

НАДЕЖНОСТЬ РАБОТЫ СИСТЕМ ТЕПЛОФИКАЦИИ И ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ПОДПИТОЧНОЙ ВОДЫ

С.П. Высоцкий¹, Д.Н. Бут²

1 – АДИ ГВУЗ "ДонНТУ"; 2 – Гидротехинжиниринг

В отечественной практике и в странах СНГ основная масса воды для теплофикационных целей готовится в водогрейных котлах. Надежность теплоснабжения зависит от качества подготовки воды, направляемой на подпитку котлов. При больших объемах очищаемой воды, составляющих несколько тысяч м³/ч, очистка воды представляет серьезную экологическую и техническую проблемы. Так, например, при подготовке воды методом умягчения, при жесткости исходной воды 7 мг экв/л и при расходе умягченной воды 1000 т/ч только расход поваренной соли на регенерацию фильтров составляет 29 т/сутки. Примерно такое же количество засоленных стоков (в пересчете на твердые соли) поступает в поверхностные водоемы, вызывая их засоление.

Интенсивность накипеобразования на греющих поверхностях нагрева зависит от жесткости и щелочности очищенной воды в зоне нагрева. При щелочности нагреваемой воды 1,3-1,4 мг экв/л и продолжительности нагрева 40-60 с (характерной для водогрейных котлов) интенсивность накипеобразования при температуре подогрева до 130-150 °С столь значительна, что в течение отопительного сезона на каждом м² поверхности труб в котле отлагается около 2 кг отложений. Для тех же температур и качества воды для сетевых подогревателей, в которых продолжительность нагрева не превышает 5 с, интенсивность отложений такова, что аналогичная масса отложений карбоната кальция (2 кг/м²) образуется после 6-7 летнего периода эксплуатации.

Учитывая изложенное, С.П. Высоцким для теплофикационных систем была предложена двухконтурная схема подогрева воды в водогрейных котлах и подогревателях [1]. При этой схеме подогрева, показанной на рисунке 1, в первом контуре циркулирует хорошо очищенная до малой жесткости вода, а подпиточная вода во второй контур очищается до более низких кондиций.

При этом, например, при подогреве сетевой воды до температуры 100 °С в водогрейных котлах карбонатный индекс подпиточной воды на должен превышать 2 (мг экв/кг)², а при подогреве в сетевых подогревателях ~ 3,4 (мг экв/кг).

При таких параметрах в 1,7-2,5 раза может быть ухудшено качество воды, в такое же количество раз уменьшена производительность водоподготовительной установки или принята упрощенная технология очистки воды (например, методом подкисления).

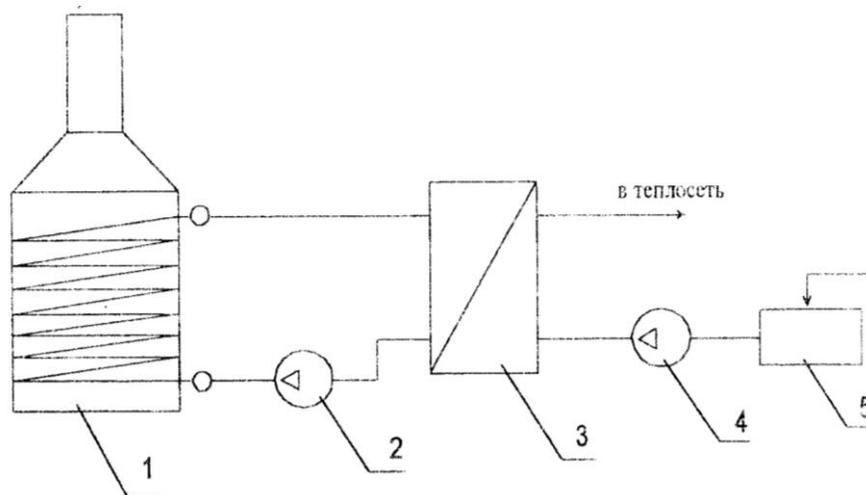


Рис. 1. Двухконтурная схема подогрева воды.

