

Химический контроль комплексной водоподготовки

Водоподготовка — физико-химическая обработка воды, исключающая или существенно снижающая накипеобразование и коррозию теплотехнического оборудования — является неотъемлемой частью любой современной теплотехнической системы. Любой технологический процесс водоподготовки представляет собой воздействие на подпиточную или сетевую воду, приводящее к целенаправленному изменению объективных физических и химических свойств воды. Определить, достигнута ли поставленная цель, т.е. приобрела ли вода конкретные физические и химические свойства, исключающие накипеобразование и коррозию, — задача контроля водоподготовки.

Ф.Ф. ЧАУСОВ,
 М.А. ПЛЕТНЕВ,
 И.С. КАЗАНЦЕВА,
 Удмуртский государственный
 университет (г. Ижевск)

Введение

Ни один технологический процесс водоподготовки не может быть эффективным, если он не предусматривает регулярного контроля физических и химических свойств воды, прошедшей водоподготовку. Документ, устанавливающий порядок контроля водоподготовки, может выглядеть и называться по-разному: «режимная карта», «технологическая карта», «технологический регламент». Общим и неизменным должен быть его содержание: точное указание места и периодичности отбора проб воды, методика и правила интерпретации результатов анализа. К сожалению, в отечественной практике нередки случаи, когда, применяя тот или иной метод водоподготовки, о контроле забывают или не знают*.

Многие фирмы, предлагающие «нетрадиционные» методы водоподготовки, «забывают» о контроле вполне сознательно: не дай бог, кто-нибудь проконтролирует качество обработанной воды и не обнаружит никаких изменений. Эксплуатационники же часто просто не задумываются о том, что если воду как-то обрабатывают, то должен существовать способ проверить эффективность этой обработки. Иногда в качестве метода контроля предлагают вскрытие и осмотр котла на предмет наличия накипи и продуктов коррозии (очевидно, по принципу «патологоанатом — лучший диагност»), однако издержки такого подхода очевидны.

Комплексная водоподготовка получила достаточно широкое применение в современной теплотехнике. К числу ее несомненных достоинств относятся простота и компактность технологического

оборудования, небольшой расход химических реактивов и высокая эффективность защиты от накипеобразования и коррозии. Вместе с тем, нередко случается, когда комплексную водоподготовку пытаются применять без необходимого химического контроля обработанной воды. Характерно, что все сообщения об отрицательных результатах применения комплексонов исходят с объектов, на которых отсутствует химический контроль водоподготовки.

Этому способствует совершенно неверное мнение, что применение комплексонов для обработки воды исключает необходимость химического контроля. Такая информация часто исходит от мелких недобросовестных фирм, предлагающих к продаже самодельные дозирующие устройства и комплексные препараты и заинтересованных только в том, чтобы сбыть свой товар. Можно встретить рекламу типа: «Если вы установите в котельной наше устройство «Комплексон-ИКС» и включите его в розетку, то решите все проблемы с накипью и коррозией» или «Добавьте в воду системы отопления наш комплексон ПП-1 и забудьте о водоподготовке до конца отопительного сезона».

Действительно, технологическое сопровождение комплексной обработки воды проще, чем других эффективных методов водоподготовки. Однако «проще» отнюдь не значит «менее важно». Технология без контроля — это не технология.

Все химическое сопровождение внедрения комплексной водоподготовки можно разбить на три этапа:

□ при обследовании объекта — анализ ионного состава сырой воды по основным показателям: кальций, магний, железо, карбонаты, гидрокарбонаты, щелочность, сульфаты, водородный показатель (*pH*);

□ в ходе разработки и наладки технологического процесса — экспериментальный контроль эффективности и уточнение параметров предварительно рассчитанного режима комплексной обработки воды;

□ в процессе эксплуатации — регулярный химический контроль соответствия водно-химического режима нормам, установленным на этапе разработки и зафиксированным в технологической документации.

