

Обзор исследований по применению пленкообразующих аминов для коррекционной обработки воды

д.т.н., проф. Петрова Т.И., Дяченко Ф.В.

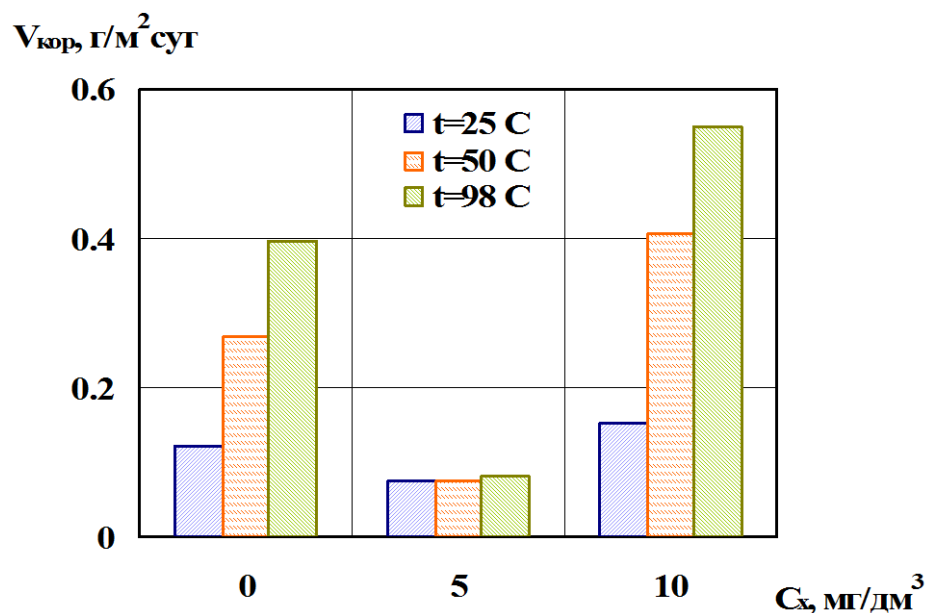
Научно-практическая конференция
«Применение пленкообразующих аминов в энергетике»

г. Москва, 10 ноября 2016

Влияние Хеламина на скорость коррозии латуни применительно к условиям работы подогревателей низкого давления при температурах до 100 °С

Результаты исследования (1/3):

- * Скорость коррозии латуни неоднозначно зависела от концентрации хеламина в воде: при увеличении содержания хеламина до 5 мг/дм³ скорость коррозии снижалась при 25°С в 1,5 раза, при 50°С – в 3,5 и при 98°С – в 4,8 раз; дальнейшее повышение концентрации хеламина до 10 мг/дм³ приводило к резкому увеличению скорости коррозии латуни в при 25°С в 2 раза, при 50°С – в 5,4 и при 98°С – в 6,7 раз.

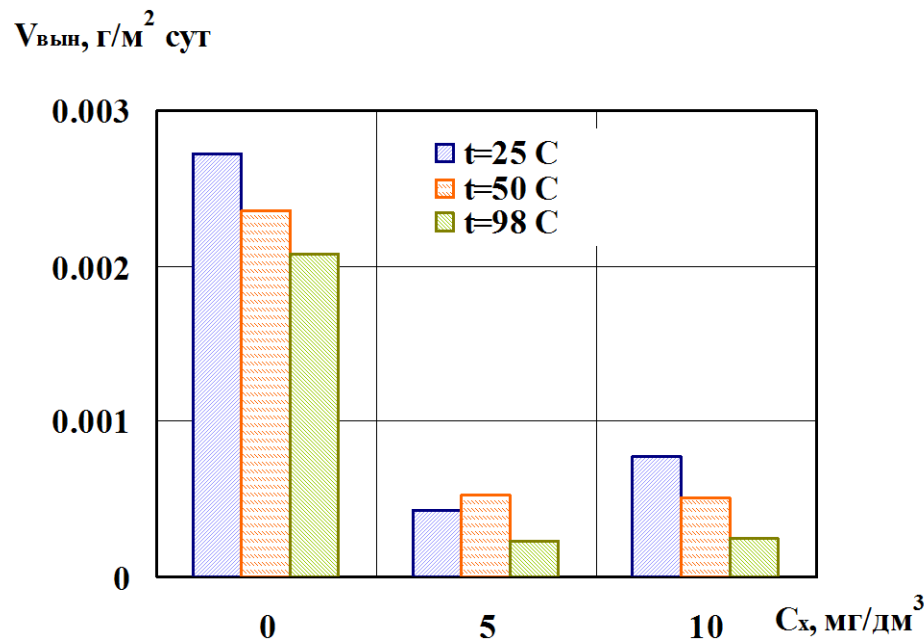


Влияние концентрации хеламина на скорость коррозии латуни в воде при температурах 25-98°С

Влияние Хеламина на скорость коррозии латуни применительно к условиям работы подогревателей низкого давления при температурах до 100 °С

Результаты исследования (2/3):

- * Скорость выноса продуктов коррозии меди с поверхности латуни также, как и скорость коррозии, зависела от концентрации хеламина в воде: она снижалась при увеличении концентрации хеламина до 5 мг/дм³, а при более высоких его концентрациях в воде – увеличивалась.



