САНТЕХНИИПРОЕКТ

Р Е К О М Е Н Д А Ц И И
по технологии обработки воды комплексонами в закрытых системах теплоснабжения при температурах теплоносителя до 115°

Ж3 - 197

Москва 1993

gost.e-ecolog.ru

САНТЕХНИИПРОЕКТ

Р Е К О М Е Н Д А Ц И И
по технологии обработки воды комплексонами в закрытых системах теплоснабжения при температурах теплоносителя до 115°

ЖЗ - 197

Москва 1993

В настоящей работе даны рекомендации по технологии обработки воды закрытых систем теплоснабжения с расчетной температурой в подающем трубопроводе сетевой воды до 115°, в которых предусматривается обработка воды комплексонами.

При составлении Рекомендаций использованы материалы института химических реактивов и особо чистых веществ (ИРЕА), Союзтехэнерго, а также данные опытно-промышленных испытаний предлагаемого способа обработки воды, проведенных теплоснабжающими предприятиями и организациями МЖКХ УССР.

В настоящее время институтом разрабатываются рекомендации по расчету расходов комплексонов для стабилизационной обработки сетевой воды, по определению содержания комплексонов (контроль) в обрабатываемой воде, схемы установок. Рекомендации будут распространяться по договорной цене.

Замечания и предложения просим направлять в ГПКНИИ СантехНИИпроект по адресу: 105203, Москва, Нижняя Первомайская, 46.

Рекомендации разработаны инж. А.С.Богаченковой и Л.В.Гниденко.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
I. Общие положения	4
2. Свойства фосфорсодержащих комплексонов	6
3. Установки для приготовления и дозирования раствора комплексона	8
4. Контроль качества сетевой и подпиточной воды	10
5. Контроль содержания в воде комплексонов НТФ, ОЭДФ и комплексоната цинка ОЭДФ	11
6. Влияние комплексонов на загрязнение окружающей среды	12
7. Меры предосторожности при работе с комплексонами	14

© Государственный проектный, конструкторский и научно-исследовательский институт СантехНИИпроект (СантехНИИпроект), 1993

Введение

Создание энергосберегающих процессов и оборудования, экономия топливных и энергетических ресурсов - важнейшие народнохозяйственные задачи. Одним из путей их решения является обеспечение надежной и эффективной работы теплообменной и теплоэнергетеческой аппаратуры.

Котельные установки являются одним из потребителей воды поверхностных и подземных источников. Возрастающая минерализация водоисточников, а также многократное использование ограниченных объемов воды в системах оборотного водоснабжения,обусловленное дефицитом воды, вызывают загрязнение оборудования систем теплообмена отложениями малорастворимых солей и продуктов коррозии. Отложение солей на внутренних поверхностях нагрева водогрейных котлов и сетевых водоподогревателей является одной из серьезных причин ухудшения энергетических показателей отопительных котельных, уменьшения сроков межремонтного периода, аварийного выхода из строя водогрейных котлов и сетевых подогревателей, систем теплоснабжения, значительного перерасхода топливных и водных ресурсов.

До последнего времени чистота поверхности теплообменного оборудования (безнакипный режим) достигалась за счет умягчения (ионного обмена) воды, используемой этим оборудованием.

Но чистоту поверхности теплообмена возможно обеспечить и другими путями: периодической химической очисткой оборудования, заключающейся в растворении отложений, либо стабилизационной обработкой воды химическими реагентами. И тот и другой способ успешно реализуются с помощью комплексонов, содержащих фосфоновые группировки - $PO(OH)_2$ и комплексонатов, производных от комплексонов.

Применение комплексонов для растворения отложений основано на их способности в определенных концентрациях вступать во взаимодействие с ионами металлов (Ca, Mg , Fe и др.) в широком диапазоне PH и образовывать устойчивые водорастворимые комплексы.

