

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



ВАСИЛЬЕВА ЛАДА ВИЛЕНОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
ОТЛОЖЕНИЙ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ  
В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ВОДОПОДГОТОВКИ  
И СПОСОБЫ ИХ УДАЛЕНИЯ**

03.02.08 – Экология (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
Д-р хим. наук, профессор Темердашев З. А.

Краснодар  
2017

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	4
АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	6
1.1 Формирования отложений в теплоэнергетическом оборудовании .....	6
1.1.1 Основные процессы образования и химический состав отложений .....	8
1.2 Физико-химические аспекты формирования элементного и фазового состава отложений.....	13
1.3 Влияние природной и подготовленной воды, водно-химических режимов эксплуатации оборудования на формирования элементного и фазового состава отложений.....	16
1.3.1 Влияние природной воды на формирование элементного и фазового состава отложений.....	18
1.3.2 Формирование элементного и фазового состава отложений при использовании подготовленной воды .....	28
1.3.3 Влияние конструкционных материалов, тепловых и гидравлических параметров на образование отложений в теплотехнических системах ....	36
1.4 Способы удаления отложений с поверхностей теплоэнергетического оборудования .....	40
1.4.1 Механические и физические способы удаления отложений.....	41
1.4.2 Химические и биохимические способы удаления отложений .....	41
1.5 Экологические проблемы, связанные с процессом подготовки воды и удалением отложений, образованных в теплоэнергетическом оборудовании.....	44
Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследований .....	46
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	48
2.1. Оборудование и материалы, использованные в работе .....	48
2.2. Объекты исследований .....	50
2.3. Рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ отложений .....	50

2.4. Анализ различных типов вод, используемых в системах теплоснабжения .....	53
2.5. Формирование элементного и фазового состава исследуемых отложений в теплоэнергетическом оборудовании .....	54
2.5.1 Формирование элементного и фазового состава отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения .....	54
2.5.2. Формирование элементного и фазового состава отложений в водогрейных системах закрытого типа.....	67
2.5.3. Формирование элементного и фазового состава отложений в паровых котлах низкого и среднего давления .....	75
2.6 Исследования процессов и способов удаления отложений.....	84
2.6.1 Исследование процесса разложения и удаления труднорастворимых отложений, образованных в паровых котлах .....	86
2.6.2 Обоснование наиболее экологически безопасного способа удаления труднорастворимых отложений в паровых котлах.....	93
2.7 Экспериментальные установки для очистки трубок теплообменников и жаротрубных водогрейных котлов от отложений.....	97
2.7.1. Экспериментальная установка для очистки трубок теплообменников от отложений .....	97
2.7.2 Экспериментальная установка для очистки внутренней поверхности водогрейного жаротрубного котла .....	101
ВЫВОДЫ .....	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	136

## ВВЕДЕНИЕ

Воздействие систем теплоснабжения на окружающую среду связано с тем, что в теплоэнергетическом оборудовании в результате физико-химических процессов, протекающих в водной среде, на поверхностях нагрева образуются твердые отложения, ухудшающие процессы теплопередачи. Коррозионный слой и отложения увеличивают потребление топлива, снижают надежность, эффективность и работоспособность теплообменного оборудования и трубопроводов. Образование отложений может полностью блокировать работу системы, привести к закупориванию, ускорить коррозию и привести к местным перегревам, прогарам и разрывам котлов и труб, результатом которых является увеличение выбросов вредных веществ в атмосферу и сбросы в водоемы.

Одним из объективных показателей качества используемых природных и подготовленных вод при эксплуатации теплоэнергетического оборудования является химический состав отложений, появление которых – неизбежный и прогрессирующий во времени процесс. Известные методы и схемы водоподготовки не позволяют полностью решать проблемы коррозии и отложений на теплопередающих поверхностях, не всегда представляют собой экологически безопасный процесс из-за сбросов в сточные воды загрязняющих веществ, образующихся в процессе очистки воды.

Выбор способов очистки внутренних поверхностей теплотехнического оборудования от отложений зависит от многих факторов. Одним из основных факторов, обеспечивающих экологическую безопасность процесса очистки, является обеспечение предельно допустимых концентраций отдельных веществ в сбрасываемых водах. Стремление снизить их содержания привело к созданию схем и технологий очисток «на ходу» при рабочих и сниженных параметрах работы теплотехнического оборудования. Критерии успешности химических процедур и эффективность применяемых реагентов для растворения тех или иных отложений определяются на основе детального анализа всего процесса.

Изучение формирования отложений, образующихся под влиянием различных физико-химических факторов в водопроводах и на поверхностях теплообмена теплоэнергетического оборудования, позволит улучшать технологические решения и оценивать качество природных и подготовленных вод, гидрогеологическую и эколого-геохимическую обстановку окружающей среды, изменяющуюся под воздействием интенсивной эксплуатации поверхностных и подземных вод в условиях все возрастающей техногенной нагрузки.

Целью данной работы является исследование закономерностей образования элементного и фазового состава отложений на внутренних поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования, изучение и оптимизация схем и способов их удаления с минимальным воздействием на окружающую среду.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- изучение элементного состава, структуры и формы отложений, образованных на внутренних поверхностях нагрева водоподогревателей, трубопроводов, водогрейных и паровых котлов при разных водно-химических режимах (на примере предприятий Краснодарского края);
- оценка влияния качества природной и подготовленной воды на состав формирующихся отложений;
- изучение и оптимизация схем и способов удаления отложений, образованных на внутренних поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования;
- обоснование и реализация наиболее экологически обоснованного способа удаления труднорастворимых отложений с внутренних поверхностей паровых котлов.

# 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

## 1.1 Формирование отложений в теплоэнергетическом оборудовании

Для водоснабжения энергообъектов используют природные воды, поверхностные (из рек, озер, прудов и др.) и подземные (из артезианских скважин), которые представляют собой сложную динамическую экогеохимическую систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества в молекулярном, истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии [1]. Содержание газов, различных примесей и растворенных веществ в этих водах может быть уменьшено тем или иным методом предварительной водоподготовки [2–8]. С другой стороны, в процессе эксплуатации теплотехнического оборудования остаточные содержания вышеуказанных веществ при изменении температуры и давления используемой системы приводят к коррозии металла [9] и образованию на внутренних поверхностях теплообмена различных по химическому составу и структуре отложений [10–12].

Авторы [4] в своем анализе выделили три основные формы присутствия отложений в теплоэнергетическом оборудовании:

1. Первичная накипь – отложения, образующиеся непосредственно на поверхности нагрева и выделяющиеся на наиболее нагретых и теплонапряженных участках поверхности.

2. Вторичная накипь – грубодисперсные частицы, находящиеся в объеме воды (шлам) или занесенные в теплообменник из питательного тракта, впоследствии осевшие и прикипевшие к поверхности металла и обычно образующиеся при низких скоростях движения воды и низких теплонапряжениях.

3. Продукты коррозии металла – образуют либо первичную накипь, состоящую из оксидов железа или меди, либо входят в состав вторичных накипей.

Четкой границы между этими видами отложений не существует, так как накипь при определенных условиях может превращаться в шлам и наоборот – шлам в накипь.

Основным компонентом низкотемпературных отложений, образующихся на поверхностях нагрева водогрейного оборудования, является карбонат кальция. В подогревателях горячего водоснабжения (подогрев воды до 70°C) вследствие использования природной воды без предварительной обработки, которое ограничивается соответствующими нормами [13], накипные отложения могут быть весьма значительными. Наряду с карбонатными отложениями в теплообменной аппаратуре, в зависимости от химического состава исходной воды и конкретных условий работы теплообменника, в отложениях могут присутствовать оксиды железа, сульфат кальция, силикаты, фосфаты и др. [14].

Образование отложений на поверхности нагрева паровых котлов [15] происходит в результате протекания в нагреваемой среде процессов, связанных с образованием труднорастворимых веществ за счет концентрирования солей при многократном упаривании питательной воды, а также понижения растворимости ряда веществ с повышением температуры. С увеличением концентрации солей в испаряемой воде, вследствие ее упаривания, из раствора начинают выделяться мельчайшие кристаллики – появляются центры кристаллизации тех соединений, для которых раствор ближе всего к состоянию насыщения. Далее процесс кристаллизации сопровождается ростом кристаллов и приводит к выделению твердой фазы либо непосредственно на поверхностях нагрева с образованием накипи, либо в объеме воды в виде мельчайших кристалликов, которые затем укрупняются и образуют шлам [12].

Таким образом, в основе процесса накипеобразования лежит явление выделения твердой фазы из перенасыщенного раствора накипеобразующих солей в воде, а механизм и интенсивность образования солевых отложений обусловлены их содержанием в природной и подготовленной воде.

### 1.1.1 Основные процессы образования и химический состав отложений

Образование отложений в виде накипи или шлама представляет собой сложный физико-химический процесс кристаллизации, характеризующийся выделением твердой фазы из многокомпонентных пересыщенных растворов, состоящий из трех основных стадий [13, 14]:

1. Достижение состояния перенасыщения накипеобразующих солей в воде.
2. Формирование центров кристаллизации.
3. Рост кристаллов

Потенциальную возможность образования твердой фазы определенной соли в воде при данных термодинамических условиях можно описать уравнением [15]:

$$[Kt]^n \cdot [An]^m \cdot \gamma_{Kt}^n \cdot \gamma_{An}^m > ПРК_{t_n An_m}, \quad (1)$$

где  $[Kt]$  и  $[An]$  – концентрации катионов и анионов данной соли;  $\gamma_{Kt}$  и  $\gamma_{An}$  – коэффициенты активности этих ионов;  $ПРК_{t_n An_m}$  – произведение растворимости данной соли. Величина коэффициента активности зависит от ионной силы раствора  $I$  и является мерой электрического взаимодействия всех ионов в растворе:

$$I = 1/2 \cdot \sum C_i z_i^2, \quad (2)$$

где  $C_i$  – концентрация компонента раствора,  $z_i$  – его заряд.

Коэффициенты активности определяются уравнением Дебаю-Хюкеля:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 (\sqrt{I} / (1 + B a_i \sqrt{I})), \quad (3)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $a_i$  – коэффициенты.

Состав и строение отложений на теплообменниках определяются составом природной воды, водно-химическим режимом, тепловой нагрузкой поверхности и интенсивностью циркуляции воды [16]. По химическому составу отложения классифицируют по природе преобладающего компонента [17, 18]:

а) отложения щелочноземельных металлов, содержащие  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaSiO_3$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $MgO \cdot Mg(OH)_2$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$ . В зависимости от



преобладающего аниона они разделяются на карбонатные, сульфатные, фосфатные и силикатные;

б) железистоокисные (содержащие 70–90% окислов железа – обычно смесь двух кристаллических фаз: магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и гематита –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с сопутствующими примесями) и железифосфатные [ $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ];

в) медные – 30% и более процентов меди в виде металла и оксидов с примесями оксидов железа, соединений кальция и магния.

Малая величина произведения растворимости характерна для  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (табл. 1).

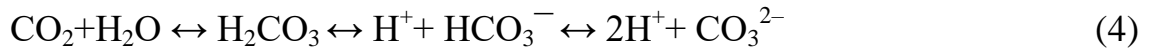
Таблица 1 – Значения произведений растворимости некоторых неорганических соединений при нормальных условиях ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  атм.) [19]

ПР	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-58}$

Помимо этого, данные соединения имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости, указывающий на то, что с увеличением температуры  $\text{ПР}_{\text{КтнAnn}}$  уменьшается. Соли, имеющие положительный температурный коэффициент (например, хлористые и азотнокислые соли кальция и магния), могут осаждаться при охлаждении [20].

Самой распространенной формой отложений является карбонат кальция, который может существовать в трех кристаллических полиморфных модификациях: термостабильного кальцита, метастабильных арагонита и ватерита [21, 22]. В отложениях в основном присутствуют кальцит и арагонит, а ватерит встречается редко.

Авторами [13, 23] предложен химизм и схемы образования накипи из воды при наличии ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и угольной кислоты в тепловых сетях. Находящиеся в воде  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{CO}_2$  связаны так называемым уравнением углекислотного равновесия, которое зависит от величины рН воды и температуры [1]:



При  $\text{pH} < 4,0$  вся углекислота находится в виде углекислого газа  $\text{CO}_2$ . При  $\text{pH} = 8,4$  содержатся преимущественно ионы  $\text{HCO}_3^-$ , а при  $\text{pH} > 10,5$  – только ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Основной причиной образования карбонатов в тепловых сетях является термическое разложение бикарбонатов, которые могут существовать в воде только при наличии в ней растворенной свободной углекислоты, количество которой зависит от давления углекислоты над поверхностью воды и от температуры воды. Повышение температуры воды приводит к уменьшению количества свободной растворенной углекислоты, в результате чего бикарбонаты распадаются на карбонаты с выделением свободной углекислоты протекающее по реакции:

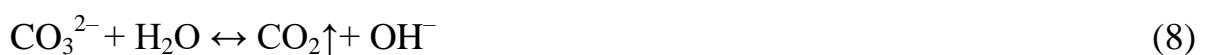


Последующими реакциями являются образование карбонатов кальция и магния:



Для создания насыщения сетевой воды по  $\text{MgCO}_3$ , при одной и той же концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ , концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  должна быть на несколько порядков больше, чем у  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{ПР}_{\text{MgCO}_3} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 3,8 \cdot 10^{-9}$ ) [19]. Растворимость карбоната магния значительно больше карбоната кальция (превышает почти в 4 раза [24]), поэтому при гидролизе  $\text{MgCO}_3$ , когда  $\text{pH}$  достигает 10, происходит связывание ионов магния гидроксид ионами с образованием труднорастворимого  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [25].

С повышением температуры (более  $75^\circ\text{C}$ ) происходит взаимодействие с водой карбонатных ионов с образованием гидроксид-ионов, которые, соединяясь с ионами магния, образуют гидроксид магния, имеющий весьма малую растворимость вчетверо меньшую, чем для карбоната кальция ( $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,0 \cdot 10^{-10}$ ):



Образование сульфатной накипи является следствием понижения растворимости сульфата кальция с увеличением температуры, которое характерно для опреснительных и теплообменных аппаратов, использующих нагрев морской и высокоминерализованной воды (термические опреснители, выпарные установки, конденсаторы). Сульфатная накипь наиболее труднорастворима, а предотвратить ее появление очень сложно. Встречается в трех видах: ангидрит  $\text{CaSO}_4$  (наименее растворим), полугидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  и гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Из данных [26, 27] следует, что механизм кристаллизации сульфата кальция на поверхностях теплообмена зависит от пересыщения раствора, температуры поверхности, процесса кипения, скорости потока и диффузии ионов, а также от процессов, протекающих в накипи. По данным [28] в такой системе до температуры  $63^\circ\text{C}$  наиболее устойчивой формой является  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в интервале температур  $63\text{--}107^\circ\text{C}$  существуют все три модификации сульфата кальция, а в диапазоне  $107$  до  $200^\circ\text{C}$  устойчивыми являются ангидрит и полугидрат. При температуре выше  $200^\circ\text{C}$  может существовать только ангидрит.

Иранские ученые [29], изучая осаждение сульфата кальция, пришли к выводу, что образование в воде пузырьков, соприкасающихся основанием в виде окружности со стенками поверхности теплообмена, способствует осаждению частиц и их кристаллизации за счет увеличения пересыщения вследствие роста пузырька и испарения из него жидкости и, тем самым, образования микроскопического слоя твердых веществ на поверхности. В результате непрерывной смены пузырьков вся поверхность теплообмена постепенно покрывается накипью.

С целью снижения концентрации накипеобразующих ионов в паровых котлах традиционно используют метод фосфатирования (соли натрия фосфорной кислоты), позволяющий получить твердую фазу в виде шлама согласно уравнению реакции:



Образующийся шлам удаляется при продувке котла. Количество добавляемых фосфатов зависит от качества питательной воды и степени

пересыщения при упаривании воды в котле. Увеличение избытка фосфатов может привести к опасности образования отложений, состоящих из фосфатов железа и магния. Передозировка кислых фосфатов может привести к коррозии оборудования [30, 31].

Силикатные накипи имеют разнообразный минералогический состав ( $\text{CaSiO}_3$ ,  $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{Mg} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и др.) и образуют плотные, пористые и комковые отложения. Обусловлено это способностью кремниевой кислоты образовывать накипи не только с катионами кальция и магния, но и катионами алюминия, железа, натрия и др. Диоксид кремния, взаимодействуя с солями кальция и магния, образует силикаты с очень низкой теплопроводностью [32]. Кремнезем, присутствующий в воде в коллоидном состоянии в виде  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или поликремневой кислоты  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , транспортируется и переосаждается, либо взаимодействует и затем осаждается как накипь на поверхности теплообмена [33]. Как показали исследования [34], кремнезем также может испаряться с водяным паром в концентрациях, достаточных для осаждения на поверхностях теплотехнического оборудования, а его растворимость непосредственно зависит от давления, плотности и температуры пара.

Образование железистых отложений на внутренних поверхностях теплотехнического оборудования зависит от значения рН воды и содержания в ней активаторов коррозии: углекислоты, кислорода, сульфатов и хлоридов [9, 35], а также железистых бактерий [36]. Их состав, представленный магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вюститом  $\text{FeO}$  и гетитом  $\text{FeO}(\text{OH})$ , представляет собой отложения либо плотные с гладкой поверхностью, либо шероховатые, бугристые или пористые, а иногда довольно рыхлые черного, темно-серого, серо-коричневого, темно-бурого, темно-коричневого, охряно-зеленого цвета [37]. Появление оксидов железа на внутренних поверхностях теплотехнического оборудования обусловлено процессами коррозии металла и осаждения на обогреваемых поверхностях тех оксидов железа, которые находились в котловой

воде [38, 39]. Коррозия металла представляет собой самопроизвольно протекающий окислительный процесс разрушения металлов в результате химического [40] или электрохимического [41] взаимодействия с водной средой, который проходит непрерывно и с различной скоростью, в зависимости от изменяющихся условий.

Образование железофосфатных отложений происходит в барабанных котлах при нарушении режимов фосфатирования котловой воды и, как показано в [42], начинается при 250°C и прогрессирует с ростом температуры и увеличением избытка фосфатов в котловой воде.

Образование медных накипей отмечается в системах теплоснабжения различного давления. Основой образования медных отложений является поступление соединений меди в котел с питательной водой. Источником медных накипей являются поступающие в воду продукты коррозии латунных трубок подогревателей и других медных сплавов конденсатного тракта при увеличении pH выше 9,0 из-за растворения меди в присутствии аммиака и кислорода в воде. Образование медной накипи обусловлено электрохимическим процессом восстановления меди из ее соединений на поверхности металла вследствие наличия местной разности потенциалов между отдельными участками поверхности нагрева [16].

## **1.2 Физико-химические аспекты формирования элементного и фазового состава отложений**

Изучение элементного и фазового состава накипи, образующейся в теплообменном оборудовании (теплообменники, бойлера, чайники, котлы и др.) при использовании природной воды, позволяет оценить качество питьевых вод, а также эколого-геохимическую и гидрогеологическую обстановку окружающей среды, изменяющиеся в процессе интенсивной эксплуатации поверхностных и подземных вод и возрастающей техногенной нагрузки [43–46]. В работах [47–51]

авторы исследовали химический элементный и фазовый состав отложений, образовавшихся на поверхностях бытовой теплообменной посуды в Томской, Иркутской, Павлодарской (Казахстан) областях, Республиках Бурятия и Алтай, а также в Байкальском регионе. Для исследования минерального состава отложений питьевых вод использовали методы рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М), электронной микроскопии (HitachiS-3400N), f-радиографии, масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ISP-MS) и нейтронно-активационного анализа. Согласно результатам нейтронно-активационного анализа, элементный состав отложений, полученный из питьевых вод, изменяется в широких интервалах от Li до U, включая редкоземельные элементы. Такая вариация может быть объяснена разным химическим составом водоносных горизонтов, из которых осуществляется водоснабжение, и техногенными факторами, оказывающими воздействие на формирование химического состава вод. Авторы [48, 51] объясняют содержание высоких концентраций железа, кобальта и урана в питьевой воде и накипи тем, что в округе имеются руды Западно-Сибирского железорудного бассейна, а также присутствуют залежи ураноносных бурых углей, которые пролегают на уровне глубинных водоносных горизонтов. Минеральный состав отложений на 80–90% состоит из двух модификаций карбоната кальция – арагонита и кальцита с примесями магниезальных и железистых соединений, а также кислородосодержащих соединений кремния. Методом электронной микроскопии также были обнаружены минеральные фазы Zn-содержащего карбоната в ассоциации с микрофазами барита, интерметаллических соединений Zn и Cu, микроминералов самородного серебра в районах с высокими концентрациями Zn, Cu, Ba, Ag, Au [47, 50]. Большие содержания Zn, Ba и Sr обусловлены близкими геохимическими свойствами, позволяющими замещать в структуре арагонита и кальцита ионы Ca и образовывать собственные минеральные фазы. Наличие Au (до 15 мг/кг) и Ag (до 175 мг/кг) в накипи объясняется золоторудными месторождениями. Также были зафиксированы аномальные концентрации урана (до 400 мг/кг), которые

возникают за счет ураноносных зон. Однако даже при минимальных концентрациях (1,8 мг/кг) уран находится в виде микровключений собственных минералов.

Элементный состав накипи наследует химический состав воды, употребляемой каждый день, и являющейся одним из основных поставщиков химических элементов в организм, например, увеличение содержания U в воде ведет к линейному увеличению в накипи [52]. В работе [53] выявлена взаимосвязь между элементными составами накипи питьевых вод и крови человека. Сравнение содержания химических элементов в накипи питьевых вод и волосах детей выявило их корреляцию, что позволило сделать [54] вывод о миграции токсических элементов (Zn, Rb, Au) из питьевой воды в организм человека.

По результатам изучения накипи авторы [43] утверждают, что отложения солей являются депонирующей средой, способной дать информацию о долговременном накоплении и поступлении химических элементов в организм человека и отмечают, что повышенные содержания химических элементов в накипи не всегда подтверждаются данными элементного анализа воды. На основе многолетних исследований авторы [52] сделали вывод, что элементный состав накипи отражает степень техногенной нагрузки и позволяет выявить региональные особенности исследуемой территории.

Потенциальную экологическую опасность несут отложения, сформированные в системах водоснабжения и теплоснабжения. Одним из главных источников загрязнения окружающей среды являются предприятия тепловой энергетики [55]. Образование отложений на внутренних поверхностях теплообмена приводит к неэффективному расходованию топливо-энергетических ресурсов, которые в свою очередь приводят к экологическим проблемам в виде повышения температуры отходящих газов и различных выбросов [56]. Как показано в [57], чтобы преодолеть тепловое сопротивление накипи, приходится повышать температуру поверхности теплообмена. Вследствие этого перерасход топлива исследуемых пароводогрейных котлов Кемеровской области при

толщине отложений от 1 мм до 5 мм увеличился от 2 до 9% и зависел от состава и структуры отложений. По данным [58, 59], образующийся на теплообменной поверхности слой отложений толщиной 5 мм приводит к 30% перерасходу тепловой энергии, а толщиной 10 мм, в зависимости от состава накипи и типа оборудования, повышает ее расход практически в 2 раза, что в свою очередь вызывает перерасход топлива и увеличение выбросов продуктов сгорания (СО, СО<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> и окислов азота) в атмосферу. Как известно [44, 60], диоксид серы в атмосфере претерпевает ряд химических превращений: окисление и образование сернистой, а затем серной кислоты. Кислотные пары распространяются облаками на многие километры (до 1500 км) от источника выброса и выпадают в виде кислотных дождей, снега и туманов, нанося ущерб флоре и фауне, а также вызывают коррозию и разрушение зданий и сооружений. Увеличение выбросов углекислого газа повышает среднюю температуру поверхности Земли, тем самым усиливается «парниковый эффект».

### **1.3 Влияние природной и подготовленной воды, водно-химических режимов эксплуатации оборудования на формирование элементного и фазового состава отложений**

Вода является наиболее распространенной рабочей средой, которая используется в качестве технологической жидкости в процессах на основе теплопередачи [61, 62]. Способность воды быть растворителем для многих газов, твердых веществ и жидкостей обусловило многообразие состава природных вод, которые резко отличаются друг от друга по физико-химическим показателям [1].

К физическим показателям относят:

- температура воды (зависит от происхождения);
- прозрачность или мутность;



– цветность воды. Чистая вода в малом объеме бесцветна, в толстом слое – голубовато-зеленая, а другие оттенки свидетельствуют о наличии в ней взвешенных и растворенных веществ;

– вкус и запах воды.

К химическим показателям относят:

– степень кислотности или щелочности (рН);

– окисляемость воды;

– щелочность воды, т.е. сумма содержащихся в воде гидроксильных ионов ( $\text{OH}^-$ ) и анионов слабых кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, анионов гуминовых кислот, фосфатов), которые, в свою очередь, гидролизуясь, образуют гидроксильные ионы;

– жесткость воды;

– ионный состав;

– общее солесодержание, т.е. сумма катионов и анионов;

– сухой или прокаленный остаток, который состоит из минеральных солей и нелетучих органических соединений;

– содержание растворенных в воде газов, к которым относятся кислород, углекислота, сероводород, азот и метан;

– содержание хлоридов и сульфатов;

– содержание кремния, который содержится в виде минеральных и органических соединений;

– содержание фосфора.

Обладая уникальной растворяющей способностью, природная вода создает проблемы при ее использовании, вызывая коррозию трубопроводов и поверхностей теплообмена, а также образование отложений на этих поверхностях. Несмотря на значительные успехи в области водоподготовки воды, образование отложений на теплопередающих поверхностях продолжает оставаться серьезной проблемой в теплоэнергетическом производстве. Отложения толщиной в 2–3 мм

на внутренней поверхности котлов и трубопроводов вызывают резкое повышение температуры стенок экранных и кипяtilьных труб (до 800–900°C), перерасход топлива при этом для некоторых типов котлов может составлять 2–4% [63], что приводит к серьезным теплотерям и, как следствие, к экологическим проблемам.

Для снижения коррозионной активности воды рекомендуется проводить деаэрацию воды, контролировать pH воды, а также использовать реагенты, предотвращающие коррозию [64]. Однако данные мероприятия не обеспечивают 100% защиты от отложений вследствие ряда технологических и особенно субъективных факторов. Отложения в котлах неизбежны даже при использовании глубоко умягченной воды [65].

### **1.3.1 Влияние природной воды на формирование элементного и фазового состава отложений**

Источниками природной воды, используемой во многих производственных процессах, являются подземные (артезианские, грунтовые, межпластовые, верховодка и др.) и поверхностные (реки, озера, моря, каналы и т.д.) воды, а также атмосферные осадки, которые представляют собой сложную динамическую систему. Природная вода содержит [1]:

- в молекулярном состоянии растворенные в воде газы – кислород, диоксид углерода, сероводород, метан, азот и др.;
- в истинно растворенном состоянии – минеральные соли, обогащающие воду катионами  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и анионами  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ;
- в коллоидном состоянии – различные органические вещества, кремниевую кислоту, соли железа и др.;
- во взвешенном состоянии – песчаные, глинистые, гипсовые, известняковые и др. частицы.

Природные воды, используемые в тепловых сетях, в большинстве случаев представляют сильно разбавленные водные растворы с ионной силой менее или равной 0,05 и содержат растворенные соли в виде свободных ионов таких, как  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , содержания которых по данным химического анализа дают вполне удовлетворительный баланс компонентов [2]. Однако их ионная форма свойственна в полной мере лишь маломинерализованным водам. При повышенной минерализации воды, где ионная сила раствора достигает 0,1 и выше, между противоположно заряженными ионами усиливается электростатическое взаимодействие, приводящее к образованию как незаряженных ионных пар ( $CaCO_3^0$ ,  $MgSO_4^0$ ,  $NaOH^0$  и др.), так и заряженных комплексных пар ( $MgHCO_3^+$ ,  $CaHCO_3^+$ ,  $CaOH^+$ ,  $NaSO_4^-$  и др.). Ушаков [23] разработал методику расчета равновесного состава воды, количества и состава твердой фазы, выделяющейся из воды различной минерализации в тепловых сетях. Она основана на том, что ионный состав воды будет определяться системой уравнений, включающей уравнения для определения коэффициентов активности ионов и ионных пар, константы диссоциации соединений, находящихся в растворе, и уравнений материального баланса присутствующих в воде компонентов. Он также показал, что для низкой и средней минерализации вод углекислотно-кальциевые равновесия с достаточной точностью без учета образования ионных пар определяют образования отложений.

Для качественной оценки накипеобразующих свойств воды могут быть использованы термодинамические критерии: индекс насыщенности (SI) [66], индекс Ланжелье ( $I_s$ ) и кристаллизационный напор ( $\eta$ ) [13]. Индекс насыщенности конкретной фазы является термодинамически обоснованным параметром, который связывает концентрацию всех компонентов водного раствора с потенциальным осаждением твердых фаз. Как только SI будет превышен, то возможно образование отложения. Индекс насыщенности определяется активностями растворенных фактически содержащихся ионов, которые могли бы

способствовать образованию твердой фазы соединения (продукт активности ионов или IAP) и константой растворимости фазы ( $K_{sp}$ ) этого конкретного соединения, и описывается уравнением:

$$SI = \log_{10} (IAP / K_{sp}), \quad (11)$$

при  $SI = 0$  и  $IAP = K_{sp}$  – раствор, насыщенный в равновесии;

$SI < 0$ ,  $IAP < K_{sp}$  – ненасыщенный раствор;

$SI > 0$ ,  $IAP > K_{sp}$  – пересыщенный раствор.

Химическая активность иона определяется как произведение молярной концентрации иона и коэффициент его активности. Коэффициенты активностей ( $\gamma$ ) компонентов природной воды для различной минерализации с относительно высокой ионной силой раствора могут быть рассчитаны с использованием уравнения Дэвиса [67]:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,5 z_1 z_2 (\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,30I), \quad (12)$$

где  $z$  – заряд иона,  $I$  – ионная сила раствора.

Для прогнозирования накипеобразующих и коррозионных свойств природных и подготовленных вод используется индекс Ланжелье и кристаллизационный напор [13], которые жестко фиксируют точку насыщения раствора карбонатом кальция, определяются и рассчитываются для данной температуры воды. Значение индекса Ланжелье и кристаллизационного напора показывают:

1) при  $I_s < 0$ ,  $\eta < 0$  – превышение в воде  $CO_2$  над равновесной концентрацией, при этом образование карбоната кальция не происходит и весьма вероятно развитие коррозии углеродистой стали и чугуна, следовательно минеральные отложения внутри системы водоснабжения будут формироваться из образующихся продуктов коррозии;

2) при  $I_s = 0$ ,  $\eta = 0$  – вода стабильна, практически не реализуемая ситуация, так как в любой системе водоснабжения имеется перепад температур, следовательно, изменяется индекс Ланжелье и кристаллизационный напор.

3) при  $I_s > 0$ ,  $\eta > 0$  – вода в системе имеет склонность к образованию карбоната кальция и чем больше значение индекса Ланжелье и кристаллизационного напора, тем большая склонность к образованию накипи.

Австралийские ученые [66], используя индексы насыщения и Ланжелье для оценки формирования отложений на территории Северной и Центральной Австралии, показали, что используемые природные воды могут образовывать карбонатные минералы, в частности доломит и в меньшей степени кальцит, которые характерны для Южных, более засушливых регионов. Грунтовые воды чрезмерно насыщены аморфным диоксидом кремния, определенным по показателю кристаллического минерала  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , и, в то же время, количественное влияние этого отложения ограничено из-за низких концентраций железа. Была показана необходимость дальнейших исследований формирования отложений в силу социальных, технических и экономических проблем.

Как было показано в [68, 69], влияние минерализации зависит от природы минеральных добавок, при этом анионы оказывают более сильное влияние, чем катионы. С увеличением минерализации увеличивается ионная сила раствора и уменьшается скорость превращения бикарбоната в карбонат, т.е. снижается степень осаждения карбонатов. Также известно [70], что с увеличением степени минерализации воды повышается содержание ионов магния из-за его высокой химической активности, а концентрация ионов кальция уменьшается.

Чистый карбонат кальция встречается в нескольких полиморфных фазах. Обычно карбонат кальция осаждается в виде кубических кристаллов кальцита (ромбоэдрическая структура) уже при комнатной температуре [71]. Однако две другие структуры, такие, как арагонит (ромбическая структура) в виде игольчатых, копьевидных кристаллов [72] и ватерит (гексагональная структура) в виде шариков, обладающих сферической формой разных размеров, развитой поверхностью и высокой пористостью [73], могут быть получены как метастабильные формы при разных условиях зарождения и роста [74].

Влияние сульфат-ионов при осаждении карбоната кальция, как правило, недооценивается в литературе, и полученные результаты противоречивы. Y. Ben Amor [75], исследуя природную воду, используемую на юго-западе Туниса, которая приводит к образованию отложений в теплотехническом оборудовании в виде карбоната и сульфата кальция, определили, что сульфат-ион в концентрации  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л и выше изменяет морфологию кальцита и ингибирует его рост, но в то же время не оказывает влияния на структуру и содержание ватерита. При этом зарегистрированы мгновенный процесс зарождения и скорость роста кристаллов карбонатов. Chems Barchiche с соавторами [76] установили, что при потенциале стального электрода  $E = -1,0 \text{ В} / \text{SCE}$  и  $T = 20^\circ\text{C}$  сульфат-ион оказывает заметное влияние на осаждение  $\text{CaCO}_3$  и препятствует образованию арагонита, влияя непосредственно на его кристаллизацию через гель-подобный Mg-содержащий слой, который образуется при данном потенциале. В работе [77] при исследовании совместного осаждения  $\text{CaSO}_4$  (содержание в растворе от 0 до 0,01 моль/л) и  $\text{CaCO}_3$  (0,03 моль/л) при 60, 70 и  $80^\circ\text{C}$  установлено, что присутствие  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе увеличивает равновесные концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  и увеличивает растворимость карбоната кальция более чем на порядок, а также показано, что даже незначительные количества сульфата кальция влияют на термодинамику, кинетику и структуру отложений карбоната кальция.

