

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»

На правах рукописи



ЗИДИХАНОВА Аида Альбертовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА АМИНОСОДЕРЖАЩИХ
ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

Специальность: 2.4.5 – Энергетические системы и комплексы

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Ларин Андрей Борисович

Иваново 2024

Реферат

Диссертация 198 стр., 74 рис., 34 табл., 114 библ.

Водно-химический режим (ВХР), аминоксодержащие реагенты, импортозамещение, паровой котел, котел-утилизатор, парогазовая установка, традиционные реагенты, импортные реагенты, коррозия.

Объектом исследования является водный теплоноситель основного оборудования ТЭС с паровыми котлами (в т.ч. котлами-утилизаторами блоков ПГУ) при ведении как ВХР с традиционными или импортными аминоксодержащими реагентами, так и при применении разработанных отечественных комплексных реагентов.

Целью работы является повышение эффективности водно-химического режима систем основных контуров ТЭС с использованием новых отечественных реагентов семейства ВТИАМИН для снижения интенсивности образования отложений и коррозии на теплопередающих поверхностях в широком диапазоне параметров теплоэнергетического оборудования.

Выполнен аналитический обзор опубликованных данных о состоянии ВХР энергетических котлов различных параметров, показаны проблемы ведения традиционных водно-химических режимов и определены задачи исследования, связанные с заменой традиционных реагентов и комплексных аминоксодержащих реагентов комплексными отечественными реагентами марки ВТИАМИН.

Разработан метод формирования компонентного состава и оценки защитных свойств комплексного аминоксодержащего реагента в условиях контакта с внутренними поверхностями теплообмена в широком диапазоне параметров эксплуатации оборудования. Проведены исследования и получены положительные результаты по защите поверхностей от коррозионных процессов при ведении ВХР с применением отечественного аминоксодержащего реагента. Проведены опытно-промышленных испытания новых реагентов ВТИАМИН на паровых котлах различных параметров и имеющих индивидуальные условия эксплуатации.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА.....	11
1.1. Проблемы водно-химического режима энергетических котлов	11
1.1.1. Проблемы ВХР барабанных котлов с давлением более 10 МПа	12
1.1.2. Проблемы ВХР котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ	21
1.1.3. Проблемы ВХР энерготехнологических котлов давлением менее 10 МПа	23
1.2. ВХР паровых котлов с использованием импортных реагентов	28
1.2.1. ВХР паровых котлов с использованием экологически опасных реагентов.....	28
1.2.2. ВХР паровых котлов с использованием импортных комплексных реагентов ..	31
1.3. Физико-химические свойства компонентов комплексных аминоксодержащих реагентов	37
1.3.1.... О механизме образования защитной пленки на поверхности теплообмена при использовании АСР	42
1.4. Выводы по главе 1	46
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	48
2.1. Методика определения пленкообразующих аминов	50
2.2. Методика проведения лабораторных исследований	56
2.3. Методика проведения опытно-промышленных испытаний.....	60
2.4. Методика исследования коррозионных процессов и анализ результатов	64
2.5. Обработка результатов измерений	67
2.6. Оформление результатов измерений	69
2.7. Контроль точности результатов измерений	69
2.7.1. Контроль внутрилабораторной прецизионности	69
2.7.2. Контроль точности методики измерений.....	70
2.8. Выводы по главе 2	71
ГЛАВА 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ.....	74
3.1. Проведение лабораторных испытаний по оценке эффективности действия исходных материалов для применения в составах реагентов ВТИАМИН.....	74
3.1.1. Лабораторные испытания реагента АВ-2.01.....	74
3.1.2. Лабораторные испытания реагента АП-18.3	82
3.1.3. Лабораторные испытания реагентов серии НК, СТН и ОЛЛ.....	85
3.2. Комплексный реагент ВТИАМИН КР-33	98

3.3. О механизме образования защитной пленки на внутренней поверхности при использовании реагентов ВТИАМИН.....	101
3.4. Выводы по главе 3	102
ГЛАВА 4. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ ВХР НА ОСНОВЕ РЕАГЕНТОВ ВТИАМИН	105
4.1. Результаты опытно-промышленных испытаний АСР на блоке ПГУ-450	106
4.2. Результаты опытно-промышленных испытаний реагента ВТИАМИН на барабанных энергетических котлах	111
4.2.1. ОПИ реагента «ВТИАМИН» на барабанных энергетических котлах (р ₆ =13,8 МПа)	111
4.2.2. ОПИ реагента «ВТИАМИН» на паровых котлах среднего давления (р ₆ =3,9 МПа)	126
4.3. Ведение аминоксодержащего ВХР с применением реагентов ВТИАМИН на ТЭЦ с сезонным режимом работы.....	131
4.4. Выводы по главе 4	141
ГЛАВА 5. ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ РЕАГЕНТОВ ВТИАМИН	143
5.1. Программа импортозамещения для ВХР блоков ПГУ последовательной схемы..	143
5.2. Защита оборудования от коррозии: ПОА вместо гидразина.....	149
5.3. Расчет технико-экономического эффекта при переходе с комбинированного ВХР с использованием реагента Хеламин на комбинированный ВХР с применением реагента ВТИАМИН	150
5.4. Расчет технико-экономического эффекта при переходе на комбинированную технологию ведения ВХР.....	153
5.5. Выводы по главе 5	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	158
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	167
Приложение 1	168
Приложение 2	188
Приложение 3	189
Приложение 4	192
Приложение 5	194
Приложение 6	196
Приложение 7	198

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АСР – аминоксодержащий реагент;
- ВХР – водно-химический режим;
- ВПУ – водоподготовительная установка;
- ЕЭС – Единая энергетическая система;
- КПАВ – катионные поверхностно-активные вещества;
- КУ – котел-утилизатор;
- НТД – нормативно-техническая документация;
- НА – нейтрализующие амины;
- ПК – паровой котел;
- ПОА – пленкообразующие амины;
- ПЭН – питательный электронасос;
- ПБ – промышленная безопасность;
- ПГУ – парогазовые установки;
- ТЭС – тепловая электрическая станция;
- УЭП – удельная электропроводность;
- УЭП-Н - удельная электропроводность Н-катионированной пробы;
- ХОПО – химически опасный производственный объект.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Надежность эксплуатации основного энергетического оборудования играет ключевую роль в обеспечении эффективности, безопасности и технологической независимости энергетики Российской Федерации от внешних факторов. По состоянию на 1 января 2020 года, в Единой энергосистеме России эксплуатировались тепловые электростанции общей установленной мощностью 164 612 МВт, что составляет 66,8 % от общей мощности электростанций ЕЭС России.

