

**Ассоциация «РОСХИМРЕАКТИВ»
ООО «НПФ «ТРАВЕРС»
АО «ЭКСПОЦЕНТР»**

**VIII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ
И ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ
И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»**

**в рамках Международной выставки «ХИМИЯ-2019»
«ЭКСПОЦЕНТР» на Красной Пресне**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

16-17 сентября 2019 года

г. Москва

УДК 621.311.22, 621.182.12
ББК 31.37

VIII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ
И ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»

В сборнике представлены доклады ведущих специалистов о современных технологиях водоподготовки, разработках реагентов и технологий их применения. Основу сборника составляют результаты опытно-промышленных испытаний на энергетических объектах с целью определения эффективности реагентов. Опубликованы данные теоретических и экспериментальных исследований механизма ингибирования солеотложений с применением современных методов физико-химического анализа.

Материалы сборника представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области энергетики.

16-17 сентября 2019 года
г. Москва, «ЭКСПОЦЕНТР» на Красной Пресне
в рамках Международной выставки «ХИМИЯ-2019»

Организаторы: Ассоциация «РОСХИМРЕАКТИВ», ООО «НПФ «ТРАВЕРС», АО «ЭКСПОЦЕНТР».

При участии: Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»), Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Московский Государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «НИУ «МГСУ»), Российского Союза химиков, НП «Российское теплоснабжение».

УДК 621.311.22, 621.182.12
ББК 31.37
ISBN 978-5-9500839-1-4

Настоящие материалы конференции созданы на основании информации, предоставленной участниками конференции.

©ООО «НПФ «ТРАВЕРС», 2019 год,
107023, г. Москва, ул. Электrozаводская,
д. 24, стр. 3

Материалы докладов публикуются в авторской версии. Организаторы не несут ответственности за неточности и упущения в названиях и адресах, представленных в данном сборнике.



VIII Научно-практическая конференция
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ЗАЩИТЫ
ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»

СОДЕРЖАНИЕ

Современное состояние теории действия ингибиторов солеотложений <i>Попов К.И., Ощепков М.С.</i>	5
Влияние структуры полимерной цепочки на эффективность фосфонатов для предотвращения осадкообразования на обратноосмотических мембранах <i>Андреанов А.П., Данилычева М.Н., Игнатюк А.Н.</i>	12
Применение флуоресцентного ингибитора для изучения процессов образования кристаллических осадков в установках обратного осмоса <i>Головесов В.А., Ощепков М.С., Первов А.Г., Рудакова Г.Я., Камагуров С.Д., Ткаченко С.В., Андреанов А.П., Попов К.И.</i>	18
Методика экспресс-оценки эффективности антискалентов, применяемых при эксплуатации баромембранных установок <i>Свитцов А.А., Копылова Л.Е., Голованева Н.В.</i>	21
Утилизация концентратов установок обратного осмоса путём удаления из них карбоната кальция и гидроокиси магния <i>Первов А.Г.</i>	24
Опыт наладки обессоливающей установки в условиях повышенного содержания уголекислоты в исходной воде <i>Золотухин Е.Ю., Сухов Г.Д.</i>	27
Безреагентная водоподготовка: миф или реальность? <i>Громов С.Л.</i>	30
Исследование полимерного ингибитора солеотложения, содержащего флуоресцентную метку. Стендовые и промышленные испытания <i>Ощепков М.С., Камагуров С.Д., Ткаченко С.В., Попов К.И., Рудакова Г.Я., Тушева М.А.</i>	36

Эпидемиологические риски, связанные с системами технического и обратного водоснабжения <i>Ларин В.Е., Тымчук С.Н.</i>	41
Опыт внедрения коррекционного водно-химического режима на ГТУ-ТЭС ООО «РН-Туапсинский НПЗ» с использованием отечественных реагентов <i>Губин Д.В., Гусева О.В., Бутакова М.В.</i>	48
Изучение влияния нейтрализующих аминов на рабочую обменную емкость катионита КУ-2-8 в схемах конденсатоочистки <i>Бутакова М.В., Гусева О.В., Прорехин С.М.</i>	53
Современные полимерные конструкционные материалы для систем водоподготовки <i>Подрядов Д.А.</i>	60
Изучение скорости коррозии различных металлов в растворах технических моющих средств серии «ТМС Д» <i>Левитина И.В., Кулов В.Е., Верховский А.Е.</i>	65
Опыт использования ингибиторов накипеобразования на объектах теплоэнергетики АО «Татэнерго» <i>Голубчиков М.А., Игнарица Л.М., Гришин Д.Н., Молгачева И.В.</i>	69
Использование технологии термообессоливания для подготовки обессоленной воды, в т.ч. опреснения. Технологии ООО «Реиннольц Лаб» для снижения ключевого недостатка установок – габаритов. Потенциал замены установок обратного осмоса <i>Стёпин С.М., Василевский Н.С.</i>	74
Вопросы обучения персонала в практике аналитического химического контроля при эксплуатации тепло- энергетического оборудования и систем водоподготовки <i>Орликова Е.К., Муравьев А.Г.</i>	79

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Попов К.И.¹, Ощепков М.С.^{1,2}

¹ АО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: ki-popov49@yandex.ru

Минеральные солеотложения (кальцит, арагонит, гипс, барит и др.) представляют серьёзную инженерную проблему в теплоэнергетике, при нефтедобыче, при обессоливании морской воды и сточных вод методом обратного осмоса, и в работе испарительных установок [1-4]. Общеизвестным и наиболее эффективным средством борьбы с солеотложениями в России и за рубежом является применение ингибиторов [1-9]. Разработан и промышленно выпускается широкий ассортимент этих реагентов. В настоящее время его основу составляют производные фосфоновых кислот и различные модификации полкарбоксилатов (полиакрилаты, поликарбоксисульфонаты). Вместе с тем продолжаются интенсивные разработки новых антинакипинов, в частности – биоразлагаемых [1,10-16]. При этом все применяемые в настоящее время ингибиторы не могут предотвращать формирование отложений, но они в состоянии существенно замедлить этот процесс, будучи введены в субстехиометрических количествах: несколько миллиграмм антинакипина способны длительное время удерживать в коллоидно-растворённом состоянии десятки грамм накипи.

Теория действия ингибиторов сформировалась во второй половине XX Века [17,18] и с некоторыми уточнениями [7,19-23] существует до настоящего времени. Вкратце, основные её положения сводятся к следующему:

- 1) По достижении пересыщения в водной фазе начинают спонтанно формироваться зародыши солеотложений (кристаллы кальцита, гипса и т.д.). Молекулы ингибитора избирательно сорбируются на центрах роста таких кристаллов, не давая им возможности расти. Малые кристаллики тер-

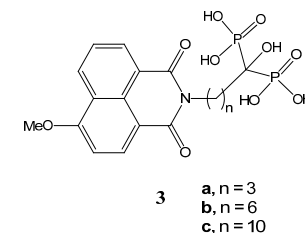
модинамически неустойчивы и будут вновь растворяться, а ингибитор при этом будет переходить на вновь образующиеся зародыши, и т.д. Те же кристаллики, что успевают преодолеть критический размер, растут медленнее за счёт всё той же блокировки центров роста. Соответственно, происходит задержка укрупнения кристаллов, задержка их седиментации и последующего формирования на поверхности оборудования осадочных отложений;

- 2) Молекулы ингибитора сорбируются на зародышах кристаллов и придают им отрицательный заряд. В свою очередь возникшее электростатическое отталкивание замедляет агрегацию (укрупнение) этих частиц и задерживает процесс седиментации.
- 3) Молекулы ингибитора связывают за счёт комплексообразования катионы осадкообразующей соли, оттягивая тем самым наступление момента пересыщения.

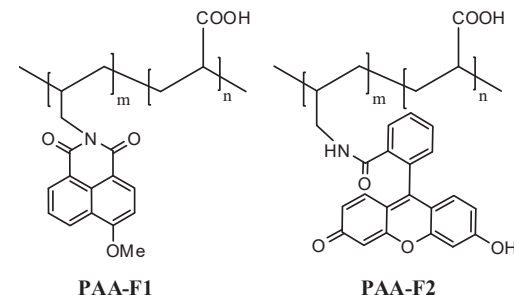
Действительно, многие исследователи наблюдали искажения кристаллической решетки кальцита и гипса в присутствии ингибиторов. Это воспринималось и воспринимается как основной аргумент в пользу первого и приведённых выше механизмов. Однако, в ходе разработки и испытаний новых ингибиторов солеотложений в лабораториях АО Научный центр «Малотоннажная химия» нами были получены данные о том, что ни один из приведённых выше механизмов не обеспечивает устойчивости пересыщенного раствора в той мере, в какой ожидалось [24,25]. В частности, было показано, что значения дзета-потенциала в процессе формирования кальцита и гипса в присутствии полимерных и фосфонатных ингибиторов колеблются в пределах от -2 до -10 мВ, тогда как для обеспечения коллоидной устойчивости дисперсной системы необходим потенциал -30 мВ и выше (по абсолютной величине) [24,25]. Таким образом, механизм электростатической стабилизации «не работает». Более того, при исследовании кристаллов гипса, выделенных в присутствии серии ингибиторов, мы в одном случае действительно обнаружили, что морфология кристалла сильно искажена [24]. Однако в серии из семи ингибиторов искажение наблюдалось для самого

слабого ингибитора, а наиболее эффективные реагенты искажений не вызывали. Таким образом, корреляция между ингибирующей способностью и изменением морфологии кристалла отсутствует. Соответственно, нарушение морфологии нельзя принимать в качестве основного механизма ингибирования. Кроме того, проведённое нами моделирование равновесий комплексообразования показало, что ингибитор может связать лишь ничтожную долю катионов, что неспособно повлиять на формирование осадков.

В связи с вышеизложенным, нами за последние два года была поставлена серия разноплановых экспериментов, направленных на поиски реальных механизмов ингибирования. С этой целью впервые в мировой практике были применены флуоресцентные ингибиторы [26], метод введения эталонных дисперсий при проведении экспериментов методом лазерного динамического светорассеяния [27, 28] и прямое использование счётчика частиц в жидкой фазе. В частности, нашей группой были синтезированы уникальные флуоресцентные аналоги гидроксиэтилиденбисфосфоновой кислоты (HEDP), полученные сочетанием нафталымидного и бисфосфонатного фрагментов, HEDP-F [26]:



а также флуоресцентные аналоги полиакрилата PAA-F [29]:



В результате этих исследований был предложен совершенно новый механизм действия ингибитора. Он основывается на трёх основных положениях. Первое учитывает наличие в любой, даже самой рафинированной системе частичек «нанопыли», которую мы обнаружили во всех водных растворах реагентов, а также в сверхчистой дистиллированной воде методом прямого применения счётчика частиц. Второе предполагает, что центрами кристаллизации являются исключительно частицы «нанопыли», а не спонтанно образующиеся зародыши кристаллов кальцита или гипса. Наконец, ингибитор сорбируется не на зародышах кристаллов кальцита или гипса как это предполагает современная теория, а на частицах «нанопыли», блокирует их, и тем самым резко замедляет формирование осадкообразующей фазы, как это показано на примере кристаллов барита, см. Рисунки 1 и 2.

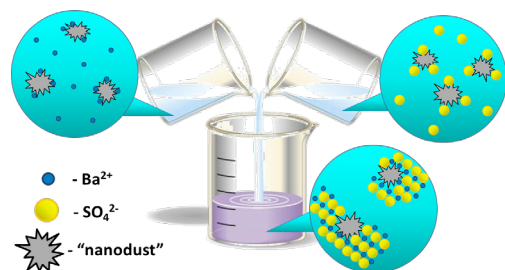


Рисунок 1. Схема формирования кристаллов барита в присутствии нанопыли (nanodust).

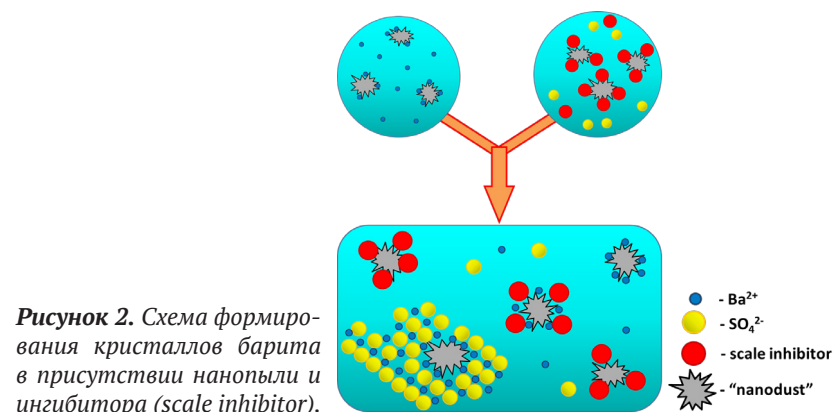


Рисунок 2. Схема формирования кристаллов барита в присутствии нанопыли и ингибитора (scale inhibitor).

В докладе приведён обширный иллюстративный материал, доказывающий справедливость развиваемого нами нового подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Проект 17-08-00061.

Список литературы

1. Попов К.И., Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я., Комбарова С.П., Ларченко В.Е. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор) // Теплоэнергетика. 2016. № 2. С. 46.
2. Amjad, Z.; Koutsoukos, P.G. Mineral scales and deposits: an overview, in: Z. Amjad (Ed.), Science and Technology of Industrial Water Treatment, CRC Press, Boca Raton, Fla. 2010, p.p.1-20.
3. Li, J.; Tang, M.; Ye, Z.; Chen, L.; Zhou, Y. Scale formation and control in oil and gas fields: A review // J. Dispersion Sci. Technol. 2017, 38, 661-670.
4. Matin, A.; Rahman, F.; Shafi, H. Z.; Zubair, S. M. Scaling of reverse osmosis membranes used in water desalination: Phenomena, impact, and control; future directions. // Desalination, 2019, 455, 135-157.
5. Цирульникова Н.В., Болт Я.В., Дерновая Е.С., Дрикер Б.Н., Фетисова Т.С. Создание и исследование композиций - ингибиторов коррозии металлов и солеотложений для стабилизационной обработки воды систем водопользования (обзор). // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 6. С. 26-40.
6. Дрикер Б.Н., Мурашова А.И., Тарантаев А.Г. Ингибиторы многоцелевого назначения. // Энергосбережение и водоподготовка. 2017. № 6 (110). С. 21-24.
7. Li, X.; Shemer, H.; Hasson D.; R. Semiat, R. Characterization of the effectiveness of anti-scalants in suppressing scale deposition on a heated surface. // Desalination 2016, 397, 38-42.
8. Hoang, T.A. Mechanisms of Scale Formation and Inhibition, in: Z. Amjad, K. Demadis, (Eds.), Mineral Scales and Deposits, Scientific and Technological Approaches, 1st Edition, Elsevier, 2015, pp. 47-83.
9. Балабан-Ирменин Ю.В. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров. // Энергосбережение и водоподготовка. 2015. № 3 (95). С. 14-22.
10. Федоренко В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса. // Мембраны. 2003. Т. 18. № 2. С. 23-30.
11. Рудакова Г.Я., Попов К.И., Ощепков М.С., Первов А.Г., Андрианов А.П. Новые отечественные полимерные ингибиторы солеотложений «АМТЕК РО-1» и «АМТЕК РО-2» для предотвращения отложения минеральных солей в установках обессоливания и опреснения морской воды. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. № 2 (122). С. 60-65.

12. Попов К.И., Тушева М.А., Ларченко В.Е. Сравнительные лабораторные исследования ингибирующей способности в отношении карбонатных и сульфатных отложений новых и традиционных ингибиторов по международному протоколу NACE. Энергосбережение и водоподготовка. // 2017. № 6 (110). С. 14-20.
13. Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Шабанова И.Н., Наймушина Е.А., Решетников С.М. Новый эффективный ингибитор солей отложений и коррозии, устойчивый при хранении и транспортировании. // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 6. С. 37-41.
14. Первов А.Г., Андрианов А.П. Оценка эффективности новых “зеленых” ингибиторов, используемых при опреснении морской воды методом обратного осмоса. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 1. С. 28-42.
15. Demadis, K.D.; Preari, M. “Green” scale inhibitors in water treatment processes: the case of silica scale inhibition. // Desalin. Water Treat. 2015, 55, 749-755.
16. S.A. Ali, I.W. Kazi, F. Rahman, Synthesis and evaluation of phosphate-free antiscalants to control $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scale formation in reverse osmosis desalination plants. // Desalination, 2015, 357, 36-44.
17. Pramanik, B. K.; Gao, Y.; Fan, L.; Roddick, F. A.; Liu, Z. Antiscaling effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination. // Desalination, 2017, 404, 224-229.
18. Elliott, M.N. Scale control by threshold treatment. // Desalination 1970, 8, 221-236.
19. Reddy, M.M.; Nancollas, G.H. Calcite crystal growth inhibition by phosphonates. // Desalination, 1973, 12, 61-73.
20. Tomson, B.M.; Fu, G.; Watson M.A.; Kan, A.T. Mechanisms of mineral scale inhibition. // SPE Prod. Facil. 2003, 18, 192-199.
21. Zhang, G.; Ge, J.; Sun, M.; Pan, B.; Mao T.; Song, Z. Investigation of scale inhibition mechanisms based on the effect of scale inhibitor on calcium carbonate crystal forms. // Sci. China, Ser. B: Chem. 2007, 50, 114-120.
22. Liu, L.; He, A. Research progress of scale inhibition mechanism. // Adv. Mater. Res. 2014, 955-959, 2411-2414.
23. Al-Roomi, Y.M.; Hussain, K.F. Potential kinetic model for scaling and scale inhibition mechanism. // Desalination 2016, 393, 186-195.
24. Ge, J.; Yang, W.; Zhang, G.; Ping, J.; Sun, M. Investigation of scale inhibition mechanisms based on the effect of HEDP on surface charge of calcium carbonate. // Tenside, Surfactants, Deterg. 2016, 53, 29-36.
25. Popov, K.; Rudakova, G.; Larchenko, V.; Tusheva, M.; Kamagurov, S.; Dikareva, J.; Kovaleva, N.E. Comparative Performance Evaluation of Some Novel ‘Green’ and Traditional Antiscalants in Calcium Sulfate Scaling. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2016, 2016 Article ID 7635329, 10 pp.