1. водогрейный котел;
2. циркуляционный насос первого контура;
3. пластинчатый подогреватель;
4. циркуляционный насос второго контура;
5. бак сетевой воды.

Учитывая весьма незначительные потери воды в первом контуре, применение двухконтурного подогрева воды и упрощенная технология обработки воды во втором контуре позволяет существенно снизить затраты на реагенты и уменьшить загрязнение окружающей среды. В качестве подогревателей в системе подогрева воды были использованы пластинчатые подогреватели "Alfa Laval".

Следует отметить, что при использовании систем очистки воды необходимо удалять из воды только те соединения, которые создают проблемы: накипеобразования, коррозии, гигиенические и др. При существующей схеме обработки воды методом умягчения исходной воды удаляется магний, который не создает каких-либо проблем с накипеобразованием. Однако его удаление создает дополнительные экологические проблемы со сбором засоленных стоков. При умягчении совершенно не удаляется бикарбонат-ионы, которые создают коррозионные проблемы, а также увеличивают вероятность карбонат-кальциевого накипеобразования за счет возникновения карбонат-ионов при гидролизе бикарбоната натрия и проскоке ионов кальция в фильтрат.

Влияние отдельных параметров на интенсивность накипеобразования было показано в [7]. Однако при этом требуется уточнение влияния степени гидролиза соединений гидрокарбонатов, механизмы процессов переноса к поверхностям нагрева и влияние изменения произведений растворимости карбоната кальция и гипса.

В водном растворе устанавливается равновесие между тремя соединениями угольной кислоты CO_2 , CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ водородными и гидроксильными ионами. В карбонатно-бикарбонатном равновесии можно рассматривать взаимодействие отдельных компонентов в 3-х фазах: 1 – газообразной, характеризуемой отдельным парциальным давлением CO_2 в газах, контактирующих с жидкой фазой, 2 – жидкой, в которой CO_2 абсорбируется с газовой фазы и карбонаты, растворяясь, переходят в жидкую фазу, 3 – твердой фазы, в которой происходит образование новых кристаллов

карбоната кальция или растворение в результате описанных выше процессов. Указанные равновесия можно представить схемой (рис.2).

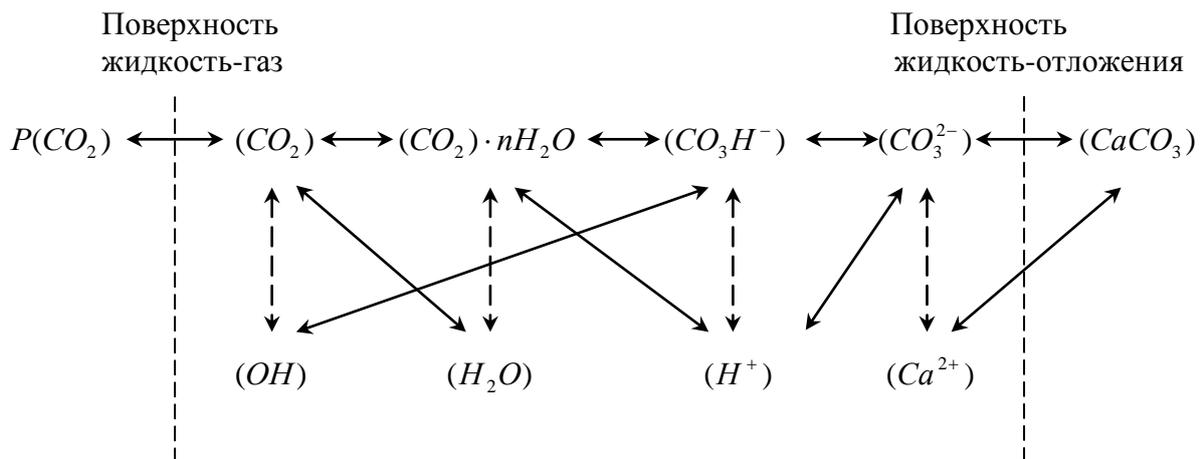


Рис. 2. Диаграмма равновесия различных модификаций гипса

Изменения в системе в результате перехода растворенной угольной кислоты в газовую фазу, например, при изменении температуры жидкости и парциального давления угольной кислоты в результате гидролиза бикарбонат-ионов сопровождается тремя ступенями перестройки системы:

1. CO_2 переходит из раствора в газовую фазу.
2. Изменяется ионное равновесие в жидкой фазе, сопровождаемое изменением pH и концентрации карбонат-ионов. В результате произведения концентраций ионов кальция и карбонатов превышает произведение растворимости карбоната кальция.
3. Происходит перенос вещества с жидкой фазы в твердую, в результате увеличивается размер уже образованных кристаллов или появляются новые кристаллы.

На интенсивность накипеобразования влияет концентрация карбонат ионов, появляющихся при гидролизе бикарбонат-ионов. Исследование изменения степени гидролиза бикарбоната натрия показало, что на степень гидролиза β влияет длительность нагрева воды и температура (рис. 3).

Учитывая то, что процесс кристаллизации протекает из пересыщенных растворов с определенными индукционным периодом очевидно, что время пребывания в зоне нагрева должно быть меньше индукционного периода. В [8] была найдена эмперическая зависимость индукционного периода от активности ионов для гипса:

$$\tau_{\text{инд.}} = (a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_{\text{Ca}^{2+}}^p \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^p)^{1,74} \cdot e^{\frac{6,625 \cdot 10^3}{T} - 5,09}. \quad (3)$$

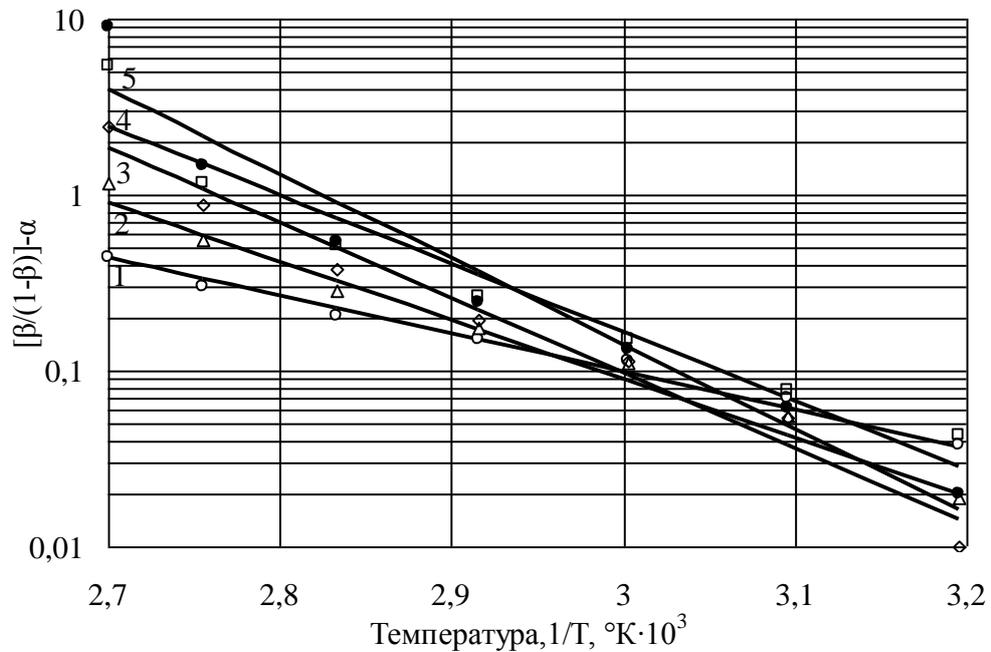


Рис.3. Зависимость степени отложения бикарбоната натрия (β) от температуры нагрева при различной длительности нагрева (длительность нагрева τ : 1-5 мин.; 2-15 мин.; 3-25 мин.; 4-45 мин.; 5-65 мин.)