Влияние концентрации хеламина на вынос продуктов коррозии меди с поверхности латуни при температурах 25-98°С

Влияние Хеламина на скорость коррозии латуни применительно к условиям работы подогревателей низкого давления при температурах до 100 °С

Результаты исследования (3/3):

- * На основании экспериментальных данных определена оптимальная концентрация хеламина ($\sim 5 \text{ мг/дм}^3$), превышение которой может привести к повышению скорости коррозии латуни в исследованном диапазоне температур.



до обработки



Хеламинный ВХР

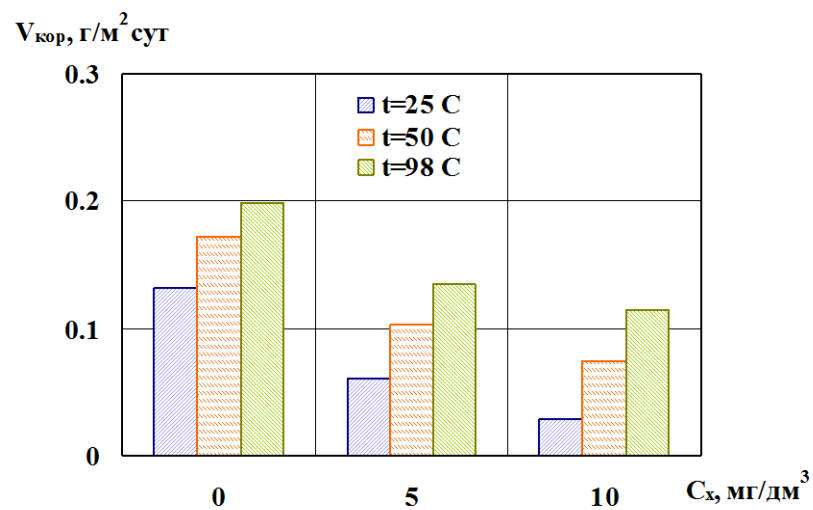


Аммиачный ВХР

Влияние Хеламина на скорость коррозии углеродистой стали применительно к условиям работы подогревателей низкого давления при температурах до 100°С

Результаты исследования (1/2):

- * Скорость коррозии углеродистой стали в воде с увеличением концентрации хеламина в воде от 0 до 10 мг/дм³ снижалась при 25°С в 4,6 раз, при 50°С – в 2,3 и при 98°С в 1,7 раз.

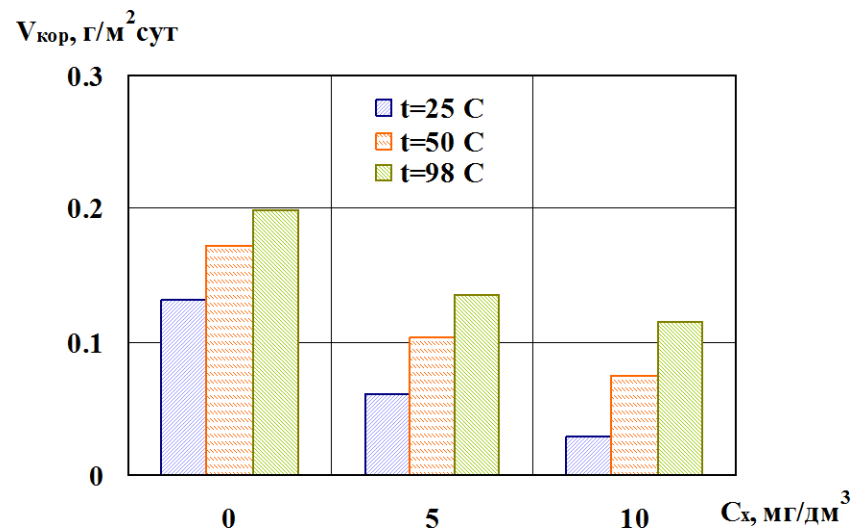


Влияние концентрации хеламина на скорость коррозии стали 20 в воде при различных температурах

Влияние Хеламина на скорость коррозии углеродистой стали применительно к условиям работы подогревателей низкого давления при температурах до 100°С

Результаты исследования (2/2):

- * При температурах 50 и 98 °С скорость выноса продуктов коррозии железа с поверхности стали практически не зависела от концентрации хеламина и была равна примерно 0,3 г/м²сут, а при температуре 25 °С она снижалась с повышением концентрации хеламина в растворе в 2,5 раза.
- * В условиях протока воды через образцы скорость коррозии углеродистой стали снижалась в 2,5 раза по сравнению с АВР. Скорость выноса продуктов коррозии железа была ниже при ХВР по сравнению с АВР.