В настоящее время на паровых энергетических котлах, котлах-утилизаторах ТЭС широко применяются комплексные реагенты, содержащие азот в составе молекул и определяемые общим названием «амины». Наибольшее распространение в России получили импортные комплексные реагенты торговых марок Helamin BRW-150H, Helamin-906H, Cetamin-V211. Обладая преимуществами при применении на энергоблоках ПГУ, по сравнению с фосфатным и гидратным водно-химическими режимами (ВХР), аминосодержащий ВХР имеет некоторые недостатки. Прежде всего – это высокая стоимость и значительный расход комплексного реагента. Производители не раскрывают состав компонентов, входящих в комплексные реагенты, что затрудняет разработку нормативных документов по их использованию. В России полномасштабные испытания отечественного реагента ВТИАМИН КР-33 были выполнены на энергоблоке ПГУ-60 с 14 марта 2017 г. и до конца 2017 г, на блоке ПГУ-800 – с октября до конца 2022 г.

В настоящее время наблюдается новый этап в освоении аминосодержащих ВХР, связанный, прежде всего, с разработкой отечественных комплексных реагентов на основе аминов и поиском условий их наилучшего применения. Некоторые результаты таких исследований приведены в данной работе.

Степень разработанности темы диссертации. Научные исследования по совершенствованию ВХР паровых энергетических котлов на основе аминосодержащих реагентов (АСР), прежде всего, блоков ПГУ проводились в России с конца прошлого века, вплоть до настоящего времени. Основными разработчиками были крупные организации ВТИ и МЭИ, а также небольшие предприятия типа «Хеламин проект», которые занимались внедрением АСР на основе импортных реагентов. Первой работой по исследованию АСР на основе отечественных компонентов – аналогов импортных реагентов были разработки ВТИ (Суслов С.Ю., Кириллина А.В., Сергеев И.А.), которые

легли в основу при создании комплексного реагента ВТИАМИН КР-33 (патент РФ №2557036 от 20.07.2015 г., Бюл. №20). Ряд работ по изучению свойств нейтрализующих аминов, как составной части аминоксодержащих реагентов, представлен фирмой «Траверс» под руководством Гусевой О.В., начиная с публикации патента РФ №2500835 (10.12.2013 г.) и включая диссертационную работу Бутаковой М.В. (МЭИ, 2020 г.). Обобщая результаты научных исследований, можно заключить, что магистральным направлением решения проблем предотвращения отложений и коррозии в системах теплообмена на ТЭС является разработка и применение отечественных комплексных реагентов широкого спектра действия.

Целью диссертации является повышение эффективности водно-химического режима систем основных контуров ТЭС с использованием новых отечественных реагентов семейства ВТИАМИН для снижения интенсивности образования отложений и коррозии на теплопередающих поверхностях в широком диапазоне параметров теплоэнергетического оборудования.

Для достижения цели в работе решаются следующие **задачи**:

1. Обобщение результатов исследований и промышленных испытаний комплексных реагентов для ведения водно-химического режима на энергетических котлах различного давления и имеющих индивидуальные особенности эксплуатации.
2. Разработка комплексной методики оценки защитных свойств пленкообразующих аминов (ПОА) для лабораторных исследований и промышленных испытаний свойств аминоксодержащих реагентов в условиях работы теплоэнергетических установок.
3. Исследование пассивирующих свойств комплексных реагентов и индивидуальных компонентов, а также их термической стойкости.
4. Разработка новых АСР, способных заменить импортные аналоги, проведение опытно-промышленных испытаний ВХР на их основе на ряде паровых энергетических котлов и котлов-утилизаторов электростанций и промышленных предприятий.
5. Обеспечение условий импортозамещения, оценка эффективности и технико-экономического эффекта при ведении водно-химического режима с использованием новых комплексных реагентов на промышленных объектах.

Научная новизна работы:

1. Разработан метод формирования компонентного состава и оценки защитных свойств комплексного аминоксодержащего реагента (АСР) в условиях контакта водной среды с поверхностями в широком диапазоне параметров теплоэнергетических установок, отличающийся тем, что подбор пленкообразующих аминов (ПОА) в комплексный реагент производится с учетом качества водного теплоносителя, термостойкости амина и вида металла конкретной теплоэнергетической установки. Оценка защитных свойств АСР производится как с использованием известных методик («капельный метод» по РД 153-34.0-37.411-2001, определение удельной сорбции ПОА по РД 34.20.596-97), так и с применением разработанной с участием автора аттестованной «Методики измерения массовой концентрации барьерных веществ аминной природы» с ГСО, повышающей достоверность анализа и исключающей применение прекурсора (уксусной кислоты).

2. Получены новые данные о свойствах ПОА по результатам лабораторных высокотемпературных исследований на образцах двух видов стали, используемых в качестве конструкционных материалов на теплоэнергетическом оборудовании.

3. Разработан новый вид водно-химического режима на основе комплексных реагентов ВТИАМИН, включающих пленкообразующие, нейтрализующие амины и дисперсанты, отличающихся использованием отечественной рецептуры и превосходящих по основным свойствам импортные аналоги для широкого спектра теплоэнергетических параметров и парогенерирующих установок. Разработаны рекомендуемые нормы качества теплоносителя при ведении аминоксодержащего водно-химического режима.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке и обосновании расчетно-экспериментального метода, позволяющего дать качественную и количественную оценку состояния аминного водно-химического режима основного теплоэнергетического оборудования ТЭС по показателям, характеризующим коррозию конструкционных элементов и возможность образования отложений на поверхности теплообмена.

Практическая значимость результатов работы:

1. Исследованы адсорбционные свойства и термостойкость ряда аминоксодержащих реагентов – ПОА, применяемых для эффективного водно-химического режима паровых энергетических котлов разного типа, включая котлы-утилизаторы ПГУ.

2. Разработаны отечественные комплексные реагенты марки ВТИАМИН – заменители импортных реагентов Хеламин, Цетамин и др., и обеспечивающие нормативное качество водного теплоносителя ТЭС.

3. Разработанная методика оценки защитных свойств аминоксодержащих реагентов и результаты лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний могут быть использованы для разработки нормативных и руководящих документов по ведению АСР (аминоксодержащего ВХР) различных типов паровых энергетических установок.