26. Popov, K.; Rudakova, G.; Larchenko, V.; Tusheva, M.; Afanas'eva, E.; Kombarova, S.; Kamagurov, S.; Kovaleva, N. A comparative performance ranking of some phosphonates and environmentally friendly polymers on CaCO_3 scaling inhibition by NACE protocol. // Desalin. Water Treat. 2017, 69, 163-172.
27. M. Oshchepkov, S. Kamagurov, S. Tkachenko, A. Ryabova, K. Popov, An Insight into the Mechanisms of the Scale Inhibition. A Case Study of a Novel Task-specific Fluorescent-tagged Scale Inhibitor Location on Gypsum Crystals. // ChemNanoMat, 2019, 5, 586-592.
28. Popov, K.; Oshchepkov, M.; Afanas'eva, E.; Koltinova, E.; Dikareva, Y.; Rönkkömäki, H. A new insight into the mechanism of the scale inhibition: DLS study of gypsum nucleation in presence of phosphonates using nanosilver dispersion as an internal light scattering intensity reference. // Colloids and Surfaces, A: 2019, 560, 122-129.
29. K.I. Popov, M.S. Oshchepkov, N.A. Shabanova, Yu.M. Dikareva, V.E. Larchenko, and E. Ya. Koltinova, DLS study of a phosphonate induced gypsum scale inhibition mechanism using indifferent nanodispersions as the standards of a light scattering intensity comparison. // Int. J. Corros. Scale Inhib, 2018, 7, 9-24.
30. K. Popov, M. Oshchepkov, S. Kamagurov, S. Tkachenko, Yu. Dikareva, G. Rudakova, Synthesis and properties of novel fluorescent-tagged polyacrylate-based scale inhibitors. // J. Appl. Polymer Sci, 2017, 134, 45017.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПОЧКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОСФОНАТОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ НА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

Андрянов А.П.¹, Данилычева М.Н.², Игнатюк А.Н.¹

¹ НИУ МГСУ, Москва, Россия

² ООО «Ксилем Рус», Москва, Россия

E-mail: AndrianovAP@mgsu.ru
maria.danilycheva@gmail.com

Предотвращение образования кристаллических осадков на мембранах обратного осмоса часто достигается с помощью дозирования ингибиторов [1, 2]. Несмотря на значительные усилия по разработке «зеленых» ингибиторов, не содержащих фосфор [3], в большинстве обратноосмотических установок используются ингибиторы, основанные на фосфатах и (поли)фосфонатах [4-6]. Широкое распространение фосфонатов обусловлено удобством их применения и высокой эффективностью. Помимо традиционных фосфонатов, синтезируются и исследуются более сложные соединения, например, дифосфонаты или тетрафосфонаты, с различной структурой органической части [7, 8].

В настоящей работе рассматривается влияние молекулярной структуры на эффективность ди- и тетрафосфонатов как ингибиторов образования осадка карбоната кальция на обратноосмотических мембранах. В качестве образцов ингибиторов были взяты два семейства фосфонатов (табл. 1), синтезированные в лаборатории кристаллографии Университета Крита (Греция): дифосфонаты (6 образцов) и тетрафосфонаты (5 образцов). У дифосфонатов две функциональные группы – амино-бис метилфосфоновые кислоты – расположены на одном конце молекулы, а у тетрафосфонатов по две группы находятся на каждом конце молекулы. Соединения отличаются длиной углеводородной алифатической цепи [7].

Эксперименты проводились на лабораторной установке с рулонным обратноосмотическим аппаратом типа TW 30-1812-50 (DOW Filmtec, США) на модельном растворе, имитирующем воду с общей жесткостью 7 мг-экв/л. Содержание кальция составляло 6 мг-экв/л, общая щелочность – 7 мг-экв/л, общее содержание – около 850 мг/л, pH = 9,0. Испытания проводились в режиме циркуляции при трансмембранном давлении 6 бар, с постоянным концентрированием исходного раствора и отбором фильтрата в отдельную емкость.

Эффективность ингибиторов рассчитывалась для двух дозировок 1 и 5 мг/л по следующей формуле:

$$E(\%) = \frac{M_{Ca}^{blank} - M_{Ca}^{antiscalant}}{M_{Ca}^{blank}} \cdot 100,$$

где M_{Ca}^{blank} и $M_{Ca}^{antiscalant}$ – количество кальция, накопленного в мембранном модуле за один опыт, в отсутствие ингибитора и с его добавлением, мг-экв.

Количество осадка карбоната кальция, накопленного в мембранном аппарате, рассчитывалась как разница между количеством кальция в исходном модельном растворе и общим количеством кальция в концентрате (циркулирующий раствор) и пермеате на каждом этапе опыта.

Результаты экспериментов показали, что изменения в химической структуре молекул фосфонатов безусловно влияют на их эффективность. Ингибирующая способность тетрафосфонатов возрастала с увеличением длины цепи $-(CH_2)_x-$, где $x = 2, 4, 6, 8, 12$ (табл. 2, рис. 1). Однако ингибитор DDTMP (C12) с самой длинной молекулой показал сниженную эффективность (между EDTMP и TMTMP). В целом, экспериментальные данные показывают тенденцию, сходную с той, которая была получена в работе [7] при осаждении сульфата кальция из пересыщенного раствора (за исключением DDTMP).

Таблица 1. Перечень исследованных фосфонатов.

Сокращенное название	Наименование
дифосфонаты	
MBMP (C ₁ -D)	Метиламин-бис (метиленфосфоновая кислота)
EBMP (C ₂ -D)	Этиламин-бис (метиленфосфоновая кислота)
BBMP (C ₄ -D)	Бутиламин-бис (метиленфосфоновая кислота)
HBMP-D (C ₆ -D)	Гексиламин-бис (метиленфосфоновая кислота)
OBMP-D (C ₈ -D)	Октиламин-бис (метиленфосфоновая кислота)
DABMP (C ₁₂ -D)	Додeciламин-бис (метиленфосфоновая кислота)
тетрафосфонаты	
EDTMP (C2)	Этилендиамин-тетра (метиленфосфоновая кислота)
TMTMP (C4)	Бутилендиамин-тетра (метиленфосфоновая кислота)
HDTMP (C6)	Гексаметилендиамин-тетра (метиленфосфоновая кислота)
ODTMP (C8)	Октаметилендиамин-тетра (метиленфосфоновая кислота)
DDTMP (C12)	Додекаметилендиамин-тетра (метиленфосфоновая кислота)

Аналогичная тенденция наблюдалась и для дифосфонатов: чем длиннее боковая цепь, тем выше эффективность, но чрезвычайно длинная цепь приводит к ухудшению эффективности ингибитора (рис. 1). Для дозы 1 мг/л наблюдается аналогичная тенденция, но менее выраженная и эффективность ингибиторов при этой дозе ниже. Также замечено, что соединения с самыми длинными и наиболее гидрофобными алифатическими цепями (OBMP (C8-D) и DABMP (C12-D)), вначале задерживают зарождение карбоната кальция, но в дальнейшем рост кристаллов резко увеличивается.

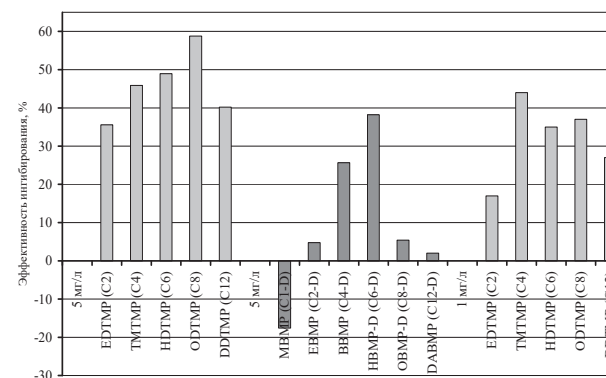


Рисунок 1. Эффективность ингибирования для ди- и тетра-фосфонатов.

Таблица 2. Результаты испытаний ингибиторов.

Ингибитор	Доза по -PO(OH) ₂ , мг/л	Средняя продолжительность опыта, ч	Эффективность, %
Доза по товарному продукту – 1 мг/л			
EDTMP (C2)	0,74	1,00	17
TMTMP (C4)	0,70	0,90	44
HDTMP (C6)	0,66	0,75	35
ODTMP (C8)	0,62	1,00	35
DDTMP (C12)	0,55	1,25	27
Доза по товарному продукту – 5 мг/л			
EDTMP (C2)	3,7	1,25	36
TMTMP (C4)	3,5	1,33	46
HDTMP (C6)	3,3	0,93	49
ODTMP (C8)	3,1	0,93	59
DDTMP (C12)	2,8	1,34	40

Доза по товарному продукту – 5 мг/л			
MBMP (C1-D)	3,8	1,10	-18
EBMP (C2-D)	3,6	1,07	5
BBMP (C4-D)	3,2	0,75	26
HBMP-D (C6-D)	2,9	0,84	38
OBMP-D (C8-D)	2,6	1,90	5
DABMP (C12-D)	2,1	4,50	2

Очень низкая эффективность дифосфонатов с длинной органической цепочкой сопутствует большей продолжительности опыта (до 2-4 часов). Такая продолжительность, с одной стороны, сама способствует накоплению большего количества осадка, а с другой стороны, вызвана накоплением осадков на мембране и снижением ее производительности. Дифосфонаты показали значительно меньшую ингибирующую способность по сравнению с тетрафосфонатами. Считается, что на процесс ингибирования влияет число активных центров адсорбции в молекуле [8, 9]. Тетрафосфонаты могут взаимодействовать как одной двойной функциональной фосфонатной группой с ионами кальция на поверхности кристалла, так и двумя двойными группами с соседними ионами кальция, причем удлинение алифатической цепи повышает вероятность этого взаимодействия [7]. С другой стороны удлинение углеводородной цепи уменьшает подвижность молекулы ингибитора и ограничивает ее доступ к поверхности образующихся зародышей кристаллов.

Выводы. Оценка эффективности семейства ингибиторов на основе метиленфосфоновой кислоты показала, что большинство дифосфонатов и тетрафосфонатов достаточно эффективно уменьшают образование отложений карбоната кальция на обратноосмотических мембранах, при этом наиболее эффективными являются соединения с более длинной алифатической цепью. Исключение составили ингибиторы с самой длинными углеводородными цепями. Полученные результаты будут полезны для дальнейшего выбора наиболее эффективных соединений для промышленного применения.

Список литературы

1. Antonya A., Low J.H., Gray S., Childress A.E., Le-Clech P., Leslie G. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review // *Journal of Membrane Science*. 2011. V. 383. P. 1-16.
2. Федоренко В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса // *Критические технологии. Мембраны*. 2003. №2 (18). С. 23-30.
3. Hasson D., Shemer H., Sher A. State of the art of friendly green scale control inhibitors // *Industrial Engineering Chemical Research*. 2011. Vol. 50. P. 7601-7607.
4. Sousa M.F.B., Signorelli F., Bertran C.A. Fast evaluation of inhibitors for calcium carbonate scale based on pH continuous measurements in jar test at high salinity condition // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2016. Vol. 147. P. 468-473.
5. Ji Y., Chen Y., Le J., Qian M., Huan Y., Yang W., Yin X., Liu Y., Wang X., Chen Y. Highly effective scale inhibition performance of amino trimethylenephosphonic acid on calcium carbonate // *Desalination*. 2017. Vol. 422. P. 165-173.
6. Sorbie, K.S., Laing, N. How scale inhibitors work: mechanisms of selected barium sulphate scale inhibitors across a wide temperature range // *SPE International Symposium on Oilfield Scale*, 26-27 May 2004, Aberdeen, United Kingdom.
7. Akyol E., Oner M., Barouda E., Demadis K.D. Systematic structural determinants of the effects of tetraphosphonates on gypsum crystallization // *Crystal growth and Design*. 2009. Vol. 9. P. 5145-5154.
8. Demadis K.D., Neofotistou E., Mavredaki E., Tsiknakis M., Sarigiannidou E.-M., Katarachia S.D. Inorganic foulants in membrane systems: chemical control strategies and the contribution of green chemistry // *Desalination*. 2005. Vol. 179. P. 281-295.
9. Mavredaki, A. Stathouloupoulou, E. Neofotistou, K.D. Demadis. Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implication of green chemical technology // *Desalination*. 2007. Vol. 210. P. 257-265.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИНГИБИТОРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКОВ В УСТАНОВКАХ ОБРАТНОГО ОСМОСА

Головесов В.А.^{1,3}, Ощепков М.С.^{1,2}, Первов А.Г.³, Рудакова Г.Я.¹,
Камагуров С.Д.¹, Ткаченко С.В.^{1,2}, Андрианов А.П.³, Попов К.И.¹

¹ АО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, РФ

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

³ НИУ МГСУ, Москва, РФ

E-mail: golovesov.vova@mail.ru

Знание механизма роста кристаллов позволяет разработать эффективные методы борьбы с осадкообразованием и совершенствовать процесс очистки с использованием мембран, увеличивая величину выхода фильтрата. В настоящей статье представлены новые подходы к изучению механизма роста кристаллов в присутствии полимерных ингибиторов, исследована адсорбция молекул ингибитора на поверхностях образующихся кристаллов и мембран. Получены зависимости скоростей адсорбции ингибитора в зависимости от доз ингибитора и скорости образования осадка карбоната кальция. Впервые процесс ингибирования был «визуализирован» путем использования флуоресцентного ингибитора, содержащего флуоресцентный фрагмент - сополимера N-аллил-4-метокси-1,8 нафталымида и акриловой кислоты (РАА-F1). Изучение поверхностей кристаллов и мембран методами сканирующей электронной и флуоресцентной микроскопии показало новые неожиданные результаты: ингибитор адсорбируется на поверхности мембран и на поверхности образующихся кристаллов кальцита. Флуоресценция оказалась более интенсивной и заметной на поверхности граней кристаллов, чем внутри кристалла. Во время фазы зародышеобразования формируется «темная» часть кристаллической решетки, которая после начинает покрываться «светящимся» слоем флуоресцентного ингибитора, который блокирует дальнейший кристаллический рост. В процессе экспериментов, проведенных с использованием рас-

творов ингибитора в дистиллированной воде, наблюдалась сорбция ингибитора на поверхности мембраны в отсутствие ионов кальция. В экспериментах, в которых ингибитор дозируется в исходную водопроводную воду, сорбции ингибитора на мембране не происходило - ингибитор адсорбировался на поверхности образующихся кристаллов. Визуализация процесса ингибирования роста кристаллов открывает новые горизонты для изучения механизма кристаллизации и разработки новых технологий предотвращения образования отложений малорастворимых солей.

Список литературы

1. Reddy M.M. and Nancollas G.H. // Desalination. 1973. V. 12. P. 61-73.
2. Leung W.H. and Nancollas G.H. // Journal of crystal growth. 1978. V. 44. P.163-167.
3. Nielsen A.E. // Pergamon Press. Oxford. 1964.
4. Weijnen M.P.C. and Van Rosmalen G.M. // Desalination. 1985. V.54. P. 239-261.
5. Cristoffersen M.R. and Christoffersen J., Weiynen M.P.C. and VanRosmalen G.M. // Desalination. 1982. V.58. P. 585-595.
6. Maher E. Tadros and Irvin Mayes // V. 72. № 2. Nov. 1979.
7. Solomon D.H. and Rolfe P.F. // Desalination. 1966. V.1. P. 260-266.
8. Okazaki M., Kimura S. // Journal of chemical engineering of Japan. 1984. V. 17. № 2. P. 216-218.
9. Borden J., Gilron J., Hason D. // Desalination. 1987. V. 66. P. 257-269.
10. Jamaly S., Darwish N.N., Ahmed I., Hasan S.W. // Desalination. 2014. V. 354. P. 30-38.
11. Goh P.S., Lau W.J., Othman M.H.D., Ismail A.F. // Desalination. 2018. V. 425. P. 130-155.
12. Jiang S., Li Y., Ladewig B.P. // Science total Environ. 2017. V. 595. P. 567-583.
13. AL-Roomi Y.M., Hussain K.F. // Desalination. 2016. V. 393. P. 186-195.
14. Liu D., Dong W., Hiu, J. Ledion F. // Desalination. 2012. V. 304. P. 1-10.
15. Pramanik B.K., Gao Y.H., Fan L.H., Roddick F.A., Liu Z.F. // Desalination. 2017. V. 404. P. 224-229.
16. Chaussemier M., Pourmohtasham E., Gelus D., Pecoul N., Perrot H., Hubert L., Ledion J., Cheap-Charpentier H., Horner O. // Desalination. 2015. V. 356. P. 47-55.
17. Li, X.; Hasson, D.; Shemer, H. // Desalination. 2018. V. 431. P. 119-125.
18. Borden J., Gilron J., Hason D. // Desalination. 1987. V. 66. P. 257-269.
19. Okazaki M., Kimura S. // Journal of Chemical Engineering of Japan. 1984. V. 17. № 2. P. 216-218.



