



# ИСПЫТАНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В СИСТЕМЕ ТЕПЛОСЕТИ НАБЕРЕЖНОЧЕЛНИНСКОЙ ТЭЦ



Игнари́на Л.М.<sup>1</sup>, начальник химслужбы  
Молгачева И.В.<sup>1</sup>, к.х.н., главный специалист химслужбы  
(Филиал ООО "КЭР-Инжиниринг" ИЦ "Энергопрогресс")  
Захаренков А.В.<sup>2</sup>, начальник химического цеха филиала  
ОАО "Генерирующая компания" Набережночелнинской ТЭЦ

*Ингибиторы накипеобразования на основе фосфоновых кислот и их солей применяются в теплоэнергетике достаточно давно. В последние годы происходит усовершенствование их состава и появляются более эффективные композиции, которые наряду с фосфоновыми соединениями содержат диспергирующие добавки.*

*После проведения химической службой лабораторных испытаний на подпиточной воде теплосети Набережночелнинской ТЭЦ, где наряду с подкислением воды происходила ее коррекционная обработка ингибитором ИОМС-1, был предложен ингибитор нового поколения - Акварезалт 1040. Его применение в отопительный сезон 2008-2009 гг. дало положительные результаты.*

Одним из пионеров применения ингибиторов накипеобразования в теплосети стала Набережночелнинская ТЭЦ. Более 18-ти лет назад жизнь поставила перед ней трудную задачу. Проектная схема подготовки воды для теплосети с открытым водоразбором представляла собой дорогостоящую натрий-катионитовую установку производительностью более 4500 т/час. Самым впечатляющим внешним проявлением работы данной установки были горы привозной поваренной соли, предназначенной для регенерации фильтров, похожие на разработку ее природного месторождения. Эти "горы" постепенно должны были раствориться в Каме в виде отработанных регенерационных растворов и отмывочных вод фильтров-умячителей. Кроме того, умягчение воды не спасало от образования отложений и ежегодных химических промывок водогрейных котлов. Дело в том, что натрий-катионированная вода более агрессивна, чем исходная жесткая вода, и без глубокой деаэрации под ее воздействием происходит интенсивное образование железоокисных отложений.

Выходом из сложившейся ситуации стала замена технологии умягчения вводом в подпиточную воду ингибитора ИОМС-1. Вначале тоже не обошлось без проблем. Отложения продолжали расти с чуть меньшей интенсивностью, но с резким изменением их состава: из

<sup>1</sup> 420080, г. Казань, пр. Ямашева, д. 10, а/я 221. Филиал ООО "КЭР-Инжиниринг" ИЦ "Энергопрогресс"

<sup>2</sup> 423810, г. Набережные Челны, а/я 49. НЧТЭЦ



преимущественно железистоокисных они стали карбонатными. Потребовалось время, чтобы установить нормы безнакипного режима работы, включающие в себя как допустимую величину карбонатного индекса ( $I_k$ ) подпиточной воды, так и температурный режим работы оборудования. Они стали следующими:

- значения  $I_k$  - не более 8 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>;
- $t$  на выходе водогрейного котла - не более 110°C;
- $t$  на выходе из бойлера - не более 130°C.

Эти значения соответствуют рекомендациям, выданным НТС РАО "ЕЭС России" в ноябре 1993 г., действующим до сих пор [1]. Эти рекомендации не являются жесткими нормативами. Они лишь определяют область надежного действия антинакипинов.

Дальнейшее обобщение данных, постепенно накопленных за годы применения антинакипинов на разных объектах, проведенное ВТИ, позволило установить зависимость между температурой и значением карбонатного индекса ( $I_k$ ) для безнакипной работы бойлеров:

- $t$  на выходе 100°C, значение  $I_k = 10-13$  (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>;
- $t$  на выходе 120°C, значение  $I_k = 7-9$  (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>;
- $t$  на выходе 130°C, значение  $I_k = 4-6$  (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>.