Методология и методы исследования определяются целью и задачами работы, сложившимися научными подходами и направлены на ускоренное освоение нового водно-химического режима основного теплоэнергетического оборудования ТЭС. По существу, методология базируется на разработке расчетно-аналитического метода, основанного на достоверных и воспроизводимых данных о состоянии водного режима с применением аминоксодержащих реагентов, полученных на реальных промышленных объектах с использованием набора стандартных методик определения состава и массы отложений и скорости коррозии образцов-свидетелей.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность подтверждается использованием апробированных методов и средств физического моделирования химико-технологических процессов теплообменного оборудования, достоверных расчетных методик и методик химического анализа подпиточной, питательной и котловой воды, и пара, ГОСТИрованных методик оценки скорости коррозии, а также совпадением, в пределах погрешности экспериментальных данных, значений отдельных показателей, полученными разными методами, в т.ч. другими авторами.

Положения, выносимые на защиту:

1) Комплексный метод оценки противокоррозионных защитных свойств ПОА для аминоксодержащего ВХР, апробированный в лабораторных и промышленных условиях;

2) Результаты лабораторных исследований адсорбционных свойств и термической стойкости отдельных ПОА и комплексных реагентов в водных растворах при высоких параметрах состояния;

3) Результаты ОПИ аминоксодержащих ВХР на различных типах энергетических установок;

4) Результаты сравнения импортных реагентов и отечественных реагентов ВТИАМИН.

Личное участие автора в получении результатов работы состоит в разработке методологии исследования, конструкции и условий испытания на стендовой установке, в получении и анализе результатов исследований на промышленных площадках ТЭС в объеме, определенном комплексным методом, в разработке рекомендаций по применению реагентов марки ВТИАМИН для коррекции водно-химических режимов ряда паровых котлов ТЭС, в подготовке публикаций по тематике исследования.

Апробация работы. Результаты работы представлены на X международной научно-технической конференции «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС. Цели и задачи» (г. Москва, ОАО ВТИ, 2023), международной (XXII Всероссийской) научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии (Бенардосовские чтения)» (ИГЭУ, г. Иваново, 2023 г.), научно-практической конференции «Теоретические и практические вопросы применения приборов контроля ВХР в энергетике» (г. Нижний Новгород, ООО «ВЗОР», 2019 г.), XXII, XXIII международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (МЭИ, г. Москва, 2016, 2017 г.); научно-технических семинарах кафедры ХХТЭ ИГЭУ (г. Иваново, ИГЭУ, 2023г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 15 печатных работ, в том числе 9 статей в изданиях по перечню ВАК, 6 тезисов и полных текстов докладов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 198 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 114 наименований и 7 приложений. Работа содержит 74 рисунка и 34 таблицы.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

1.1 Проблемы водно-химического режима энергетических котлов

Надежность эксплуатации основного энергетического оборудования играет ключевую роль в обеспечении эффективности, безопасности и технологической независимости энергетики Российской Федерации от внешних факторов. По состоянию на 1 января 2020 года, в Единой энергосистеме России эксплуатировались тепловые электростанции общей установленной мощностью 164 612 МВт, что составляет 66,8 % от общей мощности электростанций ЕЭС России [1-3].

Основным показателем технического уровня электростанции является экономичность. Связано это с тем, что в эксплуатационных издержках при производстве на ТЭС электрической и тепловой энергии стоимость топлива составляет 70-75 %, т.е. она является определяющей. Любые неполадки, вынужденные простои оборудования, технические ограничения мощности, старение и аварии мгновенно сказываются на экономичности теплоэнергетических объектов, и поэтому ее уровень объективно отражает техническую безопасность теплоэнергетики.

На сегодняшний день продолжает быть актуальным и приоритетным вопрос поддержания водно-химических режимов, обеспечивающих эксплуатацию энергетического оборудования без снижения экономичности, с минимизацией рисков повреждений, вызванных процессами коррозии и образования отложений на теплопередающих поверхностях [4-6]. Кроме того, в соответствии с последними геополитическими событиями, процесс ведения ВХР на энергообъектах должен обеспечивать энергонезависимость РФ от иностранных производителей и поставщиков.

Вопросам ведения водно-химических режимов уделяется большое внимание на энергетическом оборудовании ТЭС, где действующими нормативно-техническими документами (НТД) регламентированы нормы качества теплоносителя применительно к каждому типу оборудования [7-11]. Однако опыт исследования водно-химических режимов на ТЭС РФ свидетельствует о том, что даже при максимальном соблюдении норм ВХР в соответствии с действующими НТД, проблемы образования отложений и коррозии

по тракту остаются актуальны ввиду индивидуальных особенностей основного и вспомогательного оборудования на каждом рассматриваемом объекте [12-14].

Основными проблемами при ведении традиционных водно-химических режимов являются следующие процессы:

1. Подшламовая коррозия.
2. Хайд-аут («прятание») солей котловой воды при ведении фосфатного режима.
3. Коррозия-эрозия гибов испарителей котлов-утилизаторов и других участков, соприкасающихся с однофазной и двухфазной средой и влажным паром.
4. Присосы охлаждающей воды при имеющихся неплотностях в конденсаторах и попадание вместе с тем различных загрязнителей в конденсатно-питательный тракт.
5. Стояночная коррозия внутренних поверхностей оборудования при несоблюдении условий консервации в периоды остановов согласно диспетчерскому графику, вне зависимости от продолжительности простоев.

1.1.1. Проблемы ВХР барабанных котлов с давлением более 10 МПа

Основную долю парогенерирующего оборудования ТЭС РФ составляют барабанные котлы высокого давления. Суммарная наработка многих из котлоагрегатов данного типа на сегодняшний день приводит к значительной проблеме их изнашивания [15], поскольку в эксплуатацию они вводились в 70-80-е гг. XX века.

Кроме того, вопрос обеспечения надежности эксплуатации барабанных энергетических котлов приобретает наибольшую актуальность ввиду снижения плотности диспетчерских графиков энергосистем, что вызывает сложности с эксплуатацией оборудования данного типа, рассчитанного на несение базовой нагрузки, а также с обеспечением его высокой маневренности, не предусмотренной ранее при установке и проектировании. При этом важная роль отводится ведению водно-химических режимов (ВХР).

В настоящее время на энергетических котлах с естественной циркуляцией применяют различные виды водно-химических режимов [9]. Особенностью барабанных котлов является наличие двух режимов: отдельно для питательной воды (гидразинно-аммиачный, аммиачный, гидразинный) и для котловой воды (фосфатный, фосфатный с

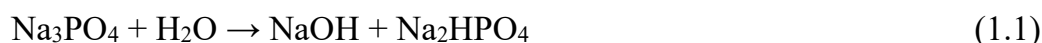
подщелачиванием). Реализация водно-химического режима производится путем коррекционной обработки соответствующими реагентами питательной и котловой воды.

