

УДК 621.321

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ СРЕДСТВАМИ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ДЕАЭРАЦИИ ВОДЫ

ВИНОГРАДОВ В.Н., канд. техн. наук, ЛЕДУХОВСКИЙ Г.В., асп., ШАТОВА И.А., инж.

Представлен анализ влияния качества исходной воды (выбора источника водоснабжения), способа ее обработки и режима эксплуатации установки приготовления подпиточной воды теплосети на ее водно-химический режим. На примере обеспечения нормативного значения pH показаны проблемы организации водно-химического режима, обусловленные недостатками нормативной документации и особенностями качества воды, типом и режимом работы деаэраторов. Сформулирована задача комплексного изучения зависимости pH подпиточной и сетевой воды от качества деаэрируемой воды.

Ключевые слова: качество воды, водородный показатель воды, деаэрация воды, органические примеси.

PECULIARITIES OF HEATING SYSTEM CHEMISTRY CONDITIONS ORGANIZATION BY MEANS OF CHEMICAL TREATMENT AND WATER DEAERATION

V.N.VINOGRADOV, Ph.D., G.V.LEDUKHOVSKIY, postgraduate, I.A.SHATOVA, engineer

The work represents the analysis of source water quality, the way of its treatment, and heating system makeup water preparation unit operating regime influence upon its chemistry conditions. The problems of chemistry conditions organization are shown on the example of pH normative level guarantee. Such problems are caused with normative documentation disadvantages and water quality peculiarities, and deaerator type and operating regime as well. The authors have formulated the problem of complex studying of makeup water and delivery one pH dependence upon deaerated water quality.

Key words: water quality, water hydrogen ion exponent, water deaeration, organic admixtures.

Скорость внутренней коррозии теплосети и водогрейного оборудования и скорость образования отложений зависят от значения водородного показателя pH сетевой воды. С ростом pH этой воды уменьшается скорость коррозии и образования железистых отложений в водогрейном оборудовании, но увеличивается вероятность карбонатных отложений [1]. Значение pH₂₅ сетевой воды устанавливается нормативными документами на технологически оптимальном уровне [2, 3, 4].

Для обеспечения заданного в слабощелочной зоне значения pH₂₅ сетевой воды используется деаэрация воды и (или) щелочная коррекционная обработка подпиточной воды едким натром или силикатом натрия. Первый способ обеспечения pH предпочтительнее, поскольку основан на правильной организации основного и обязательного, по требованиям руководящих документов, мероприятия – термической деаэрации воды. По существу, это профилактическое мероприятие. Второй способ связан с использованием нейтрализующих свойств химических веществ, добавляемых в воду. Такой «терапевтический» прием имеет отрицательные побочные эффекты: маскирует недостатки эксплуатации водоподготовительных установок и деаэраторов; требует дополнительных затрат денежных средств; при силикатировании существует риск загрязнения теплосети и образования железосиликатных отложений в водогрейном оборудовании.

Предпочтительным является использование только первого способа регулировки pH сетевой воды путем деаэрации подпиточной воды. Однако в конкретных условиях этого может оказаться недостаточно.

Проблема обеспечения нормативного значения pH₂₅ сетевой воды может быть решена лишь при комплексном использовании всех средств обеспечения водно-химического режима (ВХР).

На стадии выбора источника водоснабжения предпочтение следует отдавать источникам не

только с маложесткой и маломинерализованной водой, но и с низким содержанием органических соединений, т.е. с малой окисляемостью воды.

При повышенной минерализации воды в ней увеличено суммарное содержание анионов сильных кислот, являющихся активаторами анодной составляющей коррозионного процесса. В период до 1985 г. были проведены работы, направленные на обоснование необходимости коррекции анионного состава воды посредством ее частичного обессоливания. Реализация частичного обессоливания воды, использованной на подпитку теплосети, безусловно, приведет к уменьшению скорости ее внутренней коррозии (в первую очередь, при некачественной деаэрации воды), однако увеличит стоимость подпиточной воды. Данное мероприятие актуально для минерализованных вод Урала и Юга России. Его стоимость относительно высока и реализация возможна при подпитке гидравлически плотных тепловых сетей.