На формирование отложений большое влияние оказывают ионы  $\text{Mg}^{2+}$ . Некоторые исследователи [78, 79] утверждают, что при значительных количествах  $\text{Mg}^{2+}$  карбонат кальция осаждается исключительно в виде арагонита, а образование кальцита и ватерита происходит при его отсутствии. В работе [80] авторы исследовали минеральные отложения, которые образуются на поверхности нержавеющей стали при применении катодной защиты в морской воде. Было установлено, что образованные отложения состоят в основном из  $\text{CaCO}_3$  в форме арагонита и брусита  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , которые были идентифицированы как компоненты слоя окарины, образованного при высокой температуре и при более высоком катодном потенциале. Было также показано, что в отличие от

других поверхностей, нержавеющая сталь способствует осаждению брусита. Рост кристаллов  $\text{CaCO}_3$  начинается после образования слоя брусита. Авторы отмечают, что ионы  $\text{Mg}^{2+}$  задерживают осаждение  $\text{CaCO}_3$  и способствуют образованию арагонита вместо кальцита и ватерита. Также известно [81], что гидроксид магния адсорбируется на частичках карбоната кальция в виде тончайшего слоя и задерживает рост карбоната кальция, уменьшая размер их кристаллов в 300–400 раз. Однако  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , влияя на кристаллизацию, в то же время способствует коагуляции и соединению более крупных удлиненной формы кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . Как известно из других исследований [82, 83], чем выше отношение  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ , тем меньше скорость осаждения кальцита, тогда как темпы роста арагонита остаются без изменений. Результаты исследования [82] показывают, что с увеличением отношения  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  для осаждения кальцита требуется более высокий уровень пересыщения раствора, а преобладание арагонита при низких пересыщениях объясняется относительным уменьшением темпов роста кальцита в результате увеличения включения  $\text{Mg}^{2+}$  в решетку кальцита. Немецкие исследователи [83], изучая образование аморфного магниевый кальцевого карбоната (Mg-ACC) и Mg-кальцита ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ ) при высокой карбонатной щелочности,  $\text{pH} = 8,3$  и  $T = 25^\circ\text{C}$ , показали, что при начальных мольных соотношениях  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ , равных (1:4, 1:5, 1:6) Mg-ACC является предшественником образования Mg-кальцитов, содержащим до 20 мол% Mg, а время преобразования составляло около 11 минут. При более низких соотношениях  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  (1:8) кристаллический карбонат кальция формируется с совместным осаждением Mg-кальцитом, содержащим до 8 мол% Mg, а в отсутствие  $\text{Mg}^{2+}$  – непосредственно из раствора через стадию образования ватерита. В работе [84] было показано, что процессы формирования отложений под воздействием анионов, таких как сульфат, борат или фосфат, происходят с образованием гидратированного слоя бикарбоната в верхней части кристаллов кальцита вместе со специфической адсорбцией на поверхности ватерита. В случае сульфат и фосфат анионов на

кальците кристаллизуются фазы сульфата кальция и фосфата кальция, а катионы, такие как магний или марганец, заменяют кальций в кристаллах кальцита.

Алжирские исследователи [85], изучая влияние природных вод на юге Алжира на формирование структуры и морфологии отложений, образующихся в водопродных трубах и градирнях, указывают на большое влияние температуры (среднесуточные колебаниях от 0 до 45°C), высокой минерализации (1905–3188 мг/дм<sup>3</sup>), а также различных катионов и анионов. Грунтовые воды Алжира характеризуются высокими содержаниями  $\text{SO}_4^{2-}$  (715–920 мг/л), превышающими нормы Всемирной организации здравоохранения для питьевой воды (500 мг/л), а также содержат  $\text{Cl}^-$  (450–900 мг/л),  $\text{Ca}^{2+}$  (189–272 мг/л),  $\text{Mg}^{2+}$  (96–148 мг/л). Отложения, образованные в трубопроводах, представлены карбонатом кальция в виде арагонита, содержащими примеси магния и серы, что говорит о перекрестном эффекте  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Было установлено, что при высоких содержаниях ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  происходит влияние разных механизмов на осаждение карбоната кальция. Сульфат-ионы могут образовывать соединения с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , перемещая химическое равновесие в ущерб осаждению карбоната кальция, а также ингибируют образование арагонита даже в присутствии высокого содержания  $\text{Mg}^{2+}$ . Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  не оказывают существенного влияния на формирование отложений.

Длительность и закономерности процесса осаждения, а также вид получаемых осадков, определяются размером первоначально образующихся частиц и зависят от величины pH и температуры. Как показали исследования [81, 86], при использовании природных источников, содержащих  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , с последующей обработкой щелочью при pH = 8,5–10,3 образуется только карбонат кальция, при pH более 11,5 выделяется только гидроксид магния, а в узкой области pH = 10,3–11,5 возможно совместное образование этих соединений. Чем выше значение pH, тем больше степень адсорбции щелочи на поверхности карбоната кальция, которая приводит к гидратации частиц  $\text{CaCO}_3$ , в результате возрастает расклинивающее давление



гидратной оболочки и увеличивается обводненность и рыхлость осадка [87]. Семенова И.В. и др. [88, 89], изучая закономерности осаждения карбоната кальция и гидроксида магния в растворе, содержащем катионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  от водородного показателя (рН), показали, что характер и закономерности образования  $CaCO_3$  не зависят от рН раствора в отличие от растворов, содержащих только катионы  $Ca^{2+}$  [88], а закономерности образования  $Mg(OH)_2$  зависят от мольного соотношения  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  и рН раствора. При соотношении  $Mg^{2+}:Ca^{2+} = 1:4$  образование гидроксида магния завершается при более низком рН = 11, в то время как при отсутствии катионов кальция даже при рН = 11,5 реакция образования  $Mg(OH)_2$  полностью не завершается [89]. Также была определена зависимость изменения содержания  $Mg^{2+}$  в растворе от рН, имеющая три диапазона: рН от 9,0 до 10,0 – концентрация снижается не значительно; рН от 10,0 до 10,8 – уменьшение концентрации увеличивается; рН более 10,8 – остаточная концентрация стремится к нулю.

Основными факторами, влияющими на процессы внутренней коррозии трубопроводов тепловых сетей, как показали исследования [90], являются содержание сульфатов и в меньшей степени хлоридов, и значение рН сетевой воды. Увеличение рН до 9–10,5 с использованием NaOH и поддержание в воде нормируемого содержания кислорода способствуют резкому снижению коррозии в трубопроводах из низколегированных и углеродистых сталей, и не оказывают отрицательного влияния на коррозионную стойкость латунных трубок подогревателей (латунь Л-68) [91]. Было показано [90], что высокая степень защиты от локальной коррозии при повышенном рН > 9,25 обусловлена образованием смешанной железоксидной-кальциевокарбонатной пленки на падающих трубопроводах (температура сезонной подачи воды 70–130°C) и железоксидной пленки на обратных трубопроводах (температура сезонной обратной воды 40–80°C). Значение рН также зависит от содержания сульфатов и хлоридов, чем больше их в сетевой воде, тем выше должно быть значение рН для предотвращения питтинговой (язв) коррозии.

Соединения кремния являются постоянными компонентами природных вод, разнообразие которых определяется способностью ангидрида кремниевой кислоты  $\text{SiO}_2$  присоединять разные количества воды, образуя различные кислоты: метакремниевую ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), ортокремниевую ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), поликремниевые кислоты, растворимость которых зависит от состава воды и pH [92]. Со временем кремниевые кислоты полимеризуются и образуют гелеобразные осадки поликремневых кислот  $m\text{SiO}_2-n\text{H}_2\text{O}$ , которые при продолжительном стоянии и особенно при нагревании теряют часть воды и превращаются первоначально в рыхлые отложения, которые в дальнейшем уплотняются и затвердевают. Кремниевые кислоты относятся к необратимым коллоидным системам и обладают гидрофобными свойствами. После образования геля переход его в прежнее состояние при контакте с водой невозможен. Установлено [33], что при содержании в природной воде катионов  $\text{Ca}^{2+}$  2 г-моль/л и выше соединения кремния образуют устойчивые коллоидные соединения, а присутствующие однозарядные катионы  $\text{Na}^+$  не нарушают устойчивость дисперсной системы, создаваемой кремневой кислотой. При нагревании кремнийсодержащих вод, используемых в теплотехническом оборудовании, соединения кремния осаждаются совместно с катионами кальция, магния, железа и алюминия, и образуют сложные силикатные накипи [65, 93]. Растворенный в природной воде кремнезем чаще всего представлен ортокремневой кислотой, которая может находиться в растворе в виде недиссоциированных молекул  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  или одно- и двухзарядных анионов  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Хорошилов и др. [33, 94], исследуя причины образования кремниевых осадков при температуре раствора 70–100°C, пришли к выводу, что они зависят от форм существования кремниевых соединений в растворе, которые, в свою очередь, зависят от pH: при pH = 7,5–9,5 кремневая кислота в воде находится в мономолекулярном состоянии [94] в виде  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ; в диапазоне pH = 10,2–10,6 – наблюдается высокая концентрация  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ; при pH > 11,0 – возрастает содержание  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Наибольшее содержание кремния в отложениях, образованных при разных pH, наблюдалось

при рН = 10,5–10,8, а его степень осаждения достигала 90–95%. При рН 7,7–8,7 степень выпадения в осадок кремния не превышает 4–5%, а при рН 9,0–9,8 – около 23–25%.

В маломинерализованных водах кремний составляет существенную, а иногда и преобладающую часть химического состава воды, несмотря на его малое абсолютное содержание [95].

Органические вещества, содержащиеся в природных водах (гуминовые вещества и фульвокислоты), оказывают ингибирующее действие на рост кристаллов карбоната кальция [96]. Американские ученые [97] количественно оценили кинетические эффекты влияния гуминовой и фульвокислоты из различных источников на рост кристалла кальцита и показали, что некоторые водные гидрофобные органические кислоты были более эффективными ингибиторами роста, чем производные фульвокислоты. Ароматичность органической кислоты, молекулярная масса и содержание гетероатома хорошо коррелируют с ингибированием роста, в то время как содержание алифатической цепи С-С и содержание карбоксильных групп носят менее важный, вероятнее замаскированный характер на эффект ингибирования кальцита. Поверхность кристалла блокировалась адсорбирующими лигандами. Рост кристалла почти полностью ингибируется при концентрации 5 мг/л растворенного органического вещества.

Соединения, содержащие железо, присутствуют в природной воде в ионном и молекулярном состоянии:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др., которые при повышении температуры быстро проходят коллоидно-дисперсную стадию, дегидрируются и превращаются в грубодисперсные оксиды железа:  $\text{FeO}$  (вюстит),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) [98].

### **1.3.2 Формирование элементного и фазового состава отложений при использовании подготовленной воды**

На формирование отложений в системах тепло- и водоснабжения оказывает большое влияние водно-химический режим (ВХР) предприятия [99, 100], т.е. выбранные схемы водоподготовки. В основу выбора метода обработки природной воды положен принцип фазово-дисперсного состояния примесей воды (классификация Л.А. Кульского) [8], который определяется качеством подпиточной воды, регламентированным нормативными документами или потребителем воды, а также зависит от системы теплоснабжения (открытая или закрытая) и от качества состава исходной воды [101]. Важными стадиями при этом являются как выбор методов обработки воды, так и их последовательность. Методов водоподготовки около 40. На рисунке 1 представлены основные методы промышленной водоподготовки.

Дезинфекцию воды (обеззараживание) проводят для уничтожения в ней болезнетворных микроорганизмов и вирусов, которые делают ее непригодной для хозяйственно-питьевых нужд, а присутствие в воде некоторых видов микроорганизмов (например, нитчатых, зооглейных, сульфатвосстанавливающих бактерий, железобактерий) вызывает биологическое обрастание, а иногда разрушение трубопроводов и оборудования для водоподготовки и водоснабжения [102–104]. Осуществляют дезинфекцию хлорированием ее жидким или газообразным  $\text{Cl}_2$ , гипохлоритами –  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , а также, проводя озонирование и ультрафиолетовое облучение подготавливаемой воды.

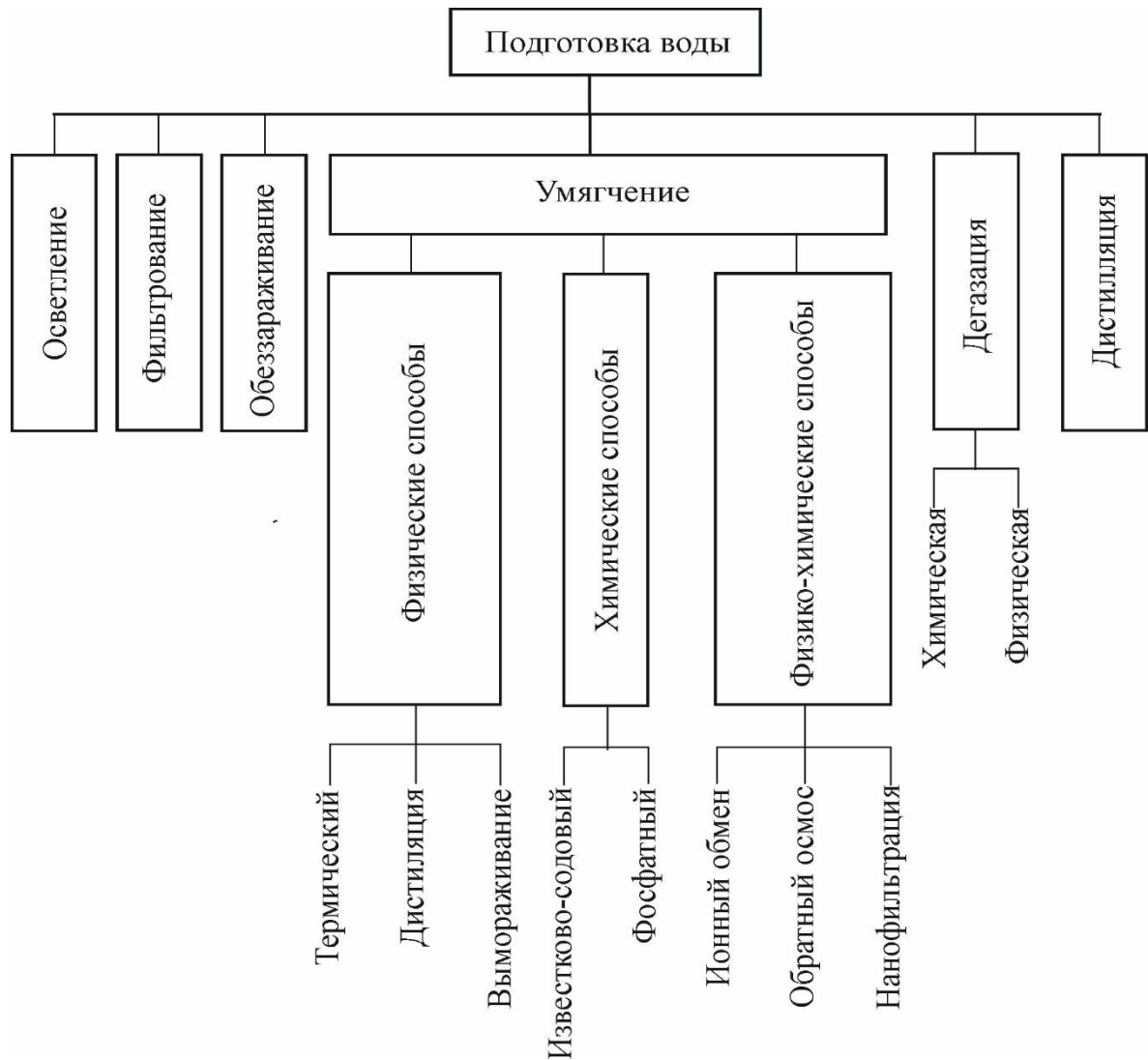


Рисунок 1 – Основные методы промышленной водоподготовки

На ТЭС и многих котельных применяют удовлетворительные в экологическом отношении схемы подготовки воды, которые предусматривают обработку воды в осветлителях известкованием с коагуляцией, дополнительное осветление на механических фильтрах с зернистой загрузкой, подкисление осветленной воды и декарбонизацию [105], либо стабилизационную обработку в аэраторе [106]. При схеме [105] не всегда обеспечивается требуемое качество воды при повышенных температурах по карбонатному индексу  $I_k$  [107]. Последняя стадия при схеме [106] необходима для нейтрализации  $Mg(OH)_2$  и перевода части карбонатных соединений в бикарбонатные.

Процесс осветления относится к реагентным методам осаждения примесей, выделяющихся из воды в виде осадка при коагуляции под действием реагентов  $Al_2(SO_4)_3$  и  $FeSO_4$  [108], известковании гашеной известью  $Ca(OH)_2$ , которая подается в воду в виде суспензии [109], и магниальном обескремнивании, добавляя каустический магнезит (70...80%  $MgO$ ) [110]. Фильтрование проводят через кварцевый песок, дробленый антрацит, сульфоуголь, целлюлозу, перлит, вулканические шлаки, керамзит и др.

Процесс умягчения воды включает известково-содовый в сочетании с фосфатным:

- обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания  $CO_2$ ;

- обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:

- обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ .

Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала, что обеспечивает высокую эффективность фосфатного метода. В то же время, в котлах с естественной циркуляцией, где фосфатирование предназначено для предупреждения кальциевого-магниевого накипеобразования и защиты металла от щелочной и кислотной коррозии [111, 112], часто происходит образование железофосфатных отложений. Их образование связано с появлением в воде кислых фосфатов  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$  вследствие снижения гидратной щелочности более 0,5 общей щелочности и рН котловой воды из-за проскока анионов сильных кислот (сульфатов, хлоридов), кремневой кислоты и углекислоты в питательную воду.

Сегодня в промышленной водоподготовке для умягчения, обессоливания воды и удаления кремния применяют мембранные технологии – нанофильтрацию [113] и низконапорный обратный осмос [114, 115], а также технологии ионного обмена [116, 117].

Сущность ионного обмена заключается в том, что ионит (катионит или анионит) поглощает из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество других, одноименно заряженных ионов. В основе катионного процесса умягчения лежат реакции обмена ионов натрия и водорода катионитов на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Важной характеристикой ионитов является обменная емкость, показывающая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях. При достижении заданного предела обменной емкости ионита проводят процесс его восстановления – регенерируют катиониты промывкой раствором  $\text{NaCl}$  или 1–1,5% раствором серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а аниониты – 4% раствором  $\text{NaOH}$ . Следовательно, для технологий ионного обмена умягчения природной воды требуется монтаж водоподготовительных установок и квалифицированного их обслуживания. Эксплуатация фильтров связана со значительными затратами и большим расходом химических реагентов для их регенерации, что не способствует улучшению экологической ситуации, вследствие сбросов в сточные воды хлорид- и сульфатсодержащих соединений, т.е. происходит увеличение минерализации сточных вод. По экономическим и субъективным (человеческий фактор) причинам водоподготовительные установки эксплуатируются во многих случаях неудовлетворительно, либо бездействуют, что особенно характерно для малых котельных. Также недостатками являются: неоправданное катионирование всего объема воды системы теплоснабжения; невозможность регулирования значения карбонатного индекса в зависимости от изменения температуры нагрева и состава исходной воды [106]; увеличение солесодержания вследствие изменения качественного состава солей [3]; стабильность величины щелочности и анионного состава умягчаемой воды. При этом в умягченную воду после натрий-катионирования целиком переходят анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и другие [118].

В работе [65] при изучении влияния воды с высоким содержанием кремния на формирование отложений на внутренних поверхностях парового котла от степени умягчения, показано, что в составе всех отложений после 1, 2 и 3 стадий

умягчения присутствуют соединения кремния ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ), а состав их зависит от содержания кальция, магния и железа в питательной воде.

В настоящее время широкое распространение получил метод обработки воды химическими реагентами, позволяющий заменить традиционные натрий-катионитовые системы водоподготовки и предотвратить загрязнение окружающей среды хлоридами. Метод основан на частичной или полной стабилизации воды путем введения субстехиометрических количеств реагентов, относящихся к классу органических фосфонатов [119, 120]. Механизм ингибирования этих реагентов детально изучен и заключается в их адсорбции на активных центрах зародышей твердой фазы, которая приводит к прекращению роста кристалла [121, 122]. Предложить какой-либо вариант для расчета концентрации ингибиторов на основе фосфонатов, поликарбоксилатов и аминов [98, 123–127] на конкретном объекте весьма проблематично, т.к. специалисты в своих исследованиях [128] вынуждены их отрабатывать практически на чистой воде. В реальности природная вода содержит много различных примесей и отличается по месту нахождения и происхождения, поэтому по-разному влияет на работу ингибиторов [129, 130]. Увеличение дозы комплексона с фосфоновой группой ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) больше рекомендуемых значений для определенной системы теплоснабжения может привести к аварийным ситуациям, увеличить стоимость обработки воды и загрязнение сточных вод [131]. Фурунжиева А.В. [132], исследуя влияние уксусной кислоты и уксусной кислоты в присутствии октадециламина на скорость коррозии латуни и углеродистой стали при традиционном гидразино-аммиачный ВХР и при дозировании в питательную воду хеламин в условиях работы подогревателей низкого давления (до  $100^\circ\text{C}$ ), показала, что скорость коррозии латуни и вынос продуктов коррозии меди в 3,5 раза ниже при использовании уксусной кислоты в присутствии октадециламина. Хеламин при содержании  $\sim 5\text{мг/дм}^3$  влияет на латунь неоднозначно, но в то же время снижает в 2,5 раза скорость коррозии углеродистой стали и вынос продуктов коррозии железа по сравнению с использованием гидразино-аммиачного ВХР.



Коррозионная активность сетевой воды определяется состоянием и свойствами защитной пленки на поверхности металла, устойчивость которой зависит от наличия в воде кислорода [133], сульфатов, в меньшей мере хлоридов [35], а также от значения pH [37]. При исследовании влияния pH сетевой натрий-катионированной воды на повреждаемость трубопроводов Московской [37] и Ростовской [134] теплосетей показано, что состав отложений на внутренней поверхности труб при значениях  $\text{pH} = 8,3\text{--}9,0$  представлен в основном оксидными соединениями железа в виде кристаллической фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , рентгеноаморфной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а также фазы  $\text{FeO}(\text{OH})$ . При  $\text{pH} = 9,5\text{--}10,0$  отложения состояли из смешанного состава, представленного оксидами железа и значительным количеством (до 40%) соединений кальция и магния. Как известно [16], образование железоксидной-кальциевокарбонатной пленки, а также поддержание достаточно низкого содержания кислорода (не более 20 мкг/л) при повышенных значениях pH, является важным фактором, обеспечивающим защиту металла труб от коррозии. В работе [134] также отмечено, что при подпитке тепловой сети водой, содержащей значительное количество кальция, в отсутствие натрий-катионирования, при высоких значениях pH (около 10) состав и структура отложений состояли из слоя карбоната кальция в виде кальцита со значительным содержанием магния и кремния, соосажденных на поверхности кальцита как гидроокись и силикат магния, а количество оксидов железа не превышало 6%, что позволило говорить об эффекте защиты металла трубопровода.

Одним из основных факторов, влияющих на интенсивность внутренней коррозии, является содержание в сетевой воде растворенных в ней коррозионно-агрессивных газов ( $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ ). Наличие газов в воде объясняется как их сорбцией и протеканием химических реакций в процессе образования примесей в природной воде, так и появлением их в процессе различных стадий очистки. Концентрация газов в воде зависит от многих факторов, основные из них – физическая природа газа, степень насыщения, давление в системе и температура воды [135]. Процесс удаления газов [десорбция (термическая деаэрация)]

осуществляется как в деаэраторах (вакуумных, атмосферных, постоянного давления) [136], так и с использованием химических методов, например, для удаления кислорода в воду добавляют сильные восстановители [137], а для удаления  $H_2S$  воду хлорируют. Шарапов и др. [133] пришли к выводу, что, применяя термическую деаэрацию для снижения интенсивности коррозии тепловых сетей и поддержания в подпиточной воде систем теплоснабжения, концентрации растворенного кислорода  $50 \text{ мкг/дм}^3$  в соответствии с действующим нормативом не обеспечивает надежной защиты теплопроводов от внутренней коррозии. Учитывая реальные возможности применяемой техники удаления агрессивных газов из подпиточной воды, необходимо обеспечивать максимальную надежность систем теплоснабжения, т.е. остаточное содержание кислорода в питательной воде, равное  $30 \text{ мкг/дм}^3$ , а в сетевой –  $20 \text{ мкг/дм}^3$ . Фактически на многих предприятиях теплотехнической отрасли имеет место превышение указанных значений, а в котельных малой мощности деаэрация в ряде случаев вообще не проводится, вследствие этого попадающий кислород в сетевую воду вызывает коррозию поверхности стали и поэтому необходимо осуществлять постоянный аналитический контроль за содержанием кислорода в подпиточной и сетевой воде [120].

В последнее время широкое применение для котлов низкого и среднего давления получил метод коррекционной обработки (многокомпонентной композицией), совмещающий функции умягчителя воды, ингибитора коррозии, улучшения физико-механических свойств воды и заключающийся в создании определенных условий, при которых компоненты, содержащиеся в воде, вступают в реакции между собой [64, 88]. В этих работах особенно подчеркнута необходимость правильного подбора и организации аналитического контроля за дозированием и содержанием основных компонентов реагентов коррекционной обработки в воде во избежание образования отложений. Надо отметить, что использование химических веществ в водоподготовке приводит иногда к

загрязнению водоемов, что особенно серьезно сказывается в районах с ограниченным запасом воды.

Применение физических методов, включающих магнитную, ультразвуковую и обработку токами высокой частоты [138–140] исключает образование вредных стоков, что имеет важное значение для окружающей среды [141], но полностью не предотвращает коррозию и образование отложений на поверхности теплотехнического оборудования [118].

Эффект магнитной обработки заключается в предотвращении накипных отложений за счет выделения нерастворимых солей жесткости  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$  из объема воды, а не за счет изменения под действием магнитного поля электропроводности воды, коллоидно-химического состояния, кислотно-основного равновесия, изменения рН, вязкости и агрегатной устойчивости водно-дисперсной системы. В этих условиях жесткость воды не меняется, но модификации и структуры выделяющихся частиц становятся иными и в массе воды образуют тонкодисперсный шлам, подлежащий удалению [142–143]. При магнитной обработке воды коррозионная активность воды не снижается, а даже иногда увеличивается вследствие возникновения условий для развития подшламовой коррозии [118]. Эффект магнитного поля проявляется только в первый период эксплуатации, далее омагниченная вода сохраняет свои свойства меньше суток, поэтому во избежание осаждения накипеобразующих частиц рекомендуются турбулизация потока и применение магнитной обработки для природных вод с общей жесткостью до 10 мг-экв/л и общей щелочностью не выше 6 мг-экв/л [144].

Действие ультразвука направлено к непрерывному нарушению кинетики кристаллизации в пристенном слое и воздействию ультразвуковых волн на поверхность нагрева, при котором возникают явления, обусловленные вибрацией металлической поверхности и накипи. При этом снижается прочность связи как внутри накипи, так и между образовавшейся накипью и металлом. С другой стороны, ультразвук может способствовать агрегированию высокодисперсных

частиц карбоната кальция, а также дроблению выделившихся частиц, что в конечном итоге приводит к образованию шлама [139]. Под действием ультразвука, как показали многолетние наблюдения [145], происходит отслаивание ранее образовавшейся накипи, а шлам становится более тонкодисперсным.

Обработка воды постоянным электрическим током заключается в ее пропускании через систему плоских электродов (анодов и катодов), на которые от внешнего источника подается напряжение. В системе протекают механические, химические и электрохимические процессы, приводящие к перемещению твердых частиц карбоната кальция и гидроксида магния из потока воды к поверхности катодов, где и происходит отложение осадков этих солей, а удаление их осуществляется в дальнейшем механической чисткой [146, 147].

### **1.3.3 Влияние конструкционных материалов, тепловых и гидравлических параметров на образование отложений в теплотехнических системах**

Основным веществом, образующимся на поверхностях теплообмена, практически всегда является карбонат кальция, имеющий несколько кристаллических модификаций, а движущей силой его кристаллизации является пересыщение в воде. Как известно из многочисленных исследований [148, 149], центром зародышеобразования может быть любая энергетическая неоднородность: свободный радикал, электрически заряженная частица, дефекты кристаллической структуры, а также сама кристаллическая структура, обладающая свободной поверхностной энергией.

Гетерогенная поверхность теплообменного материала может служить матрицей для формирования кристалла кристаллизуемой соли, если совпадают конфигурации их элементарных решеток (сингонии), а параметры этих кристаллических решеток не отличаются более чем на 20% [150].

В качестве критерия активности теплообменной поверхности к возможным отложениям рассматривается абсолютное значение величины кристаллографического несоответствия (D):

$$D = |a_{\text{пов}} - a_{\text{кр}}| / a_{\text{кр}} = |a_{\text{пов}} / a_{\text{кр}} - 1|, \quad (13)$$

где  $a_{\text{пов}}$  – значение параметра кристаллической решетки материала поверхности теплообмена;  $a_{\text{кр}}$  – значение параметра решетки кристаллизующегося вещества [CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Чем меньше кристаллографическое несоответствие, тем интенсивнее поверхность инициирует образование зародышей кристаллизующегося вещества и тем ниже пересыщение, при котором это происходит. В работе [151] на основании расчетов величины кристаллографического несоответствия, приведенных в таблице 2, показано, что необходимым условием появления карбоната кальция на поверхности железа является образование промежуточного слоя – окислов или карбонатов железа, так как показатели кристаллографического несоответствия имеют значения меньше 0,2.

Таблица 2 – Данные о параметрах кристаллических решеток и взаимном кристаллографическом несоответствии

Химическая формула	Кристаллографическая модификация	Параметр ячейки а, Å	Кристаллографическое несоответствие
CaCO <sub>3</sub>	кальцит	4,893	0000
α-Fe		2,866	0,414
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гематит	5,420	<b>0,108</b>
Fe(OH) <sub>2</sub>		3,240	0,338
FeCO <sub>3</sub>	сидерит	4,627	<b>0,054</b>
CaCO <sub>3</sub>	арагонит	5,720	0000
α-Fe		2,866	0,499
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гематит	5,420	<b>0,052</b>
Fe(OH) <sub>2</sub>		3,240	0,434
FeCO <sub>3</sub>	сидерит	4,627	<b>0,191</b>

В то же время, кальцит и арагонит на поверхности железа кристаллизоваться не должны. Авторы [152], исследуя влияние материала поверхности теплообмена на образование отложения при 30°C, показали, что конструкционный материал поверхности влияет на зарождение и осаждение кристалла, при этом пластиковые материалы имеют большую способность к зарождению кристаллов, чем металлические (нержавеющая и хромированная сталь).

По данным авторов [153] на образование отложений влияет электродный потенциал поверхности теплообмена, а их удельное значение возрастает с ростом отрицательного потенциала материала поверхности и находится в квадратичной зависимости от него. Механизм зависит от наличия взаимодействия между материалом поверхности теплообмена и элементами водяного потока, такими как дисперсные частицы, ионы солей, продукты коррозии и др. Наиболее приемлемыми материалами для теплообменного оборудования являются латунь и нержавеющая сталь, поверхностный потенциал которых лежит в области -0,25–0,15 В. Американские ученые [154], изучая влияние поверхностной энергии на образование отложений, показали, что существенное уменьшение осаждения отложений может быть достигнуто путем сведения к минимуму полярных участков на поверхности теплообмена, т.е. за счет уменьшения поверхностной энергии от 52 до 10 мДж/м<sup>2</sup> в результате использования диэлектрических покрытий, при котором увеличивается энергетический барьер для зародышеобразования кристаллов. В работе [155] авторы показывают, что центры кристаллизации отложений отсутствуют на стальных образцах, покрытых фторопластом, имеющим аморфную структуру и значения электродного потенциала в 2 раза меньше потенциала подложки. При повреждении покрытия трещины являются зонами пересыщения, где и происходит зарождение и коагуляция кристаллов.

На структуру и морфологию отложений, а также их теплофизические свойства в значительной степени влияют температурные режимы поверхности, уровень которых определяет формирование определенной их пористости, и, как следствие, теплопроводности. Как показывают исследования [156] увеличение удельного теплового потока, действующего через стенку теплообмена, в 1,5–2 раза, приводит к росту отложений в 5–6 раз. В то же время, повышение температуры стенки поверхности будет тем больше, чем больше слой отложений и чем меньше их коэффициент теплопроводности. Поэтому значительное влияние на эффективность процессов теплообмена оказывает теплопроводность отложений [156, 157], изменяющаяся в широких диапазонах от 0,3 до 1,2–1,6 Вт/(м·К) для низкотемпературных теплообменников и до 3,0–3,5 Вт/(м·К) – для парогенераторов и паровых котлов, работающих в системах с подготовленной водой. Появление отложений снижает коэффициент теплопередачи, и чем пористее, тем меньшей теплопроводностью они обладают. Нерезько А.В. и др. [158], исследуя влияние толщины накипи на температуру поверхности, показали, что при толщине 0,1–0,3 мм температура достигала 500°С на наиболее теплонапряженных участках экранных труб котла и зависит от значений коэффициентов теплопроводности накипи, находящихся в диапазоне 0,1–7,0 Вт/м·°С [159]. При этом силикатные отложения представляют наибольшую опасность вследствие того, что их теплопроводность в 300 раз ниже чем у чугуна и стали.