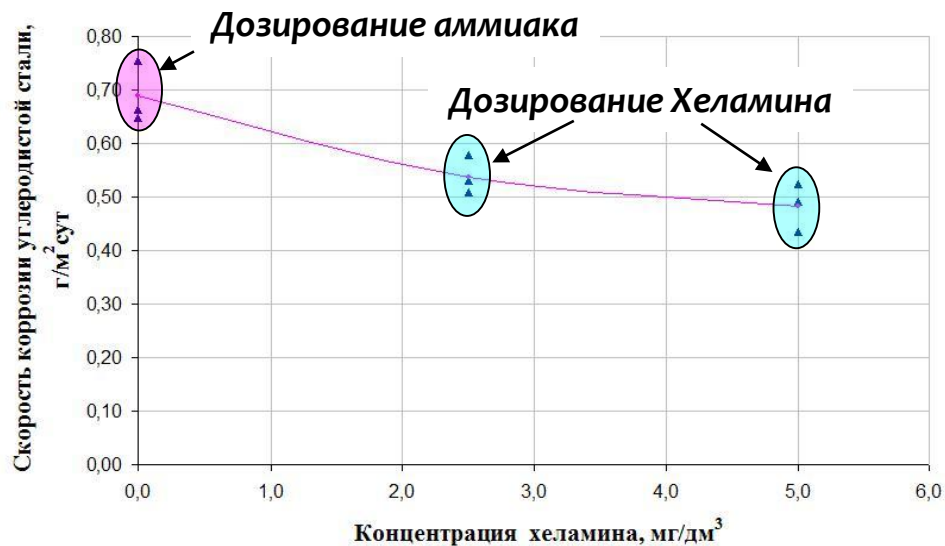


Влияние концентрации хеламина на скорость коррозии стали 20 при различных температурах

Влияние концентрации Хеламина на скорость коррозии углеродистой стали 20 в воде при высокой температуре

Результаты исследования:

- * С увеличением концентрации Хеламина от 0 до 5 мг/дм³ скорость коррозии углеродистой стали в воде при температуре 330 °С снижалась соответственно с 0,69 до 0,48 г/м²сут.

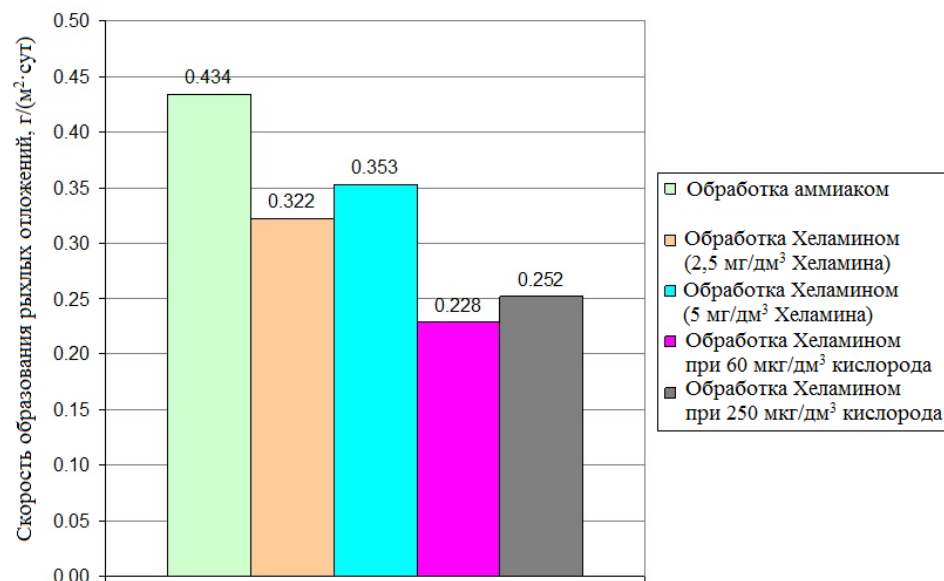


Скорость коррозии углеродистой стали в воде при температуре 330 °С в присутствии хеламина.

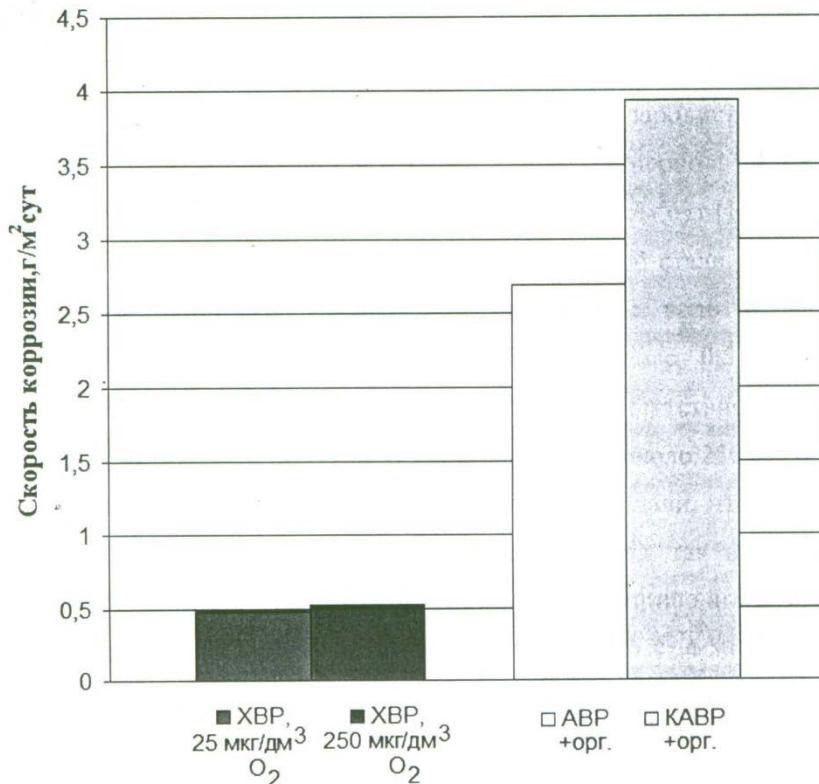
Влияние концентрации Хеламина на скорость коррозии углеродистой стали 20 в воде при высокой температуре

Результаты исследования:

- * Скорость образования рыхлых отложений в присутствии Хеламина в воде была ниже, чем в его отсутствии и составляла соответственно 0,33 и 0,43 г/м²сут.
- * При концентрациях кислорода 250 мкг/дм³ скорость образования рыхлых отложений в присутствии Хеламина была ниже, чем при концентрации кислорода 25 мкг/дм³.



