

верхностные и подземные водные объекты, в том числе через централизованные системы водоотведения, размещение отходов производства и потребления».

УДК 628.168.3

Я.Ю. Иванова, асп.; Т.Г. Черкасова, проф., д-р хим. наук
(КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева)

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА

Достаточно распространенная проблема, возникающая при эксплуатации водогрейных котлов и теплообменных аппаратов – это образование карбонатно-кальциевых отложений. Эти отложения приводят к значительному перерасходу топливных и водных ресурсов, снижению эффективности работы оборудования, а зачастую и выходу его из строя. Таким образом, успешное решение проблемы накипеобразования, обеспечивающее чистоту поверхностей систем водопользования и бесперебойность работы оборудования.

Основными путями решения этой проблемы являются: периодическая химическая очистка оборудования путем растворения отложений, либо стабилизационная обработка воды химическими реагентами. Выбор отмывочного реагента применяемого для очистки оборудования зависит от состава отложений и от использованного конструкционного материала. Ранее для предотвращения накипеобразования и солеотложения применяли в основном фосфатирование неорганическими фосфатами, полифосфатами, а так же проводили подкисление кислотами.

Фосфаты относятся к реагентам, связывающим соли жесткости в малорастворимые соединения. Механизм стабилизационной обработки воды при добавлении фосфатов в небольшой концентрации связан с их адсорбцией на поверхности зародышевых кристаллов CaCO_3 . Это вызывает замедление дальнейшей кристаллизации и стабилизацию пересыщенных растворов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Стабилизирующим действием обладают соли различных фосфорных кислот, и наиболее часто применяют тринатрийфосфат, гексаметафосфат и триполифосфат, с помощью которых можно стабилизировать карбонатную жесткость.

В основе действия тринатрийфосфата (Na_3PO_4) лежит перевод накипи в шлам. Реагент формирует в воде малорастворимый ортофосфат кальция, который, адсорбируясь на гранях кристаллов карбоната кальция, вызывает изменение их формы. В результате вместо на-

кипи образуется рыхлый, легко удаляемый шлам. Гексаметафосфат ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) обладает поверхностно-активными свойствами и адсорбируется на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция в виде пленки гексаметафосфата кальция и натрия. Пленка препятствует росту микрокристаллов, то есть тормозит рост кристаллов повышением их растворимости. Триполифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) в воде разлагается с выделением тринатрийфосфата.

Гексаметафосфат и триполифосфат относятся к так называемым кислым фосфатам. Поэтому их целесообразно применять лишь при наличии в воде свободной щелочи (NaOH) или одновременном введении в воду соды (NaHCO_3 или Na_2CO_3). Защитное действие фосфатов ограничивается карбонатной жесткостью 5,5–6,0 ммоль/л. При добавлении фосфатов меньше, чем содержание кальция, магния и железа, образуются труднорастворимые фосфатные комплексы этих элементов. Они образуют плотную пленку, которая предотвращает непосредственное соприкосновение воды с металлом, защищая его от коррозии [1].

В настоящее время все чаще прибегают к использованию органических соединений – комплексонов, которые способны образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами металлов. Комплексоны, добавляемые в подпиточную воду, не умягчают обрабатываемую воду, не выводят соли жесткости, а препятствуют образованию накипи на теплопередающих поверхностях. С помощью их применения для стабилизационной обработки воды возможно решить ряд задач:

- стабилизация насыщенных растворов;
- ингибирование коррозии;
- удаление отложений накипи и продуктов коррозии с поверхности теплообменного оборудования.

Первыми в теплоэнергетике были применены комплексоны класса полиаминополикарбонавых кислот – производные аминокислот, содержащих не менее двух карбоксильных групп – CH_2COOH , связанных между собой алифатическими или ароматическими радикалами. Наиболее широкое применение получили: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), динатриевая соль этой кислоты (комплексон III, трилон Б), нитрилотриуксусная кислота (НТА). Однако карбоксилсодержащие комплексоны практически не взаимодействуют с катионами металлов в сильнощелочной и сильноокислой средах, а также растворимы в воде.