Однако для водогрейных котлов вообще не удалось получить аналогичной зависимости, что связано, по-видимому, с поверхностным кипением, которое возникает при определенном сочетании режимных параметров. Существует специальная методика расчета ограничения тепловой нагрузки котлов для исключения поверхностного кипения. Наибольшие ограничения - у котлов ПТВМ-180, наименьшие - у котлов КГВМ-180 [2].

В условиях работы теплосети Набережночелнинской ТЭЦ дозирование ингибитора ИОМС-1 в подпиточную воду позволило при удовлетворительном состоянии водогрейного оборудования отказаться от ежегодного потребления привозной соли в количестве 15 тыс. т, а также снизить водопотребление хозяйственно-питьевой воды за счет уменьшения расхода воды на собственные нужды установки.

В последнее время на Набережночелнинской ТЭЦ обсуждается вопрос о возможном повышении температурного графика теплосети до 120°C. В связи с этим возникла необходимость в проведении сравнения термостойкости ингибитора ИОМС-1 с другими ингибиторами и выбор более эффективного. Ассортимент ингибиторов в настоящее время возрос, и зачастую фирмы-производители уверяют, что предлагаемые ими ингибиторы сохраняют свои свойства при температуре до 200°C.

Для того чтобы проверить обоснованность этих утверждений, а также, в случае окончательного принятия решения о повышении температурного графика Набережночелнинской теплосети, быть готовыми к переходу на новый ингибитор, химслужба провела оценку эффективности ряда ингибиторов как отечественного, так и импортного производства.

Цель проводимой работы - выбор нового, более эффективного термостойкого ингибитора и его внедрение при существующей технологии подготовки подпиточной воды теплосети.

Необходимо сразу же уточнить, что подразумевается под термостойкостью ингибиторов солеотложений. Сами по себе фосфоновые



кислоты и их соли действительно не разлагаются вплоть до 200°C [3], однако их способность предотвращать накипеобразование главным образом зависит от условий накипеобразования, т.е. от состава воды, условий и длительности нагрева. Поэтому правильнее говорить об антинакипной активности в условиях интенсивного накипеобразования.

Если в 1994-1995 гг. в качестве антинакипинов в теплосети использовались реагенты ОЭДФК, ИОМС, ПАФ-13А, ОЭДФ-Zn, которые выпускались в России и странах СНГ, то сейчас их рынок очень велик, в т.ч. и импортных.

Можно выделить несколько основных поставщиков ингибиторов:

- JurbySoft (реагенты серии JurbySoft);
- Nalco (реагенты серии Nalco);
- Giulini Chemi (Актифос, Силифос, Гилуфер);
- ОАО "Химпром", ООО "Экоэнерго" (ИОМС, ОЭДФК, ОЭДФ-Zn, ПАФ-13А);
- НПП "Биотехпрогресс" (реагенты серии Акварезалт).

И если раньше в качестве основной составляющей ингибиторов-антинакипинов выступали фосфоновые кислоты и их соли, такие как ОЭДФК (оксиэтилидендифосфоновая кислота), НТФ (нитрилотриметилфосфоновая кислота), ПАФ-13 (полиаминометилфосфонаты), то сейчас к ним добавляются новые фосфоновые кислоты, в которых наряду с фосфоновыми и аминными группировками входят карбоксильные, например, как в фосфобутантрикарбоксильной кислоте (ФБТК).

Существуют исследования, доказывающие снижение активности ИОМС-1 в зависимости от содержания ионов железа в обрабатываемой воде, даже при температурах менее 100°C [4]. Так вот, ФБТК (фосфобутантрикарбоксильная кислота) и ее аналоги, которые входят в состав новых ингибиторов, совершенно не активны в отношении ионов железа и таким образом в условиях его повышенного содержания сохраняют свою эффективность по предотвращению кальциевого накипеобразования.

Кроме того, современные антинакипины - это смесь фосфонатов с дисперсантами, которые не содержат фосфора и азота, следовательно, более экологически безопасны. Все они имеют санитарно-эпидемиологическое заключение и разрешены к применению в открытых системах теплоснабжения.

