

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар

2017

Работа выполнена на кафедре аналитической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Темердашев Зауаль Ахлоович,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Рамазанов Арсен Шамсудинович,
ФГБОУ ВО «ДГУ», зав. кафедрой

кандидат химических наук,
Петров Николай Николаевич,
ООО «Интеллектуальные композиционные решения»,
ведущий специалист

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова** Российской академии наук

Защита диссертации состоится 07 декабря 2017 г. в 15 часов 45 минут на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева Наталья Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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. В результате всех этих процессов увеличиваются выбросы вредных веществ в атмосферу и 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 и 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.

Работа выполнена в рамках проектов Госзадания Минобрнауки РФ (№ 4.873.2014/К от 18.07.2014 г. и № 4.2612.2017/ПЧ) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Цель данной диссертационной работы – 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.

Научная новизна.

Установлена взаимосвязь между элементным и фазовым составом отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения, на внутренних поверхностях водогрейных жаротрубных и паровых котлов с качественными характеристиками природной воды и способами ее обработки (на примере предприятий Краснодарского края).

Выявлены особенности накопления макро- и микроэлементов в отложениях образованных в теплообменниках систем горячего водоснабжения Черноморского побережья и предгорья Краснодарского края (Лабинского и Мостовского районов), на основании которых составлена карта районирования однотипных отложений.

Методами рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа изучен процесс карбонизации высокоплотных силикатных труднорастворимых либо нерастворимых в минеральных кислотах отложений, образующихся в паровых котлах средней и малой мощности.

Практическая значимость.

Предложены экспериментальные установки для удаления отложений любой плотности из труб кожухотрубных теплообменников и с внутренних поверхностей водогрейных жаротрубных котлов.

Обоснован наиболее экологичный способ эффективной очистки солевых отложений для паровых котлов низкой и средней производительности (до 15 атм). По результатам проведенных исследований получены патенты РФ на полезные модели № 169323 «Устройство для очистки трубок теплообменников от отложений» и № 167097 «Устройство для очистки внутренней поверхности водогрейного жаротрубного котла».

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований по формированию элементного состава, структуры и формы отложений, образованных в теплоэнергетическом оборудовании (на примере некоторых предприятий Краснодарского края).

2. Результаты исследований влияния природной и подготовленной воды на фазовый и химический состав отложений.

3. Результаты исследований процессов разложения и удаления труднорастворимых высокотемпературных отложений.

4. Данные по реализации экологически обоснованного способа удаления труднорастворимых отложений.

5. Экспериментальные установки для удаления отложений, образованных в теплообменниках и на внутренних поверхностях жаротрубных водогрейных котлов.

Апробация работы. Материалы диссертационного исследования докладывались на II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2015), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016), V Международной конференции-школы по химической технологии ХТ'16 (г. Волгоград, 2016), Конференции ЭПЭБ-2017 «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» (г. Севастополь, 2017).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 10-ти публикациях, включая 4 статьи в ведущих рецензируемых изданиях, определенных ВАК, 4 тезиса докладов, получены 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 19 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, 7 разделов экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы из 225 наименований.

Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, выполнении экспериментальных работ, интерпретации полученных данных, подготовке публикаций, докладов и выступлений на конференциях, практической апробации результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором изложены существующие представления о процессах образования отложений в теплоэнергетическом оборудовании. Приведен аналитический обзор в области экологических и физико-химических аспектов формирования отложений и методов их исследования. Особое внимание уделено различным факторам, влияющим на процесс образования отложений: составу природной и подготовленной воды, конструкционным материалам, тепловым и гидравлическим параметрам теплотехнических систем. Обсуждаются известные способы удаления отложений с поверхностей теплообмена. Отмечаются экологические проблемы, связанные с процессом подготовки воды и удалением отложений, образованных в теплоэнергетическом оборудовании. Обоснован выбор методов анализа для

получения данных о содержании основных компонентов и их детальной идентификации в изучаемых объектах. Сформулированы основные проблемы, которые имеются в данной области исследования.

В экспериментальной части указаны объекты исследования, реактивы и материалы, методы и методики проведения анализа, а также полученные результаты.

Объектами исследования были отложения, образовавшиеся на внутренних поверхностях теплообменников, водогрейных жаротрубных и паровых котлов ряда предприятий Краснодарского края.

Установление элементного состава отложений проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'x 4200C («Термо», США) и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS («Shimadzu», Япония). Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения UniQuant компании Thermo Scientific и программного обеспечения DXP-700E, версия 1.0 компании Shimadzu для нестандартного анализа методом фундаментальных параметров. Контроль правильности измерений концентраций определяемых элементов осуществлялся с использованием государственных стандартных образцов.

Структуры и фазовый состав отложений устанавливали рентгенофазовым методом на приборе XRD-7000 («Shimadzu», Япония). 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.

Элементный состав испытуемых образцов устанавливали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICAP-6500 («Термо», США) и стандартными методиками, допущенными к применению для анализа природных, поверхностных, подземных и сточных вод.

Использованные в экспериментальных исследованиях реактивы имели квалификацию «ос.ч.» «х.ч.» или «ч.д.а.», применялись стандартные образцы состава серии ГСО и многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68A-A; ICP-MS-68A-B и ICP-MS-68A-C.