20. Pramanik, Biplob Kumar; Gao, Yuhua; Fan, Linhua; Roddick, Felicity A.; Liu, Zhenfa. // Desalination. 2017. V. 404. P. 224-229.
21. Zimmer, K.; Hater, W.; Icart, A.; Jaworski, J.; Kruse, N.; Braun, G. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57, P. 48-49. 23162-23175.
22. Pervov A., Andrianov A., Rudakova G., Popov K. // Desalination and Water Treatment. 2017. V. 73. P. 11-21.
23. Ali S.A., Kazi I.W., Rahman F. // Desalination. 2015. V. 357. P. 36-44.
24. Pervov A.G. // Desalination. 1999. V. 126. P. 227 - 247.
25. Popov K., Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Dikareva Ju., Rudakova G. // J. Apl. Polym. Sci. 2017. V. 134.
26. Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Ryabova A., Popov K. // ChemNanoMat. 2019, volume 5, issue 5; Ahead of print;
27. Рудакова Г.Я., Попов К.И., Ощепков М.С., Первов А.Г., Андрианов А.П. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. № 2 (122). С. 60-65.
28. Schmidt C.K., Brauch H.-J. Nowack B., VanBriesen J.M. // ACS. N.Y. 2005. P. 76-97.
29. Shahid, Muhammad Kashif; Choi, Young-Gyun. // Journal of Membrane Science. 2018. V. 546. P. 61-69.
30. Li, Chunyu; Guo, Xiaoyan; Wang, Xin; Fan, Shougang; Zhou, Qixing; Shao, Huaqi; Hu, Wanli; Li, Chenghao; Tong, Lin; Kumar, Ramasamy Rajesh; et al. // ElectrochimicaActa. 2018. V. 287. P. 124-134.
31. Shahid, Muhammad Kashif; Pyo, Minsu; Choi, Young-Gyun. // Desalination. 2018. V. 426. P. 11-20.
32. Popov K., Rudakova G., Larchenko V., Tusheva M., Afanas'eva, S. Kombarova E., Kamagurov S. and Kovaleva N. // Desalin. Water Treat. 2017. V. 69. P. 163-172.
33. Demadis K.D., Neofotistou E., Mavredaki E., Tsiknakis M., Sarigiannidou E.-M., Katarachia S.D. // Desalination. 2005. V. 179. P. 281-295.
34. Ying, Wang; Siebdrath, Nadine; Uhl, Wolfgang; Gitis, Vitaly; Herzberg, Moshe. // Journal of Membrane Science. 2014. V. 466. P. 26-35.

МЕТОДИКА ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИСКАЛАНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ БАРОМЕМБРАНЫХ УСТАНОВОК

Свитцов А.А., Копылова Л.Е., Голованева Н.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: tecoas@yandex.ru

Важным, если не основным, негативным свойством обратного осмоса в процессах водоподготовки является концентрационная поляризация, резко увеличивающая опасность образования отложений солей жесткости на поверхности мембран. Даже при степени конверсии обессоленной воды в 50% рост концентрации в приемном слое за счет КП может составлять 6-10 раз. Чаще всего в осадок выпадает карбонат кальция, поэтому на этой соли и строят модели водно-химического режима процессов обессоливания-концентрирования. Следует отметить, что как не существует единой теории механизма действия антискалантов, так нет и универсальной трактовки понятия «эффективность» антискаланта. В основе понятия лежит общее требование о предотвращении образования отложений, а вот смысл в это требование каждый вкладывает свой. Под эффективностью могут понимать и индукционный период, и уменьшение размера образующихся частиц твердой фазы, и изменение формы образующихся частиц. На данный момент существует много различных методик оценки эффективности работы антискаланта для предотвращения осадкообразования в обратном осмосе, их все можно поделить на две большие группы: первая – это ресурсные испытания на лабораторных стендах с обратноосмотическими и нанофильтрационными мембранами, вторая – это, так называемые, экспресс-методы [1-4]. Оба варианта проведения исследований не лишены недостатков: в первом это большая длительность эксперимента, во втором, как правило, отсутствие самой обратноосмотической мембраны и учета особенностей процесса обратного осмоса. И если в первом случае ради получения достоверных результатов экспериментов надо пожертвовать временем,

то во втором – отсутствие одного из объектов исследования может привести к неверной интерпретации полученных данных и сложностям в переносе этих данных на практику. Выявленные недостатки используемых сегодня методов оценки эффективности антискалантов для установок обратного осмоса подвигли авторов настоящей статьи к разработке экспресс-методики, которая, по их мнению, приблизит производителей к решению проблемы отложений в мембранных аппаратах. В основу методики положено измерение оптической плотности ряда растворов, моделирующих процесс концентрирования в мембранном аппарате. Введение антискаланта обусловит изменение характера зависимости величины оптической плотности от коэффициента концентрирования. Сопоставление этих зависимостей при использовании различных антискалантов и их различных доз позволит сделать вывод о выборе препарата, и о его оптимальной дозе. Основная задача – правильно смоделировать составы концентратов, образующихся по мере отвода пермеата, т.е. при различных степенях конверсии. Эту операцию проводили при с помощью программы технологического расчета установок обратного осмоса ROSA (Dow Chemical). Исходными параметрами для расчета служат состав исходного раствора, тип используемой мембраны, температура и pH, а также предполагаемая степень конверсии. На рис. 1 представлены полученные результаты.

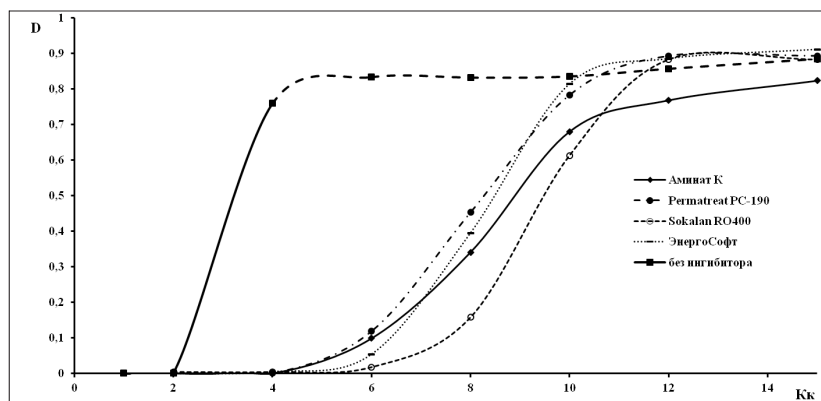


Рисунок 1. Зависимости оптической плотности растворов от коэффициентов концентрирования с различными ингибиторами.

Все ингибиторы оказывают тормозящее действие на появление твердой фазы, и наиболее действенным здесь является Sokalan RO400. Предлагаемая методика экспресс-оценки эффективности антискалантов для установок обратного осмоса позволяет проводить по крайней мере предварительный выбор препарата и получать ориентировочную величину дозы препарата для планируемого коэффициента концентрирования. Методика будет полезной при проектировании установок обратного осмоса.

Список литературы

1. Zahid Amjad Mineral Scales in Biological and Industrial Systems // 2013. — 450P.
2. Андрианов А.П., Первов А.Г., Ефремов Р.В., Спицов Д.В. Выбор эффективных ингибиторов для технологических схем опреснения воды черного моря. // Водоснабжение и санитарная техника. 2016. — № 9. — С. 24-35.
3. В.В. Гончарук, А.А. Кавицкая, И.Д. Атаманенко, А.И. Кононова, М.Д. Скильская, А.В. Бадеха Влияние структуры и химической природы поверхности мембран на их функциональные характеристики при баромембранной очистке артезианских вод физическая химия процессов обработки воды. // Химия и технология воды. 2010. — т. 32. — №3. — С. 247-262.
4. Рудакова Г.Я., Попов К.И., Ощепков М.С., Первов А.Г., Андрианов А.П. Новые отечественные полимерные ингибиторы солеотложений «АМТЕК РО-1» и «АМТЕК РО-2» для предотвращения отложения минеральных солей в установках обессоливания и опреснения морской вод. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. — № 2 (122). — С. 60-65.

УТИЛИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАТОВ УСТАНОВОК ОБРАТНОГО ОСМОСА ПУТЁМ УДАЛЕНИЯ ИЗ НИХ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ГИДРООКИСИ МАГНИЯ

Первов А.Г.

НИИ МГСУ, кафедра водоснабжения, Москва, Россия

E-mail: ale-pervov@yandex.ru

Метод обратного осмоса широко известен как эффективный метод опреснения и обессоливания воды, который используется для целей водоподготовки в различных отраслях промышленности. Однако широкое применение установок обратного осмоса в крупных системах централизованного водоснабжения делает пока только «первые шаги». Серьезную проблему для служб водоканалов представляет закупка сервисных реагентов, высокая стоимость которых (в основном, ингибиторов) составляет существенную часть общих эксплуатационных затрат. Поставляемые ингибиторы часто сильно отличаются по своему составу, дозировке, стоимости и эффективности ингибирования [1,2]. При закупке реагентов встает вопрос о подтверждении их эффективности, что требует проведения дополнительных исследований. Сбрасываемый в канализацию концентрат оплачивается в соответствии с существующими тарифами по приему стоков в канализацию, что увеличивает эксплуатационные затраты и себестоимость очищенной воды, что сказывается на тарифах для населения.

Обзор проводимых в настоящее время работ по тестированию эффективности ингибиторов показывает, что используемые экспериментальные методики часто не моделируют условия, существующие в мембранных аппаратах при обработке природных вод [3-7]. Поэтому эксперименты должны учитывать условия зарождения кристаллов, их роста и формирования слоя осадка [8-10].

В настоящей работе авторами сделана попытка предложить научно-обоснованный подход по выбору ингибиторов, назначению их дозы и выбору условий работы мембранных установок с целью определить величины эксплуатационных затрат

и выбрать оптимальный вариант для каждого случая решения проблемы питьевого водоснабжения.

Для демонстрации сравнительных значений эффективности ингибиторов и мембранных аппаратов проведены эксперименты на промышленных мембранных элементах, где скорости образования осадка карбоната кальция в присутствии различных ингибиторов определены в одинаковых условиях.

Проведенные авторами ранее многочисленные испытания эффективностей различных классов ингибирующих веществ показали, что наибольшей эффективностью обладают соли фосфоновых кислот, а самыми «слабыми» с точки зрения снижения скорости образования на мембранах осадка карбоната кальция являются акрилаты [9,11,12].

Выбор характеристик мембран оказывает существенное значение на величину эксплуатационных затрат. Как показывает опыт эксплуатации мембранных установок при обработке природных вод, селективность мембран оказывает существенное влияние на состав очищенной воды и эффективность очистки, но и на стоимость сервисных мероприятий. Чем ниже селективность мембран, тем меньше оказывается интенсивность образования осадков малорастворимых солей на мембранах. На основании полученных экспериментальных исследований получены значения приведенных затрат на очистку воды с использованием различных мембран и схем очистки. Определение расходов сервисных реагентов и затрат на оборудование производилось на основе расчетов по программе, ранее разработанной авторами для определения технологических характеристик мембранных элементов.

При разработке установок предпочтение следует отдавать применению мембран с низкой селективностью, низким энергопотреблением и затратам на реагенты. Это продемонстрировано с помощью экспериментально полученных зависимостей скоростей роста осадка карбоната кальция от типа мембран, доз реагентов, а также величин рабочего давления и выхода фильтра мембранных установок [8,12].

Благодарности: авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ № 19-08-00982 А).

Список литературы

1. Pramanik B.K., Gao Y., Fan L., Roddick F.A., Liu Z. Antiscaling effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination // Desalination. 2017. V. 404. Pp. 224-229.
2. Chaussemier M., Pourmohtasham E., Gelus D., Pecoul N., Perrot H., Hubert L., Ledion J., Cheap-Charpentier H., Horner O. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article // Desalination. 2015. V. 356. P. 47-55.
3. Li X., Hasson D., Shemer H. Flow conditions affecting the induction period of CaSO₄ scaling on RO membranes // Desalination. 2018. V. 431. Pp. 119-125.
4. Borden J., Giron J., Hasson D. Analysis of RO flux decline due to membrane surface blockage // Desalination. 1987. V. 66. P. 257-269.
5. Okazaki M., Kimura S. Scale Formation on Reverse Osmosis Membranes // Journal of Chemical Engineering of Japan. 1984. V. 17 (2). Pp. 145-151.
6. Pramanik B.K., Gao Y., Fan L., Roddick F.A., Liu Z. Antiscaling effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination // Desalination. 2017. V. 404. Pp. 224-229.
7. Zimmer K., Hater W., Icart A., Jaworski J., Kruse N., Braun G. The performance of polycarboxylates as inhibitors for CaCO₃ scaling in reverse osmosis plants // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. Pp. 48-49.
8. Pervov A., Andrianov A., Rudakova G., Popov K. A comparative study of some novel «green» and traditional antiscalants efficiency for the reverse osmotic Black Sea water desalination // Desalination and Water Treatment. 2017. V. 73. Pp. 11-21.
9. Ali S.A., Kazi I.W., Rahman F. Synthesis and evaluation of phosphate-free antiscalants to control CaSO₄•2H₂O scale formation in reverse osmosis desalination plants // Desalination. 2015. V. 357. Pp. 36-44.
10. Pervov A.G. A simplified RO process design based on understanding of fouling mechanisms // Desalination. 1999. V. 126. Pp. 227-247.
11. Popov K., Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Dikareva Yu., Rudakova G. Synthesis and properties of novel fluorescent-tagged polyacrylate-based scale inhibitors // Journal of Applied Polymer Science. 2017. V. 134. P. 45017.
12. Рудакова Г.Я., Попов К.И., Ощепков М.С., Первов А.Г., Андрианов А.П. Новые отечественные полимерные ингибиторы солеотложений «АМТЕК РО-1» И «АМТЕК РО-2» для предотвращения отложения минеральных солей в установках обессоливания и опреснения морской воды // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. №2 (122), с. 60-65.

ОПЫТ НАЛАДКИ ОБЕССОЛИВАЮЩЕЙ УСТАНОВКИ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ В ИСХОДНОЙ ВОДЕ

Золотухин Е.Ю.¹, Сухов Г.Д.²

¹ ООО «ТЕПЛОЦЕНТР», г. Ярославль, РФ

² ООО «НПФ «ТРАВЕРС», г. Москва, РФ

Работы проводились на территории ООО «Метадинеа» г. Орехово-Зуево, Московской области на блочном модуле ООО «Гидротехинжиниринг» (установлен в 2016 году).

Цель работы наладить эффективную работу станции подготовки воды, удовлетворяющей требованиям к питательной воде котлов, установленных на производстве формалина.

Обессоливающая установка включает в себя: осветлительные фильтры, обратносмотическую установку НТ/РО 15-03-8-ESPA2(У-ОО) производительностью 15 м³/ч, установку электродеионизации (ЭДИ) IonPure VNX55-2, систему дозирующих насосов.

Для предотвращения образования осадка малорастворимых солей на ОО мембранах в воду перед ООУ дозировался ингибитор отложений минеральных солей Аминат К, Для корректировки pH в пермеат ОО и продукт ЭДИ дозировался щелочной реагент.

Исходная вода, поступающая в систему, имела следующий состав, указанный в таблице 1. Требование к питательной воды котлов установленных при производстве формалина Boiler Feed Water и полученные показатели в результате проведения работ 1 этапа даны в таблице 2.

Таблица 1. Состав исходной воды (усредненные значения).

Показатель	Размерность	Величина
Жесткость	мг экв/л	5,025
Щелочность	мг экв/л	4,4
Кальций	мг/л	62,01
Магний	мг/л	23,48

Алюминий	мг/л	0,0072
Железо общ.	мг/л	0,1043
Медь	мг/л	0,0015
Марганец	мг/л	0,0038
Натрий	мг/л	5,751
Калий	мг/л	5,647
Стронций	мг/л	1,302
Сульфаты	мг/л	32,0
Фосфаты	мг/л	0,31
Силикаты	мг/л	10,256
Гидрокарбонат	мг/л	268,4
УЭП	мкСм/см ²	498
pH	ед.	7,7
CO ₂	мг/л	18

Таблица 2. Требование к питательной воды котлов установленных при производстве формалина Boiler Feed Water и полученные показатели.

Parameter	Размерность	Требование	Показатели до проведения работ	Полученные показатели 1 этап
Удельная электропроводность	мкСм/см	< 10	15	2
Окисляемость	мгО/л	< 5	< 5	< 5
Содержание SiO ₂	мг/л	< 0,02	0,15	0,141
Содержание железа	мг/л	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Остаточная жесткость	°dH	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Содержание Na	мг/л	< 0,2	1,1	0,062

Как видно из таблицы 2 показатели получаемой обессоленной воды превышали допустимые требования к питательной воде котлов по основным показателям. Для повышения эффективности работы УОО и ЭДИ были проведены следующие мероприятия (1 этап работ):

1. Проведены промывки УОО щелочным раствором реагента Аминат™ ДМ-50, кислотным реагентом Аминат™ ДМ-56 и биоцидом Аминат™ БДБ. При этом снизилась электропроводность пермеата с 7 до 3,2 мкСм/см. Показатели по перепаду давления и производительности по пермеату также улучшились.
2. Промывка ЭДИ 2% раствором HCl для удаления кальция и восстановление обменной работоспособности смесью растворов NaOH(1%) и NaCl(5%). После промывки сопротивление на мембране ЭДИ снизилось с 5 бар до 3 бар.
3. Дозирование щелочи перед ЭДИ до получения минимальных значений электропроводности электродиализата.
4. Подбор оптимальной силы тока для достижения минимальной электропроводимостью продукта.

Проведенные работы 1 этапа привели к достижению показателей очищенной воды до нормативных значений, однако наблюдалось превышение содержания кремния. Причиной, препятствующей достаточно глубокому удалению кремния, на наш взгляд, является высокое содержание углекислого газа в очищаемой воде.

Поэтому на втором этапе наладки обессоливающей установки было организовано дозирование щелочного реагента перед ООУ. Повышение pH обеспечивало перевод гидрокарбонатов в карбонаты и снижение содержания углекислого газа в исходной воде, а также перевод двуокиси кремния в ионную форму, что позволило уменьшить содержание двуокиси кремния в очищенной воде.

БЕЗРЕАГЕНТНАЯ ВОДОПОДГОТОВКА: МИФ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ?

Громов С.Л.

ООО «Акварекон» и Национальный Исследовательский Университет
«МЭИ» Москва, Россия

E-mail: slgromov@mail.ru

В погоне за экономической эффективностью, подкрепляемой лозунгами о необходимости защиты окружающей среды, на протяжении долгих лет ведутся поиски, как альтернативных источников энергии, так и методов, позволяющих совершенствовать традиционные способы ее получения. Причем особое внимание сосредотачивается на технологических процессах, которые на протяжении длительного исторического периода рассматривались в энергетике исключительно как «вспомогательные» и «второстепенные», например, водоподготовка. Так в последнее двадцатилетие словосочетание «безреагентные способы водоподготовки» стало часто употребляемым термином, под которым подразумеваются технологии, отличные от традиционного ионного обмена (например, с использованием мембранного разделения).