Механизм действия дисперсантов, входящих в состав современных антинакипинов, совершенно отличен от действия фосфонатов, но усиливает их эффективность. Дисперсанты обычно входят в состав синтетических моющих средств, где выполняют функцию предотвращения вторичного загрязнения.

В качестве примера можно привести довольно широко применяемую в тепловых сетях композицию ККФ [5]. Дисперсантом в ней является модифицированный крахмал. В таких ингибиторах, как Гилуфер и Акварезалт, в качестве дисперсантов применяются поликарбоксилаты со строго определенной молекулярной массой.

Таким образом, с учетом современных представлений о механизме действия ингибиторов солеотложений, а также их возросшего ассортимента, химслужба подошла к лабораторному испытанию ряда антинакипинов на воде теплосети Набережночелнинской ТЭЦ. Существуют



шая методическая литература по выбору оптимальных антинакипинов для теплосети [6] одним из условий их успешного применения ставит проведение предварительных испытаний на воде конкретного объекта.

Вначале испытания новых ингибиторов были прерогативой ВТИ. Однако в последнее время все больше испытаний проводится силами электростанций с привлечением специалистов химслужб (где они есть). Даже там, где некоторое время дозировался широко разрекламированный ингибитор, при возникновении проблем химии вынуждены, хотя бы задним числом, проводить лабораторные исследования. Так что принцип "у всех работает - у нас тоже заработает" здесь неприемлем.

Для проведения испытаний используются автоклавы, позволяющие проводить нагревание более 100°C при повышенном давлении, а главное - вода объекта, отбираемая во всем диапазоне колебаний ее качества при сезонных изменениях.

При ранее проведенных химической службой лабораторных испытаниях, заключающихся в подборе ингибитора коррозии для системы ГВС г. Казани, было обращено внимание на хорошие результаты, получаемые с применением ингибиторов серии Акварезалт. Это российская марка, производимая в С.-Петербурге. Наряду с ней были испытаны ингибиторы ОАО "Химпром" (г.Новочебоксарск), ООО "НПФ Траверс" (г.Москва) и Гилуфер (Giulini Chemi, Германия).

Испытания проводились на подпиточной воде теплосети Набережночелнинской ТЭЦ с открытым водоразбором. Существующая схема предусматривает подкисление исходной хозяйственно-питьевой воды (водопроводной) серной кислотой, декарбонизацию и подщелачивание. Испытания проводились на воде разного сезонного качества. Вначале была проверена стойкость самих ингибиторов при температуре 170°C. Их концентрированные растворы выдерживались при данной температуре в течение 3-х часов. Затем, после разбавления до рабочих концентраций, проверялась их антинакипное действие при температуре 140 °С. Как и следовало ожидать, их эффективность не зависела от предварительной термообработки.

Проведенные испытания показали, что ингибитор ИОМС-1 при температуре 140°C имеет достаточно высокую эффективность при невысокой концентрации сульфатов в обрабатываемой воде (до 80 мг/дм<sup>3</sup>). Ингибиторы серии Акварезалт, напротив, и при повышенном содержании сульфатов остались достаточно эффективными (табл. 1). Поэтому снижение карбонатного индекса в подпиточной воде за счет подкисления серной кислотой приводит к потере эффективности ИОМС-1 против сульфатного накипеобразования. Затем было проведено сравнение действия ингибиторов ИОМС-1, Акварезалт, Аминат А и Гилуфер в условиях подкисления подпиточной воды при значении карбонатного индекса ( $I_k$ ) 10 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, содержании сульфатов 150 мг/дм<sup>3</sup> и температуре 150°C (табл. 2).

Далее было проведено сравнение действия ингибиторов в отсутствии подкисления при значениях  $I_k$  12,5-13 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, дозировке ингибитора 4-10 мг/дм<sup>3</sup> и температуре 150°C (табл. 3).