На интенсивность формирования отложений влияет скорость водяного потока, с ростом которого уменьшается толщина пристенного слоя и зависит, как показано в исследованиях [160], от доставки примеси к поверхности и смыва с нее частиц. В то же время, поток воды вдоль стенки порождает появление гидродинамических пульсаций с частотой ( $\varphi$ ) [151]:

$$\varphi = 0,103 \operatorname{Re}^{0.515} V l q / d, \quad (14)$$

где  $\operatorname{Re}$  – число Рейнольдса считается критерием подобия течения вязкой жидкости (характер потока жидкости);  $V l q$  – скорость потока жидкости;  $d$  – диаметр канала,

по которому течет жидкость (линейный определяющий размер). Чем выше скорость потока, тем выше частота гидродинамических пульсаций, которые предотвращают закрепление кристаллика на поверхности. Микрочристалл, оторванный потоком, продолжает расти в объеме жидкости. При скорости потока в трубах в диапазоне от 0,5 до 1,5 м/с смыву подвержены частицы, имеющие размеры более 10–20 мкм [161], а дисперсные частицы меньших размеров, как правило, закрепляются на теплообменной поверхности. Машталяр Д.В. [162] определил три диапазона скорости потока, влияющих на интенсивность формирования отложений: при скорости менее 0,3 м/с средняя интегральная интенсивность образования отложений, зависящая от доставки примеси к стенкам за счет диффузии, изменяется незначительно; от 0,3 до 1,5 м/с – практически не влияет, а при скорости выше 1,5 м/с интенсивность роста изменяется в 1,5–6 раз и зависит от степени турбулизации потока. При изучении структуры и теплофизических свойств отложений на поверхностях нагрева стали ст-20 и нержавеющей стали 1X18Н12Е авторы [158] пришли к выводу, что интенсивность отложений зависит от режима течения: при турбулентном – бессистемно, а при ламинарном – в виде продольных рядов. На нержавейке фиксировали в 8–10 раз меньшее количество отложений, которые зависели в основном от неровностей и шероховатостей поверхности.

#### **1.4 Способы удаления отложений с поверхностей теплоэнергетического оборудования**

Разнообразие состава и физико-химических свойств отложений влечет за собой и разнообразие способов их удаления. Условно способы удаления можно разделить на механические, физические и химические.



### **1.4.1 Механические и физические способы удаления отложений**

Механические способы удаления отложений известны и широко применяются в практике, при этом используются скребки, сверла, шарошки, фасонные отбойники, ерши [163–165]. В основном это ручной, малопроизводительный труд, связанный с частичной или полной разборкой теплотехнического оборудования. При этом следует отметить низкую экологическую опасность получаемых при этом отходов.

Активно применяются физические способы удаления отложений, как, например, очистка трубопроводов с помощью кавитационной камеры [166], различные способы очистки теплотехнических поверхностей электрическими импульсными разрядами в жидкости [167–168] и ультразвуком [169]. Известен еще целый ряд физико-механических способов очистки оборудования, однако все они применимы в основном для условий разрушения и удаления рыхлых отложений и не всегда эффективны в случае плотных и стекловидных отложений.

### **1.4.2 Химические и биохимические способы удаления отложений**

Значительными преимуществами перед перечисленными способами очистки обладает широко используемая на практике химическая очистка, при которой достигается более полное удаление отложений.

Существующие методы химической очистки основаны на полном либо частичном превращении нерастворимых отложений в соли или комплексы, хорошо растворимые в воде [170]. Для растворения карбонатных отложений широко используются ингибированные растворы соляной кислоты. В работах [171–173] рассмотрены оборудование и способы превращения нерастворимых отложений карбонатного типа в соли, хорошо растворимые в воде путем замещения анионной части отложения анионом растворителя, в качестве которого используется соляная кислота разной концентрации. Для создания защитной

пленки, препятствующей образованию отложений, в раствор вводят хризотил [174], служащий мягким абразивом и создающий на поверхности металла защитную пленку состава  $\text{FeSiO}_3$ , которая значительно тормозит образование новой накипи. Помимо соляной кислоты, которая малоэффективна для растворения отложений с высоким содержанием окислов железа, силикатов и фосфатов, в качестве растворителя используются серная, азотная [175], фосфорная, сульфаминовая кислоты [176] и композиции на их основе [177, 178]. Известны способы очистки окисных отложений с использованием Трилона Б [179] путем перевода катиона нерастворимого отложения в прочный растворимый комплекс, на этом же принципе основаны все отмытки комплексообразующими органическими кислотами, например, аскорбиновой [180], лимонной [181]. В работе [182] исследуются эффективные режимы применения ЭДТА и ОЭДФ для проведения растворения железистых и солевых отложений. Авторами [183] для удаления высокотемпературных отложений, содержащих значительные концентрации оксидов железа, меди и кремния, использованы, помимо соляной кислоты, метилиминодиметилфосфоновая и нитрилтри(метиленфосфоновая) кислоты. По их мнению, применение органических кислот помимо эффективного растворения отложений решает еще и проблему утилизации отходов при отмывке.

Описаны также способы, при которых отложения переводят в вещество, которое и не растворяется в воде, но способно растворяться в других химических реагентах. Например, [184], сульфатные отложения вначале обрабатывают тринатрийфосфатом для перевода сульфата кальция в фосфат кальция, который затем растворяют в растворе соляной кислоты. В работе [185] отложения, состоящие из продуктов коррозии меди, гидроксида магния, карбонатов кальция и магния, сульфата кальция, удаляют в две стадии, которые включают первоначальную обработку отложений раствором карбоната аммония с концентрацией не более 100 г/л при температуре не выше 50°C для растворения меди с последующим растворением оставшихся отложений 3–5% раствором соляной кислоты. Авторы [186] для очистки теплообменников применили раствор

углекислого газа. Способ включает растворение кислотообразующего газа в воде путем водно-газовой инъекции, создание избыточного давления в очищаемом оборудовании и сброс этого давления. При этом разрушение отложений происходит путем химического и механического (за счет кавитационной эрозии) воздействия. Аналогичным способом [187] предложено очищать геотермальное оборудование от карбонатных отложений. Предложен способ очистки теплоэнергетического оборудования [188] путем воздействия раствором Трилона Б и дальнейшей пассивации поверхностей нагрева с дозированием в котловую воду кислорода до полного удаления из нее комплексообразователя. При этом не только сокращается время очистки, но и образуется коррозионностойкая защитная пленка на поверхности металла. В работе [189] описаны результаты исследования по удалению отложений раствором анолита, полученного электролизом раствора хлорида натрия. Раствор анолита является эффективным окислителем, разрушает сероводородные соединения, удаляет биопленки с металлической поверхности. Известен также способ биохимического удаления отложений [190]. По мнению этих авторов, данный способ очистки не вызывает коррозии металла и не приносит вред окружающей среде. Выбор способа очистки, применяемых реагентов, режимов очистки должен производиться на основе химического анализа отложений [191, 192]. При этом для решения широкого круга практических задач применяют термодинамические методы анализа равновесных процессов в водных средах для оптимизации процессов химочистки [193], для выявления экологических режимов удаления карбонатных отложений исследованы кинетика и механизм растворения кальцита в зависимости от pH раствора [194].

### **1.5 Экологические проблемы, связанные с процессом подготовки воды и удалением отложений, образованных в теплоэнергетическом оборудовании**

На большинстве котельных России для подготовки воды для теплоэнергетического оборудования используют процедуру ее натрий-катионирования. Для регенерации обменной емкости данных фильтров ежегодно российская промышленность потребляет миллионы тонн соли, которая сливается в дренаж, загрязняя водоемы [195]. Известно, что повышение расхода NaCl на регенерацию катионита не повышает его обменную емкость, а приводит к перерасходу соли и увеличению времени отмывки его, и, как следствие, к возрастанию расхода воды и сбросов в канализацию [196]. Как правило, на котельных, использующих для умягчения натрий катионирование, отсутствуют экономические схемы утилизации сбросных вод с котлов и с систем водоподготовки, что существенно ухудшает экологические показатели [115]. Поэтому разрабатывают и внедряют новые технические решения, например, такие как комбинирование установок обратноосмотического обессоливания с Na-катионированием с использованием концентратов умягченной воды для регенерации, которые существенно уменьшают сбросы [197]. Проводят исследования по утилизации кислотнo-щелочных сточных вод химобессоливания на ТЭС [198]. Отработанные щелочные регенерационные растворы и отмывочные воды анионитовых фильтров подают в теплосеть для повышения pH. Однако это приводит к дисбалансу в схеме нейтрализации щелочных и кислых стоков с преобладанием последних, а также к увеличению содержания хлоридов и сульфатов в сетевой воде, которые повышают степень коррозии конструкционных материалов и, как следствие, приводят к росту отложений на поверхностях теплообмена.

В последнее время произошли существенные изменения в практике эксплуатации теплотехнического оборудования, сказавшиеся на технологиях проведения очисток теплообменных поверхностей оборудования [199]. В то же время возросли требования к защите окружающей среды от вредных выбросов предприятий теплоэнергетики, превышающих предельно допустимые нормативы.

Способы химических очисток теплотехнического оборудования основаны на выделении участка очистки (котел, теплообменник, трубопровод) и использовании широкого круга реагентов, таких как:

- минеральные кислоты (соляная, серная, сульфаминовая и др.);
- органические кислоты (щавелевая, лимонная и др.);
- комплексообразующие реагенты [этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), ее натриевые и аммонийные соли, оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и др.] [200].

В результате химической очистки образуются сточные воды [201], содержащие как используемые реагенты, так и продукты растворения и разложения отложений, удаленные с поверхностей нагрева, такие как хлориды и сульфаты кальция, магния, соли железа, цинка, кремнийсодержащие, фторсодержащие и другие соединения. Следует отметить, что практически во всех регионах России источником поверхностных вод являются малые реки (98,8%), которые и принимают все сбросы (плановые и аварийные) от ЖКХ, АПК, котельных малых предприятий, а также тепловых электростанций. Поэтому все сточные воды должны быть использованы, либо очищены до уровня, при котором их сброс не приведет к негативному воздействию на окружающую среду.

В связи с этим проводятся исследования и внедрения удобных, малозатратных, экологически более эффективных методов очистки и удаления отложений с использованием воднохимического режима предприятий [202, 203].

## **Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования**

Анализ литературных данных показывает, что проблемам теоретического и практического изучения формирования отложений, образованных в результате использования природных и подготовленных вод, а также способам их предупреждения и удаления, посвящено достаточно много публикаций. Данная проблема во всем мире является крайне актуальной и имеет важный экономический, социальный, технический и экологический характер.

Проблемными считаются способы очистки теплоэнергетического оборудования. До настоящего времени общего эффективного механизма очистки воды не разработано из-за многообразия процессов формирования отложений. Применение разнообразных методов и схем водоподготовки не позволяет полностью решать проблемы коррозии и отложений на теплопередающих поверхностях и не всегда представляет собой экологически безопасный процесс из-за сбросов в сточные воды загрязняющих веществ, образующихся в процессе очистки воды. Также по экономическим и субъективным (человеческий фактор) причинам водоподготовительные установки эксплуатируются во многих случаях неудовлетворительно, либо бездействуют, что особенно характерно для малых котельных.

На повестку дня стал остро вопрос экологичности методов водоподготовки и способов удаления образовавшихся отложений, т.к. образование отложений – это неизбежный процесс, который осуществляет серьезную нагрузку на экосистему. Анализ литературных данных показывает, что прогнозированию потребительских свойств воды всегда уделялось самое серьезное внимание. С другой стороны, тщательное понимание проблемы может помочь в нахождении адекватных решений, позволяющих минимизировать недостатки различных способов и методов, используемых для борьбы с коррозией и отложениями. При этом преимуществом такого объекта исследования является то, что отложения отражают длительный временной интервал накопления химических элементов и

представляют долговременную картину химического состава как природных, так и подготовленных вод.

Анализ исследований, в результате которых могут быть получены новые сведения о свойствах отложений, о характере их распределения на теплообменных поверхностях различной формы, о влиянии качества природной и подготовленной воды, режимов работы теплообменного оборудования на интенсивность, структуру и форму образования отложений, позволит правильно выбирать методы воздействия на процесс формирования отложений, оптимизировать схемы водоподготовки и разрабатывать новые способы и схемы удаления отложений.

Целью данной работы является исследование закономерностей образования элементного и фазового состава отложений на внутренних поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования, изучение и оптимизация схем и способов их удаления с минимальным воздействием на окружающую среду.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- изучение элементного состава, структуры и формы отложений, образованных на внутренних поверхностях нагрева водоподогревателей, трубопроводов, водогрейных и паровых котлов при разных водно-химических режимах (на примере предприятий Краснодарского края);

- оценка влияния качества природной и подготовленной воды на состав формирующихся отложений;

- изучение и оптимизация схем и способов удаления отложений, образованных на внутренних поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования;

- обоснование и реализация наиболее экологически обоснованного способа удаления труднорастворимых отложений с внутренних поверхностей паровых котлов.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Оборудование и материалы, использованные в работе

При проведении исследований использовали реактивы высокой степени чистоты и аналитические приборы, обеспечивающие необходимое разрешение и чувствительность детектирования.

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующее научное оборудование:

– Спектрометр волновой рентгенофлуоресцентный ARL Perform'x 4200C («Термо», США).

– Спектрометр энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный EDX-800HS («Shimadzu», Япония).

– Дифрактометр XRD-7000 («Shimadzu», Япония).

– Спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «ICAP-6500» («Термо», США).

– Спектрофотометр UV-2401 PC («Shimadzu», Япония).

– Кондуктометр-солемер DIST 3 (HI 98303) (HANNA instruments, Румыния).

– Анализатор жидкости «Эксперт 001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

– Кондуктометр «Эксперт-002» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующее вспомогательное оборудование:

– Весы электронные AR 2140 (Adventurer, Швейцария).

– Гидравлический испытательный пресс ИП6083-500.0.

– Шкаф сушильный, ТУ 64-1-9029-80.

– Многооперационный комплекс пробоподготовки МКП-(01) (автоклавы по ТУ 48-0572-31-259-92).

– Установка обратноосмотической фильтрации воды ДВС-М/1НА (18)-4 (30 л/ч) НПМ «Медиана-фильтр», Россия.



– Ступка яшмовая с пестиком.

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующие реактивы и расходные материалы:

- Спирт этиловый ректификационный технический ГОСТ 18300.
- Борная кислота марки А, ТУ 1-92-162-90.
- Сито с размером ячейки (40 мкм) ГОСТ 6613-86.
- Вата гигроскопическая.
- Бумага фильтровальная.
- Палочки стеклянные.
- Предметное стекло ГОСТ 9284-75.
- Колбы конические с притертой пробкой 50мл, 100мл, 250 ГОСТ 25336.
- Пипетки ГОСТ 29227-91.
- Микрошприц Hamilton на 10 мкл.
- Шпатель ГОСТ 9147-80.
- Бюретка ГОСТ 20292-74 (29251-91)  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ .
- Стандартный образец (ГСО 2507-83-2509-83) – чернозем типичный СЧТ-2.
- Стандарт-титр Трилон Б 0,1 Н ТУ 2642-002-96994494-2008-07-22.
- HydroChem 160 (ТУ 2458-003-84091640-2008) содержит основное вещество в концентрации от 13,6 до 14,1% (3,2–3,6%); рН реагента составляет 8,5–9,5.
- Стандарт-титр «натрий гидроокись» 0,1 Н ТУ 2642-001-56278322-2008.
- Кислота соляная (1,19 г/см<sup>3</sup>) по ГОСТ 3118.
- Кислота серная (1,84 г/см<sup>3</sup>) по ГОСТ 4204.
- Кислота плавиковая квалификация ОСЧ 27-5 ТУ 6-09-3401-88.

## 2.2 Объекты исследований

Объектами исследования были:

- отложения, образовавшиеся на внутренних поверхностях теплообменников 36 предприятий Краснодарского края;
- отложения, образовавшиеся на внутренних поверхностях водогрейных жаротрубных котлах ряда предприятий г. Геленджика, п. Сукко, г. Темрюка и ст. Смоленской Краснодарского края;
- отложения, образовавшиеся на внутренних поверхностях паровых котлов на промышленных предприятиях гг. Усть-Лабинска («Buderus Logano SHD 815 WT»), Славянск-на-Кубани («BONO ENERGIA SM400») и ст. Динской (ДЕ-4-14) Краснодарского края.

Отбор проб с латунных трубчатых и пластинчатых из нержавеющей стали теплообменников, водогрейных и паровых котлов осуществлялся при их вскрытии. При отборе проб обязательно фиксировали место отбора проб, материал и параметры работы оборудования: температуру нагрева воды, давление и производительность теплотехнического оборудования, период образования отложений.

Также объектом исследования была природная и подготовленная вода, используемая на предприятиях, и модельный раствор, содержащий трилон Б, NaOH и реагент HydroChem 160.

## 2.3 Рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ отложений

Установление элементного состава отложений проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'x 4200С («Термо», США). Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения UniQuant компании Thermo Scientific для нестандартного анализа методом фундаментальных параметров. Программа использует 122 выбранные

линии для определения пика и интенсивности и обеспечивает определение 79 элементов в неизвестных пробах любой матрицы при помощи комплексных математических алгоритмов, позволяющих корректировать влияние матрицы, межэлементные влияния, и получать точные и воспроизводимые количественные результаты анализа в широком динамическом диапазоне концентраций.

Контроль правильности измерений концентраций определяемых элементов осуществлялся [204] с использованием государственного стандартного образца ГСО 2507-83-2509-83 – чернозем типичный СЧТ-2, аттестованного по содержанию 39 химических элементов (таблица 3).

Установление элементного состава отложений проводили также на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS («Shimadzu», Япония). Условия измерения: материал анода рентгеновской трубки – родий, детектор – Si(Li), атмосфера-вакуум, каналы – Ti–U  $U = 50$  кВ,  $I = 100$  мкА, диапазон съемки 0–40 кэВ; Na–Sc  $U = 15$  кВ,  $I = 100$  мкА, диапазон съемки 0–20 кэВ. Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения DXP-700E, версия 1.0 компании Shimadzu методом фундаментальных параметров.

Структуры и фазовый состав отложений устанавливали рентгенофазовым методом на приборе XRD-7000 («Shimadzu», Япония). Условия проведения съемки: излучение – Cu K $\alpha$  – 1,54 Å, 40 кВ, 30 мА, скорость съемки 1 град/мин с шагом сканирования 0,02°, отклоняющая щель (DS) 1°, рассеивающая щель (SS) 1° и приемная щель (RS) 0,30 мм. Идентификацию пиков на дифрактограммах и количественное содержание фаз проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

Для проведения фазового и элементного анализа испытуемые образцы предварительно высушивались в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы, истирались в яшмовой ступке и просеивались на сите с размером ячеек 40 мкм.

Таблица 3 – Данные РФА химического состава ГСО 2507-83-2509-83 –  
чернозем типичный СЧТ-2

Элемент	Данные ГСО 2507-83-2509-83 состава почвы чернозема типичного СЧТ-2, массовая доля, %		Элемент	Данные ГСО 2507-83-2509-83 состава почвы чернозема типичного СЧТ-2, массовая доля, %	
	паспортные	РФА		паспортные	РФА
SiO <sub>2</sub>	71,49	65,42	Rb	0,0088	0,0176
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,81	15,11	Pb	0,009	0,016
MgO	0,95	1,65	V	0,0072	0,0087
K <sub>2</sub> O	2,42	2,95	Ni	0,011	0,011
Na <sub>2</sub> O	0,81	1,58	Ce	0,007	0,009
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,48	4,21	Cu	0,011	0,009
CaO	1,60	1,91	Cr	0,0083	0,01330
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,39	Nd	0,0030	0,0064
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,19	Y	0,0031	0,0048
MnO	0,079	0,072	Co	0,0046	0,0043
Zr	0,047	0,087	Cs	0,0004	0,019
S	0,05	0,08	Br	0,0009	0,0024
Ba	0,05	0,049	Nb	0,0014	0,0029
Zn	0,018	0,019	Tb	0,0001	0,0032
Ag	0,00009	0,0014	La	0,0036	0,0031
Sr	0,011	0,018	Ga	0,0011	0,0019

Для проведения рентгенофлуоресцентного анализа пробу готовили следующим образом: в пресс-форму диаметром 40 мм засыпали 4 г борной кислоты и формировали чашечку глубиной 3 мм фигурным пуансоном при давлении 3 кН. Затем вынимали фигурный пуансон и засыпали измельченную пробу массой 4 г в пресс-форму на подложку и с помощью гладкого пуансона при давлении 25 кН, изготавливали таблетку, выдерживая при этом давлении 3 минуты, что способствовало ее дополнительному упрочнению.

Для фазового анализа, предварительно полученную высушенную и измельченную пробу насыпали в 2 мм отверстие кюветы, запрессовывали легким нажатием плоского предметного стекла, лишнюю пробу снимали лезвием.

#### **2.4 Анализ различных типов вод, используемых в системах теплоснабжения**

Для определения химического состава вод применялись стандартные методики, распространенные на природные, поверхностные, подземные и сточные воды [205–217].

Элементный состав вод устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICP-AES-6500 («Термо», США) по методике ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 «Количественный химический анализ вод» [205].

Удельную электрическую проводимость (УЭП) и условное солесодержание исследуемой воды определяли кондуктометром «Эксперт-002» согласно РД 52.24.495-2005 [206].

Водородный показатель исследуемой воды определяли рН-метром «Эксперт-001» по ПНД Ф 14.1:2:3:4.12–97 [207]. Измерения проводились с помощью стеклянного комбинированного электрода ЭКС-10601/7.

Общая жёсткость воды определялась титриметрически по ГОСТ Р 31954-2012 [208], содержание хлорид-иона – по ГОСТ 4245-72 [209], перманганатная окисляемость – ПНД Ф 14.2:4.154-99 [210], сульфат-иона – по ПНД Ф 14.1:2.108-97 [211], концентрации гидрокарбонат-ионов и величины щелочности – по ПНД Ф 14.2.99-97 и РД 52.24.493-2006 [212, 213] соответственно. Концентрацию сульфат-ионов определяли на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu, Япония) по ГОСТ 31940-2012 [214], а фосфат-ионов – по ПНД Ф 14.1:2:4.112-97 [215]. Определение сухого остатка проводили гравиметрически согласно ПНД Ф 14.1:2:4.114-97 9 [216].

Растворение и разложение отложений проводили с использованием многооперационного комплекса пробоподготовки МКП-(01), предназначенного для пробоподготовки в лабораторных условиях с применением аналитических автоклавов (автоклавы по ТУ 48-0572-31-259-92).

Модельные растворы готовили на подготовленной воде, полученной на установке обратноосмотической фильтрации ДВС-М/1НА (18)-4 (30 л/ч) (НПМ «Медиана-фильтр», Россия) с показателями: рН = 7,8, общая жесткость 0,002 мг-экв/дм<sup>3</sup>, общая щелочность 4,6 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

## **2.5 Формирование элементного и фазового состава исследуемых отложений в теплоэнергетическом оборудовании**

Было исследовано большое количество образцов (более 100) отложений, образовавшихся на внутренних поверхностях котлов, теплообменников и трубопроводов различных объектов Краснодарского края. Период образования отложений колеблется от нескольких месяцев до 4-х лет [217].

### **2.5.1 Формирование элементного и фазового состава отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения**

Отложения, выпадающие из воды на стенках теплообменников, представляют собой твердые, шламовые и иллообразные массы, большей частью состоящие из углекислых солей кальция и магния, а также железистоокисных смесей (рисунок 2).

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 4), средние содержания макроэлементов в отложениях, образованных в теплообменниках горячего водоснабжения, можно разделить на три зоны: две по Черноморскому побережью и зона предгорья, представленные Лабинским и Мостовским районами [218].



а)

б)

Рисунок 2 – Отложения в кожухотрубном теплообменнике (а)  
и пластинчатом теплообменнике (б)

Таблица 4 – Содержание макроэлементов в отложениях  
в теплообменниках горячего водоснабжения Краснодарского края

Наименование района	Содержание элемента, %			
	Ca	Mg	Si	Fe
п. Сукко	35÷36	0,57÷0,63	0,10÷0,12	4,0÷5,0
г. Новороссийск	36÷38	0,60÷0,66	0,069÷0,077	0,20÷0,22
г. Геленджик	36÷38	0,89÷0,97	0,037÷0,041	0,33÷0,37
п. Джубга	37÷38	0,59÷0,65	0,16÷0,18	0,35÷0,02
Туапсинский район	36÷38	0,56÷0,62	0,048÷0,054	0,13÷0,14
п. Лазаревское	36÷38	0,38÷0,44	0,051÷0,057	0,12÷0,13
г. Темрюк	16÷18	12÷14	3,6÷4,2	0,53÷0,59
г. Анапа	20÷22	10÷2	2,9÷3,5	0,14÷0,16
Лабинский район	1,9÷2,1	0,95÷1,03	0,98÷1,06	62÷64
Мостовской район	1,32÷1,36	0,39÷0,43	1,5÷2,5	58÷60

Содержание кальция в отложениях в зоне от п. Сукко до п. Лазаревское Черноморского побережья колеблется от 35 до 38%, а фазовый состав на 90–95% представляет собой кальцит, 1–5 % оксидов железа, а также 1–5% оксида кремния (рисунок 3).

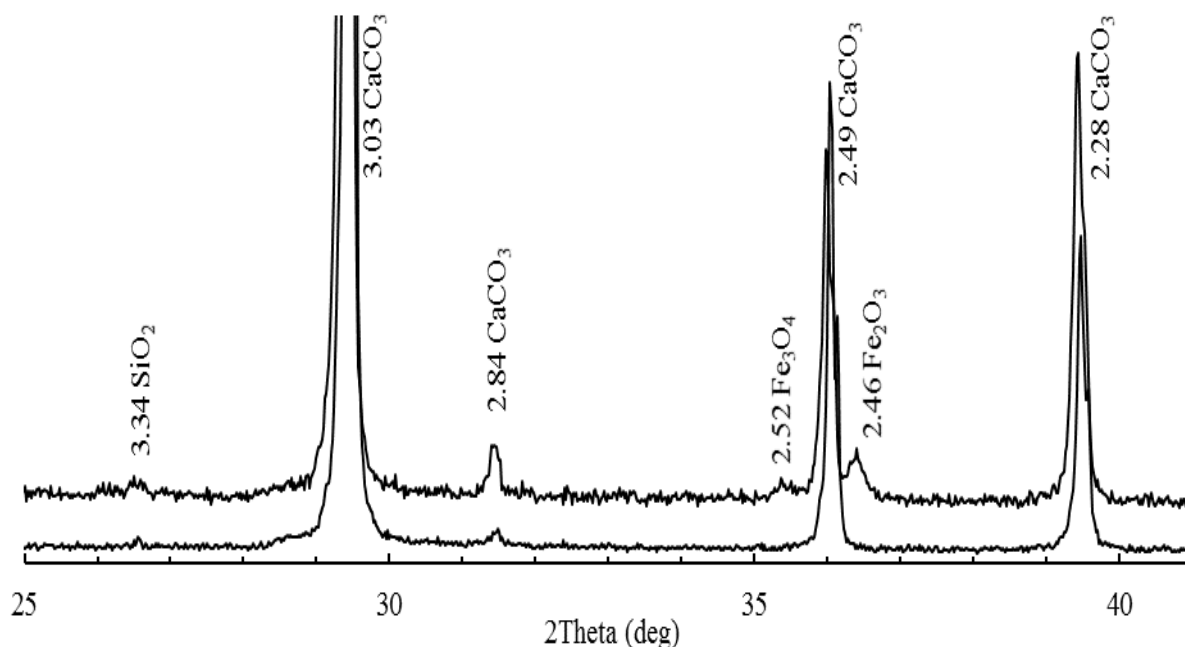


Рисунок 3 – Дифрактограммы отложений в теплообменниках горячего водоснабжения с территории от п. Сукко до п. Лазаревское

Цвет образующихся в теплообменниках отложений варьировал от белого до светло-коричневого и был обусловлен содержанием оксидов железа. Условиями образования отложений с учетом данных по эксплуатации теплотехнического оборудования были: температура 45–70°C, давление 0,5 МПа, средний объем воды, прошедший через теплообменники 3500 м<sup>3</sup>, время образования 6–12 месяцев. Увеличение содержания железа до 5% в отложениях п. Сукко связано, вероятнее всего, с коррозионными процессами в используемой теплотехнической системе.

Отложения в теплообменниках от г. Темрюка до г. Анапы также относятся к карбонатному типу, но на 20–30% состоят из арагонита, 60–70% представлены смесью разных структур кальцита, а также 3–7% оксида кремния (рисунок 4). Цвет отложений – светло-желтый.



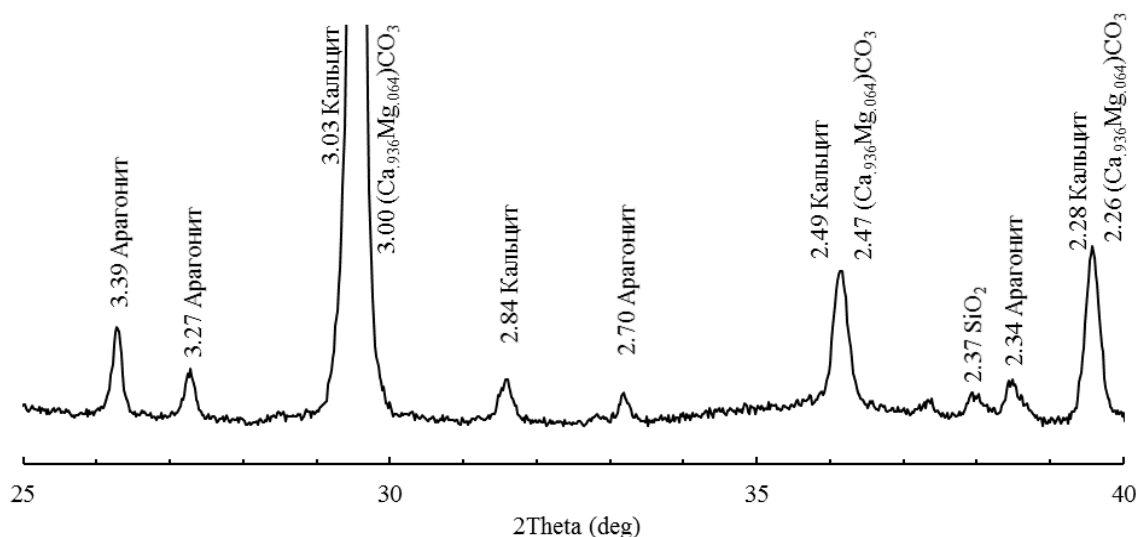


Рисунок 4 – Дифрактограмма отложения в теплообменниках горячего водоснабжения с территории от г. Темрюка до г. Анапы

Большое число проведенных наблюдений позволило установить, что суммарный элементный (Ca-Mg) баланс карбонатных отложений на Черноморском побережье постоянен, при этом повышение содержания Mg в отложениях приводит не только к образованию смешанных Ca-Mg кальцитов, но и к образованию карбоната кальция в виде арагонита. Смесь карбонатов представляет собой более рыхлые отложения, чем отложения, представленные одной фазой кальцита, вследствие более высокой растворимости и низкой когезии между кристаллами арагонита. Толщина карбонатных отложений составляет 2–16 мм для трубчатых теплообменников и достигает 20 мм на трубах бойлеров косвенного нагрева.

Интенсивность образования карбонатных отложений в теплообменниках, в первую очередь, зависит от общей жесткости и содержания гидрокарбонатов в используемой воде. Для Черноморского побережья характерна вода с общей жесткостью более  $4 \times 10^{-3}$  г-экв/л и содержанием гидрокарбонатов более  $240 \times 10^{-3}$  г/л, которая в распределительных системах водоснабжения вызывает, особенно при нагревании, образование карбонатной накипи (таблица 5).