Формирование элементного и фазового состава отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения и водогрейных системах закрытого типа

Исследования элементного состава отложений, образованных за 6–12 месяцев на внутренних поверхностях теплообменников при температуре 45–70°C, давлении 0,5 МПа, среднем объеме воды, прошедшей через теплообменники 3500 м³, обеспечили возможность получения информации о содержании более 35 химических элементов, отражающих специфику природных вод. Как видно из табл.1, средние содержания макроэлементов в отложениях можно разделить на три зоны: две по Черноморскому побережью и зона предгорья (Лабинский и Мостовской районы).

Таблица 1 – Содержание макроэлементов в отложениях в теплообменниках горячего водоснабжения

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 р-н	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 р-н	1,9÷2,1	0,95÷1,03	0,98÷1,06	62÷64
Мостовской р-н	1,32÷1,36	0,39÷0,43	1,5÷2,5	58÷60

Содержание кальция в отложениях в географической 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 (рис. 1). Увеличение содержания железа до 5% в отложениях п. Сукко связано с коррозионными процессами теплотехнической системы.

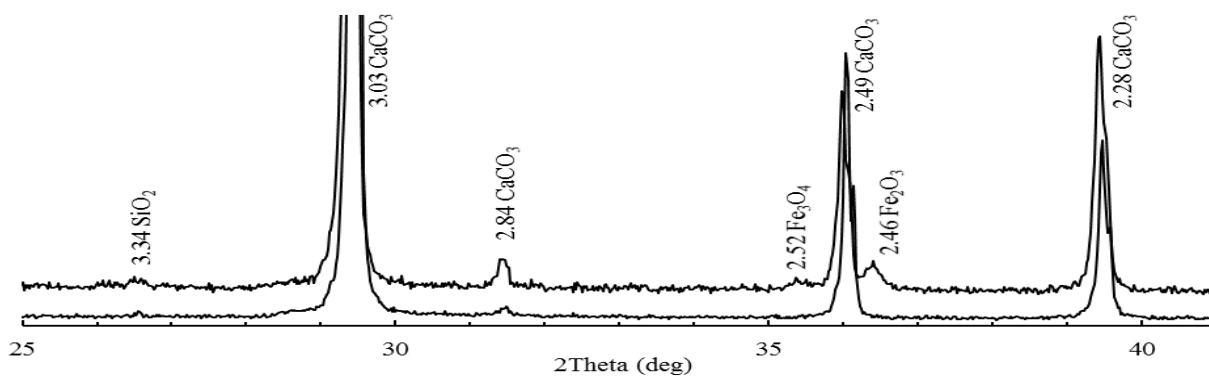


Рисунок 1 – Дифрактограммы отложений в теплообменниках горячего водоснабжения с территорий от п. Сукко до п. Лазаревское

Отложения в теплообменниках предприятий от г. Темрюка до г. Анапы состоят из 20–30% арагонита, 60–70% представлены смесью разных структур кальцита, а также 3–7% оксида кремния (рис. 2).

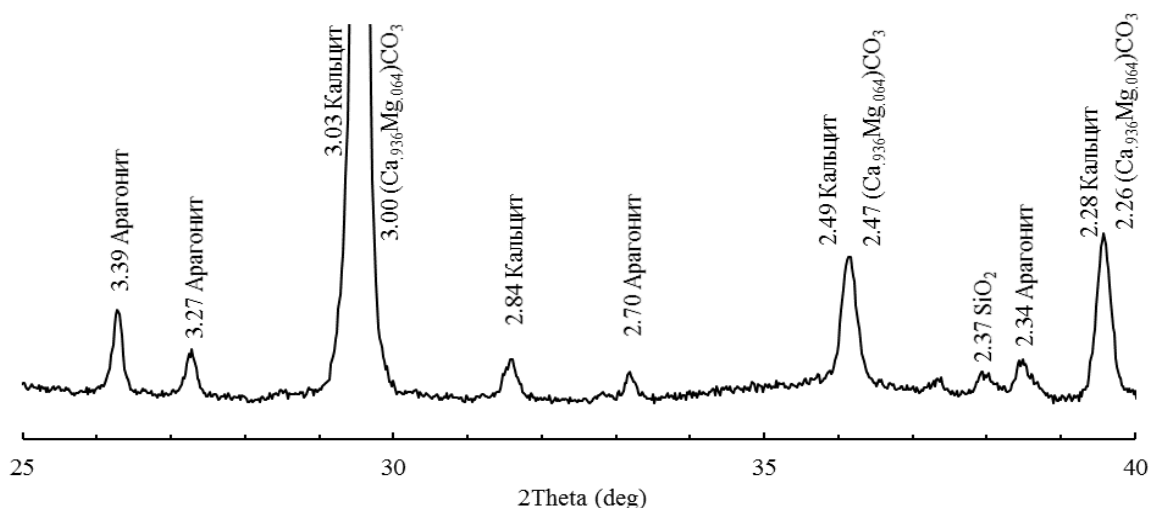


Рисунок 2 – Дифрактограмма отложений в теплообменниках горячего водоснабжения с территорий от г. Темрюка до г. Анапы

Анализ большой выборки результатов проведенных исследований позволил 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.