Для выполнения химических анализов на этапе обследования объекта используют традиционные аналитические методики (ссылки на них нетрудно найти, например, в ГОСТ Р 51232–98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества»). В том случае, если вода используется в системе с открытым водоразбором, она должна соответствовать требованиям к питьевой воде, поэтому анализы должны быть проведены в центре санитарно-эпидемиологического надзора. Для контроля качества воды, используемой в закрытой системе теплоснабжения, достаточно провести анализы по известным методикам в любой соответствующим образом укомплектованной химической лаборатории (заводской или даже школьной), при условии соблюдения погрешности измерений по ГОСТ 27384–87.

Разработка и наладка технологического процесса комплексной водоподготовки — прерогатива компетентных научно-исследовательских учреждений. Это объясняется тем, что для разработки действительно эффективного технологического режима требуется достаточно серьезное техническое оснащение, которым не располагают проектные организации. В данной статье, адресованной специалистам-эксплуатационникам, нет необходимости подробно рассматривать методики определения оптимальных ре-

* В теплотехнике бывают случаи, когда вообще «забывают» предусмотреть водоподготовку, но их в данной статье рассматривать не будем.



Рис. 1. Точки отбора проб воды для химического контроля комплексной водоподготовки
1 — котлы; 2 — грязевик на входе обратного трубопровода теплосети; 3 — сетевые насосы; 4 — узел учета подпиточной воды; 5 — устройство дозирования комплексных препаратов; 6 — резервуар запаса подпиточной воды; 7 — подпиточный насос.
A — точка отбора пробы подпиточной воды; **B** — точка отбора пробы сетевой воды (обратной); **B** — точка отбора пробы сетевой воды (прямой); **B**₁ — трубопровод водоснабжения; **T**₁ — прямой трубопровод теплосети; **T**₂ — обратный трубопровод теплосети

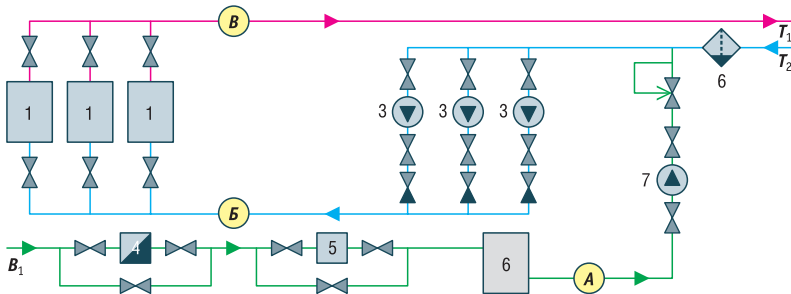
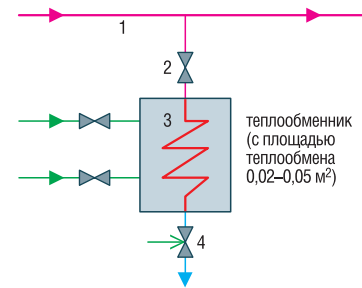


Рис. 2. Схема пробоотборников, устанавливаемых в точках B и B по схеме рис. 1 для безопасного отбора проб сетевой воды (1 — трубопровод тепловой сети; 2 — запорный вентиль или кран; 3 — теплообменник площадью 0,02–0,05 м²; 4 — игольчатый вентиль)



жимов комплексной обработки воды. Сущность всех этих методик заключается в том, что воду с химическим составом, определенным на предшествующем этапе, обрабатывают различными дозами комплексных препаратов и подвергают воздействию температур и давлений, соответствующих условиям работы теплотехнического оборудования. После проведения эксперимента образцы во-

ды, а также образовавшихся осадков подвергают исследованию и выбирают режим комплексной обработки, при котором процессы накипеобразования и коррозии протекают наименее интенсивно или не наблюдаются.

На долю специалистов-эксплуатационников достается последний этап технологического сопровождения процесса — химический контроль соответствия

параметров водно-химического режима установленным технологическим нормам. Рассмотрим подробнее требования, предъявляемые к эксплуатационному химическому контролю комплексной водоподготовки.