Для коррекционной обработки теплоносителя на барабанных котлах давлением более 10 МПа применяются следующие традиционные реагенты: фосфаты, едкий натр, гидразингидрат (карбогидразид), аммиак. Использование существующих реагентов для коррекционной обработки теплоносителя имеет ряд существенных недостатков, к которым в общем случае относятся:

1. Необходимость использования нескольких реагентов для коррекционной обработки теплоносителя;
2. Недостаточно эффективная защита от отложений и коррозии всего объема пароводяного тракта ТЭС (конденсатного тракта, конденсатора, деаэратора);
3. Необходимость использования дополнительных реагентов и проведения мероприятий по консервации для защиты от стояночной коррозии при ремонтах и простое оборудования ТЭС;
4. Вероятность коррозионного воздействия аммиака на теплообменники с латунными поверхностями в случае нарушения водно-химического режима (высокие концентрации аммиака, повышенное содержание кислорода);
5. Высокая токсичность гидразингидрата и аммиака, относящихся к 1 и 4 классу опасности соответственно.

1.1.1.1. Проблемы, вызываемые режимом фосфатирования котловой воды

Для барабанных котлов любых давлений регламентирован режим фосфатирования котловой воды [1-3], который является основным на энергетических и промышленных предприятиях РФ. Фосфатный режим применяется для предотвращения образования отложений CaCO_3 , CaSO_4 . При фосфатной обработке котловой воды образуется гидроксилapatит, образующий с ионами Ca^{2+} неприкипающий шлам, который выводится с продувочной водой. При фосфатировании котловой воды происходит гидролиз натриевых солей фосфорной кислоты:



Преимущества фосфатного режима для ведения ВХР барабанных котлов высокого давления проявляются только в периоды резко повышенных присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин, предотвращая процессы накипеобразования. При нормальной плотности конденсатора и высоких тепловых нагрузках экранных труб опыт эксплуатации котлов данного типа на фосфатном режиме выявил серьезные недостатки [16,17].

В связи с минимальным содержанием в питательной воде ионов кальция, фосфат-ионы проникают в дефекты решетки магнетита, замещая атомы кислорода и разрыхляя тем самым защитную пленку на стали. Это способствует развитию коррозии с проникновением в металл выделяющегося водорода (наводороживание стали).

При дозировании фосфатов при повышенных значениях рН котловой воды возможно щелочное растрескивание металла. Кроме того, при широко изменяющихся в процессе эксплуатации тепловых нагрузках, фосфатный режим, в теплонапряженных местах (зонах высоких температур) дает образование пористых малотеплопроводных железо-фосфатных отложений ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, NaFePO_4). Наличие отложений снижает коэффициент теплопередачи, увеличивает сопротивление тракта и уменьшает экономичность работы. Для оборудования, работающего под давлением, это может привести к пережогу труб и возникновению аварийных ситуаций.

Одним из показателей качества ведения водного режима котла является натрий-фосфатное соотношение, оптимальная величина которого составляет $2,7 \div 3,0$. При таком соотношении можно говорить, что в котловой воде отсутствуют кислые фосфаты (о их наличии говорит снижение соотношения Na/PO_4 ниже 2,7), а также отсутствуют предпосылки для щелочной коррозии (соотношение Na/PO_4 выше 2,9). На различных электростанциях были получены интересные данные как во время тепло-химических испытаний, так и в различных эксплуатационных режимах. Некоторые данные приведены на рис. 1.1-1.3. [18].

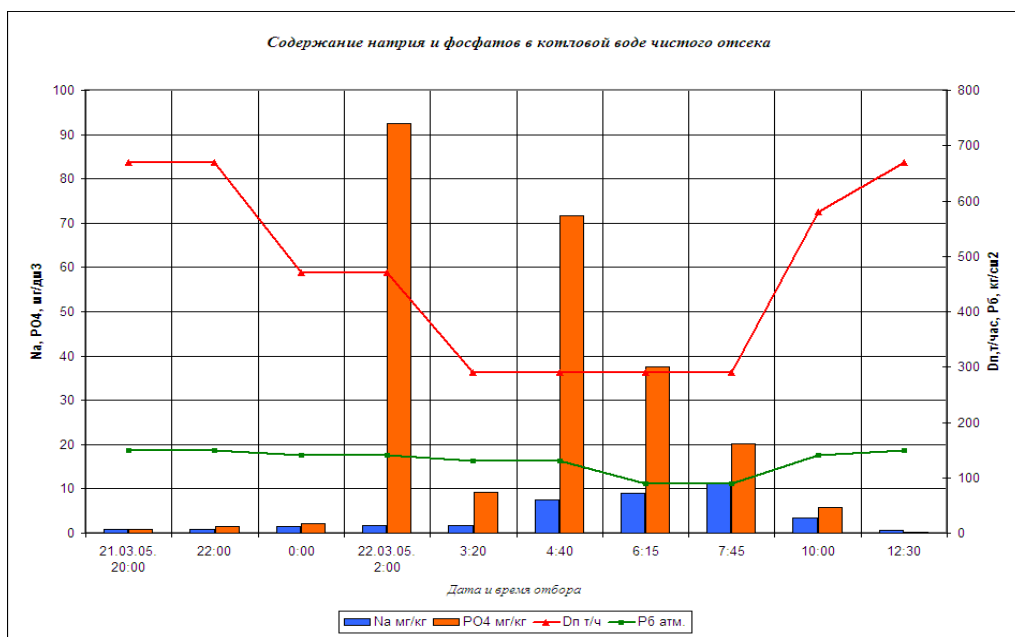


Рис. 1.1. Изменение содержания натрия и фосфатов в котловой воде чистого отсека котла №1 в зависимости от изменения давления в барабане и паропроизводительности котла