При повышенной окисляемости воды, особенно при увеличенном ее нагреве, следует ожидать термического разложения органических соединений с образованием слабых карбоновых кислот и микробиологического заражения воды с появлением микробиологической коррозии. Продукты жизнедеятельности бактерий влияют на значение pH воды.

На стадии выбора способа обработки исходной воды с целью получения подпиточной воды следует учитывать, в частности, следующие положения:

1. Прямое подкисление воды в схемах с буферными фильтрами и декарбонизаторами приводит к увеличению содержания в сетевой воде анионов сильной серной кислоты, что должно ужесточать требования к деаэрации воды. Действительно, при наличии в воде анионов-активаторов анодной реакции желательна максимально возможная степень деаэрации подпиточной воды. При подкислении серной кислотой из-за увеличения содержания в воде суль-

фат-ионов возрастает риск сероводородного заражения воды. Степень этого риска повышается при глубокой деаэрации воды, содержащей органические соединения. Нормативные технологические требования и практика проектирования не учитывают данное противоречие. В каждом конкретном случае следует проводить комплексный анализ (проектный, эксплуатационный) сложившейся ситуации и принимать оптимизированное решение. С учетом сказанного предпочтительным, по сравнению с подкислением воды, является H_+ -катионирование.

2. Фосфонатная обработка воды с целью ингибирования накипеобразования и сопутствующего ограничения коррозии возможна и зачастую эффективна. С 1993 г. она используется в городских открытых тепловых сетях г. Иванова (ИОМС-1, ОЭДФК). Используется она и в других регионах России. Однако следует признать существование факторов риска:

- ингибиторы отложений обладают ограниченным временем защитного действия. Это означает, что в удаленных участках теплосети будет происходить переход «неприкипающих» микрокристаллов $CaCO_3$ в крупные тяжелые кристаллы, оседающие в зонах с малой скоростью циркуляции воды. Это приводит к зашламлению данных зон, снижению теплопередачи, подшламовой коррозии, подшламовым микробиологическим процессам. Нет полной уверенности в том, что своеобразная «продувка» этих зон при утечке или водоразборе воды будет достаточно эффективна, чтобы предотвратить их зашламление. В то же время образование твердой фазы $CaCO_3$ и укрупнение кристаллов $CaCO_3$ термодинамически неизбежны. Водообмен в тепловых сетях с позиции вводно-химического режима практически не изучен;

- фосфорсодержащие ингибиторы отложений биологически активны и способствуют микробиологическим процессам в теплосети [5];

- ингибирование коррозии фосфонатами, сопутствующее ингибированию отложений, связано не только с непосредственно их ингибирующим действием, но и с применением жесткой воды с бикарбонатной щелочностью. Таким образом, торможение коррозии обусловлено также подъемом pH в катодных зонах, гидролизом бикарбонатов с образованием карбонатов и образованием малорастворимых карбонатов кальция и железа, создающих на поверхности стали защитную пленку, тормозящую катодную и анодную реакции.

Непосредственное ингибирование коррозии при дозировке антинакипинов наиболее эффективно при использовании специальных соединений, например, цинкфосфонатных комплексов. Ингибирующий коррозию эффект в данном случае связан с образованием на поверхности стали пленки гидроксидов, ортофосфатов и карбонатов цинка. Роль карбонатов кальция не является последней. По нашим данным, при комнатной температуре ингибирующий эффект фосфонатов цинка больше в жесткой воде (до 90 %) и меньше в дистилляте (до 50 % при концентрации Zn ОЭДФК в пересчете на PO_4^{3-} до 5 мг/дм³).

При фосфонатной обработке воды пересматриваются требования к качеству подпиточной и сетевой воды, и другие требования к организации ВХР (нормативные документы не разработаны).

3. Магнитная и ультразвуковая обработки воды хотя и малоэффективны, иногда применяются и на крупных энергогенерирующих предприятиях.