Во всех проведенных опытах ингибитор ИОМС-1 имел эффективность не более 89%, Акварезалт 1040-3-3 – 90-92%, Акварезалт



1040-2-5 – 91-95%.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что ингибиторы серии Акварезалт имеют преимущество перед ИОМС-1, заключающееся в большей эффективности при меньшей дозировке. Кроме того, они сохраняют эффективность при увеличении содержания сульфатов в подпиточной воде за счет подкисления. В то же время их применение позволяет увеличить допустимые значения карбонатного индекса ( $I_k$ ) в случае отказа от стадии подкисления. Тогда экономия годовых затрат на кислоту составит около 28 млн. руб, что уже окупит затраты на использование нового ингибитора. Это, прежде всего, будет касаться работы теплообменного оборудования в летний период, а также в начале и конце отопительного сезона. При больших тепловых нагрузках для обеспечения максимальной надежности работы оборудования следует работать с более низким значением карбонатного индекса.

В 2007 году, в начале отопительного сезона, в схеме подготовки подпиточной воды теплосети на Набережночелнинской ТЭЦ была проведена пробная дозировка ингибитора Акварезалт 1040-3-3 в течение двух месяцев. Современные ингибиторы являются концентрированными веществами, что упрощает их транспортировку и дозирование. Поэтому персонал химцеха по достоинству оценил компактность узла дозирования, позволяющего осуществлять четкую дозировку ингибитора и вести строгий учет его расхода. При этом доза ингибитора, находящаяся методом химконтроля, практически всегда соответствовала расчетной.

Что касается необходимой дозы антинакипина, то, безусловно, с повышением температуры она возрастает. Однако для всех антинакипинов существуют ограничения по значениям ПДК, связанные, прежде всего, с приростом содержания фосфатов в обрабатываемой воде. Из-за снижения содержания фосфора в современных ингибиторах, как за счет изменения строения молекул фосфоната, так и за счет дополнительного ввода дисперсантов, не содержащих фосфора вообще, их ПДК по товарному реагенту гораздо выше, чем у ИОМС-1.

Учитывая положительные результаты лабораторных испытаний, дозировка нового ингибитора в подпиточную воду теплосети началась в середине декабря 2008 г. При этом особое внимание при проведении химконтроля уделялось определению жесткости и щелочности подпиточной и сетевой воды. Отсутствие снижения этих показателей по тракту водоподготовки и после теплообменного оборудования служит одним из показателей отсутствия накипеобразования.

Другим критерием отсутствия накипеобразования является величина температурных напоров на поверхностях нагрева. Однако температурный напор или степень загрязненности поверхности нагрева может возрасти не только при накипеобразовании. Большую роль при этом играют и наносные отложения, представляющие собой коллоидные или взвешенные частицы, которые всегда присутствуют в сетевой воде. Применение нового ингибитора привело к некоторому снижению температурных напоров к концу отопительного сезона, хотя однозначного вывода, ввиду непродолжительности воздействия ингибитора, окончательно сделать невозможно.





Более наглядные изменения наблюдались при осмотре и анализе отложений с деаэраторов двойного назначения (ДДН). Отложения в конденсирующем устройстве (КУ), наблюдаемые ранее, изменили свой характер: стали более рыхлыми и легко смываемыми, количество их резко уменьшилось. Изменился и состав отложений: уменьшилась карбонатная составляющая, полностью отсутствуют продукты коррозии.

Таким образом, при использовании нового ингибитора накипеобразования Акварезалт 1040 на установке подпитки теплосети Набережночелнинской ТЭЦ с декабря 2008 года получены неплохие результаты, позволяющие упростить технологию водоподготовки, улучшить качество горячей воды у потребителя без удорожания стоимости ее обработки, улучшить состояние теплообменного оборудования.

В следующем отопительном сезоне будет уменьшена степень подкисления хозяйственно-питьевой воды с поддержанием карбонатного индекса подпиточной и сетевой воды не более 8 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>. При получении положительных результатов по состоянию оборудования и качеству воды планируется полный отказ от схемы подкисления, что позволит получить дополнительный экологический и экономический эффект от внедренной технологии.

