

IV Конференция
Современные методы водоподготовки и защиты
оборудования от коррозии и накипеобразования

Сборник докладов

25-26 Октября 2011 г., МВЦ «ЭКСПОЦЕНТР» (Москва)

Содержание

Текущее состояние нормативно-правового обеспечения теплоснабжения в России Яровой Ю.В., НП «Российское теплоснабжение»	8
Особенности применения антинакипинов в системах теплоснабжения Балабан-Ирменин Ю.В., Суслов П.С., ОАО Всероссийский теплотехнический институт (ВТИ)	10
Результаты применения АМИНАТа ПК-2 в схемах конденсатоочистки промышленных предприятий Гусева О.В., ООО «НПФ «ТРАВЕРС»	17
Об энергетической эффективности водоподготовки на ТЭС Макарова Е.В., ОАО «ВТИ», Москва	18
Основные сравнительные характеристики и показатели электрохимического способа водоподготовки Казимиров Е.К., ООО «Азов»; Казимиров О.Е., ОАО «Дизель»; Кочев А.Г., ТГС ННГАСУ; Лучинкина А.Е., ННГАСУ	24
Совершенствование мембранных систем водоподготовки - исключение реагентов и стоков Первов А.Г., Андрианов А.П., Юрчевский Е.Б., МГСУ	34
Опыт НПК «Медиана-Фильтр» по применению ИМТ и их комбинаций с ионным обменом для водоподготовки Громов С.Л., Пантелеев А.А., ЗАО НПК «Медиана-Фильтр»	44
Обобщение опыта защиты от атмосферной коррозии электрооборудования АЭС и ТЭС путем его консервации по ODACON- технологии Кукушкин А.Н., ОАО «ВНИИАМ»; Омельчук В.В., Кольская АЭС; Чемлик Э., REICON GmbH, Германия; Генчева С., ТЕЦ «Варна», Болгария; Захариев Х., «ХЗ-Консулт», Болгария	55
Водоподготовка: финансовый кризис продолжается – пора внедрять российские инновации Репкин М.В., Мельников И.А., Добровский С.К., Ерофеев А.В., Балаев И.С., ЗАО «НПП «Объединенные водные технологии»	64

Вопросы реагентной обработки воды в системах водооборотных циклов предприятий по производству минеральных удобрений	71
Павлухина Л.Д., Ракчеева Л.В., Джурина О.М., ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»	
Озонирование охлаждающей воды	74
Кузьминкин А.Л., ООО «Ведеко- Центр»	
Современные методы химико-аналитического определения биоцидов нового поколения для предотвращения биологических обрастаний в системах оборотного водоснабжения	81
Мельников А.П., Зайцев Н.К., Шорин С.В., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва	
Обеспечение качества горячей воды	84
Шваб В.В., ООО «БиоБёрд», г. Мытищи	
Очистка воды от механических примесей и нефтепродуктов на предприятиях нефтедобычи и нефтепереработки	87
Чернова К.В., Шайдаков В.В., Селуянов А.А. ООО «Инжиниринговая компания «Инкомп-нефть»	
Исследование особенностей разделения водонефтяных эмульсий на коалесцирующим фильтре с насадками на основе целлюлозы	92
Ле Тхань Тхань, Зайцев Н.К., Ферапонтова Н.Б., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва	
Разработка эффективных режимов и технологий удаления солевых и железо-оксидных отложений с поверхности стального оборудования	95
И.В. Артамонова, Е.О. Забенькина, С.М. Русакова, Е.Б. Годунов	
Опыт отмывки систем охлаждения от железистоокисных отложений реагентами марки «Аминат»	99
<i>Черкаев Г.В., ООО «ИНТРЕЙ Химическая Продукция»</i>	
Методы и оборудование при водно-химическом анализе	101
<i>Муравьев А.Г., Осадчая Н.А., ЗАО «Крисмас+»</i>	

Партнеры Конференции

Мы благодарим всех, кто оказывал помощь в подготовке и проведении Конференции.

Организаторы Конференции:



Поддержка Конференции:



Информационные партнеры Конференции:

1. Журнал «**Новости теплоснабжения**»;
2. Портал «**РосТепло.Ru**»: <http://www.rosteplo.ru>;
3. Портал «**Городское хозяйство и ЖКХ**»: <http://www.gkh.ru>; журнал «ЖКХ: журнал руководителя и главного бухгалтера», журнал «Практика муниципального управления», журнал «Управление многоквартирным домом»;
4. НП «**Гильдия экологов**»;
5. Портал «**INNOVANEWS.RU**»: <http://www.innovanews.ru>;
6. Издательский дом «Панорама»: журнал «**Водоочистка**»;
7. Информационно-издательский центр «**КХТ**»: журнал «Компрессорная техника и пневматика», журнал «Химическая техника»;
8. Журнал «**Вода Magazine**»;
9. Журнал «**Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение**»;
10. Журнал «**Энергобезопасность и энергосбережение**»;
11. Журнал «**Коммунальный Комплекс России**»;
12. Газета «**Энергетика и промышленность России**»;
13. Издательский центр «**Аква-Терм**»: журнал «Аква-Терм», журнал «Аква-Терм Эксперт», журнал «Аква-Magazine», журнал «Аква-Терм Потребитель», журнал «Промышленные и отопительные котельные и мини-ТЭЦ», журнал «Аква-Терм Украина», журнал «China Engineering», журнал «Аква-Терм: вопросы специалисту»;
14. Журнал «**Водоснабжение и санитарная техника**»;
15. Журнал «**Вода: химия и экология**»;
16. Журнал «**Молочная промышленность**»;
17. Издательство «**Пищевая промышленность**»: журнал «Пищевая промышленность», журнал «Пиво и напитки», журнал «Рыбная промышленность», журнал «Хлебопечение России», журнал «Масложировая промышленность», журнал «Производство спирта и ликероводочных изделий», журнал «Пищевые ингредиенты: сырье и добавки», журнал «Хранение и переработка сельхозсырья», журнал «Виноделие и виноградарство», журнал «Кондитерское производство», журнал «Мир агробизнеса», журнал «Продукты длительного хранения: консервированные, упакованные в вакууме, быстрозамороженные, сушеные»;
18. Издательство «Стройиздат»: журнал «**Коммунальщик**»;
19. Журнал «**Промышленная энергетика**»;
20. Журнал «**Председатель ТСЖ**»;
21. Журнал «**Реформа ЖКХ**»;
22. Журнал «**Энергосбережение и водоподготовка**»;
23. Журнал «**Промышленные регионы России**»;
24. Журнал «**Промышленное и гражданское строительство**»;
25. Журнал «**Практика противокоррозионной защиты**»;
26. Журнал «**Промышленность и безопасность**»;
27. Газета «**КонсьержЪ**»;
28. Журнал «**Энергонадзор-информ**»

**Текущее состояние
нормативно-правового обеспечения теплоснабжения в России**
Яровой Ю.В., НП «Российское теплоснабжение»

Долгое время Россия оставалась единственной страной в цивилизованном мире, в которой не было закона о теплоснабжении.

Год назад это случилось. 27 июля 2010 г такой закон вступил в силу под № 190-ФЗ.

Почему необходим такой закон?

Его необходимость объясняется следующими причинами:

- отсутствием условий для привлечения инвестиций в отрасль;
- необходимостью разграничения полномочий между различными уровнями власти;
- продолжающимся снижением эффективности функционирования объектов большой энергетики по причине уменьшения доли тепловой энергии, вырабатываемой в режиме когенерации;
- прекращением к 1 января 2011 года действия Федерального закона от 14 апреля 1995 года № 41-ФЗ «О государственном регулировании тарифов на электрическую и тепловую энергию в Российской Федерации»;
- бессистемным решением вопросов теплоснабжения новых объектов в рамках муниципальных образований (котельнизация страны);
- отсутствием инструментов для решения проблем неплатежей;
- правовым неравенством теплоснабжающих организаций и потребителей и т. д.

Федеральный закон от 27 июля 2010 г № 190-ФЗ «О теплоснабжении» устанавливает правовые основы экономических отношений, возникающих в связи с производством, передачей и потреблением тепловой энергии (мощности) и теплоносителя в системах теплоснабжения, создания, функционирования и развития таких систем, а также определяет полномочия органов государственной власти и органов местного самоуправления по регулированию и контролю в сфере теплоснабжения. Закон «О теплоснабжении» в полной мере описал роль и место всех уровней власти в организации надежного обеспечения потребителей теплом.

Ключевыми принципами организации отношений в сфере теплоснабжения являются:

- обеспечение энергетической эффективности теплоснабжения и теплоснабжения;
- приоритетное использование комбинированной выработки электрической и тепловой энергии;
- развитие систем централизованного теплоснабжения;
- повышение надежности и качества теплоснабжения потребителей;
- соблюдение баланса экономических интересов теплоснабжающих организаций и потребителей;
- обеспечение экологической безопасности.

К наиболее важным положениям проекта закона «О теплоснабжении» относятся:

- спецификация видов товаров в теплоснабжении (тепловая энергия, тепловая мощность и теплоноситель), что в дальнейшем позволит устанавливать требования к качеству теплоносителя;
- определение центрами ответственности за тарифы органов государственной власти субъектов РФ;
- установление двухставочных тарифов;
- введение платы за поддержание резервной мощности при отсутствии реализации тепловой энергии;
- заключение долгосрочных договоров;
- отмена регулирования тарифов в сфере теплоснабжения при соблюдении определенных условий;
- закрепление договорной конструкции;
- регулирование условий подключения к системе теплоснабжения;
- определение порядка распределения тепловой нагрузки в системе теплоснабжения;
- установление очередности вывода источников тепловой энергии и тепловых сетей из эксплуатации;
- установление режима эксплуатации и ремонта бесхозных тепловых сетей;
- организация коммерческого учета тепловой энергии и теплоносителя;
- введение саморегулирования и страхования в теплоснабжении;
- определен порядок ограничения, прекращения подачи тепловой энергии потребителям.

Закон задает логику развития систем теплоснабжения, предоставляя приоритет системам централизованного теплоснабжения.

Поскольку № 190-ФЗ является, в основном, законом непрямого действия, предусмотрена необходимость разработки и ввода в действие дополнительных нормативно-правовых актов (НПА), детально прописывающих механизмы реализации концептуальных положений, изложенных в основном тексте закона.

Таких НПА – 30 плюс один – Постановление о распределении полномочий между федеральными органами исполнительной власти (ФОИВ) по осуществлению государственной политики в сфере теплоснабжения.

Основные НПА:

- Правила организации теплоснабжения;
- Требование к схемам теплоснабжения и, порядку их разработки и утверждения;
- Основы ценообразования;
- Правила подключения к системам теплоснабжения;
- Правила коммерческого учета тепловой энергии и теплоносителя;
- и другие.

В настоящее время проекты почти всех НПА разработаны, часть из них находится в Правительстве РФ на утверждении.

Есть основания надеяться на то, что до конца текущего года все НПА будут утверждены.

Особенности применения антинакипинов в системах теплоснабжения

Балабан-Ирменин Ю.В., Сулов П.С.,

ОАО Всероссийский теплотехнический институт (ВТИ)

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

Основным условием накипеобразования является условие

$$[Kt]^n \cdot [An]^m \cdot f_{kt}^n \cdot f_{An}^m > PP (Kt_n An_m)$$

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

В настоящее время системы теплоснабжения обычно рассчитываются на температуры 150⁰С, 115⁰С и 95⁰С. В этих условиях

основными накипеобразователями являются CaCO_3 , MgCO_3 и Mg(OH)_2 (при высоком значении pH).

Таблица 1. Произведение растворимости

Температура $^{\circ}\text{C}$	25	100	150	200
$\text{PR}(\text{CaCO}_3) \cdot 10^{-9}$	4,4	0,47	0,053	0,0043
$\text{PR}(\text{MgCO}_3) \cdot 10^{-9}$	7900	98	5,2	3,0
$\text{PR}(\text{Mg(OH)}_2) \cdot 10^{-9}$	0,0066	0,0041	0,0013	0,00032
$\text{PR}(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{-9}$	37000	19000	270	1,4

Наименьшую величину ПР имеет Mg(OH)_2 , но при pH близком к 7 величина $[\text{OH}]^2$ настолько мала (10^{-14}), что твёрдая фаза Mg(OH)_2 не образуется. Величина pH влияет также на накипеобразование CaCO_3 , так как при увеличении pH происходит переход HCO_3^- в CO_3^{2-} и вероятность образования накипи CaCO_3 увеличивается.

Из таблицы 1 видно, что в первую очередь при прочих равных условиях образуется накипь из CaCO_3 , а образование накипи из сульфата кальция возможно при высоких концентрациях сульфатов или температурах значительно выше нормативных для системы.

Процесс накипеобразования (кристаллизации) состоит из нескольких стадий:

1. Возникновение зародышей кристаллов. Сначала они неустойчивы и могут самопроизвольно растворяться.
2. Зародыш становится устойчивым.
3. Собственно кристаллизация. При размере кристаллов $< 10^{-8} - 10^{-9}$ и образуется устойчивая коллоидная система. При этом, даже

если $[\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3] \cdot f_{\text{Ca}} \cdot f_{\text{CO}_3} \gg \text{ПР}$, образование накипи отсутствует.

4. Дальнейший рост кристаллов и образование накипи.

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

В середине XX века были синтезированы фосфонаты – органические кислоты (и их соли), имеющие группу $-\text{PH}_2\text{O}_3$. Фосфонаты начали применять для предупреждения образования накипи при добыче нефти. В мае 1974г. Уральское отделение ВТИ впервые применило фосфонаты в качестве антинакипина в оборотной системе охлаждения (ОСО) Уфимской

ТЭЦ-4. В 1981г. ими же была создана отраслевая инструкция по применению оксиэтилидендифосфоновой кислоты в ОСО электростанций.

В теплосети внедрение фосфонатов было начато небольшими фирмами (впервые в 1987г.).

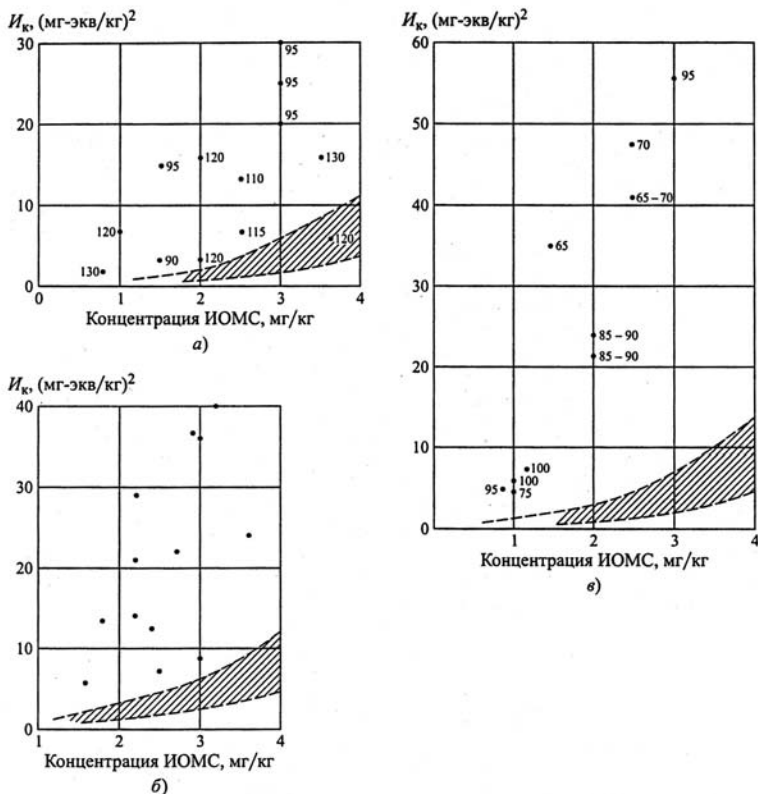
Механизм действия фосфонатов – адсорбция реагента на активных центрах роста кристаллов. В результате рост кристаллов прекращается и, если их размер не превышает 10^{-8} м, то образуется стабильная коллоидная система. Накипь отсутствует.

Сейчас для предотвращения накипеобразования (в отсутствие антинакипина) вода в системах теплоснабжения обрабатывается в 80% случаев с помощью натрийкатионирования. Стоимость такой обработки природной воды составляет от 3 до 9 руб/м³. Для обработки воды фосфонатами необходима концентрация около 5 мг/дм³ = 5 г/м³. Принимаем усреднённую стоимость Na-катионирования 5 руб/м³. Стоимость фосфоната около 200000 руб/тон = 0,2 руб/г. Стоимость фосфонатной обработки 1 м³ воды составит 5 г/м³ · 0,2 руб/г = 1 руб/м³. Для системы с водоподготовительной установкой 100 м³/час годовая стоимость Na-катионирования составит 5 руб/м³ · 8760 час · 100 м³/час = 4380 тыс. руб, а стоимость обработки фосфонатами 1 руб/м³ · 8760 час · 100 м³/час = 876 тыс. руб. Годовой экономический эффект 4380000 — 876000 = 3,504 млн. руб. Капитальные затраты на установку дозирования реагента в воду теплосети (100 т воды/час) составят 150—250 тыс. руб.

Исходя из адсорбционного механизма работы фосфонатов необходимая концентрация (доза) реагента должна зависеть от количества образующейся накипи, т. е. от температуры нагрева и концентрации ионов Са и СО₃. Количество СаСО₃ может быть оценено с помощью величины карбонатного индекса (Ик) равного произведению общей щёлочности (Щ) на кальциевую жёсткость [Са] воды. Таким образом основными параметрами определяющими дозу антинакипина должны являться Ик и температура. Зависимость дозы от Ик была, например, рекомендована в книге «Комплексный водно-химический режим теплоэнергетических систем», написанной сотрудниками Удмуртского университета (УДГУ). Книга была посвящена применению фосфонатов в теплосети.

ВТИ было собрано большое количество информации о внедрении фосфоната ИОМС. Результаты показаны на рис. 1, где заштрихованная полоса соответствует рекомендациям УДГУ. Из рисунков видно, что должен существовать ещё какой-то важный фактор, влияющий на дозу фосфоната. Этим фактором является влияние органических веществ, находящихся в природной воде, используемой в теплосети. Органика в воде каждого теплоисточника разная: природная (соединения гуминовых,

фульвокислот и т. п.), антропогенная, связанная с жизнедеятельностью человека, и техногенная (сбросы от промышленных предприятий). Поэтому необходимо экспериментально определять дозу фосфоната для каждого объекта индивидуально.



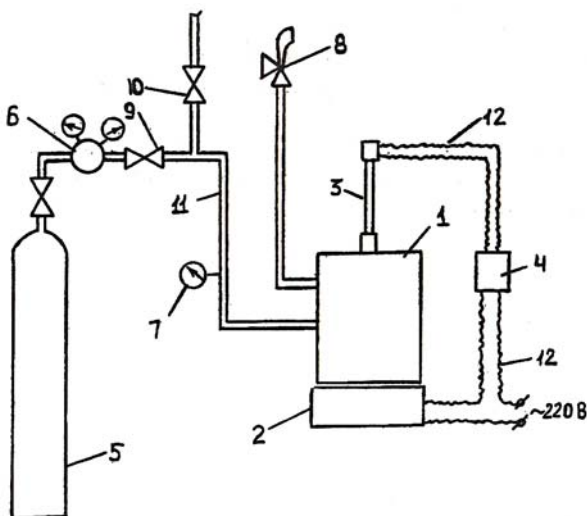
Зависимости концентрации ИОМС (по основному веществу) от карбонатного индекса $I_{\text{к}}$ сетевой воды при нагреве в водогрейных котлах типов ПТВМ, КВГМ, ТВГ и др. (а), в малых водогрейных водотрубных котлах до 95 °С (б), в сетевых подогревателях (в)

Рисунок 1. Зависимость концентрации фосфоната от карбонатного индекса для систем теплоснабжения с различным типом водогрейного оборудования

Можно сформулировать требования к экспериментам по определению дозы фосфоната:

1. Испытания должны проводиться на реальной воде конкретного теплоисточника;
2. Величина pH воды должна соответствовать pH сетевой воды;
3. Температура испытаний должна соответствовать реальной температуре сетевой воды в различное время года (зима, осень, лето).

Даже при температуре воды 95⁰С сложно осуществлять эксперименты в открытом объёме без кипения. При более высоких температурах необходим автоклав. В автоклаве ВТИ (рис. 2) искусственно создаётся избыточное давление азота и применяется кристаллооптический метод с осмотром образцов через микроскоп. В автоклавах других фирм, например ООО «НПФ Траверс» (рис. 3) поддув газом не производится, а эффективность антинакипина определяется по изменению общей жёсткости воды (Ж) после 2—3 часовой выдержки при определённой температуре. Эффект ингибирования накипеобразования (Z) здесь определяется по формуле: $Z, \% = (Ж_{кон.}/Ж_{нач.})100\%$. Желательная величина Z не менее 95%.

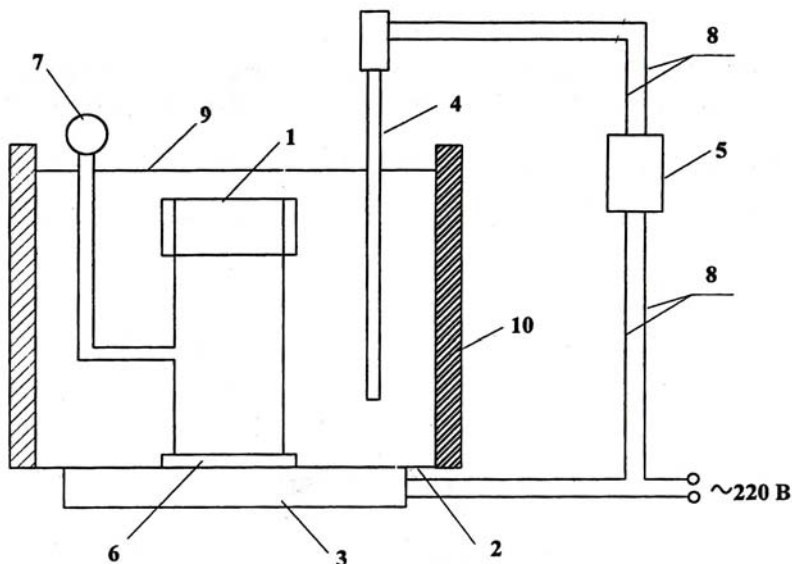


1 – автоклав; 2 – электроплитка; 3 – термометр ртутный электроконтактный; 4 – электромагнитное реле; 5 – баллон с газообразным азотом; 6 – регулятор давления (редуктор); 7 – манометр; 8 – предохранительный клапан; 9, 10 – вентили; 11 – трубы стальные; 12 – электрические провода.

Рисунок 2. Автоклав ВТИ с системой предотвращения кипения при повышенных температурах с помощью высокого давления газа.

Для крупных водогрейных котлов мощностью 30 МВт и более работами ОРГРЭС и ВТИ было показано наличие температурных развёрок в трубах котлов (нештатное увеличение температуры в отдельных трубах). Было рекомендовано рассчитывать водоподготовку не на 150⁰С, а на 170⁰С. Поэтому при использовании фосфонатов для таких котлов температура испытаний должна увеличиваться на 20⁰С по сравнению с температурой сетевой воды.

Ещё более значительные развёртки 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 этих случаях надо с особой осторожностью.



1 – автоклав; 2 - бак из углеродистой стали с толщиной стенки 1 мм; 3 - электроплитка мощностью 1,2 кВт; 4 - термометр ртутный электроконтактный с диапазоном измерения 0-250°C, 5 - электромагнитное реле РП – 25; 6 - дырчатый поддон; 7 – манометр; 8 – электрические провода; 9 – силиконовое масло; 10 – тепловая изоляция.

Рисунок 3. Автоклав с подогревом в масляной бане.

Иногда фирмы внедряющие антинакипины ориентируются на среднегодовую температуру. Это не правильно, т.к. в этом случае не учитывается наиболее холодное время года, где необходима высокая концентрация фосфоната (таблица 2).

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

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

Результаты были получены для $Ик = 2,7 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$ (р. Иртыш) 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.

К сожалению, автоклавы есть у очень немногих фирм, внедряющих фосфонаты. Их отсутствие приводит к отрицательным результатам. Например для открытой теплосети г. Протвино был использован реагент Аква-М38Ц. В результате занесли накипью котлы ПТВМ. Качество воды было следующим: $Ж_{об} = 5,0 \text{ мг-экв/л}$, $Ж_{са} = 3,2 \text{ мг-экв/л}$, $Щ_{об} = 4,5 \text{ мг-экв/л}$, $pH = 7,3$. Температура сетевой воды: зимой – до 130°C , летом – 90°C . Наши испытания показали, что при концентрации Аква-М38Ц, допустимых для открытой теплосети, реагент не предотвращает накипеобразование уже при 120°C (таблица 3).

Таблица 3. Зависимость необходимой концентрации фосфонатов в воде теплосети (мг/л) от температуры нагрева сетевой воды

Температура экспериментов, $^\circ\text{C}$	Концентрация реагента по основному веществу		
	Аква-М38Ц мг/л	ПАФ-13А мг/л	ИОМС мг/л
150	> 5	> 5	> 4
130	> 5	> 5	> 4
120	> 5	> 5	4
110	3	2	2
100	2,5	2	2
90	1	1	1

В данном случае использовались концентрации реагентов разрешенные в питьевой воде.

Случаи неправильных рекомендаций далеко не единичны.

Результаты применения АМИНАТа ПК-2 в схемах конденсатоочистки промышленных предприятий

Гусева О.В., ООО «НПФ «ТРАВЕРС»

Все потоки конденсатов паровых котлов – турбинного, регенеративных и сетевых подогревателей, от производственных потребителей пара – вместе с добавочной водой составляют поток питательной воды. Конденсат в процессе производства может загрязняться различными соединениями, основные среди которых продукты коррозии паро-конденсатного тракта, соли жесткости и натрия, нефтепродукты и примеси, образующиеся в процессе основного производства.

Качество конденсата, возвращаемого к потребителям, регламентируется в соответствии с действующими нормами. В случае превышения содержания примесей в конденсате выше нормируемых значений предусматривается очистка конденсата. Методы очистки конденсата выбираются в каждом конкретном случае в зависимости от степени его загрязнения и установленными требованиями к качеству питательной воды котлов.

Для подавления углекислотной коррозии оборудования и трубопроводов паро-конденсатного тракта в схемах конденсатоочистки предусматривают узел коррекционной обработки конденсата. Наиболее употребительным реагентом на отечественных станциях является аммиак и его производные.

Так как отдельные элементы оборудования конденсатно-питательного тракта выполняются из медных сплавов, то, создавая щелочную среду с помощью аммиака, необходимо соблюдать осторожность в отношении его дозирования. Чтобы в условиях аммиачной обработки уменьшить коррозию медных сплавов, необходимо поддерживать высокую воздушную плотность аппаратуры, находящейся под разряжением, а также строго контролировать дозировку аммиака. Содержание аммиака и его соединений должно быть не более 1000 мкг/дм³.

В качестве альтернативы аммиаку в схемах конденсатоочистки ЗАО «Рязанская НПК» и ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» используется реагент АМИНАТ ПК-2 на основе нейтрализующих аминов. Реагент дозируется в очищенный конденсат, при этом дозирование в схеме конденсатоочистки ЗАО «РНПК» контролируется по показаниям рН метра и кондуктометра, установленным на линии конденсатного тракта после впрыска АМИНАТа ПК-2, а необходимая доза (2-3 мг/ дм³) корректируется

операторами за счет изменения производительности насоса-дозатора. На установке очистки конденсата ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» организована схема автоматического дозирования АМИНАТа ПК-2 по значению рН обрабатываемого конденсата, при этом дозы АМИНАТа ПК-2 по активному веществу составляли 1-2 мг/дм³.