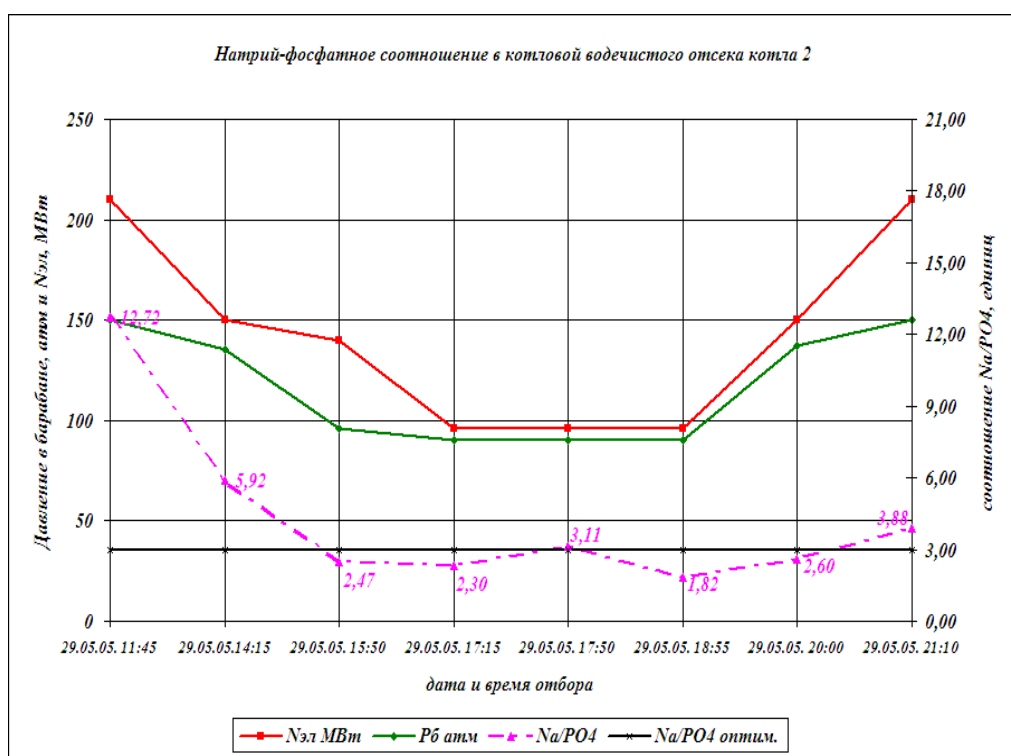


Рис. 1.2. Изменение натрий-фосфатного соотношения в котловой воде чистого отсека котла №2 в зависимости от изменения давления в барабане и электрической мощности энергоблока

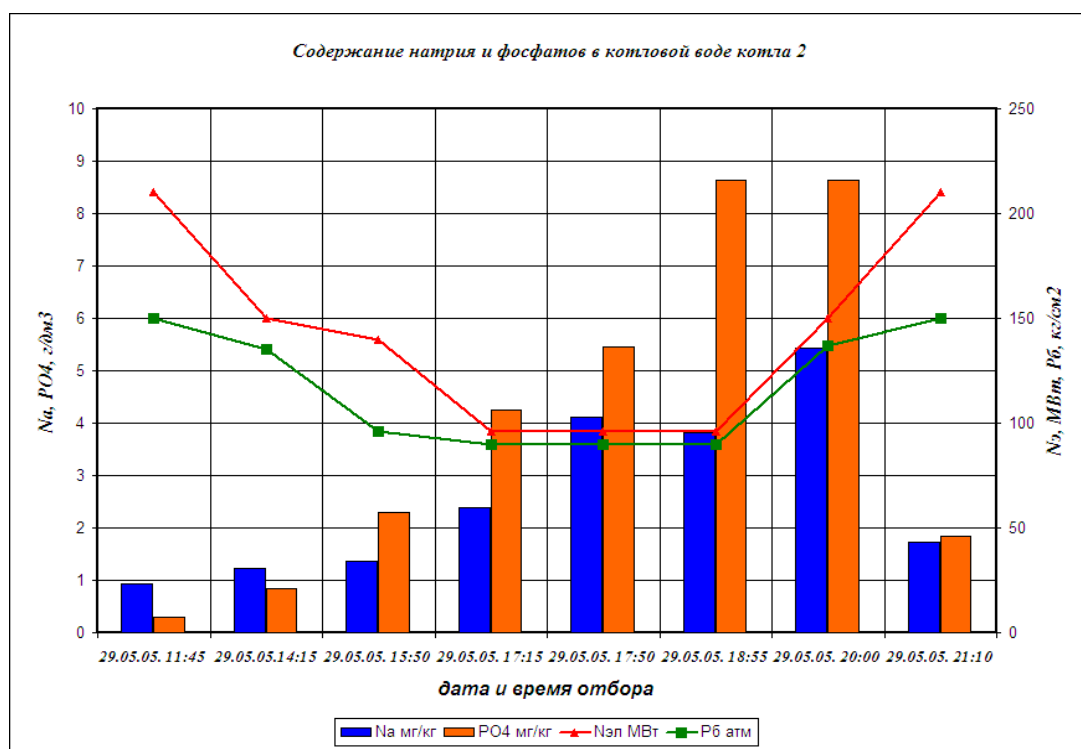


Рис. 1.3. Изменение содержания натрия и фосфатов в котловой воде чистого отсека котла №2 в зависимости от изменения давления в барабане и электрической мощности энергоблока

Как видно, если в режиме несения базовой нагрузки натрий-фосфатное соотношение в большей или меньшей степени выдерживается, то снижение нагрузки или ее подъем после снижения приводит к значительному его изменению. Поскольку практически на всех электростанциях РФ поддерживается режим фосфатирования с подщелачиванием для того, чтобы выдержать нормы ПТЭ [7], следует вывод о том, что необходимо обеспечивать и контролировать концентрации рабочих растворов с поддержанием требуемого содержания фосфатов в котловой воде [19].

1.1.1.2. Проблемы, вызываемые аминированием питательной воды

Загрязнение питательной воды барабанных котлов ТЭС продуктами коррозии конструкционных материалов (оксидами железа, меди, цинка) обусловлено присутствием в ней коррозионно-активных газов O_2 и CO_2 . Поступление кислорода и углекислоты в питательный тракт осуществляется с добавочной водой, присосами охлаждающей воды, а также присосами воздуха в вакуумной части конденсаторов турбин, ПНД и сливных насосов. При одновременном присутствии O_2 и CO_2 протекают процессы кислородной и водородной деполяризации, на скорость которой влияет величина рН среды. Для подавления процессов водородной деполяризации на ТЭС производится аминирование

питательной воды [4-9,20]. Ионы гидроксила, образующиеся в процессе диссоциации аммиака, нейтрализуют ионы водорода, образующиеся вследствие диссоциации свободной углекислоты:



В рабочих условиях котлов происходит разложение продуктов амминирования согласно уравнениям:



Из воды в пар переходят NH_3 и CO_2 и удаляются с ним из котла. В котловой воде остается не более 10÷15% аммиака, введенного с питательной водой, причем часть его удаляется с продувкой. В перегретом паре NH_3 и CO_2 существуют отдельно, а при конденсации пара они взаимодействуют с образованием гидрокарбоната аммония. Таким образом, достигается существенное снижение коррозии углеродистой стали.

Однако наличие в составе конструкционных материалов тепловой схемы ТЭС медьсодержащих сплавов и перлитной стали, предъявляющих различные требования к составу среды, связано с необходимостью строгого контроля ведения коррекции питательной воды введением аммиака. Повышенное его содержание (более 1000 мкг/кг, нормируемое в соответствии с [4-6]) в конденсате ПНД, турбин и бойлеров значительно активизирует коррозионное разрушение латуни трубной системы, особенно в присутствии кислорода [21].