Скорость коррозии углеродистой стали в воде при температуре 330°C

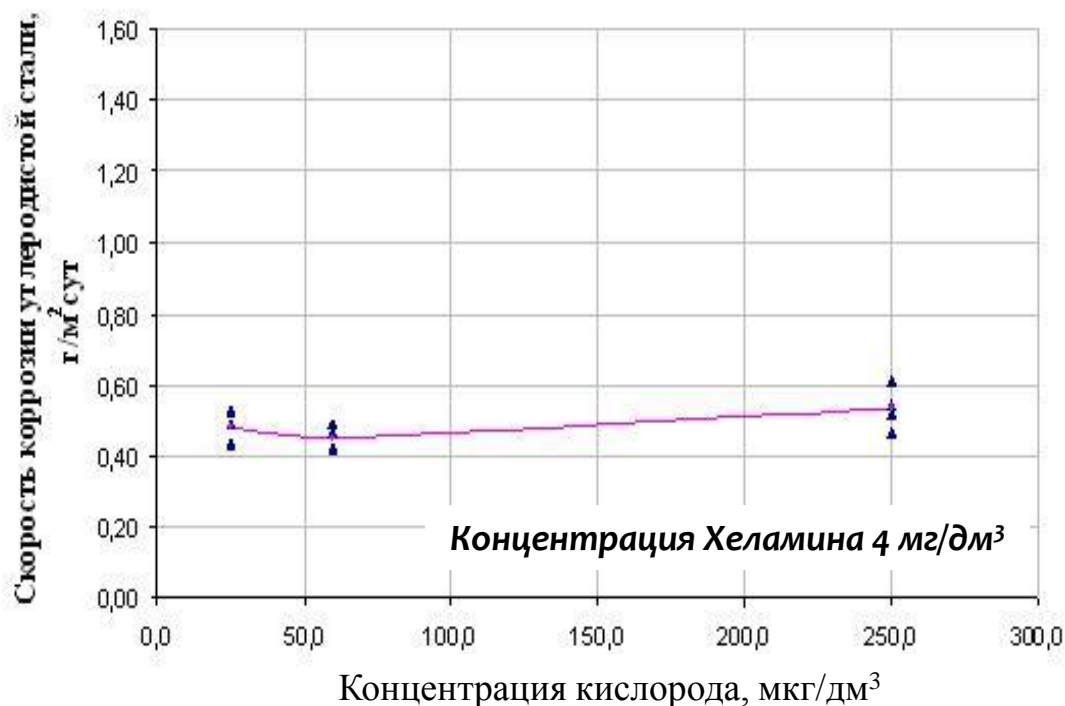


При кислородном и при аммиачном водно-химическом режимах в присутствии природных органических примесей скорость коррозии углеродистой стали в 5 - 8 раз выше, чем при дозировании в воду хеламина. Несмотря на разложение хеламина с образованием ряда органических кислот наличие его в воде при температуре 330 °С приводит к замедлению коррозионных процессов.

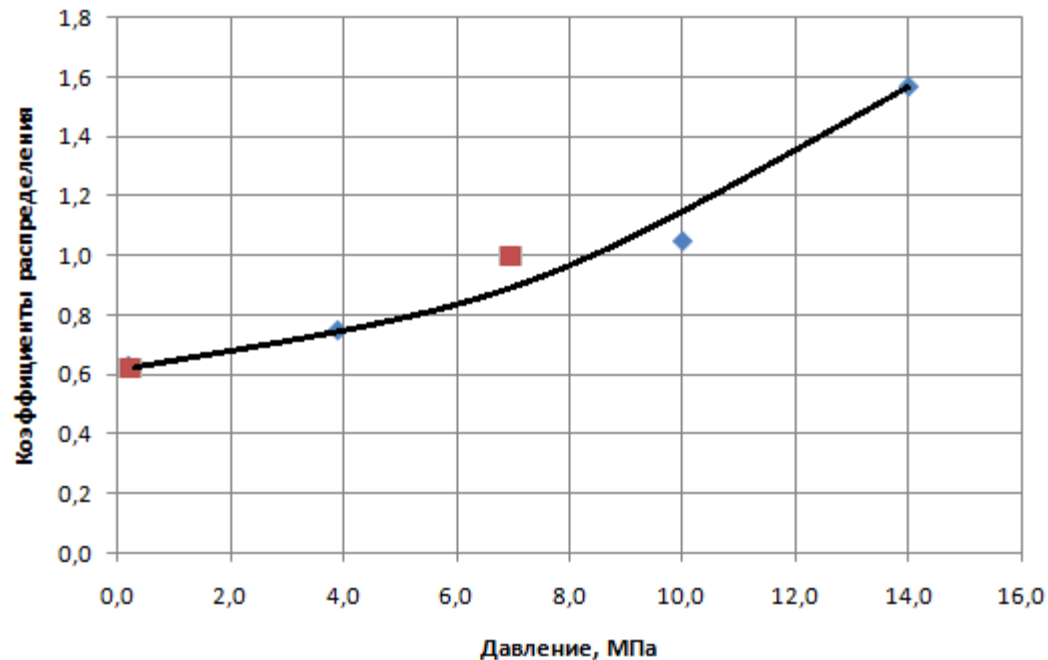
Влияние кислорода на скорость коррозии углеродистой стали 20 в воде при высокой температуре в присутствии Хеламина

Результаты исследования:

- * Повышение концентрации кислорода в воде с 25 до 250 мкг/дм³ практически не влияло на скорость коррозии углеродистой стали при высокой температуре в присутствии Хеламина.