Установлено также, что фосфорсодержащие комплексы в концентрациях значительно меньших, чем стехиометрические, предотвращают образование накипи в пересыщенных растворах малорастворимых солей $CaCO_3$. Эта уникальная способность фосфорорганических комплексонов послужила основой для использования их в качестве ингибиторов солеотложения. Поэтому, до начала применения комплексонов, в системах ранее бывших в эксплуатации, необходимо тщательно отмыть котлы и систему теплоснабжения. Предпочтительно проводить очистку в несколько этапов при меньших концентрациях комплексона. Расход комплексона расчитывают исходя из объема отмываемого контура и количества отложений. На завершение очистки указывает стабильность во времени концентраций железа, комплексона и значения РН.

I. Общие положения.

I.I. В настоящих Рекомендациях рассматривается способ обработки воды в закрытых системах теплоснабжения при температурах сетевой воды в подающих трубопроводах тепловых сетей до 115^{o} фосфорсодержащими комплексонами с целью предотвращения накипеобразования на поверхностях теплообмена котлов и подогревателей.

I.2. В качестве реагентов предлагается использовать фосфорсодержащие комплексоны:

- нитрилтриметилфосфоновую кислоту (НТФ);
- оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ)

и комплексонаты:

- гидроксиэтилидендифосфонато (4) - цинк (ZnОЭДФ);
- дикалиевая соль (K_2ZnОЭДФ),
- динатриевая соль (Na_2ZnОЭДФ).

I.3. Ингибирующее действие ОЭДФ, НТФ, ZnОЭДФ, K_2ZnОЭДФ, Na_2ZnОЭДФ основано на их избирательной адсорбиции на активных центрах образующихся кристаллов накипи, что препятствует как росту самих кристаллов, так и тормозит зарождение центров кристаллизации, меняет форму кристаллов.

В растворах, пересыщенных по карбонату кальция, комплексоны образуют прочный комплекс с ионами Ca^{2+}

Этот комплекс сорбируется поверхностью ранее образовавшихся кристаллов и образующихся зародышей кристаллов карбоната кальция и препятствует их направленному росту и агломерации. Отсутствие центров кристаллизации за счет блокирования поверхности кристаллов обеспечивает поддержание раствора в пересыщенном состоянии без выделения накипи.

I.4. Эффективность ингибирования накипеобразования зависит от концентрации комплексона и химического состава воды, используемой для подпитки тепловой сети.

I.5. Технологически способ реализуется путем дозирования комплексонов в подпиточную воду.

I.6. При непрерывной дозировке конструкция дозатора должна обеспечить настройку соотношения расхода воды на подпитку и расхода комплексона в подпиточной воде и тепловой сети.

I.7. При вводе комплексона необходимо быстрое и полное перемешивание в объеме подпиточной воды путем ввода комплексона в центр потока при непрерывной дозировке, а при периодической - перемешивание в баках запаса подпиточной воды.

I.8. Использование фосфорсодержащих комплексонов для обработки воды систем теплоснабжения имеет целью только ингибирование накипеобразования и не исключает необходимости деаэрации добавочной воды и всех потоков конденсата, поступающих в котельную в соответствии с требованиями нормативных документов.

I.9. При обработке воды комплексонами содержание железа должно быть не более 0,3 мг/л. Применение вод с содержанием $Fe>$ 0,3 мг/л без предварительного обезжелезивания не целесообразно, т.к. это приведет к увеличению расхода комплексона за счет связывания ионов железа.

2. Свойства фосфорсодержащих комплексонов.

2.I. Нитрилтриметилфосфоновая кислота НТФ.

2.I.I. Эмпирическая формула $C_3H_{12}NO_9P_3$.

2.I.2. Молекулярная масса 299,06.

2.I.3. НТФ- кристаллическое вещество белого цвета, не содержит кристаллизационной воды.

2.I.4. Температура плавления 2I0°С.

2.I.5. НТФ хорошо растворяется в воде - I кг НТФ может быть растворен в I л. воды, что соответствует примерно 3М раствору (трех-мольному), хорошо растворяется в кислотах и щелочах, плохо - в органических растворителях.

2.I.6. НТФ не способствует образованию эмульсий и вспениванию растворов.