Дозирование реагента в обеих схемах надежно обеспечивает поддержание рН конденсата в нормируемых пределах и предотвращает коррозию разветвленных и протяженных конденсатно-питательных трактов предприятий. С помощью разработанной и сертифицированной методики по определению концентрации реагентов АМИНАТов марки ПК было проанализировано качество конденсатов и питательной воды на содержание АМИНАТа ПК-2. Результаты анализов показали, что содержание АМИНАТа ПК-2 в тракте превышает в 2-3 раза впрыскиваемую дозу реагента. На основании проведенных исследований по внедрению АМИНАТа ПК-2, было установлено, что необходимая доза реагента для впрыска и содержание реагента в тракте зависят как от качества возвращаемого конденсата, так и от схем подготовки добавочной воды.

Об энергетической эффективности водоподготовки на ТЭС

Макарова Е.В., ОАО «ВТИ», Москва

Эффективность водоподготовки во многом определяется температурным режимом на стадиях предочистки, противонакипной и противокоррозионной обработки воды.

Повышение температуры на этапе предварительной очистки воды способствует ускорению химических реакций, протекающих при известковании и коагуляции. Однако при выборе температурного режима предочистки следует учитывать определенные температурные ограничения последующего обессоливания воды на ионообменных или мембранных установках, в частности связанные с термостойкостью материалов.

В соответствии с [1] температуру обрабатываемой воды в осветлителях следует принимать в пределах:

- для технологии известкования и коагуляции от 30 до 40 °С;
- для технологии коагуляции и флокуляции от 20 до 35 °С.

Оптимальный интервал температур воды на входе в мембранную установку составляет от 20 до 30 °С.

Противокоррозионная обработка добавочной воды, как правило, осуществляется в атмосферных или вакуумных деаэраторах. Применение вакуумных деаэраторов позволяет существенно повысить экономичность

тепловых электростанций за счет эксплуатации вакуумных деаэрационных установок с пониженной температурой теплоносителей для обеспечения максимальной загрузки низкопотенциальных отборов пара турбин. Это невозможно в теплофикационных установках с атмосферными деаэраторами из-за высокой температуры деаэрированной воды.

Оптимальным температурным режимом подготовки добавочной воды, при котором обеспечивается требуемое качество и максимальная тепловая экономичность вакуумной деаэрации, является режим со следующими параметрами теплоносителя:

- температура обессоленной воды перед деаэраторами 35-45 °С;
- температура воды, используемой в качестве греющего агента в вакуумных деаэраторах, 90-100°С (при использовании в качестве греющего агента пара из отборов турбины его параметры определяются характеристиками отбора турбины, из которого пар подается в деаэраторы);
- подогрев деаэрируемой воды в деаэраторах 10-20 °С.

Анализ показывает, что на многих ТЭС не уделяется достаточно внимания экономичности способов подогрева воды перед водоподготовительной установкой (ВПУ), и в схемах подготовки добавочной воды имеются значительные резервы повышения энергетической эффективности за счет применения для нагрева воды низкопотенциальных источников теплоты.

Так, на большинстве ТЭЦ для подогрева воды на всех стадиях водоподготовки используют пар производственного отбора. Использование в качестве греющей среды пара производственного отбора с давлением 0,6 МПа (6 кгс/см²) и более понижает экономичность работы станции из-за того, что тепло, полученное добавочной водой от пара высокого потенциала, вытесняет в регенеративных подогревателях низкого давления тепло низкопотенциальных регенеративных отборов турбины. Кроме того, при использовании мембранных установок значительная часть переданного тепла безвозвратно теряется с концентратом.

На современных парогазовых блоках нередко для нагрева исходной воды перед ВПУ применяют пар после редуционно-охладительной установки, что также нельзя признать экономически оправданным.

Таким образом, существующие схемы подогрева добавочной воды не позволяют в полной мере использовать возможности применения на ВПУ дешевых низкопотенциальных источников теплоты, в связи с чем назрела настоятельная необходимость в совершенствовании схем водоподготовки.

С этой целью разработаны схемы подогрева добавочной воды, основным отличием которых является использование теплоносителей возможно меньшего энергетического потенциала.

Способы вакуумной деаэрации разработаны и запатентованы автором под руководством профессора В.И. Шарапова [2].

В качестве греющей среды на разных этапах водоподготовки предложено использовать: основной конденсат турбины, конденсат регенеративных подогревателей, конденсат верхнего и нижнего сетевых подогревателей, конденсат пиковых подогревателей, пар регенеративных отборов турбины.

Применение охлаждающей воды конденсаторов турбин, холодильников пробоотборных линий в качестве исходной на ВПУ позволяет не только полезно использовать сбросное тепло, но и снизить воздействие на водные объекты за счет уменьшения объема забираемой природной воды.

На рис. 1 представлен один из вариантов использования низкопотенциальных теплоносителей. Подогрев обрабатываемой воды осуществляется конденсатом нижнего и верхнего сетевых подогревателей, в качестве греющей среды в вакуумный деаэратор подается основной конденсат турбины.

Оценку тепловой экономичности теплофикационных турбоустановок с вакуумными деаэраторами целесообразно производить по величине удельной выработки электроэнергии на тепловом потреблении $V_{m\phi}$, кВт·ч/м³, получаемой за счет отборов пара на подогрев 1 м³ обрабатываемой воды [3]:

$$V_{m\phi} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n N_{m\phi.i} + N_{рег.i} - N_{сн}^{за} \right)}{G_{доб}}, \quad (1)$$

где $G_{доб}$ – расход обрабатываемой добавочной воды, м³/ч; $N_{сн}^{за}$ – мощность, затрачиваемая на привод насосов, перекачивающих в контуре установки воду, используемую в качестве греющего агента, кВт; $\sum_{i=1}^n N_{m\phi.i}$ – сумма мощностей, развиваемых теплофикационной турбоустановкой на тепловом потреблении за счет отборов пара на подогрев теплоносителей, кВт; $N_{рег.i}$ – мощность, вырабатываемая на тепловом потреблении за счет отбора пара на регенеративный подогрев конденсата пара, кВт.

Значение $N_{m\phi}$, кВт, определяется по формуле:

$$N_{m\phi} = D_i (i_0 - i_i) \eta_{\varepsilon} \eta_M, \quad (2)$$

где D_i , i_i – расход, кг/с, и энтальпия, кДж/кг, пара, используемого в качестве греющего агента на i -м участке схемы; i_0 – энтальпия свежего

пара, $\kappa\text{Дж/кг}$; $\eta_{э}$ и $\eta_{м}$ – электрический и механический КПД турбогенератора.

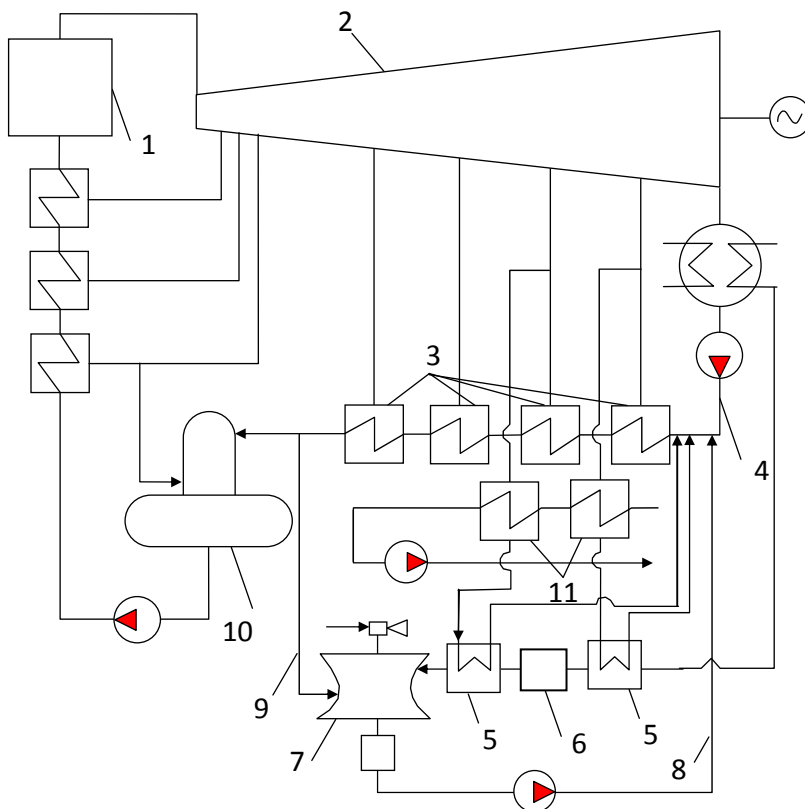


Рис. 1. Схема подготовки добавочной воды: 1 – котел; 2 – турбина; 3 – подогреватели низкого давления; 4 – тракт основного конденсата; 5 – подогреватель исходной воды (ПИВ); 6 – обессоливающая установка; 7 – вакуумный деаэрактор (ВД); 8 – трубопровод деаэрированной добавочной воды; 9 – трубопровод греющего агента; 10 – деаэрактор повышенного давления; 11 – сетевые подогреватели

Для определения $N_{рег}$ реальную схему регенеративного подогрева конденсата заменяем условной схемой, состоящей из одного регенеративного подогревателя. В этот регенеративный подогреватель поступает часть добавочной воды и нагревается в нем от своей начальной температуры до температуры питательной воды.

$$N_{рег} = D_{рег} (i_0 - i_{рег}) \eta_э \eta_м, \quad (3)$$

где $D_{рег}$ – расход пара на регенерацию, кг/с; $i_{рег} = 0,5(i_0 + i_i)$ – энтальпия условного эквивалентного регенеративного отбора, кДж/кг; i_i – энтальпия i -го отбора, кДж/кг.

Мощность $N_{сн}^{за}$, кВт, затрачиваемая на привод насосов, вычисляется по формуле:

$$N_{сн}^{за} = \frac{pG}{\eta_н}, \quad (4)$$

где p – давление, создаваемое насосом, Па; G – расход воды, используемой в качестве греющего агента, кг/с; $\eta_н$ – КПД насоса.

Проведена оценка энергетической эффективности разработанных схем с использованием в качестве греющей среды на различных стадиях водоподготовки низкопотенциальных источников теплоты.

Необходимым условием при сравнении схем подогрева добавочной воды является равная или близкая эффективность обработки воды.

Значения удельной выработки электроэнергии на тепловом потреблении для некоторых схем приведены на рис. 2.

Результаты расчета энергетической эффективности рассмотренных решений показали, что типовая схема с применением пара производственного отбора на ВПУ является наименее экономичной в сравнении с предложенными вариантами.

Для тепловых электростанций с относительно небольшим расходом воды для подпитки паровых котлов 100-500 т/ч может быть рекомендовано использование в качестве греющей среды в вакуумном деаэраторе и в подогревателе исходной воды пара нижнего отопительного отбора. Применение этого варианта на ТЭЦ с расходом добавочной воды 100 т/ч дает годовую экономию условного топлива более 2500 тонн.

$V_{тф}$,

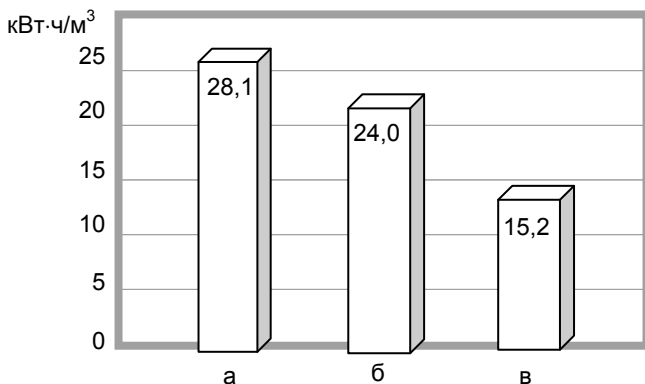


Рис. 2. Удельная выработка электроэнергии на тепловом потреблении: а) греющей средой в вакуумном деаэраторе ВД и подогревателе исходной воды ПИВ служит пар нижнего отопительного отбора; б) греющим агентом в ВД служит конденсат верхнего сетевого подогревателя, а в ПИВ – конденсат нижнего сетевого подогревателя; в) греющим агентом в ВД и ПИВ служит пар производственного отбора

Выводы:

1. Энергетической эффективности схем водоподготовки не уделяется достаточно внимания.
2. Разработана серия технических решений по подогреву воды на этапах водоподготовки, основным отличием которых является использование низкопотенциальных источников теплоты на ВПУ.
3. Применение новых схем подогрева добавочной воды на ВПУ со средним годовым расходом воды 100 т/ч позволяет сэкономить более 2500 тонн условного топлива в год.

Список литературы:

1. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. Нормы и требования. Стандарт НП «ИНВЭЛ» СТО 70238424.27.100.013-2009.
2. Шарапов В.И., Макарова Е.В. Защита от коррозии питательной воды ТЭЦ. Ульяновск: УлГТУ. 2004. – 208 с.

Основные сравнительные характеристики и показатели электрохимического способа водоподготовки

*Казимиров Е.К., ООО «Азов»; Казимиров О.Е., ОАО «Дизель»;
Кочев А.Г., ТГС ННГАСУ; Лучинкина А.Е., ННГАСУ*

Способы водоподготовки для энергетических объектов с целью достижения нормативного показателя накипеобразования можно подразделить на два основных вида:

- химические – с использованием реагентов
- нехимические – без использования реагентов

Химические способы, например ионообменный и комплексонатный, имеют исторически более длительный период использования и совершенствования. Так, начиная с 40-х годов прошлого столетия, комплексонатный способ прошел стадии от использования неорганических фосфатов до применения органических фосфатов, а затем фосфатов бинарного действия, содержащих фосфаты и цинк. В настоящее время имеются коммерческие предложения об использовании более 200 наименований антинакипинов, выпускаемых промышленностью.

Не вдаваясь в детальный анализ показателей химических способов водоподготовки, отметим два основных фактора:

- экологический
- эксплуатационный

Наличие экологической проблемы при использовании традиционных ионообменных способов водоподготовки общепризнанно. Показательной, например, является статья Я. Щелокова, в которой, обсуждая использование традиционного способа Na-катионирования в Свердловской области, отмечается что по данным «Свердловскэнерго» на обработку подпиточной воды ежегодно расходовалось свыше 1000 т серной кислоты, 3000 т поваренной соли, 100 т катионита, а в водоемы сбрасывалось 900000 м³ солевых растворов.

Мнения об экологичности комплексонатных способов полярны. На Наш взгляд, при использовании комплексонатного способа загрязнение окружающей среды минимизировано только для энергетических объектов с малым объемом подпиточной воды, а следовательно, и стоков. Именно для таких объектов использование комплексонатного способа зачастую оправдано.

Для объектов с большим объемом подпиточной воды, а это в первую очередь системы горячего водоснабжения и оборотного водопользования, вопросы фактического загрязнения окружающей среды крайне актуальны. При рассмотрении экологичности объекта недостаточно соблюдение

требования о том, чтобы концентрация комплексона в сетевой воде соответствовала норме ПДК (предельно-допустимой концентрации). Необходима общая оценка сброса токсичных ингредиентов и их влияние на загрязнение поверхностных водоемов.

Если принять дозу реагента 5 мг/л (0,005 кг/м³), а количество подпитки единичного объекта ГВС – 10 м³/ч, то количество реагента в стоке из системы ГВС составит:

$$0,005 * 10 * 24 * 30 * 12 = 4320 \text{ кг/год}$$

Важно отметить, что большинство поверхностных водоемов РФ уже имеют превышения ПДК по органическим компонентам, фосфору и цинку, содержащихся в комплексонатном реагенте (таблица 1).

Таблица 1 Среднегодовые показатели загрязненности водного бассейна (Нижний Новгород)

№ п/п	Объект	Контролируемый показатель в ПДК, max/ср.			
		БПК ₅	ХПК _O	Цинк	Фосфаты
1	р. Волга	3 / 1,1	3 / 2	1,7 / 1,1	1-3
2	р. Ока	2 / 1,3	3 / 2	/ 1,2	1-3

В разработанной на уровне Правительства РФ «Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 года» признано, что «Большинство водохозяйственных участков Российской Федерации характеризуются высокой степенью загрязнения водных объектов и низким качеством воды. Наиболее напряженная обстановка сложилась в бассейнах рек Волги, Оби, Енисея, Амура, Северной Двины и Печоры, загрязнены так же поверхностные воды бассейнов рек Дона, Кубани, Терека и бассейна Балтийского моря».

Эксплуатационный фактор связан с необходимостью единичного подбора комплексонного реагента применительно к конкретному энергообъекту и поддержания концентрационного его параметра в сетевой воде путем дозирования реагента на базе данных регламентированного аналитического контроля. Особая сложность в реализации аналитического контроля возникает на региональных, децентрализованных энергообъектах.

Параллельно с промышленным использованием и совершенствованием химических способов водоподготовки был накоплен

опыт по разработке и использованию нехимических способов и аппаратов, предотвращающих накипеобразование на энергетических объектах.

В настоящее время подавляющее большинство нехимических способов и аппаратов водоподготовки имеют коммерческие названия («Water King», «Термит», «Конвекторы воды – KB», «Anti Ca⁺⁺», «Максимир», «Аквадер», «Hidro Flow», «Biostat-Combi» и др.), из которых сложно понять какой именно физический процесс лежит в основе данного устройства.

Особенно важным является их сравнительный анализ по спектру действия, наличию процесса релаксации, капитальным и эксплуатационным затратам с учетом основного и вспомогательного оборудования и, особенно, эффективности работы.

Все нехимические способы водоподготовки объединяет, помимо отсутствия вводимых реагентов, создание активных центров кристаллизации накипеобразующих солей в объеме сетевой воды. Принимая данный фактор общности, полезно рассмотреть целый ряд практических вопросов:

1. Каков механизм образования центров кристаллизации, их природа и роль?
2. Каково количество центров кристаллизации и их дееспособность во времени?
3. Какова скорость агрегирования частиц, выпадающих в сетевой воде, и их размеры?
4. Где улавливаются агрегированные частицы накипеобразующих солей?
5. Возможно ли проведение усредненного материального баланса выделившихся и уловленных частиц на установке водоподготовки?

Рассмотрим данные вопросы в сравнительном варианте на примере электрохимического способа водоподготовки (аппараты типа АЭ-А).

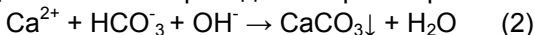
Основной частью электрохимического аппарата (рис.1) является электродная кассета.

При оптимальной плотности тока в прикатодной зоне за счет электрохимической реакции:



образуется щелочная среда со значением pH = 11-12.

В данной щелочной среде растворенные в воде бикарбонаты кальция и магния переходят в нерастворимые карбонаты за счет реакции:



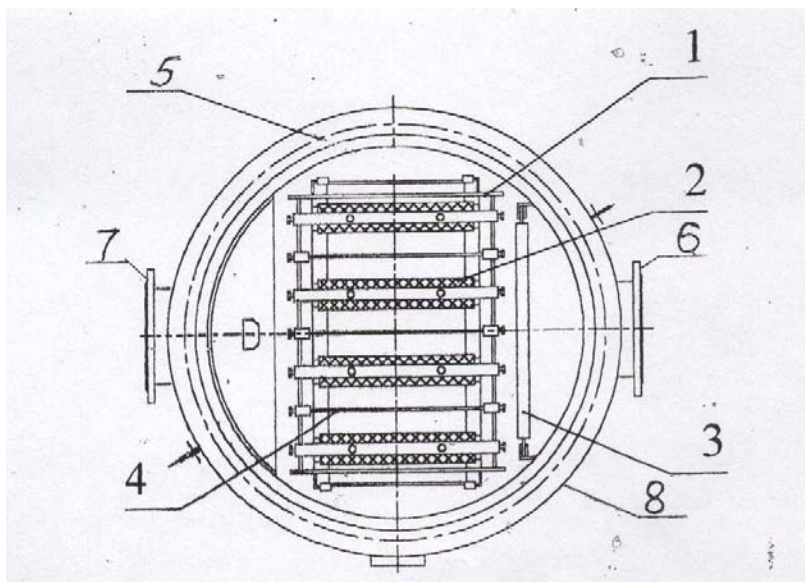


Рисунок 1 Основные элементы аппарата закрытого типа

1. Электродная кассета; 2. Графитированный анод; 3. Ограничитель потока; 4. Стальной катод; 5. Корпус аппарата; 6. Фланец входа; 7. Фланец выхода; 8. Фланец крышки

На данной стадии образуются миллиарды мономолекул и наночастиц карбоната кальция, которых с избытком хватает для дальнейшего иницирования агрегативного связывания солей накипи, выделяющихся в сетевой воде теплоагрегатов в процессе ее нагрева и транспортировки до и после потребителя. Таким образом, обеспечивается безнакипный режим теплопередающих поверхностей как самих теплоагрегатов (котел, теплообменник), так и теплоотрасс.

Магнитные, электромагнитные, ультразвуковые, акустические устройства создают в сетевой воде структурно-энергетические центры кристаллизации, которым свойственен элемент затухания (релаксации) во времени и расстоянии от точки воздействия, а так же при наличии узлов разрыва струи или функционирования мощных сетевых насосов. По данным различных авторов, зона действия выше приведенных неэлектрохимических способов обработки составляет от десятка до нескольких сотен метров от точки приложения.

При использовании магнитного, электромагнитного, акустического воздействия нет однозначной трактовки механизма образования центров кристаллизации. Наиболее часто авторы, использующие данные виды воздействия, постулируют образование энергетически активных центров, в

которых образуется карбонат кальция в форме арагонита, имеющего слабую адгезию к теплопередающим поверхностям и малую когезию между кристаллами. Однако, если не удалять их из теплосети, то арагонитная форма карбоната кальция с течением времени переходит в более стабильную модификацию – кальцитную, а это чревато вторичным накипеобразованием на теплопередающих поверхностях.

По нашим данным, переход от одной модификации в другую в реальном цикле теплоагрегат-потребитель-теплоагрегат может протекать в течение 8-16 часов.

Имеется большой объем исследовательских данных о статике и динамике образования и роста кристаллов карбоната кальция без использования «затравки» (генерированных центров кристаллизации). Так, исследование кинетики образования полиморфных агрегатов карбоната кальция в пересыщенных растворах позволило установить:

- время зародышеобразования ≈ 40 минут
- максимальные размеры кристаллов осадка (кальцита) – $136 \cdot 10^{-7}$ мкм
- время роста агрегатов – 40-240 минут

Опытные данные, полученные на модельной электрохимической установке выявили значительное ускорение времени зародышеобразования и времени роста агрегатов за счет коагуляционного влияния электрических полей.

Процессы образования центров кристаллизации начинаются практически сразу после включения тока. Этот фактор позволяет избежать необходимости предварительной обработки сетевой воды после сезонной или аварийной (с утечкой) остановки теплоагрегатов.

К указанному выше следует добавить еще три наиболее существенных отличия электрохимического способа от аналогов.

Первый связан с вопросом о том, что делать с выделившимися в центрах кристаллизации взвешенными частицами накипи. При использовании магнитных, электромагнитных, акустических аппаратов для их удаления нужна или дополнительная продувка (сброс и дополнительная подпитка) или соответствующие фильтры. На практике в большинстве случаев не используется ни то, ни другое, а выделенные накипеобразующие соли высаживаются на различных участках теплосети или вызывают «вторичное» загрязнение теплопередающих поверхностей. Примечательно, что в коммерческих предложениях обычно указывается стоимость только аппарата.

Нами исследован дисперсный состав отложений накипи с использованием электронного микроскопа Jeol JSM-6490 с энергодисперсным рентгеновским микроанализатором JNCA 350 (рис.2).

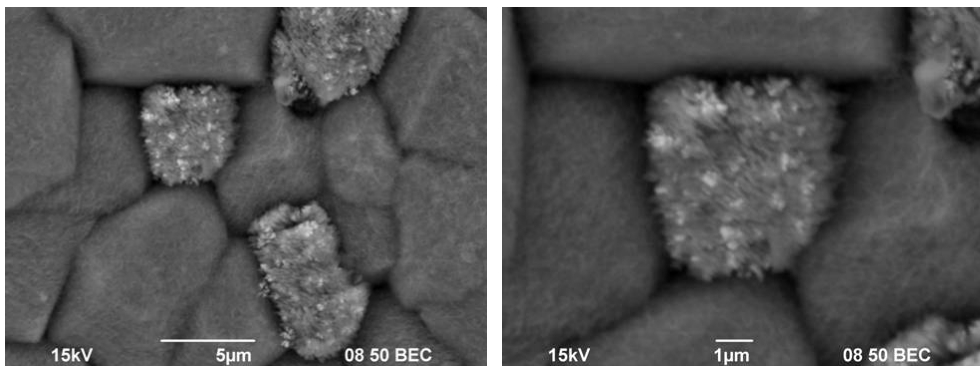


Рисунок 2. Электронное изображение отложений накипи

Согласно полученным данным, кристаллы карбоната кальция, выступающие в роли зародыша агломерата (активный центр), имеют размер менее 0,1 мкм, а сами агломераты

5-40 мкм. Наглядный спектр дисперсных частиц и требуемые фильтры для их удержания дан в работе WERNER STIMM (рис.3).

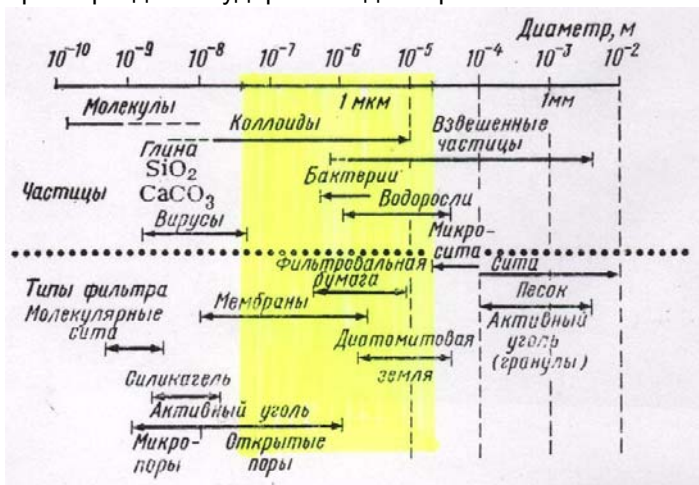


Рисунок 3. Спектр размеров частиц и пор фильтров

С учетом дисперсности для улова неагрегированных частиц (зародыши активного центра) необходимы такие типы фильтра, как мембраны, активированный микропористый уголь, а для улавливания агломератов дополнительно можно использовать мелкозернистый диатомитовый порошок. При реализации стадии фильтрации в

непрерывном процессе возникают вопросы потери давления, регенерации и утилизации материалов фильтра.

Все данные вопросы отпадают при использовании электрохимического способа. Электрохимический аппарат подключается в тепловой сети до сетевого насоса и подпитки в байпасном варианте (рис.4, рис.5).