Коэффициенты распределения полиаминов между кипящей водой и насыщенным паром для реагента 90H Turb



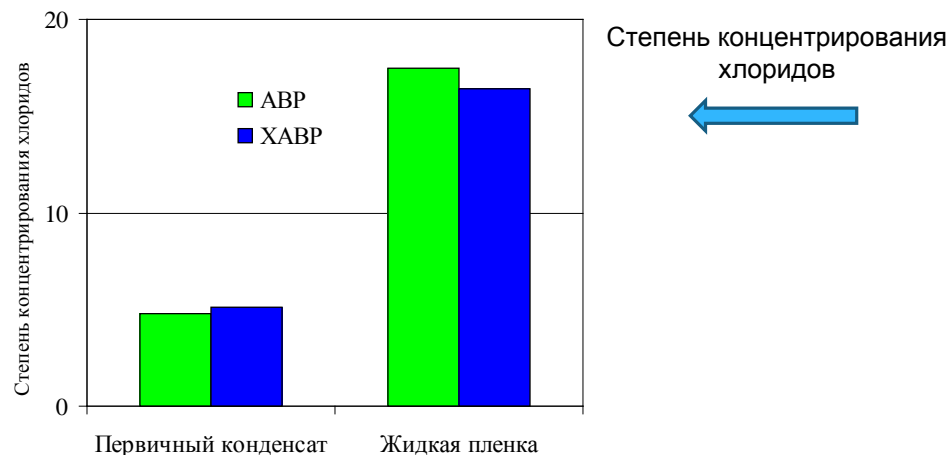
Зависимость коэффициентов распределения от значений давления.

- - МЭИ (90H Turb),
- ◆ - ТЭЦ г. Астана (Казахстан) (90H Turb).

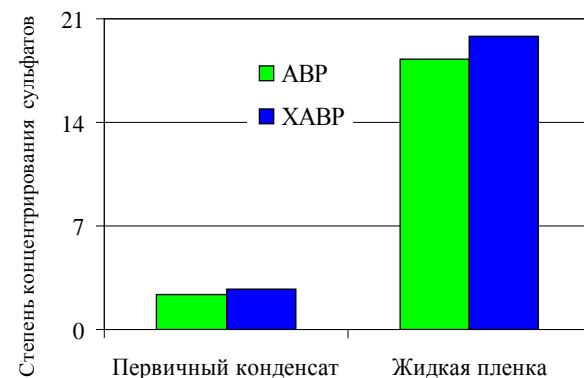
Влияние Хеламина на степень концентрирования хлоридов и сульфатов в первичном конденсате и жидкой пленке в зоне фазового перехода паровых турбин.

Результаты исследования:

- * Результаты опытов по изучению влияния хеламина на загрязнение первичного конденсата и жидкой пленки коррозионно-агрессивными примесями – хлоридами и сульфатами - при АВР и ХАВР показали, что хеламин практически не влияет на загрязнение первичного конденсата и жидкой пленки хлоридами и сульфатами.
- * Рассчитаны степени концентрирования хлоридов и сульфатов при АВР и ХАВР. Установлено, что с увеличением влажности пара перед турбиной степень концентрирования хлоридов и сульфатов в первичном конденсате и в жидкой пленке уменьшается.