При этом у значительной части потребителей, которые по-прежнему применяют иониты для решения задач водоподготовки, формируется стойкая иллюзия, что отказ от ионного обмена и переход на «новые» методы обработки воды (испарительные, мембранные, электролизные и т.п.) будет автоматически означать и отказ от использования реагентов. Но, например, эффективная ультрафильтрация (УФ) немыслима без использования коагулянтов/флокулянтов для удаления органики в режиме фильтрования, а также кислоты, щелочи и гипохлорита натрия – при проведении химически усиленных промывок обратным током и периодических отмывках мембранных элементов. Применение обратного осмоса (ОО) и нанофильтрации (НФ) сопровождается не только потреблением традиционных кислот и щелочи для отмывки мембран, но и ингибиторов процессов кристаллизации малорастворимых соединений, поверхностно активных веществ и комплексонов, а также

разнообразных биоцидов. И подобного рода проблемы присущи всему спектру технологий мембранного разделения от микрофильтрации до электродиализа и электродеионизации.

Абстрагировавшись от проблем экономической эффективности, ответим на вопрос: могут ли методы термического обессоливания претендовать на титул «безреагентных»? Отнюдь. Потому что, во-первых, выпарное оборудование нуждается в периодическом проведении эффективных реагентных промывок, во-вторых, без химикатов невозможно предотвратить пенообразование в обрабатываемой воде, в-третьих, они могут применяться на стадии предподготовки перед испарителями.

Таким образом, на сегодняшний день в мире ОТСУТСТВУЕТ опыт эксплуатации технологий водоподготовки, позволяющих В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ полностью отказаться от применения реагентов – они обязательно используются: если не непосредственно в процессе основной обработки воды, то или в процессе ее предподготовки, или при проведении регенераций/промывок материалов и оборудования.

Поэтому для потребителя определяющим критерием должен оставаться размер эксплуатационных затрат при реализации той или иной технологии, гарантирующих соответствие качественных показателей обработанной воды установленным требованиям.

Казалось бы, что стремление снизить нагрузку на окружающую среду диктует приоритетное применение ОО и НФ. Действительно, если сравнивать ОО и НФ с процессами очистки воды, основанными на использовании принципов ионного обмена, то объем потребления реагентов, применяемых в технологиях мембранного разделения, окажется значительно меньше. Но при этом в стоки попадают как кислоты и щелочи, так и новые вещества, о которых уже упоминалось выше. На первый взгляд, расход реагентов в ОО и НФ настолько мал, что им можно пренебречь (в чем, чаще всего, производители мембранного оборудования и успешно убеждают потребителей и контролирующие органы).

Однако, если проанализировать эти вопросы повнимательнее, то полученный результат окажется довольно неожиданным.

Начнем с ингибиторов процессов кристаллизации малорастворимых соединений (часто именуемых «антискалантами» - “antiscalants”). К категории наиболее эффективных ингибиторов, обладающих ком-

плексным действием, принято относить препараты, основанные на аминотриметиленфосфонатах, аминотиметиленфосфонатах, 1- гидроксизетилиден-1.1-дифосфоновой кислоте [1]. При этом следует упомянуть о том, что остаточное содержание компонентов, входящих в состав ингибиторов, сбрасываемых в водоемы или на ландшафт, регламентируется значениями в диапазонах 0,05-1,0 мг/дм³ по требованиям рыбхоза и 0,2-5,0 мг/дм³ - для питьевого назначения [2].

Как известно, средняя доза ингибиторов лежит в диапазоне 2-4 мг/дм³ исходной воды, направляемой на установку ОО или НФ (при условии, что содержание железа, марганца и алюминия не превышают предельных значений, рекомендованных производителями мембранных элементов – как правило, на уровне 0,1 мг/дм³). Таким образом, содержание ингибиторов в концентрате уже может составить от 8 мг/дм³ до 16 мг/дм³, а при наличии сверхлимитных концентраций железа, марганца или алюминия – значительно превысить указные значения [3]. Следовательно, перед сбросом концентрата ОО или НФ-установок необходимо организовать его разбавление, т.е. дополнительно расходовать воду. Попытки найти решение данной проблемы привели к разработке класса так называемых «зеленых» ингибиторов на основе карбоксилатов, в качестве альтернативы фосфонатам. Но пока «зеленые» ингибиторы уступают фосфонатным по эффективности, а потому приводят к росту показателей потребления воды на собственные нужды для ОО и НФ-установок.

Дополнительным фактором, усугубляющим проблемы эксплуатации, как уже отмечалось выше, являются реагенты: кислоты, щелочи, ПАВ, комплексоны, биоциды, применяемые периодически для промывки мембранного оборудования. При проведении реагентной обработки насущной необходимостью является поддержание требуемой концентрации действующего вещества при контакте моющего раствора с загрязненной поверхностью мембран. Постоянство значения концентрации действующего препарата достигается, как правило, постоянной подпиткой расходуемым реагентом в процессе мойки. Что, в свою очередь, приводит не только к возрастанию значения общего солесодержания образующихся стоков, но и к радикальному изменению pH отработанного раствора, а также появлению в нем разнообразных биоцидов (как окисляющего, так, возможно, и не окисляющего действия). Сбрасывать такие стоки без нейтрализации/

обезвреживания и/или разбавления недопустимо. Наконец, концентрирование исходной воды в процессе обработки на мембранных установках нередко приводит к тому, что солесодержание концентрата на выходе из оборудования зашкаливает за 1 г/дм³, что делает невозможным сброс такого стока без дополнительной обработки или разбавления [3]. Более того, в зарубежных публикациях последних лет (например, [4]), высказывается озабоченность в связи с воздействием концентрата, сбрасываемого с береговых опреснительных установок, даже на океанские экосистемы.

Из изложенного напрашивается вывод о том, что стандартные методы реализации процессов ОО и НФ, неподкрепленные техническими решениями на базе технологий с «нулевым жидким сбросом» (ZLD - Zero Liquid Discharge) и/или «замкнутого цикла водопотребления» (ЗЦВ) с утилизацией удаляемой твердой фазы, весьма далеки от того, чтобы можно было признать их экологически безопасными. А, как известно [4], технологии и оборудование для ZLD/ЗЦВ весьма затратны.

Что же можно предпринять для решения задачи повышения экологической безопасности ОО и НФ, не используя подходы, ассоциированные с поистине «космическими» капитальными и эксплуатационными расходами?

При соблюдении определенных условий для относительно небольших потребителей предлагается в качестве основополагающего принципа ограничить гидравлический КПД (долю отбора пермеата) установок ОО и НФ значением, при котором в концентрате не будут создаваться условия для формирования отложений по механизму кристаллизации малорастворимых соединений.

Также необходимо реализовать мероприятия режимно-технологического характера (без применения реагентов), позволяющие с одной стороны минимизировать риски микробиологического загрязнения и осадкообразования из взвесей и коллоидов, поступающих с исходной водой, а с другой – интенсифицировать процессы удаления накапливаемых вследствие эффекта концентрации полярности отложений из мембранного модуля.

Очевидно, что реализованный комплекс мер сопровождается ростом энергозатрат, а также существенным увеличением расхода концентрата и показателя водопотребления, но при этом:

- технология мембранного разделения функционирует действительно в безреагентном режиме;
- исключается существенный рост солесодержания концентрата, по сравнению с исходной водой (для рассматриваемых условий его значение составляло не более 5%);
- появляется возможность использования концентрата в качестве технической воды без затрат на его дополнительную обработку;
- отсутствуют какие-либо основания для предъявления претензий со стороны контролирующих органов;
- как правило, исчезает необходимость в какой бы то ни было очистке концентрата в случае его направления непосредственно в канализацию (а в ряде случаев – и водоемы рыбохозяйственного назначения).

Пилотная НФ установка производительностью до 160 л/ч уже в течение 3-х лет стабильно функционирует на артезианской воде (с солесодержанием 250-500 мг/л, жесткостью 6,1-6,6 экв/л, щелочностью 5,7-6,8 экв/л), безо всякого использования реагентов и биоцидов и при этом (пока) не наблюдается критичного снижения показателей ее работы ни по энергозатратам, ни по производительности, ни по качеству очистки (селективности).

Первоначально планировалось завершить пилотные испытания в течение 3-х лет, но ввиду сохранения установкой работоспособности, было принято решение об их продлении. Для минимизации рисков осадкообразования в рулонных ОО и НФ мембранных элементах в случае полного отказа от применения реагентов при их эксплуатации весьма целесообразным шагом стало бы изменение конструктива сетки-спейсера (spacer), размещенной в концентратном канале, в соответствии с техническими решениями, изложенными в [5,6].

Рассмотренный выше вариант реализации безреагентной водоподготовки имеет ограниченную область применения и не претендует на статус универсального технического решения: для крупных предприятий с многопрофильной структурой водопотребления, по-видимому, имеет смысл выбирать другие подходы. Одним из ко-

торых мог бы стать перевод такого крупного потребителя воды, как тепловая энергетика, на муниципальные сточные воды в качестве источника водоснабжения. При среднестатистическом потреблении воды 150 л/сутки город с населением 100 000 человек генерирует стоки в количестве до 625 м³/ч, а «миллионник» – уже до 625 000 м³/ч!

Наличие в «арсенале» энергетической отрасли водоподготовительных установок, построенных на принципах интегрированных мембранных технологий (ИМТ) и их сочетаний с ионным обменом делает такого рода изменение источника водоснабжения вполне приемлемым и не требует существенных затрат на адаптацию оборудования.

Разумеется, в этом случае следует поднимать вопрос об освобождении энергетиков от платежей за потребляемую сточную воду, даже если указанные стоки прошли очистку в системе «Водоканалов» (поскольку население уже оплатило затраты на их обработку), или, наоборот – об оплате со стороны «Водоканала» за очистку муниципального стока, если электростанция построит мембранный био-реактор (МБР) и предпочтет принимать неочищенные сточные воды.

Список литературы

1. Severtson S.J., Duggirala P.Y., Carter P.W., Reed P.E. Mechanism and chemical control of CaCO₃ scaling in the craft process // TAPPI J. – 1999, Vol. 82, № 6 - p. 30-37.
2. Рудомино М.В., Крутикова Н.И. Экологические аспекты безопасности применения органофосфонатов // Материалы III научно-практической конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования»/ Сборник докладов - М., 2009 - с. 32-41
3. Громов С.Л. Обратный осмос: как минимизировать нагрузку на окружающую среду?// Материалы VII научно-практической конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования»/Сборник докладов – М., 2017 - с. 57-60.
4. Josephs J. No Time to Whine About Brine// Water & Wastewater International - 2017, February-March - p. 28-31
5. Громов С.Л., Громова М.Я. Патент РФ № 2549846 «Сетка для концентратного канала мембранных рулонных элементов» - 2015 – Бюлл. №12
6. Sergey Gromov WHAT STEPS CAN IMPROVE RO RELIABILITY AND REDUCE OPERATIONAL COSTS? // ULTRAPURE WATER® - 2016 April - p. 1-8

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ИНГИБИТОРА СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ФЛУОРЕСЦЕНТНУЮ МЕТКУ. СТЕНДОВЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

**Ощепков М.С.^{1,2}, Камагуров С.Д.¹, Ткаченко С.В.^{1,2},
Попов К.И.¹, Рудакова Г.Я.¹, Тушева М.А.¹**

¹ НЦ «Малотоннажная химия», Москва, Россия

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: maxim.os@mail.ru

В рамках данной работы проведены стендовые и промышленные испытания по изучению возможности применения синтезированного флуоресцентного полиакрилата РАА-F1 (рис. 1) для определения концентрации полимерного ингибитора солеотложений в режиме «онлайн». Концентрация ингибитора определялась в режиме реального времени по интенсивности флуоресцентного сигнала. Стендовые испытания проводились на оборудовании, разработанном компанией ЕМЕС /Италия/, а промышленные – на градирне «Росинка 10/20», обеспечивающей оборотное водяное охлаждение теплообменников на ректификационных колоннах на площадке АО «ЭКОС-1» в г. Старая Купавна. Промышленный эксперимент длительностью 30 дней показал высокую степень соответствия данных флуоресцентного мониторинга со стандартными методами контроля оборотной воды, что указывало на возможность применения для мониторинга концентрации полиакрилата РАА-F1 в режиме реального времени.

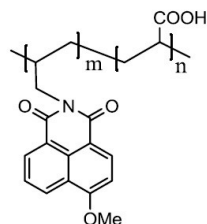


Рисунок 1. Структура флуоресцентного полимерного ингибитора солеотложений РАА-F1.

Для стендового эксперимента использовалась московская водопроводная вода со следующими показателями качества: рН=7.2, общая жесткость= 2.4 мг-экв/дм³. Используемый стенд представлял собой циркуляционный контур (рис. 2), моделирующий принцип работы градирни и оборудованный проточным датчиком флуоресценции (5).

Эксперимент на стенде проводили следующим образом: емкость (9) заполняли 2 литрами водопроводной воды, содержащей 50 мг/л ингибитора РАА-F1. Затем включали насос (1) и соответствующие датчики (2,5,6,7,8) для мониторинга параметров рабочего раствора. Показания датчиков выводились на дисплей управляющего компьютера (на рис. 2 не показан).

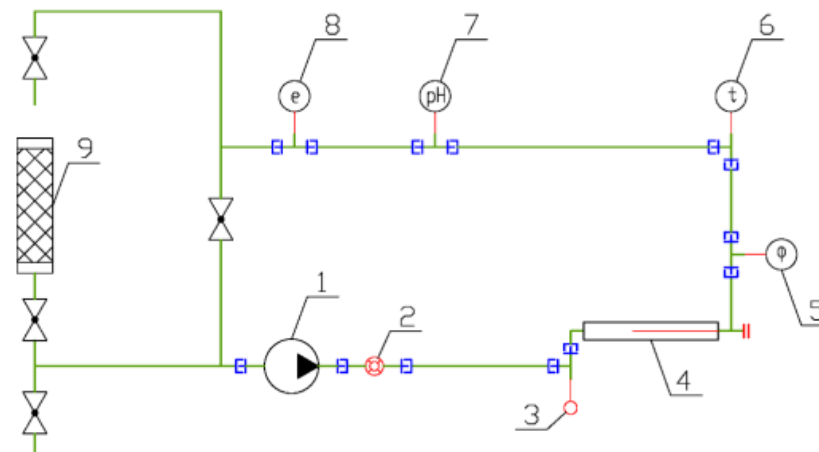


Рисунок 2. Стенд, разработанный компанией ЕМЕС (Италия).

Оборудование:

- 1 – насос;
- 2 – датчик расхода;
- 3 – подогреватель;
- 4 – ячейка для измерения коррозии;
- 5 – проточный флуориметрический датчик (ETRC);
- 6 – термopа (ETEPCH18),
- 7 – рН-метр (EPHS);
- 8 – кондуктометр (ECDHL/10);
- 9 – емкость для воды.

Эксперимент проводили в течение 450 минут. На 90-ой, 170-ой, и 360-ой минуте в емкость (9) дозировали раствор хлорида железа (III), обеспечивающий концентрацию катиона Fe^{3+} в циркулирующей воде 0,3; 1,5; и 3 мг·дм⁻³ соответственно. Аналогичным образом эксперимент проводили с флуоресцентной добавкой - пирентетрасульфонатом натрия, который использовали в концентрации 10 мг/л. Было установлено, что на интенсивность флуоресценции как РАА-F1, так и пирентетрасульфоната натрия не оказывает влияние циркуляция с продувкой потока воздухом. Однако при добавлении Fe^{3+} до концентрации 3 мг/дм⁻³ наблюдается падение интенсивности на 17% в случае РАА-F1, интенсивность флуоресценции пирентетрасульфоната падает на 90 % уже при добавлении 0,3 мг·дм⁻³.

При этом в обычных условиях регистрации спектра в кювете добавка как 0,3 так и 3 мг·дм⁻³ Fe^{3+} не вызывает значительных изменений в спектрах флуоресценции РАА-F1 и пирентетрасульфоната.

Несмотря на то, что концентрация катионов железа, равная 3 мг/дм³, является достаточно высокой полученные результаты свидетельствуют о необходимости проверки флуоресцентных маркеров и ингибиторов в динамических условиях перед их применением в реальных промышленных системах водоподготовки.

Опытно-промышленные испытания полимерного ингибитора РАА-F1 проводили на вентиляторной градирне «Росинка 10/20» (производства НПФ «Техэкопром», Москва), охлаждающей оборотную воду, которая поступает с теплообменников цеха ректификации высококипящих и коррозионных растворителей на предприятие АО «ЭКОС-1» в г. Старая Купавна. Полный рабочий объем теплообменников составляет 4,5 м³, оптимальный объемный расход оборотной воды на градирне 10-20 м³/час. На рисунке 3 представлена упрощенная схема водооборотной системы без вспомогательного оборудования и контрольно-измерительной аппаратуры. Для эксперимента использовали городскую воду, поступающую на производство АО «ЭКОС-1», со следующими показателями: общая жесткость = 5,5 мг-экв/дм⁻³, рН=8,7, Fe^{3+} = 1,6 мг/дм⁻³. Ингибитор РАА-F1 использовали в концентрации 6 мг/дм⁻³.

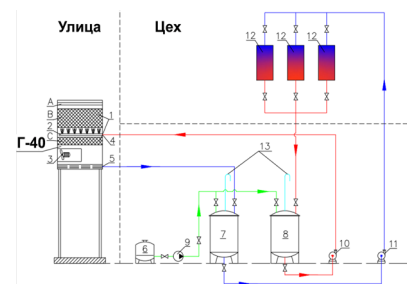


Рисунок 3. Упрощенная схема водооборотной системы цеха ректификации высококипящих и коррозионных растворителей (АО «ЭКОС-1», Старая Купавна).

Горячая вода с теплообменников ректификационных колонн /12/ собирается в сборнике для горячей воды /8/, откуда подается с помощью напорного насоса для горячей воды /10/ на вход водораспределителя /2/ вентиляторной градирни «Росинка 10/20» Г-40/.