Ингибитор	Доза, мг/дм <sup>3</sup> по тов. реаг.	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]= 80 мг/дм <sup>3</sup>		[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]=180 мг/дм <sup>3</sup>	
		Э <sub>Жобщ</sub>	Э <sub>Жса</sub>	Э <sub>Жобщ</sub>	Э <sub>Жса</sub>
ИОМС-1	8	95	95	86	88
Акварезалт 1040-3-3	2	95	96	94,5	94
Акварезалт 1040-2-5	2	97	100	95	96
Акварезалт № 9*	2	97	100	96	95

\* - опытный образец

Ингибитор	Доза по товарному реагенту, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность, % (по Ж <sub>общ</sub> /по Ж <sub>са</sub> )	ПДК, мг/дм <sup>3</sup>
ИОМС-1	16	85/88	16
АКВАРЕЗАЛТ 1040-3-3	4	77/82	9*
	8	97/97	
АКВАРЕЗАЛТ 1040-2-5	6	79/80	44*
	8	95/94	
Гилуфер 422	4	83/86	10
	8	89/97	
	16	97/94	
АМИНАТ А	15	79/83	15

\* - ПДК на товарный реагент пересчитаны по ПДК содержания фосфатов в обработанной ингибитором воде.

Ингибитор	Эффективность, % (по Ж <sub>общ</sub> )
ИОМС-1	≤ 89
АКВАРЕЗАЛТ 1040-3-3	90-92
АКВАРЕЗАЛТ 1040-2-5	91-95
Гилуфер	83-89

Таблица 1.  
Эффективность ингибиторов при 140°С и различном содержании сульфатов в обрабатываемой воде (рН=8,5, I<sub>к</sub> = 6 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>)

Таблица 2.  
Эффективность ингибиторов при температуре 150°С, I<sub>к</sub>=10 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> и концентрации [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=150 мг/дм<sup>3</sup>

Таблица 3.  
Эффективность ингибиторов при температуре 150°С, I<sub>к</sub>=13 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, концентрации [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=120 мг/дм<sup>3</sup>. Доза ингибиторов 4-10 мг/дм<sup>3</sup>



## Литература

1. СО 34.37.533-2001 (РД 153-34.0-37.533-2001). Типовая инструкция по применению ингибиторов накипеобразования и коррозии в технологических процессах подготовки воды для питания паровых котлов, подпитки водогрейных котлов, тепловых сетей в системах коммунального теплоснабжения и ГВС.
2. Балабан-Ирменин Ю.В., Рубашов А.М., Думнов В.П. Проблемы внедрения антинакипинов в системах теплоснабжения. // Промышленная энергетика. - 1996. - № 4. - С.11-13.
3. Thermal stability of amine methyl phosphonate scale inhibitors. S.J. Dyer, C.E. Anderson, G.M.Graham // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2004. - № 43. - P.259-270.
4. Белоконова Н.А. Оценка химической активности ингибитора накипеобразования ИОМС-1 по отношению к соединениям железа (III) в различных водных растворах // Энергосбережение и водоподготовка. - 2005. - № 5. - С.23-26.
5. Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования. Материалы конференции. Москва, 2003 г.
6. СО 34.37.536-2004. Методические рекомендации по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии ОЭДФК, АФОН 200-60А, АФОН 230-23А, ПАФ-13А, ИОМС-1 и их аналогов, проверенных и сертифицированных в РАО "ЕЭС России" на энергопредприятиях.

Ключевые слова:

*ингибиторы накипеобразования, термостойкость ингибитора, тепловые сети, температурный график*

### Оплата комиссионного вознаграждения рекламным агентам:

Для юридических лиц до 20% от цены договора по агентским и дилерским договорам с Редакцией журнала на услуги по размещению рекламных материалов по заявленным выше условиям и при 100% предоплате рекламодателем на расчётный счёт Редакции журнала,

Для физических лиц (по трудовым соглашениям с Редакцией журнала) до 10% от цены договора с рекламодателем на услуги по размещению рекламных материалов (с вычетом НДС), при 100% предоплате рекламодателем на расчетный счет Редакции журнала.