Таблица 5 – Состав природной воды для горячего водоснабжения на предприятиях от г. Темрюка до п. Лазаревское за период формирования отложений

Показатели	Наименование района							
	Темрюк	Анапа	Сукко	Новорос- сийск	Геленджик	Джубга	Туапсинский район	п. Лазаревское
Ca, мг/л	69÷76	72÷78	160÷215	92÷110	93÷110	140÷170	80÷86	80÷92
Mg, мг/л	14÷16	14÷16	4,5÷6,6	2,7÷3,0	2,4÷2,6	3,4÷3,9	2,4÷2,8	1,9÷2,3
Si, мг/л	2,7÷3,0	2,9÷3,1	2,0÷2,2	1,5÷1,8	1,0÷1,3	2,0÷2,3	1,0÷1,3	1,0÷1,3
Na, мг/л	5,3÷7,2	5,0÷7,4	менее 0,01	33÷38	58÷68	38÷47	10÷14	8÷10
K, мг/л	1,0÷1,3	1,0÷1,4	1,3÷1,7	1,8÷2,2	2,0÷2,8	1,0÷1,3	1,0÷1,4	1,1÷1,4
Fe, мкг/л	47÷52	50÷53	52÷57	36÷42	49÷53	1,1÷1,4	45÷50	48÷52
Cu, мкг/л	2,3÷2,7	2,2÷2,6	5,4÷6,2	1,2÷1,4	1,9÷2,3	4,7÷5,4	2,9÷3,5	2,1÷2,5
Al, мкг/л	менее 0,1	менее 0,1	5,7÷6,5	2,9÷3,5	1,0÷1,2	1,0÷1,3	менее 0,1	менее 0,1
Zn, мкг/л	менее 0,001	менее 0,001	8,8÷9,7	6,8÷7,5	5,0÷5,3	4,5÷4,9	8,4÷9,3	6,0÷6,7
Mn, мкг/л	80÷90	21÷25	7,1÷7,4	0,7÷0,9	2,3÷2,7	1,8÷2,1	1,6÷2,0	1,6÷1,8
Ba, мкг/л	163÷187	137÷155	146÷166	29÷34	89÷95	45÷52	20÷23	22÷26
Sr, мкг/л	620÷680	507÷557	880÷950	64÷102	120÷130	840÷910	620÷680	680÷700
Cr, Ti, Ni, V мкг/л	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> мг/дм <sup>3</sup>	26,3÷32,8	28,0÷31,7	63,0÷69,3	24,2÷30,6	46,9÷52,2	34,6÷38,5	27,1÷29,8	31,4÷34,5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> мг/дм <sup>3</sup>	325÷373	315÷370	480÷590	310÷338	340÷377	401÷534	251÷320	286÷364
Общая щелочность, мг-экв/л	5,4÷6,2	5,3÷6,2	8,0÷9,8	5,2÷5,6	5,6÷6,2	6,7÷8,8	4,2÷5,3	4,8÷6,0
Общая жесткость, мг-экв/л	4,6÷5,1	4,7÷5,2	8,4÷11,3	4,8÷5,8	4,8÷5,7	7,3÷8,8	4,2÷4,5	4,1÷4,8
pH	7,8÷8,0	7,8÷8,0	7,0÷7,5	7,1÷7,3	7,0÷7,3	7,0÷7,5	7,0÷7,3	7,0÷7,2

Как показали наши исследования, на формирование образующихся фаз карбонатов влияют температура, содержание в исходной воде магния, сульфатов, а также pH исходной воды [219]. При соотношении в воде  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+} = 20:1$  и pH 7,0–7,5 образуется кальцит в виде  $\text{CaCO}_3$  по побережью от п. Сукко до п. Лазаревское, в отличие от территории от г. Темрюка до г. Анапы, где данное соотношение составляет 3:1 и pH 7,8–8,0. В этом случае происходит изменение параметров ячейки кальцита за счет частичной замены атомов Ca на атомы Mg с образованием новой формы кальцита в виде  $(\text{Ca}_{0.936}\text{Mg}_{0.064})\text{CO}_3$ , которая способствует формированию арагонита.

Фазовый состав отложений в теплообменниках предгорных районов края (Лабинский и Мостовской) представлен железистоокисными структурами (рисунок 5), прочно сцепленными с металлом оборудования. Основным макроэлементом во всех образцах является железо. Состав отложений состоит на 90–95% из смеси оксидов железа – магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Цвет этих отложений меняется от темно-коричневого до черного. Толщина слоя отложений 0,3–2,0 мм, время образования 3–4 года, температура образования 45–75°C, давление 0,3 МПа.

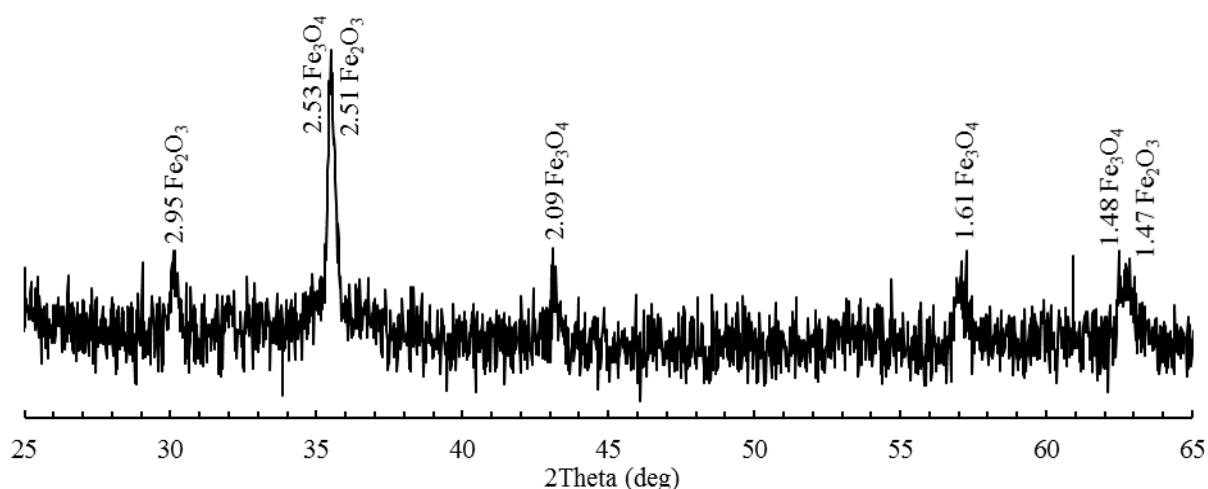


Рисунок 5 – Дифрактограмма отложения в теплообменниках горячего водоснабжения с территории предгорных районов Краснодарского края

Следует отметить, что между содержанием макроэлементов в отложениях, образованных в теплообменниках горячего водоснабжения предгорных районов Краснодарского края, и исходным составом воды не наблюдается корреляция (таблица 6).

Таблица 6 – Состав природной воды для горячего водоснабжения в предгорных районах Краснодарского края

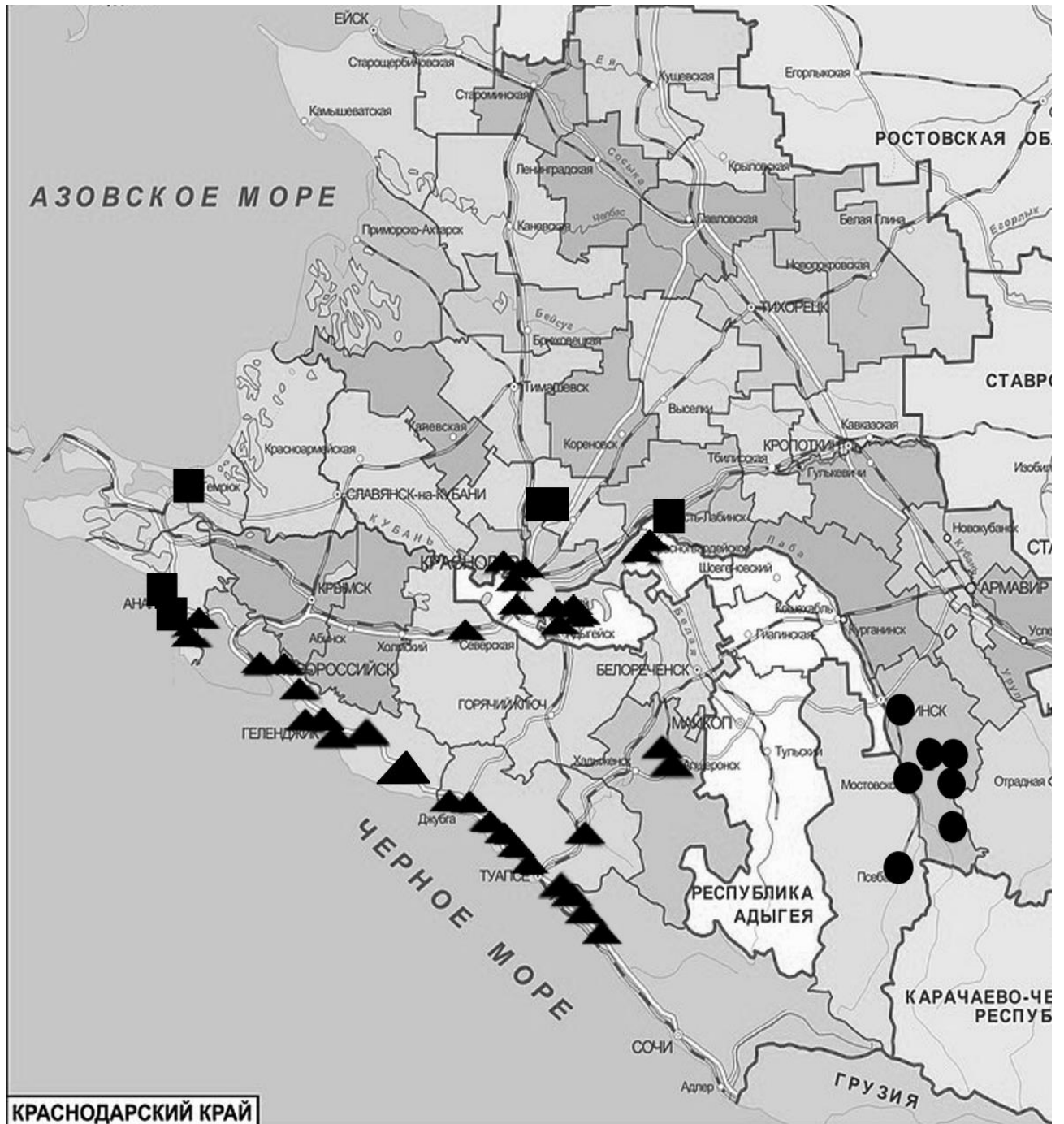
Элемент	Наименование района	
	Лабинский район	Мостовской район
Fe, мкг/л	менее 50	менее 50
Ca, мг/дм <sup>3</sup>	40÷47	39÷45
Si, мг/дм <sup>3</sup>	1,2÷1,5	1,3÷1,5
Mg, мг/дм <sup>3</sup>	10÷13	14÷16
Na, мг/дм <sup>3</sup>	11÷14	6,8÷10,1
Sr, мкг/л	281÷318	156÷184
Ba, мкг/л	52÷66	10÷16
K, мкг/л	25÷31	1,0÷1,2
Cu, мкг/л	5,2÷7,9	1,0÷2,1
Mn, мкг/л	1,0÷1,1	менее 1,0
Ni, мкг/л	1,9÷2,3	менее 1,0
Zn, мкг/л	менее 5	менее 5
Cr, мкг/л	менее 1,0	менее 1,0
Pb, мкг/л	менее 1,0	менее 1,0
As, мкг/л	менее 5,0	менее 5,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	118÷138	106÷125
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	95,6÷101,6	99,7÷102,8
Общая щелочность, мг-экв/л	2,0÷2,3	1,8÷2,1
Общая жесткость, мг-экв/л	2,8÷3,4	3,1÷3,5
Водородный показатель, pH	7,1÷7,2	7,0÷7,2

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что образование отложений больше связано с коррозией теплотехнического оборудования, а не с химическим составом исходной природной воды. Вода, используемая в теплообменниках горячего водоснабжения предгорных районов, является слабоминерализованной. Основными катионами, содержащимися в воде, являются Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, а анионами – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, причем концентрации

металлов и гидрокарбонатов, по сравнению с водами Черноморского побережья, значительно ниже. При данных термодинамических условиях и  $\text{pH} = 7,0$  вероятность образования  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  очень низкая, так как концентрация  $(\text{OH})^-$  очень мала ( $10^{-14}$  г-ион/л). Образование  $\text{MgCO}_3$  также маловероятно по сравнению с образованием  $\text{CaCO}_3$ , так как концентрация ионов  $\text{Mg}^{2+}$  должна быть на несколько порядков больше, чем ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . При этом наличие  $\text{SO}_4^{2-}$  в воде при соотношении  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  близким 1:1 создает равновесную систему  $\text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$ , при которой растворимость  $\text{CaCO}_3$  будет постоянной. Вероятнее всего этим можно объяснить отсутствие в отложениях фаз карбонатов. Механизм образования оксидов железа на границе железо–вода в этом случае больше зависит от температуры и содержания в воде кислорода, углекислого газа и микроорганизмов.

На рисунке 6 показана примерная схема районирования однотипных отложений, полученная по результатам исследований состава и структуры отложений, образованных в теплообменниках горячего водоснабжения исследуемых районов края [218].

Помимо макроэлементного состава нами был определен микроэлементный состав [217], характерный для отложений всех исследуемых районов ряда районов Черноморского побережья (таблица 7) и предгорных районов Краснодарского края (таблица 8). Микроэлементный состав отложений отражает качество подземных природных вод. Наличие в отложениях Al, Ni, Cu, Zn, Cr может являться индикатором протекания коррозионных процессов в теплотехнической системе.



- ▲ – карбонатные отложения в виде кальцита –  $\text{CaCO}_3$ ;
- – карбонатные отложения в виде смешанного кальцита  $[\text{CaCO}_3 \text{ и } (\text{Ca}_{0.936}\text{Mg}_{0.064})\text{CO}_3]$  и арагонита;
- – железистоокисные отложения

Рисунок 6 – Карта районирования однотипных отложений в теплообменниках горячего водоснабжения в исследуемых районах Краснодарского края

Таблица 7 – Микроэлементный состав отложений, образованных в теплообменниках  
горячего водоснабжения ряда районов Черноморского побережья

Элемент, %	Наименование района							
	г. Темрюк	г. Анапа	п. Сукко	г. Новороссийск	г. Геленджик	п. Джубга	Туапсинский район	п. Лазаревское
Na	0,17÷0,19	0,36÷0,44	0,24÷0,26	0,24÷0,26	1,7÷1,8	1,3÷1,5	0,50÷0,56	0,43÷0,50
K	0,006÷0,008	0,010÷0,012	0,020÷0,022	0,008÷0,010	0,033÷0,037	0,035÷0,039	0,029÷0,033	0,031÷0,035
Cs	0,007÷0,009	0,005÷0,007	0,010÷0,012	0,011÷0,013	0,010÷0,012	0,026÷0,030	0,018÷0,023	0,011÷0,015
Sr	0,29÷0,33	0,53÷0,61	0,19÷0,21	0,15÷0,17	0,025÷0,027	0,053÷0,059	0,027÷0,034	0,032÷0,038
Ba	0,015÷0,017	0,019÷0,023	0,014÷0,016	0,014÷0,016	0,012÷0,016	0,039÷0,045	0,017÷0,023	0,012÷0,017
Al	0,012÷0,014	0,049÷0,059	0,038÷0,042	0,020÷0,022	0,032÷0,038	0,17÷0,19	0,028÷0,036	0,031÷0,037
Te	0,0005÷0,0015	0,0005÷0,0015	0,002÷0,004	0,002÷0,003	0,003÷0,005	0,004÷0,008	0,002÷0,004	0,002÷0,004
Cu	0,0016÷0,0020	0,0012÷0,0016	1,9÷2,0	0,25÷0,27	0,31÷0,35	0,086÷0,094	0,002÷0,003	0,001÷0,002
Zn	0,0017÷0,0021	0,003÷0,005	0,023÷0,025	0,33÷0,37	0,28÷0,30	0,078÷0,086	0,013÷0,023	0,011÷0,016
Ti	0,0012÷0,0016	0,0015÷0,0021	0,0017÷0,0023	0,0007÷0,0013	0,002÷0,004	0,001÷0,003	0,001÷0,002	0,001÷0,002
Zr	0,021÷0,023	0,032÷0,036	0,010÷0,011	0,013÷0,014	0,005÷0,006	0,004÷0,005	0,002÷0,004	0,002÷0,004
V	0,0004÷0,0006	0,0004÷0,0006	0,0004÷0,0010	0,004÷0,006	0,004÷0,006	0,002÷0,004	0,003÷0,005	0,003÷0,004
Cr	0,0008÷0,0012	0,0017÷0,0023	0,0006÷0,0014	0,0011÷0,0017	0,003÷0,005	0,003÷0,005	0,003÷0,004	0,003÷0,004
Mn	0,036÷0,040	0,025÷0,029	0,028÷0,030	0,027÷0,029	0,021÷0,023	0,028÷0,032	0,028÷0,031	0,027÷0,030
Ni	0,0008÷0,0012	0,0008÷0,0012	0,0017÷0,0023	0,0027÷0,0033	0,001÷0,003	0,010-0,012	0,008÷0,009	0,007÷0,008
S	0,013÷0,015	0,018÷0,020	0,08÷0,10	0,016÷0,026	0,028÷0,030	0,067-0,075	0,075÷0,086	0,071÷0,076
Cl	0,009÷0,011	0,028÷0,034	0,019÷0,021	0,0057÷0,0063	0,003÷0,005	0,034-0,038	0,037÷0,043	0,034÷0,036

Элемент, %	Наименование района							
	г. Темрюк	г. Анапа	п. Сукко	г. Новороссийск	г. Геленджик	п. Джубга	Туапсинский район	п. Лазаревское
I	0,003÷0,005	0,004÷0,006	0,005÷0,007	0,006÷0,008	0,004÷0,006	0,012-0,016	0,007÷0,008	0,006÷0,007
P	0,006÷0,008	0,010÷0,012	0,0009÷0,0011	0,006÷0,008	0,004÷0,006	0,012-0,016	0,015÷0,021	0,014÷0,018
Ce, %	— <sup>(*)</sup>	—	—	0,0009÷0,0011	0,009÷0,015	—	—	0,0005÷0,001
Pr, %	—	—	—	—	0,010÷0,016	0,003-0,009	0,003÷0,005	0,002÷0,004
Nd, %	—	—	0,003÷0,005	0,004÷0,006	0,010÷0,012	—	—	—
Eu, %	—	—	0,001÷0,003	0,001÷0,003	—	—	0,0005÷0,001	—
Tb, %	—	—	0,002÷0,004	—	—	0,001÷0,002	0,001÷0,0015	—
Ho, %	—	—	—	—	0,003÷0,007	—	—	0,001÷0,002
Er, %	—	—	0,003÷0,005	0,003÷0,005	—	—	—	—
Yb, %	—	—	0,001÷0,003	0,0011÷0,0027	—	—	—	0,001÷0,0015
Hf, %	—	—	—	—	0,012÷0,014	0,001÷0,0015	0,002÷0,003	—
Ag, %	0,0007÷0,013	0,0007÷0,0013	0,0012÷0,0020	0,0007÷0,0017	0,0007÷0,0018	0,001÷0,003	0,001÷0,002	0,001÷0,002
Au, %	0,001÷0,003	0,0007÷0,0013	—	—	—	—	—	—
U, %	0,001÷0,003	0,0007÷0,0013	—	—	—	—	—	—

—<sup>(\*)</sup> не обнаружено



Таблица 8 – Микроэлементный состав отложений в теплообменниках горячего водоснабжения в предгорных районах Краснодарского края

Элемент, %	Наименование района		Элемент, %	Наименование района	
	Лабинский район	Мостовской район		Лабинский район	Мостовской район
Na	0,69÷0,75	0,70÷0,78	As	0,009÷0,011	0,045÷0,049
K	0,032÷0,036	0,027÷0,029	P	0,019÷0,020	0,007÷0,011
Cs	0,018÷0,022	0,014÷0,016	S	0,10÷0,12	1,10÷0,99
Sr	0,005÷0,007	0,017÷0,019	Cl	0,10÷0,12	0,040÷0,044
Ba	0,030÷0,034	0,027÷0,031	I	0,009÷0,12	0,006÷0,007
Al	0,23÷0,25	0,43÷0,47	Ce	0,009÷0,011	0,013÷0,015
Te	0,003÷0,005	0,002÷0,003	Pr	0,014÷0,018	0,013÷0,017
Cu	0,47÷0,51	0,006÷0,007	Nd	0,007÷0,008	0,007÷0,008
Zn	0,27÷0,29	0,003÷0,004	Gd	0,022÷0,026	0,020÷0,024
Ti	0,014÷0,016	0,004÷0,005	Tb	0,057÷0,073	0,049÷0,064
V	0,004÷0,005	0,004÷0,005	Dy	0,078÷0,084	0,071÷0,077
Cr	0,015÷0,017	0,010÷0,012	Ho	0,030÷0,035	0,021÷0,026
Mn	0,17÷0,19	0,083÷0,091	Er	0,052÷0,063	0,041÷0,052
Co	0,010÷0,017	0,010÷0,014	Yb	0,025÷0,028	0,017÷0,020
Ni	0,028÷0,032	0,008÷0,010	Ag	0,004÷0,005	0,005÷0,006
Pb	0,013÷0,017	0,013÷0,017			

Можно отметить, что для районов от Сукко в сторону Большого Сочи характерно накопление редкоземельных элементов в большей степени лантаноидов, таких как Er, Yb, Tb, Pr, Ce, Nd, Eu и элемент платиновой группы – серебро в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,0007%. Наличие золота в районах гг. Темрюк и Анапа объясняется присутствием кристаллических фаз оксида кремния. Во всех районах присутствует серебро, йод, хлор. Накопление в отложениях таких элементов как Mn, Ba, Sr, Cr, V, Al, Cs, Ti, Zr, Na и K согласуется с данными содержания этих элементов в исходной воде и характеризуют ее свойства. В то же время в гг. Темрюк и Анапа редкоземельные элементы не были обнаружены, однако определены серебро, золото и уран, что можно объяснить разной кристаллической структурой карбонатов в этих районах.

Ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  в отложениях присутствуют в виде простых либо сложных карбонатных структур за исключением железа и меди в тех случаях, когда они привнесены из теплотехнической системы из-за коррозионных процессов. Сложные карбонаты могут образовывать анионы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  и  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , а анионы  $[\text{OH}]^-$ ,  $\text{Cl}^-$  могут быть дополнительными к карбонатным анионам. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  могут входить в состав двойных солей, так как их бикарбонаты и карбонаты растворимы в воде.

Период образования микроэлементного состава отложений предгорных районов Краснодарского края от 3-х до 4-х лет.

Кроме присутствия в отложениях редкоземельных элементов легких лантаноидов от 0,07 до 0,004% (Dy, Tb, Er, Sm, Ho, Yb, Gd, Pr, Ce, Nd) в них содержатся As (0,009–0,04%), Co (0,01%) и Pb (0,015%). Наличие в железистоокисных отложениях разнообразных катионов и анионов можно объяснить тем, что магнетит имеет структуру шпинели со структурными дефектами – вакансиями  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а гематит является полупроводником с электронной проводимостью со структурными дефектами – анионными вакансиями. В то же время оксидная пленка, состоящая из гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , толщиной менее 5000 Å (5 мкм), с одной стороны играет защитную роль для теплотехнического оборудования, с другой, как только она становится больше этой величины, происходит ее разрушение при колебаниях температуры и возникает разность потенциалов между оголенными участками металла оборудования и теплоносителем (водой), который интенсифицирует коррозионные процессы.

## 2.5.2 Формирование элементного и фазового состава отложений в водогрейных системах закрытого типа

Подготовка воды на большинстве малых и средних котельных для водогрейных систем закрытого типа заключается в использовании систем одно- или двухступенчатого Na-катионирования, которые обеспечивают снижение общей жесткости воды. Блоки автоматического управления фильтров умягчения в этих системах, как правило, не имеют постоянного аналитического контроля и не учитывают влияния химического состава исходной воды на процесс регенерации ионообменных смол, что приводит к снижению эффективности очистки, неконтролируемому увеличению отложений в котлах, нарушению работы и даже выходу из строя теплоэнергетического оборудования (рисунок 7).



Рисунок 7 – Отложения в аварийном водогрейном котле

Отложения, образующиеся в водогрейных котлах в исследуемых районах (г. Геленджик, г. Темрюк, п. Сукко, ст. Смоленская Краснодарского края), так же, как и в теплообменниках, представляют собой твердые, шламовые и иллообразные массы, большей частью состоящие из углекислых солей кальция и магния, а также железоокисных смесей [220], формирующихся, в первую очередь, за счет химического состава воды. По данным химического анализа, используемая в технологическом цикле природная вода, относится к гидрокарбонатному типу (таблица 9).

Таблица 9 – Состав природной воды, используемой в системах теплоснабжения ряда районов Краснодарского края

Элемент	Наименование района			
	ст. Смоленская	г. Геленджик	п. Сукко	г. Темрюк
Fe, мкг/дм <sup>3</sup>	48÷58	45÷55	47÷57	45÷55
Ca, мг/дм <sup>3</sup>	92÷128	81÷111	177÷243	52÷64
Si, мг/дм <sup>3</sup>	2,7÷3,3	0,9÷1,1	1,8÷2,2	2,4÷3,0
Mg, мг/дм <sup>3</sup>	5,1÷6,7	1,8÷2,2	8÷12	17÷23
Na, мг/дм <sup>3</sup>	51÷69	50÷66	>0,01	4,7÷5,7
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	26÷32	32÷39	36÷44	8,6÷10,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	325÷385	322÷394	432÷528	234÷286
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	50,5÷69,7	7,2÷12,0	22,5÷33,7	21,0÷31,6
Общая щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	6,3÷7,3	5,7÷6,7	7,5÷8,9	5,2÷6,0
Общая жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	6,0÷6,6	4,9÷5,3	10,2÷11,3	4,4÷4,8
Водородный показатель, рН	7,0÷7,3	6,8÷7,0	7,2÷7,5	7,9÷8,2

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 10) средние содержания макроэлементов (Ca, Fe, Mg и Si) в отложениях, образованных в водогрейных котлах при  $t = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4\text{--}6$  атм. и продолжительности эксплуатации

1–2 года, зависят от степени и качества систем механической очистки и Na-катионирования, применяемых при физико-химической подготовке воды, используемой для заполнения и подпитки системы теплоснабжения.

Таблица 10 – Элементный состав отложений в котлах водогрейного типа

Элемент	Содержание элементов в отложениях, %			
	ст. Смоленская	г. Геленджик	п. Сукко	г. Темрюк
Fe	50÷52	56÷58	2,4÷2,8	0,61÷0,73
Ca	6,7÷7,1	2,4÷2,8	30÷32	26÷28
Si	4,5÷4,9	0,71÷0,85	0,79÷0,93	1,3÷1,5
Mg	1,5÷1,9	0,9÷1,1	2,2÷2,6	6,3÷8,1
Na	0,79÷0,95	0,85÷1,03	0,19÷0,23	0,16÷0,20
Cu	0,56÷0,60	0,57÷0,61	0,012÷0,014	0,008÷0,010
Al	0,16÷0,20	0,20÷0,24	0,007÷0,009	0,009÷0,011
Zn	0,61÷0,67	0,61÷0,67	–*	0,0009÷0,0011
Mn	0,41÷0,45	0,25÷0,27	0,026÷0,030	0,029÷0,033
S	0,25÷0,29	0,43÷0,49	0,08÷0,10	0,012÷0,016
Cl	0,07÷0,09	0,11÷0,13	0,01÷0,02	0,006÷0,014
P	0,11÷0,15	0,023÷0,031	–	0,006÷0,008
K	0,03÷0,05	0,03÷0,05	–	–
Ni	0,010÷0,014	0,011÷0,015	0,001÷0,002	–
Ti	0,010÷0,014	0,011÷0,015	–	0,0005÷0,0015
Cr	0,004÷0,006	0,005÷0,007	–	0,0005÷0,0015

–\* – не обнаружено

Как видно из таблицы 10, содержание железа в отложениях, образованных в водогрейных жаротрубных котлах в ст. Смоленская и г. Геленджик, колеблется от 50 до 58%, а фазовый состав на 80–90% представляет собой железистоокисные соединения – вюстит, гематит и магнетит, 5–10% кальцит  $\text{CaCO}_3$ , а также 1–5% оксиды кремния  $\text{SiO}_2$  (рисунок 8). Цвет отложений в котлах меняется от светло-коричневого до черного и обусловлен соотношением разных фаз оксидов железа и содержанием карбоната кальция.

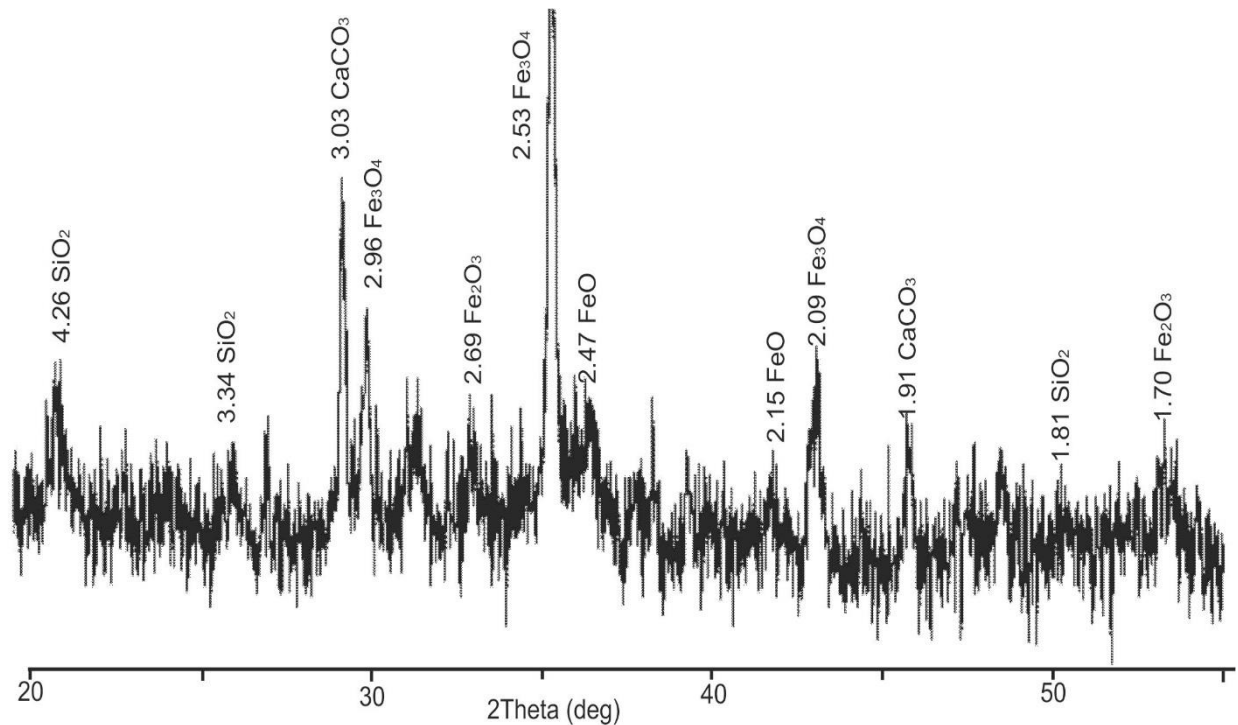


Рисунок 8 – Дифрактограмма отложений в водогрейных котлах при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4\text{--}6\text{ атм.}$  (ст. Смоленская)

С учетом данных химического анализа образцов воды, используемой для котельного оборудования (таблица 11), и результатов рентгенофазового анализа (рисунок 8) (преимущественное содержание оксидов железа в отложениях), можно заключить, что процесс умягчения в этих котлах в целом соответствует технологическим требованиям их эксплуатации. В этих условиях происходит замена катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , обуславливающих общую жесткость, на эквивалентное количество катионов  $\text{Na}^{+}$ , которые при нагревании воды не дают нерастворимых соединений, но образующийся при этом гидрокарбонат натрия в условиях эксплуатации котлов подвергается термической диссоциации с образованием углекислого газа,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^{-}$ , которые усиливают коррозионные процессы оборудования. Надо отметить, что разложение гидрокарбоната натрия в отопительной системе протекает во времени, а не происходит мгновенно.