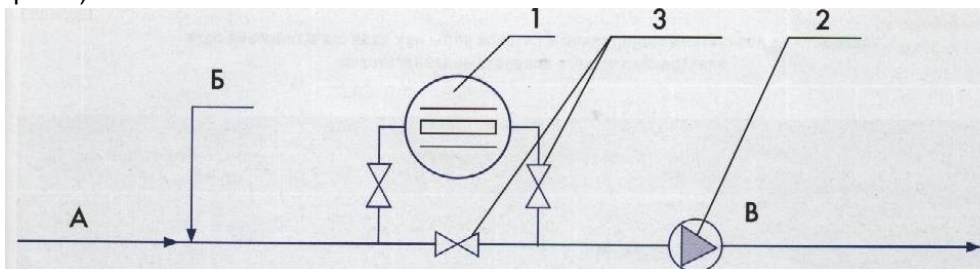


Рисунок 4. Принципиальная схема обвязки аппарата

1. Аппарат типа АЭ-А; 2. Блок сетевых насосов; 3. Вентили в обвязке аппарата; А – теплотрасса сетевой воды от потребителя (обработка); Б – трубопровод подачи необработанной воды (городской или локальный водозабор); В – теплотрасса подачи сетевой воды в теплоагрегат (котел, теплообменник) и далее потребителю



Рисунок 5. Аппараты АЭ-А-200, работающие в котельной № 12 «Тепловые сети г. Балашихи», Московская область

Вся сетевая вода после теплоагрегатов и потребителя проходит через аппарат, в котором при определенной плотности тока накипеобразующие соли дисперсностью 5-40 мкм количественно улавливаются на катодной пластине аппарата. На рис.6 показана

электродная кассета с уловленными солями жесткости в аппарате типа АЭ-А-120.



Рисунок 6. Кассета аппарата АЭ-А-120 с уловленными солями накипи из системы ГВС, котельная «Тепловые сети» г. Красноуфмск, Свердловская область



Рисунок 7. Чистка электродных кассет от уловленных солей накипи

Чистка электродных кассет при помощи элементарного скребка от уловленных солей жесткости осуществляется в зависимости от карбонатной жесткости сетевой воды и температурного графика через 2-4 месяца эксплуатации. Продолжительность чистки составляет 4-5 часов (2 работника) (рис.7). При этом вследствие байпасного подключения к сети остановка теплоагрегатов не производится.

Второе существенное отличие электрохимического способа от аналогов заключается в том, что в аппарате улавливаются не только накипеобразующие соли кальция и магния, а так же суспензии солей трехвалентного железа, силикатсодержащие частицы, биочастицы и др. таким образом, аппарат выполняет функции и грязевика. Данный вывод подтверждается опытом работы и анализом состава уловленной взвеси в аппарате на нескольких сотен энергообъектах.

Третий отличительный фактор заключается в том, что при использовании электрохимического способа эффективность работы можно подтвердить материальным балансом. Рассмотрим на простом примере: карбонатная жесткость подпиточной воды из городского водопровода ($J_{исх}$) 5 г*экв/м^3 , жесткость сетевой воды (J_c) 3 г*экв/м^3 , величина подпитки $10 \text{ м}^3/\text{ч}$, тогда количество выделяющейся накипи (G) за три месяца составит:

$$G = (5 - 3) * 10 * 24 * 30 * 3 = 43200 \text{ г} = 43,2 \text{ кг}$$

Если при чистке аппарата выгружено 43,2 кг солей (в пересчете на Са), то схождение реального завеса и расчетного составляет 100%. По

опыту, схождение реальных и расчетных данных (без учета солей железа, силикатов и др.) составляет не менее 80%.

Для аналогов критерием оценки эффективности обработки является только чистота теплопередающей поверхности, а чистота теплотрасс, коммуникаций потребителя не учитывается. Легко прогнозируется вариант, когда при чистой теплопередающей поверхности зарастает накипью какой-либо участок теплотрассы или, например, полотенцесушитель у потребителя.

Если вернуться к вопросу схождения реальных и расчетных данных, то, как показывает опыт установки электрохимических аппаратов в действующих котельных, в первый год эксплуатации расчетные показатели меньше реальных, что связано с вымыванием старых отложений как в теплоагрегатах, так и теплотрассе. Факт очистки теплосистем от старой накипи зафиксирован актами на действующих объектах.

При большом многообразии коммерческих предложений по аппаратам нехимического действия особенно важным критерием является их сравнительный анализ. Учитывая это в Германии разработана и действует стандартная методика сравнительной оценки. Согласно данной методике тестируются как минимум два аппарата водоподготовки, установленных в сети контрольного энергетического объекта. Результаты работы сравниваются с показателями работы того же объекта без использования водоподготовки. Эффективность работы оценивается по значению параметра F , который определяется по формуле:

$$F = (M_{\text{необр.}} - M_{\text{обр.}}) / M_{\text{необр.}}, \text{ где}$$

$M_{\text{необр.}}$ – средняя масса ионов кальция и магния, осевшая на теплопередающих поверхностях энергообъекта, работающего без установки водоподготовки;

$M_{\text{обр.}}$ – средняя масса ионов кальция и магния, осевшая на теплопередающих поверхностях энергообъекта с обработкой воды конкретным способом (аппаратом).

Способ (аппарат) рекомендуется к применению при условии, что $F > 0,8$.

Согласно данным, полученным в Германии для нескольких десятков протестированных аппаратов, этому критерию соответствуют только единицы. Примечательно, что данное условие намного превысили электрохимические аппараты.

Электрохимические аппараты в Германии начали выпускать несколько лет назад, в то время как ООО «Азов» имеет опыт их разработки и внедрения более 15 лет. За указанный период электрохимические аппараты типа АЭ-А установлены более чем на 700 энергетических объектах.

Вероятно, важно остановиться и на вопросе энергозатрат при работе электрохимического аппарата, т.к. оппоненты или говорят вообще о больших расходах электроэнергии, или приводят нереальные цифры, например 0,2-0,5 кВт/ч на 1 м³ воды, при этом, не указывая какой воды (подпиточной или сетевой) и за какую единицу времени.

Приводим производственные данные:

Аппарат АЭ-А-350 производительностью 350 м³/ч по сетевой воде (сетевой насос 350 м³/ч – примерно котлоагрегат на 4-7 Гкал) потребляет 1 кВт/ч электроэнергии. При подпитке 10 м³/ч имеем следующие расходные данные: 0,003 кВт/ч на 1 м³/ч сетевой воды и в пересчете на подпиточную воду – 0,1 кВт/ч.

Контроль за работой аппарата типа АЭ-А осуществляется по показателю расчетного тока, оптимальный интервал которого указывается в режимной карте при пуско-наладочных работах. Снятие показателя рабочего тока может осуществляться в постоянном режиме на пульте управления теплоагрегатами или визуальным аппаратчиком по амперметру блока питания, поставляемого в комплекте с аппаратом.

Для систем отопления и ГВС выпускается пять модификаций аппарата АЭ-А: 25,80,120,200,350. В монтажной практике используется, например, или один аппарат АЭ-А-350 (при мощности сетевых насосов 350 м³/ч) или блок аппаратов, например, три аппарата АЭ-А-350 (при мощности сетевых насосов 1000 м³/ч).

Использование электрохимических аппаратов ограничено и требует дополнительных условий:

- для обеспечения безнакипной работы жаротрубных котлов. При наличии жаротрубных котлов аппараты АЭ-А используются при условии организации двухконтурной схемы (котлоагрегат-теплообменник и теплообменник-потребитель) во втором контуре.

- при значениях рН подпиточной воды менее 7,2 и карбонатной жесткости при этом менее 2,0 мг*экв/л. В этих условиях аппарат АЭ-А используется совместно с аппаратом коррекции рН.

- при температурных режимах работы котлоагрегатов более 115⁰С (паровые котлы). Аппарат используется только во втором контуре: теплообменник-потребитель. При этом подпитка второго контура осуществляется необработанной водой из источника водоснабжения.

Положительный опыт работы электрохимических аппаратов изложен в ряде публикаций, из которых рекомендуем следующие статьи:

- Казимиров Е.К., Казимиров О.Е. Теоретические и практические аспекты использования электрохимического антинакипного способа водоподготовки. // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. № 4, 2008 – с. 48-54.

- Едаков А.И., Казимиров Е.К. Новейшие решения: водоподготовка на небольших котельных, работающих по температурному графику 95/70⁰С. // Новости теплоснабжения , № 5, 2008 – с. 49-51.

Совершенствование мембранных систем водоподготовки - исключение реагентов и стоков

Первов А.Г., Андрианов А.П., Юрчевский Е.Б., МГСУ

Метод обратного осмоса начинает эффективно использоваться для подготовки питательной воды котлов высокого давления ТЭЦ, паровых котлов котельных, подпитки теплосетей и др. целей. Как известно, основными проблемами, препятствующими широкому применению мембранных технологий обратного осмоса и нанофильтрации в питьевом водоснабжении и водоподготовке, являются необходимость применения дорогостоящих систем предочистки и наличие концентратов, которые необходимо утилизировать.

Обе проблемы взаимосвязаны: необходимость предочистки вызвана опасностью образования на мембранах отложений взвешенных веществ и малорастворимых в воде солей (карбоната кальция), а необходимость сброса больших расходов концентрата также определяется содержанием в нем солей кальция, которые при концентрировании выпадают в осадок.

Проблема загрязнения мембран в обратноосмотических аппаратах в большой степени определяется конструктивными особенностями мембранных каналов. Авторами разработаны новые конструкции мембранных аппаратов с «открытым каналом», конструкция которых исключает образование «застойных зон», вызывающих образование на мембранах осадков малорастворимых в воде солей (карбоната кальция). Применение «открытых каналов» также предотвращает накопление в каналах осадков взвешенных веществ, вызывающих увеличение гидравлического сопротивления в аппаратах [1, 2]. Применение таких аппаратов в схемах водоподготовки избавляет от необходимости применения систем предочистки для удаления из исходной воды коллоидных и взвешенных веществ и применения реагентов (ингибиторов кристаллообразования) для предотвращения образования на мембранах осадков карбоната кальция.

Целью настоящей работы было изучение возможности уменьшения расхода концентрата за счет его многократного концентрирования с помощью мембранных аппаратов. Применение мембранных аппаратов с «открытым каналом» дает возможность концентрировать природную воду, превышая пределы растворимости по сульфату и карбонату кальция [1, 2].

Основные принципы глубокого концентрирования воды, содержащей сульфат кальция, и снижения количества концентрата были рассмотрены в работах [3, 4]. В основе технологии лежит применение мембранных аппаратов с «открытым каналом», благодаря чему концентрат обратноосмотической установки оказывается «пересыщенным» по сульфату кальция. Пересыщенный раствор выдерживается в отстойнике-реакторе, в котором избыточный сульфат кальция выпадает в осадок и отстаивается. После отстаивания концентрат направляется опять в аппараты обратного осмоса, где происходит его дальнейшее концентрирование и удаление избыточного сульфата кальция в реакторе. Таким образом, количество концентрата может быть многократно уменьшено. Однако при этом остаются проблемы сброса и утилизации концентрированного раствора концентрата.

В работе [3] были описаны принципы утилизации концентрата, состоящие в «высаживании» части содержащегося в воде кальция на «контактной массе». Концентрат после удаления из него карбоната кальция смешивается с фильтратом обратноосмотической установки, при этом получается умягченная вода, которая может быть использована для подпитки теплосетей и др. технических целей. Получение умягченной воды при такой технологии не связано ни с применением реагентов и образованием регенерационных растворов, как в случае использования для умягчения технологии Na-катионирования, ни с образованием расходов концентратов, как в случае применения «классической» технологии обратного осмоса.

Основную сложность в «высаживании» карбоната кальция на контактной массе заключается в создании движущей силы процесса кристаллизации – пересыщения раствора. Образование карбоната кальция зависит от содержания в воде ионов кальция и карбонат-ионов. В свою очередь, концентрация в воде карбонат-ионов зависит от значения pH и состояния карбонатного равновесия. Поэтому изучение скоростей роста кристаллов карбоната кальция в пересыщенных растворах усложняется особенностями поведения в воде карбонатной системы. Как было показано в работах [4], внесение «затравочных» кристаллов в раствор, пересыщенный по карбонату кальция, не вызывает роста кристаллов. При образовании карбоната кальция уменьшается концентрация карбонат ионов, что вызывает сдвиг углекислотного равновесия, снижение значения pH и уменьшение значения пересыщения. В таблице 1. показаны значения концентраций ионов кальция и бикарбонат-ионов в концентрате обратноосмотической установки при контакте его со свежевыпавшим осадком карбоната кальция с течением времени. Как видно из данных таблицы, скорость выпадения осадка очень быстро падает, что сопровождается уменьшением индекса насыщения воды по карбонату кальция. Для того чтобы вызвать постоянную кристаллизацию карбоната кальция, необходимо постоянно поддерживать степень пересыщения

раствора. При изучении скоростей роста карбоната кальция поддержание постоянной степени пересыщения производилось путем постоянного дозирования в воду раствора NaOH.

Таблица 1

Параметры	Исходная вода	Концентрат (кратность концентрирования – 10)	Концентрат после контакта с кристаллами	Фильтрат	Смесь фильтрата и концентрата
Кальций, мг/л	4,6	38,6	10,4	0,32	1,3
Жесткость, мг-экв/л	6,7	57,8	33,4	0,71	4,1
Щелочность, мг-экв/л	6,1	47,6	28,1	1,4	4,1
Хлориды, мг/л	37,9	331	326	16,4	49,1
pH	6,8	8,0	7,9	6,1	6,7

При работе обратноосмотической установки происходит постоянное увеличение в концентрате установки концентраций ионов кальция и карбонат-ионов, поэтому осаждение карбоната кальция на затравочных кристаллах следует проводить в режиме постоянного концентрирования исходной воды на установке обратного осмоса.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

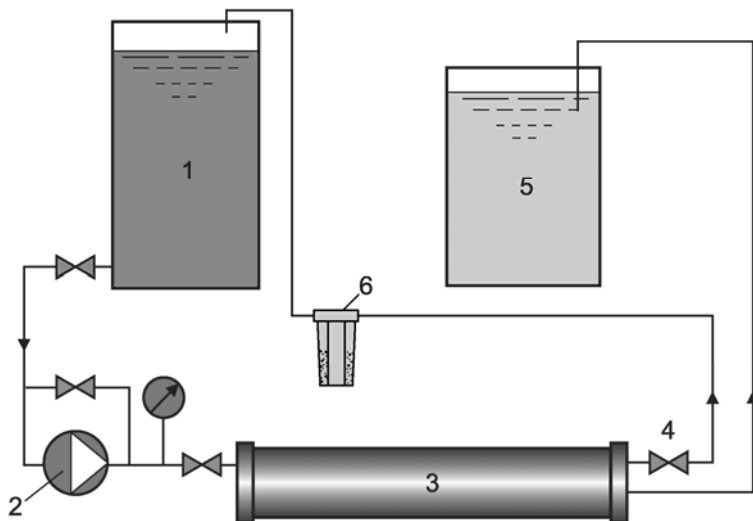


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки: 1 – бак исходной воды; 2 – насос; 3 – мембранный аппарат; 4 – регулирующий вентиль; 5 – бак фильтрата; 6 – реактор с контактной массой

Исходная вода помещается в бак исходной воды 1 емкостью 60 л. Из бака исходной воды вода насосом 2 подается в обратноосмотический аппарат 3. В аппарате 3 вода разделяется на фильтрат и концентрат. Фильтрат постоянно отводится из установки, а концентрат возвращается обратно в бак 1. Для осаждения карбоната кальция используется реактор 6, в котором находится свежевывапавший осадок карбоната кальция. Концентрат подается в нижнюю часть реактора, в которой находится осадок, проходит через реактор и переливается обратно в бак 1. Расход концентрата, проходящего через реактор, может регулироваться с помощью вентиля на байпасной линии. Свежевывапавший осадок карбоната кальция готовится путем концентрирования исходной воды в баке 1 (в 5-6 раз по объему), добавлением в воду раствора щелочи NaOH в количестве, эквивалентном кальциевой жесткости с последующим осаждением карбоната кальция и выделением осадка.

На рис. 2 показан график зависимости значений концентраций ионов кальция и бикарбонат-ионов в циркулирующей воде от кратности объемного концентрирования (отношения объема исходной воды к объему концентрата).

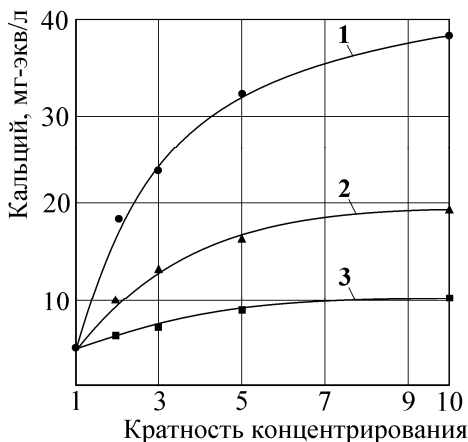


Рисунок 2. Зависимость концентрации кальция от кратности объемного концентрирования исходной воды в мембранной установке при пропуске концентрата через слой «затравки»: 1 – концентрат на выходе из мембранного аппарата; 2,3 – концентрат на выходе из реактора: 2 – масса «затравки» 25 г; 3 – масса «затравки» 50 г

Увеличение массы осадка повышает интенсивность осадкообразования. Для сравнения на рис. 2 приведена кривая, показывающая изменение содержания ионов кальция и бикарбонат-ионов в

циркулирующей воде без использования «затравочных кристаллов» вследствие возможного образования осадка в «застойных» зонах аппарата. В процессе экспериментов осадок в реакторе находится во взвешенном состоянии и выносится из реактора, находясь в циркулирующем объеме раствора. Представляется целесообразным вместо реактора использовать фильтрующий патрон, заполненный осадком. В патрон помещается свежесформованный осадок. Концентрат поступает в нижнюю часть патрона. В верхней части патрона находится 5-микронный фильтр, задерживающий осадок. Патрон помещается в напорный корпус. При концентрировании воды происходит постоянное осаждение карбоната кальция на затравочных кристаллах, при этом происходит постоянное увеличение массы осадка.

В процессе работы экспериментальной установки в циркуляционном режиме при сбросе фильтрата происходит постоянное уменьшение объема воды в баке 1, т.е. раствор постоянно концентрируется, и концентрации ионов кальция, магния, бикарбонат-ионов, хлорид-ионов и др. постоянно увеличиваются. При этом постоянно увеличивается степень пересыщения раствора по карбонату кальция, что является «движущей силой» процесса кристаллизации. В процессе концентрирования исходная вода постоянно контактирует с осадком, благодаря чему наблюдается постоянный рост кристаллов карбоната кальция в осадке.

Скорость осаждения карбоната кальция зависит также от скорости прохождения циркулирующего раствора концентрата через осадок (времени контакта раствора с осадком) и от массы внесенных в раствор «зародышевых» кристаллов и времени контакта, точнее, скорости увеличения степени пересыщения раствора при его концентрировании в обратноосмотическом аппарате.

Описание кинетики роста кристаллических осадков содержится в целом ряде работ [5, 6]. Процессу роста осадка всегда предшествует стадия зародышеобразования, которая состоит в образовании определенного числа зародышей кристаллов в течение определенного индукционного периода. Эти зародыши являются «центрами кристаллизации» – местами дальнейшего роста кристаллов. Количество образующихся зародышей в единице объема раствора – скорость гомогенной кристаллизации – зависит от степени пересыщения раствора. В нашем случае количество образующихся «затравочных» кристаллов зависит от дозы раствора NaOH, добавляемого в концентрат для осаждения карбоната кальция. В свою очередь, скорость гетерогенной кристаллизации – роста кристаллов – определяется величиной пересыщения раствора.

Полученные результаты показывают, что, используя небольшое количество «затравочных» кристаллов, можно добиться осаждения карбоната кальция из концентрата без применения реагентов в количествах, в 15-20 раз превышающих массу затравки. Как видно из рис. 2, кальциевая жесткость исходной воды при ее концентрировании (снижении объема в 10 раз) увеличивается с 4,6 до 11,6 мг-экв/л. Если после проведения процесса осаждения кальция на затравке смешать объемы фильтрата и концентрата, получим воду со значением жесткости на уровне 1,2 мг-экв/л, щелочности на уровне 2,8 мг-экв/л и величиной соледержания на 200 мг/л ниже, чем у исходной воды. Таким образом, используя установку обратного осмоса и технологию осаждения карбоната кальция на затравке, можно из исходной артезианской воды получить воду с уменьшенным значением общей жесткости, при этом не использовать реагенты (как в случае реагентного умягчения) и не иметь солевые стоки (как в случае применения Na-катионирования). Схема бессточной технологии получения умягченной воды с применением установок обратного осмоса показана на рис. 3.

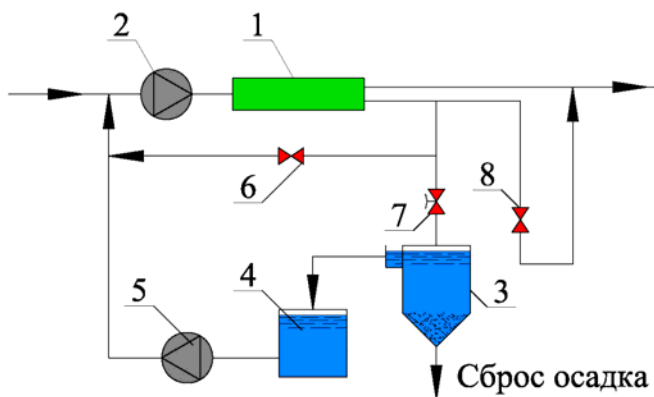


Рисунок 3. Технологическая схема подготовки умягченной воды с применением метода обратного осмоса: 1 – мембранный аппарат; 2 – насос высокого давления; 3 – отстойник для сбора промывной воды; 4 – бак сбора воды; 5 – насос; 6 – вентиль; 7 – магнитный клапан; 8 – вентиль регулировки давления

Отличительной чертой новой предлагаемой технологии является использование мембранного переноса как «движущей силы» процесса осаждения карбоната кальция. Похожий процесс происходит в застойных зонах обратноосмотических аппаратов, где исходная вода концентрируется в десятки раз, и возникающие при этом высокие значения пересыщения

раствора по карбонату кальция вызывают «спонтанное» гомогенное зародышеобразование и дальнейший рост кристаллов. Щелочной раствор NaOH, таким образом, в новой технологии используется не для создания условий для выпадения карбоната кальция из воды (как при реагентном умягчении, когда доза щелочи эквивалентна удаляемой жесткости), а для «инициирования» гомогенного зародышеобразования. Высокие значения пересыщений, таким образом, достигаются при постоянном концентрировании исходной воды. Количество извести или едкого натра, используемого для работы описываемой технологической схемы, в 20-30 раз меньше стехиометрического количества, требуемого для удаления жесткости реагентными методами.

Наибольший интерес представляет использование разработанной технологии для «комплексной» обработки воды, например, для водоподготовки паровых котельных предприятий и районных тепловых станций (РТС). В работе [7] рассматривались вопросы экономической и экологической эффективности от применения технологий обратного осмоса для подготовки питательной воды паровых котлов и нанофильтрации для подготовки воды теплосетей вместо традиционно применяемых для этого технологий ионного обмена (рис. 4-7).

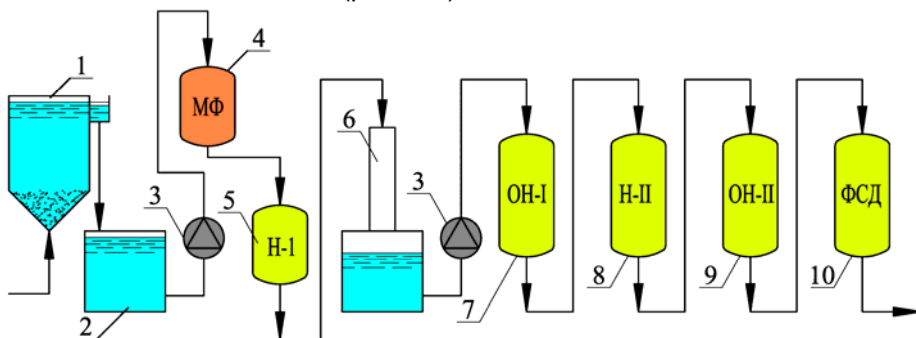


Рисунок 4. Традиционная трехступенчатая схема обессоливания воды для котлов высокого давления ТЭЦ:

1 – осветлитель; 2 – бак осветленной воды; 3 – насос; 4 – механический фильтр; 5 – Н-катионитовый фильтр I ступени; 6 – дегазатор; 7 – ОН-анионитовый фильтр I ступени; 8 – катионитовый фильтр II ступени; 9 – ОН-анионитовый фильтр II ступени; 10 – фильтр смешанного действия

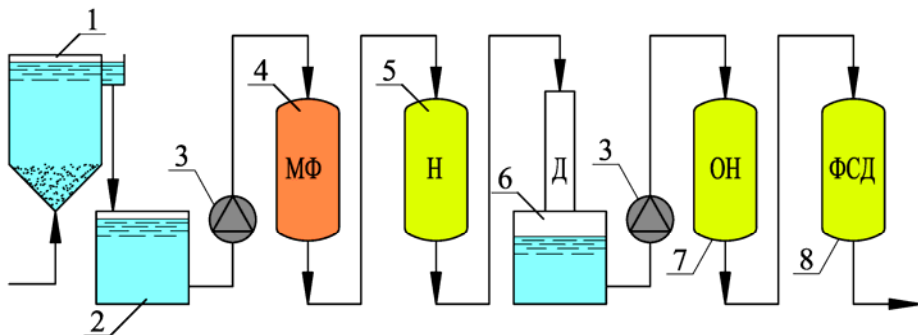


Рисунок 5. Схема глубокого обессоливания для подготовки питательной воды котлов высокого давления с применением технологии противоточной регенерации:

1 – осветлитель; 2 – бак осветленной воды; 3 – насос; 4 – механический фильтр; 5 – Н-катионитовый фильтр; 6 – дегазатор; 7 – ОН-анионитовый фильтр; 8 – фильтр смешанного действия

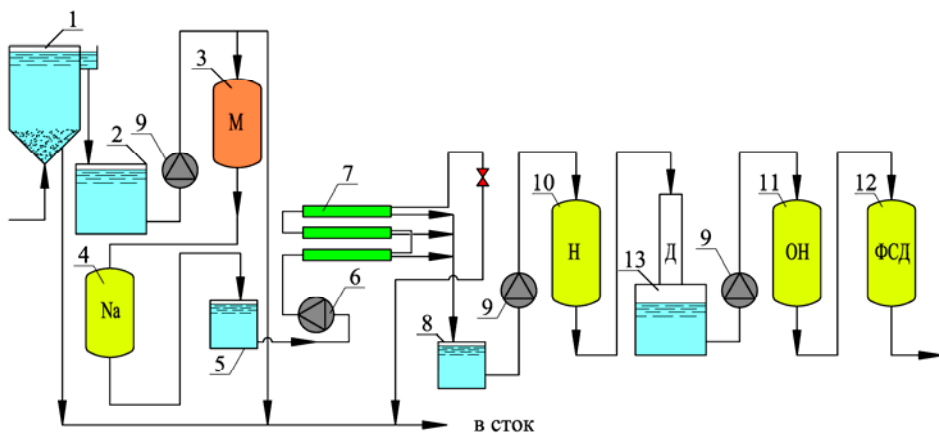


Рисунок 6. Технологическая схема подготовки питательной воды котлов высокого давления с применением обратного осмоса:

1 – осветлитель; 2, 5 – промежуточный бак; 3 – механический фильтр; 4 – Na-катионитовый фильтр; 6 – насос высокого давления; 7 – мембранная установка; 9 – насосы; 10 – Н-катионитовый фильтр; 11 – ОН-анионитовый фильтр; 12 – фильтр смешанного действия; 13 – дегазатор

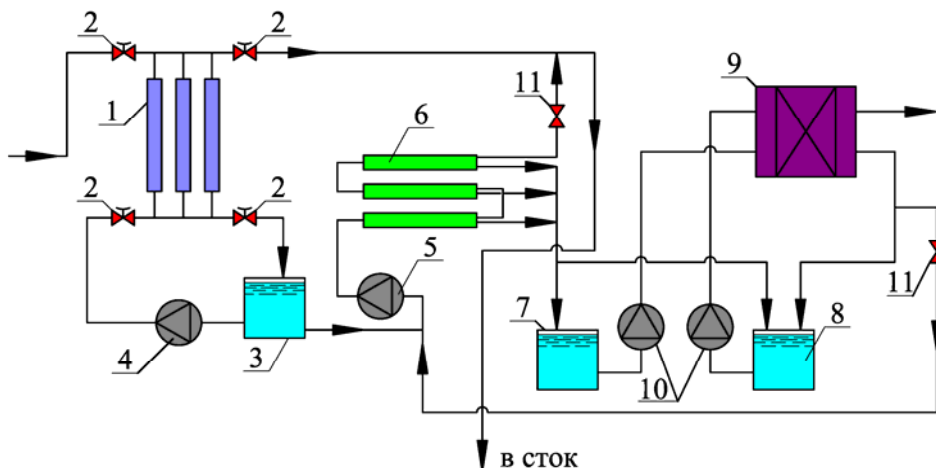


Рисунок 7. Технологическая схема подготовки обессоленной воды с применением мембранных технологий: ультрафильтрации для предочистки, обратного осмоса для обессоливания, электродеионизации для глубокого обессоливания:

1 – ультрафильтрационная установка; 2 – магнитные клапаны промывки; 3 – бак осветленной воды; 4 – насос обратной промывки; 5 – насос высокого давления; 6 – мембранная установка обратного осмоса; 7 – бак сбора фильтрата; 8 – бак рециркуляции концентрата; 9 – аппарат электродеионизации; 10 – циркуляционные насосы; 11 – регулирующие вентили

Источники экономического и экологического эффекта заключаются в отсутствии концентрированных солевых стоков, которые не могут быть сброшены в городскую канализацию. В случае применения мембранных методов обратного осмоса и нанофильтрации для водоподготовки, солесодержание концентрата не превышает значения 1000 мг/л, что допускает сброс его в городскую канализацию. Тем не менее, при использовании мембранных систем для подготовки воды теплосетей расходы концентрата могут иметь высокие значения.

