировать требования к экспериментам по определению дозы фосфоната:

- испытания должны проводиться с использованием реальной воды конкретного теплоисточника (с характерными для этой воды органическими веществами);
- величина pH должна соответствовать действительным значениям pH сетевой воды;



Рисунок. Автоклав ВТИ с системой предотвращения кипения при повышенных температурах с помощью высокого давления газа:

- 1 – автоклав; 2 – электроплитка; 3 – термометр ртутный электроконтактный; 4 – электромагнитное реле;
- 5 – баллон с газообразным азотом;
- 6 – регулятор давления (редуктор); 7 – манометр;
- 8 – предохранительный клапан; 9, 10 – вентили;
- 11 – трубы стальные; 12 – электрические провода.

□ температура испытаний должна соответствовать реальной температуре сетевой воды в различное время года (зима, осень, лето).

Даже при температуре воды 95 °С сложно осуществлять эксперименты в открытом объеме без кипения. При более высоких температурах необходим автоклав. В автоклаве ВТИ, где создается температура до 250 °С (см. рисунок), искусственно поддерживается избыточное давление азота и применяется кристаллооптический метод с осмотром образцов через микроскоп [5]. В автоклавах некоторых других фирм поддув газом не производится, а эффективность антинакипина определяется по изменению общей жесткости воды (Ж) после 2-3-часовой выдержки при определенной температуре. Эффект ингибирования накипеобразования (Z) здесь определяется по формуле:  $Z = (Ж_{кон.} / Ж_{нач.}) \cdot 100\%$ . Желательная величина Z – не менее 95%.

Методические вопросы, связанные с автоклавными испытаниями, детально описаны в [4].

### Рекомендации

Для крупных водогрейных котлов мощностью 30 МВт и более работами теплотехников ОРГРЭС и ВТИ было показано наличие температурных разверок в трубах котлов (нештатное увеличение температуры в отдельных трубах). Было рекомендовано в этом случае проводить водоподготовку из расчета максимальной температуры воды не 150, а 170 °С [6, 7]. Следовательно, температура испытаний использования фосфонатов для таких котлов должна увеличиваться на 20 °С по сравнению с температурой сетевой воды.

**Таблица 2.** Результаты определения концентрации реагента Гилуфер-422 для ТЭЦ в Сибири.

Температура сетевой воды на выходе теплообменника, °С	80	90	100	110	130	150
Концентрация Гилуфер-422, мг/л	0,2	0,5	1	2	4	6

**Таблица 3.** Зависимость необходимой концентрации фосфонатов в воде теплосети от температуры нагрева сетевой воды.

Температура экспериментов, °С	Концентрация реагента по основному веществу, мг/л	
	Аква-М38Ц	ИОМС
150	>5	>4
130	>5	>4
120	>5	4
110	3	2
100	2,5	2
90	1	1

Еще более значительные разверки могут встречаться в жаротрубных котлах, где возможны застойные зоны около жаровой трубы и в паровых котлах, реконструированных в водогрейные. Вода в них может практически кипеть. Поэтому внедрять антинакипины в данных случаях надо с особой осторожностью. Ситуация несколько улучшается, если жаротрубный котел снабжен специальным насосом для обеспечения циркуляции воды в объеме котла.

Иногда фирмы, внедряющие антинакипины, ориентируются на среднегодовую температуру сетевой воды. Это неправильно, т.к. в данном случае не учитывается наиболее холодное время года, когда необходима высокая концентрация фосфоната. В качестве примера в табл. 2 представлены результаты определения концентрации реагента в зависимости от температуры сетевой воды, полученные при использовании на ТЭЦ воды из реки Иртыш ( $I_k=2,7$  (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> и pH=9,5). Таким образом, изменение температуры воздуха и температуры воды теплосети может требовать значительных изменений концентрации фосфоната. Следовательно, ориентация на среднегодовую температуру может приводить к интенсивному накипеобразованию и забиванию труб котла или сетевого подогревателя.

Следует отметить, что в соответствии с первоначальным заданием для данной ТЭЦ режим водоподготовки разрабатывался из расчета pH=8,8-8,9. В этом случае доза реагента Гилуфер-422 была меньше, причем с увеличением температуры разница увеличивалась: при 110 °С доза была 1,5 мг/л, при 130 °С – 3 мг/л, при 150 °С – 4 мг/л. По ряду обстоятельств величина pH воды в теплосети незадолго до внедрения антинакипина была увеличена до 9,4. В

результате при использовании антинакипина с этими концентрациями при pH=9,4 и температурах до 147 °С начались отложения накипи. Это связано с увеличением пересыщения по солям при увеличении температуры и влиянием pH на интенсивность накипеобразования. В табл. 2 показаны данные уже повторных экспериментов при повышенном значении pH. В новом уточненном режиме ТЭЦ работает уже более четырех лет.

Неверный выбор реагента и его концентрации может быть также проиллюстрирован на примере теплосети с открытым водоразбором в городе Протвино (Московская обл.). В результате происходило интенсивное накипеобразование в котлах ПТВМ.

Качество воды было следующим:  $J_{об}=5$  мг-экв/л;  $J_{Ca}=3,2$  мг-экв/л;  $Щ_{об}=4,5$  мг-экв/л; pH=7,3. Температура сетевой воды: зимой – до 130 °С, летом – 90 °С. Испытания ВТИ показали, что при концентрации Аква-М38Ц, допустимой для открытой теплосети, реагент не предотвращает накипеобразование уже при 120 °С (табл. 3). В данном случае использовались концентрации реагентов, разрешенные в питьевой воде: для Аква-М38Ц – не более 5 мг/л, для ИОМС – не более 4 мг/л.

Случаи неправильных рекомендаций далеко не единичны, поэтому необходимо, чтобы фирмы, рекомендуемые и внедряющие антинакипины в системах теплоснабжения, выполняли основные требования к экспериментам по определению дозы реагента и использовали при этом специальное оборудование (автоклавы).

#### Литература

1. Балабан-Ирменин Ю.В., Богловский А.В., Васина А.Г. и др. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. № 3. С. 10-16.
2. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. М-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая термодинамика», 2003. 280 с.
3. Дискуссия о книге Чаусова Ф.Ф. и Раевской Г.А. // Энергосбережение и водоподготовка. 2003. № 4. С. 83-91.
4. Балабан-Ирменин Ю.В., Рудакова Г.Я., Маркович Л.М. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров. М.: Новости теплоснабжения, 2011. 208 с.
5. Методические указания по определению марки и оптимальной концентрации антинакипина для обработки подпиточной и сетевой воды систем теплоснабжения. СО 34.37.533-2001. М.: ОАО «ВТИ», 2003.
6. Гипшман И.М., Домбровский Л.М. Испытания поверхностей нагрева водогрейного котла КВГМ-100 // Энергетик. 1985. № 3. С. 11-13.
7. Лисейкин И.Э., Кокорева Л.Р., Ковчегина Т.В. Температурные и тепловые неравномерности в элементах поверхностей нагрева водогрейных котлов // Электрические станции. 1986. № 2. С. 16-20.