2.I.7. Изготовитель НТФ - НПО "Химпром" (428900, г.Ново-Чебоксарн) ТУ-6-09-5283-86.

Реагент поставляется в виде порошка и упаковывается в картонные барабаны и бумажные мешки.

2.2. Эксиэтилидендифосфоновая кислота ОЭДФ.

2.2.I. Эмпирическая формула $C_2H_8O_7P_2$.

2.2.2. Молекулярная масса 206,27.

2.2.3. ОЭДФ - белое кристаллическое вещество, не содержит кристаллизационной воды; из водных растворов может быть выделен моногидрат $C_2H_8O_7P_2 \cdot H_2O$.

2.2.4. Температура плавления ОЭДФ I98-I99°С.

2.2.5. ОЭДФ хорошо растворяется в воде (до 60 г в I00 г. воды при комнатной температуре), в метаноле, не растворяется в уксусной кислоте, ацетоне и других органических растворителях.

2.2.6. ОЭДФ не способствует образованию эмульсий и вспениванию растворов.

2.2.7. Техническая ОЭДФ выпускается в виде твердого продукта в соответствии с ТУ 6-02-I215-81 Чебоксарским ПО "Химпром" (428900, Чувашская АССР, г.Ново-Чебоксарск). Реагент поставляется в виде пасты, упаковывается в картонные барабаны.
ОЭДФ в виде 50%-ного водного раствора в соответствии с ТУ 6-09--20-72-86 поставляется Волгоградским ПО "Химпром" в бочках или вагонах-цистернах (400057, г.Волгоград, ул.Промысловая,23).

2.3. Гидроксиэтилидендифосфонато(4) - цинк ($Zn\,ОЭДФ$), дикалиевая соль ($K_2Zn\,ОЭДФ$) - комплексонат цинка дикалиевой соли ОЭДФ;
динатриевая соль ($Na_2Zn\,ОЭДФ$) - комплексонат цинка динатриевой соли ОЭДФ.

2.3.I. Эмпирическая формула $C_2H_4K_2O_7P_2Zn$ или $C_2H_4Na_2O_7P_2Zn$

2.3.2. Молекулярная масса 345,6 и 3II соответственно.

2.3.3. K_2Zn ОЭДФ и Na_2Zn ОЭДФ - кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворяются в воде.

2.3.4. K_2Zn ОЭДФ и Na_2Zn ОЭДФ являются эффективными ингибиторами солеотложений, а также ингибиторами коррозии.

2.3.5. Изготовитель комплексонатов цинка - ОЭДФ - лакокрасочный завод им.Ломоносова (г.Днепропетровск, ул.Буденного,I) и ВПО "Химпром" (г.Волгоград).

ОЭДФ выпускается в виде 25%-ного водного раствора согласно ТУ 6-09-20-I43-88.
Согласно ТУ продукт упаковывается в бочки стальные ГОСТ I7366-80 вместимостью 250 дм^3 тип I; бочки полиэтиленовые ОСТ6-I9-500-78 вместимостью 50, 60, 80, I00, I20, I60, 250 дм^3 тип I, П, Ш.

Концентрированные растворы комплексонов (ОЭДФ, НТФ) обладают коррозионно-агрессивными свойствами, поэтому установки для приготовления и дозирования этих растворов должны выполняться из нержавеющей стали. Допускается изготовление баков из углеродистой стали с коррозионностойким защитным покрытием, например, эпоксидной шпаклевкой.

Комплексонаты Zn - оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ZnОЭДФ, Na_2ZnОЭДФ, K_2ZnОЭДФ) не коррозийно-агрессивны.

При обработке подпиточной воды комплексонами практически не увеличивается минерализация воды и не усиливаются ее коррозионно-агрессивные свойства. При концентрации ОЭДФ до 5 мг/кг коррозионно-агрессивные свойства воды по отношению к цветным металлам и сплавам, нержавеющей и углеродистой стали практически не меняются.

Обработка воды комплексонами не предотвращает образования биологических и наносных отложений, поэтому исходная вода из поверхностных источников должна пройти предварительную механическую очистку.