Использование разработанной технологии осаждения карбоната кальция на затравке позволяет разработать комплексную систему подготовки воды для паровых котлов и теплосети. Схема технологии показана на рис. 8. В отличие от технологии получения умягченной воды (рис. 3), часть фильтрата установки обратного осмоса используется для подготовки глубоко обессоленной воды для питания паровых котлов (рис. 6).

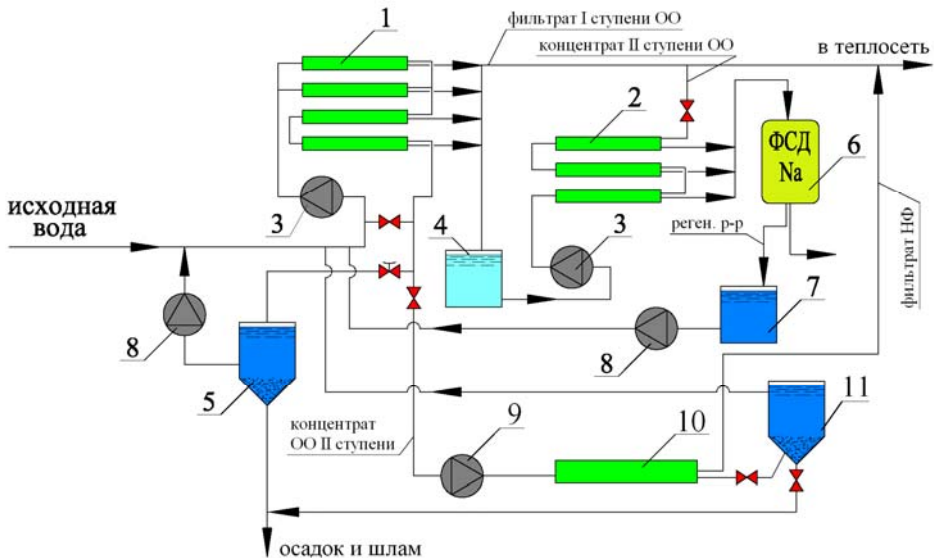


Рисунок 8. Предлагаемая схема обессоливания поверхностной воды для подготовки питательной воды ТЭЦ без предочистки с использованием мембранных аппаратов с «открытым каналом»:

1 – мембранные аппараты с «открытым каналом»; **2** – мембранные элементы второй ступени; **3** – насосы высокого давления; **4** – бак сбора фильтрата первой ступени; **5** – бак сбора промывных вод; **6** – фильтр смешанного действия; **7** – бак сбора регенерационного раствора; **8** – насосы; **9** – насос установки нанофильтрации; **10** – аппараты нанофильтрации; **11** – реактор осаждения карбоната кальция

Выводы:

1. Разработана технология утилизации концентрата, состоящая в осаждении избыточных солей жесткости, содержащейся в концентрате, на «затравке» и дальнейшем смешении с фильтратом. При этом получается вода, имеющая меньшее солесодержание и жесткость на величину, эквивалентную количеству выпавшего на «затравке» карбоната кальция.
2. Отличительной чертой новой технологии от традиционных технологий умягчения методами известкования и Na-катионирования, а также «классической» технологии обратного осмоса, является отсутствие дорогостоящих реагентов и стоков, создающих экологические проблемы.

3. При использовании разработанной технологии для водоподготовки, мембранная система позволяет из водопроводной или подземной воды получить глубоко умягченную (обессоленную) воду для котлов и частично умягченную воду для подпитки теплосетей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-00773-а)

Литература:

1. Первов А.Г., Андрианов А.П., Юрчевский Е.Б. Совершенствование конструкций мембранных аппаратов. // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №7, с. 62-68.
2. Юрчевский Е.Б., Первов А.Г., Андрианов А.П., Пичугина М.А. Исследование технологических характеристик мембранных элементов с открытыми напорными каналами. // Теплоэнергетика. 2009. №11, с. 46-52.
3. Первов А.Г., Андрианов А.П., Горбунова Т.П. Разработка мембранных технологий с уменьшенным расходом воды на собственные нужды // Водоснабжение и сан. техника. 2010. №6, стр. 13-21.
4. Первов А.Г., Андрианов А.П., Спицов Д.В., Юрчевский Е.Б. Совершенствование конструкций мембранных аппаратов – ключ к созданию безреагентных технологий с выходом фильтрата до 99 % // Критические технологии. Мембраны. 2010. №3 (47), стр. 3-14.
5. Motohiro Okazaki and Shoji Kimura. Scale formation on reverse osmosis membranes // Desalination, 21 (1977), 235-240/
6. George H. Nancoilas. The growth of crystals in solution // Advanced in Colloid Interface Science, 10 (1979), 215-252.
7. Первов А.Г., Бондаренко В.И., Балаев И.С. Обратный осмос и ионный обмен: какая технология победит в водоподготовке XXI века? // Экология производства. 2006. № 1 (2).

Опыт НПК «Медиана-Фильтр» по применению ИМТ и их комбинаций с ионным обменом для водоподготовки

Громов С.Л., Пантелеев А.А., ЗАО НПК «Медиана-Фильтр»

Для рыночной экономики характерна острая конкуренция между товаропроизводителями. Одним из решающих факторов, позволяющих производителям товаров и услуг выживать в конкурентной среде, является снижение себестоимости продукции, которая определяется издержками производства. Поэтому стремление к снижению издержек производства стало преобладающим фактором, влияющим на выбор направления развития промышленности на современном этапе. Сокращение

эксплуатационных расходов служит основным средством для достижения поставленной цели.

Вода - это наиболее распространенный природный ресурс и универсальный технологический компонент, но ее промышленное использование сопряжено со значительными эксплуатационными затратами. Во-первых, потому, что велики объемы индустриального потребления, а, во-вторых, из-за невозможности ее применения в подавляющем большинстве случаев для технологических нужд в необработанном виде.

Затраты на водоподготовку – это существенная часть эксплуатационных расходов предприятий микроэлектроники, энергетики, химического и нефтеперерабатывающего комплексов, фармацевтики, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности. Если исключить из рассмотрения вопросы, связанные с использованием воды в контурах охлаждения, то для промышленных целей в подавляющем большинстве случаев применяют умягченную и/или обессоленную (деминерализованную) воду.

Требуемая степень умягчения или деминерализации зависит от конкретной области применения и характеристик оборудования, потребляющего воду в виде рабочего тела.

До последнего времени для целей промышленного водоснабжения в России в качестве источников традиционно рассматривались (и чаще всего использовались) естественные пресноводные водоемы – реки и озера.

В типовых отечественных технологических решениях при обработке воды из поверхностных источников, приведенных на Рис. 1-3, используются осветлители, работающие в режиме известкования с коагуляцией или чистой коагуляции и механические фильтры с однослойными или многослойными загрузками (на стадии подготовки) в сочетании со схемами многоступенчатого ионного обмена с прямоточной регенерацией ионитов (на стадии основной обработки).

Указанные выше технологические схемы характеризуются огромным количеством единиц основного и вспомогательного оборудования, занимающего значительные производственные площади, существенными затратами реагентов и потреблением воды на собственные нужды, большими объемами образующихся высокоминерализованных стоков и, соответственно, высокими эксплуатационными затратами: себестоимость обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более 2 мкСм/см находится в интервале 30-70 руб/м³.

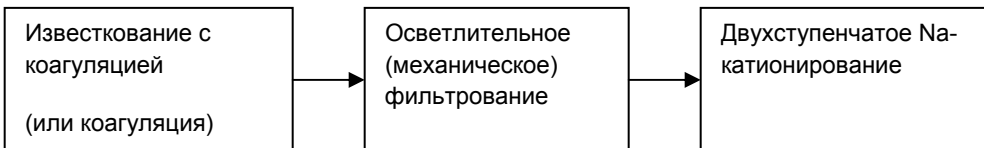


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема традиционного производства умягченной воды с остаточной жесткостью не более 5 мг-экв/дм³

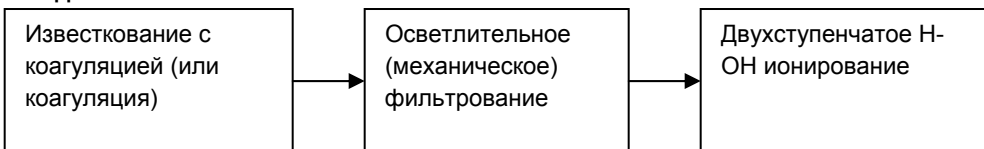


Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема традиционного производства обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более 2 мкСм/см

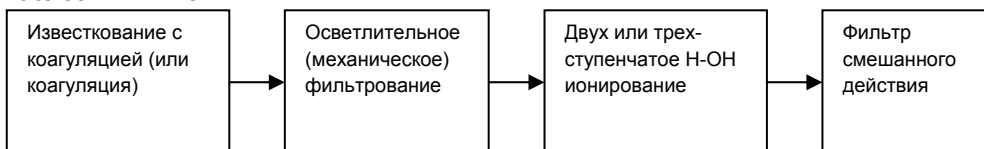


Рисунок 3. Принципиальная технологическая схема традиционного производства обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более 0,1 мкСм/см.

Первый этап модернизации водоподготовительных установок с целью снижения эксплуатационных расходов, начавшийся с середины 90-х годов прошлого века, базировался на внедрении технологий противоточной регенерации ионитов (прежде всего тех, в которых используются принципы работы в зажатом слое: ШВЕБЕБЕТТ и АПКОРЕ),

В указанном случае принципиальная технологическая схема производства обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более 2 мкСм/см при использовании, например, технологии АПКОРЕ принимает вид, показанный на Рис.4. Себестоимость обессоленной воды в этом случае снижается до 18-28 руб/м³.

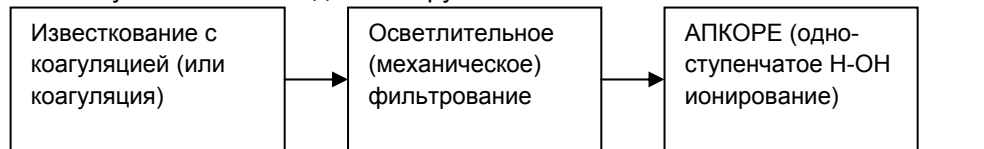


Рисунок 4. Принципиальная технологическая схема обессоливания воды до остаточной электропроводимости не более 2 мкСм/см при использовании технологии АПКОРЕ

Применение технических решений, основанных на использовании ионного обмена в качестве стадии основной обработки воды с целью умягчения или деминерализации приводит в любом случае к образованию агрессивных и высокоминерализованных стоков, требующих дополнительной обработки (нейтрализации и разбавления) перед сбросом в окружающую среду.

Кроме того, задача сокращения эксплуатационных расходов на водоподготовку осложняется из-за таких неблагоприятных тенденций, как:

- рост тарифов за водопользование;
- непрерывное ухудшение качественных показателей воды (например, рост содержания и техногенной органики), в источниках пригодных для промышленного использования;
- ужесточение нормативов по количественным и качественным показателям для сбрасываемых стоков;
- повышение требований к качеству обработанной воды, используемой в технологическом цикле.

Упомянутые выше тенденции привели к революционным сдвигам в сознании потребителей за последние пятнадцать лет в России и странах СНГ. На практике это выразилось в переходе к внедрению современных процессов водоподготовки, основанных на мембранных методах разделения (микро-, ультра-, нанофильтрация, обратный осмос) в сочетании с технологиями ионного обмена (противоточным ионированием, ФСД и/или электродеионизацией (ЭДИ)*) в качестве финишных стадий обработки. Внедрение мембранных технологий вызвало бурный рост числа их сторонников среди специалистов служб эксплуатации отечественных водоподготовительных установок (ВПУ). В немалой степени тому способствовали опережающие темпы развития самих мембранных методов разделения: рост показателей селективности и производительности мембран, снижение цен на их приобретение, сокращение эксплуатационных расходов при их применении.

На базе указанных процессов возможна реализация так называемых «интегрированных мембранных технологий» (ИМТ), позволяющих резко сократить объемы потребления реагентов. Применение ИМТ позволяет снижать эксплуатационные затраты на водоподготовку даже в условиях преобладания неблагоприятных тенденций, перечисленных выше.

Проиллюстрируем последнее утверждение примером решения задачи по получению деминерализованной воды (с остаточной электропроводимостью не более 0,1 мкСм/см) в случае, когда исходной является речная поверхностная вода.

Традиционным методом решения данной задачи является технологическая схема, показанная на Рис 3.

Альтернативным является решение с использованием ИМТ, приведенное на Рис. 5.



Рисунок 5. Принципиальная технологическая схема обессоливания воды до остаточной электропроводимости не более 0,1 мкСм/см с использованием ИМТ

Ультрафильтрация обеспечивает подготовку поверхностной воды перед ее дальнейшей деминерализацией, заменяет стадии известкования с коагуляцией и осветлительного фильтрования и обладает следующими преимуществами:

- резко сокращается потребление реагентов
- среднее значение показателя потребления воды на собственные варьируется от 10% до 20% (но может быть снижено и до 2-5%);
- в фильтрате практически отсутствуют взвеси и коллоиды;
- значение показателя SDI_{15} (индекса плотности осадка или коллоидного индекса) стабильно менее 3, т.е. фильтрат практически идеален для последующей обработки методами обратного осмоса (наночелчтрации) или противоточного ионного обмена.

Приведенная ниже таблица позволяет оценить экономическую эффективность от применения ультрафильтрации в сравнении с традиционной подготовкой.

Обратный осмос (одно- и двухступенчатый, или наночелчтрация в комбинации с обратным осмосом) для целей деминерализации также обладают рядом преимуществ перед схемой традиционного двухступенчатого параллельно-точного ионирования:

- во-первых, применение мембранных технологий не сопровождается затратами больших количеств реагентов (кислот и щелочей) на регенерации;
- во-вторых, исключается образование высокоминерализованных стоков, вызванных сбросом избытков реагентов при регенерациях;
- в-третьих, достигается значительно более высокая, чем при ионном обмене, степень удаления из обрабатываемой воды

органических соединений (в том числе и неполярных) и коллоидной кремневки;

- в-четвертых, отсутствует необходимость нейтрализации сбрасываемых стоков.

Строго говоря, ЭДИ – это мембранная технология, упомянутая здесь в силу того обстоятельства, что в ней в сочетании с электродиализом присутствует ионный обмен

В конечном итоге вышеперечисленные обстоятельства приводят к тому, что эксплуатационные затраты при использовании мембранных методов разделения оказываются существенно ниже, чем в случае традиционной технологии ионирования.

Применение ИМТ в сочетании с ионным обменом (прежде всего основанном на методах противоточной регенерации) для целей водоподготовки в энергетике позволяет добиться снижения себестоимости обессоленной воды до 12-20 руб/м³ при одновременном сокращении водопотребления и количества солей, поступающих в окружающую среду со сточными водами.

Таблица 1. Себестоимость воды после предподготовки (для случая обработки поверхностных вод), руб/м³

Объект	Известкование с коагуляцией (или коагуляция) + осветлительное фильтрование	Ультрафильтрация
Новочеркасская ГРЭС	8,28	1,83
Красноярская ГРЭС-2	1,88	0,55
НЛМК	6,99	1,86
ГЭС-1 МОСЭНЕРГО	31	1,55

На приведенном ниже Рис. 6 показана так называемая «точка экономического равновесия эксплуатационных затрат», если речь заходит о целесообразности выбора мембранной или ионообменной технологии деминерализации воды в зависимости от значения солесодержания исходной воды. Отметим только, что в рассматриваемом случае подразумевалось, что для ионного обмена применяется технология противоточной регенерации (например, АПКОРЕ, чьи эксплуатационные затраты на реагенты в 1,5-2 раза ниже, чем при параллельно-точной регенерации).

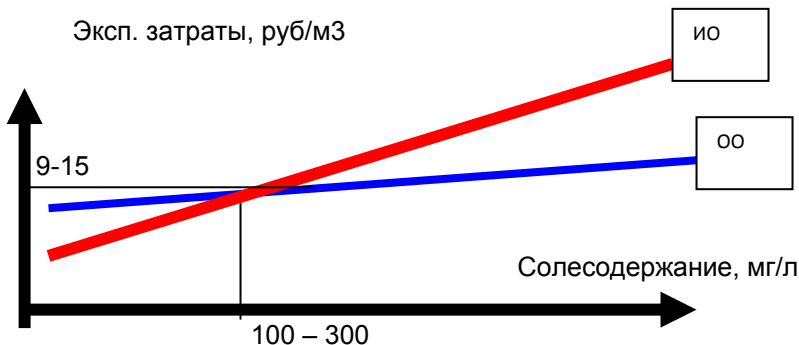


Рисунок 6. «Точка экономического равновесия эксплуатационных затрат» при применении обратного осмоса (синий цвет) и ионного обмена (красный цвет)

Представленные на Рис. 6 графики учитывают затраты на реагенты, электроэнергию, расходные материалы и амортизацию оборудования при получении обессоленной воды с остаточной электропроводимостью до 2 мкСм/см; при этом, если в случае применения автоматизированного оборудования затраты на оплату труда персонала практически одинаковы в обоих случаях, то затраты на обслуживание и ремонт, как показывает практика, выше для ионного обмена; в то же время указанные оценки выполнены без учета затрат на подготовку воды перед основной обработкой.

Наконец, ЭДИ, являясь безреагентной и бессточной мембранной технологией, позволяет гарантировать остаточную электропроводимость деминерализованной воды на уровне, не превышающем 0,1 мкСм/см. Ввиду низкого расхода электроэнергии (до 0,12 кВт/м³), в отсутствие потребления реагентов, стоков и необходимости их утилизации (поток концентрата после ЭДИ направляется для повторного использования на вход установки обратного осмоса, предшествующей ей в технологической цепочке обессоливания), очевидно, что и эксплуатационные затраты на электродеионизацию будут ниже, чем для ФСД.

Однако следует отметить, что стабильность показателей работы ЭДИ зависит от того, насколько хорошо функционирует обратный осмос: в случае возникновения сбоев в работе последнего неизбежным следствием будут проблемы с качеством обессоленной воды после установки электродеионизации.

Поэтому для случаев, когда требуется гарантировать высочайшую степень надежности работы технологической схемы обессоливания, вместо ЭДИ имеет смысл рассмотреть возможность применения противоточного Н-ОН ионирования или ФСД.

Если вариант с ФСД предпочтительнее по показателям экономии капитальных затрат при создании ВПУ, то противоточное Н-ОН

ионирование – по соображениям минимизации потребления реагентов при регенерации, простоты автоматизации, надежности и удобства в эксплуатации.

Кроме того, если в установке Н-ОН ионирования предусмотрено использование технологии АПКОРЕ, то технологическая схема обретает дополнительную степень устойчивости и может эксплуатироваться даже в условиях частичного (а временно – и полного) байпасирования обратного осмоса.

В качестве примера можно привести ВПУ для ПГУ «Строгино» (Москва), где нами была реализована комбинация обратного осмоса и ионообменного обессоливания пермеата с использованием технологии противоточной регенерации АПКОРЕ (Рис. 7). На указанной ВПУ электропроводимость обессоленной воды составляет менее 0,1 мкСм/см, остаточное содержание натрия менее 4 мкг/дм³, а силикатов – менее 2 мкг/дм³.

Сама по себе технология противоточной регенерации ионов АПКОРЕ (а так же ее модификации) могут с успехом использоваться в случаях, если потребитель намерен ограничиться только реконструкцией в противоток существующей параллельно-точной ионообменной установки, или в условиях, когда значение солесодержания исходной воды стабильно ниже 100 мг/л, а неполярная органика и коллоидная кремневка присутствуют в ней в пренебрежимо малых количествах.



Рисунок 7. Принципиальная технологическая схема ВПУ на ПГУ РТС «Строгино»

В настоящее время впервые в практике отечественной теплоэнергетики установки с применением ИМТ запущены на Ноябрьской ПГЭС и Путиловской (Первомайской) ТЭЦ (ТГК-1), монтируется оборудование на Краснодарской ТЭЦ и Ставропольской ГРЭС, изготавливается - для Адлерской ТЭЦ и Новочеркасской ГРЭС, где подготовка глубоко обессоленной воды (остаточная электропроводимость менее 0,1 мкСм/см) осуществляется безреагентными методами с использованием ультрафильтрации, обратного осмоса и электродеионизации.

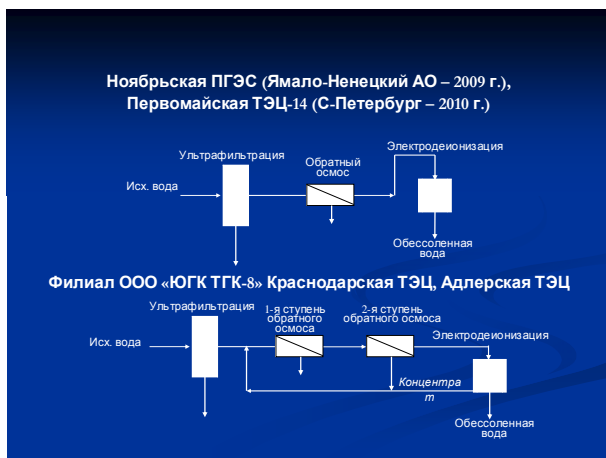


Рисунок 8. Принципиальные технологические схемы ВПУ с применением ИМТ в отечественной энергетике

В качестве общепризнаваемого недостатка ИМТ обычно отмечается более высокое, чем, например, при ионном обмене значение потребления воды на собственные нужды. Если для современных установок деминерализации, основанных на ионообменных схемах, потребление воды на собственные нужды с учетом традиционной предподготовки, как правило, не превышает 20%, то при использовании стандартных решений на основе ИМТ (например, комбинации ультрафильтрации и обратного осмоса) – может достигать до 55-60%. Однако, если учесть расходы воды на разбавление высокоминерализованных регенерационных стоков ионитных фильтров, то обнаружится, что показатель потребления воды на собственные нужды для схем с ИМТ, оказывается ниже, чем при ионном обмене. Наглядное тому подтверждение – опыт Новочеркасской ГРЭС, где в результате применения ультрафильтрации и обратного осмоса годовое водопотребление на ВПУ снизилось на 30 000 м³.

В процессе предпроектных испытаний, выполненных нами при разработке технологии обессоливания воды с исходным солесодержанием около 800 мг/дм³ для Каргалинской ТЭЦ, были найдены технические решения, позволившие обеспечить значение показателя потребления воды на собственные нужды при использовании ИМТ в пределах 5%: при расчетной производительности водоподготовительной установки 600 м³/ч по деминерализованной воде объем стоков не превышал 30 м³/ч.

Технические решения, разработанные для Каргалинской ТЭЦ, были частично реализованы при внедрении базовых принципов построения ИМТ (ультрафильтрация + обратный осмос) на ТЭЦ-16 и ТЭЦ-21 МОСЭНЕРГО, Невинномысской ГРЭС и других наших объектах.

Заключались они в повторном использовании промывных вод с установки ультрафильтрации, а также в применении дополнительной стадии обработки концентрата после обратного осмоса (так называемой «концентратной» или «дожимной» обратноосмотической установки), благодаря которой показатель потребления воды на собственные нужды для обратного осмоса снижался до значения 5-6%. На ТЭЦ-16 при производительности ВПУ до 140 м³/ч годовой эффект от экономии эксплуатационных расходов составил более 10 млн. рублей, а потребление воды на собственные нужды не превышало 25%.

Для ВПУ ТЭЦ-21 «МОСЭНЕРГО» показатели потребления воды на собственные нужды ВПУ при использовании ультрафильтрации и обратного осмоса оказываются в пределах 2-3%.

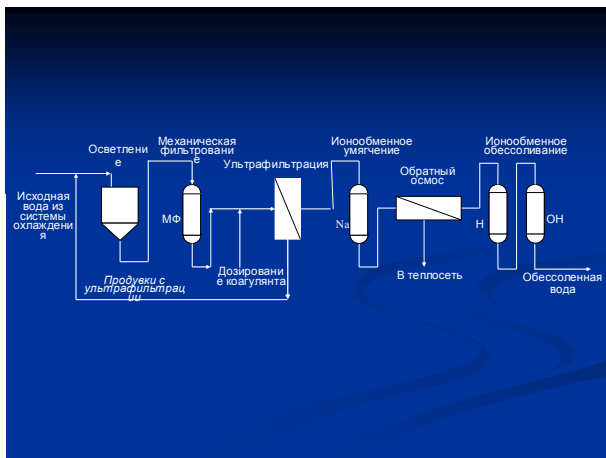


Рисунок 9 Принципиальная технологическая схема ВПУ на ТЭЦ-21 МОСЭНЕРГО

ВПУ Ростовской ТЭЦ-2 представляет интерес в связи с тем, что ввиду высокого солесодержания исходной воды (до $2,5 \text{ г/дм}^3$) здесь впервые в практике отечественной энергетики была применена схема с двухступенчатым обратным осмосом.