Особое внимание стоит уделять наиболее полному удалению CO_2 из добавочной воды в процессе ее подготовки и поддержанию его в питательной воде в таких пределах, чтобы нормативное значение рН ее обеспечивалось при содержании аммиака не более 1000 мкг/кг. В случае нарушения указанного условия необходимо принимать меры по устранению источника загрязнения питательной воды углекислотой.

Кроме того, установлено [23], что существенным недостатком аммиака как коррекционного реагента для ингибирования коррозии является то, что из-за его летучести он обеспечивает ограниченную защиту в двухфазном потоке и в зонах влажного

пара турбины низкого давления, увеличивая риск коррозии-эрозии (FAC) [22,23]. С учетом высокого значения коэффициента распределения аммиака и его практически полным переходом в паровую зону, тонкие пленки в жидкой фазе могут иметь значения рН ниже 7,0 ед., что способствует развитию процесса коррозии, усиливаемой высокими скоростями потоков.

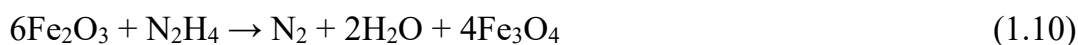
1.1.1.3. Проблемы, вызываемые гидразинной обработкой питательной воды

Для предупреждения коррозии металла с кислородной деполяризацией на ТЭС применяется гидразинная обработка питательной воды [24].

Взаимодействие кислорода с гидразином протекает по реакции:



Определяющими факторами этого процесса является концентрация растворённого кислорода, избыток гидразина, температура и рН среды (оптимальные значения рН=8,7-11,0). Гидразин, являясь сильным восстановителем, при взаимодействии с оксидами железа высшей валентности переводит их в оксиды низшей валентности и даже восстанавливает до металлического железа:



Эти реакции протекают при температурах 100-300°C. Оксиды меди также восстанавливаются гидразином:



Таким образом, все преимущества гидразина проявляются только на одном участке питательного тракта, включая экономайзер котлов. Уже в барабане котла, где температура теплоносителя достигает 300÷350°C гидразингидрат разлагается практически полностью и не попадает в пар котлов, либо находится там в следовых количествах [22,24]. Таким образом реагент теряет свою эффективность в процессах по защите парового и конденсатного тракта, что особенно важно на тех объектах, где по разным причинам наблюдаются присосы (даже самые незначительные) в конденсаторах или бойлерах.

Кроме того, по результатам многих исследований выявлена [20] возможность снижения содержания растворенного кислорода в питательной воде с помощью гидразина и ограничена пределом 10 мкг/дм^3 [25]. Это означает, что при правильной работе деаэраторов, остаточный кислород в количестве 10 мкг/дм^3 или менее не может быть связан гидразином (ввиду низкой скорости протекания реакции (1.9)). Многочисленные же тепло-химические испытания на таких крупных энергообъектах, как Троицкая, Конаковская, Литовская, Каширская ГРЭС и др. показали, что снизить концентрацию кислорода в питательной воде ниже 10 мкг/дм^3 невозможно даже при увеличении избытка гидразина до 500 мкг/дм^3 [20,25]. Наблюдения зарубежных исследователей также свидетельствуют о том, что при налаженной работе термических деаэраторов, обеспечивающих содержание кислорода в питательной воде за ними не выше 10 мкг/дм^3 , восстанавливающее действие гидразина на кислород практически отсутствует [26]. Это говорит о том, что при налаженной работе деаэраторов, гидразин нужен лишь как восстановитель для формирования защитного магнетитового слоя.

Рассматривая эффективность гидразина в качестве консервирующего агента, можно сделать вывод, что с точки зрения формирования прочного слоя защиты, он действительно эффективен. Однако следует заметить, что:

- консервирующая эффективность гидразина проявляется только для трубной системы котла. Пароперегреватель, проточная часть турбины при этом процессу консервации не подвергаются (ввиду разложения реагента в водной среде);

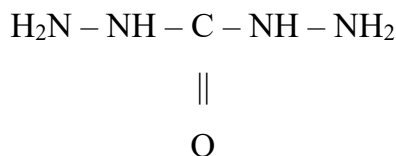
- процесс консервации требует затрат на воду, топливо и увеличенное количество гидразина; процесс должен протекать согласно регламентированному времени [27], иначе он будет неэффективен;

- вывод законсервированного оборудования в рабочий режим требует дополнительных мер по отмывке, что влечет дополнительные затраты на воду и топливо. Кроме того, этот процесс снижает маневренность растопки котла, затягивая ее;

- гидразин не применяется для консервации турбин. Для консервации турбины необходимо принятие мер по ее осушке воздухом или обработке азотом (азот подается в течение всего времени простоя в резерве, обеспечивая некоторое его избыточное давление), а консервация осушенным воздухом поддерживается при постоянной работе установки осушки воздуха.

Зарубежные производители химических реагентов пошли по пути создания более безопасного аналога гидразин-гидрата, в результате чего компанией Nalcoбыл представлен реагент Eliminox – водного раствора на основе карбогидразида [28].

Основное активное вещество продукта – карбогидразид $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ является твердым, растворимым в воде веществом:



Реакция между карбогидразидом и кислородом протекает по двум направлениям.

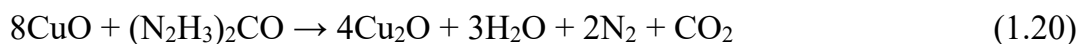
При температурах от 60 до 130 °С:



При температурах свыше 130°С:



При работе энергетического оборудования, изготовленного из стали и медных сплавов, протекают реакции пассивации, образования магнетита (углеродистая сталь) и куприта (медьсодержащие сплавы):



В низкотемпературном конденсатном тракте преимущественно протекают реакции пассивации, причем защитная пленка на поверхности металла образуется при температурах ниже 50°С.

Тем не менее, согласно (1.16) при взаимодействии молекулы карбогидразида с кислородом происходит также выделение молекулы CO_2 , в результате чего рискам коррозионных процессов могут подвергаться входные участки экономайзеров. Данное явление может приводить к росту содержания железа в питательной воде котлов. Согласно [28] количество углекислоты, образующейся в результате взаимодействия карбогидразида с кислородом и металлами в процессах нейтрализации и пассивации составляет $\approx 32 \text{ мг/дм}^3 \text{ CO}_2$ на каждый 1 мг/дм^3 «Элиминокс». Образующееся количество CO_2 при организации дозирования реагента на всас ПЭН добавляет к показателю УЭП-Н теплоносителя (питательная вода и пар) примерно $0,16 \text{ мкСм/см}$, что необходимо

учитывать при организации точек ввода «Элиминокс» в конденсатно-питательный тракт барабанных котлов и особенно на энергоблоках ПГУ.