Обработка экспериментальных данных с применением Компертц-уравнения показала, что:

$$1. \text{ При } \tau = 5 \text{ мин.: } Y = 3,2 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5 \cdot 10^3}{T}} + 0,05, \text{ где } Y = \frac{\beta}{1-\beta} \quad R^2 = 0,999; \quad (4)$$

$$2. \text{ При } \tau = 15 \text{ мин.: } Y = 8,8 \cdot 10^8 \cdot e^{\frac{-7,67 \cdot 10^3}{T}} + 0,13; \quad R^2 = 0,986; \quad (5)$$

$$3. \text{ При } \tau = 25 \text{ мин.: } Y = 7 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-9,87 \cdot 10^3}{T}} + 0,19; \quad R^2 = 0,975; \quad (6)$$

$$4. \text{ При } \tau = 45 \text{ мин.: } Y = 8,28 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{-8,98 \cdot 10^3}{T}} + 0,28; \quad R^2 = 0,934; \quad (7)$$

$$5. \text{ При } \tau = 65 \text{ мин.: } Y = 4,64 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-1,11 \cdot 10^4}{T}} + 0,39; \quad R^2 = 0,947. \quad (8)$$

При подогреве исходной воды, поступающей в котлы и подогреватели возможно возникновение различных видов накипей. При этом соединения будут осаждаться на поверхностях нагрева в определенной последовательности, которую можно выявить исходя из их произведений растворимости (табл. 1)

Таблица 1. Произведения растворимости некоторых накипеобразователей [9, 10]

Температура, °С	25	50	100	150	200
ПР (CaCO ₃)·10 ⁻⁹	4,4	2,2	0,47	0,053	0,0043
ПР (CaSO ₄ ·2H ₂ O)·10 ⁻⁵ (гипс)	2,51	2,1	1	–	–
ПР (Mg(OH) ₂)·10 ⁻¹²	6,6	6,4	4,1	1,3	0,32
ПР (MgCO ₃)·10 ⁻⁶	7,9	1,8	0,098	0,0052	0,003
ПР (CaSO ₄)·10 ⁻⁵	3,7	1,9	0,31	0,027	0,0014

Математическая обработка экспериментальных данных, представленных в табл. 2 для двух наиболее представительных с точки зрения накипеобразования солей карбоната кальция и сульфата кальция (ангидрита) позволила установить следующие зависимости произведений их растворимости от температуры (рис 4).