В зоне В градирни происходит основное охлаждение оборотной воды потоком воздуха, который создается вентилятором /3/, в зоне С - доохлаждение, зона А служит для улавливания капель. Охлажденная вода из зоны водоотведения /5/ собирается в сборнике для холодной воды /7/, откуда с помощью напорного насоса для холодной воды /11/ подается на охлаждения в теплообменники /12/. Дозирование реагентов предусмотрено в оба сборника /7,8/ с помощью дозирующего насоса /9/ из емкости /6/. Сборники /7,8/ снабжены воздушкой.

Промышленный эксперимент проводили в течение 30 дней, периодически отбирая и анализируя пробы. Анализ проб проводили как классическими методами: комплексометрическое определение величины общей жесткости, измерение электропроводности, так и на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Значения коэффициентов упаривания рассчитывались на основании данных по величинам электропроводности и интенсивности флуоресценции. Полученные результаты представлены на рисунке (рис. 4).

Из рисунка 4 видно, что в первые 7-10 дней эксперимента происходит согласованный рост обоих показателей: интенсивности флуоресценции и электропроводности, связанный с естественным испарением воды из системы. Согласно плану исследования величина максимально возможного коэффициента упаривания в данной системе равно двум ($K_{\text{уп}}=2$). Такое значение, согласно данным анализа по флуоресценции, было достигнуто на 10-й день эксперимента. После чего была произведена замена оборотной воды путем

добавления новой порции питающей воды, при этом наблюдалось падение интенсивности флуоресценции и значения электропроводности ниже исходного значения в начале эксперимента, что связано с частичной заменой циркулирующей воды на более «мягкую» - исходную.

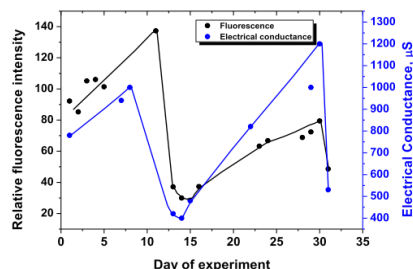


Рисунок 4. Изменение интенсивности флуоресценции и электропроводности во времени.

Стоит отметить, что отложений солей за данный период (10 дней) зафиксировано не было. В период с 15-го по 30-й день эксперимента продолжалась естественная убыль воды за счет испарения, что сопровождалось согласованным ростом интенсивности флуоресценции и электропроводности. Отложений минеральных солей на поверхностях теплообмена и в этот период проведения эксперимента обнаружено не было. На 30-й день эксперимента, была добавлена новая порция воды, что отразилось в быстром падении значений интенсивности флуоресценции и электропроводности.

Таким образом, PAA-F1 продемонстрировал высокие ингибирующие свойства на высоком уровне в условиях реального водооборотного цикла, а изменение флуоресцентной интенсивности хорошо коррелируется с другими методами и достаточно точно отображает колебания концентрации ингибитора в системе. Такие результаты свидетельствуют в пользу возможности применения разработанного полиакрилата PAA-F1, для мониторинга концентрации в режиме реального времени на промышленных объектах. Результаты испытаний подтверждены соответствующим актом.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-79-10220 «Совершенствование технологий опреснения воды и теории ингибирования образования минеральных отложений на мембранах обратного осмоса на основе нового подхода - визуализации ингибиторов путём введения в их молекулы флуоресцентных фрагментов».

ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ, СВЯЗАННЫЕ С СИСТЕМАМИ ТЕХНИЧЕСКОГО И ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Ларин В.Е., Тымчук С.Н.

ЗАО «РОСА», Москва, Россия

E-mail: larin@rossalab.ru

Вода - это ценный ресурс, стоимость которого возрастает год от года. Например, тарифы на холодную воду для жителей г. Москвы выросли с 2009 г. по 2019 г. с 15,45 до 40,48 руб./куб.м, а на водоотведение - с 11,35 до 29,57 руб./куб.м за тот же период.

Неудивительно, что сокращение водопотребления, применение технологий доочистки и повторного использования воды, оборотного водоснабжения, замкнутых циклов использования воды находят всё более широкое применение в производственной практике, поскольку позволяют снизить себестоимость продукции или услуг и повысить их конкурентоспособность.

Тем не менее, к сожалению, оказывается, что экономия в чем-то приводит к необходимости дополнительных затрат в другой области деятельности - устранению эпидемиологических рисков, возникающих в связи с повторным использованием технологической воды.

Например, МУ 2.1.5.1183-03 [1] регламентируют уровни микробиологического загрязнения в системах технического водоснабжения промышленных предприятий. Согласно указанному документу выделяются «оборотные системы». А именно - «в локальных системах вода используется после восстановления (регенерации) в одном или нескольких технологических процессах. При централизованном водоснабжении после использования для различных целей вода проходит очистку единым потоком и возвращается на производство. При смешанном водоснабжении вода оборотной системы используется в другой (вода охлаждающей системы - в технологической, технологической - в транспортирующей и т.п.)». Важно выделять с гигиенических позиций «закрытые системы технического водоснабжения» - системы, обеспечивающие водой технологические процессы, исключаящие непосредственный контакт

работающих и/или населения с технической водой». Определение из нормирующего документа: «Открытые системы технического водоснабжения – системы, обеспечивающие водой технологические процессы, предполагающие непосредственный контакт работающих и /или населения с технической водой».

Для закрытых систем определяющим показателем опасности воды является её микробиологический состав. Наличие в восстановленной воде патогенных микроорганизмов может стать причиной вспышек инфекционных заболеваний среди сотрудников, обслуживающих оборотных систем, при авариях распределительной сети технического водопровода и при случайных протечках. При использовании восстановленной воды в открытых системах технического водоснабжения эпидемическая опасность приобретает первостепенное значение, поэтому в [1] для качества технической воды открытых систем установлены существенно более строгие нормативы по микробиологическим показателям, чем для закрытых систем (Табл. 1).

Таблица 1. Нормативы микробиологических показателей качества воды систем технического водоснабжения.

Системы техническо- го водо- снабжения	Показатели		
	Общие колиформные бактерии, КОЕ/100 мл	Термотолерантные колиформные бактерии, КОЕ/100 мл	Колифаги, БОЕ/100 мл
Закрытые	500	100	100
Открытые	20	10	10

В соответствии с требованиями [1] производственный лабораторный контроль систем технического водоснабжения обоих типов по обязательным показателям «число общих и термотолерантных колиформных бактерий» осуществляется 1 раз в сутки, по показателю «колифаги» – для открытых систем также ежедневно, для закрытых систем – один раз в неделю.

Необходимо подчеркнуть, что сами по себе перечисленные выше микробиологические показатели, как правило, не являются причиной инфекционных заболеваний. Они относятся к так называемым «индикаторным», наличие которых в пробах воды свидетельствует о риске фекального загрязнения и, таким образом, о рисках передачи возбудителей инфекционных заболеваний. Поэтому контроль качества воды систем технического водоснабжения по указанным показателям имеет предупредительный характер.

В отличие от эпидемиологических рисков, обусловленных возможностью присутствия патогенных микроорганизмов фекального происхождения в восстановленных водах систем технического водоснабжения, риски, связанные с водой оборотных систем охлаждения/кондиционирования и горячего водоснабжения вызваны свободноживущими сапрофитными бактериями – легионеллами.

На сегодняшний день известно около 50 видов легионелл, для 22 из которых доказана их роль в инфекционной патологии человека. Более 90% случаев болезни ассоциированы с видом *L. pneumophila*.

Хотя в целом уровень заболеваемости легионеллезом невелик, спорадические случаи и десятки эпидемических вспышек ежегодно выявляются в различных странах. По данным Центра по контролю за болезнями в г. Атланте (CDC) ежегодно в США регистрируют от 10000 до 18000 случаев легионеллеза. По данным агентства производственной безопасности и здравоохранения США (OSHA) число ежегодных случаев легионеллеза составляет 25000, из которых 4000 заболевших умирают. По данным Европейского руководства по контролю и предотвращению легионеллеза связанного с путешествиями (European Guidelines for Control and Prevention of Travel Associated Legionnaires' Disease) заболеваемость легионеллезом в разных странах Европы варьирует от 1 до 30 случаев на миллион и постоянно увеличивается. Спорадический легионеллез выявляют, как правило, у лиц среднего и пожилого возраста на фоне действия таких факторов риска, как курение, сопутствующие заболевания, иммуносупрессивная терапия, первичные и вторичные иммунодефициты. Легионеллы вызывают 2–6% от общего числа пневмоний и до 10–15% так называемых атипичных пневмоний, вызываемых микоплазмами, хламидиями, легионел-

лами и коксиилами. В отделениях онкологии или трансплантации органов при контаминации легионеллами водных систем частота легионеллеза в этиологической структуре нозокомиальных пневмоний составляет 15–20%, а летальность – 30–40%. Помимо *L. pneumophila* внутрибольничную инфекцию нижних дыхательных путей часто вызывает вид *L. micdadei*.

В природных условиях легионеллы обитают в пресноводных водоемах, где они являются симбионтами сине-зеленых водорослей, паразитируют в водных и почвенных амебах, инфузориях и других простейших. Размножение легионелл активно идет в теплой воде (20–43 °C), хотя их выделяют и из холодной, и из горячей воды. Высокие адаптивные способности легионелл позволяют им успешно колонизировать искусственные водоемы – системы охлаждения, градирни, компрессорные устройства, гидромассажные ванны, душевые установки, оборудование для респираторной терапии и др. Условия для выживания легионелл в искусственных сооружениях более благоприятны, чем в естественных, что приводит к накоплению в них возбудителя в высокой концентрации. Легионеллы активно колонизируют пластиковые и резиновые поверхности водопроводного, промышленного, медицинского оборудования, в составе так называемых «биопленок», в которых легионеллы значительно более устойчивы к действию дезинфицирующих веществ. Легионеллез является типичным примером техногенных инфекций, обусловленных активным использованием в промышленности и быту циркулирующих замкнутых водных систем, источников бактериального аэрозоля. Это обстоятельство предопределяет актуальность контроля легионелл в этих системах.

В соответствии с СП 3.1.2.2626-10 [2] к потенциально опасным в отношении распространения легионеллеза водным системам, требующим регулярного мониторинга легионелл, относятся:

- 1) системы охлаждения воды промышленных предприятий (градирни и испарительные конденсаторы);
- 2) централизованные системы кондиционирования и увлажнения воздуха, создающие микроклимат в обще-

ственных зданиях, учреждениях, гостиницах, торговых центрах, клубах, ресторанах и на пассажирских судах;

- 3) бассейны, аквапарки, джакузи общественного пользования;
- 4) системы горячего и холодного водоснабжения.

В [2] приведены в качестве справочных, то есть не имеющих нормативного статуса, концентрации *L. pneumophila*, превышение которых представляет эпидемическую опасность (Табл. 2).

Таблица 2. Концентрации *Legionella pneumophila* в потенциально опасных водных объектах, превышение которых представляет эпидемическую опасность.

Объект	Концентрация, КОЕ/л
Системы охлаждения промышленных предприятий и кондиционирования воздуха (cooling towers) в зданиях общественного назначения	10 ⁴
Системы водоснабжения	10 ³
Джакузи массового назначения	10
Системы горячего водоснабжения ЛПУ в отделениях групп риска (трансплантации, онкологии, хирургии реанимации, интенсивной терапии и т.д.) и учреждений социального обслуживания граждан пожилого возраста и инвалидов	0

В результате накопления научных и практических данных, связанных с проблемой легионеллеза, Европейская Рабочая Группа по Контролю Заражений Легионеллами (EWGLI) разработала «Европейское руководство по контролю и предотвращению легионеллеза, связанного с путешествиями» [3], в котором предлагаются, в частности, критические значения микробиологического загрязнения воды градирен (Табл. 3).

Таблица 3. Уровни действия по результатам микробиологического мониторинга градиент.

Общее микробное число при 30°C (минимальное время инкубации – 48 часов)	Количество бактерий рода <i>Legionella</i> , КОЕ/ л	Требуемые действия
10 000 или менее	1 000 или менее	Система под контролем
Более 10 000, но менее 100 000	Более 1 000, но менее 10 000	Пересмотр программы управления – Подсчет должен быть подтвержден немедленным повторным отбором. В случае, если получены аналогичные результаты, следует провести пересмотр контрольных мероприятий и оценки рисков, чтобы определить любые корректирующие действия
Более 100 000	Более 10 000	Применение корректирующих действий – Следует немедленно провести повторный отбор проб в системе. Затем должна быть проведена обработка соответствующим биоцидом, в качестве предосторожности. Оценку рисков и контрольные замеры следует пересмотреть, чтобы определить корректирующие действия

В МУК 4.2.2217-07 [4] в качестве справочного приложения приведены «Рекомендуемые значения для оценки уровня контаминации *Legionella pneumophila* различных объектов окружающей среды». Они гармонизированы с европейскими показателями, за исключением того, что в отечественном документе требования ужесточены, и безопасным и допустимым считается

уровень контаминации легионеллами менее 100 КОЕ/л для воды бассейнов, аквапарков, джакузи, систем кондиционирования воздуха и других.

Профилактические мероприятия в отношении устранения риска заражения легионеллами включают:

- общую очистку и промывку систем;
- физическую и/или химическую дезинфекцию;
- резкое повышение температуры воды до 65 °C выше;
- применение дезинфицирующих средств, обладающих способностью разрушать и предотвращать образование новых микробных биопленок.

Список литературы

1. Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием воды в системах технического водоснабжения промышленных предприятий: Методические указания. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003 – 16 с.
2. Профилактика легионеллеза: Санитарно-эпидемиологические правила. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 22 с.
3. European Guidelines for Control and Prevention of Travel Associated Legionnaires' Disease, 2005 (http://www.ewgli.org/data/european_guidelines/european_guidelines_jan05.pdf).
4. Выявление бактерий *Legionella pneumophila* в объектах окружающей среды: Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007. – 27 с.

ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ КОРРЕКЦИОННОГО ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА ГТУ-ТЭС ООО «РН-ТУАПСИНСКИЙ НПЗ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ РЕАГЕНТОВ

Губин Д.В.¹, Гусева О.В.², Бутакова М.В.²

¹ ООО «ОТК»

² Научно-производственная фирма «ТРАВЕРС»

Целью данной работы являлось определение эффективности отечественных реагентов марки АМИНАТTM ПК-2 и АМИНАТTM КО-4, разработанных компанией ООО «НПФ «Траверс» (г. Москва), для коррекционной обработки питательной и котловой воды паровых котлов и котлов-утилизаторов ГТУ-ТЭС ООО «РН-Туапсинский НПЗ».

Принципиальной тепловой схемой ГТУ-ТЭС предусматривается комбинированная выработка тепла и электроэнергии за счет применения газотурбинных установок (ГТУ) с котлами-утилизаторами (КУ). В состав газотурбинной установки входят котлы утилизаторы Е-65-4,0-440, предназначенные для выработки пара за счет утилизации тепла выхлопных газов от газовой турбины при работе в составе парогазовой установки (ПГУ). Каждый энергоблок состоит из одной газовой турбины SGT-800-47 производства фирмы «Siemens» и одного парового котла-утилизатора поставки ОАО «ЭМАльянс». Для получения перегретого пара, используемого для выработки электроэнергии и технологических нужд завода, на ГТУ-ТЭС установлены также водотрубные паровые котлы Е-50-3,9-440ГМ с естественной циркуляцией в испарительном контуре. Схема подготовки подпиточной воды котлов заключается в обессоливании на двухступенчатых установках обратного осмоса.

Для организации ВХР ПК и КУ на стадии проекта был выбран хеламинный ВХР с коррекцией pH котловой воды щелочью. Контроль дозирования реагента Helamin BWR-150Н осуществляется по содержанию реагента в питательной и котловой водах, а также в насыщенном паре, которое должно находиться в пределах

1-5 мг/дм³. Анализируя данные ведения ВХР за 2017 г. был сделан вывод, что основные показатели хеламинного ВХР теплосилового оборудования ГТУ-ТЭС в период, предшествующий ОПИ, в основном находились в пределах нормативных значений.

Как указывалось выше, основной задачей проведения опытно-промышленных испытаний (ОПИ) являлась организация коррекционного водно-химического режима паровых котлов ГТУ-ТЭС с применением отечественных реагентов, взамен хеламинного ВХР. В настоящее время в отечественной энергетике, для ТЭС с барабанными котлами, широко применяется водно-химический режим с дозированием фосфатов в котловую воду и аммиака в конденсатно-питательный тракт. Для предотвращения накипобразования кальциевых отложений на поверхностях нагрева паровых котлов применяется фосфатирование котловой воды. В присутствии фосфатов создаются условия, при которых кальций образует твердую фазу не на поверхности нагрева, а в толще котловой воды. Рыхлый не прикипающий шлам легко удаляется из котла с продувкой. С учетом описанных выше требований, для организации режима фосфатирования котловой воды, специалистами компании ООО «НПФ «Траверс» разработан реагент АМИНАТ КО-4. Помимо предотвращения накипобразования, особое внимание при организации ВХР уделяется задаче предотвращения процесса углекислотной коррозии в паро-конденсатном тракте. Для коррекции pH питательной воды, пара и конденсата паровых котлов, все большее применение как у нас в стране, так и за рубежом, взамен аммиака находят летучие нейтрализующие амины.

Идеальный нейтрализующий амин должен обладать следующими свойствами:

- коэффициент распределения амина должен обеспечивать его максимальный переход из питательной воды в пар и конденсат. При этом потери с продувкой котлов дозируемого амина снижаются;
- коэффициент распределения не должен быть и слишком высоким, чтобы уменьшить потери амина при деаэрации конденсата;

- нейтрализующий амин должен характеризоваться высокой основностью, чтобы эффективно нейтрализовать углекислоту;
- нейтрализующий амин должен обладать хорошей термической устойчивостью, минимизируя содержание аммиака при разложении в насыщенном и перегретом паре;
- нейтрализующий амин должен быть хорошо растворим в воде, что требуется при дозировании и приготовлении рабочего раствора амина.