Нормативными документами, устанавливающими номенклатуру показателей и периодичность химического контроля комплексной водоподготовки, в настоящее время являются:

1. МУ 1-321-03 «Методические указания по коррекционной обработке питательной воды паровых котлов, подпиточной воды систем теплоснабжения водогрейных котлов комплексонатами ОЭДФ-Zn, НТФ-Zn».
2. МУ 1-322-03 «Методические указания по стабилизационной обработке подпиточной воды систем теплоснабжения, водогрейных котлов комплексонатами ОЭДФ-Zn, НТФ-Zn».

В настоящей статье авторы дают рекомендации по химическому контролю, исходя как из упомянутых документов, так и из своего личного опыта наладки и сопровождения комплексной водоподготовки в различных теплотехнических системах.

Объем химического контроля

Объем химического контроля комплексного водно-химического режима систем отопления включает контроль воды в трех точках (рис. 1): в линии подпитки **A**, на входе **B** и на выходе **B** котла. Для удобного и безопасного отбора проб воды из системы отопления в точках **B** и **B** необходимо предусмотреть охлаждаемые пробоотборники, конструкция которых показана на рис. 2. Показатели химического состава воды, подлежащие контролю в каждой точке, и методы их контроля приведены в табл. 1.

Табл. 1. Номенклатура показателей химического контроля комплексной водоподготовки

№	Наименование показателя	Обозначение показателя	Метод контроля
1	Общая жесткость	J_0	Титриметрический по ГОСТ 4151-72 «Вода питьевая. Метод определения общей жесткости» или РД 34.37.523.8-88 «Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Метод определения жесткости»
2	Щелочность по фенолфталеину	$Щ_{ФФ}$	Титриметрический по РД 34.37.523.7-88 «Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Метод определения щелочности»
3	Щелочность по метиловому оранжевому	$Щ_{МО}$	То же
4	Содержание карбонатов	C_{CO_3}	Расчетный по формуле: $C_{CO_3} = \begin{cases} 2 \times Щ_{ФФ}, & Щ_{ФФ} \leq Щ_{МО}/2 \\ 2 \times (Щ_{МО} - Щ_{ФФ}), & Щ_{ФФ} > Щ_{МО}/2 \end{cases}$
5	Содержание гидрокарбонатов	C_{HCO_3}	Расчетный по формуле $C_{CO_3} = Щ_{МО} - 2 \times Щ_{ФФ}$
6	Общая концентрация ионов железа	C_{Fe}	Фотометрический по РД 118.02.7-89 «Методика выполнения измерений содержания железа трехвалентного и железа общего фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой»
7	Концентрация фосфонатов в пересчете на PO_4^{3-}	$C_{PO_3H_2}$	«Методические указания по определению общего фосфора в природных и очищенных сточных водах путем персульфатного окисления» и РД 34.37.523.9-88 «Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения показателей качества. Метод определения фосфонатов»*

* Концентрацию фосфонатов в пересчете на PO_4^{3-} определяют как разность концентрации общего фосфора и концентрации фосфатов.

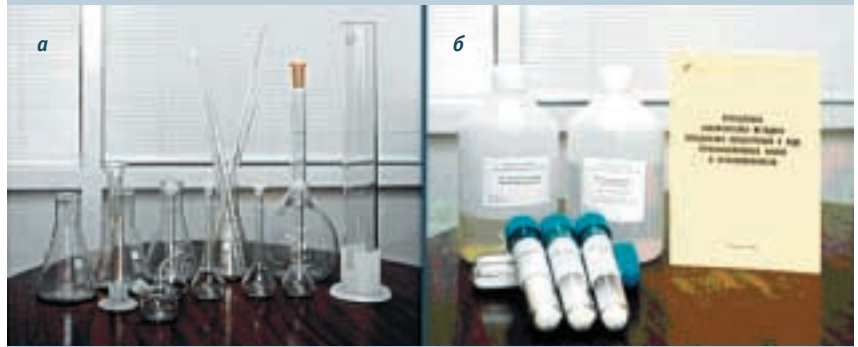
Как видно из табл. 1, большинство методов химического контроля (жесткость, щелочность, содержание железа) хорошо знакомы химикам и лаборантам, обслуживающим системы отопления. Химическим анализом, проведение которого может вызвать затруднения, является определение концентрации фосфонатов.