Также сообщается [28], что реагент «Элиминокс» может использоваться для консервации оборудования, однако при длительных остановках оборудования (на срок более 4 месяцев) необходимо предусматривать возможность консервации оборудования воздухом либо азотом в соответствии с [27,29] или другим способом, обеспечивающим консервацию оборудования свыше 4 месяцев (например, пленкообразующими аминами).

1.1.2. Проблемы ВХР котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ

Активизация инвестиционной деятельности в 2010-2020 гг. позволила существенно увеличить долю современных технологий газовой генерации в РФ на базе схем с ПГУ в российской генерации. Более экономичные новые газовые мощности оказались востребованными на рынке даже в условиях растущего избытка предложения. При этом паросиловые газомазутные ТЭС без модернизации оборудования с каждым годом теряют рынок [2,3,30].

Сравнительный анализ работы котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ и традиционного паросилового оборудования с паровыми энергетическими котлами показывает, что водно-химический режим оказывает значительно большее влияние на надежность эксплуатации КУ, и в 70% аварийных остановов или повреждений причина вызвана проблемами ведения и соблюдения норм по ВХР (по сравнению с 30% на энергетических котлах) [31,32].

При высокой маневренности эксплуатации оборудования данного типа проблемы обеспечения требований качества теплоносителя, связанные с пуском-остановом ПГУ, при ведении традиционных водных режимов (фосфатного, гидратного) проявляются в гораздо большей степени. В частности, результатами ведения традиционных ВХР являются протекающие процессы подшламовой коррозии – щелочной (при подщелачивании нелетучими щелочами, частых пусках и остановках), физический и химический хайдаут, фосфатной коррозии (при режиме с тринатрийфосфатом), солевой коррозии в зонах пристенного кипения, кислородной (питтинговой) коррозии (при растопках из холодного состояния и опрессовках КУ), а также поступление в тракт диоксида углерода (при недостаточной деаэрирующей способности деаэрата или низкой плотности вакуумной системы) и органических соединений с возвратным

конденсатом. Немаловажным недостатком традиционных типов ВХР является отсутствие защиты внутренних поверхностей котла-утилизатора от стояночной коррозии при условии длительных остановов блоков ПГУ.

При быстрых пусках-остановах ПГУ возникают циклические и термические напряжения оборудования котла-утилизатора, создаются условия местного упаривания и концентрирования коррозионно-активных веществ, содержащихся в теплоносителе в малых количествах. Обобщенные данные о видах повреждаемости различных элементов котлов-утилизаторов блоков ПГУ предоставлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1 Виды повреждения котлов-утилизаторов [31]

Элементы КУ	Малоцикловая (термическая усталость)	Коррозионная усталость	Термический удар	Относительное расширение	Окисление/ отслаивание	Химическая коррозия	Скоростная коррозия-эрозия (FAC)	Ползучесть	Коррозия под отложениями солевая коррозия
Пароперегреватель	+		+	+	+	+		+	
Пароохладитель	+		+	+		+	+	+	+
Испаритель	+	+		+	+		+		+
Экономайзер	+	+		+	+		+		+
Барабаны	+	+			+			+	+
Система трубопроводов	+	+	+	+	+			+	+
Клапаны		+	+		+			+	+
Ребра и трубы	+	+	+	+	+	+		+	
Трубопроводы, корпус	+		+	+	+			+	
Патрубки барабана	+			+	+			+	
Задвижки	+			+	+			+	
Каркас					+				
Дымовые трубы					+				

Процессам скоростной коррозии-эрозии (FAC) наиболее подвержены барабаны низкого давления и испарители низкого давления (в особенности гибы трубопроводов и коллекторы пароводяной смеси), поскольку главной составляющей коррозии данного типа является наличие влажного пара (двухфазной среды) с протекающим в нем

межфазным перераспределением коррозионно-активных примесей и выбранных корректирующих добавок.

Стоит отметить, что несмотря на длительное время эксплуатации блоков ПГУ в РФ, до настоящего времени нет утвержденных и единых норм ведения водно-химического режима, обязательных к применению на оборудовании данного типа. Отечественные поставщики оборудования устанавливают нормы частного характера и базирующиеся на зарубежных требованиях [8,33-39]. Выбор того или иного типа ВХР должен учитывать вид тепловой схемы котла, а также используемые типы конструкционных материалов и режимы работы.

На сегодняшний день в РФ для ведения ВХР блоков ПГУ наибольшее распространение приобретает альтернативный тип водного режима с использованием комплексных аминокислотсодержащих реагентов. Среди международных НТД нормативным для таких режимов документом является разработанный в 2016г. документ Международной ассоциацией воды и водяного пара [39].

1.1.3. Проблемы ВХР энерготехнологических котлов давлением менее 10 МПа

В настоящее время в РФ существует ряд отраслей промышленности, для которых критический процент повреждаемости паровых котлов вызван причинами, связанными с коррозионными повреждениями и процессами образования отложений, приводящих к локальному перегреву металла и пр. Подобные проблемы по ряду причин наблюдаются особенно остро на энерготехнологических котлах и котлах-утилизаторах различных промышленных предприятий.

К энерготехнологическим котлам относятся установки, без которых не может протекать (или претерпевает существенные изменения при их отключении) основной технологический процесс. Такие котлы проектируются и устанавливаются с целью повышения технологической и энергетической эффективности работы при производстве, как минимум, двух товарных продуктов – технологического и энергетического. При создании энерготехнологических агрегатов оптимизируют, как правило, всю систему теплоиспользования, начиная с технологической части. В таких установках невозможна раздельная работа технологического и энергетического элементов агрегата. Подобные агрегаты широко применяются в химической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной и металлургической промышленности.

Для обеспечения работы котлов подобного типа без повреждений их элементов эксплуатирующая организация должна вести водно-химический режим котлов, включающий в себя докотловую и внутрикотловую обработку воды, регулирование качества котловой воды, а также обеспечить химический контроль за соблюдением водно-химического режима.

Как правило, на основании действующих нормативных документов, котлы, вырабатывающие пар среднего давления для технологических нужд основного производства, подпитываются умягченной водой. Требования к качеству питательной воды для подпитки котлов (с естественной и многократной принудительной циркуляцией паропроизводительностью 0,7 т/ч и более (кроме водотрубных котлов с естественной циркуляцией и рабочим давлением пара 14 МПа) приведены в табл. 1.2 [40,41].