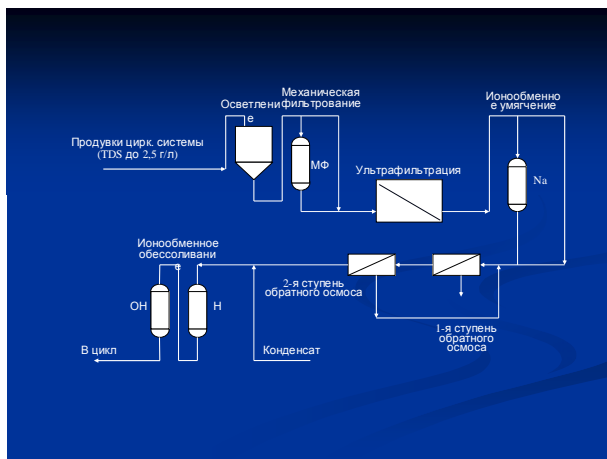


Рисунок 10. Принципиальная технологическая схема ВПУ на Ростовской ТЭЦ-2

Рассматривая задачу умягчения воды, стоит упомянуть схему, в которой нанофильтрация сопровождается доумягчением на натрий-катионитных фильтрах.

Благодаря способности нанофильтрационных мембран хорошо задерживать поливалентные ионы, наряду с более высоким (по сравнению с обратным осмосом) значением гидравлического к.п.д. и более низким потреблением энергии, нанофильтрация может с успехом использоваться для решения задач по умягчению воды. В тех случаях, когда из-за высокого значения жесткости исходной воды нанофильтрация не может обеспечить требуемую степень умягчения, пермеат может направляться на натрий-катионитные фильтры для доумягчения. Причем эти фильтры могут функционировать как в режиме противоточной регенерации (например, АПКОРЕ), так и в параллельно-точном режиме, если частота проведения регенераций натрий-катионитных фильтров невысока (например, менее двух раз в месяц).

Применение нанофильтрации для целей умягчения особо актуально в тех случаях, когда теплосеть характеризуется «открытым водоразбором», ибо нанофильтрация является практически идеальным методом подготовки воды питьевого качества, благодаря своей способности обеспечить глубокое удаление из обрабатываемой воды

микробиологических загрязнений (не менее, чем - Igб), и основной массы нежелательных органических компонентов.

В последние годы все отчетливее проявляется стремление потребителей перерабатывать сточные воды с целью их повторного использования в технологическом цикле. При этом традиционными задачами, решаемыми путем применения мембранных технологий (чаще всего ультрафильтрации в сочетании с обратным осмосом) являются сокращение объема сбрасываемых стоков и снижение уровня потребления воды, забираемой из природных источников.

В то же время, применение мембранных технологий позволяет подойти к решению еще одной очень важной экологической проблемы – резкому сокращению потребления соли, используемой для регенерации действующих фильтров ионообменного умягчения. Солеосодержащие стоки, образующиеся при умягчении воды методом ионного обмена, негативно влияют на окружающую среду, т.к. способствуют засаливанию почв и росту солевого содержания в природных источниках воды. Проведенные нами совместно с Dow Water Solutions (отделение компании Dow Chemical) исследования показали, что, используя мембранные технологии (в частности – нанофильтрацию), можно вернуть в технологический цикл для повторного использования до 60% от объема регенерационных стоков, образующихся при Na-катионировании.

Современные технические решения, основанные в первую очередь на ИМТ, являются для потребителей альтернативой, позволяющей не только минимизировать эксплуатационные затраты на водоподготовку, но и снизить негативное воздействие антропогенного фактора на окружающую среду.

**Обобщение опыта защиты от атмосферной коррозии
электрооборудования АЭС и ТЭС путем его консервации
по ODACON- технологии**

*Кукушкин А.Н., ОАО «ВНИИАМ»; Омельчук В.В., Кольская АЭС;
Чемпик Э., REICON GmbH, Германия; Генчева С., ТЭЦ
«Варна», Болгария; Захариев Х., «ХЗ-Консулт», Болгария*

Актуальной для электроэнергетики остается проблема борьбы с коррозией внутренних поверхностей оборудования и трубопроводов пароводяного тракта атомных и тепловых электрических станций, происходящей как под воздействием рабочей среды в условиях эксплуатации, так и во время простоя оборудования под воздействием атмосферных условий.

Стояночная атмосферная коррозия протекает при наличии влаги, кислорода, углекислоты и других коррозионно-агрессивных веществ. Ущерб, связанный с атмосферной коррозией, представляет наибольшую опасность для энергетического оборудования и трубопроводов из-за образования местных повреждений металла: язв, трещин на поверхностях, испытывающих максимальные нагрузки. Средняя весовая скорость атмосферной коррозии аустенитной стали во влажной среде и при свободном доступе кислорода к поверхности конструкций оборудования составляет примерно 0,05 (г/м²·ч) при нормативе для энергетического оборудования электростанций ~0,03 г/(м²·ч), что соответствует уменьшению толщины металла в среднем на ~0,057 мм/год.

Одним из перспективных методов борьбы с атмосферной коррозией, нашедшим широкое применение в различных отраслях промышленности, является метод, связанный с применением контактных ингибиторов. Наиболее эффективными ингибиторами являются пленкообразующие амины, в частности октадециламин ODA – C₁₈H₃₇NH₂, коррозионно-защитное действие которых основано на создании на поверхности металла оборудования устойчивого адсорбционного слоя молекул ODA, предохраняющего его от воздействия кислорода, углекислого газа и других агрессивных веществ [1,2,3,4].

Технология консервации, основанная на использовании ODA, длительное время разрабатывалась ведущими научными коллективами России (МЭИ, ФГУП «ВНИИАМ», ОАО «НПО ЦКТИ», ГНЦ «ЦНИИТМАШ») и Германии (фирма «REICON», Институт энергетики - Центр по рациональному использованию энергии, Институт изотопов, Институт материаловедения) в рамках межгосударственной научно-технической программы [1]. Прделанная авторским коллективом специалистов России работа отмечена Премией Совета Министров СССР и Премией Правительства России.

Предлагаемый метод консервации энергетического оборудования характеризуется:

- надежной защитой внутренних поверхностей конструкционных материалов от протекания стояночной коррозии (коэффициент защиты достигает 70-90 %) в течение длительного промежутка времени (не менее 5-6 лет);
- возможностью проведения поузловой консервации оборудования энергетических блоков (котел, турбина, паропроводы, трубопроводы конденсатно-питательного тракта) или энергоблока в целом;

- сохранением коррозионно-защитного эффекта контактной поверхности при вскрытии оборудования, его опорожнении и под слоем воды;
- обеспечением частичного удаления отложений и продуктов коррозии с защищаемых поверхностей;
- отсутствием необходимости в специальной подготовке оборудования к пусковым операциям;
- осуществлением консервации оборудования энергетических блоков без существенных временных и трудовых затрат, а также расходов тепла и воды;
- экологической безопасностью применяемого реагента.

Консервации оборудования атомных электрических станций

Наиболее длительная консервация энергетического оборудования с использованием ODA-технологии была проведена на Армянской АЭС, где период простоя после экстренного останова энергоблока № 2 в связи с землетрясением составил более 5 лет, и четырех энергоблоков АЭС «Норд» (Германия), период простоя которых составляет уже более 20 лет.

Энергоблок № 2 Армянской АЭС после положительного заключения международной экспертизы был запущен в эксплуатацию и выведен на номинальную мощность в кратчайший срок [2].

Анализ состояния поверхности оборудования второго контура четырех энергоблоков АЭС «Норд» через 20 лет после вывода из эксплуатации свидетельствует о высоких (на уровне 70-80 %) коррозионно-защитных свойствах адсорбционной пленки ODA. В качестве примера на рис. 1 представлены фотографии поверхности трубопровода питательной воды энергоблока № 2 АЭС «Норд» через 20 лет после закрытия АЭС (перед закрытием была проведена консервация оборудования и трубопроводов второго контура с использованием ODA-технологии).

Консервация оборудования энергетических блоков по ODA-технологии проводилась также на Кольской, Балаковской, Нововоронежской АЭС (Россия), АЭС «Пакш» (Венгрия), АЭС «Козлодуй» (Болгария), Запорожской АЭС (Украина).

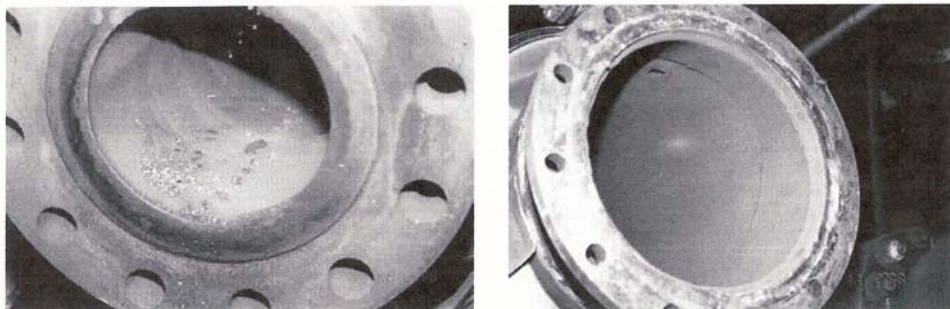


Рис. 1. Состояние поверхности трубопровода питательной воды энергоблока №2 АЭС «Норд»: а - ярко выраженная гидрофобность поверхности; б - полностью отсутствуют следы стояночной коррозии

Уместно отметить, что ODA-технология чувствительна к качеству применяемого реагента.

В качестве реагента должен использоваться материал высокой степени очистки. Осуществить проверку качества реагента возможно только силами специализированных организаций, обладающих современными средствами оценки качества поставляемого материала. Ошибка в выборе реагента и отсутствие входного контроля его качества привели, в частности, к негативным результатам при проведении консервации оборудования 2-го контура энергоблока № 1 Кольской АЭС и приостановке работ в данном направлении до устранения выявленных недостатков.

Фундаментальные исследования, проведенные специалистами России и Германии (ФГУП «ВНИИАМ», Кольская АЭС, Россия; фирма «REICON», «LEIMOS Wasserchemie GmbH», Германия) позволили усовершенствовать ранее разработанные технологии повышения надежности, экономичности и ресурса энергетического оборудования на основе использования пленкообразующих аминов (ODA).

В первую очередь это относится к разработке и внедрению технологии получения высококачественного технического реагента ODA CON (ODA кондиционный) высокой степени очистки, содержание первичных аминов в котором составляет не менее 99,90 % при минимальном количестве примесей (йодное число - менее 0,5).

Свидетельством высокого качества технического реагента ODA CON является практически полное совпадение его характеристик с суперчистым аналитическим ODA, что зафиксировано результатами инфракрасной спектроскопии (рис. 2), выполненной доктором Монике Аккерман (Университет г. Лейпциг, Германия).

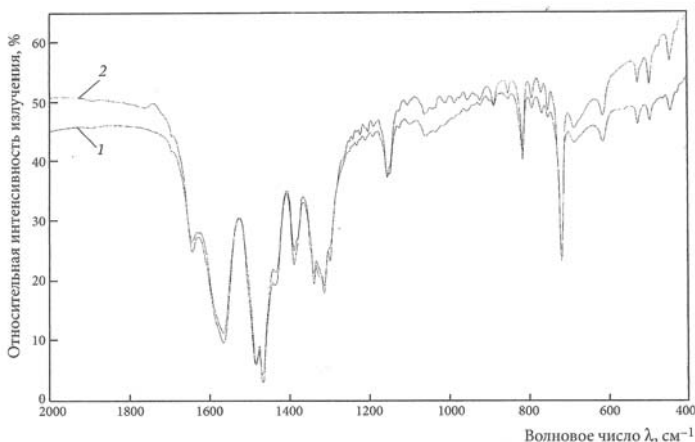


Рис. 2. Результаты инфракрасной спектроскопии
1 - технический реагент ODACON; 2 - аналитический реагент ODA

Значительным научно-техническим достижением является разработка технологий и промышленное внедрение установок по производству устойчивых водных эмульсий ODACON (при этом дозирование реагента осуществляется при комнатной температуре) и приборов контроля его концентрации, что предельно упрощает процесс дозирования и расширяет области применения ODACON-технологий.

Консервация энергетического оборудования тепловых электрических станций

В качестве примера использования усовершенствованной ODACON-технологии рассмотрим результаты консервации пароводяного контура энергоблока № 3 ТЭС «Варна» (Болгария). Эти данные представляют несомненный интерес, поскольку результаты работы были подвергнуты анализу несколькими независимыми экспертными организациями Болгарии.

На ТЭС установлены шесть энергоблоков мощностью по 210 МВт. Каждый из энергоблоков включает котел ТП-100А и паровую турбину К-210/12,8-1 (оборудование российского производства). Энергоблоки эксплуатируются в условиях гидразинно-аммиачного водно-химического режима. При этом аммиак дозируется в конденсат после конденсатного насоса и перед подогревателем низкого давления ПНД-1; гидразин подается на всас питательных электронасосов. В барабан котла дозируется тринатрийфосфат. Блочная обессоливающая установка (БОУ) энергоблока № 3 включает в себя механический фильтр (загружен

катионитом), катионитный и анионитный фильтры. При номинальной нагрузке энергоблока БОУ очищает 30 % конденсата. Конденсатор охлаждается морской водой. Удельная загрязненность внутренних поверхностей нагрева котла перед его консервацией находилась в пределах от 70 до 400 г/м².

Непосредственно перед началом консервации в деаэраторе были установлены образцы-свидетели (сталь 20). Поверхность образцов-свидетелей была подвергнута шлифовке.

Дозирующая система, используемая для консервации, состояла из армированного полиэтиленового бака емкостью 1 м³, содержащего 10 %-й раствор эмульсии ODACON, и насоса-дозатора. Насос-дозатор имел плавную регулировку по производительности подачи приготовленной эмульсии до уровня 30 л/ч, давление на напорной линии до 3,0 МПа. Ввод ODACON в контур осуществлялся в общий всасывающий коллектор питательных электронасосов.

Перед началом консервации энергоблока была прекращена подача гидразина, аммиака и фосфатов в тракт котла, БОУ была выведена из работы с целью исключения потери ODACON за счет его адсорбции на катионите и анионите. Дозирование ODACON продолжалось примерно 100 ч. Необходимая концентрация реагента в контуре на каждом этапе консервации достигалась регулированием производительности насоса-дозатора.

Весь период консервации энергоблок работал стабильно: электрическая мощность составляла 210 МВт, давление пара перед ЦВД турбины составляло 12,8 МПа, температура пара перед ЦВД турбины составляла 535-540°C.

Поскольку дозирование ODACON осуществлялось во всасывающий коллектор питательных электронасосов ПЭН № 1-3, максимальная концентрация реагента на различных этапах консервации составляла в питательной воде 300-2200 мкг/кг. В котловой воде концентрация ODACON составляла 200-500 мкг/кг (чистый отсек барабана) и 100-250 мкг/кг (правый и левый солевые отсеки). В турбинном конденсате концентрация ODACON составляла ~200 мкг/кг.

В начальный период консервации (в течение первых 40 ч) в котловой воде отмечалось повышение содержания железа и меди (железа - до 100 мкг/кг в чистом отсеке и до 600 мкг/кг в солевых отсеках, меди - до 200 мкг/кг), что связано с отмывочным эффектом поверхностей нагрева от рыхлых отложений. В этот же период в чистом отсеке было отмечено некоторое увеличение концентрации кремниевой кислоты. Весь остальной

период консервации концентрация кремниевой кислоты по солевым отсекам находилась на одном уровне и составляла 400-450 мкг/кг.

В насыщенном паре, вследствие высокой летучести ODACon, его концентрация составляла 800-1800 мкг/кг. При этом произошло некоторое увеличение pH (в среднем на 0,5) и электропроводимости.

Увеличение концентрации железа и меди в насыщенном паре совпало по времени с ростом концентрации железа и меди в котловой воде.

В турбинном конденсате в период проведения консервации отмечался значительный рост электропроводимости (до 7,0-8,0 мкСм/см). При этом pH турбинного конденсата практически не изменялось и находилось в пределах 8,0-8,5. Содержание железа в турбинном конденсате также увеличилось в начальный период дозирования.

Перед отключением питательных насосов дозирование ODACon было прекращено, котел был переведен в режим естественного расхолаживания. Отключение турбоустановки было произведено ранее. После расхолаживания котел и оборудование конденсатно-питательного тракта были опорожнены.

При консервации энергетического оборудования энергоблока № 3 ТЭС «Варна» общий расход 10%-й водной эмульсии ODACon составил 977 л.

Непосредственно после завершения консервации был проведен визуальный осмотр следующего оборудования энергоблока: деаэраторы 3А и 3Б, дренажный бак, конденсатор № 2 по паровой части.

Осмотр оборудования после консервации показал, что внутренние поверхности деаэратора, конденсатора и выхлопного патрубка ЦНД турбины гидрофобны. Следы коррозионного повреждения их поверхностей не были обнаружены.

Были произведены вырезки образцов труб из котла и конденсатора для определения удельной сорбции ODACon и проведения электрохимических исследований.

Результаты определения удельной сорбции ODACon на поверхности вырезанных после консервации образцов:

Место вырезки образца	Удельная сорбция ODACon, мкг/см ²
Труба заднего экрана	1,480
Труба водяного экономайзера	5,714
Труба водяного экономайзера	1,515
Труба пароперегревателя	1,700
Труба конденсатора	0,664

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что удельная сорбция на исследованных образцах превышает минимально необходимую величину (0,3 мкг/см²). При этом обеспечивается коррозионная защита поверхности металла в стояночном режиме на уровне 70-90 %.

Эффективность защитного действия ODACON также можно оценить посредством электрохимических измерений. Указанные опыты проводились фирмой «ХЗ-Консулт» (София, Болгария), выполнявшей функцию независимого эксперта.

Данные для образцов, установленных в деаэраторе, представлены в табл. 1, а результаты коррозионных испытаний для образцов труб, вырезанных из котла и конденсатора до и после консервации, - в табл. 2.

Таблица 1. Результаты хронопотенциометрических и потенциодинамических исследований образцов-свидетелей, установленных в деаэраторе до и после консервации оборудования блока № 3 ТЭС «Варна»

Подверженная шлифовке окисленная поверхность образцов	E _{ст} , мВ	i _{кор} , А/см ²	K, г/(м ² ·ч)	Z, %
Эталон неконсервированный	-461	7,9E-05	0,83	-
Законсервированный образец:				
- в паровом пространстве;	-73	5,6E-06	0,06	92,89
- в водном пространстве	-86	2,2E-05	0,23	71,65

Таблица 2. Результаты хронопотенциометрических и потенциодинамических исследований образцов-свидетелей, установленных в котле и конденсаторе до и после консервации оборудования блока № 3 ТЭС «Варна»

Образцы	Не прошедшие консервацию			После консервации			Z, %
	E _{ст} , мВ	i _{кор} , А/см ²	K, г/(см ² ·ч)	E _{ст} , мВ	i _{кор} , А/см ²	K, г/(см ² ·ч)	
Испарительная поверхность	- 44	2,5E-06	0,02611	32	4,5E-07	0,0047	82,0
Пароперегреватель	- 525	8,9E-08	0,00093	- 212	7,9E-09	8,25E-05	91,1
Конденсатор	- 8	3,16E-07	0,0033	50	1,0E-09	1,044	99,7

В табл. 1-2 представлены значения статического потенциала E_{ст}, плотности тока i_{кор}, расчетной скорости коррозии K, коэффициента защитного действия консервации оборудования Z.

Скорость коррозии вычислялась по формуле:

$$K = i / F n,$$

где i - плотность тока, А/см²; A - атомный вес металла, г; F - число Фарадея; n - валентность катиона.

Коэффициент Z вычислялся по формуле:

$$Z = (K_{\text{без кон}} - K_{\text{кон}}) / K_{\text{без кон}},$$

где $K_{\text{без кон}}$ и $K_{\text{кон}}$ - соответственно скорость коррозии образцов, не подверженных консервации и прошедших консервацию.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что обработанные по ODACon-технологии поверхности оборудования имеют большое значение стационарного потенциала, что свидетельствует об облагораживании этих поверхностей. Достигнутые значения коэффициентов защитного действия оказались высокими.

Анализ образцов труб котла, вырезанных из различных его участков до и после консервации, позволил сделать заключение о частичной отмывке поверхностей труб от отложений (табл. 3). Приведенные результаты по консервации оборудования блока № 3 ТЭС «Варна» свидетельствуют о высокой эффективности применения ODACon-технологии, удобстве ее реализации.

Работы [3, 4] обобщили положительный опыт применения технологии консервации теплоэнергетического оборудования с использованием ODACon на атомных и тепловых электростанциях России.

Таблица 3. Количество отложений на поверхностях труб котла энергоблока №3 ТЭС «Варна» до и после консервации

Поверхность нагрева (образцы)	Количество отложений, г/м ²		Степень снижения количества отложений, %
	до консервации	после консервации	
Экономайзер	179,0	90,9	49,2
Экранная труба	370,7	226,9	38,8
Пароперегреватель	153,3	105,3	31,3

В указанных работах особо подчеркнуто, что использование несертифицированного реагента и упрощенных способов его ввода в пароводяной контур энергетических блоков атомных и тепловых электростанций, а также проведение работ организациями, не имеющими соответствующего опыта работ в указанной области, абсолютно недопустимо.

Заключение

Анализ проведенных в течение 15-ти лет работ по защите от атмосферной коррозии внутренних поверхностей энергетического оборудования и трубопроводов пароводяного тракта энергоблоков АЭС и ТЭС в период остановов подтверждает высокую эффективность и

перспективы применения ODA (ODACON)-технологии. В 2010 г. консервация энергетического оборудования АЭС и ТЭС по ODA-технологии составила 18,5 % общего объема консерваций.

Литература:

1. Консервация теплоэнергетического оборудования с использованием реагентов на основе пленкообразующих аминов / Г.А. Филиппов, А.Н. Кукушкин, Г.А. Салтанов и др. «Теплоэнергетика», 1999, № 9.
2. Опыт ввода в эксплуатацию после консервации оборудования и трубопроводов второго контура блока Армянской АЭС / Г.А. Филиппов, А.Н. Кукушкин, Г.А. Салтанов и др. «Тяжелое машиностроение», 1997, № 8.
3. Методические указания по консервации теплоэнергетического оборудования с применением пленкообразующих аминов. Дополнение к РД 34.20.591-97. М.: 000 «Планти-ПРИНТ», 1998.
4. Типовой технологический регламент РД ЭО 0408-02 «Консервация оборудования и трубопроводов вторых контуров АЭС с ВВЭР с использованием пленкообразующих аминов». М.: ООО «Телер», 2002.

Водоподготовка: финансовый кризис продолжается – пора внедрять российские инновации

*Репкин М.В., Мельников И.А., Добровский С.К., Ерофеев А.В., Балаев И.С.,
ЗАО «НПП «Объединенные водные технологии»*

В настоящее время, когда практически все промышленные предприятия (энергетика, нефтегазопереработка, химия, металлургия и др.) и предприятия водоканалов (входят в систему ЖКХ) были построены в период 50-х – 80-х годах прошлого столетия, физический износ основного водоподготовительного оборудования по современным понятиям составляет 100-200 %.

При этом на многих водоподготовительных установках (ВПУ) из-за традиционной российской практики «остаточного финансирования» практически отсутствуют приборы КИПиА, нарушается нормативная регулярность замены фильтрующих материалов, используется устаревшая и ненадежная запорная арматура, не выполняются работы по противокоррозионной защите внутренних поверхностей фильтрования и т.п.

Все вышесказанное приводит к высоким эксплуатационным затратам (энергетические потери, химические реагенты, сточные воды), но самое главное – к аварийным ситуациям, особенно в отопительно-зимний период с соответствующими последствиями.

В последнее время руководство страны ставит вопрос о коренной модернизации промышленных предприятий.

Возникает вопрос – каким путем и с какими технологическими решениями пойти при модернизации водоподготовок?

В последнее десятилетие за рубежом в области водоподготовки активно развиваются мембранные технологии (ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос, электродеионизация - EDI).

Как следствие, на отечественном рынке теперь широко рекламируются и активно внедряются импортные мембранные технологии и соответствующее вспомогательное импортное оборудование (баки, насосы, трубопроводы, арматура, приборы КИП), расходные материалы (мембраны, патронные фильтры) и химические реагенты (антискаланы, промывочные растворы) также в основном импортного производства.

Иностранные поставщики обычно перед мембранными технологиями предусматривают серьезную предварительную очистку (осветлители, сетчатые фильтры и фильтры с зернистой загрузкой).

Отечественные поставщики в основном отказываются от предочистки перед импортными мембранными технологиями (за исключением сетчатых фильтров) с целью снижения капитальных затрат для Заказчиков.

Положительной стороной мембранных технологий являются сжатые сроки монтажа за счет блочной поставки, практически полная автоматизация водоподготовительных установок, сокращение в 3-4 раза потребности традиционных химических реагентов (кислота, щелочь, соль).

В то же время необходимо отметить и отрицательный эффект мембранных технологий по сравнению с традиционными технологиями (включая ионный обмен):

- расход воды на собственные нужды ВПУ и соответственно количество сточных вод увеличивается в 3-4 раза, достигая 50-60% от производительности ВПУ;
- энергозатраты (электроэнергия) увеличивается в 2-3 раза, что никак не списывается в программу энергосбережения;
- отказ от использования серьезных предочисток приводит к частым водным (каждые 20-30 мин.) и кислотным промывкам (1 раз в сутки) ультрафильтрационных мембран, что при такой интенсивности сокращает срок службы мембран, арматуры, насосов до 3-4х лет;
- увеличивается перечень нетрадиционных химических реагентов (антискаланы, промывные и обеззараживающие растворы), а их затратная часть чаще превышает экономию традиционных реагентов (кислота, щелочь). При этом поставщики мембранных технологий обычно гарантируют их работоспособность только

при использовании собственных химреагентов под различными торговыми марками;

- низкий (до 3-4х лет) срок службы мембран и модулей электродеионизации, высокие цены на химреагенты (антискалтанты, промывные растворы), высокие энергозатраты и большие стоки приводят к увеличению эксплуатационных затрат, т.е. себестоимости очищенной (обессоленной воды).

Кроме того, стоимость заменяемых мембран и модулей EDI составляет 30-40% от капитальных затрат, то есть суммарно Заказчик каждые 8-10 лет покупает новую установку.

При этом совершенно не учитываются экологические последствия при эксплуатации мембранных технологий, так как антискалтанты и промывные растворы в последствии сбрасываются в рыбохозяйственные водоемы, а ПДК для органических полифосфонатов и СПАВ жестко регламентируются.

С учетом вышеизложенного и в условиях продолжающегося финансового кризиса модернизация отечественных водоподготовок по зарубежным технологиям становится убыточной.

Тогда возникает традиционный для России вопрос - что делать?

Ответ может быть получен при учете следующих основных критериев выбора технологий и решений:

- надежность работы водоподготовительных установок и гарантированный срок службы основного (фильтры, насосы, баки) и вспомогательного (арматура, трубопроводы, приборы КИП и др.) оборудования при новом строительстве или реконструкции должен составлять не менее 30-40 лет, чтобы при окупаемости затраченных средств в период 5-10 лет оставшиеся 25-30 лет установки приносили чистую прибыль;
- срок службы фильтрующих материалов должен составлять не менее 10-15 лет, а мембран не менее 5-7 лет, что потребует серьезной стадии предварительной очистки воды, но позволит значительно снизить эксплуатационные затраты на химреагенты (химмойки) и частую замену фильтрующих материалов и мембран;
- в качестве применяемых химреагентов на водоподготовках свести к минимуму органические полифосфаты и СПАВ, использование которых в Европе запрещено из-за экологических последствий;
- низкие эксплуатационные затраты за счет сокращения потребления электроэнергии, тепла, химреагентов и

сбрасываемых стоков должны обеспечить окупаемость в указанных пределах (5-10 лет);

- минимизация капитальных затрат за счет высокоскоростного фильтрования, сокращения ступеней обработки воды, компактного оборудования, и как следствие, сокращения площадей здания водоподготовки. При этом нельзя забывать о надежности (резервирование).