Сущность этого анализа состоит в следующем. Соединения фосфора, содержащиеся в обработанной комплексом воде, окисляются в жестких условиях (кипячение в течение 20–25 мин) персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ до фосфатов. Раствор, содержащий фосфаты, обрабатывается молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, с которым фосфаты образуют комплексное соединение. В присутствии двуххлористого олова фосформолибденовый комплекс приобретает синюю окраску, интенсивно поглощая свет с длиной волны около 7000 Å. Поглощение света с длиной волны около 7000 Å служит аналитическим сигналом для определения концентрации соединений фосфора в исследуемой воде.

Классическая аналитическая методика определения содержания фосфонатов реализуется при наличии фотоколориметра (например, ФЭК-56, КФК-2 или другого аналогичного прибора). По этой методике, определяя оптическую плотность ряда стандартных растворов, содержащих фосформолибденовый комплекс синего цвета, на основании полученных результатов строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность — содержание фосфора». Изменяя оптическую плотность обработанной по методике анализируемой пробы, по полученному графику определяют содержание фосфора. Несложные расчеты позволяют вычислить концентрацию фосфонатов в воде.

Практика внедрения комплексной водоподготовки показала, что фотоколориметры имеются далеко не на всех объектах. Для этого случая нами разработана упрощенная аналитическая методика определения концентрации фосфонатов. При работе по данной методике готовят калибровочные растворы с концентрацией комплексона, соответствующей минимально и максимально допустимой концентрации реагента в каждой из точек **А**, **Б** и **В**. При проведении анализа визуально сравнивают интенсивность окраски анализируемого и калибровочных растворов и делают вывод о соответствии концентрации комплексона в точках **А**, **Б** и **В** интервалам, указанным в режимной карте.

Рис. 3. Наборы химической посуды (а) и химических реактивов (б), выпускаемые ООО НПЦ «ХИТ», для контроля концентрации фосфонатов по упрощенной методике



Для удобства проведения анализа воды на содержание фосфонатов ООО НПЦ «ХИТ» выпускаются удобные наборы химической посуды (рис. 3, а) и наборы химических реактивов (рис. 3, б).

Периодичность химического контроля

К периодичности химического контроля комплексной водоподготовки в настоящее время нет единого подхода. При применении обработки воды комплексонами в качестве основного метода водоподготовки МУ 1-322-03 рекомендуют проводить химический контроль 1 раз в смену. Если же комплексонная обработка воды служит дополнением к традиционной системе водоподготовки, МУ 1-321-03 устанавливает периодичность химического контроля систем с водогрейными котлами 1 раз в 2 суток или чаще по рекомендациям пусконаладочных организаций. По нашему мнению, необходимость контроля 1 раз в смену в случае систем отопления во многих случаях сильно преувеличена. Приведем некоторые соображения, не отличающиеся математической строгостью, но могущие быть полезными пусконаладочным и эксплуатирующим организациям для выбора разумной периодичности химического контроля. При температуре воды до 130°C термический распад комплексонных препаратов практически отсутствует. В таком режиме динамика химического состава воды в системе отопления определяется, главным образом, обновлением воды в системе благодаря наличию постоянной подпитки. Даже если представить себе (чисто теоретически) совершенно хаотические колебания химического состава подпиточной воды, когда каждый из показателей ее состава в точке **А** представляет собой «белый шум» со спектром $S_A(\omega) = 1$, спектр соответствующего показателя в системе описывается уравнением:

$$S_A(\omega) = W(\omega) \times S_A(\omega) = 1/(1 + i \times \omega \times V/Q),$$