Таблица 11 – Показатели состава воды для котельного оборудования

Содержание элементов после водоподготовки, мг/дм <sup>3</sup>		ст. Смоленская	г. Геленджик
Ca		5,2	9,4
Mg		5,8	0,4
Na		165	144
Si		6,3	5,2
K		0,24	0,64
Fe		менее 0,001	менее 0,001
Показатели	Водоподготовка		
Содержание хлоридов, мг/дм <sup>3</sup>	до	29,2	35,6
	после	27,5	33,7
Общая щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	до	6,8	6,2
	после	6,8	6,1
Общая жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	до	6,3	5,1
	после	0,75	0,52
Водородный показатель, рН	до	7,2	6,9
	после	7,8	7,7

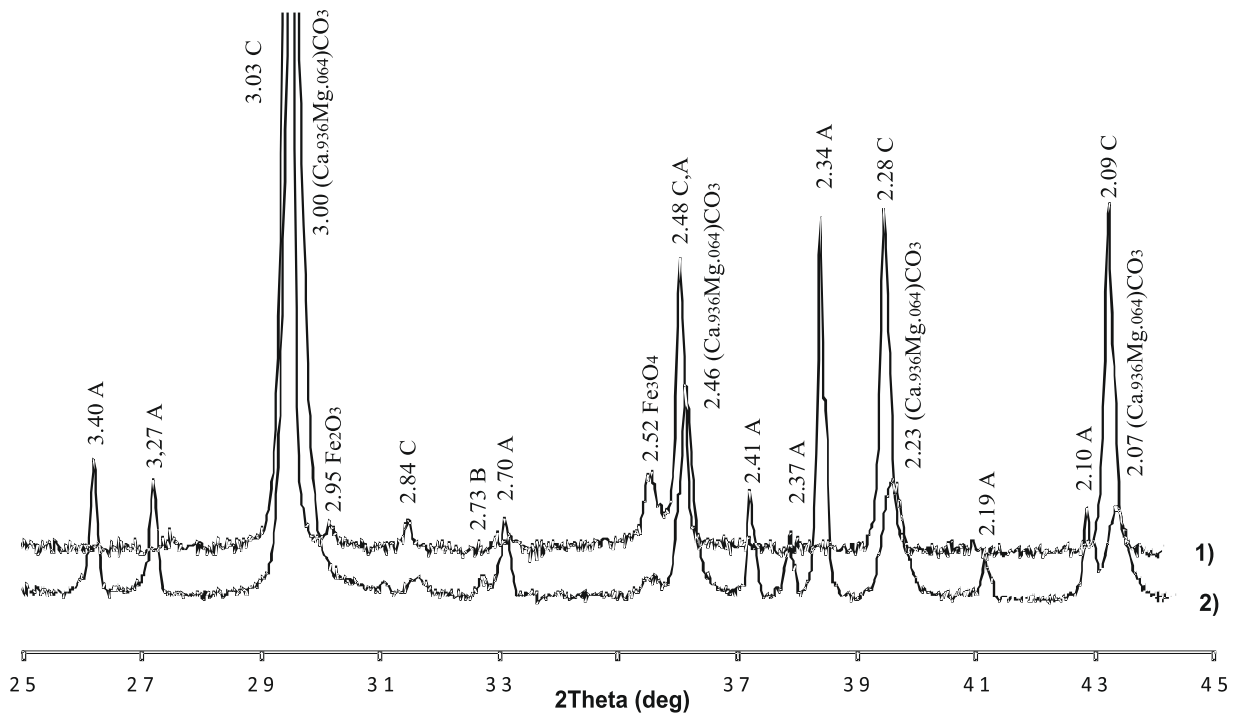
На протекание коррозионных процессов в системе также влияет растворенный кислород, содержащийся в подпитывающей воде. В процессе окисления металла происходит диффузия атомов металла через слой оксидов, поэтому отложения, состоящие из оксидов железа, не являются гомогенными и однородными, а состоят из смеси вюстита FeO, гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Как видно из результатов анализа (таблица 11), активность воды после Na-катионирования увеличивается вследствие повышения рН на 0,6–0,8 единиц при практически неизменном показателе общей щелочности, что говорит об увеличении содержания углекислого газа CO<sub>2</sub> и гидроксид-ионов OH<sup>-</sup>, которые совместно с растворенным кислородом и определяют коррозионные процессы в закрытой отопительной системе. Наши исследования показали, что, заполняя и подпитывая отопительную систему водой с показателями, аналогичными данным таблицы 11, рН воды в течение отопительного сезона в системе увеличивается до 8,9–9,1, а вместе с ним – и содержания Cu, Zn, Al, Fe, Ni, Pb, S, входящих в состав конструкционных материалов системы (таблица 12).

Таблица 12 – Показатели состава воды в отопительной системе г. Геленджика

Показатели	Вода, используемая для отопительной системы в течение сезона	Вода из отопительной системы в конце отопительного сезона 2016 года
Fe, мкг/дм <sup>3</sup>	менее 50	371±126
Ca, мг/дм <sup>3</sup>	1,2÷9,4	4,1±0,9
Si, мг/дм <sup>3</sup>	1,8÷5,2	1,7±0,3
Mg, мг/дм <sup>3</sup>	0,36÷3,4	0,44±0,09
Na, мг/дм <sup>3</sup>	144÷165	155±32
Cu, мкг/дм <sup>3</sup>	1,0÷10,2	114±41
Zn, мкг/дм <sup>3</sup>	1,0÷6,9	58±16
Al, мкг/дм <sup>3</sup>	менее 10	352±74
K, мкг/дм <sup>3</sup>	0,24÷0,64	4,0±1,4
Ni, мкг/дм <sup>3</sup>	менее 0,1	1,1±0,6
Ba, мкг/дм <sup>3</sup>	0,7÷11,0	3,8±1,3
Cr, мкг/дм <sup>3</sup>	менее 1,0	менее 1,0
Pb, мкг/дм <sup>3</sup>	менее 1,0	9,8±2,7
Ti, мкг/дм <sup>3</sup>	менее 1,0	менее 1,0
Sr, мкг/дм <sup>3</sup>	110÷140	54±15
Co, мкг/дм <sup>3</sup>	менее 1	менее 1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	2,1÷4,6	10,2±2,6
Общая щелочность, мг-экв/ дм <sup>3</sup>	6,2÷6,6	5,6±0,4
Водородный показатель, pH	7,2÷7,7	9,0±0,2

Минеральный состав отложений, образованных в водогрейных жаротрубных котлах п. Сукко и г. Темрюк, представлен карбонатными отложениями (рисунок 9), а их структура зависит от соотношения в воде Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> и pH воды [217].





1 – п. Сукко, 2 – г. Темрюк,  
С – кальцит, А – арагонит, В – ватерит

Рисунок 9 – Дифрактограммы отложений в водогрейных котлах  
при  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4\text{--}6$  атм.

Элементный и фазовый состав отложений в котлах зависит от способа заполнения и подпитки системы отопления. В п. Сукко заполнение котлов проводилось при контролируемой жесткости (с использованием Na катионирования, 2–3 мг-экв/дм<sup>3</sup> и pH = 7,0–7,5), а подпитка системы осуществлялась водой с общей жесткостью не более 1,5 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Фазовый состав образовавшихся отложений на 90–95% состоял из кальцита CaCO<sub>3</sub>, 1–5% оксидов железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также 1–2% оксида кремния SiO<sub>2</sub>. В г. Темрюк заполнение системы отопления проводилось природной водой с общей жесткостью 4,0–5,0 мг-экв/дм<sup>3</sup> и pH = 7,8–8,0, а подпитка осуществлялась водой через систему водоподготовки (Na-катионирования) с общей жесткостью 0,8 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Фазовый состав отложений состоит на 90–95% из смеси карбонатов ватерита, арагонита и разных форм кальцитов [CaCO<sub>3</sub> и (Ca<sub>0.936</sub>Mg<sub>0.064</sub>)CO<sub>3</sub>], а также 1–5% оксидов железа и 1–2% оксида кремния. Цвет отложений в

котлах меняется от белого до светло-коричневого и обусловлен, в первую очередь, содержанием оксидов железа. Надо отметить, что отложения, представленные смесью карбонатов, имеют более рыхлую структуру, чем отложения, состоящие из чистого кальцита  $\text{CaCO}_3$ , и обусловлены тем, что кристаллы арагонита не образуют крупные агломераты, хоть и имеют более плотную структуру, чем кальцит.

Большое число проведенных наблюдений позволило установить, что системный лабораторный контроль качества воды до и после Na-катионирования и соблюдение режимов продувки котла в оптимизированных условиях носят защитную роль для конструктивных элементов отопительной системы, а образующиеся отложения в котлах относительно легко удаляются методами химической очистки в отличие от железистоокисных отложений. В водогрейных котлах образование отложений носит гетерогенный характер и происходит непосредственно на теплообменной поверхности и трубах, и зависит от степени пересыщения раствора, природы кристаллизующегося вещества и примесей. Рост отложений определяется внедрением кристаллизующегося вещества в кристаллическую решетку конструктивных материалов тепловой системы и его конвективным массопереносом. При подпитке водогрейного котла водой с высоким содержанием углекислого газа происходит растворение карбоната кальция с образованием гидрокарбоната кальция, в дальнейшем циркулирующего в системе отопления до создания условий его термического разложения.

Высокие содержания Cu, Zn, Al, Mn, Ni, Ti, Cr, S, P в железистоокисных отложениях (таблица 10) по сравнению с карбонатными осадками (больше, чем на порядок) подтверждают протекание активных коррозионных процессов в системах отопления при водоподготовке с использованием Na-катионирования с общей жесткостью менее  $1,0 \text{ мг-экв/дм}^3$ . В закрытых отопительных системах не всегда возможно использование реагентов для снижения коррозионной активности воды, обеспечивающих контроль pH для предотвращения коррозии,

ввиду того, что данные системы состоят из разных конструкционных материалов (сталь, чугун, латунь, алюминий).

### **2.5.3 Формирование элементного и фазового состава отложений в паровых котлах низкого и среднего давления**

Интенсивное развитие производства в последние годы привело к значительному росту на предприятиях собственных промышленных котельных низкого и среднего давления, надежная эксплуатация которых обусловлена, в первую очередь, качеством подготовки природной воды для котлов. Несмотря на значительные успехи в области водоподготовки воды, образование отложений на теплопередающих поверхностях, а также их коррозия, продолжают оставаться серьезной проблемой в теплоэнергетическом производстве

При изучении формирования элементного и фазового состава отложений в паровых котлах предприятий гг. Усть-Лабинска, Славянска-на-Кубани, ст. Динской Краснодарского края исследовали природную и подготовленную воды, используемые для получения пара [221].

В качестве источника природной воды использовались артезианские скважины предприятий, пробуренные на глубину от 110 до 300 м. Как видно из результатов химического анализа (таблица 13), используемую в технологическом цикле природную воду исследуемых районов, отличающуюся по концентрациям компонентов, можно отнести к гидрокарбонатному типу.

Таблица 13 – Состав природной воды, используемой в технологическом цикле при производстве пара

Показатель	г. Усть-Лабинск, скважина 300 м	г. Славянск-на-Кубани, скважина 140 м	ст. Динская, скважина 110 м
Гидрокарбонаты, мг/дм <sup>3</sup>	231,1÷270,4	262,3÷274,5	275,3÷281,0
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	Менее 0,05	0,23÷0,48	0,23÷0,03
Кремний, мг/дм <sup>3</sup>	3,7÷4,2	4,8÷6,2	7,1÷7,8
Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	21,6÷33,2	77,2÷93,0	114,3÷125,7
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	21,5÷27,2	25,3÷31,5	18,9÷20,7
Фосфаты, мг/дм <sup>3</sup>	0,06÷0,07	0,28÷0,36	0,06÷0,07
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	12,5÷18,2	36,7÷41,3	50,9÷56,0
Магний, мг/дм <sup>3</sup>	0,93÷1,15	16,09÷17,86	24,13÷26,54
Стронций, мг/дм <sup>3</sup>	0,10÷0,12	0,44÷0,64	0,64÷0,77
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>	82,1÷94,9	94,2÷106,4	63,4÷69,7
Калий, мг/дм <sup>3</sup>	0,70÷0,82	0,70÷0,93	менее 0,5
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	245÷293	430÷448	432÷450
Водородный показатель, рН	7,88÷8,90	7,88÷8,80	7,95÷8,65
Общая щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	4,1÷4,7	4,3÷4,6	4,7÷5,3
Общая жёсткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	0,72÷0,95	3,3÷3,5	4,48÷4,97
Окисляемость перманганатная, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	0,93÷1,10	0,98÷1,60	0,96÷1,18

С целью поддержания оптимального водно-химического режима для газотрубного парового котла «Buderus Logano SHD 815 WT» (г. Усть-Лабинск) использовалась схема водоподготовки, включающая механический фильтр, установку обезжелезивания воды, двухступенчатую систему натрий-катионирования без корректировки рН и связывания растворенного кислорода. Паровой котел «BONO ENERGIA SM400» (г. Славянск-на-Кубани) обеспечивался схемой водоподготовки с установкой обезжелезивания воды периодического действия серии «HFR», двухступенчатым натрий-катионированием, деаэрацией (деаэрационный бак) с подогревом воды до 90°С и коррекционной обработкой реагентом Аминат КО-2. Для парового котла ДЕ-4-14 в ст. Динской водоподготовка включала механический фильтр, установку по умягчению воды

(в качестве катионита использовался сульфуголь) и деаэратор (деаэраторный бак).

С учетом показателей состава природной воды и выбранной схемы водоподготовки для котлов, без возврата конденсата, были рассчитаны по [3, 5] основные показатели водно-химического режима (таблица 14).

Таблица 14 – Показатели водно-химического режима паровых котлов в условиях выбранных схем водоподготовки

Показатель	«Buderus Logano SHD 815 WT »	BONO ENERGIA SM400	ДЕ-4-14
Солесодержание обработанной воды после Na-катионирования, мг/дм <sup>3</sup>	248÷297	450÷470	461÷482
Размер продувки котла, %	9,0÷11,0	17,6÷18,6	18,1÷19,0
Содержание углекислоты в паре, мг/кг	149÷170	41,6÷44,5	45,5÷51,3
Относительная щелочность, %	63÷66	38÷39	41÷44

В процессе эксплуатации парового котла «Buderus Logano SHD 815 WT» ( $T = 208^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 14,6$  атм., производительность – 8 т пара/час при круглосуточной работе) в течение двух лет образовавшиеся отложения светло-голубого цвета (рисунок 9а) привели к поломке теплотехнического оборудования. Толщина отложений на трубах составила 2–3 мм. Отложения (желтого, желто-бурого, бурого и черного цветов), образовавшиеся в течение двух лет в паровом котле BONO ENERGIA SM400 ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5,0$  атм., производительность – 4 т пара/час при нерегулярной работе), при коррекционной обработке воды реагентом на основе катализированного бисульфита натрия привели к язвенной коррозии парового котла (рисунок 9б). Отложения же в паровом котле ДЕ-4-14 ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5,0$  атм., производительность – 4 т пара/час) в ст. Динской при непрерывной эксплуатации в течение четырех лет представляли небольшой налет на трубах и некоторое количество шлама на дне барабана без следов коррозии.

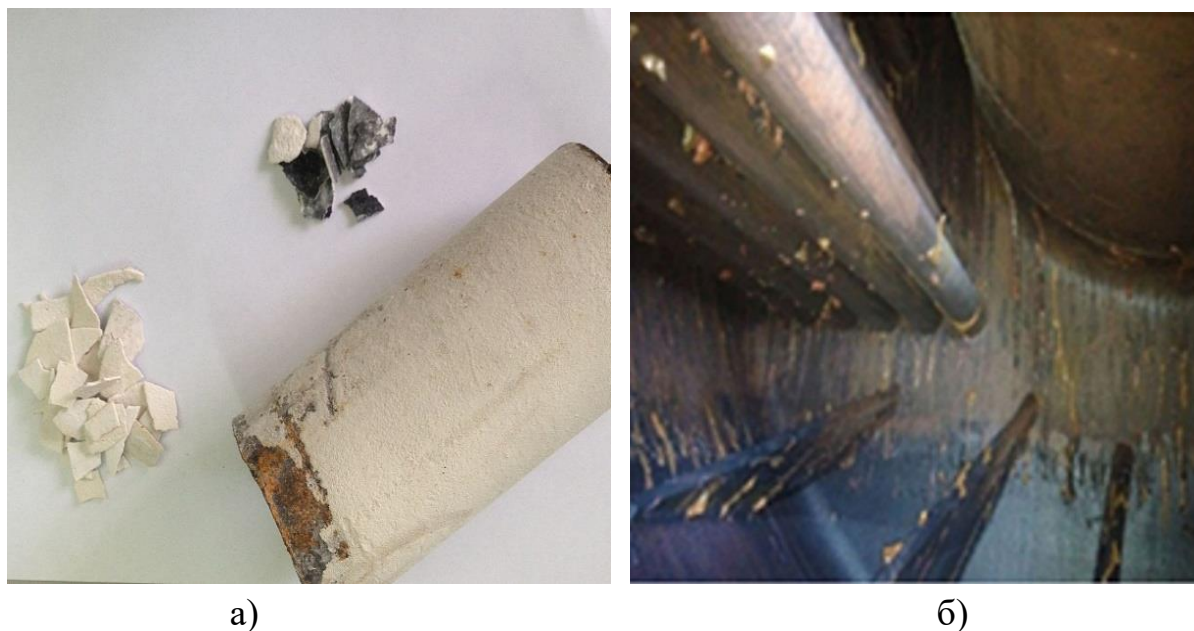


Рисунок 9 – Отложения в паровом котле «Buderus Logano SHD 815 WT» (а),  
коррозия в паровом котле BONO ENERGIA SM400 (б)

В таблице 15 приведен элементный состав полученных отложений в исследуемых паровых котлах. Как видно из таблицы, элементный состав отложений, образованных в паровом котле BONO ENERGIA SM400, отличается по содержанию и составу химических элементов от отложений в других котлах.

Таблица 15 – Элементный состав отложений в паровых котлах, %

Элемент	«Buderus Logano SHD 815 WT»	BONO ENERGIA SM400	ДЕ-4-14
Ca	30÷34	0,7÷0,9	34÷38
Si	9,5÷11,5	0,45÷0,55	3,1÷3,7
Mg	4,6÷5,6	4,3÷5,3	5,3÷6,5
Na	1,6÷2,0	—*	—
P	2,67÷2,73	—	0,65÷0,79
Sr	0,38÷0,46	—	0,46÷0,56
Fe	0,16÷0,20	61÷67	0,33÷0,41
S	0,05÷0,07	1,2÷1,4	0,20÷0,24

\* – не обнаружен

Как показали рентгенофазовые исследования (рисунок 10), высокие содержания в отложениях парового котла «Buderus Logano SHD 815 WT» кальция, кремния, магния и фосфора привели к образованию помимо карбонатов кальция  $\text{CaCO}_3$  (в виде кальцита  $\sim 30\%$  и арагонита  $\sim 7\%$ ) и магния  $\text{MgCO}_3 \sim 3\%$ , других более сложных структур – волластонита  $\text{CaSiO}_3 \sim 15\%$ , тремолита  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 \sim 14\%$ , диопсида  $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2 \sim 16\%$  и гидроксиапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \sim 15\%$ .

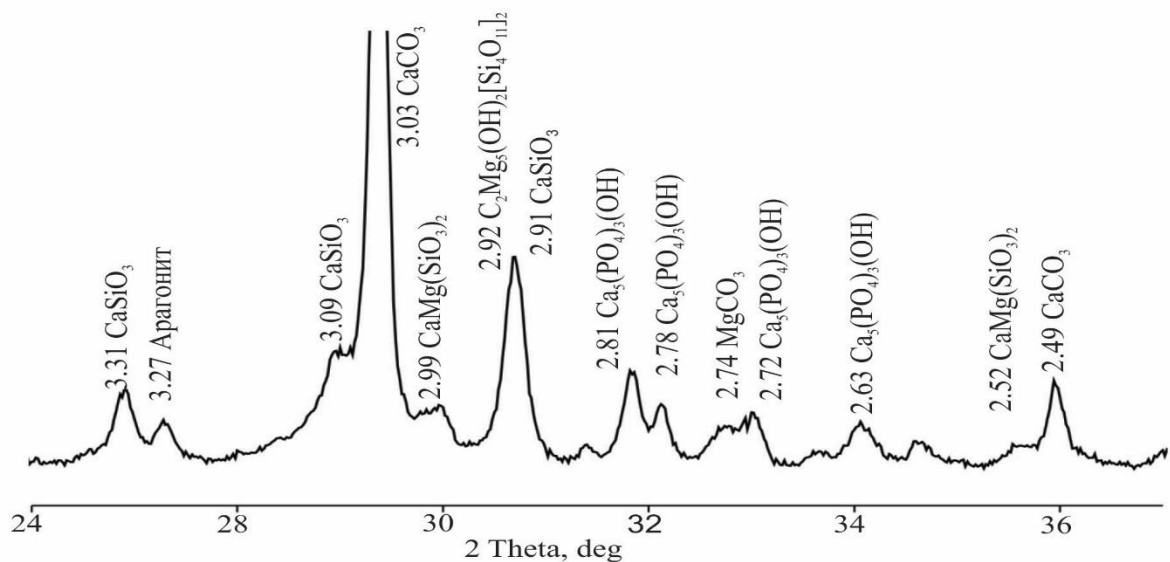


Рисунок 10 – Дифрактограмма отложений

в паровом котле «Buderus Logano SHD 815 WT»

Анализ полученных данных по качественному и количественному составу отложений в паровом котле «Buderus Logano SHD 815 WT» позволяет предположить, что обработка природной воды с целью удаления солей жесткости какое-то время не проводилась, в результате чего образовались карбонаты и силикаты кальция и магния. Это возможно при наличии в подготовленной воде солей кальция, магния, поликремневой кислоты и аморфного кремнезема.

Вышеперечисленные соединения в отложениях характеризуются низким ПР и являются труднорастворимыми. Произведение растворимости (ПР) гидроксиапатита при 298 К составляет  $1,6 \cdot 10^{-58}$ , а карбонатов кальция и магния –

$3,8 \cdot 10^{-9}$  и  $2,1 \cdot 10^{-5}$  соответственно. Данные ПР можно интерпретировать для качественной оценки условий образования отложений, т.к. не учтены все параметры, характеризующие равновесие раствора (константы диссоциации угольной кислоты, ионных пар и др.). С другой стороны, видно, что в первую очередь должно происходить образование гидроксиапатита с учетом того, что концентрация  $\text{PO}_4^{3-}$  в природной воде составляет не менее  $0,63 \cdot 10^{-6}$  моль/л, а для образования соединения гидроксиапатита необходимо  $0,28 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Основными катионами, содержащимися в природной воде и в образовавшихся отложениях, являются  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , основными анионами –  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{HCO}_3^-$  – в воде),  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Мольное соотношение  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в природной воде (8:1) объясняет образование арагонита [218] и смешанных силикатов (диопсида и тремолита). Соотношения  $\text{Ca/Si}$  и  $\text{Mg/Si}$ , равные соответственно 2:1 и 1:3, показывают, что содержание кремния в котловой воде при получении пара будет расти с той же скоростью, что кальция и магния, при этом кальций и магний будут образовывать гидроксиапатиты и карбонаты, а кремний будет накапливаться в виде поликремневых кислот и аморфного кремнезема. Содержание  $\text{SiO}_2$  выше 100 мг/л является критичным для парового котла, так как в этих условиях (наличие кремниевой кислоты в котловой воде) происходит образование плотной силикатной накипи. Наибольшая устойчивость поликремниевой кислоты наблюдается при высоких температурах и pH 9–12, при этом pH исследуемой котловой воды изменялся в интервале 7,5–12.

Состояние внутренних поверхностей парового котла BONO ENERGIA SM400 можно описать как язвенная, щелочная и точечная кислородная коррозии (рисунок 9б). Коррозионные изъявления представлены в виде полос и удлиненных участков, наполненных достаточно плотными отложениями, в которых также присутствует точечная кислородная коррозия. Элементный состав отложений, представленный в основном железом (таблица 15), хорошо коррелируется с фазовым составом, состоящим из  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (магнетит) ~ 50%,



$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (гетит, гидрат оксида железа) ~ 23% и  $\text{FeO}(\text{OH})$  (гетит) ~ 21% (рисунок 11).

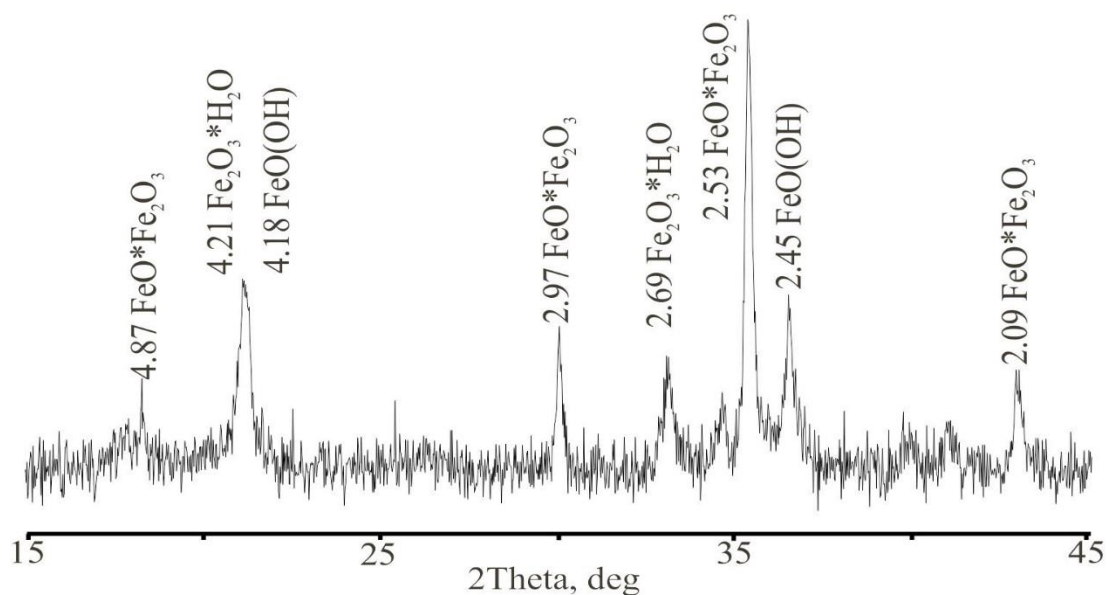


Рисунок 11 – Дифрактограмма отложений  
в паровом котле BONO ENERGIA SM400

Для установления причин появления отложений исследовались образцы природной и обработанной воды после каждого цикла водоподготовки, а также котловой воды до и после продувки котла (таблица 16). При избыточном содержании углекислоты, кислорода и низком значении pH, металлическая поверхность, контактирующая с водой, подвергается интенсивной электрохимической коррозии. Как видно, качество умягченной воды соответствует норме по показателю «Общая жесткость», отсутствие сульфитов в котловой воде указывает на превышение содержания растворенного кислорода в ней из-за недостаточной дозы реагента-деоксиданта, рассчитанного в данном случае на температуру подготовленной воды 90°C. Температура воды после деаэратора менялась в диапазоне от 60 до 90°C, при этом растворимость кислорода в воде колебалась от 4,57 до 1,47 мг/л, способствуя точечной кислородной коррозии. Пониженное значение pH = 7,52 при общей щелочности 4,4 мг-экв/дм<sup>3</sup> приводит к углекислотной коррозии.

Таблица 16 – Физико-химические характеристики воды  
в технологическом цикле при производстве пара  
в котельной г. Славянска-на-Кубани

Показатель	Природная вода	После фильтров	После деаэрата	Котловая перед продувкой	Котловая после продувки
Водородный показатель, рН	8,02	8,02	7,52	11,13	11,13
Щелочность (гидратная), мг-экв/дм <sup>3</sup>	–	–	–	4,4	4,4
Общая щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	5,1	5,1	4,4	7,3	7,3
Общая жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	3,4	0,01	0,01	0,02	0,015
Солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	430	459	410	704	620
УЭП, мкСм/см	700	729	640	1369	1337
Хлорид, Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	36,0	36,3	36,9	58,7	58,5
Сульфиты, SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	–*	–	–	–	–
Калий, мг/л	0,69	0,076	0,079	0,174	0,138
Натрий, мг/л	95,14	164,5	161,4	225,9	222,3

–\* – не обнаружено

Одной из причин образования коррозионных раковин в данном случае является отсутствие надлежащего ухода за котлом в нерабочем режиме (в этих случаях он должен содержаться совершенно сухим или наполненным водой, обработанной таким образом, чтобы исключалась возможность протекания коррозии). В противном случае вода, оставшаяся на внутренней поверхности котла, растворяет кислород из воздуха, что приводит к образованию раковин, вокруг которых в дальнейшем развивается коррозионный процесс.

В рассматриваемом случае в котловой воде (таблица 16) содержание едкого натра составляет более 0,01%, что вызвало сильную щелочную коррозию, которая наиболее резко выражена вдоль переменного уровня воды на боковых поверхностях, результатом чего стало обильное скопление магнитной окиси железа, а также основного оксида в виде гетита.

Отложения парового котла ДЕ-4-14 после 4-х летней работы светло-желтого цвета, толщиной 0,1–0,2 мм на трубах конвективного пучка и в виде шлама толщиной 0,5 см на дне котла, легко удаляются в процессе работы. Фазовый состав отложений состоит из смеси оксида кремния  $\text{SiO}_2$  ~ 5%, карбонатов кальция и магния в виде арагонита и кальцитов  $\text{CaCO}_3$  и  $(\text{Ca}_{.936}\text{Mg}_{.064})\text{CO}_3$ , образующихся вследствие «проскока» катионов жесткости при использовании данной схемы подготовки воды (рисунок 12).

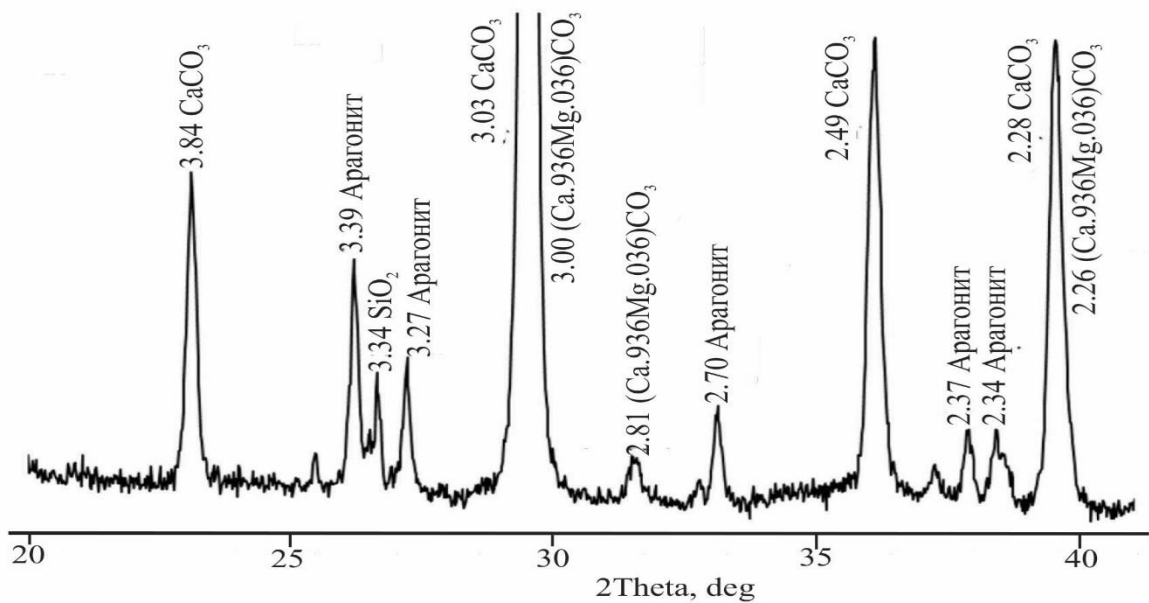


Рисунок 12 – Дифрактограмма отложений в паровом котле ДЕ-4-14

Углекислый газ, несмотря на наличие деаэрации подготовленной воды, в той или иной форме будет присутствовать в котловой воде (таблица 14) и участвовать как в образовании отложений, так и в их разрушении. Одним из факторов, влияющим на хорошее состояние котла, является присутствие в природной воде значительного количества магния (таблица 13). При соотношении  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (1:2) и pH более 8,0 образуется арагонит, который придает более рыхлую структуру отложениям, чем кальцит. Эти отложения легко ссыпаются с труб на дно котла и удаляются при регулярной и своевременной нижней продувке котла. Как показывает практика, ежедневный лабораторный контроль за показателями состава природной, подготовленной и котловой воды

позволяет содержать паровой котел в хорошем состоянии даже при классических методах подготовки воды.

## **2.6 Исследования процессов и способов удаления отложений**

Анализ полученных данных позволяет утверждать [219, 221, 222], что химический состав солевых отложений, образующихся в системах горячего водоснабжения на внутренних поверхностях водогрейных жаротрубных и паровых котлов некоторых районов Краснодарского края, обусловлен в первую очередь качественным и количественным химическим составом используемой природной воды. Фазовый состав этих отложений зависит от соотношения и равновесия катион-анионного состава природной и обработанной воды, а для водогрейных жаротрубных котлов также еще от способа заполнения отопительной системы.

Интенсивность образования, состав и структура отложений на поверхностях теплообмена, как показали наши исследования, зависят от ряда параметров используемого оборудования и условий его эксплуатации (открытая или закрытая система теплоснабжения, конструкционные особенности оборудования, протяженность системы теплоснабжения для закрытых систем, температура, водородный показатель рН, скорость потока и технология подготовки воды).

Основу фазового состава отложений, образующихся в исследуемых системах горячего водоснабжения и на внутренних поверхностях водогрейных жаротрубных котлов при температурах 45–80°С, составляют карбонат кальция, представленный кальцитом, арагонитом и ватеритом, а также смесь оксидов железа в виде вюститита, гематита и магнетита.

Микроэлементный состав отложений, образованный на внутренних поверхностях водогрейных жаротрубных котлов, позволяет оценить коррозионные процессы, проходящие в системе отопления. Показано [220], что при заполнении отопительной системы природной водой с жесткостью не более

5,0 мг-экв/л можно решить проблему с коррозией конструкционных материалов отопительной системы и уменьшить сбросы концентрированных растворов солей, образующихся после регенерации ионообменных смол. Представляется также необходимым использование для подпитки системы подготовленной воды.

При сходных схемах водоподготовки в паровых котлах малой и средней производительности некоторых районов Краснодарского края возможно образование отложений как легко удаляемых (карбонаты кальция и магния), так практически нерастворимых соединений (диопсид и тремолит), а также появление отложений, вызванных различными коррозионными процессами [221]. Основные фазы, входящие в состав исследуемых отложений, составляют диопсид, тремолит, волластонит, гидроксипатит, кальцит, арагонит и магнезит, а также смеси оксидов железа в виде гетита и магнетита.

Силикаты кальция и магния относятся к отложениям высокой прочности, которые, обладая свойствами теплоизоляторов теплообменной поверхности, влекут за собой серьезные повреждения оборудования. Ввиду малой растворимости соединений кремния, практически равной нулю, химическое удаление таких отложений связано с большими техническими трудностями и экологическими проблемами.