3. Установки для приготовления и дозирования раствора комплексона.

3.1. Перед пуском системы теплоснабжения, в которой предусматривается обработка воды комплексонами, необходимо проверить состояние поверхностей нагрева котлов, подогревателей, соответствие гидравлических сопротивлений оборудования паспортным значениям.

3.2. Если котлы, подогреватели эксплуатировались ранее и на их поверхностях обнаружены отложения накипи и шлама, следует произвести химическую очистку поверхностей теплообмена и убедиться в том, что гидравлическое сопротивление оборудования после очистки достигло паспортных значений.

3.3. Дозирование комплексона может производиться как в подпиточный бак или деаэраторный, так и непосредственно в трубопровод подпиточной воды.

3.4. Независимо от принятой схемы дозирования необходимо обеспечить расчетное содержание комплексона в сетевой воде. При этом остаточное количество комплексона в сетевой воде не должно превышать 5 мг/л в соответствии с перечнем материалов и реагентов, разрешенных главным санитарно-эпидемиологическим управлением министерства здравоохранения СССР для применения в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения, утвержденный заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 25.03.85г., № 3255-85 и дополнения к нему .

3.5. Во всех случаях предпочтительной является схема дозирования с насосом-дозатором, подающим раствор комплексона заданной концентрации. Расход комплексона зависит от расхода подпиточной воды.

В схеме предусматривается автоматическое управление электроприводом дозирующего насоса (включением и выключением его на определенное время), тем самым обеспечивая расчетное количество комплексона в подпиточной воде.

3.6. При расходе подпиточной воды до I $м^3/ч$ может быть рекомендована следующая схема подачи комплексона.

Подпитка тепловой сети производится только через два параллельно включенных подпиточных бака, в которых поддерживается требуемая концентрация комплексона. Емкость баков для удобства эксплуатации выбирается таким образом, чтобы она соответствовала расходу подпиточной воды за смену. В то время, когда подпиточная вода, в которой содержание комплексона соответствует требуемому, из одного бака подпиточными насосами подается в теплосеть на всас сетевых насосов, второй бак, ранее опорожненный заполняется водопроводной водой. В заполненный водой бак добавляется расчетное количество комплексона.

Для получения равномерной во всем объеме концентрации комплексона следует предусматривать либо механическое перемешивание воды в баках, либо использование подпиточных насосов, создающих принудительную циркуляцию в контуре - выход из подпиточного бака - подпиточный насос - вход в подпиточный бак.

3.7. При расходе подпиточной воды более I $м^3/ч$ может быть рекомендована схема подачи комплексона. Из бака раствора комплексона, в котором поддерживается необходимая концентрация комплексона, подпиточная вода направляется в баки подпиточной воды и далее в подпиточный трубопровод.

Один раз в смену оператор котельной должен проверить по расходу подпиточной воды и расходу комплексона из бака подано ли было требуемое количество реагента в систему за контролируемый период (предыдущую смену со времени записи показаний в сменном журнале).

В случае, если за текущую смену было подано меньше (или больше) реагента, чем необходимо для обеспечения заданной концентрации, следует отрегулировать расход комплексона для восполнения дефицита (или, наоборот, уменьшение количества) реагента в системе.

3.8. Приготовление и дозирование порошкообразного комплексона.

Порошкообразный реагент растворяется в баке-мешалке. Для растворения комплексона в бак-мешалку подается водопроводная (холодная) и горячая вода. Средняя температура воды в баке должна быть порядка 30-40^{o}. Из бака-мешалки концентрированный раствор самотеком поступает в баки рабочего раствора. Для контроля за уровнем раствора установлено водомерное стекло, бак снабжен дренажной и переливной трубой. Необходимо обеспечивать хорошее перемешивание при приготовлении рабочего раствора.

Рабочий раствор из баков подается в подпиточный трубопровод. Установка должна быть снабжена элементами автоматики, обеспечивающими непрерывную равномерную подачу рабочего раствора в подпиточную воду, а также упрощающими эксплуатацию установки.