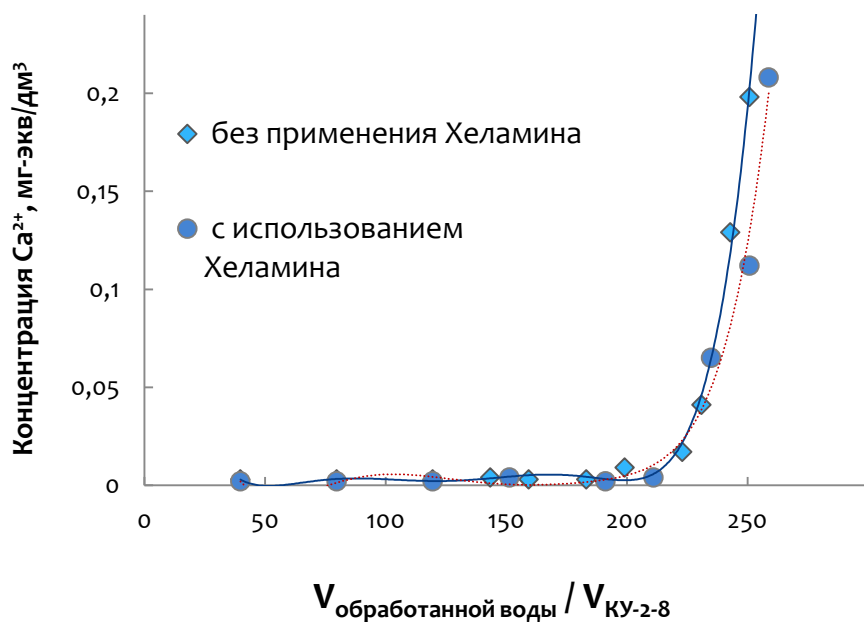


Степень концентрирования сульфатов



Влияние Хеламина на ионообменные смолы - катионит

Концентрация Ca^{2+} в фильтрате в зависимости от количества пропущенной воды

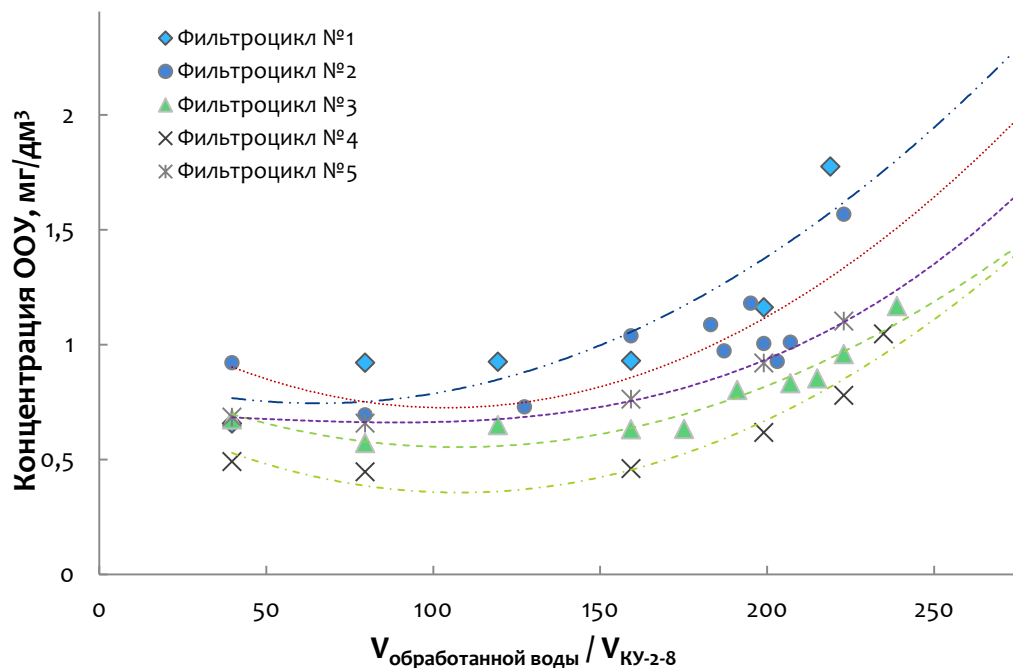


Обменная емкость катионита КУ-2-8чс, г-экв/м³

Номер фильтроцикла	Исходная вода	
	CaCl_2	$\text{CaCl}_2 + \text{Хеламин}$
1	621	594
2	615	550
3	625	610
4	660	640
5	628	599

Влияние Хеламина на ионообменные смолы - катионит

Зависимость концентрации общего органического углерода в фильтрате от количества пропущенной воды, содержащей хеламин марки 906Н

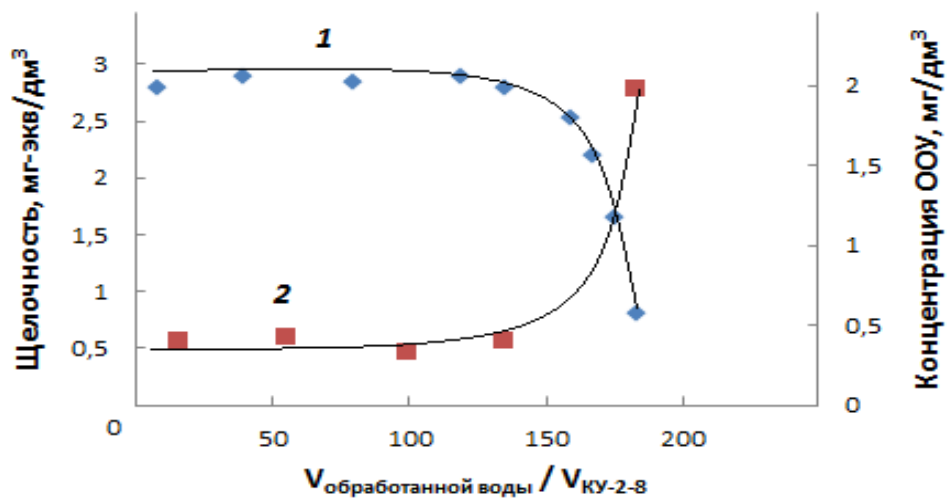


Объем пропущенной воды «до проскока» по ионам кальция и по концентрации ООУ при фильтровании воды, содержащей хеламин 906Н

Номер фильтроцикла	Отношение объема пропущенной воды к объему катионита		Удельная сорбция полиаминов, мг/см³
	до проскока ионов кальция	до проскока ООУ	
1	208	159	0,63
2	193	195	0,77
3	213	175	0,69
4	224	159	0,63
5	215	179	0,67

Влияние Хеламина на ионообменные СМОЛЫ - анионит

Изменение общей щелочности и
концентрации ООУ в фильтрате



Обменная емкость анионита
Amberlite IRA 900 Cl, г-экв/м³

Номер фильтроцикла	Исходная вода	
	CaCl ₂	CaCl ₂ + 906H
1	489	486
2	506	545
3	474	491
4	491	499
5	490	502
6	497	530
7	482	542