Для предотвращения образования отложений и коррозионных процессов в котлоагрегатах (водогрейных и паровых) и, как следствие, снижения нагрузки на окружающую среду целесообразна оптимизация схем водоподготовки с учетом качественного и количественного состава отложений, образующихся при эксплуатации оборудования.

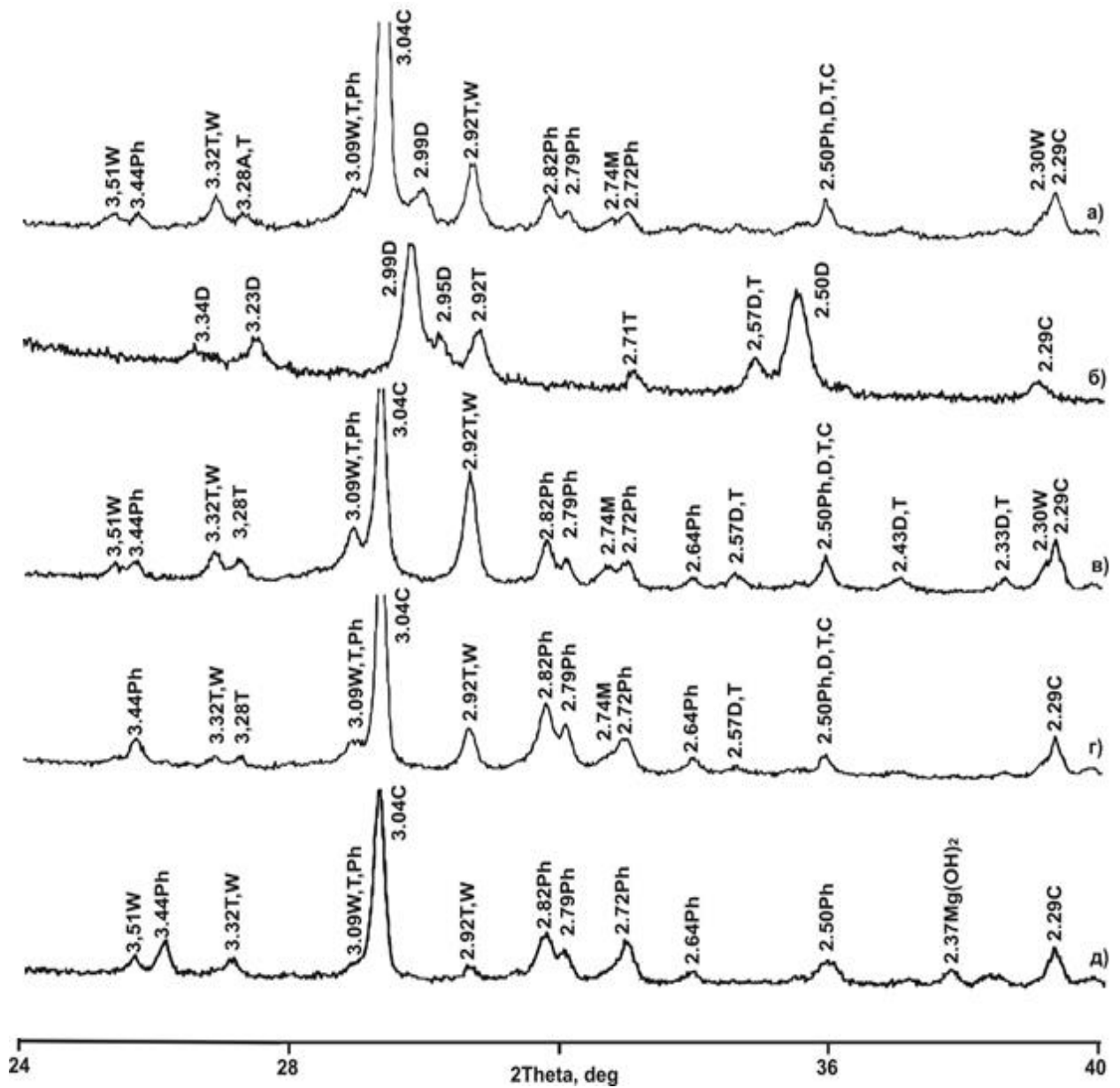
Проведенные исследования по идентификации элементного и фазового состава отложений, образовавшихся в теплотехническом оборудовании на ряде предприятий Краснодарского края, позволяют диагностировать состояния используемой воды и теплотехнического оборудования, а также обосновать и подобрать экологически безопасные способы борьбы с образовавшимися отложениями, учитывая конструкционные особенности систем.

## 2.6.1 Исследование процесса разложения и удаления труднорастворимых отложений, образованных в паровых котлах

Образовавшиеся отложения на внутренних поверхностях дымогарных труб паровых котлов «Buderus Logano SHD 815 WT» на заводе по производству газобетонных блоков г. Усть-Лабинска Краснодарского края, состоящие из карбонатов кальция  $\text{CaCO}_3$  (кальцита ~ 30% и арагонита ~ 7%) и магнезита  $\text{MgCO}_3$  (~3%), волластонита  $\text{CaSiO}_3$  (~15%), тремолита  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$  (~14%), диопсида  $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$  (~16%) и гидроксиапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (~15%) (рисунок 13а) были исследованы на предмет растворения и разрушения [222].

Ввиду малой растворимости соединений кремния, присутствующих в отложениях, химическое удаление таких отложений весьма затруднено.

Как показали наши исследования [222, 223], образовавшиеся отложения практически не растворяются и не разрушаются в различных смесях, концентрированных и разбавленных минеральных кислотах (соляной, плавиковой, серной, фосфорной, азотной) при 100°C и атмосферном давлении, а также при разных вариациях смены процессов выщелачивания щелочью с последующей кислотной обработкой и наоборот. Например, после измельчения отложений и их обработки смесью 10% соляной кислоты и 5% плавиковой кислоты остается осадок, представляющий собой смесь диопсида и тремолита (рисунок 13б). Макроэлементный состав осадка представлен кремнием (29%), кальцием (16,7%), магнием (9,8%) и хорошо коррелирует с фазовым составом отложений. Волластонит, входящий в состав исследуемых отложений, растворяется в соляной кислоте с выделением студенистого кремнезема, который удаляется плавиковой кислотой, а диопсид и тремолит в соляной и плавиковой кислотах не растворяются.



W –  $\text{CaSiO}_3$ ; Ph –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ; T –  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ ;

A – арагонит; C – кальцит; D –  $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$

исходные (а); обработанные смесью 10% соляной и 5% плавиковой кислот (б);

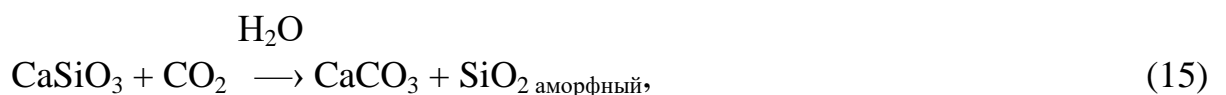
после первой (в), третьей (г) и шестой (д) стадий карбонизации

Рисунок 13 – Дифрактограммы отложений на внутренних поверхностях  
парового котла «Buderus Logano SHD 815 W» ( $T = 208^\circ\text{C}$ ,  $P = 14,6$  атм.)

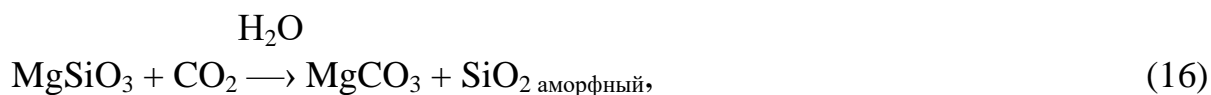
Использование высокореакционных реагентов для удаления отложений приводит к повышенной коррозии конструкционных материалов котла и образованию значительного количества токсичных сточных вод, что требует дополнительных стадий их утилизации для обеспечения экологических требований к применению таких растворов. Процедура кислотной очистки с последующим выщелачиванием также небезопасна как для персонала, так и для окружающей среды.

Альтернативным и более экологически безопасным способом удаления данных отложений может быть их карбонизация и связывание кальция и магния комплексонами.

Нами изучалась возможность удаления многокомпонентных труднорастворимых отложений в процессе эксплуатации котла без исключения его из технологического цикла с использованием подготовленной воды, полученной после Na-катионирования с общей щелочностью 4,6 мг-экв/дм<sup>3</sup> с добавлением реагента HydroChem 160 и комплексона – трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). При обосновании и проведении этих исследований исходили из посыла, что при одновременном увеличении давления и температуры (Т = 200°С и Р = 14 атм.) растворимость углекислого газа практически не меняется по сравнению со стандартными условиями, а реакционная и проникающая его способности возрастают [135]. Присутствие агрессивной угольной кислоты в подготовленной воде, а также образование СО<sub>2</sub> в процессе гидролиза НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> и СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> в котловой воде при получении пара, приводят к карбонизации фазовых структур, имеющих низкую растворимость – карбонатов кальция и магния, либо практически нерастворимых в воде осадков – волластонита, диопсида, тремолита, но, в то же время, поглощающих СО<sub>2</sub> из водных растворов, при рабочих параметрах котла (Т = 200°С и Р = 14 атм). Реакции, протекающие в вышеперечисленных условиях, можно описать следующими уравнениями:







Продуктами карбонизации силикатов кальция и магния в водном растворе являются карбонаты кальция и магния, а также аморфный кремнезем (реакции 15, 16, 17). Карбонаты кальция и магния карбонизируются до растворимых гидрокарбонатов (реакции 18, 19) и выводятся из зоны реакции связыванием  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  комплексообразующими агентами (трилоном Б или реагентом HydroChem 160).

Процесс карбонизации изучался на образцах отложений в виде пластин, а также на измельченных до 100 мкм образцах с целью увеличения скорости реакции за счет увеличения площади поверхности. Для этого в тефлоновый сосуд автоклава вводили предварительно охлажденные до 4°C 50 мл Na-катионированной воды (рН = 7,8, общая жесткость 0,002 мг-экв/дм<sup>3</sup>, общая щелочность 4,6 мг-экв/дм<sup>3</sup>). Воду насыщали углекислым газом со скоростью 50 мл/мин в течение 10 минут, затем раствором 0,01 N NaOH доводили рН до 8,5, далее добавляли 1 г образца отложений и, закрыв крышкой, выдерживали в течение 6 часов при 200°C и 14 атм. После этой процедуры осадок отфильтровывали, сушили при 105°C и изучали методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. В фильтрате определяли рН раствора, общую щелочность и общую жесткость. Исследованные осадки снова помещали в тефлоновые сосуды и повторяли эксперимент. Было отмечено, что рН фильтрата с каждым экспериментом увеличивался на 1,8–2,0 единицы, а показатели общей щелочности – на 10–20 мг-экв/дм<sup>3</sup> и общей жесткости – на 2–3 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

соответственно. Как видно из дифрактограмм отложений (рисунок 13в, г, д), даже после проведения шести стадий карбонизации гидроксиапатит кальция практически не разрушается. Изменяется и уменьшается содержание и соотношение фаз только силикатов и карбонатов кальция и магния за счет карбонизации диоксида, волластонита и тремолита, а также дальнейшего растворения в угольной кислоте образовавшихся  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . При введении в подготовленную воду реагента HydroChem 160 (добавляли из расчета достижения концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$  в растворе  $15 \text{ мг/дм}^3$ ) динамика разрушения отложений не меняется, снижается только показатель общей жесткости (до  $0,005 \text{ мг-экв/дм}^3$ ). Снижение показателя общей жесткости обусловлено тем, что реагент HydroChem 160, представляющий собой водный раствор фосфатов, катализированный сульфитом натрия и щелочью, предназначен для предотвращения накипеобразования на теплообменных поверхностях и связывания остаточного растворенного кислорода, а также корректирования pH подготовленной воды.

Объем товарного реагента HydroChem 160 (плотность  $1200 \text{ кг/м}^3$ ), необходимого для создания в воде, надлежащей концентрации ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $15 \text{ мг/дм}^3$ ), определяли по формуле:

$$A_1 = V \cdot i / 10 \cdot p, \quad (20)$$

где  $A_1$  – количество товарного реагента, необходимого для создания в воде надлежащей концентрации фосфатов, кг;

$V$  – водяной объем,  $\text{м}^3$ ;

$p$  – содержание  $\text{PO}_4^{3-}$  в применяемом реагенте HydroChem 160 (13,85%);

$i$  – требуемое содержание фосфатов в воде,  $\text{мг/л}$  ( $\text{г/м}^3$ ).

$A_1 = 0,00005 \text{ м}^3$  (50 мл)  $\cdot 15 \text{ мг/дм}^3 / 10 \cdot 13,85\% = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ кг} = 5,4 \text{ мкг}$ , либо

$$V_1 = A_1 \cdot \rho, \quad (21)$$

где  $V_1$  – объем товарного реагента HydroChem 160;

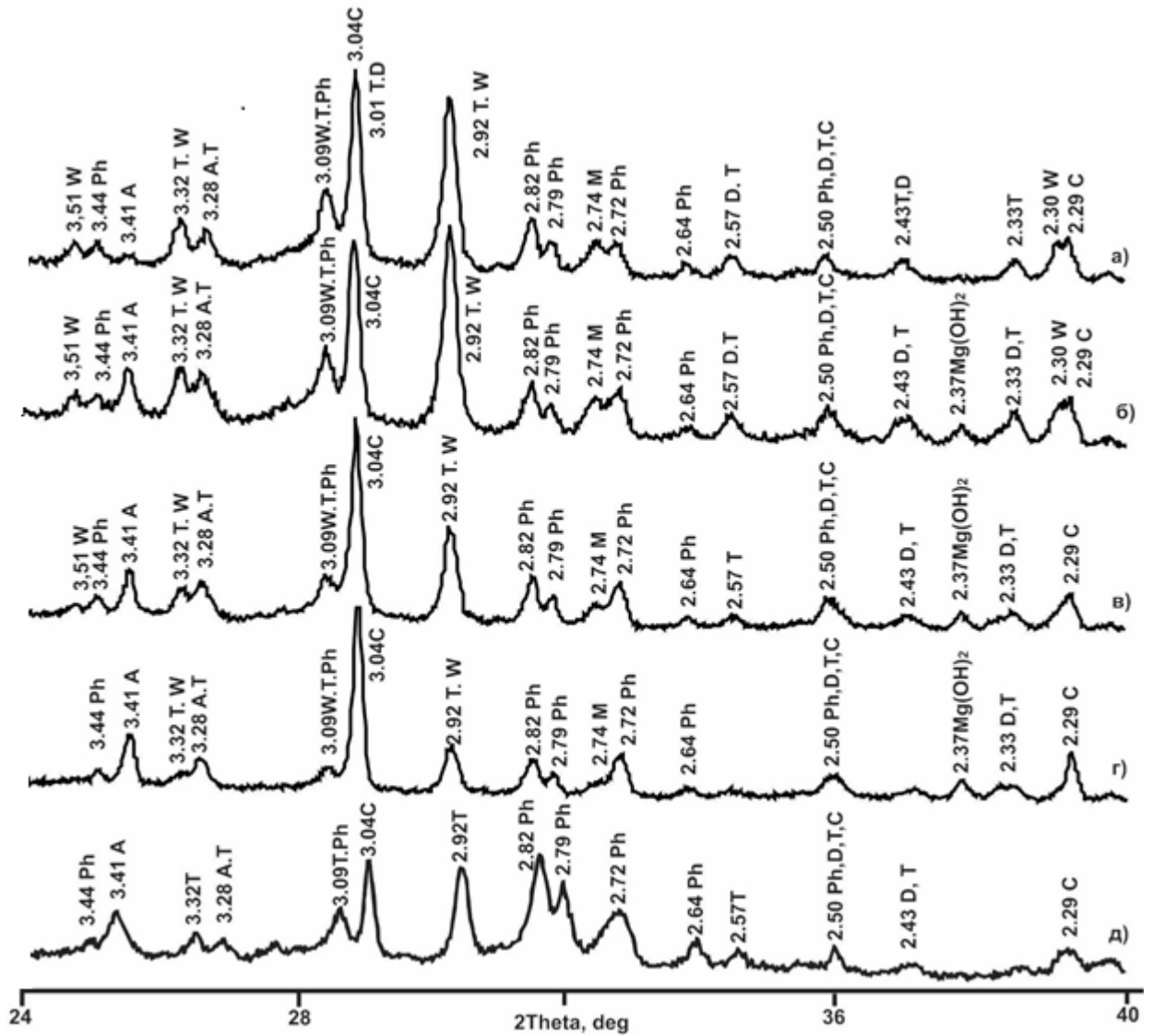
$\rho$  – плотность товарного реагента HydroChem 160;

$V_1 = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot 1,2 \text{ кг/л} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ л} = 4,5 \text{ мкл}$ .

В процессе проведения экспериментов с пластинчатыми отложениями, из фильтрата были выделены мелкодисперсные частицы, состав которых отличался от состава пластин наличием  $Mg(OH)_2$ . Появление этих частиц показывает, что при данных условиях происходит разрушение отложений.

При дополнительном введении в подготовленную вышеописанным способом Na-катионированную воду 5 мл 0,01 N раствора трилона Б в фильтрате наблюдается повышение общей жесткости ( $10 \text{ мг-экв/дм}^3$ ) и общей щелочности ( $60 \text{ мг-экв/дм}^3$ ). Как видно из рентгенограмм (рисунок 14а, б, в, г), разрушение всех фаз, входящих в многокомпонентный состав отложений, в этих условиях происходит одновременно. Карбонизация диопсида, тремолита и волластонита приводит к образованию кальцита (в виде  $CaCO_3$  и  $Ca_{.936}Mg_{.064}CO_3$ ) и арагонита. Наблюдается увеличение концентрации арагонита в процессе постадийного разрушения. После второй стадии в отложениях появляется гидроксид магния ( $d = 2,37 \text{ \AA}$ ) (рисунок 14б) вследствие разложения тремолита в  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ , что объясняется высокой щелочностью, большим содержанием  $OH^-$  в фильтрате и тем, что произведение растворимости при нормальных условиях  $PP_{Mg(OH)_2} = 6,0 \cdot 10^{-10}$ , а  $PP_{MgCO_3} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ . Карбонат магния ( $d = 2,74 \text{ \AA}$ ), содержащийся в небольших количествах в исходных отложениях, разрушается и удаляется значительно медленнее в отличие от карбонатов кальция. Комплексон трилон Б взаимодействует с ионами кальция в гидроксиапатите кальция, вырывая их из кристаллов, что также приводит к его разрушению.

Также были проведены исследования отложений после одновременного действия Na-катионированной воды, трилона Б и реагента HydroChem 160 (добавляли из расчета концентрации  $PO_4^{3-}$  в растворе  $15 \text{ мг/дм}^3$ ) (рисунок 14д). Как видно, скорость растворения и разрушения силикатов и карбонатов значительно повышается (более чем в 2 раза), однако гидроксиапатит практически не растворяется, что можно объяснить его  $PP = 1,6 \cdot 10^{-58}$ , а также наличием  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $OH^-$  в исследуемой воде.



W –  $\text{CaSiO}_3$ , Ph –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , T –  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ ,

A – арагонит, C – кальцит, D –  $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$

Рисунок 14 – Дифрактограммы отложений после: первой (а), второй (б), третьей (в), четвертой (г) стадий обработки Na-катионированной водой с трилоном Б; четвертой стадии обработки Na-катионированной водой с трилоном Б и реагентом HydroChem 160 (д)

## 2.6.2 Обоснование наиболее экологически безопасного способа удаления труднорастворимых отложений в паровых котлах

На основании выше приведенных исследований был реализован наиболее экологически безопасный способ удаления труднорастворимых отложений, который может быть использован при эксплуатационной очистке внутренних поверхностей водогрейных и паровых котлов (малого и среднего давления не более 15 атм.).

Результаты проведенных лабораторных исследований были апробированы и подтверждены в ходе очистки отложений «на ходу» паровых котлов «Buderus Logano SHD 815 WT» на заводе по производству газобетонных блоков г. Усть-Лабинска и Е-1-9 на винзаводе г. Темрюка Краснодарского края. Очистка сопровождалась введением систематического аналитического контроля для регулирования качества котловой воды и режимов работы оборудования [222, 223].

При этом 30% дымогарных труб парового котла «Buderus Logano SHD 815 WT» были заменены на новые (т.к. прогорели в процессе предыдущей эксплуатации), остальные были покрыты плотными отложениями, состав которых описан выше. После оптимизации схемы водоподготовки питательной воды путем введения установок обратного осмоса и коррекционной обработки питательной воды реагентом HydroChem 160 удалось достигнуть условий, при которых удалось разрушить и растворить сложные накипные отложения.

Запуск котла в эксплуатацию в январе 2015 г. был осуществлен водой, полученной после Na-катионирования с добавкой реагента HydroChem 160 с показателями: рН = 8,5, общая щелочность 3,85 мг-экв/дм<sup>3</sup>, гидратная щелочность 0,26 мг-экв/дм<sup>3</sup>, общая жесткость 0,002 мг-экв/дм<sup>3</sup>, солесодержание = 276 мг/дм<sup>3</sup>. При эксплуатации котла общая щелочность котловой воды достигала 66 мг-экв/дм<sup>3</sup> при рН = 12,2 и практически полностью формировалась гидроксид-ионами за счет гидролиза  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , т.к. щелочность гидратная составляла 55 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Показатель общей жесткости котловой воды достигал  $14,0 \text{ мг-экв/дм}^3$  при  $0,002 \text{ мг-экв/дм}^3$  у подготовленной воды, а солесодержание составляло  $7319 \text{ мг/дм}^3$ , указывая на протекание процесса растворения карбонатов кальция и магния. Растворенный в воде углекислый газ, помимо реакции на поверхности отложений, проникая в микротрещины, образующиеся при нагревании дымогарных труб, приводил не только к карбонизации силикатов кальция и магния и растворению карбонатов, но и к разрушению каркаса отложений, что проявилось в виде большого количества мелкодисперсных нерастворимых частиц, удаляемых при продувке котла. Ввиду того, что солесодержание для данного типа котла не должно превышать  $3500 \text{ мг/дм}^3$ , а общая жесткость –  $0,01 \text{ мг-экв/дм}^3$ , была увеличена частота продувок до 10 раз в сутки. Для уменьшения солесодержания и щелочности котловой воды подготовленную после 2-х ступеней Na-катионирования воду смешивали с водой после обратного осмоса (25–50%). С февраля 2015 г. подготовленная вода была полностью заменена на воду после обратного осмоса с добавкой реагента HydroChem 160 и имела показатели: общая щелочность  $0,22\text{--}0,46 \text{ мг-экв/дм}^3$ , гидратная щелочность  $0,0\text{--}0,05 \text{ мг-экв/дм}^3$ , общая жесткость  $0,002 \text{ мг-экв/дм}^3$ , солесодержание  $14\text{--}58 \text{ мг/дм}^3$ , а данные по котловой воде практически соответствовали эксплуатационным требованиям. Как видно из водно-химических показателей котловой воды (рисунок 15), в течение года сохранялась тенденция растворения отложений. Частоту продувок изменяли от 6 до 2 раз в сутки.

После вскрытия котла через год работы визуальный осмотр показал, что произошло практически полное удаление отложений.

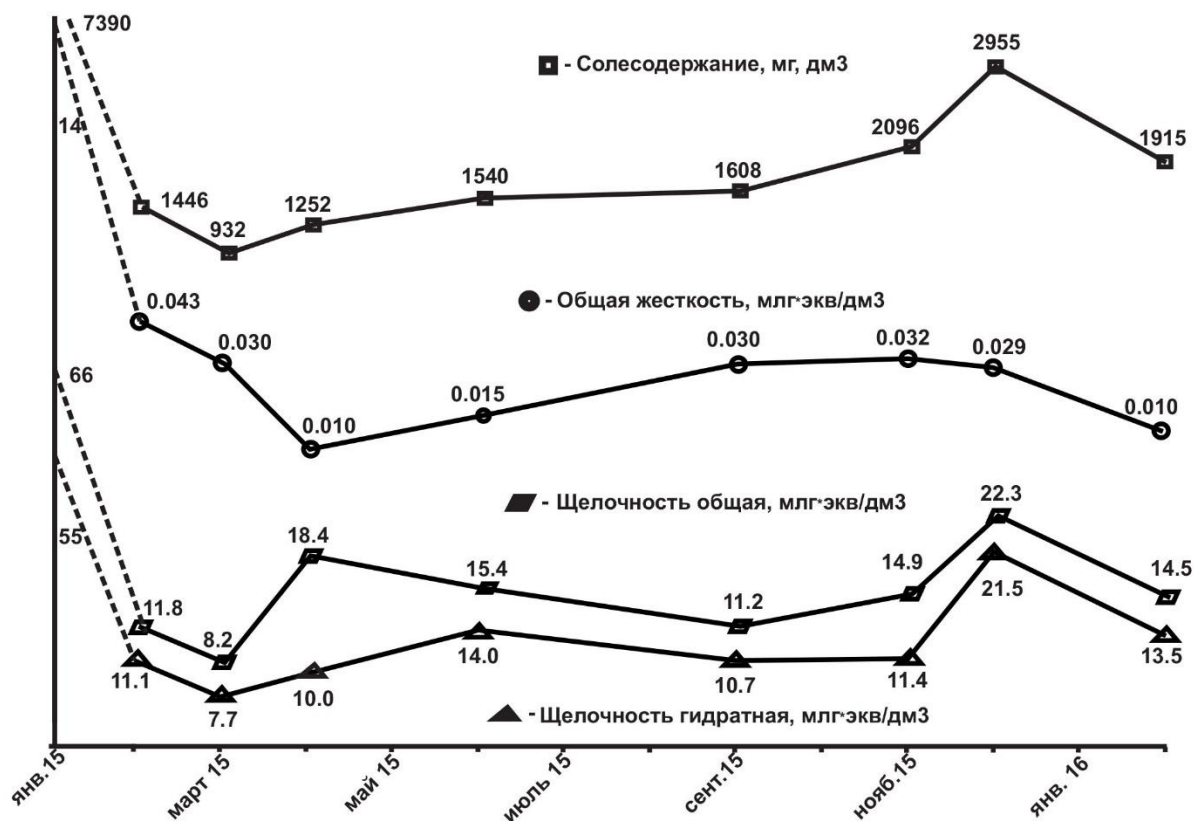


Рисунок 15 – График показателей котловой воды за год

Данный способ также был использован при очистке от отложений, образованных в паровом котле Е-1-9 (Россия) винзавода г. Темрюк паропроизводительностью 1 т/ч, объемом 1,1 м<sup>3</sup>, давлением 0,6 МПа, и представленных по данным химического анализа карбонатом CaCO<sub>3</sub> в виде кальцита ~ 30% и арагонита ~ 15%, MgCO<sub>3</sub> ~ 8%, CaSiO<sub>3</sub> ~ 20%, диоксида MgCa(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ~ 17% и гидроксиапатита Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) ~ 10%, толщина отложений 2–3 мм.

Для подпитки котла использовали подготовленную воду после Na-катионирования с общей щелочностью 4,6 мг-экв/дм<sup>3</sup>, общей жесткостью 0,002 мг-экв/дм<sup>3</sup>, температурой 60°С и рН 7,5. Для очистки котла от отложений из емкостей с химическими реагентами трилон Б и HydroChem 160 с помощью двух независимых насосов-дозаторов вводили указанные химические реагенты во всасывающий коллектор питательного насоса котла.

Содержание химических реагентов в котловой воде поддерживали на следующем уровне фосфатов по  $\text{PO}_4^{3-}$  – 10 мг/дм<sup>3</sup>, комплексообразователя – трилон Б по динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ~ 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Зависимость общей жесткости и солесодержания котловой воды от времени очистки представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Параметры процесса химической очистки парового котла

Параметр		Время очистки, сутки	Общая жесткость котловой воды, мг-экв/дм <sup>3</sup>	Солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	Количество продувок, шт./сутки
Питательная вода		0	0,002	570	1
Котловая вода	Дозирование трилона Б и фосфата	1	10	6000	10
		2–4	6	~ 3000	10
		5–7	4	~ 3000	6
		8–12	2	~ 3000	4
		10–12	0,5	~ 3000	1
		13	0,1	~ 2500	1
	Без добавки реагентов	14	0,01	1130	1

Из таблицы видно, что после введения трилона Б показатель общей жесткости начинает резко расти, что свидетельствует о начале процесса растворения отложений. Для поддержания солесодержания в котловой воде в оптимальных пределах было увеличено количество продувок котла. Количество продувок поддерживали в течение всего времени растворения отложений при постоянном контроле котловой воды по общей жесткости, солесодержанию и рН. При уменьшении показателя до 0,1 мг-экв/дм<sup>3</sup> и количестве продувок котла до 1 раза в сутки дозировка комплексообразователя была прекращена. Дозировка фосфатов продолжалась в течение 14 дней для пассивации поверхности котла до полного удаления комплексообразователя из котловой воды и стабилизации показаний общей жесткости до 0,01 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Контрольное вскрытие показало



полное отсутствие накипи на внутренних поверхностях котла. Расход комплексообразователя составил 160 кг. Время очистки составило 28 суток.

Процесс очистки осуществляли при эксплуатации котла, при этом не исключали дозировку корректирующих реагентов, таких как ингибиторы коррозии и поглотители кислорода, однако отсутствовали концентрированные агрессивные стоки процесса химической очистки котла.

Результатом предлагаемого способа является улучшение экологических характеристик процесса очистки путем исключения образования агрессивных сточных вод и проведение очистки без остановки всего технологического процесса, т.е. в процессе эксплуатации оборудования.

## **2.7 Экспериментальные установки для очистки трубок теплообменников и жаротрубных водогрейных котлов от отложений**

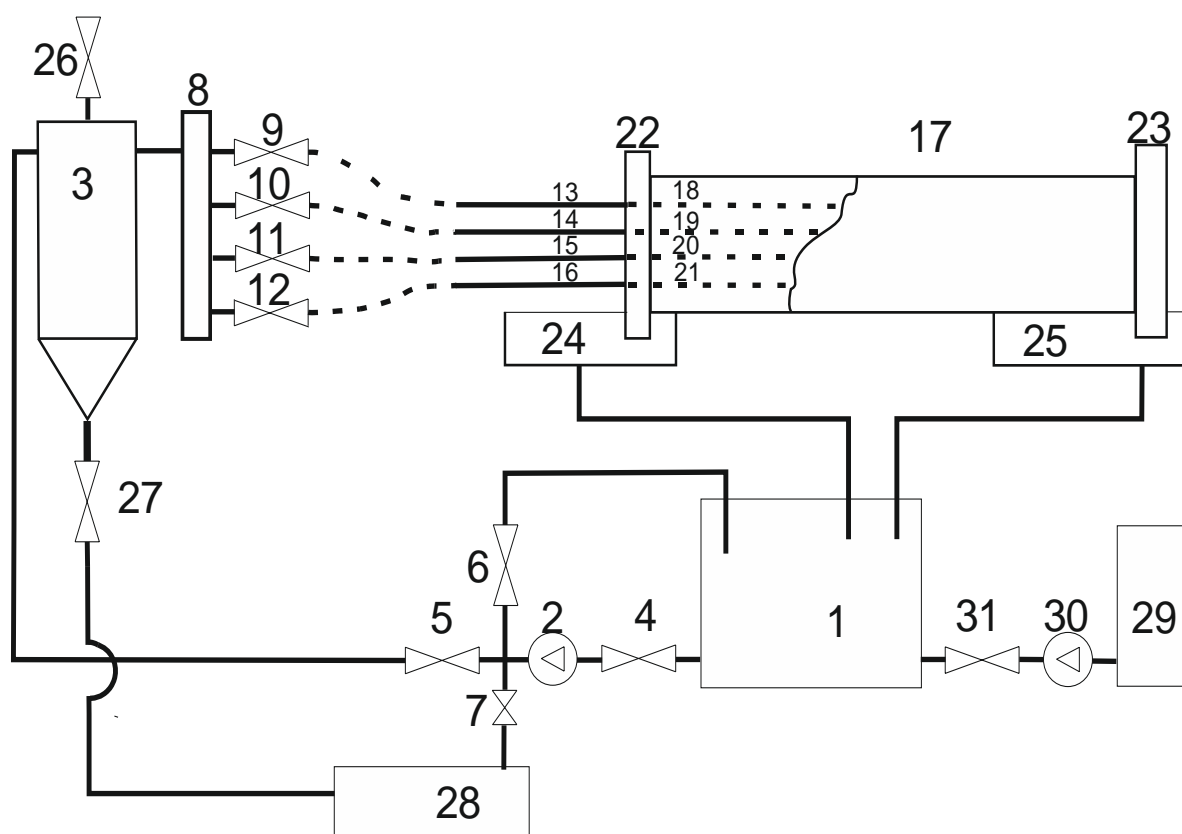
По результатам проведенных исследований состава и особенностей образования отложений, способов их разрушения и удаления, изучения известных схем и устройств для их удаления нами были предложены экспериментальные установки по очистке забитых и не проточных теплообменников и жаротрубных водогрейных котлов, которые в последние двадцать лет стали доминирующими в малых и средних котельных

### **2.7.1 Экспериментальная установка для очистки трубок теплообменников от отложений**

Природная вода, используемая для горячего водоснабжения на Черноморском побережье, как правило, не подвергается водоподготовке и, проходя через латунные трубки в процессе эксплуатации кожухотрубных теплообменников, образует на их внутренних поверхностях карбонатные

отложения высокой плотности (см. п. 2.5.1.), которые делают теплообменники непригодными к дальнейшей эксплуатации вследствие отсутствия протока. Существующие способы и установки не позволяют произвести очистку полностью забитых латунных трубок кожухотрубных теплообменников.