На интенсивность и структуру образования карбонатных отложений влияют общая жесткость, температура, pH природной воды, а также содержание в ней гидрокарбонатов и сульфатов. Для Черноморского побережья характерна вода

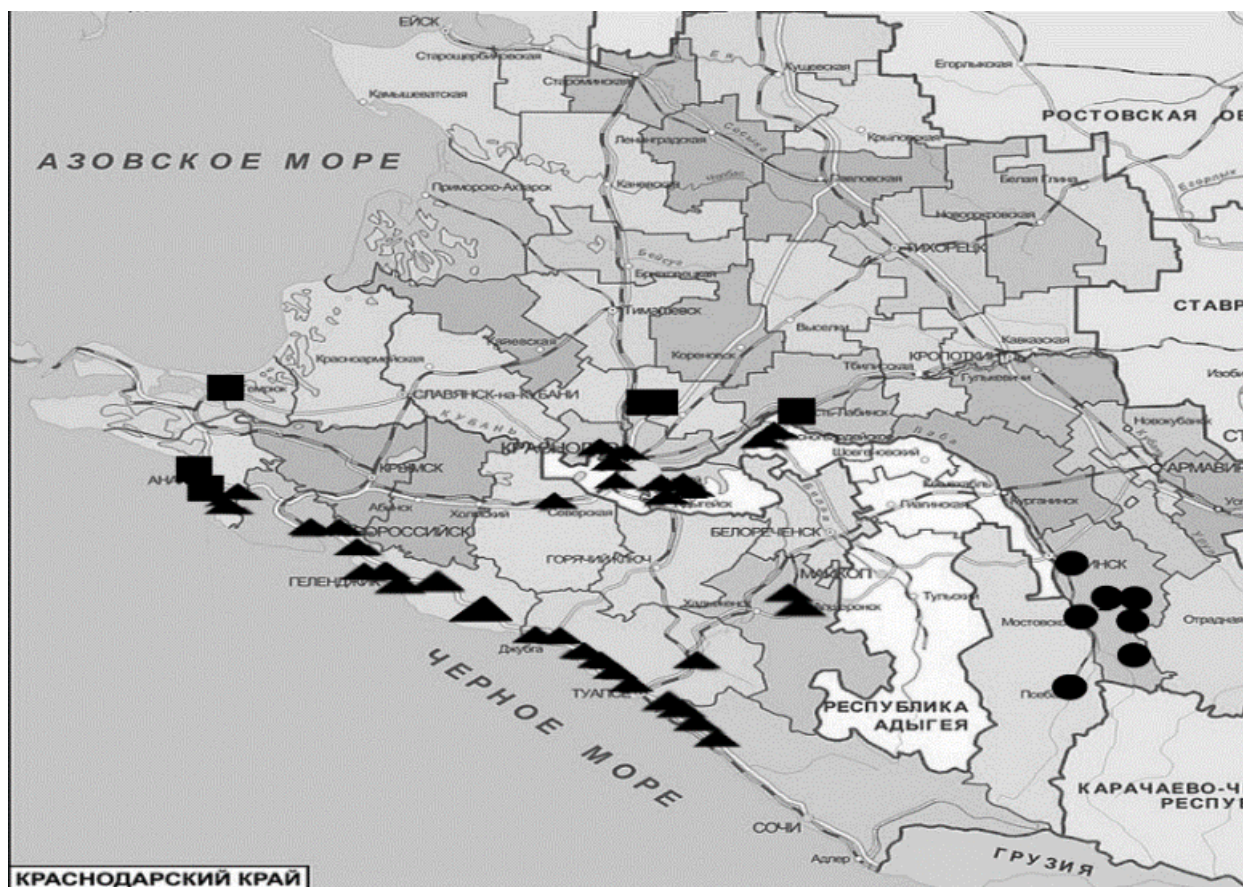
с общей жесткостью более 4 мг-экв/л и содержанием гидрокарбонатов более 240 мг-экв/л, которая в распределительных системах водоснабжения вызывает, особенно при нагревании, образование карбонатной накипи. При соотношении в воде $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+} = 20:1$ и pH 7,0–7,5 образуется кальцит в виде 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, прочно сцепленными с металлом оборудования, и состоит на 90–95% из смеси оксидов железа – магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 . Полученные данные показывают, что корреляция между содержанием макроэлементов в отложениях, образованных в теплообменниках горячего водоснабжения предгорных районов Краснодарского края, и составом природной воды не наблюдается. Образование отложений в этих районах больше связано с коррозией теплотехнического оборудования, а не с химическим составом природной воды. Вода, используемая в теплообменниках горячего водоснабжения предгорных районов, является слабоминерализованной. Основными катионами, содержащимися в воде, являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , а анионами – HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , причем концентрации этих компонентов, по сравнению с водами Черноморского побережья, значительно ниже. В условиях использования слабоминерализованной воды для теплоснабжения образование отложений в виде MgCO_3 , CaCO_3 , CaSO_4 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ маловероятно. При данных термодинамических условиях и pH = 7,0 наличие сульфатов в воде при соотношении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$, близким 1:1, создает равновесную систему $\text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$, в которой растворимость CaCO_3 будет постоянной.

По результатам исследований состава и структуры отложений, образованных в теплообменниках горячего водоснабжения исследуемых районов края, составлена примерная схема районирования однотипных отложений (рис. 3).