С учетом описанных выше требований, специалистами компании ООО «Научно- производственной фирмы «Траверс» разработаны реагенты АМИНАТ марки ПК. Реагенты надежно защищают паро-конденсатный тракт от углекислотной коррозии независимо от его протяженности. Необходимо также отметить, что реагенты АМИНАТ марки ПК не являются коррозионно-агрессивными по отношению к медным сплавам.

Учитывая вышеизложенное, для организации водно-химического режима ГТУ-ТЭС Туапсинского НПЗ были рекомендованы реагенты АМИНАТTM ПК-2 и АМИНАТTM КО-4.

Перед началом проведения ОПИ, состояние теплопередающих поверхностей барабанов котлов оценивалось визуально, были сделаны фотографии доступных частей.

В ходе ОПИ эффективность реагентов постоянно контролировалась и оценивалась на основании данных химического анализа питательной и котловой воды, насыщенного и перегретого пара. При этом главным условием в ходе проведения испытаний и корректировке доз реагентов было соблюдение норм качества теплоносителя парового котла и котла-утилизатора.

Дозирование реагента АМИНАТTM КО-4 было организовано по существующей схеме ввода щелочи в барабаны котлов. В расчете дозы для паровых котлов избыток фосфатов принимался по нормам солевого отсека равным 30 мг/дм³, для котлов-утилизаторов - 4 мг/дм³ (при норме 2-6 мг/дм³). На основании расчета, дозы по активному веществу реагента АМИНАТTM КО-4 составили:

- для паровых котлов - $D_{PO_4^{3-}} = 0,38 \text{ мг/дм}^3$.
- для котлов-утилизаторов - $D_{PO_4^{3-}} = 0,124 \text{ мг/дм}^3$.

Приведенные выше дозы фосфатов для ПК и КУ в ходе испытаний не изменялись.

Дозирование рабочего раствора реагента АМИНАТTM ПК-2 осуществлялось в линии питательной воды КУ и ПК на всас питательных насосов по существующей схеме ввода реагента Helamin BWR-150H. Доза АМИНАТTM ПК-2, необходимая для полной нейтрализации углекислоты и коррекции значений pH паров и конденсата, рассчитывалась в зависимости от содержания углекислоты в паре и уточнялась в зависимости от требуемых значений pH паров и конденсата согласно норм ПТЭ.

Контроль дозирования реагента АМИНАТTM ПК-2 проводился по значениям pH и содержанию нейтрализующих аминов в теплоносителе. Определение содержания АМИНАТаTM ПК-2 проводилось в центральной лаборатории ТЭС по сертифицированной методике, переданной специалистами ООО «ОТК».

В ходе нескольких этапов ОПИ, была определена оптимальная доза реагента АМИНАТTM ПК-2, обеспечившая поддержание нормативных значений pH теплоносителя, значение которой составило 2,0 мг/дм³.

Анализ данных по качеству котловой воды показал, что в уже в течение первого этапа дозирование реагента АМИНАТаTM КО-4 обеспечило стабильные величины избытков фосфатов в котловой воде чистого и соленого отсека парового котла и котла-утилизатора. Причем избыток фосфатов в соленых отсеках не превышал 30 мг/дм³, как и рекомендовано в нормах ПТЭ РФ.

По окончании ОПИ, был произведен внутренний осмотр барабанов парового котла ПК-1 и котла-утилизатора КУ-2 для оценки коррозионного состояния металла и наличия солевых и шламовых загрязнений за период опытно-промышленных испытаний с 1 марта по 30 апреля 2018.

На основании полученных данных химического контроля показателей качества теплоносителя паровых котлов и котлов-утилизаторов в ходе ОПИ, а также результатов осмотра внутренних поверхностей барабанов котлов были сделаны следующие выводы:



1. Определены оптимальные дозы реагентов марок АМИНАТTM ПК-2 и АМИНАТTM КО-4. Использование реагентов АМИНАТаTM ПК-2 и АМИНАТаTM КО-4 обеспечило поддержание норм качества теплоносителя котлов, указанных в режимных картах, и позволило ограничивать процессы коррозии и накипеобразования на поверхностях котлов и конденсатно-питательного тракта.
2. Предложенный химический контроль содержания реагентов позволил надежно поддерживать коррекционный ВХР паровых котлов и котлов-утилизаторов ТЭС.
3. Внутренний осмотр барабанов парового котла и котла-утилизатора по завершении опытно-промышленных испытаний показал, что в водяной и паровой частях поверхности барабана образовалась равномерная защитная окисная пленка темно-серого цвета. Отложения продуктов коррозии и шлама на нижних образующих стенках барабана и внутрибарабанных устройствах отсутствовали.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕЙТРАЛИЗУЮЩИХ АМИНОВ НА РАБОЧУЮ ОБМЕННУЮ ЕМКОСТЬ КАТИОНИТА КУ-2-8 В СХЕМАХ КОНДЕНСАТООЧИСТКИ

Бутакова М.В., Гусева О.В., Прорехин С.М.

ООО «НПФ «ТРАВЕРС», Москва, Россия

E-mail: guseva@travers.su

С целью снижения скорости коррозии конструкционных материалов и предотвращения образования отложений в пароводяном тракте тепловых электрических станций (ТЭС) для организации коррекционного водно-химического режима (ВХР) в настоящее время активно применяются аминоксодержащие реагенты различного состава. При этом на тепловых станциях с паровыми котлами высокого давления нашли наибольшее распространение комплексные реагенты, в состав которых входят пленкообразующие, нейтрализующие амины, а также поликарбонилаты. При организации ВХР второго контура АЭС используются как отдельные нейтрализующие амины такие как морфолин, этаноламин или комбинации данных аминов с аммиаком. Многие зарубежные и отечественные производят реагенты, представляющие собой композиции на основе двух и более нейтрализующих аминов, которые эффективно используются для защиты поверхностей пароконденсатного тракта от коррозии на тепловых станциях и промышленных предприятиях.

Однако в случае предусмотренной конденсатоочистки в конденсато-питательном тракте использование аминоксодержащих реагентов, в состав которых входят органические соединения различного состава и строения, может негативно влиять на ионнообменные смолы [1]. Исследования, описанные в работах [2, 3, 4, 5] по влиянию комплексных зарубежных и отечественных реагентов на иониты, не позволили дать однозначного ответа о механизме и степени влияния аминов на обменную ёмкость сильноокислотных катионитов.

Научно-производственная фирма «Траверс» уже более 15 лет выпускает и успешно внедряет реагенты марки АМИНАТ серии

ПК, предназначенных для защиты пароконденсатного тракта от коррозии и представляющих собой комбинации различных нейтрализующих аминов. Опыт внедрения реагентов серии ПК на промышленных котельных, имеющих в своем составе конденсатоочистку, не имел к настоящему времени отрицательных отзывов об ухудшении работы ионнообменных фильтров. Однако учитывая вышесказанное, была поставлена задача по изучению влияния нейтрализующих аминов, входящих в состав АМИНАТов серии ПК, на ионнообменные свойства сильноокислотных катионитов, применяемых в схемах конденсатоочистки.

Лабораторные исследования проводились на сильноокислотной смоле КУ-2-8ЧС в H^+ форме согласно ГОСТ 20255.2 – 89 по методу с заданным расходом регенерирующего вещества [6]. Изучалось влияние циклогексиламина, моноэтаноламина, морфолина, диметилэтаноламина, как наиболее распространенных соединений, используемых для ведения коррекционных водно-химических режимов, как в качестве самостоятельных реагентов, так и входящих в состав композиций.

Холостые опыты (без добавления аминов) по определению динамической обменной емкости с использованием в качестве раствора насыщения хлорида кальция с концентрацией равной $3,5 \text{ мг-экв/дм}^3$ проводились как первоначально, так и перед началом каждой серии исследований по влиянию того или иного амина. Полученные значения обменной емкости использовались для сравнения при определении степени влияния нейтрализующего амина на обменную динамическую емкость ионита.

При проведении фильтроциклов с нейтрализующими аминами в раствор хлорида кальция добавляли нейтрализующие амины в концентрациях $5,35$ и 350 мг/дм^3 . Количество опытов в каждой серии определялось по промежуточным результатам и варьировалось от трех до пяти. При проведении опытов контролировались следующие показатели: концентрация кальция в исходном растворе и в фильтрате, определяемая объемным методом. Концентрация нейтрализующих аминов в исходном растворе и в фильтрате определялась по сертифицированной методике.

В таблице 1 приведены основные результаты опытов по определению влияния нейтрализующих аминов на величину динамической обменной емкости.

Таблица 1. Усредненные значения ДОЕ и процент ее снижения в зависимости от концентрации нейтрализующего амина.

№	Нейтрализующий амин	Холостой опыт	Усредненные значения ДОЕ / % снижения ДОЕ от холодного значения					
		$CaCl_2 = 3,5 \text{ мг-экв/дм}^3$	5 мг/дм^3		35 мг/дм^3		350 мг/дм^3	
		Дср, г-экв/м ³	Дср, г-экв/м ³	%	Дср, г-экв/м ³	%	Дср, г-экв/м ³	%
1	Циклогексиламин	493	475	3,8	471	4,5	343	30,4
2	Моноэтаноламин	500	500	0	474	5	465	6,9
3	Морфолин	492	-	-	507	3	377	23,5
4	Диметилэтаноламин	497	-	-	-	-	465	6,9

Результаты опытов по исследованию влияния циклогексиламина и моноэтаноламина при концентрациях 5 и 35 мг/дм^3 показали, что отклонения динамической емкости при данных концентрациях от значений в холостых опытах укладывались в 5% допустимой погрешности. Поэтому был сделан вывод об отсутствии влияния аминов при их содержании на два или один порядок ниже (в концентрациях мг-экв/дм^3) по сравнению с содержанием кальция на снижение обменной емкости катионита.

Поэтому в следующей серии опытов изучалось влияние морфолина и диметилэтаноламина при сопоставимых концентрациях аминов и ионов кальция. Как видно из таблицы при максимальных концентрациях всех исследуемых аминов наблюдалось уменьшение динамической обменной емкости.

На рисунках 1-4 приведены выходные кривые, полученные в ходе определения динамической обменной емкости с рабочим раствором хлорида кальция и с каждым из изучаемых нейтрализующих аминов (HA) с концентрацией $C_{HA} = 350 \text{ мг/л}$.

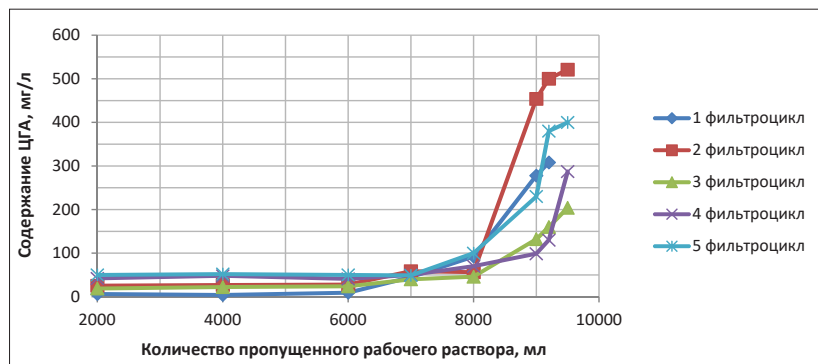


Рисунок 1. Выходные кривые по проскоку циклогексиламина ($C_{ЦГА} = 350 \text{ мг/дм}^3$).

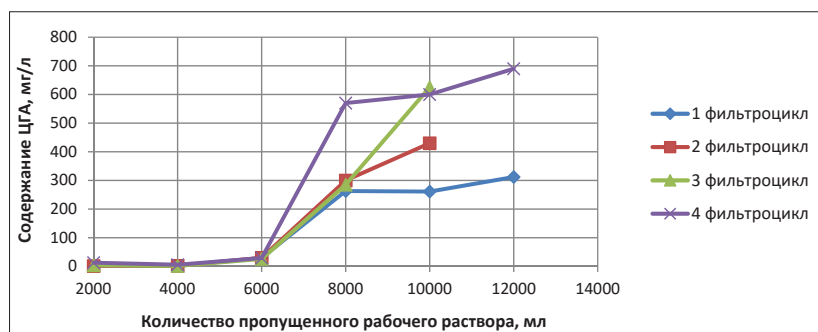


Рисунок 2. Выходные кривые по проскоку моноэтаноламина ($C_{МЭА} = 350 \text{ мг/дм}^3$).

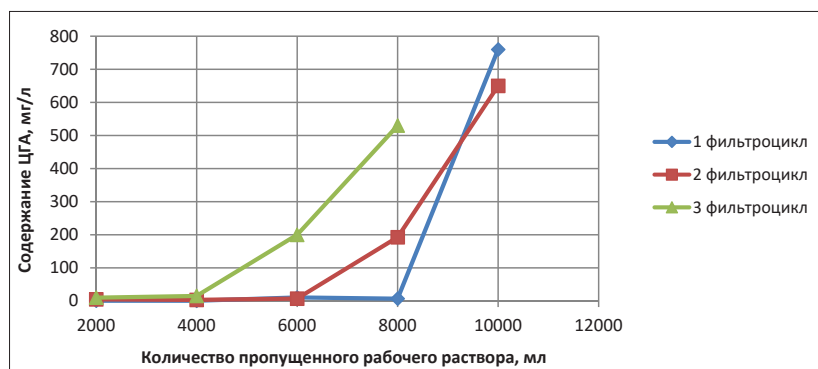


Рисунок 3. Выходные кривые по проскоку морфолина ($C_{МОР} = 350 \text{ мг/дм}^3$).

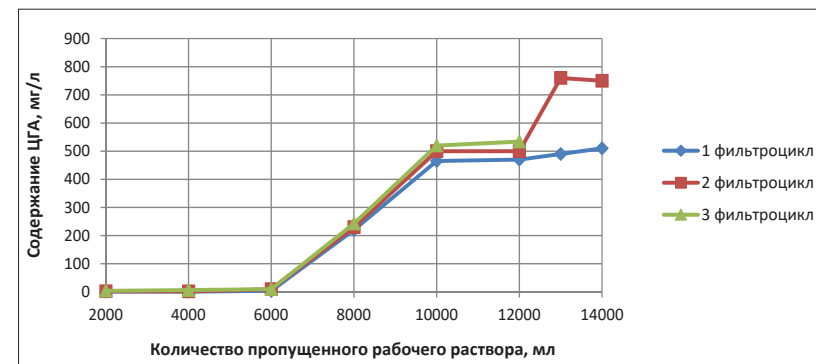


Рисунок 4. Выходные кривые по проскоку диметилэтаноламина.
($C_{ДМЭА} = 350 \text{ мг/дм}^3$)

Как видно из приведенных рисунков, проскок по аминам наступал при прохождении разного количества рабочего раствора, что может указывать на различный характер взаимодействия исследуемых нейтрализующих аминов с катионитом. Кроме того, остаточные концентрации аминов также различались при сопоставимой их концентрации с кальцием.

При этом проскок по нейтрализующим аминам при всех исследуемых концентрациях всегда наступал раньше, чем проскок по кальцию. Значения остаточных концентраций аминов и продолжительность фильтроциклов исследуемых аминов в процентах от продолжительности фильтроцикла по кальцию представлены в таблице 2.

Таблица 2.

№	Нейтрализующий амин	Остаточная концентрация амина, мг/дм³ / Продолжительность фильтроцикла по аминам по отношению к продолжительности по кальцию, %					
		5 мг/дм³		35 мг/дм³		350 мг/дм³	
		$C_{ост}$	T_{HA}/T_{Ca}	$C_{ост}$	T_{HA}/T_{Ca}	$C_{ост}$	T_{HA}/T_{Ca}
1	Циклогексиламин	1	96	4	70	50	75
2	Моноэтаноламин	1	60	1,5	55	6	50
3	Морфолин	-	-	1,6	75	12	75
4	Диметилэтаноламин	-	-	-	-	6	50

Анализируя данные таблиц 1 и 2, можно сделать вывод о влиянии исследуемых аминов на динамическую обменную емкость катионита при сопоставимых эквивалентных концентрациях амина и кальция. При этом степень влияния зависела от строения амина. Максимальное снижение ДОО было получено в опытах с циклогексиламином, имеющим в своем составе углеводородный радикал циклического строения, и морфолином, представляющим собой гетероциклическое соединение, которое составило 30,4 и 23,5% соответственно. Снижение же ДОО в присутствии диметиламиноэтанола и моноэтаноламина, имеющих линейную структуру, было примерно одинаковым и составляло около 7%.

Снижение динамической емкости катионита по кальцию в присутствии различных аминов при сопоставимых эквивалентных концентрациях указывает на то, что исследуемые амины участвуют в реакциях ионного обмена, обусловленных кулоновским взаимодействием аминов и функциональных групп матрицы катионита. Однако дополнительное взаимодействие морфолина и циклогексимиламина с катионитом может быть обусловлено донорно-акцепторной связью за счет нейтральных электронных пар аминных групп NH и NH₂ морфолина и циклогексиламина. Именно этим и объясняется, на наш взгляд, значительное снижение ДОО катионита в присутствии данных аминов.

Данные таблицы 2 также подтверждают сделанный выше вывод о влиянии структуры амина на взаимодействие с катионитом КУ-2-8ЧС. Продолжительность фильтроциклов диметиламиноэтанола и моноэтаноламина на 25% ниже по сравнению с фильтроциклами морфолина и циклогексиламина.

По результатам проведенных экспериментов был составлен ряд селективности для испытываемых аминов: ДМЭА < МЭА < МОР < ЦГА.

Таким образом, полученные в лабораторных исследованиях данные по влиянию нейтрализующих аминов на динамическую обменную емкость катионита КУ-2-8ЧС могут быть использованы при выборе композиций аминов для реальных энергетических объектов, имеющих конденсатоочистку в конденсатно-питательном тракте.