Например, электромагнитная обработка воды используется длительное время на Сормовской ТЭЦ (г. Нижний Новгород), в тепловых сетях г. С.-Петербурга. Серьезный анализ противонакипной эффективности магнитных и ультразвуковых аппаратов отсутствует. Весьма часто за положительный эффект от применения этих аппаратов принимают ингибиторный эффект, присущий органическим примесям, тем более, при незначительном (до 70–90 °С) нагреве сетевой воды. Какова бы ни была противонакипная эффективность этих аппаратов, защищают они лишь водогрейное оборудование. Шламообразование в теплосети остается возможным, как и проблема низких значений pH сетевой воды. Нормативная база организации ВХР в данных условиях отсутствует. ВХР организуется либо с использованием прецедентов, либо при самостоятельной творческой работе наладочных организаций;

4. Наиболее эффективно Na-катионирование воды. При достаточной глубине оно обеспечивает полностью безнакипный режим. В этом случае устраняется или, по крайней мере, существенно замедляется железоокисное накипеобразование, поскольку при эффективной деаэрации воды дополнительно обеспечивается значительный подъем pH подпиточной воды, что способствует подавлению эксплуатационной коррозии. По данным П.А. Акользина, недостаточный подъем pH малоэффективен при защите от коррозии, т.к. не обеспечивает защиты всей поверхности стали и тем самым ведет к локализации коррозии [6].

Рост pH воды угнетает жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий, что исключительно важно при высокой окисляемости подпиточной воды.

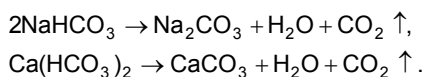
При Na-катионировании воды целесообразно обеспечить хорошее умягчение воды, заметно превышающее необходимое по условиям выполнения требований [2, 3, 4], потому что это гарантирует соблюдение нормативных требований по значениям pH₂₅ подпиточной и сетевой воды при налаженной работе деаэраторов подпиточной воды. Высокие значения pH₂₅ подпиточной воды являются гарантией отсутствия недопустимого понижения pH₂₅ сетевой воды при образовании из остатков бикарбоната кальция твердой фазы карбоната кальция и при бактериальных процессах.

При эксплуатации установки очистки исходной воды с целью получения подпиточной воды следует иметь в виду взаимное влияние этапов очистки воды и сложность последующих процессов в теплосети, в частности:

- увеличение дозы коагулянта при предочистке воды снижает окисляемость воды, что, с одной стороны, тормозит микробиологические процессы и коррозию, с другой стороны, повышает концентрацию анионов-активаторов анодных реакций и создает условия для усиленной коррозии при увеличении в воде содержания кислорода или при снижении значения pH;

- при эксплуатации установки Na-катионирования следует учитывать также ряд особенностей ВХР теплосети.

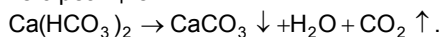
В качестве примера можно привести эффект, не описанный в технической литературе. При деаэрации малоумягченной или неумягченной воды возможны реакции декарбонизации кислых солей угольной кислоты (удаление связанной углекислоты):



В этих реакциях образуются основные соли Na_2CO_3 и CaCO_3 с довольно сильными щелочными свойствами. Одновременно возможна реакция $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaHCO}_3$.

При этом CaCO_3 находится на начальной стадии в растворенном состоянии: раствор пересыщен по CaCO_3 . Состояние пересыщения легко обнаружить при анализе воды. Состояние пересыщения может существовать относительно долго, если в воде имеются органические соединения, ингибирующие образование твердой фазы, например, гуматы [6]. Время защитного действия таких ингибиторов ограничено и не больше, чем у синтетических фосфонатных ингибиторов. У последних в условиях тепловых сетей оно не более 5 ч [7]. По окончании времени защитного действия происходит «съём» пересыщения путем образования твердой фазы $\text{CaCO}_3 \downarrow$, т.е. основная соль CaCO_3 , обуславливающая подъем pH_{25} выше 8,33, выводится из раствора и pH_{25} снижается.

Понижение pH воды в теплосети связано также с реакцией



В условиях теплосети кислый продукт этой реакции – свободная углекислота – остается в воде, а щелочной продукт – карбонат кальция – переходит в шлам. Свободная углекислота расходуется частично с образованием малорастворимого сидерита FeCO_3 . Во всяком случае, появление свободной углекислоты приводит к снижению pH воды.