Формирование отложений, как показали наши исследования, в водогрейных жаротрубных котлах при 80°C, давлении 4–6 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.



- ▲ – карбонатные отложения в виде кальцита – 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 3 – Карта районирования однотипных отложений в теплообменниках горячего водоснабжения в районах Краснодарского края

Анализ данных показал, что заполнение отопительной системы и подпитку в ст. Смоленская и г. Геленджик проводили подготовленной водой с общей жесткостью 0,52–0,75 мг-экв/дм³, общей щелочностью 6,1–6,8 мг-экв/дм³, рН 7,7–7,8. При этом содержание железа в образовавшихся отложениях колеблется от 50 до 58%, а фазовый состав на 80–90% представляет собой железистоокисные соединения – вюстит, гематит и магнетит, 5–10% кальцит CaCO_3 , а также 1–5% оксиды кремния SiO_2 . С учетом данных химического анализа образцов воды, используемой для котельного оборудования, и результатов рентгенофазового

анализа можно заключить, что отложения в основном формируются за счет протекания в системе коррозионных процессов. Исследования показали, что 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, входящие в состав конструкционных материалов системы.

В п. Сукко заполнение котлов проводилось при контролируемой жесткости 2–3 мг-экв/дм³ и рН = 7,0–7,5, подпитка системы осуществлялась водой с общей жесткостью не более 1,5 мг-экв/дм³. Фазовый состав образовавшихся отложений на 90–95% состоял из кальцита CaCO₃, 1–5% оксидов железа Fe₃O₄ и Fe₂O₃, а также 1–2% оксида кремния SiO₂.

В г. Темрюк заполнение системы отопления проводилось природной водой с общей жесткостью 4,0–5,0 мг-экв/дм³ и рН = 7,8–8,0, а подпитка осуществлялась водой с общей жесткостью 0,8 мг-экв/дм³. Фазовый состав отложений состоит на 90–95% из смеси карбонатов ватерита, арагонита и разных форм кальцитов [CaCO₃ и (Ca_{0.936}Mg_{0.064})CO₃], а также 1–5% оксидов железа и 1–2% оксида кремния. Отложения, представленные смесью карбонатов, имеют более рыхлую структуру, чем отложения, состоящие из чистого кальцита CaCO₃, и обусловлены тем, что кристаллы арагонита не образуют крупные агломераты, хоть и имеют более плотную структуру, чем кальцит. Условия заполнения и подпитки отопительной системы п. Сукко и г. Темрюка, а также соблюдение режимов продувки котлов, носят защитную роль для конструкционных элементов этих систем. Образующиеся отложения в котлах относительно легко удаляются при продувке котла и методами химической очистки, в отличие от железистых отложений.

Высокие содержания Cu, Zn, Al, Mn, Ni, Ti, Cr, S, P в железистых отложениях, по сравнению с карбонатными осадками (больше, чем на порядок), подтверждают протекание активных коррозионных процессов в системах отопления, использующих при заполнении и подпитке подготовленную воду после Na-катионирования с общей жесткостью менее 1,0 мг-экв/дм³.

Влияние качества воды на формирование состава отложений в паровых котлах

Нами изучалась зависимость образования отложений на внутренних поверхностях паровых котлов от состава природной (артезианской) и подготовленной воды, используемой в процессе получения технологического пара при разных условиях водоподготовки. По результатам проведенного анализа установлено, что используемая в технологическом цикле природная вода на данных предприятиях относится к гидрокарбонатному типу.

С целью поддержания оптимального водно-химического режима для газотрубного парового котла «Buderus Logano SHD 815 WT» (Германия), установленного в г. Усть-Лабинске, использовалась схема водоподготовки, включающая механический фильтр, установку обезжелезивания воды, двухступенчатую систему натрий-катионирования без корректировки pH и связывания растворенного кислорода. Паровой котел BONO ENERGIA SM400 (Италия), установленный в 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°C и коррекционной обработкой реагентом Аминат КО-2. Для парового котла ДЕ-4-14 (Россия), установленного в ст. Динской Краснодарского края, водоподготовка включала механический фильтр, установку по умягчению воды, в которой использовался сульфуголь, и деаэрактор (деаэрационный бак).

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 привели к поломке теплотехнического оборудования. Толщина отложений на трубах составила 2-3 мм. Высокие содержания в отложениях кальция – 32%, кремния – 10,5 %, магния – 5,1 и фосфора – 2,7% привели к образованию, помимо карбонатов кальция CaCO_3 (в виде кальцита ~ 30% и арагонита ~ 7%) и магния MgCO_3 ~ 3%, других, более сложных структур – волластонита 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% (рис. 4).