4. Контроль качества сетевой и подпиточной воды.

4.I. При применении комплексонов для обработки воды следует выполнять измерения тех показателей качества сетевой и подпиточной воды, которые регламентируются "Правилами устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов":

а) прозрачность по шрифту , см;

б) карбонатная жесткость, мкг-экв/л;

в) содержание растворенного кислорода, мкг/кг;

г) содержание соединений железа (в пересчете на Fe), мкг/кг;

д) значение РН при 25^{o};

е) содержание нефтепродуктов.

4.2. Наряду с указанными выше показателями следует производить измерения концентрации комплексона в определенных точках системы. В случае отклонения содержания комплексона от заданного корректировка производится изменением подачи насоса-дозатора или количества загружаемого реагента.

4.3. Эффективность обработки оценивается путем сравнения значения карбонатной жесткости в прямой и обратной сетевой воде. Значения карбонатной жесткости в прямой и обратной сетевой воде должны быть одинаковыми после завершения стабилизационной обработки воды в системе и при отсутствии накипи. В начальный период осмотр производится через 3–4 месяца. При наличии накипи необходимо скорректировать режим обработки воды. Эффективность предотвращения отложений солей жесткости гарантируется при точном выполнении технологии применения комплексонов.

4.4. Частота проведения анализов воды по определению карбонатной жесткости и содержания комплексонов должна быть установлена в зависимости от объема подпитки, но не реже I раза в смену.

4.5. Для проведения анализов воды предусмотреть установку холодильника отбора проб:

- на обратном трубопроводе сетевой воды до врезки трубопровода подпиточной воды и после врезки;
- на подпиточном трубопроводе после дозировочного устройства;
- на прямом трубопроводе сетевой воды после котлов.

5. Контроль содержания в воде комплексонов НТФ, ОЭДФ и комплексоната цинка ОЭДФ.

5.I. В водопроводной воде могут присутствовать неорганические фосфаты в виде ионов $PO_ч^{3-}$. Для получения достоверных данных о содержании комплексона в подпиточной и сетевой воде необходимо определить содержание неорганических фосфатов в водопроводной воде.

5.2. Концентрация комплексона в подпиточной и сетевой воде расчитывается как разность между общим содержанием иона $PO_ч^{3-}$ в подпиточной и сетевой воде и содержанием этого иона в водопроводной воде.

5.3. Посуда и аппаратура.

- Химические термостойкие стаканы или колбы вместимостью 100 мл;
- мерные колбы вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1000 мл;
- пипетки мерные на 15 и 25 мл;
- пипетки мерные на 1 и 2 мл с делениями 0,01 мл;
- фотоэлектроколориметр любой марки (ФЭК-М; ФЭК-56;ФЭК-60; КФК-2; ЛМФ-69 и др.);
- кюветы с толщиной поглощающего слоя 20-50 мм;
- плитка электрическая.

5.4. Реактивы и растворы.

Все растворы готовят на дистиллированной воде.

- персульфат аммония, химически чистый 10%-ный водный раствор;
- реактив с молибдатом аммония, содержащий серную кислоту, сульфаминовую кислоту, хлорид сурьмы и винную кислоту;
- аскорбиновая кислота, 5%-ный раствор.

Реактивы для приготовления стандартных растворов:

- гидроортофосфат натрия, гидрат ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)

или

- дигидроортофосфат натрия гидрат ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$)

или

- ортофосфат натрия гидрат ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)

или

- гидроортофосфат калия (K_2HPO_4).

6. Влияние комплексонов на загрязнение окружающей среды.

Закон об охране окружающей среды требует при выборе схем обработки воды предусматривать защиту водоемов от загрязнения стоками водоподготовки. При соблюдении требований санитарных правил и норм "Охрана поверхностных водоемов от загрязнения" СанПиН 4630-88 разрешается сбрасывать воду, содержащую комплексоны, в природные водоемы.

При сбросе сетевой воды в водоемы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования и рыбохозяйственные содержание комплексона должно соответствовать значениям, приведенным в таблице 6-I, разработанной по данным института ИРЕА.