Для очистки кожухотрубных теплообменников была собрана и опробована экспериментальная установка (рисунок 16), которая позволяет удалять отложения любой плотности из сильно загрязненных труб теплообменников, вплоть до полностью забитых [224].



- 17 – кожухотрубный теплообменник; 1, 24, 25, 28 – рабочие емкости;  
 2, 30 – насосы; 3 – фильтр; 8 – коллекторный узел; 4–7, 2–12, 26, 27, 31 – вентили;  
 13–16 – медные трубки диаметром 8 мм; 18–21 – латунные трубки  
 теплообменника; 22, 23 – трубные доски теплообменник

Рисунок 16 – Устройство для очистки трубок теплообменников от отложений

Экспериментальная установка работает следующим образом: медные трубки 13–16 совмещаем с латунными трубками 18–21 теплообменника 17. После открытия вентилей 4–6, 9–12 на коллекторе 8 включаем насос 2 и балансировкой вентилей 4 и 5 устанавливаем равномерный поток рабочего раствора из рабочей емкости 1, который подается через фильтр грубой очистки 3 в медные трубки. Вначале практически весь раствор стекает в емкость 24 по трубной доске 22 и далее в рабочую емкость 1 вследствие сильной загрязненности (не проточности) латунных труб 18–21. По мере растворения отложений медные трубки продвигаем во внутрь латунных труб теплообменника. Ход химической реакции контролируем визуально по наличию активного пенообразования на выходах латунных труб из трубных досок 22, 23. Когда медные трубки будут полностью вдвинуты в латунные трубы теплообменника и раствор будет полностью сливаться в емкость 25 по трубной доске 23, останавливаем насос 2 и определяем степень очистки латунных труб теплообменника либо визуально, либо механически, вдвигая калиброванный стержень во внутрь прочищенных трубок. Далее медные трубки вынимаем из очищенных латунных труб теплообменника и вставляем в следующие. Процесс очистки повторяется до полной очистки всех труб теплообменника (рисунок 17б). В ходе работ непрерывно контролируем рН раствора и в случае необходимости дозируем необходимое количество концентрата из емкости 29 вторым насосом 30 при открытом вентиле 31. Периодически открывая вентиль 26, удаляем образовавшиеся газы из устройства. Твердые нерастворившиеся частицы отложений, циркулирующие в устройстве, задерживаются фильтром 3 и периодически удаляются в отстойник 28 открытием вентиля 27. После окончания очистки, открыв вентили 4–7 и вентиль 27, сливаем отработанный раствор в отстойник 28 для дальнейшей его нейтрализации и утилизации.

Данная экспериментальная установка использовалась для очистки отложений внутренней поверхности труб кожухотрубного теплообменника (рисунок 17). Диаметр кожуха составлял 168 мм, а трубный пучок состоял из 37 латунных труб марки Л68 диаметром 16х1 мм, длиной 4000 мм (ГОСТ 27590).



а)



б)

Рисунок 17 – Теплообменник до (а) и после (б) химической очистки

Данное устройство было также успешно использовано для очистки полностью забитого конвективного пучка парового котла ДКВР-6. Предложенная схема позволила провести очистку без демонтажа теплообменника непосредственно в котельные предприятия. Время очистки теплообменника составило 4 часа. Скорость очистки можно существенно увеличить, используя коллектор с большим количеством вентиляей.

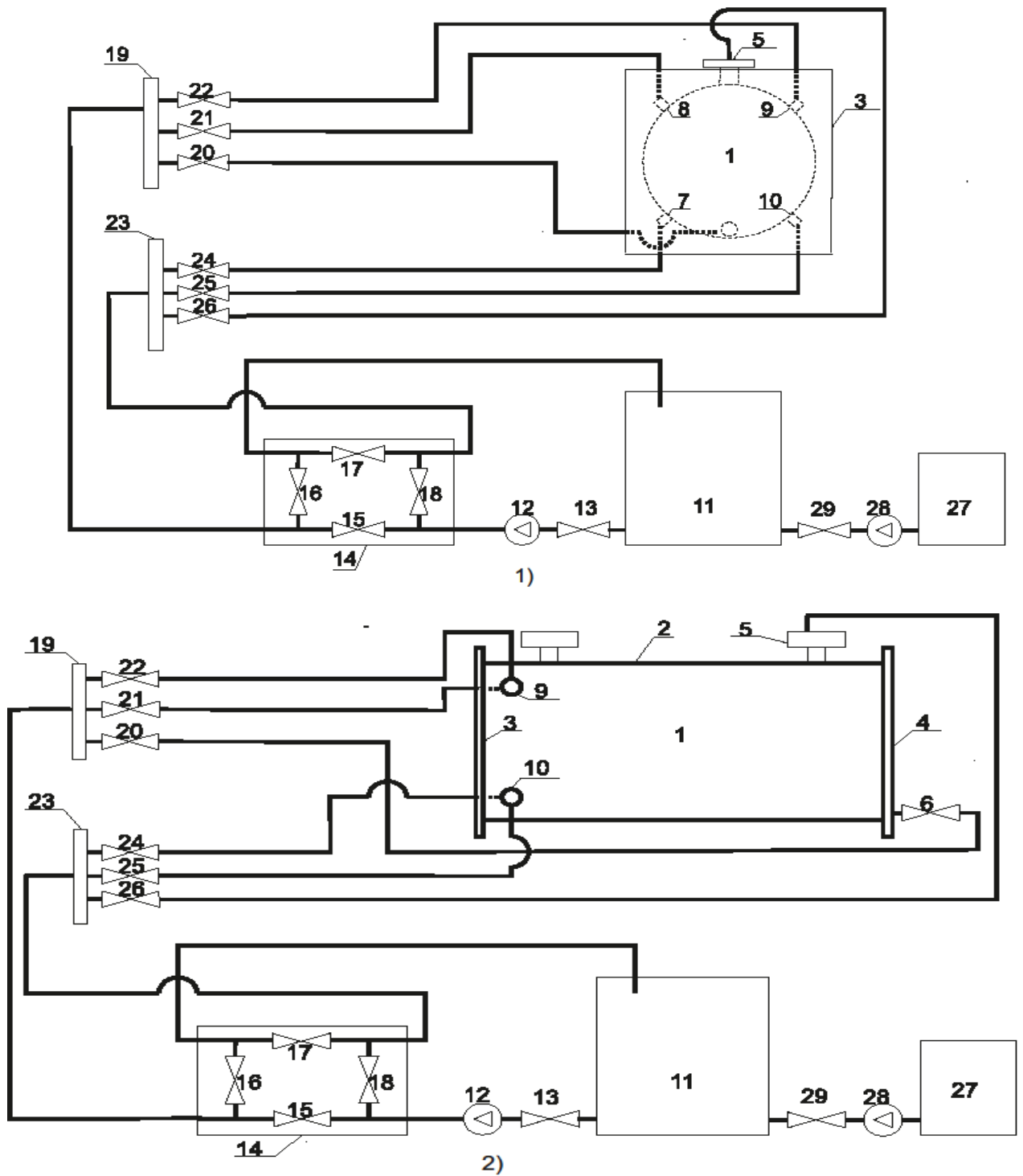
## **2.7.2 Экспериментальная установка для очистки внутренней поверхности водогрейного жаротрубного котла**

Особенности конструкции жаротрубных водогрейных котлов приводят к тому, что при использовании воды невысокого качества происходит неконтролируемое образование отложений на передней, наиболее теплонапряженной стенке котла (до 50–100 мм) и забивание его нижней части, и, как следствие, приводящее к нарушению циркуляции теплоносителя, местному перегреву и разрушению котла.

Повышение эффективности очистки внутренней поверхности водогрейных жаротрубных котлов от отложений и сокращение времени очистки возможно с применением предложенной нами экспериментальной установки [225].

В основу работы экспериментальной установки, приведенной на рисунке 18, заложен следующий принцип ее работы: возможность подачи потока чистящего раствора в любую точку внутренней поверхности жаротрубного котла и управление им. Для этой цели в заданных точках в корпус котла производили врезки штуцеров для подачи чистящего раствора. Работа экспериментальной установки осуществлялась в несколько этапов.

Перед очисткой проводим подготовку котла. В корпус 2 котла 1 врезаем штуцеры 7–10 возле передней стенки 3 так, что нижние штуцеры 7, 10 врезаны относительно вертикальной оси котла 1 под углом  $45^{\circ}$ , а угол между ними равен  $90^{\circ}$ , верхние штуцеры 8, 9 врезаны диаметрально противоположно относительно нижних штуцеров. В качестве штуцеров использовались отрезки стальных труб Ду 25х3,2 длиной 60–80 мм с нарезанной резьбой.



1 – котел; 2 – корпус котла; 3 – передняя стенка котла; 4 – задняя стенка котла;  
 5 – фланец; 6 – дренажный кран; 7–10 – штуцеры; 11, 27 – рабочие ёмкости;  
 12, 28 – насосы; 13, 15–18, 20–22, 24–26, 29 – шаровые краны;  
 14 – реверсивный блок; 19 – первый коллектор; 23 – второй коллектор

Рисунок 18 – Схемы экспериментальной установки для очистки внутренней поверхности водогрейного жаротрубного котла:

1) – вид котла спереди; 2) – вид котла сбоку

Далее к котлу подключаем экспериментальную установку, которая состоит из: рабочих емкостей 11, 27; насосов 12, 28; реверсивного блока 14 с шаровыми кранами 15–18, первого коллектора 19 с шаровыми кранами 20–22, второго коллектора 23 с шаровыми кранами 24–26 и шаровых кранов 13, 29. В качестве шаровых кранов экспериментальной установки использовали шаровые краны KB ПВХ (NIBCO INC, USA). Все соединения внутри установки и с котлом выполнены с помощью армированных резиновых шлангов Б (I) 32 (ГОСТ 18698-79). В емкости 11 готовим рабочий раствор необходимой концентрации и, включив насос 12 при открытых кранах 13, 15, 20, 6, 26, 17, заполняем котел. Рабочий раствор из емкости 11 через шаровой кран 15 реверсивного блока 14, шаровой кран 20 первого коллекторного блока 19, через дренажный кран 6 поступает в котел. Как только раствор начинает поступать через фланец 5 котла, шаровой кран 26 второго коллекторного блока 23, через кран 17 реверсивного блока в рабочую емкость 11, отмечаем полное заполнение устройства рабочим раствором. Далее открываем шаровые краны 21, 22 первого коллекторного блока и шаровые краны 24, 25 второго коллекторного блока. При данной схеме подключения обеспечивается непрерывное, эффективное перемешивание и циркуляция раствора в котле.

В ходе очистки изменяем направление движения раствора в котле на противоположное, открывая шаровые краны 16, 18 и закрывая краны 15, 17 реверсивного блока. При этом раствор начинает циркулировать в котле в обратном направлении.

Для осуществления циркуляции раствора вокруг передней стенки котла постоянно меняем направление подачи раствора, регулируя движение раствора кранами коллекторов и реверсивного блока, тем самым способствуя интенсификации процесса растворения отложений на поверхности передней стенки.

В ходе очистки постоянно контролируем концентрацию рабочего раствора в рабочей емкости 11 и при необходимости добавляем нужное количество

концентрата в рабочую емкость 11 из емкости 27 включением насоса 28, открыв кран 29.

В процессе очистки отложения частично растворяются и частично уносятся потоком раствора в емкость 11, незначительная часть циркулирует, растворяясь в растворе. Значительная часть нерастворившихся частиц оседает на дне корпуса котла. Удаление отложений, осевших на дне котла, осуществляем направленным движением рабочего раствора от штуцеров 7, 10 корпуса котла к дренажному крану, расположенному на задней стенке 4 котла через шаровой кран 20 первого коллекторного блока и шаровой кран 16 реверсивного блока, что позволяет удалять осевшие отложения на дне котла в рабочую емкость 11.

По окончании очистки демонтируем экспериментальную установку. Открыв дренажный кран, сливаем остатки раствора из котла. Заглушаем штуцера 7–10 пробками с внутренней резьбой М25, например, латунными. Закрываем дренажный кран. Котел готов к работе. Время очистки котла составило 8 часов.

С использованием данной экспериментальной установки была очищена внутренняя поверхность водогрейных жаротрубных котлов «Dakon» 0,3 МВт (п. Сукко) и «Есомах» 0,6 МВт (г. Геленджик). Толщина отложений на передней стенке составляла 50–70 мм, в низу котла доходила до 100 мм. Контроль осуществляли методом вырезок (рисунок 19).



а)

б)

Рисунок 19 – Котел «Dakon» 0,3 МВт до (а) и после (б) очистки



## ВЫВОДЫ

1. Изучен макро- и микроэлементный состав отложений в теплоэнергетическом оборудовании в условиях различных схем водоподготовки. Обоснован и реализован комплекс современных методов физико-химического анализа (методы рентгенофазового, рентгеноспектрального анализа, ИСП-АЭС-спектрометрии) для идентификации и проведения анализа отложений различного состава. Методы контроля соответствуют требованиям универсальности определения разных классов соединений, содержащихся в отложениях и анализируемых водах, экспрессны и обладают высокой информативностью.

2. Изучена связь процессов образования, элементного и фазового состава отложений, коррозии конструкционных материалов оборудования с составом природной воды и способами ее обработки. Идентифицированы основные фазы, входящие в состав отложений, представленных смесью карбонатов кальция и магния, силикатов и фосфата, основу которых составляют кальцит, арагонит, магнезит, диопсид, тремолит, волластонит, гидроксиапатит, а также смесью оксидов железа в виде гетита, магнетита, вюстита и гематита.

3. Установлено, что фазовый состав отложений зависит от молярного соотношения элементов, содержащихся в исходной природной воде. При наличии одних и тех же элементов в исходной воде, в зависимости от выбранной схемы подготовки воды и условий эксплуатации оборудования, возможно образование как легко удаляемых отложений (карбонаты кальция и магния), так практически нерастворимых соединений (диопсид и тремолит), а также появление отложений, вызванных различными коррозионными процессами.

4. Изучены отложения, образованные в паровых котлах в условиях различных схем водоподготовки, установлены их фазовый и элементный состав, а также обоснованы условия их растворения и разложения. Проведены экспериментальные исследования динамики растворения труднорастворимых

компонентов отложений – волластонита, диоксида, тремолита, гидроксиапатита кальция, карбонатов кальция и магния подготовленной водой после Na-катионирования с добавлением комплексона трилона Б и реагента HydroChem 160. Рассмотрены способы химической очистки и предложен экологичный способ удаления труднорастворимых термически и химически устойчивых отложений, образованных в паровых котлах (на примере котлов низкого и среднего давления).

5. По результатам проведенных исследований состава отложений и особенностей их образования, анализа способов их разрушения и удаления предложены экспериментальные установки по очистке теплообменников и жаротрубных водогрейных котлов. Предложенные схемы также позволяют провести очистку теплообменника без демонтажа непосредственно в котельные предприятия. Данные устройства успешно использованы для очистки полностью забитых кожухотрубных теплообменников и водогрейных жаротрубных котлов типа «Dakon» и «Ecomax».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кульский, Л.А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев: Наук. думка, 1991. – 568 с.
- 2 Латопышкина, Н.П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей / Н.П. Латопышкина, Р.П. Сазонов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 200 с.
- 3 Кострикин, Ю.М. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления / Ю.М. Кострикин, Н.А. Мещерский, О.В. Коровина: справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 252 с.
- 4 Фрог, Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, В.И. Левченко. – М.: Изд-во ассоциации строительных Вузов, 2007. – 655 с.
- 5 Лифшиц, О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок / О.В. Лифшиц. – М.: Энергия, 1976. – 288 с.
- 6 Стерман, Л.С. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС / Л.С. Стерман, В.Н. Покровский. – М.: Энергия, 1981. – 232 с.
- 7 Кульский, Л.А. Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев: Высшая школа, 1986. – 352 с.
- 8 Хохрякова, Е.А. Водоподготовка: Справочник / Е.А. Хохрякова, Я.Е. Резник; под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
- 9 Акользин, П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования / П.А. Акользин. – М.: Энергоиздат, 1982. – 303 с.
- 10 Зимняков, А.М. Анализ химических отложений теплового оборудования и способы их очистки / А.М. Зимняков, Р.В. Наумов // Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского. – 2010. – Т. 21. – №17. – С.104–108
- 11 Siozos, P. Chemical analysis of industrial scale deposits by combined use of correlation coefficients with emission line detection of laser induced breakdown spectroscopy spectra / P. Siozos [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2013. – V. 87. – P. 86–91.

12 Карницкий, Н.Б. Теплофизические свойства и структура отложений на поверхностях нагрева энергетического оборудования / Н.Б. Карницкий, А.В. Нерезько, В.А. Чиж // Известия ВУЗов и энергетических объединений стран СНГ. Энергетика: международный Научно-технический и производственный журнал. – 2007. – № 1. – С. 55–60.

13 Балабан-Ирменин, Ю.В. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения (обзор) / Ю.В. Балабан-Ирменин [и др.] // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – Т. 30. – № 3 – С. 10–16.

14 Chauhan, K. Chapter 29: Removal/Dissolution of Mineral Scale Deposits / K. Chauhan, P. Sharma, Gh. S. Chauhan. // Mineral Scales and Deposits. – 2015. – P. 701–720.

15 Кострикин, Ю.М. Анализ качества воды, пара и отложений в теплосиловом хозяйстве: методика и расчеты / Кострикин, Ю.М. [и др.]. – СПб.: Энерготех, 2004. – 655 с.

16 Маргулова, Т.Х. Водные режимы тепловых и атомных электростанций / Т.Х. Маргулова, О.И. Мартынова. – М.: Высшая школа, 1987. – 320 с.

17 Таранова, Л.В. Теплообменные аппараты и методы их расчета: учебн. пособие / Л.В. Таранова. – Тюмень: Изд-во ТюмГНГУ, 2009. – 150 с.

18 Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Химия, 1985. – 448 с.

19 Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия. 1989. – С. 448.

20 Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат. 1971. – 201 с.

21 Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник / Ю.К. Егоров-Тисменко; под ред. академика В. С. Урусова. – М.: КДУ, 2005. – 592 с: ил.

- 22 Бетехин, А.Г. Курс минералогии / Бетехин, А.Г. – М.: КДУ, 2007. – 403 с.
- 23 Ушаков, Г.В. Химизм и условия выделения накипи из воды в тепловых сетях / Г.В. Ушаков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2009. – № 3. – С. 109–111.
- 24 Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М.Н. Персиянцев. – М.: Недра, 2000. – 653 с.
- 25 Вихрев, В.Ф. Водоподготовка / В.Ф. Вихрев, М.С. Шкроб. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
- 26 Mwaba, M.G. Experimental investigation of CaSO<sub>4</sub> crystallization on a flat plate / M.G. Mwaba [et al.] // Heat Transfer Eng. – 2006. – V. 27. – № 3. – P. 42–54.
- 27 Васина, Л.Г. Расчет «сульфатного барьера» и уплотнение термодинамических произведений растворимости модификаций CaSO<sub>4</sub> / Л.Г. Васина, И.Л. Колдаева, И.П. Ильина // Труды МЭИ. – 1988. Вып. 166. – С. 77–84.
- 28 Коваленко, В.Ф. Судовые водоопреснительные установки / В.Ф. Коваленко, Г.Я. Лукин. – Л.: Судостроение, 1970. – 301 с.
- 29 Peyghambarzadeh, S.M. Influences of bubble formation on different types of heat exchanger fouling / S.M. Peyghambarzadeh, A. Vatani, M. Jamialahmadi // Applied Thermal Engineering. – 2013. – V. 50. – № 1. – P. 848–856.
- 30 Гусева, О.В. Коррекционная обработка воды при эксплуатации теплообменного оборудования низкого и среднего давления / О.В. Гусева // материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». – Москва, ИРЕА, 2003 г. – С. 29–31.
- 31 Lin, Y.P. Effects of seed material and solution composition on calcite precipitation / Y.P. Lin, P.C. Singer // Geochimica et Cosmochimica Acta – 2005. – V. 69. – № 18. – P. 4495–4504.

32 Sohail, M.A. Concentration control of silica in water chemical regime for natural circulation high pressure drum boiler unit of thermal power station / M.A. Sohail, A.I. Mustafa // *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2007. – № 14. – P. 195–199.

33 Хорошилов, А.В. Формы существования соединений кремния в воде / А.В. Хорошилов // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2004. – Т. 31. – № 4. – С. 25–27.

34 Bahadori, A. Prediction of silica carry-over and solubility in steam of boilers using simple correlation / A. Bahadori, H. B. Vuthaluru // *Applied Thermal Engineering*. – 2010. V. 30. – P. 250–253.

35 Балабан-Ирменин, Ю.В. Влияние pH, содержание хлоридов и сульфатов в сетевой воде на внутреннюю коррозию и повреждаемость труб тепловых сетей / Ю.В. Балабан-Ирменин, С.Е. Бессолицин, А.М. Рубашов // *Теплоэнергетика*. – 1994. – № 7. – С. 31–34.

36 Venzlaff, H. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria / H. Venzlaff [et al.] // *Corrosion Science*. – 2013. – V. 66. – P. 88–96.

37 Балабан-Ирменин, Ю.В. Влияние pH сетевой натрий-катионированной воды на повреждаемость трубопроводов теплосети / Ю.В. Балабан-Ирменин [и др.] // *Теплоэнергетика*. – 1999. – № 2. – С. 51–55.

38 Balaji Ramana. An experimental study of deposition of suspended magnetite in high temperature-high pressure boiler type environments / Balaji Ramana [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – V. 508. – P. 48–56.

39 Dongfang Jiang. Transport of corrosion products in the steam-water cycle of supercritical power plant / Dongfang Jiang [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V. 113. – P. 1164–1169.

40 Рябчиков, Н.М. Комплексное исследование труб змеевика экономайзера котла ДЕ-25-24-250ГМ-0 / Н.М. Рябчиков [и др.] // *Вестник Пермского*

национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 86–98.

41 Жилин, В.Н. Очистка воды и защита систем водо- и теплоснабжения от коррозии, отложений / В.Н. Жилин, Д.Н. Ильин // Энергосбережения и энергоэффективность. – 2009. – Т. 30. – № 6. – С. 23–27.

42 Маргулова, Т.Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике / Т.Х. Маргулова. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 211 с.

43 Соктоев, Б.Р. Минералого-геохимические особенности солевых отложений (накипи) из бытовой теплообменной аппаратуры / Б.Р. Соктоев // Минералогия техногенеза. – 2014. – № 15. – С. 140–146.

44 Неведров, А.В. Проблемы накипеобразования и экологической безопасности предприятий тепловой энергетики / А.В. Неведров, Г.В. Ушаков, Б.Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2003. – Т. 33. – № 2. – С. 83–85.

45 Тапхаева, А.Э. Геохимическая специализация осадков (накипей) водных источников на примере двух регионов Сибири / А.Э. Тапхаева [и др.] // Сибирский экологический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 4. – С. 685–696.

46 Язиков, Е.Г. Индикаторная роль солевых образований в воде при геохимическом мониторинге / Е.Г. Язиков, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 67–69.

47 Soktoev, B.R. Mineralogical and geochemical characteristics of drinking water salt deposits/ B.R. Soktoev, L.P. Rikhvanov, I.A. Matveenko // Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27. – P. 1–6.

48 Монголина, Т.А. Элементный состав солевых отложений питьевых вод Томской области / Т.А. Монголина, Н.В. Барановская, Б.Р. Соктоев // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 204–211.

49 Робертус, Ю.В. Особенности химического состава солевых отложений подземных питьевых вод Республики Алтай / Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов,

Б.Р. Соктоев // Известия Томского Политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 190–195.

50 Соктоев, Б.Р. Солевые образования питьевых вод как индикаторная среда в эколого-геохимических и металлогенических исследованиях / Б.Р. Соктоев [и др.] // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 84. – С. 40–45.

51 Языков, Е.Г. Особенности элементного состава солевых образований питьевых вод юга Томской области / Е.Г. Языков [и др.] // Геология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 4. – С. 375–381.

52 Монголина, Т.А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатора природно-техногенного состояния территории : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Монголина Татьяна Александровна. – Томск, 2011. – 21 с.

53 Барановская, Н.В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: автореф. дис. ... докт. биол. наук: 03.02.08 / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2011. – 46 с.

54 Соктоев, Б.Р. Геохимическая характеристика солевых отложений питьевых вод байкальского региона / Б.Р. Соктоев [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 209–223.

55 Щелоков, Я.М. Экологические возможности энергосбережения / Я.М. Щелоков // Энергосбережение и водоподготовка. – 2009. – № 3. – С. 59–61.

56 Садовникова, Л.К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении / Л.К. Садовникова, Д.С. Орлов, И.Н. Лозановская. – М.: Высш. шк., 2006. – 334 с.

57 Допшак, В.Н. Оптимизация технических решений в теплоэнергетики / В.Н. Допшак, С.Ю. Асташев, А.Г. Бяков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – Т. 103. – № 3. – С. 96–100.



58 Тарасюк, В.М. Эксплуатация котлов / В.М. Тарасюк. – Киев: Основа, 2000. – 127 с.

59 Андреев, А. Г. О предотвращении дополнительных тепловых потерь, вызванных образованием накипи / А.Г. Андреев, П.А. Панфиль // Энергосбережение и водоподготовка. –2003. – № 1. – С. 92–94.

60 Аксенова, О.В. Экология / О.В. Аксенова, С.А. Боголюбов. – М.: Высш.шк., 1999. – 276 с.

61 Hans, M.S. C4 Fouling of Heat Exchanger Surfaces / M.S. Hans // VDI Heat Atlas. Springer Berlin Heidelberg. – 2010, P. 79–104.

62 Герасимчук, Н.В. О качестве исходной воды, используемой в теплоснабжении Томской области / Н.В. Герасимчук, В.И. Мельков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. –2004. – № 1. – С. 115–120.

63 РД 10-165-97. Методические указания по надзору за водно-химическим режимом паровых и водогрейных котлов. // утв. Госгортехнадзор России 08.12.1997; разработчик: Госгортехнадзор России, АОТ НПО ЦКТИ; опубликован: Серия 10. Выпуск 38. – М.: ФГУП НТЦ «Промышленная безопасность». – 2004. – 23с.

64 Гусева, О.В. Коррекционные водно-химические режимы паровых котлов с использованием реагентов марки Аминат / О.В. Гусева, Н.Е. Ковалева // Энергосбережение и водоподготовка. – 2007. – Т. 50. – № 6. – С. 17–19

65 Ying Xu. Effect of the silica-rich, oilfield-produced water with different degrees of softening on characteristics of scales in steam-injection boiler / Ying Xu, Bin Dong, Xiaohu Dai // Desalination. – 2015. – V. 361. – P. 38–45

66 Kinsela, A. S. The impacts of low-cost treatment options upon scale formation potential in remote communities reliant on hard groundwaters. A case study: Northern Territory, Australia / Kinsela, A. S. [et al.] // Science of the Total Environment. – 2012. –V. 416. – P. 22–31.

67 Morel, M.M. Principles and applications of aquatic chemistry / M.M. Morel, J.G. Herring. – New York: John Wiley & Sons, 1993. – 588 с.

68 Михайловский, В.Я. Влияние минерализации на процесс превращения бикарбоната кальция в карбонат в водных растворах/ В.Я. Михайловский, А.М. Иванов, К.А. Червинский // ЖПХ. – 1981. – Т. 44. – № 1. – С. 28–32.

69 Редди, М.М. Кинетическое ингибирование образования карбоната кальция примесями в сточной воде. / М.М. Редди // В кн. Химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1983. – С. 27–48.

70 Кастальский, А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения / А.А. Кастальский, Д.М. Минц. – М.: Высшая школа, 1962. – 560 с.

71 Кекин, П.А. Изучение свойств твердой фазы в процессе кристаллизации карбоната кальция / П.А. Кекин, И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 5 (154). – С. 111–113.

72 Spötl, Ch. Modern aragonite formation at near-freezing conditions in an alpine cave, Carnic Alps, Austria / Ch. Spötl, [et al.] // Chemical Geology. – 2016. – V. 435. – P. 60–70.

73 Трушина, Д.Б. Об управлении размером и структурных особенностях сферических частиц карбоната кальция / Д.Б. Трушина [и др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 4. – С. 625–633.

74 Devos, O. Nucleation-growth process of scale electrodeposition – Influence of the mass transport / O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet // Electrochimica Acta. – 2006. – V. 52. – P. 285–291.

75 Amor, Y.B. Nucleation-growth process of calcium carbonate electrodeposition in artificial water – Influence of the sulfate ions / Y.B. Amor // Journal of Crystal Growth, – 2011. – V. 320. – P. 69–77.

76 Barchiche, Ch. Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature / Ch. Barchiche [et al.] // *Electrochimica Acta* – 2004. – V. 49. – P. 2833–2839.

77 Chong, T. H. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation / T.H. Chong, R. Sheikholeslami // *Chemical Engineering Science*. – 2001. – V. 56. – P. 5391–5400.

78 Barchiche, Ch. Characterisation of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques-3. Deposit of  $\text{CaCO}_3$  in the presence of  $\text{Mg(II)}$  / Ch. Barchiche [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 1645–1654.

79 Chen, T. Assessing the effect of  $\text{Mg}^{2+}$  on  $\text{CaCO}_3$  scale formation–bulk precipitation and surface deposition / T. Chen, A. Neville, M. Yuan // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 275. – P. 1341–1347.

80 Karoui, H. Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Mg(OH)}_2$  formation / H. Karoui // *Desalination*. – 2013. – V. 311. – P. 234–240.

81 Семенова, И.В. Кинетика осаждения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в природной артезианской воде / И.В. Семенова, А.В. Хорошилов, С.В. Симонова // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2005. – № 3. – С. 16–17.

82 Choudens-Sa´nchez, V. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of  $\text{CaCO}_3$  saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism / V. Choudens-Sa´nchez, L.A. Gonza´lez // *Journal of Sedimentary Research*. – 2009. – V. 79. – P. 363–376.

83 Purgstaller, B. Transformation of Mg-bearing amorphous calcium carbonate to Mg-calcite – In situ monitoring / B. Purgstaller, [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 174. – P. 180–195

84 Tlili, M.M. Study of Electrochemical Deposition of  $\text{CaCO}_3$  by In Situ Raman Spectroscopy. II. Influence of the Solution Composition / M.M. Tlili [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – V.150. – № 7. – P. 485–493.

85 Ketrane, R. Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation / R. Ketrane [et al.] // *Desalination*. – 2010. – V. 262. – P. 21–30.

86 Семенова, И.В. Изучение структуры и дисперсии кальций-магниевых осадков методом электронной микроскопии / И.В. Семенова // *Успехи современного естествознания*. – 2015. – № 9. – С. 339–344.

87 Хорошилов А.В. О роли гидроксид-ионов в процессе кристаллизации карбоната кальция / А.В. Хорошилов, И.В. Семенова // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2005. – № 6. – С. 18–19.

88 Семенова, И.В. Влияние технологических параметров на закономерности коррекционной обработки воды / И.В. Семенова, С.В. Симонова, А.В. Хорошилов // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2005. – № 3. – С. 18–23.

89 Семенова, И.В. Термодинамическая модель системы  $\text{Ca}^+ - \text{Mg}^+$  в карбонатных растворах / И.В. Семенова, А.В. Хорошилов, И.В. Росин // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2008. – № 4. – С. 38–40.

90 Балабан-Ирменин, Ю.В. Выбор параметров антикоррозионного водного режима для закрытых систем теплоснабжения / Ю.В. Балабан-Ирменин // *Теплоэнергетика*. – 2001. – № 8. – С. 34–37.

91 Акользин, П. А. Водно-химические режимы и надежность металла энергоблоков мощностью 500 и 800 МВт / П.А. Акользин, Ю.М. Кострикин, Б.Н. Ходырев [и др.]; под общ. ред.: В.Е. Дорощука, В.Б. Рубина. – М.: Энергоиздат, 1981. – 296 с.

92 Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для Вузов. – 4-е изд., испр. / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.

93 Zarrouka, S.J. Silica scaling in geothermal heat exchangers and its impact on pressure drop and performance: Wairakei binary plant, New Zealand / S.J. Zarrouka, B.C. Woodhurst, Ch. Morris // *Geothermics*. – 2014. – V. 51. – P. 445–459.

94 Хорошилов, А.В. Термодинамический расчет процесса диссоциации ортокремневой кислоты в природных водах / А.В. Хорошилов, И.В. Семенова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 1. – С. 91–93.

95 Astel, A. Mineral Water: Types of Mineral Water / A. Astel // Encyclopedia of Food and Health. – 2016. – P. 763–766.

96 Chaussemier, M. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article / M. Chaussemier [et al.] // Desalination. – 2015. – V. 356. – P. 47–55.

97 Hoch, A.R. Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades / A.R. Hoch, M.M. Reddy, G.R. Aiken // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – V. 64. – P. 61–72.

98 Потапов, С.А. О применении цинкового комплекса оэдф в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения / С.А. Потапов, Б.Н. Дрикер, Н.В. Цирульникова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 57–60.

99 Макрушин, В.В. Исследование образования отложений в котлах при различных водно-химических режимах / В.В. Макрушин, В.В. Воспенников // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2014. – № 2. – С. 247–252.

100 Герасимчук, Н.В. Оценка водно-химического режима систем теплоснабжения на примере некоторых городов Западно-Сибирского региона / Н.В. Герасимчук, В.И. Мельков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2006. – № 1. – С. 84–89.