Время пребывания воды в деаэраторе меньше времени защитного действия органических примесей. Следовательно, «съём» пересыщения достигается либо в аккумуляторных баках деаэрированной воды, либо в теплосети. Время защитного действия увеличивается с ростом окисляемости сетевой воды и снижается с ростом ее температуры.

Таким образом, при деаэрации малоумягченной или неумягченной воды, содержащей бикарбонаты кальция, можно получить воду с pH_{25} более 8,33. Однако со временем произойдет понижение pH этой воды, обусловленное образованием карбонатного шлама. Этот эффект не учтен и не описан при разработке руководящих документов, регламентирующих ведение ВХР тепловых сетей.

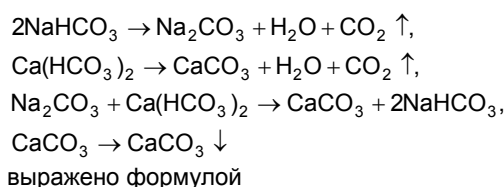
При деаэрации воды учитывается, что термоллиз бикарбонатов влияет на pH деаэрированной, подпиточной и сетевой воды. Степень превращения бикарбонатов в карбонаты σ_d определяется в условиях работающего деаэратора выражением

$$\sigma_d = \frac{2\text{Щ}_{\text{фф}}}{\text{Щ}_{\text{общ}}},$$

где $\text{Щ}_{\text{фф}}$, $\text{Щ}_{\text{общ}}$ – соответственно, щелочность по фенолфталеину и щелочность общая деаэрированной воды.

Увеличение pH при деаэрации воды пропорционально значению σ_d .

Если предположить, что в первом приближении степени превращения бикарбонатов натрия и кальция при деаэрации воды одинаковы, то условие получения воды с окраской по фенолфталеину ($\text{pH}_{25} \geq 8,33$, присутствие в воде растворимых карбонатов) после завершения реакций



$$\sigma_d \geq (1-d) \frac{1}{d \left(\frac{\text{Ж}}{\text{Ж}_{\text{Ca}}} - 1 \right) + 1},$$

где d – доля воды, прошедшей Na-катионирование в схеме с байпасированием Na-фильтров; Ж и Ж_{Ca} – соответственно, общая и кальциевая жесткости воды, поступающей в схему.

Формула справедлива при условии, если в воде перед данной схемой $\text{Ж} \geq \text{Щ}_{\text{общ}}$, т.е. вода является обычной водой поверхностных источников Нечерноземья. Величину d в отсутствие умягчения воды в этой схеме можно определить как отношение $(\text{Щ}_{\text{общ}} - \text{Ж})/\text{Ж}$, но при условии, когда общая щелочность исходной воды больше ее жесткости.

Формула составлена для условной воды, не содержащей солей магниевой жесткости, при $d < 1$.

Граничные значения σ_d , определенные по данной формуле, приведены в таблице.

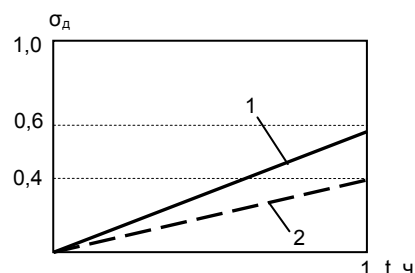
Граничные значения σ_d для вод Нечерноземья

d	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
σ_d	0,625	0,517	0,417	0,323	0,152

В свою очередь, необходимые значения d в зависимости от σ_d могут быть определены по формуле:

$$d = \frac{1 - \sigma_d}{\sigma_d \left(\frac{\text{Ж}}{\text{Ж}_{\text{Ca}}} - 1 \right) + 1}.$$

Значение σ_d существенно зависит от времени пребывания воды в деаэраторном баке t и от наличия в этом баке затопленного барботажного устройства. Чем больше это время, тем больше σ_d . При наличии затопленного барботажного устройства σ_d больше, чем при его отсутствии [8]. Таким образом, степень превращения бикарбонатов в карбонаты зависит от времени пребывания воды в деаэраторном баке (см. рисунок).