Комплексоны, взаимодействуя с данными минеральными отложениями, переходят в неактивную нерастворимую соль в виде солей Са и не накапливаются в водоеме.

Таблица 6.I

САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (ОЭДФ), ЕЕ ТРИНАТРИЕВОЙ (Na_3ОЭДФ) И МОНОКАЛИЕВОЙ (КОЭДФ) СОЛЕЙ И НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (НТФ)

ОЭДФ, Na_3ОЭДФ, КОЭДФ и НТФ - умеренно-токсичные вещества с умеренно-выраженной способностью к кумуляции. Относятся к 3 классу умеренно-опасных веществ.

Соединение	ПДК в воде водоемов санитарно-бытового назначения	ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов	ОБУВ в воздухе рабочей зоны	ОБУВ в атмосферном воздухе
	Перечень №2932-83 ПДК и ОБУВ в воде веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования МЗ СССР	Дополнит. перечень № 30-II-II Главрыбвода к приложению №3 "Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами"	Список №6 ОБУВ вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Перечень №2155-80 МЗ СССР от 18.03.80г.	Список 2I-9I-80 от I.08.80г.Дополн. №3 к списку I4-30-76 от 3.07.76г. ОБУВ загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
ОЭДФ	0,6 мг/л	0,9 мг/л	2,0 мг/м^3	0,04 мг/м^3
Na_3ОЭДФ	0,3 мг/л		5,0 мг/м^3	0,2 мг/м^3
КОЭДФ	0,3 мг/л		2,0 мг/м^3	
ZnОЭДФ	5,0 мг/л /для горячей воды/			
НТФ	I,0 мг/л	0,I мг/л	2,0 мг/м^3	0,03 мг/м^3

7. Меры предосторожности при работе с комплексонами.

7.I. Комплексоны НТФ, ОЭДФ поставляются как в виде раствора, так и в виде кристаллического порошка, который может распыляться при загрузке. Вдыхание воздуха, загрязненного пылью комплексонов, вызывает раздражение верхних дыхательных путей. Попадание концентрированного раствора комплексона на кожу или в глаза может вызвать ожоги, так как растворы имеют кислую реакцию. Такое же действие вызывает попадание кристаллического порошка на кожу и последующее увлажнение.

7.2. Комплексоны необходимо хранить в недоступных для посторонних лиц (несвязанных с реагентами) помещениях. Место, где находится установка для приготовления и дозирования раствора комплексона должно быть хорошо освещено. К установке должна быть подведена водопроводная вода.

7.3. Лица, ответственные за хранение комплексона, должно строго вести учет его расхода.

7.4. При разливе концентрированного раствора комплексона (НТФ, ОЭДФ) его необходимо нейтрализовать известью.

7.5. При загрузке комплексона НТФ, ОЭДФ в бак-мешалку необходимо пользоваться защитными очками во избежание попадания раствора в глаза при разбрызгивании, а также респиратором.

7.6. Комплексоны по степени токсичности относятся к умеренно токсичным веществам 3 класса (ГОСТ I2.I.007-76). Слабо раздражают кожу и слизистую оболочку глаз; при попадании в глаза вызывает помутнение роговицы. Для защиты слизистой оболочки глаз и кожных покровов необходимо применять очки и перчатки.

7.7. Комплексоны невзрывоопасны, негорючи.
Проливы цинкового комплексона (*ZnОЭДФ*) смыть водопроводной водой.

7.8. При попадании кислого раствора на кожу или в глаза необходимо пораженное место промывать водой, а затем соответствующим раствором бикарбоната натрия (2 %-ный раствор для нейтрализации раствора, попавшего на кожу, и 0,5%-ный - для промывки глаз).

Подп. к печ. 60x84 I/I6 Офсетная печать Тираж 3000
Заказ 4292 Без права размножения Цена договорная

Отпечатано в АПП ЦИТП
I25878. ГСП, Москва, А-445, Смольная, 22

gost.e-ecolog.ru