Замена карбоксильных групп фосфоновыми – $\text{PO}(\text{OH})_2$ позволяет повысить диапазон комплексообразующих свойств при любых

значения рН. С 80-х годов в теплоэнергетике получили распространение фосфоорганические комплексоны, их соли – комплексоны (фосфонаты) металлов и композиции на их основе: оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ); нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ); их цинковые соли [2]. Ингибирование процесса солеотложения с помощью фосфонатов основано на пороговом эффекте: при малых концентрациях фосфонаты тормозят процесс образование зародышей кристаллов карбонатов солей жесткости, и, таким образом, происходит стабилизация насыщенных растворов солей жесткости и железа и предотвращение их распада и образования осадков. Пороговый эффект изменяется в зависимости от природы осадка и ингибитора. Фосфонаты эффективны для предотвращения осадкообразования таких малорастворимых веществ, как карбонаты, сульфаты и фосфаты кальция. Преимущества этого класса комплексонов заключается в том, что если карбоксилсодержащие соединения позволяют отмывать системы в условиях остановки их работы, то фосфорсодержащие, предоставляют возможность отмывки в процессе эксплуатации водооборотной системы, путем дозирования их раствора с увеличенной концентрацией. Однако следует отметить, что этот эффект проявляется в малоизученном диапазоне концентраций. Так же экспериментально установлено, что фосфонаты могут разрушать уже образовавшиеся карбонатные отложения, так как в присутствии фосфонатов происходит перестройка кристаллов CaCO_3 , рост отдельных кристаллов приводит к возникновению механических напряжений в слое накипи, что вызывает ее растрескивание.

Механизм действия ингибирования солеотложений фосфорорганическими комплексонами и комплексономатами длительное время оставался невыясненным. Анализ взаимодействия фосфоновых кислот и других комплексонов с ионами солей, образующих отложения, был проведен Н.М. Дятловой и др. [3]. Существуют различные предположения по поводу механизма действия этих препаратов. Предполагается, что происходит адсорбция их на поверхности кристаллов, в результате которой рост кристаллов прекращается, а так же существенную роль играет комплексообразование, хотя комплексообразующая способность признается менее важной по сравнению с адсорбционными свойствами.

Наибольшей эффективностью действия при ингибировании накипи в водооборотных системах обладает ОЭДФ. Ее применение в рекомендуемых концентрациях не усиливает коррозионного воздействия на медные сплавы и сталь. Основным преимуществом ОЭДФ является использование небольших доз для достижения высокого эф-

фекта очистки: в 100-200 раз меньших, чем при использовании H_2SO_4 , в 5-10 раз меньших, чем при фосфатировании неорганическими фосфатами. Кроме того, возможно ингибирование солеотложений в водах со значительно большей карбонатной жесткостью, например, до 10 ммоль экв/дм³, что значительно выше допустимого значения при использовании полифосфатов. Благодаря этому сокращается потребление воды, уменьшается сброс за счет повышения коэффициента концентрирования (упаривания) [4].

Все вышерассмотренные реагенты и их количество необходимо подбирать, исходя из условий применения (область техники; температурный режим и т. д.). При применении их в других технологических условиях, возможно, не удастся добиться необходимого эффекта, т.к. необходимая концентрация (доза) реагента, исходя из адсорбционного механизма работы фосфонатов зависит от количества образующейся накипи, т.е. от температуры нагрева и концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Количество $CaCO_3$ может быть определено с помощью величины карбонатного индекса, равного произведению общей щелочности на кальциевую жесткость воды. В результате проведенных исследований [5] было предположено, что должен существовать еще какой-то важный фактор, влияющий на дозу фосфоната. Этим фактором оказалось влияние органических веществ, находящихся в природной воде, используемой в теплосети. Органика, присутствующая в воде каждого теплоисточника, различна: природная (соединения гуминовых, фульвокислот и т.п.); антропогенная, связанная с жизнедеятельностью человека; техногенная (сбросы от промышленных предприятий). Поэтому необходимо экспериментально определять дозу фосфоната для каждого объекта индивидуально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сомов, М. А. Водопроводные системы и сооружения. – М.: Стройиздат, 1988. – 399 с.
2. Кондратьева, Е. Н. Хемолитотрофы и метилотроффы. – М.: Издательство МГУ, 1983. – 171 с.
3. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
4. Раилкин, А. И. Процессы колонизации и защита от биообращаний. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. – 272 с.
5. Балабан-Ирменин, Ю. В. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров / Ю. В. Балабан-Ирменин, Г. Я. Рудакова, Л. М. Маркович. – М.: Новости теплоснабжения, 2011. – 208 с.