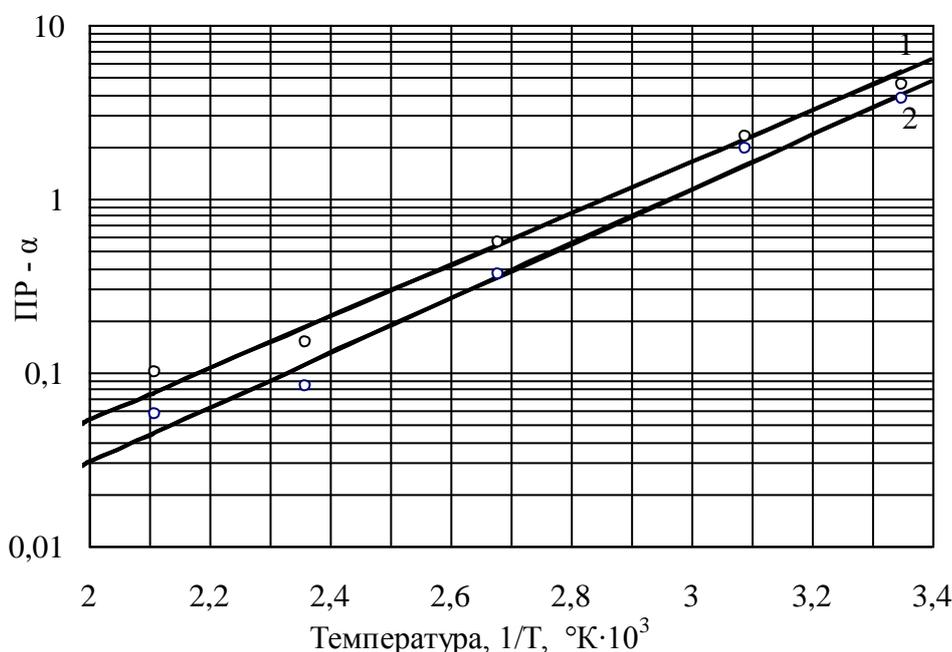


Рис.4. Зависимость произведения растворимости от температуры
1 - CaSO₄; 2 - CaCO₃.

1. Для CaSO₄: $Y = 2,17 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{3,6 \cdot 10^3}{T} - 0,056}$; где $Y = ПР$; $R^2 = 0,9902$; (9)

2. Для CaCO₃: $Y = 5,77 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{3,4 \cdot 10^3}{T} - 0,095}$; $R^2 = 0,9857$. (10)

Соотношение концентраций CO₃²⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ в растворе, при которых начинает отлагаться соединения, указанные в таблице, характеризуется следующим.

1. Вероятность выпадения в осадок гипса при подогреве воды до 100 °С:

$$\frac{SO_4^{2-}}{CO_3^{2-}} \geq \frac{1 \cdot 10^{-5}}{4,7 \cdot 10^{-10}} \geq 2,13 \cdot 10^4,$$

следовательно, гипс выпадет в осадок, если концентрация SO₄²⁻ ≥ CO₃²⁻ в 21300 раз.

2. Вероятность выпадения в осадок карбоната магния:

$$\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}} \geq \frac{9,8 \cdot 10^{-8}}{4,7 \cdot 10^{-10}} \geq 208,5,$$

следовательно, карбоната магния выпадет в осадок, если концентрация $Mg^{2+} \geq Ca^{2+}$ в 208,5 раз.

3. Вероятность образования осадка гидроксида магния существует при подпитке систем теплоснабжения осветленной водой, прошедшей стадии известкования и фильтрации на механических фильтрах. При этом содержание гидроксил-ионов и карбонат-ионов в осветленной воде равны, соответственно, 0,2 и 0,6 мг-экв/л (0,2 и 0,3 мг-ион/л). Следовательно, опасность выпадения гидроксида магния на теплопередающих поверхностях появляется при концентрации магния:

$$Mg^{2+} \geq \frac{PP_{Mg(OH)_2}}{OH^-} \geq \frac{4,1 \cdot 10^{-12} \cdot 10^6 \cdot 2}{0,2 \cdot 10^{-3}} \geq 4,1 \text{мкг} \cdot \text{экв} / \text{л}.$$

Получение такой концентрации магния после осветлителя в практических условиях практически невероятно. Поэтому для предотвращения выпадения гидроксида магния необходимо осуществлять обработку воды в осветлителе в бикарбонатном режиме с нульгидратной щелочностью воды или осуществлять подкисление воды.

Кроме указанных факторов интенсивность накипеобразования зависит от температуры теплопередающей стенки и скорости жидкости. Последняя определяет интенсивность доставки накипеобразователей к теплопередающей поверхности. Нами составлена математическая модель процесса накипеобразования и обработаны экспериментальные данные, полученные во Всероссийском техническом институте и Московском энергетическом институте [7].

На рис. 5 показана зависимость интенсивности накипеобразования от скорости потока и температуры стенки.