101 Кочева, М.А. Анализ различных методов обработки воды / М.А. Кочева, Т.А. Косатова // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 6. – С. 23–25.

102 Rahmani, Kh. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper–nickel alloys in a power plant cooling water system / Kh. Rahmani, R. Jadidian, S. Haghtalab // Desalination. – 2016. – V 393. – P. 174–185.

103 Videla, H.A. Prevention and control of biocorrosion / H.A. Videla // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2002. – V. 49. – P. 259–270.

104 Venzlaff, H. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria / H. Venzlaff [et al.] // Corrosion Science. – 2013. – V. 66. – P. 88–96.

105 Балабан-Ирменин, Ю.В. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей / Ю.В. Балабан-Ирменин, В.М. Липовских, А.М. Рубашов. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 248 с.

106 Малахов, Г.И. Новая технология подготовки добавочной воды в теплосеть / Г.И. Малахов, И.И. Боровкова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – № 6. – С. 17–19.

107 РД 34.37.506-88 Методические указания по водоподготовке и водно-химическому режиму водогрейного оборудования и тепловых сетей. СО 153 34.37.506-88 // утв. Минэнерго СССР 16.08.1988; разработчик: ВТИ им. Ф.Э. Дзержинского Минэнерго СССР; переиздание 1996 г. с Изменением № 1; источник: [https://znaytovar.ru/gost/2/RD\\_343750688\\_Metodicheskie\\_uka.html](https://znaytovar.ru/gost/2/RD_343750688_Metodicheskie_uka.html) М.: 1996. – 24 с.

108 Потапов, В.В. Улучшение качества очистки природных вод с применением реагентов нового поколения / В.В. Потапов, А.Е. Бровкин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2015. – № 7. – С. 15–21.

109 Филимонов А. Г. Повышение эффективности процессов реагентной предварительной очистки воды в схемах водоподготовки ТЭС: дис. ...канд. техн. наук: 05.14.14 / Филимонов, Артем Геннадьевич. – Казань, 2005. – 152 с.

110 Zenga, Y. Removal of silica from heavy oil wastewater to be reused in a boiler by combining magnesium and zinc compounds with coagulation / Y. Zenga [et al.] // Desalination. – 2007. – V. 216. – P. 147–159.

111 Копылов, А.С. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учеб. пособие для вузов / А.С. Копылов, В.Ф. Очков, Ю.В. Чудова. – М: Изд-во МЭИ, 2009. – 220 с.

112 Lin, Yi-Pin. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates / Yi-Pin Lin, P.C. Singer // *Water Research*. – 2005. – V. 39. – P. 4835–4843.

113 Боронина, Л.В. Обоснование необходимости внедрения мембранных технологий для водоподготовки на теплоэнергетических предприятиях г. Астрахани / Л.В. Боронина, А.Э. Усынина, А.П. Андрианов // *Вестник МГСУ*. – 2012. – № 11. – С. 198–203.

114 Тихонов, И.А. Технология обратноосмотического обессоливания воды для паровых котлов низкого и среднего давления / И.А. Тихонов, А.В. Васильев, Е.В. Скиданов // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2011. – № 1. – С. 38–41.

115 Аскерния, А.А. О результатах эксплуатации установок обратноосмотического обессоливания в схемах водоподготовки ТЭС и котельных / А.А. Аскерния [и др.] // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2005. – № 3. – С. 3–5.

116 Вислогузов, А.Н. Исследование ионообменного равновесия при натрий-катионитовом умягчении минерализованных вод / А.Н. Вислогузов [и др.] // *Вестник СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая»*. – 2003. – Т.7. – №1. – С. 35–40.

117 Солдатов, В.С. Ионообменное равновесие в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова. – Минск: Наука и техника, 1998. – 360 с.

118 Горбань, Я.Ю. Методы удаления из воды солей кальция и магния / Я.Ю. Горбань, Т.Г. Черкасова, А.В. Неведров // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2016. – Т. 114. – № 2. – С. 126–135.

119 Дриккер, Б.Н. Комплексный ингибитор солеотложений, коррозии и биообрастаний на основе органических фосфонатов / Б.Н. Дриккер [и др.] // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2010. – № 1. – С. 4–6.

120 Балабан-Ирменин, Ю.В. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей / Ю.В. Балабан-Ирменин, Н.Г. Фокина, С.Ю. Петрова // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2009. – № 6. – С. 2–4.

121 Tung, A.H. Chapter 3: Mechanisms of Scale Formation and Inhibition Mineral / A. H. Tung // Scales and Deposits. – 2015. – P 47–83.

122 Чаусов, Ф.Ф. Модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из слабо пересыщенных растворов / Ф.Ф. Чаусов // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т.42. – № 2. – С. 189–197.

123 Степин, С.Н. Применение фосфорсодержащих комплексонов и комплексонов в качестве ингибиторов коррозии металлов / С.Н. Степин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 13. – С. 88–98.

124 Gang Li. Inhibition of scale buildup during produced-water reuse: Optimization of inhibitors and application in the field / Gang Li, Shuhai Guo, Jiangwei Zhang, Yu Liu // Desalination, – 2014. – V. 351. – P. 213–219.

125 Чаусов, Ф.Ф. Новый эффективный ингибитор солеотложений и коррозии, устойчивый при хранении и транспортировании / Ф.Ф. Чаусов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2015. – № 6. – С. 37–41.

126 Tsiurlikova, N.V. Creation and study of formulations as inhibitors of metal corrosion and scaling for stabilization water treatment in water utilization systems (a review) / Tsiurlikova, N.V. [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2016. – Т. 5. – № 1. – С. 66–86.

127 Дриккер, Б.Н. Влияние органофосфонатов на стабильность воды при различной степени ее упаривания / Б.Н. Дриккер [и др.] Энергосбережение и водоподготовка. – 2010. – № 5. – С. 2–4.

128 Чаусов, Ф.Ф. Эффективность фосфонатоцинкатных ингибиторов солеотложений и коррозии (сравнительные лабораторные исследования) / Ф.Ф. Чаусов // Экология и промышленность России. – 2008. – № 9. – С. 28–33.

129 Балабан-Ирменин, Ю.В. О необходимости учитывать влияние природной органики при выборе режима применения антинакипинов в энергетике



/ Ю.В. Балабан-Ирменин // Энергосбережение и водоподготовка. – 2010. – №1. – С. 7–11.

130 Балабан-Ирменин, Ю.В. Применение антинакипинов в теплоэнергетических системах низких параметров / Ю.В. Балабан-Ирменин, П.С. Суслов // Экология и промышленность России. – 2014. – № 1. – С. 30–33.

131 Марченко Е.М., Пермяков А.Б. Подготовка воды для котлов и систем теплоснабжения с применением реагента Гидро-Икс Энергосбережение и водоподготовка. –2008. – № 2. – С. 25–26.

132 Фурунжиева, А.В. Изучение влияния органических соединений на коррозию углеродистой стали и латуни в тракте ТЭС с барабанными котлами: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / Фурунжиева Анна Валериевна. – М., 2004. – 113 с.

133 Шарапов, В.И. О нормах содержания растворенного кислорода в подпиточной воде систем теплоснабжения / В.И. Шарапов, Ю.В. Балабан-Ирменин, Д.В. Цюра // Теплоэнергетика. – 2002. – № 1. – С. 69–71.

134 Балабан-Ирменин, Ю.В. Взаимосвязь между воднохимическим режимом, составом и структурой отложений на внутренней поверхности трубопроводов теплосети / Ю.В. Балабан-Ирменин [и др.] Теплоэнергетика. – 1998. – № 7. – С. 43–47.

135 Pereira, Luís M.C. Study of the impact of high temperatures and pressures on the equilibrium densities and interfacial tension of the carbon dioxide / water system / Luís M.C. Pereira [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – V. 93. – P. 404–415.

136 ГОСТ 16860-88 Деаэраторы термические. Типы, основные параметры, приемка, методы контроля. – М.: Стандартинформ, 2007 г. – 7 с.

137 Косатова, Т.А. Водно-химический режим котла. химизм процесса. гидразин-гидрат и аммиак в водоподготовке / Т.А. Косатова // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – № 6. – С. 47.

138 Мартынова, Н.К. Выбор экологичного и экономичного метода обработки воды на объектах малой мощности в энергетике / Н.К. Мартынова // Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина. – 2013. – № 1. С. – 47–50.

139 Неведров, А.В. Защита теплофикационного оборудования от накипи путем обработки воды физическими полями / А.В. Неведров [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2003. – Т. 32. – № 1. – С. 73–76.

140 Ушаков, Г.В. Исследование антинакипной обработки сетевой воды постоянным электрическим полем на пилотной установке / Г.В. Ушаков // Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. – № 1. – С. 32–34.

141 Неведров, А.В. Проблемы экологической безопасности предприятий тепловой энергетики / А.В. Неведров // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2003. – Т. 32. – № 1. – С. 84–87.

142 Xing, X. Research on the electromagnetic anti-fouling technology for heat transfer enhancement / X. Xing // Applied Thermal Engineering, – 2008. – V. 28. – P. 889–894.

143 Prisyazhniuk, V.A. Alternative trends in development of thermal power plants / V. A. Prisyazhniuk // Applied Thermal Engineering. – 2008. – V. 28. – P. 190–194.

144 Кошоридзе, С.И., Левин Ю.К. Механизм снижения накипи при магнитной обработке водного потока / С.И. Кошоридзе, Ю.К. Левин // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. – С. 2433–2439.

145 Тебенихин, Е.Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках / Е.Ф. Тебенихин. – М.: Энергия, 1977. – 312 с.

146 Ушаков, Г.В. Антинакипная обработка сетевой воды электрическим полем в тепловых сетях / Г.В. Ушаков // Теплоэнергетика. – 2008. – № 7. – С. 32–35.

147 Ушаков, Г.В. Антинакипные аппараты для защиты водогрейного оборудования от накипи и вопросы их промышленной безопасности / Г.В. Ушаков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2009. – № 3. – С. 112–116.

148 Diao, Y. Surface design for controlled crystallization: the role of surface chemistry and nanoscale pores in heterogeneous nucleation / Y. Diao [et al.] // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – P. 5324–5334.

149 Bansal, B. Analysis of ‘classical’ deposition rate law for crystallisation fouling / B. Bansal, X. D. Chen, H. Müller-Steinhagen // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2008. – V.47. – № 8. – P. 1201–1210.

150 Volmer, M. *Kinetik der Phasenbildung* / M. Volmer // Steinkopff, Dresden, 1939 (in German) 220 p.

151 Prisyazhniuk V.A. Physico-chemical principles of preventing salts crystallization on heat-exchange surfaces / V.A. Prisyazhniuk // *Applied Thermal Engineering* – 2009. – V. 29. – P. 3182–3188.

152 Amor, M.B. Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation / M.B. Amor [et al.] // *Desalination*. – 2004. – V. 166. – P. 79–84.

153 Шевейко, А.Н. Влияние материала поверхности на отложения в теплообменном оборудовании систем технической воды / Шевейко, А.Н. [и др.] // *Теплоэнергетика*. – 2002. – № 7. – С. 62–66.

154 Azimi, G. Scale-resistant surfaces: Fundamental studies of the effect of surface energy on reducing scale formation / G. Azimi [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. V. 313. – P. 591–599.

155 Бубликов, И.А. Исследование теплофизических свойств полимерных покрытий на основе фторопласта / И.А. Бубликов // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78. – № 6. – С. 1043–1046.

156 Kazi, S.N. Fouling and fouling mitigation on heated metal surfaces / S.N. Kazi, G.G. Duffy, X.D. Chen // *Desalination*. – 2012. – V. 288. – P. 126–134.

157 Бубликов, И.А. Структурные особенности и теплофизические свойства внутритрубных отложений на теплообменных поверхностях в системах технической воды / И.А. Бубликов // Теплоэнергетика. – 1998. – № 2. – С. 30–34.

158 Нерезько, А.В. Теплофизические свойства и структура отложений на поверхностях нагрева энергетического оборудования / А.В. Нерезько, Н.Б. Карницкий, В.А. Чиж // Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. Энергетика. – 2007. – № 1. – С. 55–60.

159 Холще, В.В. О температуре стенки экранной трубы барабанного котла / В.В. Холще // Теплоэнергетика. – 1998. – № 10. – С. 44–46.

160 Мартынова, О.И. Влияние гидродинамики потока и тепловых параметров на отложение взвешенных в водном теплоносителе примесей на необогреваемой стенке канала / О.И. Мартынова, И.Я. Дубровский, И.В. Куртова // М.: МЭИ. – 1974. – Вып. 200. – С. 116–125.

161 Бубликов, И.А. Научные принципы диагностирования и разработка методов снижения интенсивности образования отложений в теплообменном оборудовании тепловых и атомных электростанций: дис. ...докт. техн. наук: 05.14.14 / Бубликов Игорь Альбертович. – Новочеркасск, 2004. – 360 с.

162 Машталяр Д. В. Формирование композиционных антинакипных слоев на теплопередающих элементах судовых энергетических установок: дис... канд. техн. наук 05.08.05 / Машталяр Дмитрий Валерьевич – Владивосток, 2007. – 148 с.

163 Пат. РФ № 2300068, МПК F28G 1/02 (2006.01) Устройство для очистки внутренних стенок труб теплообменников кожухотрубного типа от отложений / А.А. Рыбин [и др.]; заявитель и патентообладатель Ассоциация энергетиков Западного Урала (АЭЗУ). – № 2006100991/06; заявл. 10.01.2006; опубл. 27.05.2007. – 5 с.

164 Пат. РФ № 2369452 МПК B08B 9/045, B08B 9/047 (2006.01) Устройство для очистки внутренней поверхности труб / Г.Я. Ахмедов; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего

профессионального образования «Дагестанский государственный технический университет». – №2008117640/12; заявл. 04.05.2008; опубл. 10.10.2009. – 6 с.

165 Пат. РФ 2526140 МПК F28G 1/00 (2006.01) Устройство для удаления накипи из ячеистых элементов теплообменника типа воздух-вода / Мервиль Ж. (FR) [и др.]; заявитель и патентообладатель АРТС. (FR). – № 2012118680/06; заявл. 07.10.2010; опубл. 20.08.2014. –12 с.

166 Ибрагимов, А.П. Очистка трубопроводов от пристеночных отложений с помощью кавитационной камеры / А.П. Ибрагимов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2015. – № 3. – С. 37–43.

167 Пат. РФ № 22049302, МПК F28G 5/00 Способ очистки трубок теплообменника от накипи и устройство для его осуществления / В.И. Курец [и др.]; заявитель и патентообладатель Научно-производственный институт высоких напряжений при Томском политехническом университете. – № 5048570-12; заявл. 07.04.1992; опубл. 27.11.1995.

168 Пат. РФ № 2504724, МПК F28G 7/00 (2006.01) Устройство для импульсной очистки поверхности нагрева жаротрубных и газотрубных котлов / А.П. Погребняк, В.Л. Кокорев; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-производственное объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова». – №2012122001/06; заявл. 28.05.2012; опубл. 20.01.2014 Бюл. № 2. – 6 с.

169 Пат. РФ № 2287381, МПК F28 G 7 00, B08B 3/12 Способ ультразвуковой очистки теплоагрегатов от отложений и устройство для его осуществления / В.А. Афанасьев, А.Ф. Работаев; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Эйм-Дифераль». – № 2004129037/12; заявл. 04.10.2004; опубл. 20.11.2006 Бюл. № 32. – 8 с.

170 Абрамов, В.А. Накипеобразование в судовых теплообменниках, методы их очистки и растворимость  $\text{CaCO}_3$  в растворах сульфаминовой кислоты при

повышенных давлениях CO<sub>2</sub> / В.А. Абрамов // Судовые энергетические установки. – 2013. – № 31. – С. 5–24.

171 Пат. №2404397, МПК F28G 9/00 B08B 3/08 (2006.01) Устройство для очистки теплообменного оборудования от отложений и накипи (варианты) / О.А. Колотыгин, Е.В. Лифанов; заявитель и патентообладатель Колотыгин О.А., Лифанов Е.В. – № 2009128536/12; заявл. 23.04.2009; опубл. 20.11.2010 Бюл.32. – 16 с.

172 Пат. РФ №2265671 МПК C13G 1/00 F28G 9/00 (2000.01) Способ очистки от накипи поверхности нагрева выпарных аппаратов / В.М. Фурсов [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Агропромышленная компания “Союзагропром”». – № 2003108222/13; заявл. 24.03.2003; Опубл. 10.12.2005. – 6 с.

173 Пат. РФ №2482223 МПК C23G 1/06 C23G 14/06 (2000.01) Средство для удаления ржавчины, накипи других минеральных отложений на основе глиоксаля и его производных / В.С. Мальков [и др.]; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет», Общество с ограниченной ответственностью «Новохим». – № 2011144982/02; заявл. 19.08.2011; опубл. 20.05.2013 Бюл. №14. – 6 с.

174 Пат. РФ 20369819 МПК F28G 9/00 (2006.01) Способ очистки теплообменных аппаратов от накипи / Е.В. Ярилов, В.Ю. Двинянин, И.В. Канунников; заявитель и патентообладатель Ярилов Евгений Витальевич. – № 2008119738/06; заявл. 19.05.2008; опубл. 10.10.2009.

175 Пат. РФ №2160307 МПК C11D 7/32 C11D 7/08 C11D 7/10 (2000/01) Химическое средство для очистки поверхности от минеральных отложений различного происхождения / С.Г. Ильясов, А.А. Лобанова, Б.В. Маневич; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Алтехнохим». – № 99110649/04; заявл. 11.05.1999; опубл. 11.05.2000 Бюл. № 34. – 10 с.

176 Пат. № 2112754 МПК G02F 5/10 (1995.01) Способ растворения смешанной накипи / Чернухо В.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель

Открытое акционерное общество «Сильвинит». – № 94 94041939; заявл. 22.11.1994; конвекционный приоритет 22.11.1994. – 4 с.

177 Пат. РФ № 2497941 МПК C11D 7/32 C09K 8/52 C09K 8/528 (2006.01) Композиция на основе нитрата карбамида и способ получения композиции на основе нитрата карбамида / В.В. Бовт, А.И. Миков; заявитель и патентообладатель Бовт Владимир Владимирович. – № 201204930/04; заявл. 13.02.2012; опубл. 10.11.2013 Бюл. 31. – 8 с.

178 Пат. РФ №2299275 МПК F23G 1/02 (2006.01) Способ получения состава для очистки поверхностей от отложения солей, оксидов и гидроксидов металлов (варианты) / П.Н. Кудинов; заявитель и патентообладатель Кудинов Петр Никифорович. – № 2005122194/02; заявл. 13.07.2005; опубл. 20.05.2007 Бюл. № 14. – 7 с.

179 Пат. РФ № 2172301 МПК C02F 5/08 F28G 9/00 (2000.01) Промысловый состав для удаления накипи / А.Г. Аптекман [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «Лаборатория Триботехнологии» – № 2000110279/12; заявл. 25.04.2000; опубл. 20.08.2001 Бюл. 23. – 9 с.

180 Пат. РФ № 2206034 МПК F28G 9/00 B08B 3/08 C23F 14/2 C23G 1/06 (2006.01) Состав для химической очистки поверхностей изделий от накипно-коррозионных отложений / А.Е. Кузмак, А.В. Кожеуров, И.Д. Александрова; заявитель и патентообладатель А.Е. Кузмак, А.В. Кожеуров, И.Д. Александрова. – № 2002123283/12; заявл. 30.08.2002; опубл. 10.06.2003 Бюл. № 16. – 6 с.

181 Пат. РФ № 2349856 МПК F28G 9/00 B08B 3/08 (2006.01) Способ химической очистки трубопроводов от отложений и накипи / Г.С. Зародин [и др.]; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет». – № 20077140196/12; заявл. 30.10.2007; опубл. 20.03.2009 Бюл. № 8. – 3 с.

182 Горичев, И.Г. Сравнительная оценка эффективности действия водных растворов ЭДТА И ОЭДФ при растворении магнетита / И.Г. Горичев [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2009. –Т. 54. № 5. – С. 869–880.

183 Пат. РФ 2177458 МПК C02F 5/14 C23F 14/02 Состав для удаления высокотемпературных минеральных соеотложений с теплоэнергетического оборудования / Дрикер Б.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное Общество «Челябоблкоммунэнерго». – № 2000111912/12; заявл. 12.05.2000; опубл. 27.12.2001. – 9 с.

184 Пат. № 2150645 МПК F28G 9/00 (2000.01) Способ очистки паровых котлов / Янковский Н.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Горловское открытое акционерное общество «Концерн Стирол». – № 99109772/06; заявл. 05.05.1999; опубл. 10.06.200 Бюл. № 16. – 3 с.

185 Пат. РФ № 2359196 МПК F28G 9/00 C23G 1/14 C23F 1/18 (2006.01) Способ очистки оборудования от отложений с высоким содержанием меди / Линников О.Д. [и др.]; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество Научно-производственное предприятие «Машпром» (ЗАО НПП «Машпром») (RU), Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ Ур О РАН) (RU). – № 2007134131/02; заявл. 12.09.2007; опубл. 20.06.2009 Бюл. № 17.

186 Пат. РФ №2270967 МПК F28G 9/00 (2006.01) Способ очистки теплообменника от накипи / И.Г. Фильцов [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО предприятие по обеспечению работоспособности технологического оборудования «Ресурс». – № 2003131131/12; заявл. 22.10.2003; опубл. 27.02.2006. – 8 с.

187 Пат. РФ № 2528776 МПК F28G 9/00 (2006.01) Способ очистки теплообменного оборудования / Ахмедов Г.Я.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дагестанский государственный технический университет». – № 2013109835/06; заявл. 05.03.2013; опубл. 20.09.2014 Бюл. 26. – 6 с.



188 Пат. РФ 2525036 МПК F28G 9/00 (2006.01) Способ очистки и пассивации внутренней поверхности котельных труб с последовательным воздействием химического реагента и водокислородной смеси / Н.Н. Манькина, Л.С. Журавлев, А.А. Гольдин; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт», Фонд поддержки научной, научно-технической и инновационной деятельности «Энергия без границ». – № 2013114752/06; заявл. 03.04.2013; опубл. 10.08.2014 Бюл. 22. – 6 с.

189 Алиев, З.М. Исследование электрохимически синтезированного анолита для очистки внутренних трубопроводов от накипи / Алиев З.М. [и др.] Вестник Дагестанского государственного университета. – 2014. – Вып. 6. – С. 148–150.

190 Пат. № 2213922 МПК F28G 9/00 (2006.01) Способ очистки теплотехнического оборудования от накипи / В.Н. Богомолов, В.П. Звенигородский; заявитель и патентообладатель Богомолов Виктор Николаевич (RU), Звенигородский Виктор Петрович (UA). – № 2002126241/12; заявл. 02.10.2002; опубл. 10.10.2003. – 4 с.

191 Галикеев А.Р. Удаление накипных и шламовых отложений из котельного оборудования химическим путем / А.Р. Галикеев, Ф.М. Аминев // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – №1. – С. 21–24.

192 Шувалов, А.М. Режимы химической очистки котлов от накипи / А.М. Шувалов // Вестник ЕГТУ. – 2004. – Т. 10. – № 3. – С. 705–711.

193 Шагиев, Н.Г. Термодинамический анализ процессов в водных контурах электростанций при химических очистках с использованием композиций на основе комплексонов / Шагиев Н.Г. [и др.] // Проблемы энергетики. – 2003. – № 11–12. – С. 82–88.

194 Артамонова, И.В. Экологические особенности удаления карбонатных отложений с поверхности теплотехнического оборудования / И.В. Артамонова, И.Г. Горичев // Известия МГТУ «МАМИ». – 2009. – Т. 8. – № 2. – С. 220–227.

195 ООО «РАБИКА-Энергосбережение. Способ сокращения расхода соли на регенерацию Na-катионитных фильтров / ООО «РАБИКА-Энергосбережение // Энергосбережение и водоподготовка. – 2005. – № 3. – С. 12.

196 Долгополов, П.И. Обработка и утилизация сточных вод водоподготовительных установок / П.И. Долгополов [и др.] Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – № 2. С. 33–39.

197 Малахов, Г.И. Схемы подготовки воды для котлов высокого и среднего давлений с утилизацией минерализованных стоков / Г.И. Малахов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2007. – № 6. – С. 2–5.

198 Малахов, И.А. Утилизация кислотно-щелочных сточных вод установок химобессоливания на ТЭС / Малахов И.А. [и др.] // Теплоэнергетика. – 2000. – № 7. – С. 15–19.

199 Архипов, О.П., Совершенствование технологии химических промывок парогенераторов АЭС с ВВЭР / О.П. Архипов [и др.] // Теплоэнергетика. – 2001. – № 8. – С. 13–19.

200 Чичирова Н.Д., Бинарные отмывочные композиции для удаления железистоокисных отложений с поверхностей теплоэнергетического оборудования / Н.Д. Чичирова [и др.] // Труды Академэнерго. – 2014. – № 2. – С. 60–67.

201 Тырникова, Ю.В. Механизм формирования и возможность управления аварийными сбросами ТЭС в водотоки малых рек / Ю.В. Тырникова // Новая наука: Стратегии и векторы развития. – 2016. – Т. 70. – № 3-2. – С. 143–145.

202 Пат. РФ № 2525033 МПК F28G9/00 Способ эксплуатационной очистки и пассивации внутренней поверхности котельных труб энергетического барабанного котла и способ эксплуатационной очистки и пассивации котельных труб энергетического котла-утилизатора парогазовой установки / А.В. Кирилина [и др.]; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт» (RU), Фонд поддержки научной, научно-

технический и инновационной деятельности «Энергия без границ» (RU). – № 2013123462/06; заявл. 05.03.2013; опубл. 10.08.2014 г. – 7 с.

203 Пат. РФ № 2205157 МПК C02F5/14 Состав для ингибирования солеотложения и коррозии, и способ его получения / А.П. Ковальчук; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Экоэнерго». – заявл. 23.07.2001; опубл. 27.05.2003.

204 Васильева Л.В., Васильев А.М. Применение рентгенофлуоресцентного метода для анализа отложений, образованных в системах горячего водоснабжения // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 4. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – С. 353.

205 ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (с Изменениями) // утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 25.06.1998; разработчик: Центр Исследования и Контроля Воды. – 2008. – 27 с.

206 РД 52.24.495-2005 Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом // утв. Росгидромет 15.06.2005; разработчик: ГУ «Гидрохимический институт»; введен 01.07.2005. – 18 с.

207 ПНД Ф 14.1;2;3;4.121-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциметрическим методом // утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 21.03.1997; разработчик: ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Ростехнадзора (ФГУ «ФЦАО») (ранее ГУАК Минприроды РФ). – 2004. – 14 с.

208 ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости. – М.: Стандартинформ, 2013. – 21 с.

209 ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2010. – 8 с.

210 ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 Количественный химический анализ вод. Методика измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом // утв. ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» 20.06.2012; разработчик: Аналитический центр ЗАО «РОСА». – 2012. – 15 с.

211 ПНД Ф 14.1:2.108-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод титрованием солью свинца в присутствии дитизона // утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 21.03.1997; разработчик: ООО НПП «АКВАТЕСТ». – 2004. – 18 с.

212 ПНДФ 14.2.99-97 Методика выполнения измерений содержаний гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом // утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 21.03.1997; разработчик: ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону). – 2004. – 20 с.

213 РД 52.24.493-2006 Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом.

214 ГОСТ 31940-2012 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2013. – 20 с.

215 ПНД Ф 14.1:2:4.112-97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с молибдатом аммония // утв. ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» 23.03.2011; разработчик: ФБУ «ФЦАО». – 2011. – 18 с.

216 ПНД Ф 14.1:2:4.114-97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом // утв. ФБУ

Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия 23.03.2011;  
разработчик: ФБУ ФЦАО. – 2011. – 14 с.

217 Васильева Л.В., Васильев А.М. Рентгенографические исследования отложений внутренних поверхностей теплотехнического оборудования Краснодарского края // Матер. II Всерос. конф. по аналитической спектроскопии с междун. участием. – Краснодар. – 2015. – С. 140

218 Темердашев, З.А. Влияние природной воды на формирование фазового состава отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения Краснодарского края / З.А. Темердашев, А.М. Васильев, Л.В. Васильева // Экологическая химия. – 2017. – Т. 26. – № 1. – С. 53–58.

219 Васильев А.М., Васильева Л.В. Физико-химия формирования отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения Краснодарского края // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16. – Волгоград. – 2016. – С. 156–157.

220 Темердашев, З.А. Влияние качества воды на формирование состава отложений в водогрейных системах закрытого типа / З.А. Темердашев, А.М. Васильев, Л.В. Васильева // Экология и промышленность России. – 2016. – № 11. – С. 54–58.

221 Темердашев, З.А. Влияние качества воды на фазовый и химический состав отложений в паровых котлах / З.А. Темердашев, А.М. Васильев, Л.В. Васильева // Экология и промышленность России. – 2017. – № 4. – С. 48–53.

222 Темердашев З.А. Реализация экологически обоснованного способа удаления труднорастворимых отложений в паровых котлах / З.А. Темердашев, А.М. Васильев, Л.В. Васильева // Экология и промышленность России. – 2017. – Т. 21. – № 8. – С. 33–37.

223 Васильева Л.В., Васильев А.М., Темердашев З.А. Влияние состава природной воды на формирование отложений в паровом котле и способы их удаления // В сборнике трудов научно-практической конференции

«Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017». – Севастополь. – 2017. С. 238–241

224 Пат. № 169323 Российская Федерация, МПК F28G 9/00 (2006.01). Устройство для очистки трубок теплообменников от отложений / Васильев А.М., Темердашев З.А., Васильева Л.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет». – № 2016117018/06; заявл. 28.04.2016; опубл. 15.03.2017. – 9 с.

225 Пат. № 167097, МПК F28G 9/00 (2006.01) Устройство для очистки внутренней поверхности водогрейного жаротрубного котла / Васильев А.М., Темердашев З.А., Васильева Л.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет». – № 2016117019/06; заявл. 28.04.2016; опубл. 20.12.2016. – 8 с.



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

350061 г. Краснодар, ул. Благоева, 5/1  
Телефон/факс (861)266-60-32.  
тел 266-70-04

**ООО «Фирма ТЭОС-ВОИ»**  
ИНН/КПП-2308065702/231201001  
ОКПО 04975218, ОКОНХ 61134  
р/с 40702810600000002821  
в фил «Южный» ПАО «БАНК УРАЛСИБ»  
г. Краснодар  
к/с 30101810400000000700,  
БИК 040349700

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ » 2017 г.

## АКТ

Об опробовании результатов, отраженных  
в кандидатской диссертации  
Васильевой Лады Виленовны

Комиссия ООО «Фирма ТЭОС-ВОИ» г. Краснодар в составе:  
председатель комиссии  
- директор Пономаренко А.Б.  
члены комиссии  
- главный инженер Милушкин С.П.  
- прораб Жуковский Ю.П.

составила настоящий акт о том, что результаты исследований Васильевой Л.В. отраженные в кандидатской диссертации в виде установок:

1 «Устройство для очистки трубок теплообменников от отложений»  
- апробировано при очистке кожухотрубных теплообменников пяти индивидуальных тепловых пунктов ФГБОУ ВДЦ «Смена» пос. Сукко (в том числе с непроходными трубками);

2 «Устройство для очистки внутренней поверхности водогрейного жаротрубного котла»  
- применено для очистки от отложений внутренних поверхностей шести водогрейных жаротрубных котлов производительностью 0,3 МВт каждый, установленных в двух котельных ФГБОУ ВДЦ «Смена» пос. Сукко.

были применены при производстве работ по химической очистке теплообменного и теплогенерирующего оборудования ФГБОУ ВДЦ «Смена» пос. Сукко. На основании полученных результатов считаем целесообразным использование перечисленных устройств в дальнейшем для очистки отложений кожухотрубных теплообменников (в том числе с непроходными трубками) и при очистке внутренних поверхностей водогрейных жаротрубных котлов.

председатель комиссии  
члены комиссии

директор \_\_\_\_\_ Пономаренко А.Б.

главный инженер \_\_\_\_\_ Милушкин С.П.  
прораб \_\_\_\_\_ Жуковский Ю.П.

М.П.



**Общество с ограниченной ПРИЛОЖЕНИЕ Б  
Ответственностью УК «Высота»**

г. Краснодар, ул Старокубанская, д. 2  
Подразделение: г. Геленджик, ул. Кирова, д. 66

Тел. 8(929) 851-80-34  
ИНН17КПП 2304062108/230445001  
[visota-ooo@narod.ru](mailto:visota-ooo@narod.ru)

20.07.2017 № 157-1  
На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Утверждаю:

Директор ООО УК «Высота»

 А.И. Новиков



**АКТ**

Об использовании результатов, отраженных  
в кандидатской диссертации  
Васильевой Лады Виленовны

Комиссия в составе:  
Главный инженер: А.И. Новиков  
Мастер: И.Н. Гарстуков

Составила настоящий акт о том, что результаты исследований Васильевой Л.В. отраженной в кандидатской диссертации в виде установки, а именно:  
– «Устройство для очистки трубок теплообменников от отложений» апробировано при очистке теплообменников типа ПВ1 320Х4-Г-16-2 (в том числе полностью забитых);

На основании полученных результатов считаем целесообразно использование устройства в дальнейшем для очистки от отложений кожухотрубных теплообменников (в том числе полностью забитых).

Члены комиссии:



А.И. Новиков

И.Н. Гарстуков