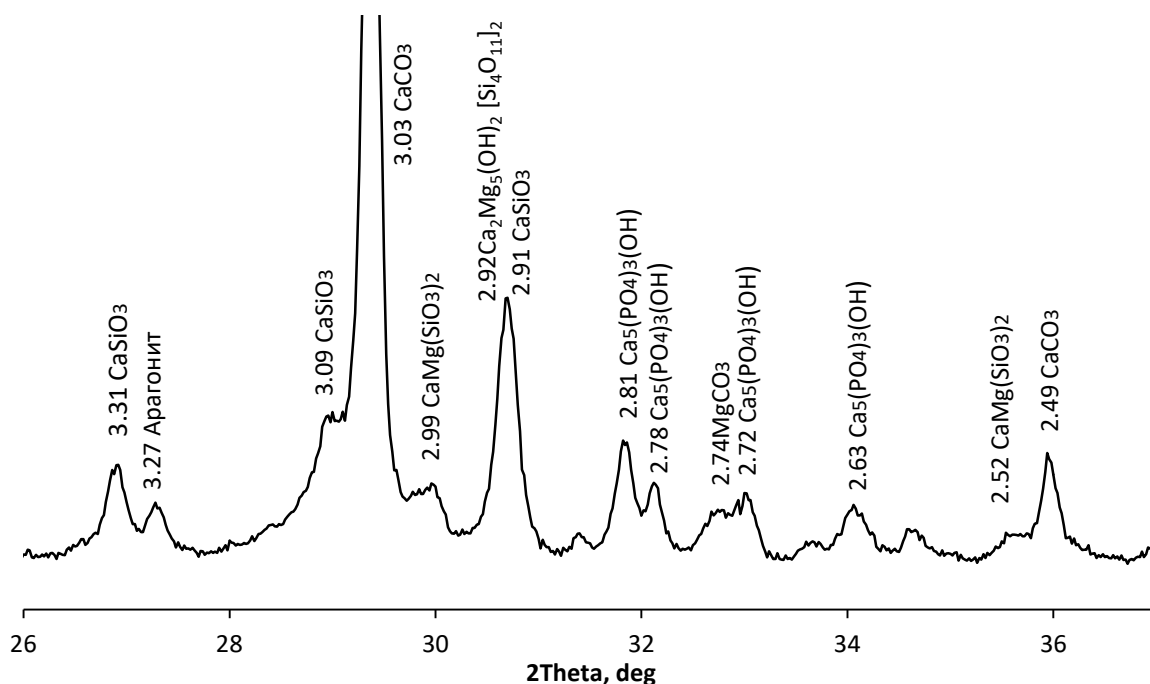


Рисунок 4 – Дифрактограмма отложений
в паровом котле «Buderus Logano SHD 815 WT»

Анализ полученных данных по составу отложений в паровом котле «Buderus Logano SHD 815 WT» позволяет предположить, что водоподготовка воды с целью удаления из воды солей жесткости какое-то время в котле не проводилась. Результат этого – возможность образования карбонатов, силикатов кальция и магния, что возможно при наличии в питательной воде солей этих металлов, поликремневой кислоты и аморфного кремнезема, а также гидроксиапатита кальция.

Возможность образования гидроксиапатита кальция, а также карбонатов кальция и магния, входящих в состав отложений при данных термодинамических условиях, обусловлена произведением растворимости соединения:

$$[Kt]^n \cdot [An]^m \cdot \alpha_{Kt}^n \cdot \alpha_{An}^m > \text{ПК}_{Kt_nAn_m}, \quad (1)$$

где $[Kt]$ и $[An]$ – концентрации катионов и анионов данной соли;

α_{Kt} и α_{An} – коэффициенты активности этих ионов;

$\text{ПК}_{Kt_nAn_m}$ – произведение растворимости соединения.

Соединения, образующие вышеперечисленные труднорастворимые соединения в отложениях, характеризуются отрицательным температурным коэффициентом растворимости и с увеличением температуры их произведение растворимости уменьшается. Величины произведения растворимости в данном случае можно интерпретировать только для качественной оценки условий

образования отложений, т.к. в (1) не учтены все параметры, характеризующие равновесие раствора (константы диссоциации угольной кислоты, ионных пар и др.). В первую очередь в изучаемой системе должно происходить образование гидроксиапатита, т.к. содержание PO_4^{3-} в исходной воде составляет не менее $0,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л (а для образования соединения необходимо $0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, взятых в стехиометрических количествах с Ca^{2+} и OH^- в насыщенном растворе). При мольном соотношении Ca/Si и Mg/Si в природной воде, равном соответственно 2:1 и 1:3, содержание кремния в котловой воде при получении пара ($T = 208^\circ\text{C}$, $P = 14,6$ атм.) будет расти с той же скоростью, что кальция и магния, при этом кальций и магний будут образовывать при соотношении 8:1 разные фазы карбонатов, а кремний будет накапливаться в виде поликремневых кислот и аморфного кремнезема. Наибольшая устойчивость поликремневой кислоты наблюдается при высоких температурах и рН 9–12, при этом колебания рН исследуемой котловой воды составляли 7,5–12, что и привело к образованию труднорастворимых смешанных силикатов (диоксида и тремолита). Ввиду малой растворимости соединений кремния, последующее химическое удаление таких отложений связано с большими трудностями.