Список литературы

1. Ларин Б.М. Состояние водно-химического режима и систем его обеспечения на энергоблоках ПГУ (обзор) // Теплоэнергетика. — 2018. — №1. — С. 47-53.
2. Мелентьев Д.Н., Кирилина А.В., Сулов С.Ю., Сергеев И.А. Исследование влияния комплексных полиаминных реагентов на сильнокислотный катионит // Электрические станции. — 2014. — №5. — С. 25-31.
3. Кирилина А.В., Сулов С.Ю., Еремена Е.В., Зезюля Т.В., Соколова Е.А., Тимофеев Н.Е. Опытнo-промышленное внедрение новой марки аминсодержащего реагента втиамин на энергоблоках ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. — 2017. — №4. — С. 43-48.
4. Сулов С.Ю., Кирилина А.В., Давыдов Д.Н., Одинцов Ю.Д. Влияние нейтрализующих аминов на катионит // Энергосбережение и водоподготовка. — 2017. — №4. — С. 49-54.
5. Петрова Т.И., Дяченко Ф.В., Богатырева Ю.В., Бородастов А.К., Ершова И.С. Влияние реагентов, содержащих полиамины, на обменную емкость ионитов // Теплоэнергетика. — 2016. — №5.
6. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.
7. РД 153-34.1-37.534-2002. Временный регламент по коррекционной обработке хеламином теплоносителя котлов давлением 2,4 - 13,8 МПа (хеламинный водно-химический режим).

СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ ВОДОПОДГОТОВКИ

Подрядов Д.А.

ООО «ВИНК», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: d.podryadov@vink.ru

За последние полтора десятка лет в нашей стране произошла настоящая революция в области технологий водоподготовки, сопровождавшаяся внедрением реагентов нового уровня – дезинфицирующих средств, коагулянтов, флокулянтов и т.д.

Данные реагенты зачастую относятся к агрессивным химическим соединениям, которые могут оказывать разрушительное воздействие на традиционные конструкционные материалы – сталь (в т.ч. нержавеющую), бетон и т.д., что в свою очередь послужило причиной для широкого использования в системах водоподготовки современных инженерных пластиков (термопластов), обладающих повышенной химической стойкостью.

В настоящее время для изготовления оборудования систем водоподготовки (реакторов, емкостей хранения, емкостей смешения и т.д.) наиболее широко применяются следующие пластики (термопласты):

1. Полиэтилен;
2. Полипропилен;
3. Поливинилхлорид.

Эти материалы могут быть дополнительно модифицированы с помощью добавок, для придания специальных свойств – негорючести, электропроводимости и т.д.

Вышеперечисленные материалы, даже в базовых версиях, могут в значительной степени отличаться друг от друга по своим физико-механическим свойствам, термостойкости, стойкости к воздействию и химической стойкости, а также стоимости, что необходимо учитывать при проектировании оборудования.

Основная задача, которая стоит перед проектировщиком при выборе конструкционного материала: найти решение, которое выполнило бы техническое задание при минимально возможной стоимости.

Наиболее распространенным конструкционным материалом для изготовления емкостного оборудования в системах водоподготовки является полиэтилен.

Его основные виды:

- полиэтилен низкой плотности высокого давления (ПЭВД, LDPE);
- полиэтилен средней плотности (ПЭСП, MDPE);
- полиэтилен высокой плотности низкого давления (ПЭНД, HDPE).

Свойства вышеперечисленных видов полиэтилена, в частности их термостойкость и стойкость к воздействию агрессивных соединений в значительной степени различаются, и определяются различиями в молекулярном строении, прежде всего – длиной молекулярной цепочки. Как правило, чем больше длина молекулярной цепочки (и соответственно молекулярная масса материала), тем выше его прочностные свойства, термостойкость и стойкость к воздействию агрессивных соединений.

В ряду вышеперечисленных материалов наиболее короткая молекулярная цепочка у ПЭВД (молекулярная масса до 50 000 г/моль), самая длинная – у ПЭНД (более 200 000 г/моль), полиэтилен среднего давления по этому показателю занимает промежуточное положение.

Для изготовления емкостного оборудования применяются все вышеперечисленные виды полиэтилена, однако наибольшее распространение, как в быту, так и в составе промышленного оборудования получили ротационно-формованные емкости из ПЭВД, что обусловлено, в первую очередь, их низкой стоимостью.

Однако применяя емкости данного типа в системах водоподготовки необходимо учитывать их неудовлетворительную стой-

кость к воздействию агрессивных химических соединений, что, в частности, отражено в регламентирующих документах Немецкого Строительного Института (DIBT).

В случаях, когда стойкость ротационно-формованных емкостей из ПЭВД недостаточна, альтернативой могут стать сварные емкости из экструзионного ПЭНД, который, в свою очередь, может быть различных марок – ПЭ63, ПЭ80, ПЭ100 и т.д. Цифровой индекс марки ПЭНД определяется значением показателя Минимальной Требуемой Прочности материала (Minimal Required Strength, MRS). Чем больше величина этого параметра (и, следовательно, цифровой индекс), тем выше прочность материала, а это значит, что для обеспечения нужной прочности конструкции можно обойтись меньшей толщиной (сечением) материала, однако, как правило, у материалов с более высоким показателем MRS выше стоимость.

Как правило, для изготовления промышленного оборудования используют ПЭНД черного цвета, прокрашенный по массе углеродом, что, в частности, придает ему стойкость к УФ-излучению и позволяет использовать изготовленное из него оборудование на открытом воздухе.

Еще один представитель класса полиолефинов, полипропилен (ПП, PP), при сравнимой с полиэтиленом стойкости к воздействию агрессивных химических соединений, обладает более высокой жесткостью и термостойкостью, за счет чего его применение оправдано для изготовления емкостей прямоугольной формы, а также оборудования, эксплуатирующегося при повышенных температурах – до 100°C.

Кроме того, один из видов полипропилена полипропилен-рандомсополимер (PP-R или статистический полипропилен) находит широкое применение в трубопроводах холодного и горячего водоснабжения, и следовательно также может использоваться в системах водоподготовки.

При всех положительных качествах полиолефинов (прежде всего, сравнительно низкой стоимости), в целом ряде случаев, например, когда речь идет о хранении и транспортировке некоторых хлорсодержащих соединений, свойств этих материалов бывает недостаточно, чтобы обеспечить бесперебойную работу оборудования в течение установленного срока службы. Приме-

нительно к системам водоподготовки, такой критической средой является, прежде всего, гипохлорит натрия, особенно его растворы высокой концентрации – до 16% по активному хлору и выше.

В этом случае, согласно регламентирующим документам Немецкого Строительного Института (DIBT) в качестве конструкционного материала для строительства оборудования, контактирующего с гипохлоритом натрия, рекомендуется использовать непластифицированный поливинилхлорид (ПВХ, PVC-U).

Основные отличия данного материала (стандартных, неплавленных версий) от полиолефинов:

- Высокая жесткость (модуль упругости 2700-3200 Н/мм²);
- Негорючесть в воздушной среде* (кислородный индекс – 49%, для сравнения у ПЭНД – 17%);
- Возможность склеивания (холодной сварки);
- Прозрачность (в натуральном виде, без красителей);
- Сравнительно низкая верхняя граница рабочей температуры – до 60°C;
- Стойкость к УФ-излучению.

**Примечание: несмотря на то, что ПВХ не горит в воздушной среде, его стандартные (немодифицированные) версии относятся к группе горючести Г2 (умеренно горючие материалы) или даже Г3 (нормально горючие материалы) согласно Федеральному закону N 123-ФЗ от 22 июля 2008 года «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».*

Накопленный как отечественный так и зарубежный опыт подтверждает экономическую эффективность использования емкостного оборудования из непластифицированного ПВХ для растворов гипохлорита натрия. Кроме того, с учетом возможности склеивания (хотя правильнее назвать это холодной сваркой) ПВХ широко используется в качестве конструкционного материала для изготовления трубопроводной обвязки емкостного оборудования по причине простоты монтажа.



Общие отличительные особенности термопластов, которые необходимо учитывать при эксплуатации изготовленного из них оборудования

В процессе эксплуатации с течением времени термопласты, испытывающие механические нагрузки и воздействие повышенной температуры, начинают деградировать, а именно – их механическая прочность уменьшается. Дополнительно процесс деградации ускоряет воздействие агрессивных сред, с которыми контактирует материал, что может приводить к растрескиванию, особенно в критичных зонах емкостей – сварных швах, стыках дна и стенок и т.д. Однако зачастую процесс деградации никак внешне не проявляется, поскольку, в отличие от процесса коррозии металлов, протекает не на поверхности, а в глубине материала. Для предотвращения возможных негативных последствий все эти факторы должны учитываться при проектировании. Например, проектирование емкостного оборудования должно обязательно включать в себя статический расчет по стандарту DVS 2205 или по аналогичным методикам.

Закключение: современные полимерные материалы обладают целым рядом полезных, зачастую уникальных свойств, позволяющих с успехом применять их для изготовления оборудования систем водоподготовки. Тем не менее, для обеспечения эффективной и безопасной работы оборудования, изготовленного из термопластов, необходимо учитывать ряд особенностей, отличающих их от традиционных материалов (металлов, стекла и т.д.), а также соблюдать параметры эксплуатации, заложенные при проектировании.

Список литературы

1. ГОСТ 18599-2001. Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия (с изменением N 1).
2. Medienlisten 40 für Behälter, Auffangvorrichtungen und Rohre aus Kunststoff, Ausgabe Mai 2005, Deutsches Institut für Bautechnik, Kolonnenstraße 30L10829 Berlin.
3. Федеральный закон N 123-ФЗ от 22 июля 2008 года «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».
4. DVS Technical Codes on Plastics Joining Technologies, Selected Translations, DVS Media GmbH, Düsseldorf, 3rd Edition 2013.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ СЕРИИ «ТМС Д»

Левитина И.В., Кулов В.Е., Верховский А.Е.

*ООО «НПП «ТЕХНОБИОР», НИЦ «Курчатовский институт»
Москва, Россия*

E-mail: vkulov@mail.ru

Совершенствование и разработка технологий эксплуатационных и предпусковых очисток теплоэнергетического оборудования предполагает выбор надежных реагентов (технических моющих средств (ТМС)), которые должны обладать высокой эффективностью действия, при этом отработанные растворы таких реагентов должны быть безопасны в применении и достаточно просто утилизироваться в условиях ТЭС.

Производством таких ТМС занимается ООО «НПП «ТЕХНОБИОР» (РФ, Москва), имеющий 20 летний опыт их внедрения на объектах теплоэнергетики. Реагенты являются пожаро-, взрывобезопасными композициями, в состав которых входят поверхностно-активные вещества (ПАВ), ингибиторы коррозии, комплексообразователи и другие добавки.

Кислотные препараты серии ТМС ДТ (ТУ 2383-002-56478541-01) и ТМС ДИ (ТУ 2383-003-56478541-05) предназначены для удаления различных отложений теплообменного оборудования, возникающих в процессе эксплуатации теплопередающего оборудования, контактирующего с водой и паром. Разработаны и используются препараты для проведения химических очисток как водогрейных и энергетических котлов, так и подогревателей сетевой воды, различных теплообменников.

В состав кислотных препаратов входят поверхностно-активные вещества неионогенного характера, что позволяет воздействовать на отложения различного происхождения. Сочетание в препаратах кислотной составляющей и комплексообразователей в нейтральной форме позволяет в ходе проведения очистки при взаимодействии препарата с отложениями удалять их в

виде хелатных комплексов, т.е. в виде либо мелкодисперсной взвеси (при их агрегации), либо в виде раствора на молекулярном уровне. Наличие современных ингибиторов коррозии органического (растительного) происхождения позволяет защитить металл в процессе отмытки за счет блокирования реакции взаимодействия кислоты с поверхностью металла.

Одним из важных преимуществ ТМС является простота обезвреживания отработанных растворов из-за наличия в их составе ПАВ, обладающих свойствами биологической деградации. Промывочные воды очищаются в течение 18-20 суток, что особенно важно для объектов, не имеющих систем нейтрализации.

При проведении промывок используется штатное оборудование типовых химических очисток, конкретная технология выбирается по результатам качественного и количественного состава отложений.

Область применения ТМС ДИ предполагает в нем большее в качественном и количественном соотношении, чем у ТМС ДТ, содержание составляющих компонентов, особенно ингибиторов коррозии.

При проведении химических очисток проходит как удаление с поверхности оборудования отложений, так и растворения конструкционного материала. Для минимизации вредных последствий последнего фактора используются ингибиторы коррозии, выбор которых является крайне важным. Нами разработана программа использования высокоэффективных ингибиторов для конкретного применения. Для очистки оборудования из углеродистых сталей, например котельного оборудования, эффективны минеральные кислоты. Применяемые в выпускаемых ТМС ингибиторы коррозии содержат амины растительного происхождения, комплексоны, эмульгаторы.

Ниже приведены данные по скоростям коррозии при использовании продукции ООО «НПП «ТЕХНОБИОР» (Рисунок 1). Скорость химических процессов зависит от концентрации и температуры. В состав ТМС серий ДТ, ДИ входят присадки с различной термической устойчивостью. Мы обычно рекомендуем температуры рабочих растворов не выше 60°C. Однако, по технологи-

ческим требованиям, допустимо кратковременное (до 2 часов) повышение температуры выше указанных значений без потери эффективности и надежности.

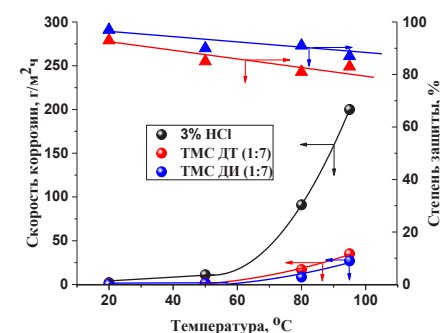


Рисунок 1. Зависимости скоростей и степени защиты от коррозии стали Ст 3 при различных температурах и различных концентрациях. Степень защиты (скорость коррозии - скорость коррозии с ингибитором)/(скорость коррозии) × 100.

Изучены коррозионные свойства конструкционных материалов, характерных для энергетических котлов : сталь Ст20, жаростойкая Ст12ХМФ, нержавеющая Ст12Х18Н10Т. Результаты приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Скорости коррозии ($\text{г}^*\text{м}^2/\text{ч}$) и степени защиты от коррозии (в скобках).

Материал	3 % HCl		ТМС ДТ (1:10)	
	t=20°C	t=60°C	t=20°C	t=60°C
Ст20	1,37(0)	38(0)	0,06(95%)	4,9(87%)
Ст12Х1МФ	0,1(0)	1,43(0)	0,05(50%)	1,11(22%)
Ст12Х18Н10Т	0,1(0)	1,22(0)	0,04(60%)	0,92(25%)

Разработанная нами моющая композиция наиболее эффективна для снижения кислотной коррозии для низколегированной Ст20.



Список литературы

1. <http://www.technobior.ru>
2. Рыженков В.А., Куршаков А.В., Кулов В.Е., Петрова Т.И. Универсальная технология удаления отложений с поверхностей энергетического оборудования с защитой от коррозии в едином технологическом цикле// Тезисы доклада на семинаре «Современные проблемы ведения водно-химического режима ТЭС, котельных и повышение надежности пароводяных трактов». Санкт-Петербург, 2001, вып. 14, с. 186 – 189
3. К вопросу об эффективности удаления отложений, санации и защиты от коррозии поверхностей пароводяных трактов оборудования ТЭС. Доброхотов В.И., Рыженков В.А., Куршаков А.В., Шамко В.Н., Кулов В.Е. и др. // Теплоэнергетика. -2002. -№ 1. - С. 44-49
4. Левитина И.В., Кулов В.Е. // Тезисы «VIII Научно-практической конференции «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ», Москва, 2017, с.25-26.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ АО «ТАТЭНЕРГО»

Голубчиков М.А., Игнарина Л.М., Гришин Д.Н., Молгачева И.В

ООО ИЦ «Энергопрогресс», Казань, Россия

E-mail: maksga21@mail.ru

Применение ингибиторов накипеобразования и коррозии на объектах «Татэнерго» с 2006 г. подтверждает эффективность данной технологии. Однако, для их дальнейшего внедрения и применения, необходимо проанализировать отрицательные результаты.

Районная котельная «Савиново».

На данной котельной установлено 3 водогрейных котла КГВМ-180-150. Максимальный температурный пик в отопительный период составляет 120°C. Теплосеть закрытая. Штатно применяется одноступенчатое Na-катионитовое умягчение. Средний карбонатный индекс подпиточной и сетевой воды за 2016 г составил от 0,13 до 0,56 (мг-экв/дм³)².

Доза ингибитора была рекомендована его производителями и составляла 5 мг/дм³.

Ингибитор показал в лабораторных испытаниях эффективность более 95 %. В феврале 2017 г. начата подача ингибитора в не умягченную исходную воду. Подщелачивание (антикоррозионное мероприятие) было отключено.

Основными критериями отсутствия накипеобразования являлись: увеличение перепада давления между входом и выходом котлов, отсутствие снижения жесткости и концентрация ингибитора на выходе из котлов в сравнении со входом.

Критерием отсутствия коррозионных процессов являлось отсутствие увеличения концентрации железа в сетевой воде.

На начало отопительного периода 2017-2018 гг. значение I_k подпиточной и сетевой воды поднялось до 5,0-5,2. Содержание ингибитора – 5 мг/л. Критерии отсутствия накипеобразования выдерживались.

Несмотря на положительные результаты химического и технологического контроля, при пиковом повышении температуры в декабре происходило сильное покраснение крайних труб коллекторов.

Утром 10 декабря произошел разрыв трубы № 41 заднего экрана в подовой части котла. Причиной стал занос поперечного сечения трубы отложениями, что привело к перегреву металла трубы и ее разрыву. Эта труба является крайней в коллекторе и имеет гибы на вертикальном участке, с горизонтальными, вертикальными и криволинейными участками.

11 декабря был включен в работу Na-катионитовый фильтр для снижения I_k сетевой воды, а затем, дополнительно, второй Na-катионитовый фильтр. За 2 месяца I_k подпиточной и сетевой воды снизился с 3,82 до 1,47. При этом коррекционная обработка продолжалась до конца отопительного сезона.

Вероятные причины возникновения отложений:

- снижение скорости потока в трубе, ввиду ее положения в коллекторе, что может приводить к возникновению поверхностного кипения на участке трубы в зоне смотрового люка;
- наличие зон турбулентности, обусловленные изменением движения воды.