Таким образом, только при выполнении вышеуказанных требований возможно привлечение инвестиций в модернизацию водоподготовок даже в условиях финансового кризиса.

Специалистами ЗАО «НПП «Объединенные Водные технологии» (ЗАО «НПП «ОВТ») разработаны и внедрены ряд технологий и устройств, позволяющих значительно снизить эксплуатационные затраты ВПУ при низких капитальных затратах за счет максимального использования отечественного оборудования и материалов.

На стадии предочистки получают распространение механические фильтры (МФ) с двухслойной фильтрующей загрузкой, имеющие большую высоту цилиндрической обечайки порядка 3000мм (используются корпуса ионитных фильтров первой ступени типа ФИПа I или корпуса двухкамерных механических фильтров ФОВ-2К-3.4-0.6 с демонтажом внутренней перегородки), и загруженные снизу вверх следующими фильтрующими материалами на общую высоту 2000-2200 мм:

- подстилочный слой гравия с грансоставом 2-5 мм на высоту 300 мм (для защиты нижнего распределителя);
- кварцевый песок с грансоставом 0,6-1,2 мм на высоту 600-1000мм;
- гидроантрацит с грансоставом 1,2-2,5мм на высоту 1000-1200мм

Опыт пятилетней эксплуатации таких фильтров (ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск; ОАО «Аммофос», г. Череповец) свидетельствует о следующих результатах:

- содержание взвешенных веществ в осветленной составляет менее 1 мг/дм³;
- величина коллоидного индекса SDI в осветленной воде составляет менее 3,0 ед.;
- производительность фильтров увеличивается практически в два раза (скорость фильтрования до 20м/ч) по сравнению с традиционными фильтрами ФОВ (скорость фильтрования до 10 м/ч);

- фильтроцикл (количество очищенной воды между промывками) увеличивается в 3-4 раза, что приводит к сокращению воды на промывку, т.е. расход воды на собственные нужды составляет 1-1,5% (для фильтров ФОВ-4-5%).

Для вновь строящихся водоочисток может быть предложена схема контактной коагуляции в напорных фильтрах с плавающей загрузкой (динамический осветлитель) и последующее доосветление воды в механических фильтрах с двухслойной загрузкой (патент РФ на ПМ №75160).

В исходную воду вводится раствор коагулянта (сульфат алюминия или «Аква-Аурат») и флокулянта (полиакриламид или «Праестол») перед динамическим осветлителем (ДО), в котором используются для фильтрования гранулы 2-4 мм вспененного пенополистирола (крошка пенопласта). При коагуляции зерна загрузки и адсорбированные на них частицы служат центрами коагуляции – «затравкой». При этом резко ускоряется процесс роста хлопьев, которые образуются непосредственно на зернах загрузки и, соответственно, увеличивается эффект сорбции органических и механических загрязнений.

Результаты работы установки без дозирования реагентов на ОАО «Новокузнецкий алюминиевый завод» свидетельствует, что эффективность очистки оборотной воды на блоке, состоящего из ДО и МФ составляет:

- содержание взвешенных веществ менее 1 мг/дм^3 ;
- снижение нефтепродуктов с $1,5\text{ мг/дм}^3$ до $0,3-0,4\text{ мг/дм}^3$;
- снижение окислов железа на 50-75%.

При этом расход воды на собственные нужды блока ДО и МФ составляет не более 2% от производительности ХВО.

При внедрении технологии ДО-МФ при дозировании коагулянта (сульфат алюминия) и флокулянта (Праестол-650) для очистки воды водохранилища (Тверская обл.) были достигнуты следующие результаты:

- снижение мутности с $10-15\text{ мг/дм}^3$ до $0,5-1,0\text{ мг/дм}^3$;
- снижение пермангантной окисляемости с $11-14\text{ мг/дм}^3$ до $4-5\text{ мг/дм}^3$;
- снижение окислов железа с $1000-1200\text{ мкг/дм}^3$ до $200-250\text{ мкг/дм}^3$.

На стадии химического умягчения (натрий-катионирование), либо обессоливания предлагается внедрение противоточной технологии ионного обмена (патент № 2206520) с дополнительным слоем очистки, которая позволяет использовать отечественные иониты и гранулированный полиэтилен вместо дорогостоящих монодисперсных ионитов и инертного материала марки «Dowex» (для технологии АПКОРЕ).

Данная технология внедрена на Уфимской ТЭЦ-3, ОАО «Химпром» (г.Новочебоксарск), Серовский метзавод, Западно-Сибирский металлургический комбинат, Дзержинское оргстекло и др.

В частности на Уфимской ТЭЦ-3 после реконструкции ВПУ были достигнуты следующие показатели:

- жесткость химочищенной воды после противоточных натрий – катионитных фильтров составляет 1,0-1,5 мг-экв/дм³ при жесткости исходной (после предочистки) воды 3,0-4,0 мг-экв/дм³;
- удельный расход поваренной соли на регенерацию составляет 1,5-1,6 г-экв/г-экв (90-95 г/г-экв);
- производительность каждого противоточного фильтра (диаметр 3,0м) составляет 200-280 м³/ч (средняя 250 м³/ч), то есть скорость фильтрования 30-40 м/ч при перепаде давления 0,1-0,15 МПа;
- расход воды на собственные нужды составляет порядка 3% от производительности ХВО.

На Новгородской ТЭЦ ТГК-2 выполнена реконструкция обессоливающей «цепочки», в составе водород-катионитный фильтр диаметром 3400мм (загружен катионитом КУ-2-8) и анионитный фильтр диаметром также 3400мм (загружен высокоосновным анионитом АВ-17-8 и низкоосновным макропористым анионитом Пьюролайт PPA-100).

При этом достигнуты следующие технологические показатели работы данной «цепочки»:

- производительность 325 м³/ч (среднечасовая 220-240м³/ч);
- удельный расход серной кислоты 90-100г/г-экв, а едкого натра 60г/г-экв;
- электропроводимость обессоленной воды 0,4-0,6 мкСм/см;
- содержание натрия и кремнекислоты в обессоленной воде составляет 20-30 мг/дм³.

Примечательно, что на Новгородской ТЭЦ эксплуатируются две обессоливающие цепочки по технологии АПКОРЕ, загруженные дорогостоящими монодисперсными ионитами марки «Dowex» и с аналогичными технологическими показателями.

Данный факт работы двух технологий (отечественной и зарубежной) на одном предприятии с одинаковыми технологическими показателями подтверждает возможность реконструкции обессоливающих установок с максимальным использованием отечественного оборудования и фильтрующих материалов, что в свою очередь позволяет значительно снизить капитальные затраты.

По поводу внедрения мембранных технологий.

На ТЭЦ ОАО «Аммофос» в 2009 году была выполнена реконструкция водоподготовки с увеличением ее производительности в связи со строительством нового цеха серноокислотного производства. Для подпитки нового котла-утилизатора требуется частично-обессоленная вода с электропроводимостью менее 10 мкСм/см. На существующей водоочистке использовалась схема двухступенчатого натрий катионирования, поэтому было принято решение о ее реконструкции по следующей технологической схеме:

- коагуляция в модернизированных осветлителях;
- механические фильтры с двухслойной загрузкой;
- противоточные натрий-катионитные фильтры (патент РФ № 2206520);
- частичное обессоливание на установке обратного осмоса (УОО).

При данной реконструкции было максимально использовано существующее оборудование, что позволило значительно сократить капитальные и эксплуатационные затраты (химреагенты, стоки) и обеспечить высокое качество химочищенной воды перед УОО, продлевая сроки службы мембран от зарастания.

В заключение предлагается сравнительная таблица по капитальным и эксплуатационным затратам отечественных и зарубежных (мембранных) технологий с учетом экологического показателя (сточные воды).

Показатель/Схема ВПУ	Традиционная существующая схема	Зарубежная мембранная схема (ультрофльтрация, обратный осмос, EDI)	Отечественная противоточная схема (ДО-МФ-противоток/УОО)
Капитальные затраты на 1 м ³ /час производительности ВПУ	-	750-1300 тыс.руб/м ³	150-350 тыс.руб./м ³
Себестоимость выработки умягченной воды	15-20 руб./м ³	20-30 руб./м ³	9-14 руб./м ³
Себестоимость выработки обессоленной воды	40-45 руб./м ³	40-45 руб./м ³	25-30 руб./м ³
Количество сточных вод с ВПУ, % от производительности: -умягчение воды -обессоливание воды	10-15% 20-30%	30-40% 50-60%	4-6% 10-12%

Вопросы реагентной обработки воды в системах водооборотных циклов предприятий по производству минеральных удобрений

Павлухина Л.Д., Ракчеева Л.В., Джуриная О.М.,

ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»

На промплощадке ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» постоянно проводятся работы по реагентной обработке оборотной воды в системах водооборотных циклов ВОЦ производства серной кислоты и компрессорной сжатого воздуха. В зимний период времени, как правило, реагентная обработка воды отсутствует и ежегодно возобновляется в период с апреля по октябрь, начиная с 2002 г.

В процессе длительной эксплуатации реагентной обработки оборотной воды постоянно возникают вопросы, связанные с изменением условий и параметров обработки.

В системах ВОЦ в отсутствие реагентной обработки даже при малых коэффициентах упаривания оборотной воды протекают с достаточной интенсивностью процессы накипеобразования на поверхности оборудования (теплообменников, водоводов, градирен), коррозия материала трубопроводов ВОЦ и теплообменников в производстве, биоотложения (связанные с образованием и ростом водорослей, образованием микробиологической слизи на поверхности оборудования ВОЦ).

Так в системе ВОЦ производства серной кислоты (СКП) скорость коррозионной агрессивности оборотной воды без реагентов составила 0,29-0,34 мм/год при норме не более 0,1 мм/год (определение ведётся еженедельно на лабораторном коррозиметре АкКорд), скорость биологических отложений $0,005 \text{ г/м}^2 \times \text{час}$ при нормативе не более $0,07 \text{ г/м}^2 \times \text{час}$. Общее микробное число в оборотной воде при этом достигало 2900 КОЕ/см^3 при норме не более $10000-100000 \text{ КОЕ/см}^3$. Интенсивность накипеобразования оценивалась по изменению фактической карбонатной щёлочности воды, которая постоянно была меньше расчётной щёлочности последней исходя из коэффициента (К) упаривания и щёлочности подпиточной воды. Эта разница: $\text{Щ расч} - \text{Щ факт} > 0,3 \text{ ммоль/дм}^3$ свидетельствует о протекании процессов образования накипи на поверхности оборудования, водоводов и градирен.

Определение стабильности воды по индексу Ланжелье показало, что оборотная вода ВОЦ СКП склонна к образованию карбонатных отложений. Результаты аналитического контроля последних из теплообменников охлаждения серной кислоты показаны в таблице №1.

Таблица №1 Состав отложений из теплообменников СКП

Осадок, %	Ca	Mg	Fe	SiO ₂	PO ₄	Na	SO ₄	Zn	Cu	П.п.п.
Теплообменник	12,01	0,19	26,3	12,0	1,50	0,11	2,87	0,02	0,06	21,79

Осадок (илистый жидкий шлам), обнаруженный на внутренней поверхности трубок теплообменников, визуально содержит ил и ракушечник. В состав шлама преимущественно входит ракушечник (CaCO₃), песок (SiO₂), продукты коррозии (железо более 26 %).

Обработку оборотной воды СКП производили ингибиторами: марки ИК-1 на основе оксиэтилиден- и нитротриметилдифосфоновой кислоты (ОЭДФК и НТФК) для снижения накипеобразования, марки ИКС-7 на основе поли- и метафосфата натрия для предотвращения коррозионной агрессивности оборотной воды в системе ВОЦ.

Потери воды из системы ВОЦ СКП в среднем составили:

Q испарений= 39,0 м³/час; Q брызгоуноса = 12,0 м³/час;

Q продувки (сброс воды из цикла) =95,05-39,0-12,0=44,0 м³/час.

K упаривания оборотной воды по расчёту составил: 95,05/(12,0+44,0) = 1,69.

Реагенты вводили в оборотную воду непрерывно с помощью насосов-дозаторов:

ИК-1 – ингибитор накипеобразования при расходе 0,42 дм³/час (2,6 г/м³ 100 % PO₄ орг);

ИКС-7 – ингибитор коррозии в объёме 1,08 дм³/час (3,6 г/м³ 100 % PO₄ неорг);

Д-1 – диспергатор на основе неионогенного ПАВ в количестве 0,5 дм³/час (5,3 г/м³ товарного реагента).

В связи с небольшими показателями содержания общего микробного числа в оборотной воде и скорости биообрастаний биоцид в ВОЦ СКП не используется.

В процессе проведения реагентной обработки 1 раз в неделю проводится аналитический контроль состава подпиточной (исходной речной воды реки Москвы) и оборотной воды из камеры охлаждённой воды. Состав воды изменялся, как показано в таблице №2.

Таблица №2 Усреднённый состав подпиточной и оборотной воды

Дата	Ингредиенты, ммоль/дм ³							Фосфаты, мг/дм ³		
	pH	Жёст- кость	Каль- ций	Щёлоч. св/общ	Cl, мг/дм ³	SO ₄ , мг/дм ³	Fe, мг/дм ³	PO ₄ общ	PO ₄ неорг	PO ₄ орг
Подпиточная вода – речная вода										
Ср.	7,39	4,54	3,24	Отс/2,78	61,4	64,9	0,287	3,15	1,51	1,64
Оборотная вода										
Ср.	8,72	7,625	5,28	0,11/4,64	102,5	122,8	0,40	6,7	3,57	3,13
Ср содержание избытка PO₄ в оборотной воде								1,37	1,02	0,35
К уп	-	1,68	1,63	1,67	1,67	1,89	1,39			

Содержание взвешенных веществ в оборотной воде достигало 25,9 мг/дм³. К упаривания оборотной воды по отношению содержания хлоридов в оборотной воде к хлоридам в добавочной воде =1,67, который эквивалентен К у по балансовым показателям ВОЦ и К упаривания по отношению значений щёлочности, а также показателя жёсткости (Куп=1,68). Фактический средний показатель карбонатной щёлочности оборотной воды не отличается от расчётного значения ($\Delta \text{Щ} = 1,67 \times 2,78 - 4,64 = 0,03$ ммоль/дм³), что **значительно ниже** нормативного значения ($\Delta \text{Щ}$ норм не должен превышать 0,3 ммоль/дм³ при отсутствии накипеобразования). Кроме того, расчёт индекса Ланжелье оборотной воды при её реагентной обработке показал, что значение последнего равно 0, что также свидетельствует косвенно об отсутствии карбонатных отложений солей жёсткости.

Определение в оборотной воде содержания общих фосфатов показало, что его содержание составило 6,5 – 7,57 мг/дм³, но содержание избытка полифосфатов (реагента ИКС-7) в пересчёте на PO₄ в среднем составило 1,02 мг/дм³ (вместо 3,6 мг/дм³). Этот факт позволил предположить, что если в оборотной воде нет избытка поли- и метафосфатов натрия, то, вероятно, происходит образование малорастворимых соединений типа гексамета- или полифосфата кальция, которые входят в состав коррозионных отложений на поверхности оборудования, водоводов, делая их малопроницаемыми, то есть создают так называемую защитную фосфатную плёнку.

Содержание ИК-1 в пересчёте на PO₄ составило 0,35 мг/дм³ вместо вводимого 2,6 мг/дм³. Этот факт указывает на содержание осадка-ила в поддонах градирни, в водоводах, который снижает содержание ИК-1 в оборотной воде, так как ОЭДФК и НТФК, по-видимому, сорбируются на поверхности накопившейся мелкодисперсной взвеси в виде ила в бассейне градирни.

Показатель коррозионной агрессивности оборотной воды определялся на лабораторном коррозиметре АкКорд, который составил 0,067 -0,101 мм/год, что не выше установленного норматива (0,1 мм/год). Повышение коррозионной агрессивности оборотной воды произошло при снижении подачи реагента ИКС-7 с 1,08 дм³/час до 0,8 дм³/час.

Общее микробное число в оборотной воде составило меньше 1500 КОЕ/см³, что ниже установленного норматива (10000-100000 КОЕ/см³). Однако появление ракушечника в отложениях из оборудования требует в дальнейшем обработки воды составом на основе полигуанидинов.

Следует отметить, что периодичность проведения реагентной обработки оборотной воды ВОЦ СКП в течение 7 месяцев в году не

позволяет полностью предотвратить процессы коррозии и образования отложений в остальные 5 месяцев, когда обработка отсутствует, что затрудняет оценить экономические показатели работы ВОЦ при реагентной обработке оборотной воды.

Озонирование охлаждающей воды *Кузьминкин А.Л., ООО «Ведеко- Центр»*

В настоящее время одной из наиболее распространенных схем охлаждения используемых на нефтеперерабатывающих и химических производствах является оборотная система с охлаждением воды на градирнях. Наиболее распространенные проблемы таких систем это:

- Биообрастание
- Коррозия
- Накипь

Проблемы коррозии и накипи решаются с помощью ингибиторов и успешно применяются до настоящего времени. Хотелось бы более подробно остановиться на проблеме биообрастания.

Образование биопленки приводит к снижению теплоотдачи, росту коррозии и как следствие увеличению эксплуатационных расходов. Образование биопленки происходит из-за повышения температуры, из-за примесей, поступающих с добавляемой водой и окружающим воздухом. Для бактерицидной обработки воды и контроля микроорганизмов в охлаждающей воде используются биоциды. Биоциды – это активные вещества и/или составы содержащие один или более активных ингредиентов предназначенный для уничтожения или нейтрализации вредных микроорганизмов с помощью химической реакции. Биоциды можно разделить на две группы

- окисляемые
- не окисляемые

Не окисляемые биоциды достаточно стойки и обеспечивают долговременную защиту от биообрастаний, в связи с чем сбросная вода обработанная таким способом должна постоянно подвергаться тестированию на токсичность. Проведение таких анализов достаточно сложно и дорого, что приводит к отказу от их использованию.

К окисляемым биоцидам относятся такие высокоактивные соединения как хлорфенолы, нитрохлорбензол, органические соединения серы и др. Очевидно что данные вещества реагируют не только с микро но и с макро органическими клетками, что способствует образованию

токсических веществ представляющих угрозу окружающей среде. В связи с этим данные органические соединения были запрещены в различных странах Западной Европы и США. Это заставило искать альтернативные методы борьбы с биообрастанием.

В настоящее время применяются более экологически безопасные биоциды такие как хлор, диоксид хлора, перекись водорода, и озон. Хлор - один из наиболее химически активных элементов и вступает в реакцию со множеством соединений даже при комнатной температуре. Однако в результате реакции образуются АОГ (адсорбируемые органические галогенпроизводные) такие как трихлорэтилен, хлороформ, хлоральгидрат, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и др. которые являются сильными канцерогенными веществами. Риск образования органических соединений хлора можно снизить, если в качестве биоцида применять диоксид хлора ClO_2 . Поскольку ClO_2 это химическое соединение, которое не проявляет длительной стабильности, его нужно заново вырабатывать каждый раз незадолго перед применением. Размеры инвестиций настолько высоки, что, за редким исключением, ClO_2 не применяется в охлаждающих системах. Самый простой в использовании биоцид - это биоцид на основе перекиси водорода H_2O_2 . Однако благодаря значительной степени разложения этого продукта в охлаждающей воде и большого расхода продукта, биоцид на основе перекиси водорода рекомендуется использовать в небольших охлаждающих системах.

В начале 1990-х годов компания «WEDECO» совместно с «Hoechst» и «Messer» занимаясь исследованием возможных сфер применения озона пришли к выводу, что наиболее эффективно применение озона для обеззараживания охлаждающей воды в системах предприятий. С тех пор озон стали использовать как альтернативу применения привычных биоцидов [1-4]

Озон обладая сильными окислительными свойствами прекрасно обеспечивает дезинфекцию и снижает уровень имеющихся загрязнений в охлаждающей воде вызванных, например, подпиточной водой. Также при правильном применении, озон способен повысить эффективность антикоррозийных и противонакипных ингибиторов.



Рисунок 1. а) без использования озона б) с использованием озона

При использовании озона, в результате его взаимодействия с органическими соединениями, как правило не образуется каких либо побочных продуктов реакции таких как АОГ или ТГМ (тригалогенметан). при этом постоянно снижается уровень ХПК в воде [7] На графике рис.2 видно, что в результате озонирования воды, пиковые значения ХПК (например, в результате утечки из теплообменника) быстро обнаруживаются и устраняются в течение очень короткого времени [7].

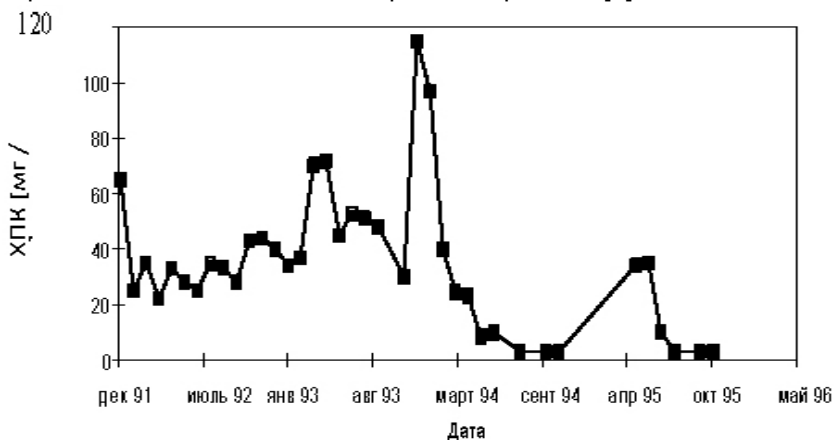


Рисунок 2. Диаграмма значений ХПК до и после применения озона (озонирование начато в мае 1994 года)

При использовании гипохлорита или биоцидов на основе хлора во время таких утечек результатом будет резко увеличенный уровень АОГ. Фактически, при обработке озонном, уровень АОГ может быть постоянным ниже 0.1мг/л, (см. рис. 3 [7]).

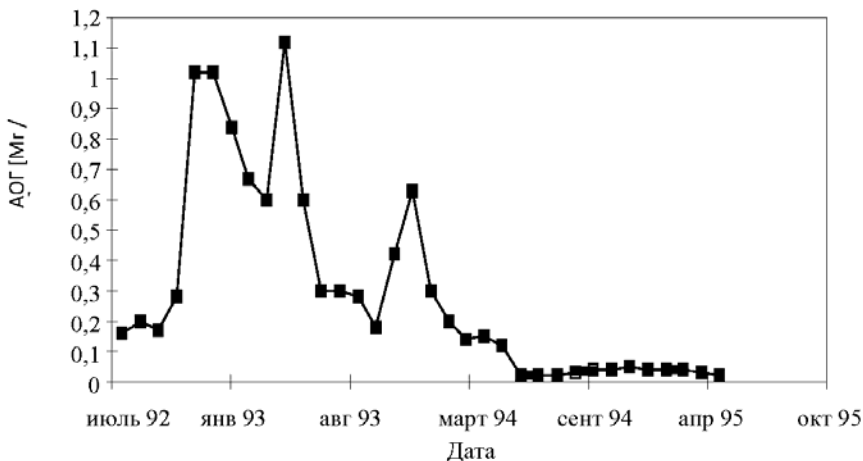


Рисунок 3. Диаграмма значений АОГ до и после применения озона (озонирование начато в мае 1994 года)

В результате применение в качестве биоцида- озона, наблюдалось снижение скорости коррозии:

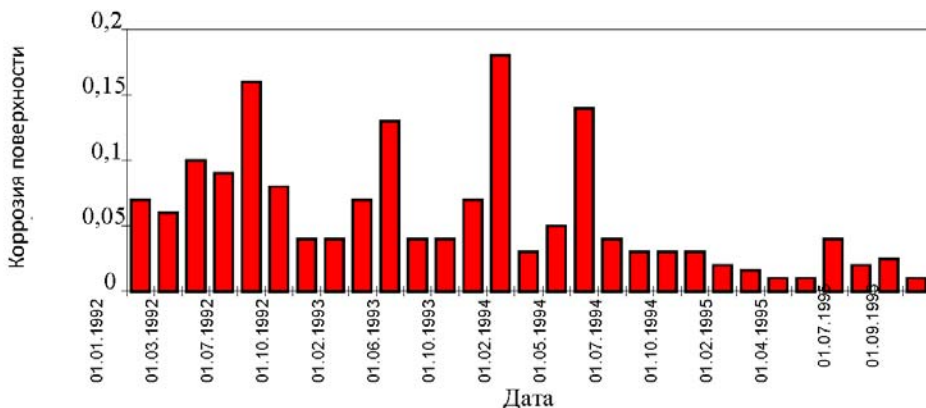


Рисунок 4. Диаграмма уровней коррозии на металлическом пробном образце (St37) до и после применения озона (озонирование начато в мае 1994 года)

Озон так же является достаточно сильным дезинфектантом. По своим дезинфицирующим свойствам он значительно превосходить традиционные средства. Механизм воздействия озона на бактерии сильно отличается от такого широко используемого в настоящее время хлора. Дело в том, что молекулы озона разрушают оболочку клетки и открывают доступ воде, что приводит к гибели клетки. Озон достаточно успешно борется с бактериями и

вирусами с которыми не справляются другие агенты, в частности с таким опасным как вирус легионеллы.

Озонирование охлаждающей воды является, в целом, менее дорогостоящим, чем применение органических биоцидов. Гипохлорит, в сочетании с био-диспергирующими сурфактантами, хлор-стабилизаторами или бромом, находится почти в том же ценовом диапазоне. На первый взгляд, использование только хлора без дополнительных химических веществ, кажется более дешевым способом обработки, однако, это приводит к увеличению уровня АОГ в расходуемой воде.

Так как общие расходы зависят от объема потребляемой энергии, принадлежностей/химикатов, обслуживания и затрат на инвестиции /амортизацию, то пропорция и местные расходы по каждой позиции в отдельности играют важную роль в определении наиболее экономичного способа обработки. Следует так же отметить и то обстоятельство, что для производства озона необходим только кислород и электроэнергия. Благодаря тому, что озон является не стойким элементом (срок «жизни» озона не велик) его необходимо производить не посредственно на месте применения, что исключает затраты на его транспортировку и хранение. Система озонирования может быть легко смонтирована либо встроена в уже имеющуюся систему. В зависимости от конструкции системы охлаждения озон может подаваться в различные точки и разными способами. Как правило он подается после циркуляционного насоса путем бокового впрыска, его также можно добавлять в подпиточную воду или путем диспергации в резервуаре с охлаждающей водой. Необходимая доза озона колеблется от 0.05 до 0.3 гО₃/М³. Определение дозы озона главным образом зависит от:

- качества и количества подпиточной воды (поверхностная вода, скважинная вода, и т.д.)
- вида системы охлаждающей воды (открытая замкнутая система, прямоточная система, и т.д.)
- температуры охлаждающей воды
- использования других химических веществ, и прочего.