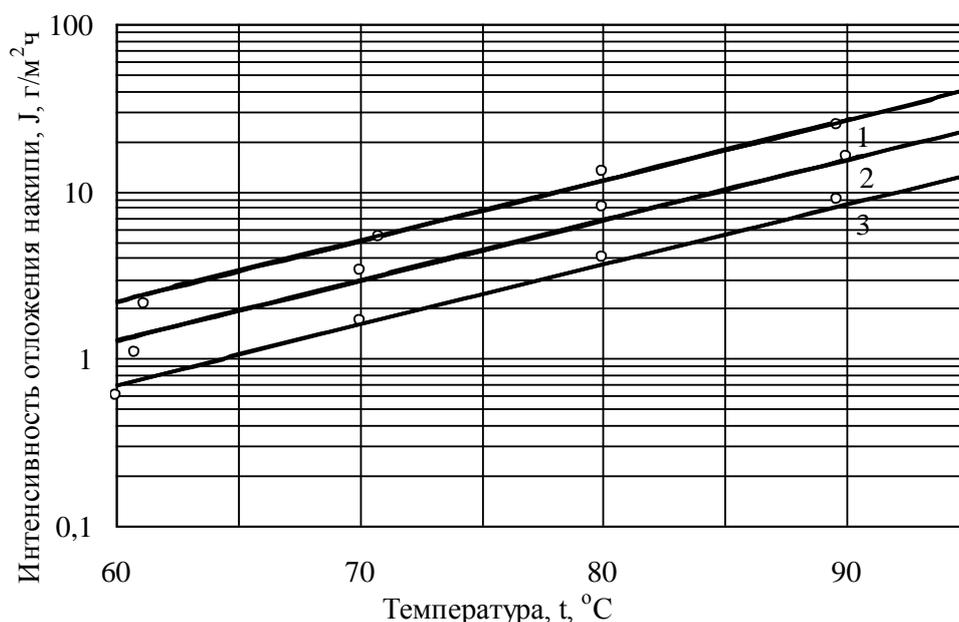


Рис. 5. Зависимость интенсивности отложения накипи от температуры и

скорости потока воды

(скорости потока: 1-2 м/с; 2- 1 м/с; 3-0,5 м/с)

Эта зависимость выражается формулой:

$$j = \frac{5,55 \cdot 10^{-2} \cdot V}{V + 5,33} \cdot e^{0,083 \cdot t}, \quad (11)$$

где V – скорость потока, м/с;

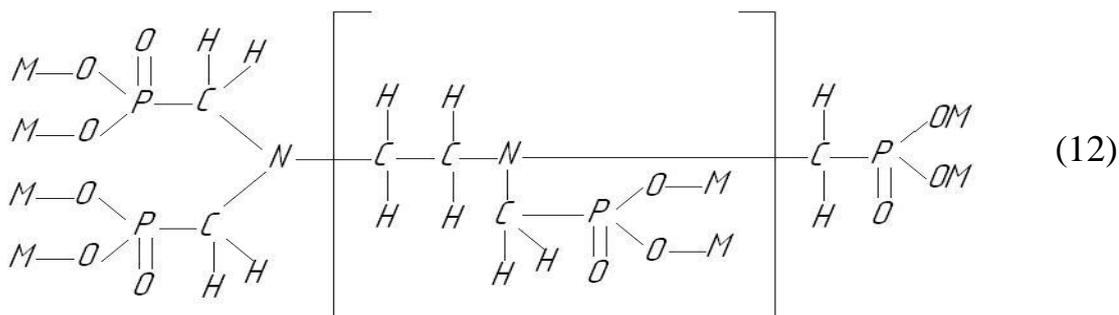
t – температура стенки, °С.

Коэффициент корреляции для 1 составляет $R^2 = 0,998$, для 2 – $R^2 = 0,983$, для 3 – $R^2 = 0,994$.

Таким образом, основным накипеобразующим компонентом в теплофикационных системах является карбонат кальция. Наибольшая опасность накипеобразования проявится при низких скоростях теплоносителя. При этом изменение температуры греющей стенки от 60° до 90°С увеличивает интенсивность отложения солей примерно в 13 раз.

Для предотвращения накипеобразования в мировой практике начали широко применять определенные органические фосфорные соединения, использование которых в малых дозах, может предотвратить отложение карбоната кальция на стенках трубопроводов [11, 12, 13]. Этими соединениями являются соли эминоэтиленфосфоновой кислоты. Аминоэтиленфосфонаты более устойчивые к гидролизу по сравнению с полифосфатами практически не образуют ионов фосфатов в воде.