Примерная зависимость степени превращения бикарбонатов в карбонаты от времени пребывания воды в деаэраторном баке: 1 – деаэраторы с затопленным барботажным устройством в деаэраторном баке; 2 – деаэраторы без затопленного барботажного устройства в деаэраторном баке

Вместимость типовых деаэраторных баков атмосферных деаэраторов с производительностью не менее $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ составляет 25 % от их номинальной производительности. Диапазон регулирования производительности деаэраторов – от 30 до 120 %. Таким образом, время пребывания воды в деаэратор-

ном баке максимально при сниженной гидравлической нагрузке деаэратора и минимально при повышенной. Это время изменяется в пределах от 0,21 до 0,83 ч.

При линейной зависимости σ_d от t можно рассчитывать на получение следующих значений σ_d :

- для деаэраторов с затопленным барботажным устройством – от 0,126 до 0,498;

- для деаэраторов без затопленного барботажного устройства – от 0,084 до 0,332.

Сравнение данных (см. таблицу) с ожидаемыми значениями σ_d позволяет заключить, что для гарантированного получения сетевой воды с $pH_{25} > 8,33$ необходимо обеспечить следующее значение d :

- для деаэраторов с затопленным барботажным устройством – от 0,417 до 0,832;

- для деаэраторов без затопленного барботажного устройства – от 0,580 до 0,886.

Большим значениям нагрузки деаэраторов соответствуют большие значения d . Чтобы избежать регулирования d при переменных гидравлических нагрузках деаэратора, необходимо установить максимальное необходимое значение этого параметра, равное 0,9, т.е. фактически требуется полное умягчение воды.

Оценки выполнены при допущении, что реакция между Na_2CO_3 и $Ca(HCO_3)_2$ с образованием $CaCO_3 \downarrow$ протекает полностью.

Фактическая полнота осаждения карбоната кальция в условиях теплосети зависит от ингибирующих свойств органических примесей, времени пребывания воды в теплосети, температуры сетевой воды.

Необходимость расчетов осаждения $CaCO_3$, основанных на уравнениях, описывающих термодинамические равновесия, для решения практической задачи выбора метода водоподготовки для подпитки теплосети отсутствует, в частности, потому что для подавления жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий и коррозии необходимо обеспечить максимально возможных значений pH_{25} сетевой воды. Это достигается лишь при Na-катионировании воды, идущей на подпитку теплосети, или при подщелачивании этой воды.

С учетом ограниченного времени пребывания воды в теплосети и ингибиторного эффекта, присутствующего органическим соединениям, понижение pH воды вследствие образования карбонатного шлама уменьшается. Ингибиторный эффект можно оценить лишь экспериментально.

В соответствии с руководящими указаниями [9], при увеличении окисляемости сетевой воды в два раза допустимое значение ее карбонатной жесткости увеличивается в 1,4 раза. При этом речь идет о карбонатном накипеобразовании, а не об образовании карбонатного шлама.

Согласно [10], для вод с окисляемостью не меньше $6 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ при температуре до 115°C допустимо предельное значение карбонатной жесткости $J_{к}^{пр}$, равное $0,8 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$.

Существуют формулы оценки скорости карбонатного накипеобразования в водогрейных котлах со стальными трубками и сетевых подогревателей [11]. Однако в этих формулах не учтено ингибирующее влияние органических примесей сетевой воды.

Указанные выше источники информации [9, 10, 12, 13] решают проблему предотвращения накипеобразования ограниченно.

Сведения о влиянии органических примесей на

снижение pH при образовании карбонатного шлама в условиях тепловых сетей и систематизированные оценки ингибиторного эффекта фосфонатов отсутствуют. Оценки, выполненные в лабораторных условиях, относятся скорее к шламо-, а не накипеобразованию [5, 14]. Речь идет об опытах по нагреву проб воды в колбах и определении жесткости фильтрата (фильтрование через бумажный фильтр) этих проб после нагрева в течение различного времени. В опытах определяется время защитного действия в зависимости от дозы фосфоната по кинетическим кривым «жесткость фильтрата – функция времени нагрева». К сожалению, в этих опытах не производились систематизированные измерения pH фильтрата.