где $W(\omega) = 1/(1 + i \times \omega \times V/Q)$ — передаточная функция системы, V — водный объем системы отопления, м³, Q — расход воды на подпитку, м³/ч. Примем, что допустимая погрешность поддержания заданных показателей химического состава воды составляет ±10%, или 0,1. Очевидно, модуль передаточной функции рассматриваемой системы:

$$|W(\omega)| = [1 + (V/Q)^2 \omega^2]^{-0,5}$$

достигает значения 0,1 при частоте $\omega_K = 10 \times Q/V$. Колебания показателей состава воды с частотой, большей, чем ω_K , нас не интересуют, т.к. их амплитуда не превосходит 10% от заданной величины. Так что просто «обрежем» спектры показателей состава воды при частоте ω_K . Согласно теореме Котельникова, непрерывно изменяющаяся величина со спектром, ограниченным частотой ω_K , может быть без потери информации представлена рядом дискретных отсчетов с интервалом времени $\Delta T \approx \pi/\omega_K$. Следовательно, необходимая периодичность химического контроля ΔT (в часах) может быть определена по формуле

$$\Delta T \approx 0,1 \times \pi \times Q/V.$$

Например, если расход воды на подпитку, в соответствии со СНиП 2.04.07–86, составляет 0,75% от водного объема системы отопления, то $\Delta T = 42$ часа, или порядка двух суток.

При температуре воды свыше 130°C существенный вклад в динамику химического состава воды системы отопления вносит термический распад комплексона. В этом случае передаточную функцию системы следует записать в виде $W(\omega) = 1/(1 + i \times \omega/K)$, где K — константа скорости реакции распада комплексона. Но так как достоверные данные по значениям K для различных комплексонов при различных температурах отсутствуют, то для систем отопления с температурным графиком выше 130°C следует принимать периодичность химического контроля не реже, чем 1 раз в смену.



Табл. 2. Критерии химического контроля комплексонной водоподготовки

Группа критериев	Наименование критериев	Формулировка критерия
Прямой критерий	Содержание комплексона	$C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ФАКТ})}(A) = C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ЗАД})}(A)$, $C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ФАКТ})}(B) = C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ЗАД})}(B)$, $C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ФАКТ})}(B) = C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ЗАД})}(B)$, где $C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ФАКТ})}$ — фактическое содержание фосфонатов в точках A , B , B по результатам анализа. $C_{\text{PO}_3\text{H}_2(\text{ЗАД})}$ — заданное содержание комплексона в соответствующих точках по режимной карте
Косвенные критерии	Противонакипная устойчивость Противокоррозионная устойчивость	$J_0(A) = J_0(B) = J_0(B)$ $C_{\text{Fe}}(A) = C_{\text{Fe}}(B) = C_{\text{Fe}}(B)$

Все вышеприведенные соображения относятся к работе систем отопления в установленном режиме. На этапе пусконаладочных работ по водоподготовке периодичность химического контроля должна быть не реже, чем 1–2 раза в смену.

Интерпретация результатов химического контроля

Вывод о правильности или неправильности ведения комплексонной водоподготовки делают, интерпретируя результаты химического контроля в соответствии с табл. 2.

Очевидно, прямой критерий ведения комплексонной водоподготовки — соответствие содержания комплексона в точках **A**, **B** и **B** значениям, заданным в режимной карте — не требует комментариев. Любое серьезное научно-техническое учреждение, занимающееся внедрением комплексонной водоподготовки, разрабатывает технологический режим, исходя как из теоретических представлений о механизме действия комплексонов, так и из экспериментального исследования противонакипной и противокоррозионной устойчивости. Поэтому значения концентрации комплексона, указанные в режимной карте, обеспечивают противонакипную и противокоррозионную устойчивость водной среды.

Однако в том случае, когда теплотехническое оборудование находится не в идеальном состоянии (т.е. всегда) водно-химический режим реальной системы может в той или иной степени отличаться от условий экспериментального исследования, проводимого наладочной организацией. Поэтому необходим контроль комплексонной водоподготовки также по косвенным критериям, которые свидетельствуют о противонакипной и противокоррозионной устойчивости водной среды.

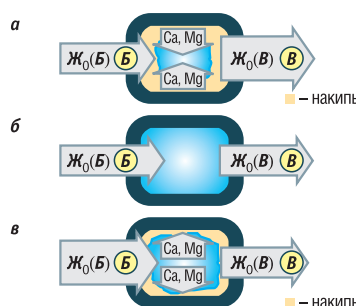
Противонакипную устойчивость контролируют, сравнивая общую жесткость воды в точках **A**, **B** и **B**. В идеальном

случае значения общей жесткости воды во всех трех точках должны совпадать. Допустимое отклонение составляет $\pm 0,1$ мг-экв/дм³.