Аминоэтиленфосфонаты имеют полимерную структуру и ингибируют образование отложений за счет порогового эффекта, увеличивая энергетический барьер реакции взаимодействия кальция и карбонат-ионов. Структуру соединений фосфоновых кислот можно представить в следующем виде:



Индекс M представляет собой ионы водорода или металла или комбинацию этих катионов. При $n = 0$, структура представляет собой моноаминоэтиленфосфат, $n = 1$ – диаминоэтиленфосфонат и $n = 2$ – триаминоэтиленфосфонат.

Выводы

1. Применение двухконтурных систем подогрева воды позволяет повысить надежность работы теплофикационных систем, сократить

потребление реагентов на регенерацию фильтров и сбросы засоленных стоков в поверхностные водоемы.

2. Применение традиционных систем подготовки воды для тепловых сетей методом умягчения в натрий-катионитных фильтрах сопряжено с потреблением значительного количества поваренной соли и сбросом больших объемов засоленных стоков в поверхностные водоемы.

3. Использование технологии обработки воды в водород-катионитных фильтрах, загруженных слабокислотным катионом, позволяет существенно снизить потребление реагентов, объем сбрасываемых стоков и повысить надежность работы водоподготовительного оборудования.

4. Рассмотрены основные факторы, влияющие на интенсивность накипеобразования при подогреве воды для тепловых сетей.

5. Выведены уравнения, которые с высокой надежностью описывают изменение произведения растворимости карбоната кальция и ангидрита в зависимости от температуры теплоносителя, степень разложения бикарбоната натрия в зависимости от температуры и длительности нагрева, а также влияние температуры теплопередающей стенки и скорости потока на интенсивность отложения карбоната кальция.

Литература

1. С.П. Высоцкий, Ю.В. Белов, Д.А. Яковлев. Повышение надежности работы теплофикационных систем подогрева воды в пластинчатых подогревателях // Экология промышленных регионов. Лебедь. Донецк, 1999 г., с. 177-181.
2. Высоцкий С.П., Поддубная Е.В. Использование слабокислотных катионитов в технологиях очистки воды // Химия и технология воды. – 2002. – Том 24. – №2, с. 167 – 174;
3. Мамет А.П. Коррозия теплосилового оборудования электростанций. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1952. – 296 с.;
4. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей / М-во энергетики и электрификации СССР. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 288 с.;
5. Карнаухов Л.П., Чернозубов В.Б., Васина Л.Г. Закономерности отложения накипи на теплообменных поверхностях в условиях нагрева природных вод // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Опреснение соленых вод», Свердловск – 1977. – №2, с. 30-36;
6. Павлухина А.Д., Дубинин В.Г., Бельская И.П. и др. Кристаллизация CaCO_3 из оборотной воды в присутствии ОЭДФ // Химия и технология воды. – 1987. – т. 9, №2, с. 134-136;
7. Балабан-Ирменин Ю.В., Богловский А.В., Васина Л.Г., Рубанов А.М. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – №3, с. 10-16;
8. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. – К.: Тэхника, 1989. – 167 с.;
9. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.;
10. Боднарь Ю.Ф., Маклакова В.П., Гронский Р.К. и др. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения // Теплоэнергетика. – 1976. – №1, с. 70-73;
11. Балабан-Ирменин Ю.В., Бессольцин С.Е., Рубанов А.М. Применение термодинамических критериев для оценки накипеобразующей способности воды в сетевых водоподогревателях // Теплоэнергетика. – 1996. – №8, с. 67-71;
12. Васина Л.Г., Тугаев О.В. Предотвращение накипеобразования с помощью антинакипинов // Теплоэнергетика. – 1999. – №7, с. 35-38;
13. Боднарь Ю.Ф. Выбор критерия для оценки накипеобразующих свойств охлаждающей воды // Теплоэнергетика. – 1979. – №7, с. 65-68.