Можно считать установленным следующее:

- при деаэрации как мягкой, так и жесткой воды, содержащей органические соединения, происходит увеличение pH воды, обусловленное переходом бикарбонатов в карбонаты;

- при деаэрации жесткой (частично умягченной) воды образуется карбонат кальция. При этом его ионное произведение превышает произведение растворимости. «Съем» пересыщения раствора протекает с образованием твердой фазы (карбонатного шлама), ингибируемым органическими соединениями;

- при ингибировании образование твердой фазы затягивается во времени. В зависимости от величины ингибиторного эффекта понижение pH воды обнаруживается в баках-аккумуляторах сетевой воды или позднее в теплосети;

- достоверные данные о темпах снижения pH воды при образовании твердой фазы $CaCO_3$ отсутствуют.

Таким образом, для конкретных условий теплосети допустимое значение карбонатной жесткости подпиточной воды может быть установлено лишь экспериментально. Критерием допустимости должно являться не только предотвращение накипеобразования, но и обеспечение нормативных значений pH_{25} сетевой воды.

Заключение

1. При выборе технологической схемы и режима эксплуатации установки приготовления подпиточной воды теплосети следует учитывать наряду с жесткостью и щелочностью исходной воды ее загрязнение органическими примесями.

2. Деаэрация является основным и предпочтительным способом обеспечения нормативного значения pH подпиточной и сетевой воды.

3. Требуется изучение зависимости значений pH подпиточной воды от ее щелочности, карбонатной жесткости, содержания в ней органических соединений, а также от типа и режима работы деаэраторов.

Список литературы

1. Акользин П.А. Предупреждение коррозии оборудования технического водо- и теплоснабжения. – М.: Металлургия, 1998.
2. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. – М.: Изд-во НЦ ЭНАС, 2003.
3. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов (ПБ 10-574-03). Серия 10. Выпуск 24. – М.: ГУП «НТЦ по безопасности в промышленности ГТН России», 2003.
4. Правила технической эксплуатации тепловых энергоустановок. Госэнергонадзор Минэнерго России. – М.: ЗАО «Энергосервис», 2003.

5. **Drew Grundlagen** der industriellen Wasserbehandlung/Hrsg.: Drew Ameroid Deutschland GmbH. – Essen: Vulkan – Verl., 1993.
6. **Акользин П.А.** Предупреждение коррозии металла паровых котлов. – М.: Энергия, 1975.
7. **Дятлова Н.М., Темкина В.Я.** Физико-химические свойства, классификация комплексонов и комплексонатов и их применение в народном хозяйстве / Комплексоны и хелатообразующие сорбенты. – М.: Химия, 1982.
8. **Водоподготовка** и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления: Справочник / Ю.М. Кострикин, Н.А. Мещерский, О.В. Коровина. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
9. **Руководящие** указания «Организация надежного водно-химического режима паровых и водогрейных котлов промышленной энергетики». – Л.: НПО ЦКТИ, 1988.

10. **Котлы водогрейные.** Организация водно-химического режима. ОСТ 108.030.47-81.
11. **Лапотьшкіна Н.П., Сазонов Р.П.** Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей. – М.: Энергоиздат, 1982.
12. **Крушель Г.Е.** Образование и предотвращение отложений в системах водяного охлаждения. – М.: ГЭИ, 1955.
13. **Руководящие** указания по предотвращению образования минеральных и органических отложений в конденсаторах турбин и их очистке. – М.: СЦНТИ ГТУ по эксплуатации энергосистем, 1975.
14. **Обработка** котловой воды и конденсата: Мат-лы фирмы Nalco Chemical GmbH, 2004.

Виноградов Владимир Николаевич,
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,
телефон (4932) 26-99-32,
e-mail: admin@xhte.ispu.ru

Шатова Ирина Анатольевна,
МП «Ивгортеплоэнерго»,
кандидат технических наук, начальник службы К и ДТЭ,
телефон (4932) 20-60-66.

Ледуховский Григорий Васильевич,
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
аспирант кафедры тепловых электрических станций,
адрес: г. Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34, кор. В, ауд. 408,
телефон (4932) 41-60-56,
e-mail: lgv83@yandex.ru