Если $J_0(A) < J_0(B) < J_0(B)$, это свидетельствует о том, что идет процесс отмывки застарелых отложений накипи из котла (рис. 4, **a**). Эта ситуация является нормальной в том случае, когда комплексонная водоподготовка внедряется на теплотехническом оборудовании, которое длительное время работало с неэффективной водоподготовкой или при полном ее отсутствии. Возможен также случай, когда $J_0(A) < J_0(B) > J_0(B)$. Это свидетельствует о том, что основная часть застарелых отложений накипи находится в тепловых сетях и приборах потребителей тепловой энергии. По мере разрушения этих отложений вода тепловой сети насыщается солями кальция и магния и поступает в котел, в котором при нагревании образует отложения

Рис. 4. К пояснению критерия противонакипной устойчивости воды

(**a** — $J_0(B) < J_0(B)$, что свидетельствует о разрушении имеющихся в котле отложений накипи; **б** — $J_0(B) = J_0(B)$, устойчивая в противонакипном отношении вода и чистые поверхности нагрева котла; **в** — $J_0(B) > J_0(B)$, происходит распад солей жесткости и образование накипи на поверхностях нагрева котла — необходима срочная корректировка режима комплексонной обработки воды)



накипи. Таким образом, накипь как бы мигрирует из тепловой сети в котел, что недопустимо. Такая ситуация наблюдается в случаях, когда чистое (отмытое или вновь смонтированное) котельное оборудование работает на старую, загрязненную тепловую сеть. Во избежание заноса котла шламом и накипью в таком случае необходимо скорректировать режим комплексонной обработки воды с целью обеспечения ее противонакипной стабильности при повышенной жесткости (как правило, повысить концентрацию комплексона). Корректировка комплексонной водоподготовки должна проводиться компетентным научно-техническим учреждением.

При циркуляции стабильной в противонакипном отношении воды в чистом теплотехническом оборудовании ее общая жесткость не изменяется, имеет место соотношение $J_0(A) = J_0(B) = J_0(B)$, что показано на рис. 4, **б**.

Если вода не обладает противонакипной устойчивостью, то ее общая жесткость после прохождения через котел уменьшится вследствие отложения части соединенных кальция и магния в виде накипи на стенках котла (рис. 4, **в**). В этом случае $J_0(A) > J_0(B) > J_0(B)$, что недопустимо. В этом случае режим комплексонной обработки воды должен быть скорректирован, для чего следует привлечь компетентное научно-техническое учреждение.

О противокоррозионной устойчивости водной среды можно судить, сравнивая концентрацию железа в воде в точках **A**, **B** и **B**. Аналогично общей жесткости воды, совпадение значений концентрации железа во всех трех точках, $C_{\text{Fe}}(A) = C_{\text{Fe}}(B) = C_{\text{Fe}}(B)$, свидетельствует об отсутствии коррозионных процессов в теплотехническом оборудовании. В случае, когда $C_{\text{Fe}}(A) < C_{\text{Fe}}(B) < C_{\text{Fe}}(B)$, имеет место коррозия котельного оборудования, которая приводит к насыщению котловой воды соединениями железа. Аналогично, в случае $C_{\text{Fe}}(A) < C_{\text{Fe}}(B) > C_{\text{Fe}}(B)$ можно сделать вывод о коррозии тепловой сети и приборов потребителей тепловой энергии. Оба последних случая встречаются, главным образом, при применении для комплексонной обработки воды препаратов прошлого поколения (таких, как ОЭДФ, НТФ, ИОМС-1). При использовании (в правильном режиме) современных комплексонных препаратов типа «Цинк ОЭДФК», выпускаемых ОАО «Химпром» (ТУ 2439-406-05763441-2003) и ООО «Эко-энерго» (ТУ 2439-001-24120860-97), коррозия теплотехнического оборудования, как правило, не превосходит допустимого уровня даже при отсутствии деаэрации. □