Немаловажную роль в снижении затрат является уменьшение частоты обратных промывок фильтров, что приводит к существенному сокращению объема потребляемой воды. Исследования проводимые на металлургическом заводе использующем для обработки воды, введение определенных доз органических биоцидов показали, что при попадании масла из системы вызывало сильный рост водорослей в самой градирне.

Фильтры были установлены со стороны частичного потока для удаления избытка частиц из системы охлаждения. Цикл обратной промывки

запускается вручную всякий раз, когда перепад давления через фильтры достигает установленного предельного значения. На Рис. 5 показано постепенное увеличение интервалов между промывками примерно через 6 недель непрерывного введения озона. До использования озона интервалы составляли от 1 до 3 дней. Этот показатель вырос до 6 дней спустя примерно 6 месяцев применения озона.

Экономическая выгода определена, т.к. потери воды при обратной промывке снизились на 70%.

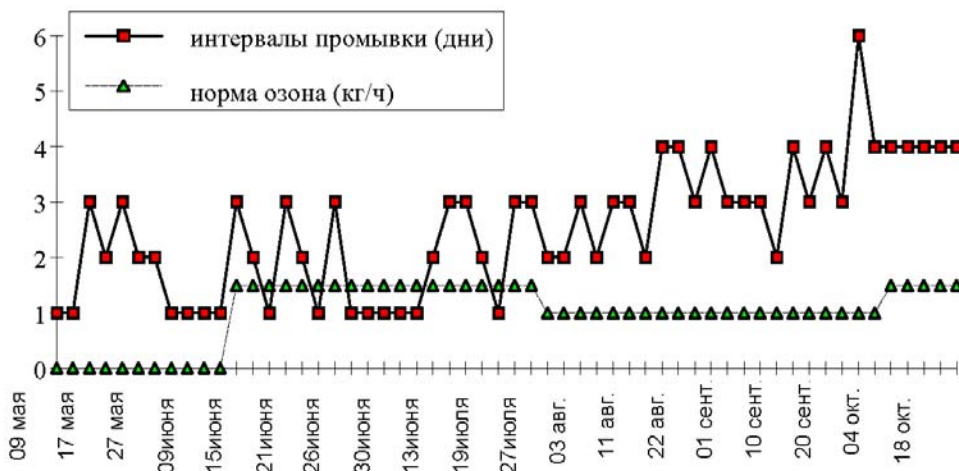


Рисунок 5. Интервалы промывки и уровни дозирования озона

Суммируя оценку стоимости и эффективности применения озона (см. рисунок 4), мы получаем следующие ее составляющие:

1. Сокращение расходов по сбросу сбросной воды, связанных с сокращением уровня ХПК и АОГ в сбросной воде охлаждающей камеры.
2. Увеличение эффективности процесса (при снижении затрат) за счет лучшей теплопередачи благодаря сохранению чистоты системы.
3. Уменьшение объема как подпиточной, так и сбросной воды благодаря снижению периодичности промывки фильтра.
4. Сокращение расходов на обслуживание за счет исключения времени простоя на очистку ввиду повышения качества воды [11].
5. Сокращение расходов на управление производственным процессом и привлечение ремонтного персонала.

Учитывая вышеперечисленные косвенные статьи экономии, озонирование получается менее дорогостоящим, чем обработка с применением органических биоцидов, гипохлорита и, в большинстве случаев, еще более экономичными, чем обработка хлором. Также следует отметить бесспорные экологические преимущества использования озона.

В результате применение в качестве биоцида – озона получаем:

- долговременную защиту от микробиологии (самый низкий показатель роста);
- возможность непрерывного дозирования → озон не вызывает у микробиологи привыкания в отличие от биоцидов;
- снижение эксплуатационных расходов;
- повышение промышленной безопасности;
- отсутствие необходимости хранения/загрузки/переливания опасных химических веществ;
- сокращение численности сотрудников за счет непрерывного автоматического контроля за функционированием системы;
- гарантированный уровень ХПК и АОГ ниже предельных значений;
- более низкий уровень энергопотребления для обеспечения циркуляции охлаждающей воды;
- улучшение теплопередачи;
- очень хорошая глубина прозрачности;
- скорость коррозии менее 0,1 мм / год.

Список литературы

[1] J. Wasel-Nielen, M. Baresel: 'Kühlwasserbehandlung mit Ozon in der Hoechst AG im Vergleich zu anderen mikrobiziden Verfahren' ('Cooling Water Treatment with Ozone at Hoechst AG in comparison with other micorbicide methods'), VGB Conference 'Chemistry in Power Plants', Essen (Germany) October 1995.

[2] O. Leitzke, G. Greiner: 'Wasserbehandlung in Rückkühlkreisläufen mit Ozon' ('Water Treatment using Ozone of Recooling Circuits') Vom Wasser 67, 49-58 (1986).

[3] O. Leitzke, K. Rohleder, M. Мюппей: 'Ozonanwendung bei der Kühlwasseraufbereitung' ('The Use of Ozone for Treating Cooling Water'), Colloquium-Verlag Berlin, 5th Ozone World Congress, 2 758 - 770 (1981).

[4] O. Leitzke, K. Schwämmlein: 'Practical Experiences in the Ozonization of Cooling Water Circuits', Proceedings of the First Australian Conference of the International Ozone Association in

Sidney, Vol. II, 165 - 178 (1995).

[5] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungs- vorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom

31. Januar 1994, Bundesanzeiger Nr. 27, 09.02.1994, p. 1077-1079.

[6] P.-H. Schweitzer: 'Behandlung von Kühlkreislaufwasser mit Ozon' ('Treatment of Cooling

Water Circuits with Ozone'),

Regional Institution for Environmental Protection, Dept. 3, report 34, Karlsruhe (Germany), October (1995).

[7] K. Schwämmlein, O. Leitzke, 'Treatment of cooling tower water with ozone and a combi- nation for corrosion and scaling inhibition',

Proceedings of the IOA meeting Aquatec Amsterdam, 23. - 27. September (1996)

[8] T. Dziobek, O. Leitzke, K. Schwämmlein, 'Ozone treatment of industrial cooling water systems',

Proceedings of the IOA meeting Wasser Berlin, 21. - 25. April (1997)

Современные методы химико-аналитического определения биоцидов нового поколения для предотвращения биологических обрастаний в системах оборотного водоснабжения

*Мельников А.П., Зайцев Н.К., Шорин С.В.,
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

Бактерицидные средства на основе полиалкилгуанидинов находят все возрастающее применение в медицине, косметологии, разнообразных отраслях экономики, в быту. Наиболее распространенными на отечественном рынке являются препараты этой группы под названием «Биопаг», «Полисепт», «Экосепт». В отличие от западноевропейских аналогов, представляющих собою дигуанадины (например, хлоргексидин), полигуанидины плохо проникают через кожу и слизистые оболочки в кровь, и, соответственно, являются более гипоаллергенными. Кроме того, поскольку полимерные катионы поражают сразу большое количество анионных центров на бактериальных мембранах, они эффективнее, чем дигуанидины, по своей дезинфицирующей способности.

Одним из факторов, ограничивающих применение полигуанидинов для обеззараживания больших объемов воды (например, сточных вод, воды в плавательных бассейнах), является отсутствие адекватных подходов к их химико-аналитическому определению. В то время как дигуанидины легко определяются методами ионной хроматографии, полигуанидины с молекулярными массами 1500-5000 Дальтон достаточно трудно поддаются определению в низких концентрациях.

К настоящему моменту существует ряд подходов к определению указанных бактерицидов. Например, существует методика определения препаратов «Биопаг» и «Полисепт», представляющих полигексаметиленгуанидин, методом фотоколориметрии в присутствии красителя Эозина Н. При этом методика эмпирическая, оптическая плотность Эозина Н нелинейно возрастает от 1,5 до примерно 2, а затем убывает при увеличении концентрации препарата «Биопаг» от 1 до 50 мг/л. Мы проанализировали механизм, лежащий в основе данной методики, и установили, что оптическое поглощение Эозина Н не меняется под действием полигенидинов, а наблюдаемые изменения измеренной оптической плотности происходят из-за изменения интенсивности флуоресценции Эозина Н. В начале при увеличении концентрации поликатиона происходит возрастающее связывание Эозина Н водорастворимым полимером, при этом из-за самотушения красителя в глобулах поликатиона наблюдается закономерное уменьшение интенсивности флуоресценции. Концентрация Эозина Н выбирается в данной методике настолько большой, что в оптической кювете происходит практически полное поглощение падающего света и единственный свет, попадающий на фотоприемник прибора КФК, это свет флуоресценции. Когда интенсивность флуоресценции уменьшается, прибор фиксирует формальное возрастание оптической плотности. При дальнейшем возрастании концентрации полигуанидинов происходит разбавление Эозина Н полимером, так как одно и то же количество красителя распределяется между большим количеством глобул. В результате эффективность самотушения флуоресценции красителя уменьшается, интенсивность флуоресценции возрастает, и измеряемая эффективная оптическая плотность уменьшается. Добавление любого катионного поверхностно активного вещества, например, цетилметиламмония бромид, приводит к многократному возрастанию эффективности флуоресценции и сводит на нет все результаты, полученные поданной методике. Кроме того, данная методика не позволяет фиксировать концентрации полигуанидинов ниже 1 мг/л, а необходимо определять 0,05 мг/л, т. к. ПДК составляет 0,1 мг/л. Таким образом, химико-аналитическое определение полигуанидинов представляет собою техническую проблему, т. к. традиционные химико-аналитические методы лишь ограниченно применимы.

Вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит является сравнительно новым методом в электроаналитической химии. В определенных условиях граница раздела фаз типа вода-нитробензол ведет себя как поляризуемый электрод и с помощью четырехэлектродного потенциостата (в нашем случае Экотест-ВА4, Эконикс-Эксперт, РФ) можно

управлять межфазной разностью потенциалов на указанной границе раздела фаз и фиксировать точки, соответствующие межфазному переходу ионов каждого вида. При этом каждый ион может быть охарактеризован своей межфазной неэлектростатической работой межфазного перехода и, соответственно, своим характерным потенциалом межфазного перехода. Необходимым условием аналитического применения указанного методом является то, чтобы потенциал перехода искомого иона лежал в пределах поляризуемости границы раздела фаз электролит-электролит. При этом часто органическую фазу иммобилизируют в виде органического геля и помещают в специальный корпус. Полученные таким образом датчики называют амперометрическими ионоселективными электродами. Они находят пока применение в лабораторной практике на уровне исследований, однако можно ожидать их массовой коммерциализации.

В настоящей работе мы впервые сообщаем о результатах, полученных нами при измерении ионных вольтамперограмм на границе электролит-электролит в растворах полигуанидинов. В качестве фонового электролита в воде использован 0,01 М раствор сульфата магния. Органическая фаза представляла собой о-нитрофенилоктиловый эфир, содержащий 0,01 моль/л раствор тетракис (п-хлорфенил) бората тетрадодециламмония. Величина рН раствора контролировалась с помощью рН-метра Эксперт-рН (Эконикс-Эксперт, РФ), использовали бидистиллированную воду, растворы не термостатировались.

На постоянноточковых вольтамперограммах как для препарата «Биопаг», так и для препарата «Полисепт» (полигексаметиленгванидины разных фирм) проявились одинаковые волны, соответствующие входу поликатиона в органическую фазу и выходу из органической фазы. Поскольку результаты измерений для различных полигуанидинов совпали, по-видимому, соответствующий потенциал перехода определяется природой гесаметиленгуанидинового фрагмента.

Выполненные нами предварительные опыты позволяли определять 1 мг/л полигуанидина в постоянноточковом режиме. Наш предыдущий опыт показывает, что с использованием инверсионного режима накопления предел обнаружения может быть уменьшен приблизительно в 100 раз. В таком случае проблема химико-аналитического определения полигуанидинов может оказаться радикально решена. Однако даже сделанные нами предварительные опыты дают преимущество перед существующими методами определения полигуанидинов, так как в отличие от имеющихся методик предложенный нами метод позволяет идентифицировать гексаметиленгуанидиновый фрагмент в разбавленном

биоциде по характерному потенциалу межфазного перехода указанного иона.

Обеспечение качества горячей воды *Шваб В.В., ООО «БиоБёрд», г. Мытищи*

Энергетическая стратегия России на период до 2030 года, утверждённая распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. N 1715-р, определяет цели и задачи долгосрочного развития энергетического сектора страны на предстоящий период, приоритеты и ориентиры, а также механизмы государственной энергетической политики на отдельных этапах ее реализации, обеспечивающие достижение намеченных целей.

Стратегическими целями развития теплоснабжения являются:

- достижение высокого уровня комфорта в жилых, общественных и производственных помещениях, включая количественный и качественный рост комплекса услуг по теплоснабжению (отопление, хладоснабжение, вентиляция, кондиционирование, горячее водоснабжение), высокий соответствующий ведущим европейским странам уровень обеспеченности населения и отраслей экономики страны этим комплексом услуг при доступной их стоимости;
- кардинальное повышение технического уровня систем теплоснабжения на основе инновационных, высокоэффективных технологий и оборудования;
- сокращение непроизводительных потерь тепла и расходов топлива;
- обеспечение управляемости, надёжности, безопасности и экономичности теплоснабжения;
- снижение негативного воздействия на окружающую среду.

Обеспечение рациональной и эффективной работы систем горячего водоснабжения является важной задачей повышения энергоэффективности в свете исполнения Федерального закона № 261-ФЗ от 23 ноября 2009 г.

Работа систем горячего водоснабжения связана с большим потреблением теплоты и энергии. Так, например, в жилых многоквартирных домах расходы на горячее водоснабжение (подогрев воды) превышают расходы на отопление.

Повышение же эффективности работы систем горячего водоснабжения невозможно без обеспечения качества горячей воды и без

разработки мероприятий по предупреждению выпадения отложений (шлама) в теплообменниках и разводящих трубопроводах.

Необходимость разработки данных мероприятий вызвана тем, что для многих природных вод, использующихся для горячего водоснабжения, содержащих агрессивную углекислоту, углекислотное равновесие (состояние стабильности) достигается при их нагреве до 55-65 °С.

При более высокой температуре углекислотное равновесие нарушается, что приводит к выпадению из воды карбоната кальция. В теплообменниках карбонат кальция осаждается в виде твёрдых кристаллических отложений, в трубопроводах систем ГВС – в основном в виде мелкокристаллического шлама. Чем выше температура нагрева воды, тем интенсивнее зарастают теплообменники и тем больше шлама отлагается в трубопроводах системы. Наибольшее количество шлама выпадает в разводящих трубопроводах. Такие отложения помимо снижения пропускной способности трубопроводов вызывают коррозию вследствие дифференциальной аэрации (неравномерной аэрации покрытых и непокрытых отложениями участков трубы). Вследствие этого коррозионные поражения горизонтальных магистралей систем ГВС более интенсивны в нижней части труб, покрытых отложениями. При остывании воды по мере прохождения её в системе из неё выделяется осадок карбоната кальция, углекислотное равновесие смещается в обратную сторону, в результате чего часть растворённой в воде углекислоты становится агрессивной и способствует коррозии трубопроводов. Чем выше начальная температура нагрева воды, тем большее количество агрессивной кислоты образуется при остывании воды.

Совокупность указанных выше процессов приводит к тому, что скорость коррозии трубопроводов увеличивается примерно в 1,5-2 раза на каждые 10 °С повышения температуры воды.

К большому сожалению, при проектировании ИТП и систем ГВС этот фактор не берётся во внимание, или учитывается крайне редко.

Предлагаемая нами методика применения устройств безреагентной очистки/доочистки воды и защиты теплообменников и связанных с ними трубопроводов от коррозии и накипобразования на основе применения витализаторов воды *biobird* позволяет устранить множество проблем, оказывающих негативное влияние на функционирование систем ГВС, в частности:

- наличие коррозии трубопроводов приводит к ухудшению свойств воды (мутность, запах). А в соответствии с новыми ***Правилами предоставления коммунальных услуг собственникам и пользователям помещений в многоквартирных домах и***

жилых домов (УТВЕРЖДЕНЫ постановлением Правительства РФ от 6 мая 2011 г. №354) отклонение состава и свойств горячей воды от требований законодательства Российской Федерации о техническом регулировании не допускается;

- наличие накипеобразования приводит к «заращению» теплообменников и трубопроводов, что приводит к снижению эффективности работы теплообменников (при наличии отложений уменьшается съём тепла, т.е. для достижения необходимой температуры необходимо большее количество тепла) и снижению давления (пропускной способности трубопроводов), т.е. в многоэтажных домах верхние этажи не будут обеспечены необходимым давлением. А в соответствии с новыми **Правилами...** отклонение давления в системе горячего водоснабжения не допускается.

Устройства отчищают воду в замкнутых циклах и возвращают её в первоначальный вид. Уже через 1-25 дней после монтажа вода в системе становится прозрачной, а соли кальция начинают разрушаться, и преобразовываются в арагонит, который становится составляющей частью воды и не воздействует на трубы. И, что немаловажно, нет необходимости сливать эту воду в канализацию при проведении промывок и заполнять системы заново. Технология сохраняет в этом случае миллионы кубометров чистой воды.

Так, например, при выполнении работ по промывке системы ГВС в здании Мытищинского районного театра драмы и комедии «ФЭСТ» по предлагаемой технологии положительный результат достигнут через 24 часа с начала выполнения работ. Т.е. через 24 часа вода из коричневой превратилась в прозрачную без видимых элементов загрязнения (фото в приложениях). Особо следует отметить, что подача горячей воды потребителям не прекращалась.

Витализаторы воды biobird, основной компонент предлагаемых устройств, с 2006 г. успешно используются во многих регионах: Волгоградской, Ленинградской, Московской (г. Мытищи, г. Сергиев Посад) и Саратовской областях, Республиках Татарстан, Удмуртия, Хакасия и др. субъектах РФ, а также в странах СНГ: Белоруссии и Казахстане.

В настоящее время данная технология рекомендуется к практическому применению:

- Некоммерческим партнёрством «Российское теплоснабжение», о чём сделана соответствующая запись в «Реестре современных доступных энергоэффективных технологий в сфере

- теплоснабжения» (Свидетельство № 03 от 14.12.2010г.);
- Министерством промышленности и энергетики Саратовской области, о чём принято соответствующее решение о включении в «Перечень инновационных энергоэффективных технологий и мероприятий, возможных (целесообразных) к реализации на территории Саратовской области» (письмо № 05.01/246 от 25.01.2011г.).

Очистка воды от механических примесей и нефтепродуктов на предприятиях нефтедобычи и нефтепереработки

*Чернова К.В., Шайдаков В.В., Селуянов А.А.
ООО «Инжиниринговая компания «Инкомп-нефть»*

Специалисты, работающие в области водоподготовки на предприятиях коммунального хозяйства и энергетики, имеют дело в основном с водой пресной, относительно чистой, с низким содержанием нефтепродуктов и механических примесей. В нефтегазодобыче на объекты водоподготовки поступает вода значительно более сложная с точки зрения технологий ее очистки. Это высокоминерализованные воды нефтеносных горизонтов, зачастую с большим количеством песка или частиц проппанта. Это так называемая подтоварная вода, характеризующаяся кроме минерализации высоким содержанием механических примесей – в основном, ферромагнитных частиц – и нефтепродуктов. Коррозионное разрушение, которому подвергается в этом случае металл труб и оборудования, вызывает не только коррозионная агрессивность самой жидкости, но и абразивный износ, причиной которого являются механические примеси.

Основным методом борьбы с коррозией внутренней поверхности труб является ингибиторная защита. Однако использование только ингибиторов коррозии не позволяет достичь существенного снижения аварийности трубопроводов. Так, высокая удельная аварийность низконапорных водоводов, связанная с локализацией коррозионного процесса по нижней образующей труб, обусловлена осаждением механических примесей из расслоенного потока по нижней образующей труб.

Механические примеси, содержащиеся в перекачиваемых по промысловым трубопроводам жидкостях, инициируют локальное разрушение металла внутренней поверхности труб. Вид коррозионного разрушения под воздействием механических примесей в общем случае

определяется скоростью потока жидкости, а интенсивность развития коррозии зависит от концентрации и компонентного состава механических примесей.

При малых скоростях течения перекачиваемых сред происходит расслоение водонефтяных эмульсий с образованием водного подслоя (в случае системы нефтесбора), выносом механических примесей и их последующим осаждением на стенках труб. При высоких скоростях потока, когда вынос механических примесей не происходит, а все они находятся в объеме жидкости, доминирует коррозионно-эрозионный износ металла, скорость которого может достигать значений 10-60 мм/год.

С увеличением концентрации механических примесей в потоке жидкости выше критических значений стойкость всех защитных пленок становится недостаточной для сопротивления эрозионному износу. Поэтому защитные пленки удаляются с поверхности металла, и абразивному действию подвергается оголенная металлическая поверхность. Также и при повышении скорости потока наблюдается эрозионное разрушение защитной пленки под воздействием механических примесей, содержащихся в жидкости, и, как следствие, коррозионно-эрозионный износ металла.

На примере низконапорных водоводов системы ППД Южно-Ягунского месторождения было рассмотрено влияние концентрации механических примесей в сточной воде на скорость коррозии металла по нижней образующей труб. Образцы свидетели устанавливались по нижней, боковой и верхней образующим водовода. Скорость коррозии оценивалась по гравиметрическому методу. На рис.1 видно, что с увеличением содержания механических примесей скорость коррозии увеличивается.

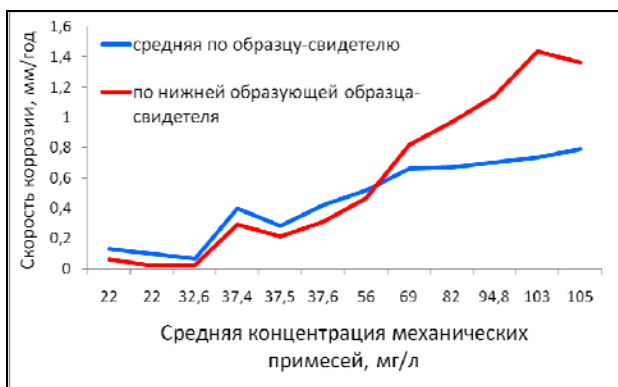


Рисунок 1

Для определения метода удаления примесей из жидкости и его эффективности немаловажна оценка гранулометрического состава

механических примесей. Как правило, наибольший эффект удаления взвешенных частиц существующими методами, такими как отстаивание, циклонирование и фильтрование, достигается в случае, если частицы находятся в крупнодисперсном состоянии.

Система для оценки механических примесей на разных уровнях была разработана и изготовлена Инжиниринговой компанией «Инкомп-нефть» и установлена на низконапорном водоводе в системе ППД Вятской площади Арланского месторождения.

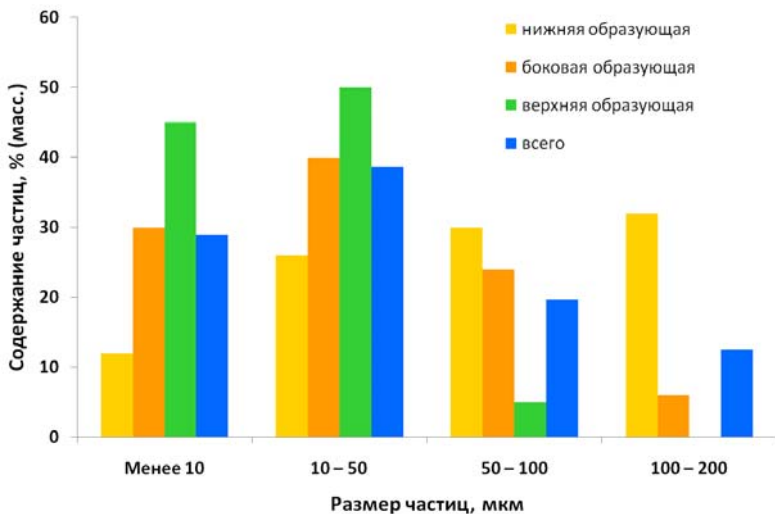


Рисунок 2 Гранулометрический состав механических примесей

Видно, что установки только одного кольматажера недостаточно для точной оценки механических примесей, так как по нижней образующей отфильтровывается 46%, по боковой – 43%, по верхней – 11%. В результате эксперимента было установлено, что основную долю (68,7 %) примесей составляют частицы размером не более 50 мкм.

Полученный результат свидетельствует о невысокой эффективности удаления частиц размером менее 50 мкм методом отстаивания, который является основным на Вятской площади методом подготовки сточных вод перед закачкой в трубопроводы системы ППД.

Физико-химический анализ проб показал наличие в отфильтрованных агломератах кроме механических примесей и углеводородную составляющую, а также различие количественного состава фильтратов на разных уровнях водовода (таблица 1).

Таблица 1 - Состав отобранных механических примесей

Соединение	Содержание		
	По нижней образующей	По боковой образующей	По верхней образующей
Количество сухого остатка, г	104,00	95,00	23,00
В том числе			
- углеводороды, г	62,40	71,50	11,90
- нелетучие примеси, г	41,60	23,50	11,10

Ферромагнитные частицы и агрегатированные с ними соединения возможно удалять под действием магнитного поля. Следует отметить, что хотя магнитная очистка до настоящего времени теоретически изучена недостаточно, но накопленный опыт и имеющиеся экспериментальные данные позволяют применять этот метод на практике. Преимуществом метода является возможность улавливания ферромагнитных частиц размером менее 0,5 мкм, что практически невозможно осуществить другими способами очистки.

Магнитное поле позволяет также производить коагуляцию твердых частиц. Поток жидкости направляется к рабочим поверхностям точечных постоянных магнитов, где градиент магнитного поля максимален. Это позволяет притягивать ферромагнитные частицы в широком диапазоне магнитной восприимчивости. Накопленные на поверхности магнита частицы притягивают к себе из потока жидкости другие ферромагнитные частицы, коагулируя, таким образом, до определенных размеров, достигнув которых, срываются и уносятся потоком жидкости в виде более крупных частиц.

Известно, что коагулированные скопления частиц сохраняются в потоке вследствие действия сил остаточной намагниченности и связующих свойств веществ, присутствующих в жидкости (например, смол, парафинов и асфальтенов нефти).

Были проведены исследования влияния связующего компонента на процесс, которые показали, что после прохождения коагулятора агломераты сохраняются в потоке, как для чистых частиц, так и частиц со связующим компонентом. Причем агломераты из частиц со связующим компонентом гораздо крупнее – здесь важную роль играет сила адгезии, которая, несомненно, больше у агломерата со связующим компонентом. В эксперименте в качестве связующего компонента было промышленное масло, в промышленных условиях в качестве связующего компонента может служить нефтепродукты, содержащиеся в очищаемой воде.

Таким образом, связующий компонент способствует не только сохранению агломерата в потоке, но и формированию агломерата большего размера, что является важным для дальнейшей фильтрации, так как

позволяет увеличить тонкость фильтрации, и, тем самым, уменьшить гидравлическое сопротивление фильтрационных установок.

Устройство для коагуляции ферромагнитных примесей было установлено перед резервуаром с пластовой сточной водой перед системой фильтров дожимной насосной станции на водоводе с целью повышения эффективности удаления механических примесей фильтрованием, позволяющее улучшить качество закачиваемых в пласт вод.