Состояние внутренних поверхностей парового котла «BONO ENERGIA SM400» можно описать как язвенная, щелочная и точечная кислородная коррозии. Элементный состав отложений, образовавшийся в течение двух лет при 150°C , 5,0 атм. и производительности – 4 т пара/час при нерегулярной работе котла, представлен в основном железом (64%) и хорошо коррелирует 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%. При избыточном содержании углекислоты, кислорода и низком значении рН металлическая поверхность, контактирующая с водой, подвергается интенсивной электрохимической коррозии. Отсутствие сульфитов в питательной воде указывает на превышение содержания растворенного кислорода из-за недостаточной дозы реагента-деоксиданта, рассчитанного в данном случае на температуру питательной воды 90°C . Температура воды после деаэратора менялась от 60 до 90°C , при этом растворимость кислорода в воде при данных температурах меняется от 4,57 до 1,47 мг/л, способствуя точечной кислородной коррозии. Пониженное значение $\text{pH} = 7,52$ при общей щелочности $4,4$ мг-экв/дм³ приводит к

углекислотной коррозии. Локальное повышение концентрации едкого натра выше 0,01% вызывает сильную щелочную коррозию. Наблюдается обильное скопление магнитной окиси железа, а также основного оксида в виде гетита.

Отложения в паровом котле ДЕ-4-14 ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $P = 5,0$ атм., производительность – 4 т пара/час) после четырехлетней работы представляли небольшой налет на трубах конвективного пучка толщиной 0,1–0,2 мм в виде шлама толщиной 0,5 см на дне котла без следов коррозии. Фазовый состав отложений состоит из смеси оксида кремния SiO_2 – 5%, карбонатов кальция и магния в виде арагонита и кальцитов CaCO_3 и $(\text{Ca}_{.936}\text{Mg}_{.064})\text{CO}_3$, образующихся вследствие «проскока» катионов жесткости при использовании данной схемы подготовки воды. Мольное соотношение Mg^{2+} и Ca^{2+} (1:2) и рН более 8,0 в природной воде способствует образованию арагонита, который придает более рыхлую структуру отложениям. Они легко ссыпаются с труб на дно котла и удаляются при регулярной и своевременной нижней продувке котла.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что химический состав солевых отложений, образующихся на внутренних поверхностях паровых котлов в исследованных районах Краснодарского края, зависит не только от выбранной схемы водоподготовки, но и связан с качественным составом используемой природной (артезианской) воды.

Исследованные взаимосвязи состава отложений от молярного соотношения элементов, содержащихся в исходной природной воде и составляющих основу этих отложений, показали, что при наличии сходного элементного состава природной воды, в зависимости от выбранной схемы ее подготовки и условий эксплуатации оборудования, возможно образование отложений как легко удаляемых (карбонаты кальция и магния), так практически нерастворимых соединений (диопсид и тремолит), а также появление отложений, обусловленных коррозионными процессами.

Исследования процессов разложения и способов удаления отложений

Проведенные исследования по идентификации элементного и фазового состава отложений позволили обосновать и подобрать экологически менее безопасные способы удаления образовавшихся отложений с учетом конструктивных особенностей технологических систем.

Образовавшиеся отложения на внутренних поверхностях дымогарных труб паровых котлов «Buderus Logano SHD 815 WT» были исследованы на предмет возможности их растворения и удаления. Отложения практически не растворяются, не разлагаются в различных смесях концентрированных и разбавленных минеральных кислот (соляной, плавиковой, серной, фосфорной, азотной) при 100°C и атмосферном давлении, а также при разных вариациях процессов выщелачивания щелочью с последующей кислотной обработкой, и наоборот. Например, после измельчения и обработки отложений смесью 10% соляной и 5% плавиковой кислот остается осадок, представляющий собой смесь диопсида и тремолита.

Нами изучен более экологически обоснованный способ удаления данных отложений, заключающийся в их карбонизации и связывании комплексонами кальция и магния. Для этого изучался процесс карбонизации на образцах отложений в виде пластин, а также на измельченных до 100 мкм образцах, помещенных в тефлоновый сосуд автоклава с предварительно насыщенной углекислым газом при 4°C Na-катионированной водой с общей жесткостью 0,002 мг-экв/дм³ и рН = 8,5. Систему выдерживали в течение 6 часов при 200°C и 14 атм. После этой процедуры осадок отфильтровывали, сушили, а изменения фазового и элементного состава контролировали методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. В фильтрате также определяли рН, общую щелочность и общую жесткость. Исследованные осадки помещали в тефлоновые сосуды и повторно обрабатывали. Было отмечено, что рН фильтрата с каждым экспериментом увеличивался на 1,8–2 единицы, а показатель общей щелочности – на 10–20 мг-экв/дм³ и общей жесткости на 2–3 мг-экв/дм³ соответственно. Даже после последовательного проведения шести стадий карбонизации гидроксипатит кальция практически не разрушается. Изменяются и уменьшаются содержание, соотношение фаз только силикатов и карбонатов кальция и магния за счет карбонизации диопсида, волластонита и тремолита, а также дальнейшего растворения образовавшихся CaCO₃ и MgCO₃ в угольной кислоте. При введении в подготовленную воду реагента HydroChem 160 динамика разрушения отложений не меняется, снижается только показатель общей жесткости (до 0,005 мг-экв/дм³).

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 Na-катионированную воду 5 мл 0,01 N трилона Б в фильтрате наблюдается повышение общей жесткости (10 мг-экв/дм^3) и общей щелочности (60 мг-экв/дм^3). В этих условиях происходит одновременно разрушение всех фаз, входящих в многокомпонентный состав отложений (рис. 5а, б, в, г).