Качество конденсата после обессоливающей установки на ТЭС

Качество турбинного конденсата

Жёсткость – 0,2 мкг-экв/дм³

SiO₂ < 4 мкг/дм³

Fe < 1 мкг/дм³

Na < 3 мкг/дм³

ООУ = 700 ÷ 800 мкг/дм³

Хеламин = 2 ÷ 3 мг/дм³

Уд. эл/пр-ть = 0,3 ÷ 0,35 мкСм/см

Качество конденсата после обессоливающей установки на ТЭС

Дата	Количество обработанной воды, дм ³	Концентрация ООУ, мкг/дм ³		Удельная электропроводность после фильтров, мкСм/см
		после катионита	после анионита	
17.03.2014	173	176	235	0,25
18.03.2014	346	165	221	0,25
19.03.2014	519			0,15
20.03.2014	692	178	183	0,14
21.03.2014	865			0,13
24.03.2014	1038			0,13
25.03.2014	1211	180	139	0,12
26.03.2014	1384			0,10
27.03.2014	1557			0,10
28.03.2014	1730	123	141	0,10
31.03.2014	1903	145	123	0,09
01.04.2014	2076			0,09
02.04.2014	2249	126	109	0,08
03.04.2014	2422			0,09
04.04.2014	2595	185	118	0,10

Влияние Хеламина на обменную емкость ионитов

Результаты исследования:

- * При фильтровании через ионит раствора 5 мг/дм^3 Хеламина 906Н и CaCl_2 обменная емкость катионита снижалась незначительно ($\sim 5\%$), анионита – не снижалась
- * С увеличением количества фильтроциклов обменная емкость ионитов оставалась практически на одном и том же уровне
- * При фильтровании через катионит проскок по ООУ отмечался раньше, чем проскок по ионам кальция
- * При рабочих концентрациях Хеламина, используемые способы регенерации позволяют хорошо отрегенировать фильтры
- * Промышленные испытания показали, что использование Н-ОН-фильтров в системе конденсатоочистки позволяет снизить электропроводимость конденсата до $0,1 \text{ мкСм/см}$ при ВХР на основе ПОА

Обзор зарубежных исследований

ТЭЦ “SWM Munich”, Германия

Прямоточные котлы, 200 атм/540 °С

Исследуемый реагент - Хеламин

Введение:

Частичное разложение органических реагентов, используемых для коррекционной обработки паро-водяного тракта и возможное влияние продуктов разложения на турбины низкого давления в точке первичной конденсации должны учитываться при ведении ВХР

Цели исследования:

- * Определить концентрации формиатов, ацетатов, пропионатов в первичном конденсате
- * Ответить на вопрос: возможно ли поддержание допустимого рН в начале конденсации при применении органических реагентов для кондиционирования теплоносителя

ТЭЦ “SWM Munich”, Германия

Прямоточные котлы, 200 атм/540 °С

Сконденсированный пар:

		Установка IV, #406	Установка V, #506
Ацетаты	мкг/кг	16	34
Формиаты		2	2
Пируваты		-	2
Фталаты		5	-

Проба #406 установки IV была отобрана в ходе пуска установки после короткого периода разгрузки. Удельная электропроводимость Н-катионированной пробы пара составляла 0,48 мкСм/см и далее снижалась.

Проба #506 установки V бала отобрана при рабочем режиме. Удельная электропроводимость Н-катионированной пробы пара составляла 0,27 мкСм/см

Нормированное значения рН пара 9,0 легко поддерживается дозировкой Хеламина

ТЭЦ “SWM Munich”, Германия

Прямоточные котлы, 200 атм/540 °С

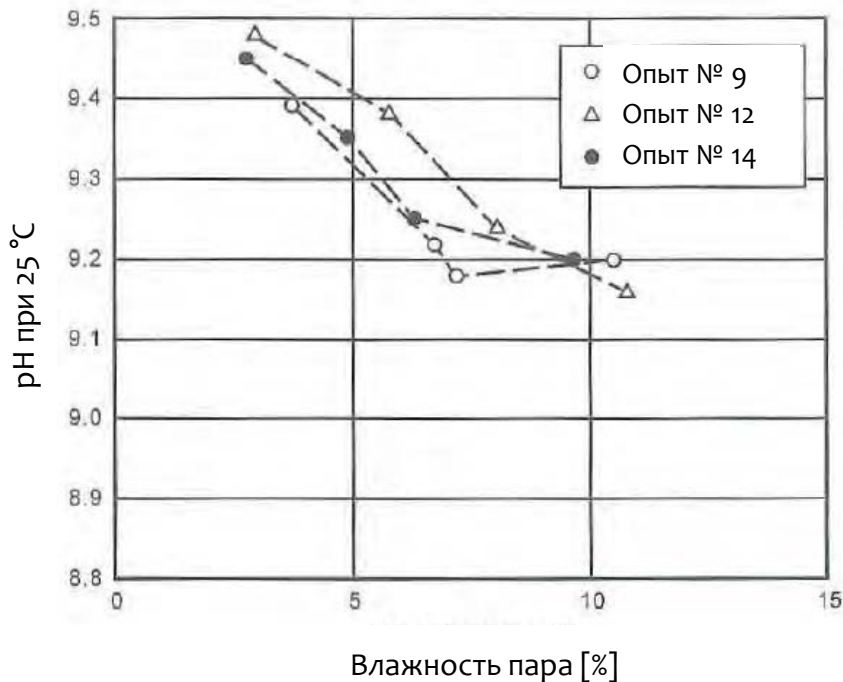
Концентрация органических анионов:

Влажность пара	Проба	Формиаты	Ацетаты	Пропионаты
[%]		[мкг/кг]		
10,8	Пар	< 2	12	< 10
	Первичный конденсат	7	86	<10
8,1	Пар	< 2	< 10	< 10
	Первичный конденсат	8	65	< 10
5,8	Пар	9	<10	< 10
	Первичный конденсат	70	72	10
3,0	Пар	3	11	< 10
	Первичный конденсат	126	198	16

ТЭЦ “SWM Munich”, Германия

Прямоточные котлы, 200 атм/540 °С

Величина рН первичного конденсата:



- * Несмотря на повышенные концентрации формиатов и ацетатов в первичном конденсате, рН первичного конденсата был щелочным и выше, чем рН основного сконденсированного пара
- * Применение Хеламина приводит к увеличению рН первичного конденсата

ТЭЦ “SWM Munich”, Германия

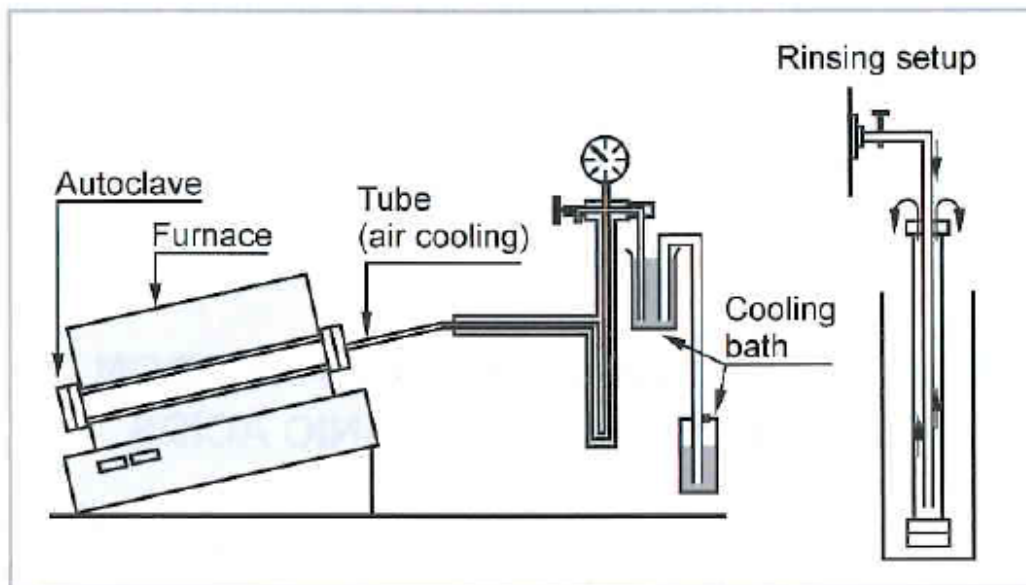
Прямоточные котлы, 200 атм/540 °С

Результаты исследования:

- * Содержание органических примесей в паре очень низкое. Это можно объяснить либо тем, что смесь химических составляющих реагента Хеламин достаточно стабильна при рабочих параметрах котла, либо тем, что продукты разложения являются чем-то другим, чем низкомолекулярные органические кислоты и потому не вызывают снижения pH
- * В противоположность результатам, получаемым при кондиционировании теплоносителя аммиаком, при использовании смеси пленкообразующих аминов и нейтрализующих аминов Хеламин, pH первичного конденсата выше, чем pH основного сконденсированного пара

Создание полиаминовых пленок на поверхностях стали в энергетике – лабораторные исследования

- * Опыты в автоклаве проводились при 400 °С в течение 24 часов.
- * Некоторые амины приводили к образованию от 2 до 5 % летучих кислот, преимущественно уксусную, муравьиную и пропионовую
- * Другие амины и полиамины привели к образованию только 1% кислот
- * Смесь аминов и полиаминов под маркой Хеламин привела к образованию << 1 % летучих низкомолекулярных органических кислот



Создание полиаминовых пленок на поверхностях стали в энергетике – лабораторные исследования

Результаты исследования:

- * Опасения, связанные с возможным разложением полиаминов с образованием диоксида углерода и летучих органических кислот не подтвердились. В лабораторных условиях, полиаминовая пленка на поверхностях стали при температурах до 520 °С оставалась стабильной
- * При правильном внедрении, дозировках и остаточных концентрациях, отложения формироваться не будут, т.к. основными продуктами разложения являются **аммиак**, низкомолекулярные **амины**, **октадециламин** и замещенные **диамины**.

Заключение



На ряду с традиционными (классическими) ВХР широкое применение в энергетике получили органические реагенты, содержащие пленкообразующие амины. Имеется как положительный, так и отрицательный опыт их применения. В связи с тем, что точный состав поставляемых реагентов в большинстве случаев держится в секрете, необходим крайне осторожный подход при выборе реагента для ВХР.

Промышленному применению на ТЭС любого нового реагента должны предшествовать необходимые лабораторные (стендовые) исследования, с последующей промышленной проверкой на одном котле (энергоблоке) при обязательном научном сопровождении на протяжении значимого периода (для ПОА не менее 3-х лет). Результаты промышленной проверки также подлежат рассмотрению с участием ведущих специалистов, представителей соответствующей ТЭС (энергоуправления), исполнителей и их оппонентов. По результатам принимается решение о возможности дальнейшего использования реагента.