После установки коагулятора изменилась периодичность очистки фильтров грубой и тонкой очистки и приемной сетки насосов с 7 суток до 3 суток. Отбор проб воды производится 1) на выходе из резервуара перед коагулятором, 2) после коагулятора до фильтров грубой и тонкой очистки, 3) после фильтров грубой и тонкой очистки. Анализ проб в период эксплуатации системы очистки с 1.02.2009 г. по 31.03.2009 г. показал, что содержание нефтепродуктов в сточной воде снижается на 36%, а содержание механических примесей на 23 % (рисунок 4.6).

Также известно, что мехпримеси и нефтепродукты собираются на приемной сетке насосов, нагнетающих воду в скважины (рисунок 3) – для анализа был предоставлен осадок с фильтров грубой и тонкой очистки, а также с приемного фильтра насоса.

На приемном фильтре насосного агрегата отфильтровывается 64% всех примесей. В результате, в целом, эффективность очистки воды от нефтепродуктов 98%, механических примесей 58 %. На рисунок 3 нанесены расчетные данные содержания мехпримесей и углеводородов в сточной воде после приемного фильтра насоса, так как не производится анализ проб воды после БКНС, в то время как сама очистка производится. Нефтепродукты удаляются, так как являются связующим компонентом укрупненных агломератов.

Выявлено, что процесс укрупнения мехпримесей происходит также после прохождения потока устройства для коагуляции.

Таким образом, с помощью устройства коагуляции повышается эффективность очистки воды от механических примесей и нефтепродуктов.

Также, можно на основе анализа научно-технической литературы отметить, что магнитная обработка способствует дегазации, подавлению жизнедеятельность СВБ, предотвращению солеотложений, снижению коррозионной активности перекачиваемой среды.

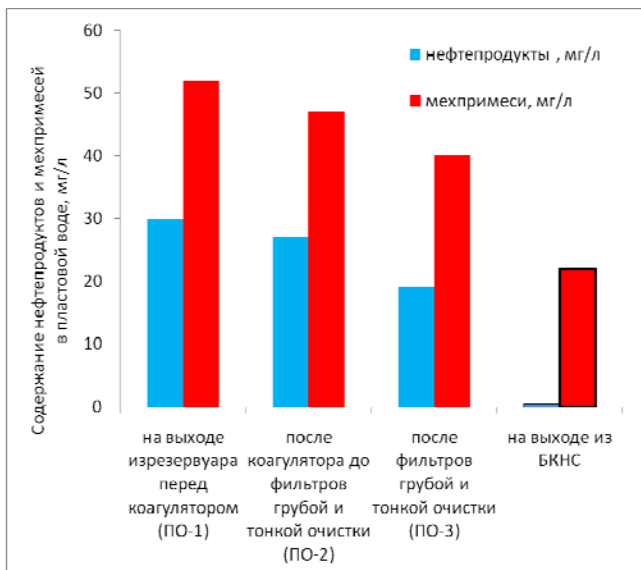


Рисунок 3 Эффективность очистки пластиковой воды на водоводе дожимной насосной станции

Исследование особенностей разделения водонефтяных эмульсий на коалесцирующем фильтре с насадками на основе целлюлозы

*Ле Тхань Тхань, Зайцев Н.К., Ферапонтова Н.Б.,
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

В процессе добычи и переработки нефти, значительное количество воды выбрасываются в виде эмульсии, что наносит серьезный ущерб окружающей среде. С другой стороны, за счет неполного разделения эмульсий ежегодно тысячи тонн нефти закачиваются обратно в пласт и безвозвратно теряются.

Коалесцирующий фильтр как техническое устройство для отделения углеводорода от воды в модельной эмульсии имеет ряд преимуществ: простое устройство, удобен для проведения исследований в лаборатории, при создании установки не требуется больших капитальных затрат и площадей.

Целью данной работы является исследование свойств насадок из целлюлозы, предназначенных для разделения водно-масляных эмульсий в коалесцирующем фильтре и предложены механизмы разделения данных эмульсий.

Модельная эмульсия была приготовлена из дизельного топлива, воды и гидрофобизатора АБР с соотношением 80:15:5%(об.). Полученная эмульсия имела вязкую консистенцию и не проявляла признаков расслоения при стоянии в течение 60 суток.

В качестве фильтрующих насадок были испытаны целлюлозы: фильтрованные бумаги, хлопковые ткани.

По строению, целлюлоза, это природный полисахарид представляющий собой длинные цепи глюкозных единиц, каждая из которых связана β -глюкозидной связью с гидроксилом другого остатка глюкозы при этом все ОН-группы находятся с внешней стороны шестичленных циклов, занимая экваториальное положение. Благодаря такому строению внешняя поверхность в полимерной молекуле целлюлозы обладает гидрофильными свойствами, а полости шестичленных циклов – гидрофобными.

Известно, что эффективность разделения обычно зависит от высоты слоя, через который фильтруется жидкость, а также скорости фильтрования. Для получения количественных характеристик влияния этих двух параметров на эффективность разделения с помощью бумажного фильтра, в реакторе проводили последующие эксперименты, в которых изменяли количество слоев фильтровальной бумаги и скорость фильтрования. Было установлено, что чем медленнее скорость, тем лучше разделяется эмульсия.

Кроме того, было установлено, что во время проведения эксперимента скорость фильтрования постоянно убывала во времени.

Процесс фильтрования состоит из двух одновременно протекающих процессов – разделения эмульсии и течения через слой фильтра всех составных компонентов эмульсии: масла и воды. На процесс разделения одновременно влияют скорость потока и сопротивление материала.

Было установлено, что чем меньше скорость потока, тем лучше разделение. Чем больше сопротивление, тем больше гидростатическое давление, тем труднее создать достаточно большую скорость фильтрования. При проведении экспериментов с фильтровальной бумагой, в результате большого сопротивления бумаги, процесс разделения происходил при очень малых скоростях.

Для уменьшения сопротивления слоя и создания режимов с более высокой скоростью фильтрования необходимо выбирать материалы с более пористыми структурами. Однако при этом необходимо учитывать, что для поддержания высокой степени разделения нужно увеличивать толщину фильтрующего слоя.

При проведении исследования, было показано, что размер пор непосредственно влияет на процесс разделения. Поры не должны быть

больше некоторого максимального диаметра. Если диаметр больше допустимого, то в этом случае значительная часть эмульсии просто не вступает в контакт с насадкой и, соответственно, не разлагается.

С другой стороны поры не должны быть меньше некоторого минимального диаметра (средний диаметр пор в фильтровальной бумаге $d=10\mu\text{m}$) [6]. Если диаметр меньше предельного, то сопротивление слоя становится слишком большим, что неудобно с конструкторской точки зрения. В связи с этим, для уменьшения сопротивления фильтра в последующих экспериментах, бумажные фильтры были заменены на фильтры из хлопковой ткани.

Эффективность разделения эмульсии (φ = объем разделенной эмульсии/объем фильтрата) в зависимости от скорости фильтрования и количества слоев хлопка изучали на 30, 60 и 90 слоях хлопковой ткани. То есть, чем больше слоев хлопка, тем лучше разделение. При этом в отличие от фильтрования через бумагу, скорость фильтрования убывала незначительно.

При изменении количества слоев насадки, степень разделения изменяется, так как при постоянной скорости фильтрования это приводит к изменению времени контакта насадки с эмульсией.

Для изучения взаимного влияния скорости фильтрования и высоты слоя насадки на степень разделения через вертикальный цилиндрический реактор с постоянной площадью сечения, через заполненный насадкой из хлопковой ткани, пропускали эмульсию при постоянной объемной скорости вплоть до установления стационарного режима фильтрования.

Эксперименты проводили при различных объемах слоя насадки и при различных скоростях пропускания эмульсии сквозь реактор. Все эксперименты однозначно указывают на то, что степень разделения эмульсии не зависит явно от скорости фильтрования, а является лишь функцией времени контакта эмульсии с материалом фильтра.

Для достижения полного разделения эмульсии, важна высота слоя насадки. Она должна быть не меньше размера зоны, в которой происходит полное разделение эмульсии. Размер зоны определяется временем необходимым для разделения эмульсии. Так как степень разделения зависит от времени контакта эмульсии с поверхностью насадки, то размер этой зоны зависит от скорости фильтрования.

Таким образом, высокая эффективность целлюлозы как материала насадки в коалесцирующем фильтре для разделения устойчивой эмульсии связана со строением этого полимера.

Разработка эффективных режимов и технологий удаления солевых и железо-оксидных отложений с поверхности стального оборудования

И.В. Артамонова, Е.О. Забенькина, С.М. Русакова, Е.Б. Годунов

В настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал по растворению оксидов, окалины с поверхности металлов и сплавов, который позволяет проводить процессы по очистке и промывке технологического оборудования. Предложенные в России и за рубежом технологии химической очистки теплотехнического оборудования обоснованы только эмпирически, технологические режимы не рациональны и недостаточно эффективны с экономической и экологической точки зрения. В связи с этим возникла необходимость развивать новое научно-техническое направление комплексного анализа факторов, влияющих на процессы растворения, изучения природы лимитирующей стадии процесса и поиска различных моделей для полного анализа влияния стимуляторов и комплексонов на реакции, протекающие на границе раздела твердое тело/раствор для эффективного управления процессами растворения.

Цель работы – поиск эффективных режимов применения стимуляторов (ЭДТА, ОЭДФ) для проведения процессов растворения железооксидных и солевых отложений с поверхности технологического оборудования.

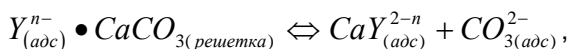
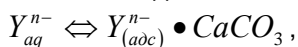
Для поиска оптимальных условий удаления карбонатных отложений с поверхности стальных изделий изучена кинетика растворения кальцита (CaCO_3). Результаты эксперимента по растворению кальцита и взятые из литературных источников [1-6] приведены на рисунке 1.

Из анализа кинетических закономерностей следует, что с увеличением pH скорость растворения резко снижается в интервале pH от 2 до 5. В области pH от 5 до 10 наблюдается почти постоянная скорость растворения не зависящая от концентрации ионов H^+ . При pH больше 10 происходит дальнейшее снижение интенсивности процесса.

Поскольку ЭДТА полностью диссоциирован при $\text{pH} \geq 12$, то нами изучена зависимость скорости растворения кальцита от концентрации ЭДТА при $\text{pH} = 12$ (рисунок 2).

Из данных рисунка 2 следует, что с ростом концентрации комплексона скорость растворения кальцита увеличивается.

Механизм растворения кальцита в комплексонах при $\text{pH} = 12$ представлен последовательностью стадий (1-3):



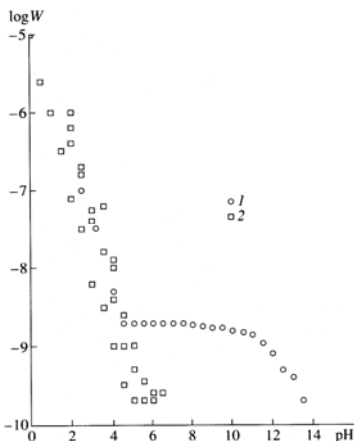


Рисунок 1. Зависимость скорости растворения кальцита от pH: 1 – результаты эксперимента; 2 – данные из работ [1-6]

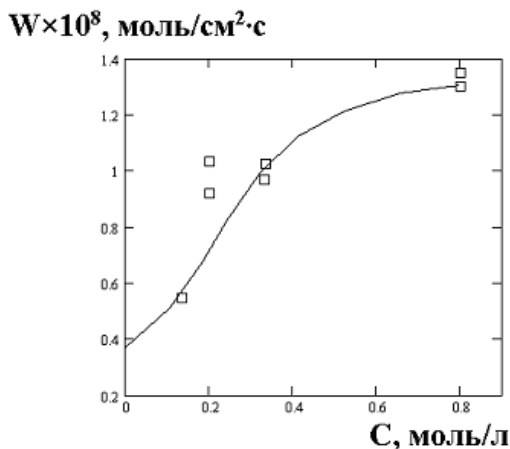


Рисунок 2. Зависимость скорости растворения кальцита от концентрации ЭДТА в 0,7M KCl при pH=12, в атмосфере азота, T=293±2 K

Но из данных рисунка 1 следует, что с ростом pH скорость растворения карбонатов уменьшается. В связи с этим были проведены исследования по изучению зависимости скорости растворения кальцита от pH в присутствии комплексонов, с целью определения оптимальных значений pH использования комплексонов. Результаты исследований отражены на рисунке 3.

Из анализа данных рисунка 3 следует, что использование комплексонов для удаления карбонатных отложений на поверхности теплоэнергетического оборудования наиболее эффективно в интервале pH 4-5.

На основании проведенных исследований найдены оптимальные условия удаления карбонатных отложений с поверхности технологического оборудования: раствор HCl pH=4-5, C(ЭДТА) ≥ 0,01M (соотношение HCl:ЭДТА 100:1).

Для поиска оптимальных условий удаления железооксидных отложений с поверхности стального оборудования исследовано влияние ЭДТА на скорость растворения основного компонента окалина – магнетита. Из анализа данных, представленных на рисунке 4, следует, что скорость растворения магнетита в ЭДТА проходит через максимум от величины pH. Для ЭДТА pH максимальной скорости растворения соответствует значению pH 2,3±0,2.

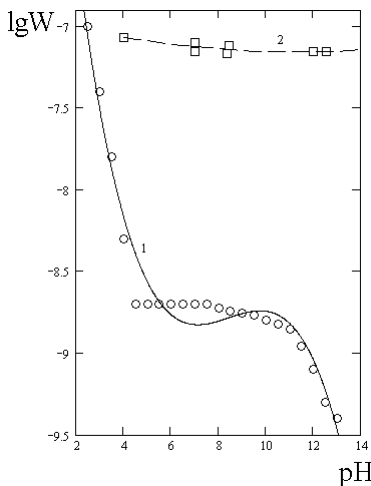


Рисунок 3. Зависимость логарифма скорости растворения кальцита от рН в присутствии комплексонов: 1 – 0,7 М КСl без добавок комплексонов (контроль); 2 – с добавками 0,25 М ЭДТА

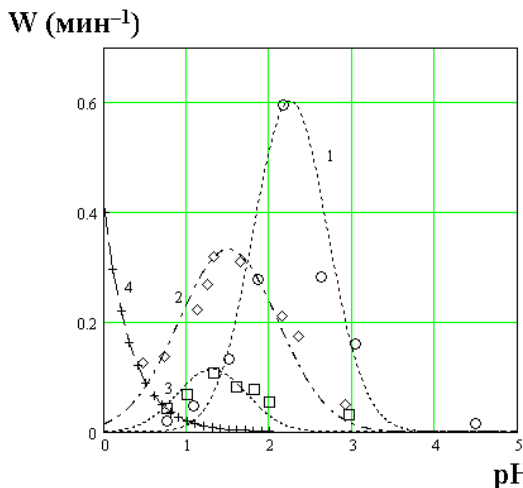


Рисунок 4. Зависимость скорости растворения магнетита в серной кислоте от рН при концентрации ЭДТА – 0,01М (1), ОЭДФ-0,1М (2)-0,01М (3), H₂SO₄ контроль без добавок комплексонов (4).

Как видно из рисунка 5 скорость растворения магнетита зависит от концентрации ЭДТА в интервале 0,0025-0,02 моль/л и проходит через максимум при концентрации 0,003 моль/л.

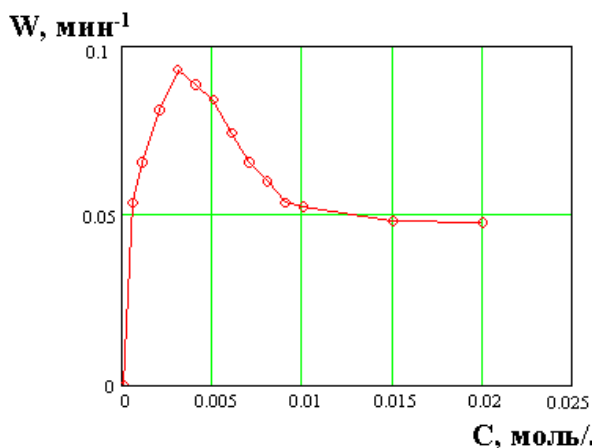


Рисунок 5. Зависимость скорости растворения магнетита от концентрации ЭДТА при рН=3,7 и С (Fe(II))=0,001моль/л.

С повышением температуры раствора процесс растворения Fe_3O_4 в ЭДТА значительно интенсифицируется. Величина эффективной энергии активации процесса составляет 60 ± 6 кДж/моль.

Как следует из рисунка 6 добавки Fe(II) ускоряют процесс растворения Fe_3O_4 в ЭДТА, формальные порядки реакций по ионам железа (II) равны +0,5.

W (мин⁻¹)

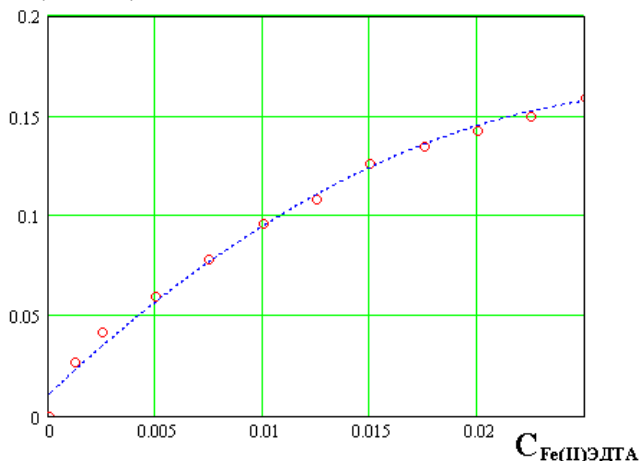


Рисунок 6. Влияние концентрации комплексонов Fe (II) с ЭДТА на скорость растворения магнетита при pH=3,7 и C(ЭДТА)=0,02 моль/л, T=298K

На основе проведенных исследований найдены оптимальные условия использования ЭДТА для удаления окалина с поверхности стальных изделий: концентрация (ЭДТА) 0,002-0,007 моль/л; pH=2,3±0,2, T=333 – 353K.

Выводы:

1. Найдены оптимальные условия удаления карбонатных отложений с поверхности технологического оборудования: раствор HCl pH=4-5, C(ЭДТА)≥0,01M (соотношение HCl:ЭДТА 100:1).
2. Предложены оптимальные условия использования ЭДТА для удаления окалина с поверхности стальных изделий: концентрация ЭДТА 0,002-0,007 моль/л, pH=2,3±0,2, T=333 – 353K.

Литература:

1. Plummer L. N., Wigley T. M. L., Parkhurst D. L. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at $5-10^\circ\text{C}$ and 0.0-1.0 atm CO_2 . // Am. J. Sci. 1978. V. 278. P. 179.
2. Fredd C. N., Fogler H.S. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution. // Journal of colloid and interface science. 1998. V. 204. P. 187.
3. Wiese G.R., James R.O., Jates D.E., Healy T.W. Electrochemistry of the Colloid/Water Interface. International Review of Science. / Ed. J.Bockris. V.6. London. 1976. P.53.
4. Westall J., Hohl H. A Comparison of Electrostatic Models for The Oxide/Solution Interface. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V.12. N 2. P.265.
5. Devis J.A., James R.D., Lackie J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V.63. N 3. P.480.
6. Devis J.A., Lackie J.O. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V.67. N 1. P.90.

Опыт отмывки систем охлаждения от железоокисных отложений реагентами марки «Аминат»

Черкаев Г.В, ООО «ИНТРЕЙ Химическая Продукция»

В связи с бурным развитием сетей отелей и бизнес-центров существенно повышаются требования к поддержанию определенных условий для находящихся в них людей. Отличным решением в вопросе создания и поддержки определенных температурных режимов для указанных выше объектов с большим количеством помещений стали системы охлаждения «чиллер-фанкойл». Круглый год такие системы способны сохранять комфортные условия для помещений разного характера и имеют большие преимущества, так как несколько фанкойлов можно подсоединить к одному чиллеру. При этом помимо общего теплового режима можно контролировать и регулировать работу каждого из фанкойлов с пульта, поддерживая необходимую температуру в каждом помещении. Долговечность любой технической системы, эффективность и надежность ее работы зависит не только от марки, страны изготовителя и профессиональной сборки. Одним из главных критериев стабильной работы системы является ее своевременное профессиональное сервисное обслуживание.

Оборудование такого класса как системы чиллер-фанкойл обычно устанавливают на крупных промышленных или общественных объектах либо в элитных частных помещениях, где нагрузки на подобного рода оборудование, как правило, высоки. Именно поэтому предъявляются повышенные требования к стабильной работе системы и ее общему рабочему состоянию.

У современных систем трубопроводы изготавливаются, чаще всего из современного полипропилена или металлопластика. Тем не менее в эксплуатации еще остаются десятки систем со стальными трубопроводами.

Очень часто такие системы охлаждения эксплуатируются без проведения коррекционной обработки циркулирующей воды или при неправильном дозировании раствора ингибиторов (возможен и неправильный выбор состава композиции ингибиторов), что приводит к значительным отложениям продуктов коррозии, солей жесткости, а также биоотложениям не только на теплообменных поверхностях, но и на стенках трубопроводов, каналов и на другом оборудовании. Причем солеотложения накапливаются во всей системе, и циркулирующая вода насыщается солями жесткости.

Теоретически решить указанные проблемы должны помочь химические отмычки. Однако, как показывает практика, зачастую химической отмычки только теплообменных поверхностей недостаточно, так как при новом запуске системы быстро устанавливается равновесие между осадками солей жесткости, имеющихся в других частях системы (как правило, поверхность которых намного больше, чем теплообменные поверхности), и циркулирующей водой. В результате, теплообменные поверхности значительно быстрее, чем в новой системе, покрываются солями жесткости.

Значительные трудности при химических отмычках таких систем возникают при отказах руководителей останавливать деятельность своих организаций на несколько дней, а также невозможностью визуального определения накопленных отложений.

Отмывка водооборотной системы охлаждения может показаться простой процедурой, но на самом деле успех этого очень важного в энергетическом плане и экономически выгодного мероприятия зависит не только от правильного выбора и дозирования ингибиторов, но и от оперативного контроля водно-химического режима системы в процессе отмывки. Поэтому проводиться такая отмывка может только специализированной организацией, которая предварительно должна разработать оптимальные для данного объекта композиции реагентов и их концентрации, и проводить отмывку при тщательном химическом и коррозионном контроле воды, соблюдая требуемые теплотехнические характеристики системы.

В марте 2011 года при участии сотрудников ООО «ИНТРЕЙ Химическая Продукция», проводилась химическая чистка систем холодоснабжения «чиллер-фанкойл» нескольких бизнес-центров, расположенных в Санкт-Петербурге, реагентами марок «АМИНАТ ДМ-56» и «АМИНАТ ДМ-70», производимыми ООО «НПФ Траверс».

В ходе работ была проведена химическая чистка 3-х контуров систем холодоснабжения, общим объемом около 5,0 м³, разбитая на несколько этапов:

- Этап 1. Слив водооборотной воды и предварительная промывка системы холодной водой.
- Этап 2. Кислотная чистка системы.
- Этап 3. Щелочная промывка системы.
- Этап 4. Заключительная промывка водой.

Для кислотной отмывки был использован реагент марки «АМИНАТ ДМ-56». Доза реагента 100 мл на 1 л рабочего раствора. Доза рассчитывалась исходя из количества отложений в системе и концентрации рабочего раствора реагента. Для заполнения системы была использована вода с температурой 35 °С. Для улучшения качества отмывки и сокращения ее времени в системе была создана циркуляция рабочего раствора реагента при помощи насоса К-80-50-200С, производительностью 50 м³/час, напор – 50 м.в.ст. Контроль отмывки осуществлялся путем измерения рН рабочего раствора реагента. При достижении значения рН постоянной величины, меньше 4 чистку считали законченной. Время химической чистки составило 7 часов.

Для щелочной промывки был использован реагент марки «АМИНАТ ДМ-70». Доза реагента составляла 50 мл на 1 л рабочего раствора.

В процессе отмывки было израсходовано 480 кг реагента марки «АМИНАТ ДМ-56» и 240 кг реагента марки «АМИНАТ ДМ-70».

В заключении хочется отметить, что в условиях когда невозможно «вскрытие» системы до и после отмывки, убедительными доказательствами проведенных отмывок может служить изменение цвета рабочего раствора с бледно-желтого (в начале отмывки) на коричневый (в конце отмывки). Также в некоторых случаях имеет место повышение температуры рабочего раствора. В описываемом примере в ходе кислотной чистки повышение температуры составило 15 °С.

Методы и оборудование при водно-химическом анализе

Муравьев А.Г., Осадчая Н.А., ЗАО «Крисмас+»

Водно-химический контроль должен обеспечить надежность и экономичность при эксплуатации всех элементов тепловой схемы и самих котельных агрегатов.

Аналогичные задачи имеют место при эксплуатации энергетического оборудования (например, судовых и корабельных силовых установок).

Для специалистов важную роль играет знание нормативных документов, регламентирующих выполнение анализа. К сожалению, такие документы труднодоступны, и использование их, для многих организаций, является проблематичным.

Следует отметить, что применение химических методов анализа для контроля показателей котловых вод проводится не вместо, а в дополнение к приборным методам. В настоящее время многие параметры работы котлоагрегатов можно контролировать при помощи различных приборов, в частности, концентрацию растворенного кислорода измеряют оксиметрами, солей - иономерами, рН - рН-метрами и т.п. Приборным методом определяется такой важнейший показатель, как удельная электрическая проводимость, характеризующая суммарное содержание солей-электролитов. Для всех физико-химических методов контроля, за редким исключением, характерны значительные затраты не только на

приобретение, но и на эксплуатацию (техническое обслуживание, поверку, обучение и содержание квалифицированного персонала).

Преимуществом является возможность обеспечения непрерывного контроля соответствующих показателей. Вместе с тем, для многих контролируемых показателей водно-химического режима арбитражными признаны химические методы.

Потребность в проведении водно-химических анализов и затруднения, связанные с формированием методической и материальной базы проведения регламентных анализов для многих эксплуатирующих и надзорных организаций, обусловили разработку и производство ЗАО «Крисмас+» ряда портативных комплектов – тест-комплектов, а также комплектной водно-химической экспресс-лаборатории «ВХЭЛ». Портативное оборудование предполагает использование унифицированных методов (методик) анализа, для которых характерны:

- однотипные специальные комплектующие (портативные средства дозирования, посуды, принадлежности, укладки);
- единый технологический цикл приготовления и контроля качества готовых аналитических растворов.

При этом применяемые унифицированные методики анализа в максимально возможной степени отвечают принципам единства и точности измерений и соответствуют действующим нормативным документам и отраслевым профессиональным руководствам по водно-химическому анализу.

При выполнении анализов, предусматривающих обязательное термостатирование, прокаливание, точное взвешивание и т.п., портативное оборудование также оказывается полезным, поскольку позволяет выполнять большую часть подготовительных и аналитических операций во внелабораторных условиях.

Вместе с тем, применение несложных портативных методов и соответствующего оборудования (тест-комплектов, экспресс-лабораторий и даже тест-систем) на начальном этапе химико-аналитических работ позволяет рационализировать производственный процесс, получить ценную первичную информацию и обосновать выбор дальнейшего инструментария для лабораторных исследований, а в ряде случаев – ограничиться полученной первичной информацией, и, тем самым свести к минимуму затраты на получение массива аналитической информации.

Таким образом, унифицированные методы и портативные комплекты для водно-химического анализа на их основе представляют собой инструментарий, актуальный при эксплуатации котлоагрегатов и тепловых сетей, позволяющий анализировать разнообразные среды (потoki).

В докладе иллюстрируются некоторые типичные операции методик водно-химического анализа, используемые в комплектных изделиях.