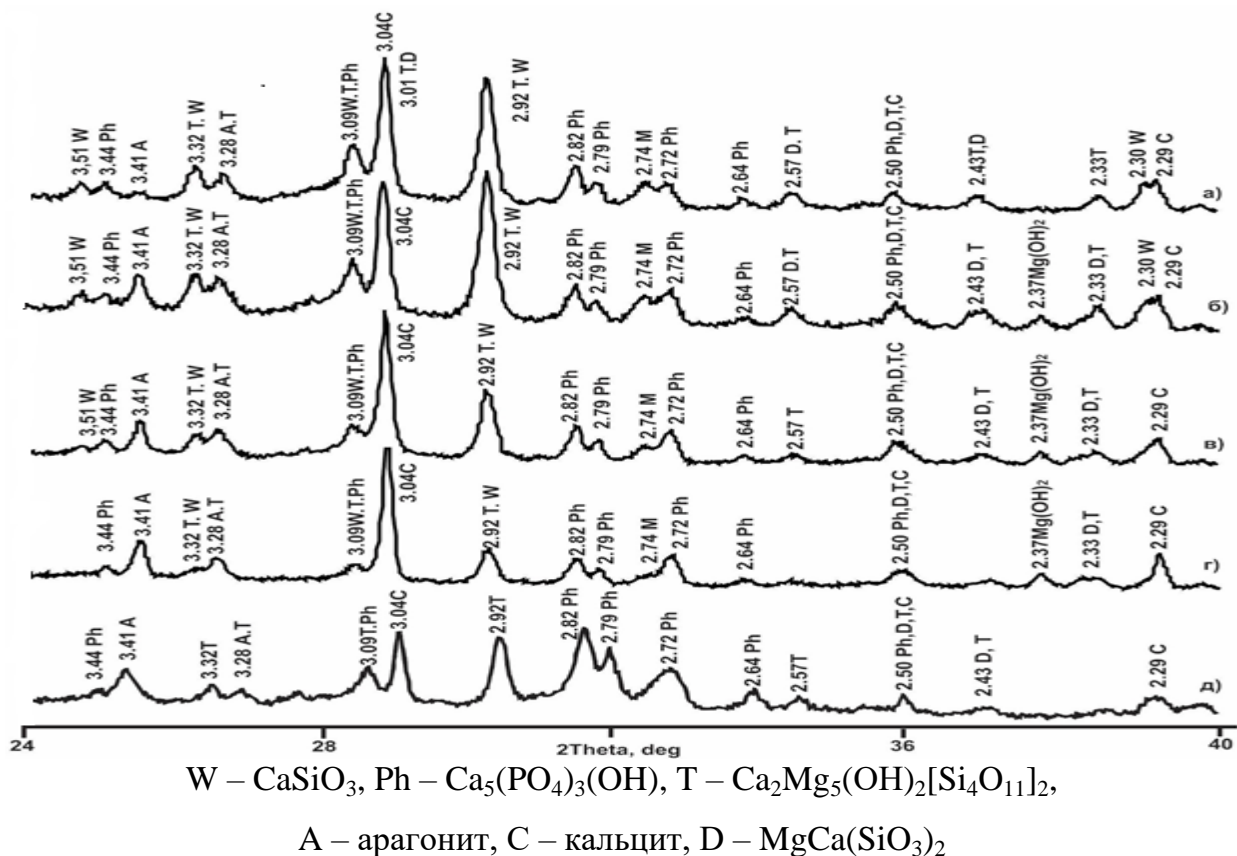


Рисунок 5 – Рентгенограммы отложений, полученных после: первой (а), второй (б), третьей (в), четвертой (г) стадий обработки Na-катионированной водой с трилоном Б; четвертой стадии обработки Na-катионированной водой с трилоном Б и реагентом HydroChem 160 (д)

Карбонизация диопсида, тремолита и волластонита приводит к образованию кальцита (в виде $CaCO_3$ и $Ca_{0.936}Mg_{0.064}CO_3$) и арагонита. Наблюдается увеличение содержания арагонита в процессе постадийного разрушения. После второй стадии в отложениях появляется гидроксид магния ($d = 2,37 \text{ \AA}$) (рис. 5б) вследствие разложения тремолита в $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, что объясняется высокой щелочностью, большим содержанием OH^- в фильтрате и значениями произведений растворимости этих соединений $PP_{Mg(OH)_2} = 6,0 \cdot 10^{-10}$, 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 гидроксипатите кальция, вырывая их из кристаллов, что также приводит к его разрушению.

Исследования отложений после одновременного действия Na-катионированной воды, трилона Б и реагента HydroChem 160 (рис. 5д) показывают, что скорость растворения и разрушения силикатов и карбонатов повышается более чем в 2 раза, однако гидроксипатит 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.

Обоснование и реализация экологических схем и способов удаления отложений

Анализируя результаты исследований по влиянию качества воды, формированию элементного и фазового составов отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения, водогрейных и паровых котлах, можно сформулировать основные требования, которые должны учитываться при обосновании наиболее оптимальных схем и способов удаления отложений различного состава:

1. Стабильность состава питательной воды путем коррекции систем водоподготовки, обеспечивающей растворение и дальнейшее предотвращение образования отложений. В этих условиях необходимо обеспечить постоянный аналитический контроль всех вод, используемых в технологических процессах.