Анализ отложений из забитого участка трубы №41 показал следующий состав:

- потери при прокаливании – 17,1%;
- суммарная доля кальция и магния – 48,6%;
- массовая доля окислов железа – 21,7%;
- массовая доля сульфатов – 11,2%;
- массовая доля кремнекислоты – 6,7%;
- массовая доля фосфатов – 2,6%;
- массовая доля меди и цинка – 1,6%.

Таким образом, локальное образование отложений на внутренних поверхностях труб котлов КГВМ-180-150, имеющих

участки с турбулентным движением воды, ограничивает возможность применения ингибитора накипеобразования для коррекционной обработки подпиточной и сетевой воды взамен Na-катионирования.

Казанская ТЭЦ-2. Выяснение причин заноса бойлеров теплосети.

Стабилизационная обработка подпиточной и сетевой воды была начата в конце ноября 2012 г. На установке подпитки теплосети (УПТС), включающей в себя осветлители, работающие в режиме «чистой» коагуляции и механические фильтры с антрацитом, перед деаэратором был смонтирован узел дозирования ингибитора.

Существенным недостатком данной схемы являлось высокое содержание алюминия в осветленной воде после механических фильтров – более 1000 мкг/дм³, а также расположение точки ввода ингибитора после деаэратора и подщелачивания.

В настоящее время состояние бойлеров, по значениям температурных напоров и результатам осмотров, признано неудовлетворительным. Возможная причина – повышенное содержание алюминия в подпиточной воде теплосети.

Вначале были проведены испытания по определению эффективности ингибиторов по методике, содержащейся в его ТУ, затем опыты были повторены с добавкой к модельным растворам проб коагулированной воды с алюминий содержащим шламом, в объеме 1 см³ на 250 см³. Создаваемая концентрация по алюминию составила около 1000 мкг/дм³ по Al₂O₃, что соответствовало его фактическому содержанию в подпиточной воде теплосети. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность ингибирования.

Место отбора	Дата отбора	Значения эффективности, %		Норма, %, не менее
		На модельном растворе	На модельном растворе с добавкой Al ₂ O ₃ в концентрации 1000 мкг/дм ³ (*)	
Каз.ТЭЦ-2	2013 г.	98	32	90
Каз.ТЭЦ-2	2016 г.	99	35	

«Савиново»	2017 г.	99	36	90
Каз.ТЭЦ-2	2019 г.	98	27	
НЧТЭЦ	2014 г.	94	-	

*- ввиду явной потери эффективности, наблюдаемой по выпадению осадка сульфата кальция, испытания были прекращены через 15 мин, при нормируемом времени – не менее 2 ч.

Из полученных результатов следует, что ингибиторы потеряли эффективность в присутствии алюминия, что может служить доказательством отрицательного воздействия алюминия в подпиточной воде теплосети на состояние бойлеров.

Выходом из сложившейся ситуации может быть снижение содержания железа и алюминия до норм качества питьевой воды – не более 300 и 500 мкг/дм³ соответственно.

Заинская ГРЭС. Образование нерастворимых отложений алюмосиликатов в мембранах обратного осмоса.

Показатели качества исходной воды для ХВО Заинской ГРЭС за 2018 год представлены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели качества исходной воды.

Показатель	Ж _о , мг-кв/ дм ³	Щ _о , мг- экв/ дм ³	Cl ⁻ , мг/ дм ³	O _к , мгO ₂ / дм ³	Fe, мкг/ дм ³	Al, мкг/ дм ³	SO ₄ , мг/ дм ³	SiO ₂ , мг/ дм ³	D _{коаг.} , г/т
Значение	11,5- 13,1	4,08- 5,9	210- 255	2,3- 3,8	108- 226	0-52	113- 198	14,4- 17,6	4,06- 5,7

Производительность блоков 90 м³/ч.

Антискалянт дозируется с концентрацией 5 мг/дм³ перед фильтрами тонкой очистки.

Летом 2019 г. была произведена полная замена мембран на блоке с отбором образцов отложений с мембранных элементов, установленных в разных частях блока.

Состав отложений представлен в таблице 3.

Таблица 3. Состав отложений.

Показатель, %	Отложения с первого элемента в первом ряду	Отложения с последнего элемен- та во втором ряду	Отложения с микрофильтров
Потери при прокаливании	35,79	32,72	67,58
SiO ₂	13,2	43,73	3,94
Fe ₂ O ₃	0,25	1,12	2,75
CaO+MgO	25,48	13,73	7,45
Al ₂ O ₃	1,9	11,31	12,48
SO ₃	16,75	0,79	0,82
P ₂ O ₅	0,53	0,47	0,68
Общее	94	104	96

Из данных приведенных в таблице следует, что проба 1 состоит из сульфата и карбоната кальция. В пробе № 2, напротив, присутствуют преимущественно силикатные и алюмосиликатные отложения. Проба № 3 в основном имеет биологическую составляющую, а также отложения алюминиевого коагулянта на патронных фильтрах.

Незначительное количество отложений неорганических фосфатов во всех пробах свидетельствует об отсутствии гидролиза фосфоната. Значительное количество алюмосиликатных отложений на выходе из блока обратного осмоса свидетельствует о необходимости использования ингибитора «работающего» преимущественно по предотвращению образования кремнистых отложений, поскольку карбонатные отложения достаточно эффективно удаляются при штатных химических промывках. Необходимо проведение стендовых испытаний по подбору наиболее эффективного состава ингибитора и его оптимальной дозы.

По результатам внедрения ингибиторов можно сказать что, данные реагенты являются высокоэффективными при малых производственных затратах. Но на работу ингибитора могут влиять технологические особенности работы оборудования, которые невозможно учесть в процессе лабораторных испытаний.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБЕССОЛИВАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ОБЕССОЛЕННОЙ ВОДЫ, В Т.Ч. ОПРЕСНЕНИЯ. ТЕХНОЛОГИИ ООО «РЕИННОЛЬЦ ЛАБ» ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КЛЮЧЕВОГО НЕДОСТАТКА УСТАНОВОК – ГАБАРИТОВ. ПОТЕНЦИАЛ ЗАМЕНЫ УСТАНОВОК ОБРАТНОГО ОСМОСА

Стёпин С.М., Василевский Н.С.

ООО «Реиннольц Лаб», Екатеринбург

E-mail: stepin@reinnohc.com

Теплоэнергетика и другие отрасли промышленности нуждаются в производстве воды высокого качества для технологических целей. В настоящее время актуальной задачей при создании систем водоподготовки является использование инновационных технологий, направленных на повышение эффективности производства этой воды, уменьшение эксплуатационных затрат и вредного воздействия водоподготовки на окружающую среду.

Большое распространение на сегодняшний день в водоподготовке получили установки обратного осмоса. Однако данная технология имеет ряд особенностей, которые делают схемы водоподготовки с её использованием сложными и дорогими:

1. Требования к чистоте воды перед очисткой (ультрафильтрация, корректировка pH и т.п.).
2. Чувствительность к температуре, составу и давлению исходного потока.
3. Снижение концентрационной поляризации – трубулизация потока для уменьшения толщины слоя с высокой концентрацией солей.
4. Сложности в разделении многокомпонентных смесей.
5. Необходимость в замене и утилизации мембран каждые 5-6 лет.
6. Наличие концентрированных стоков, требующих утилизации.

Технология, которая может заменить обратный осмос – термическое обессоливание в установках мгновенного вскипания.

Принцип работы таких установок основан на изменении температуры насыщения при уменьшении абсолютного давления потока. Таким образом раствор попадая в камеру под разрежением, частично испаряется за счет собственной теплоты потока.

В установке создается несколько камер с постепенно увеличивающимся разрежением. Перетекая из камеры в камеру раствор частично испаряется и подается в конденсаторную часть. Для увеличения доли испарения, оставшийся раствор направляется в контур рециркуляции, в трубное пространство конденсатора. Таким образом испарившийся раствор конденсируется и отдает тепло в контур рециркуляции, что позволяет избежать потери теплоты. Для работы установки необходимо обеспечить начальный перегрев рециркулирующего потока, и захлаживание последних ступеней для создания перепада температур в конденсаторе. Первичное разрежение создается за счет эжектора, в дальнейшем система саморегулируется за счет создания разрежения при конденсации.

Установки мгновенного вскипания лишены многих недостатков обратного осмоса, а именно:

1. Меньший объём сбросов. Степень концентрирования достигает 50 против 3-5 для обратного осмоса.
2. Исходный состав воды регламентируется только по растворимости солей в циркуляционном растворе.
3. Не требовательная к наличию микрочастиц в потоке.
4. Готовы принимать стоки в большом диапазоне температур.
5. Совместная дистилляция и деаэрация воды.
6. Возможность установки вне отапливаемых помещений.
7. Ремонтопригодность силами ремонтных служб заказчика.

Схема типовой установки представлена на рис. 1.

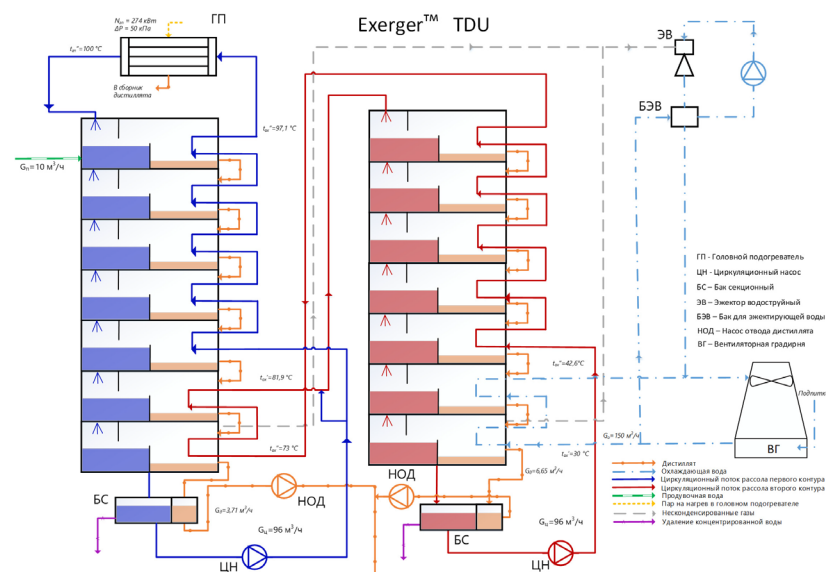


Рисунок 1. Профиль трубы, используемой при конденсации теплоносителей на наружной поверхности.

Особенности установок мгновенного вскипания:

1. Необходимость реагентной обработки воды для исключения накипеобразования в трубах конденсаторов.
2. Наличие источника тепловой энергии.
3. Наличие холодного источника для конденсации пара в последних ступенях.
4. Большие габариты.

Компания ООО «Реиннольдс Лаб» разработала конструкцию установки мгновенного вскипания Exerger™ (рис. 2), которая имеет существенно меньшие габариты, что снимает основные ограничения по применению таких установок.

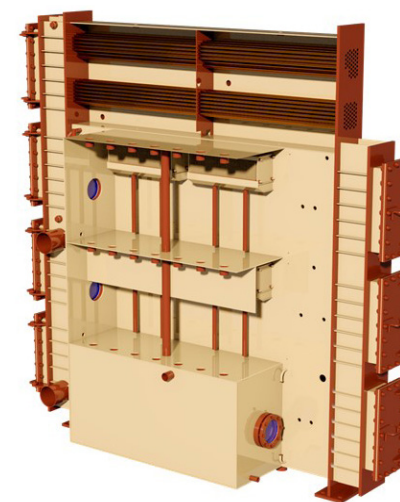


Рисунок 2. Конструкция установки Exerger™.

В основе установок Exerger™ лежит теплообменная трубка с поперечным кольцевым турбулизатором (ПКТ). Профиль такой трубки (рис. 3) рассчитывается и изготавливается индивидуально. С целью обоснования выбора оптимальных параметров каналов и выступающих частей труб были проведены подробные экспериментальные исследования в широком диапазоне режимных и геометрических параметров.

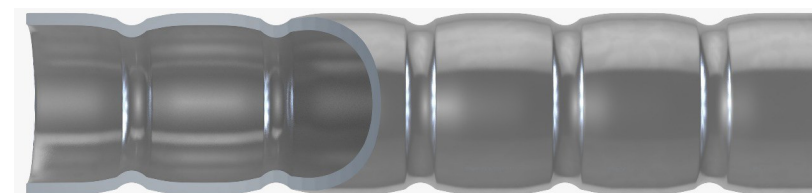


Рисунок 2. Профиль трубы, используемой при конденсации теплоносителей на наружной поверхности.

По результатам проведённых экспериментов, интенсификация теплоотдачи практически не зависит от температурного напора. Коэффициенты теплоотдачи, полученные при работе опытного конденсатора, увеличивается в 1,6 – 2,5 раза как с вну-

тренней, так и с наружной стороны. В будущем перспективные запатентованные решения ООО «Реннольц Лаб» позволят ещё увеличить интенсификацию.

В результате габариты установки производительностью 10 т/ч по дистилляту были снижены с 4х3х6 м до 2х3х6 м, а для установки производительностью 75 т/ч с 6х4х6 м до 2х4х8 м.

Таким образом, за счет интенсификации теплообмена строительные объёмы для установок Exerger™ сопоставимы, а иногда и меньше, чем у установок обратного осмоса. Что с учетом возможности полной локализацией производства в России делают аппараты Exerger™ экономически привлекательными для внедрения.

ВОПРОСЫ ОБУЧЕНИЯ ПЕРСОНАЛА В ПРАКТИКЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СИСТЕМ ВОДОПОДГОТОВКИ

Орликова Е.К., Муравьев А.Г.

ЗАО «Крисмас+», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: metodist@christmas-plus.ru

Успешность обеспечения аналитического химического контроля при эксплуатации теплоэнергетического оборудования и систем водоподготовки и правильность получаемых результатов химического анализа во многом определяется подготовленностью и опытом работающего химика-аналитика, его базовой квалификацией и имевшей место производственной специализацией. В современных условиях администрация и специалисты на предприятиях теплоэнергетики, использующих труд химиков-аналитиков, нередко сталкиваются с недостаточной профессиональной подготовленностью выпускников образовательных учреждений по данному профилю. Кроме того, малыми и средними предприятиями теплоэнергетики, не имеющими собственных хорошо оснащённых лабораторий, остро востребованы работники, владеющие знаниями, приёмами и навыками выполнения операций по методикам АХК.

Дополнительные требования к подготовке персонала возникают также при приобретении предприятием нового оборудования, причём сложности и затраты в подготовке кадров тем больше, чем сложнее вновь приобретённое оборудование.

В связи с отмеченным выше, актуальными задачами в обеспечении компетентности химиков-аналитиков, по нашему мнению, являются:

- внедрение на предприятиях теплоэнергетики и водоподготовки, наряду с новыми специальными методиками измерений, также современного портативного оборудования для АХК, основанного на унифицированных методах анализа и соответствующего действующей нормативной документации;

- обучения и повышения квалификации персонала, нацеленного на приобретение ими необходимых компетенций для работы с современным портативным оборудованием АХК в рамках их должностных инструкций и условий их предприятий.

На протяжении ряда лет наша компания разрабатывает и производит разнообразное портативное оборудование для проведения АХК по стандартным и оригинальным методикам. Ориентирами при его проектировании и производстве являются:

- унификация и стандартизация оборудования, предусматривающего относительно несложные пооперационные алгоритмы, являющиеся типовыми при реализации широко применимых химиками-аналитиками методов (визуально-колориметрических, фотометрических, титриметрических);
- возможность проведения обучения персонала предприятий-потребителей, направленного на освоение правил работы и выполнения операций анализа с применением приобретённого оборудования.

Специалистами нашей компании разработаны и серийно производятся портативные лаборатории химического анализа воды (водно-химическая котловая ВХЭЛ, настольная контроля водоподготовки НКВ-12), тест-комплекты для АХК котловой воды по отдельным показателям («Фосфаты КВ», «Аммиак КВ», «Кремниевая кислота КВ», «Мутность/Прозрачность», «Общая жёсткость», «Железо общее» и др.), специальные наборы для отбора и переноски проб при анализе котловой воды и приготовления очищенной воды и другое портативное оборудование, позволяющее, при минимальных финансовых и трудовых затратах решать задачи АХК.

В состав оборудования, наряду с готовыми реагентами, аналитическими растворами, необходимыми мерными ёмкостями и принадлежностями, входит сопроводительная документация и подробное иллюстрированное руководство по применению.

Практика обучения специалистов, применяющих оборудование нашей компании, за последнее время заметно изменилась в силу по-

явления новых технологий дистанционного обучения, что позволило максимально сберечь время потребителя и нацелить обучение на решение наиболее актуальных, с точки зрения освоения оборудования, вопросов. Сегодня потребитель производимой нами продукции для предприятий теплоэнергетики, при необходимости, может выбрать подходящий для него способ и формат обучения. Так, потребителям продукции Учебным центром нашей компании предлагаются:

- пошаговые инструкции, приведённые в руководствах по применению различного оборудования, а также соответствующие им видеоматериалы;
- очная и дистанционная консультационная поддержка со стороны экспертов;
- целевые стажировки.

Стажировки предполагают очное краткосрочное обучение с упором на освоение практики работы с оборудованием по согласованной программе и индивидуальному учебному плану. Программа стажировки предусматривает:

- собеседование для выявления потребностей потребителя в обучении;
- ознакомление с имеющимся или приобретаемым оборудованием для АХК;
- непосредственную практическую работу с оборудованием под руководством специалиста-эксперта компании-производителя;
- выполнение контрольного задания и оформление его результатов. По итогам стажировки обучающимся вручается свидетельство о её прохождении.

Таким образом, организация обучения персонала методам и приёмам работы с оборудованием для АХК, производимым компанией ЗАО «Крисмас+», способствует его правильному применению и повышает эффективность работы химиков-аналитиков при эксплуатации систем теплоэнергетики и водоподготовки.

VIII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ
И ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ
И НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ»

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

16 - 17 сентября 2019 года
г. Москва

ISBN 978-5-9500839-1-4



9 785950 083914