2. Минимизация воздействия на окружающую среду технологических процессов, связанных с удалением отложений (сокращение объема технологических, сточных вод и снижение их химической агрессивности).

3. Минимизация воздействия физико-химических процессов, протекающих в теплообменниках, на конструкционные элементы оборудования.

4. Возможность применения способов удаления отложений из оборудования в режиме он-лайн.

5. Использование для очистки теплообменников химических реагентов, обладающих более низкими классами опасности.

С учетом сформулированных требований и экспериментальных исследований нами обосновывался способ удаления труднорастворимых отложений в ходе очистки отложений «на ходу».

Как было указано выше, после оптимизации схемы водоподготовки питательной воды для парового котла «Buderus Logano SHD 815 WT», содержащего труднорастворимые силикатные отложения, путем введения установок обратного осмоса и коррекционной обработки питательной воды реагентом HydroChem 160 удалось достигнуть условий, при которых возможно разрушение и растворение сложных по составу отложений. При этом запуск котла в эксплуатацию был осуществлен водой, полученной после Na-катионирования с добавкой реагента HydroChem 160 с показателями pH = 8,5, общей щелочностью 3,85 мг-экв/дм³, гидратной щелочностью 0,26 мг-экв/дм³, общей жесткостью 0,002 мг-экв/дм³ и солесодержанием 276 мг/дм³. Корректировка частоты продувок котла при постоянном аналитическом контроле привела, как показал визуальный осмотр котла через год работы, к практически полному удалению отложений.

Способ очистки подготовленной водой после Na-катионирования с введением реагентов трилона Б и HydroChem 160 также был использован при очистке от отложений толщиной 2–3 мм, образованных в паровом котле Е-1-9 винзавода г. Темрюка, представленных карбонатом CaCO₃ в виде кальцита ~ 30% и арагонита ~ 15%, MgCO₃ ~ 8%, CaSiO₃ ~ 20%, диоксида MgCa(SiO₃)₂ ~ 17% и гидроксиапатита Ca₅(PO₄)₃(OH) ~ 10%. Химический и фазовый составы отложений в вышеописанных двух котлах разные, но в обоих случаях наблюдается снижение экологической нагрузки процессов очистки за счет снижения химической агрессивности и токсичности сточных вод. Важным аспектом является также возможность проведения очистки без остановки всей технологической системы, т.е. в процессе эксплуатации оборудования.

Проведенные исследования элементного и фазового составов отложений, способов и схем их разрушения и удаления позволили нам создать экспериментальные установки по очистке теплотехнического оборудования.

Для очистки кожухотрубных теплообменников была собрана и опробована экспериментальная установка, которая позволяет удалять отложения любой плотности из сильно загрязненных труб теплообменников, вплоть до полностью

забитых. Установка обеспечивала приготовление, регулирование и доставку раствора необходимой концентрации к ранее исследованным отложениям трубок теплообменника при непосредственном контроле степени его очистки. Такая очистка может проводиться без демонтажа теплообменника непосредственно в котельной предприятия. Данное устройство было успешно использовано для очистки полностью забитых кожухотрубных теплообменников в г. Геленджик и в п. Джубга. По результатам проведенных исследований получен патент РФ на полезную модель № 169323 «Устройство для очистки трубок теплообменников от отложений».

Для повышения эффективности очистки внутренней поверхности водогрейных жаротрубных котлов (в последние двадцать лет они стали доминирующими в малых и средних котельных) от отложений и сокращения времени очистки была собрана и опробована экспериментальная установка, принцип работы которой заключается в возможности подачи потока чистящего раствора в любую точку внутренней поверхности жаротрубного котла. 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). По результатам проведенных исследований получен патент РФ на полезную модель № 167097 «Устройство для очистки внутренней поверхности водогрейного жаротрубного котла».

Данные установки позволили минимизировать объемные количества агрессивных стоков и упростить их утилизацию.

ВЫВОДЫ

1. Изучен макро- и микроэлементный составы 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 составов 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 составы, а также обоснованы условия их растворения и разложения. Проведены экспериментальные исследования динамики растворения труднорастворимых компонентов отложений – волластонита, диопсида, 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 теплообменников без демонтажа непосредственно в котельной предприятия. Данные устройства успешно использованы для очистки полностью забитых кожухотрубных теплообменников и водогрейных жаротрубных котлов типа «Dakon» и «Ecomax».

Основное содержание диссертационной работы изложено в публикациях:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. Васильева Л.В., Васильев А.М., Темердашев З.А. Влияние состава природной воды на формирование отложений в паровом котле и способы их удаления // Материалы научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017». – г. Севастополь. – 2017. – С. 238–241.

6. 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.

7. Пат. № 167097 Российская Федерация, 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.

8. Васильева Л.В., Васильев А.М. Рентгенографические исследования отложений внутренних поверхностей теплотехнического оборудования Краснодарского края // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар. – 2015. – С. 140.

9. 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.

10. 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.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность начальнику отдела интеллектуальной собственности ФГБОУ ВО «КубГУ» Колесниковой Л.Ф. и ведущему инженеру отдела интеллектуальной собственности Ключкиной А.П. за неоценимую помощь и постоянное внимание к настоящей работе.