Таблица 1.2. **Показатели качества питательной воды:** для водотрубных котлов с естественной циркуляцией (в том числе котлов-бойлеров) и рабочим давлением пара до 4 МПа [41]:

Показатель	Значение			
	Рабочее давление, МПа			
	0,9	1,4	2,4	4,0
Прозрачность по шрифту, см, не менее	30	40	40	40
Общая жесткость, мкг-экв/кг	$\frac{30^1}{40}$	$\frac{15^1}{20}$	$\frac{10^1}{15}$	$\frac{5^1}{10}$
Содержание соединений железа (в пересчете на Fe), мкг/кг	Не норм.	$\frac{300^1}{\text{Не норм.}}$	$\frac{100^1}{200}$	$\frac{50^1}{100}$
Содержание соединений меди (в пересчете на Cu), мкг/кг	Не нормируется			$\frac{10^1}{\text{Не норм.}}$
Содержание растворенного кислорода ² (для котлов паропроизв-тью ≥ 2 т/ч), мкг/кг	$\frac{50^1}{100}$	$\frac{30^1}{50}$	$\frac{20^1}{50}$	$\frac{20^1}{30}$
Значение pH при 25°C*	8,5-10,5 ³			
Содержание нефтепродуктов, мг/кг	5	3	3	0,5

Примечания:

¹В числителе указаны значения для котлов, работающих на жидком топливе, в знаменателе – на других видах топлива.

² Для котлов, не имеющих экономайзеров, и котлов с чугунными экономайзерами содержание растворенного кислорода допускается от 100 мкг/кг при сжигании любого вида топлива.

³В отдельных обоснованных случаях может быть допущено снижение значения pH до 7,0

При этом зачастую нормируемые показатели для воды и пара устанавливаются не совсем обоснованно. Так, при нормировании в составе питательной воды показателей прозрачности и общей жесткости согласно [41] в паре котлов давлением до 3,9 МПа нормируется условное солесодержание и содержание натрия (табл. 1.3). При отсутствии нормирования данных показателей в питательной воде соблюдение требуемых норм в паре крайне затруднительно.

Таблица 1.3. Показатели качества конденсата, насыщенного и перегретого пара после регуляторов перегрева [41]

Наименование показателя	Норма для котлов				
	промышленных (с пароперегревателем) абсолютным давлением, МПа (кгс/см ²)			энергетических (с пароперегревателем) абсолютным давлением, МПа (кгс/см ²)	
	До 1,4(14)	2,4(24)	3,9(40)	До 3,9(40)	
ТЭЦ				ГРЭС	
Условное содержание (в пересчете на NaCl), мкг/дм ³	820	410	250	250	160
Содержание натрия, мкг/дм ³	320*	160*	100	100	60

Наименование показателя	Норма для котлов				
	промышленных (с пароперегревателем) абс. давлением, МПа (кгс/см ²)			энергетических (с пароперегревателем) абс. давлением, МПа (кгс/см ²)	
	До 1,4(14)	2,4(24)	3,9(40)	До 3,9(40)	
ТЭЦ				ГРЭС	
Содержание свободной углекислоты CO ₂ , мг/дм ³	20**			20	10
Содержание свободного аммиака (не связанного с углекислотой), мг/дм ³	Не допускается***			Не допускается	

* Для котлов без пароперегревателя допускается влажность пара до 1 %.

** Для котельных установок, имеющих систему обратных конденсатопроводов общей протяженностью не более 1000 м при числе теплообменных аппаратов не более десяти допускается содержание свободной углекислоты в паре до 100 мг/дм³.

*** Допускаемое содержание связанного аммиака должно определяться по согласованию с потребителем технологического пара.

На котлах среднего давления (в т.ч. энерготехнологических) растворимость всех примесей в паре, включая кремниевую кислоту, незначительна. Поэтому содержание кремниевой кислоты в питательной воде для котлов средних давлений не нормируется. Соответственно, в конструкциях этих котлов не предусматривается промывка пара [16]. В тоже время в паровых котлах давлением до 7 МПа соли, уносимые паром из котловой воды, присутствуют только в каплях котловой воды. Отделение этих капель, увеличение

«сухости» пара – путь к уменьшению осаждения солей в трубах пароперегревателей и на лопатках турбин.

Паросепарационные устройства [16] могут быть непосредственно связаны с циркуляционными контурами котла (внутрибарабанные и внебарабанные) и не связанные с ними – включены в паропровод между барабаном котла и пароперегревателем.

Второй тип сепарации – паровые выносные циклонные, никак не влияя на циркуляцию в котле, позволяют надежно сепарировать влагу из пара за счет центробежного эффекта (скорость ввода пара в циклон составляет 30÷40 м/с при средних давлениях).

Основным и наиболее широко распространенным типом водно-химического режима для котлов подобного типа является также режим фосфатирования. Кроме того, в соответствии с актуальными ПТЭ [42] на них допускается применение трилонной обработки котловой воды взамен фосфатирования (п. 318). Однако нормирование данного режима в тексте ПТЭ [7] не отражено и ввиду этого может иметь противоречивые результаты при его ведении.

Кроме того, в соответствии с ПТЭ [7] для более глубокого удаления кислорода из питательной воды в дополнение к термической деаэрации допускается проводить обработку питательной воды сульфитом натрия.

Обработка воды сульфитом натрия основана на реакции окисления сульфита растворенным в воде кислородом [43]:

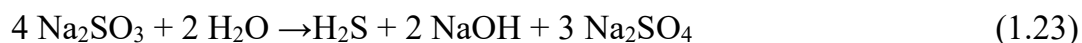


Реакция (1.21) протекает при температуре воды не менее 80°C и pH ≈ 8. Кроме того, полнота связывания кислорода протекает при условии обеспечения необходимого времени контакта коррекционного реагента с теплоносителем при его фактическом расходе.

При сульфитировании воды значительно увеличивается ее солесодержание (в количестве 10÷12 мг/дм³ на 1 мг/дм³ растворенного кислорода [44]), а образующийся в ходе данной реакции сульфат натрия, накапливаясь, повышает солесодержание котловой воды и в отдельных случаях приводит к росту отложений на различных участках пароводяного тракта котлов (в особенности, в экономайзерах и в контурах с малыми скоростями циркуляции). Сульфит натрия, являясь нелетучим соединением, не обладает

пассивирующими свойствами на участках паро-конденсатного тракта, не способствует переходу гематита в магнетит, т.е. не обеспечивает защиту на данном участке.

Кроме того, при давлении выше 39 бар сульфит натрия подвергается термическому разложению с образованием диоксида серы и сероводорода по реакциям (1.22-1.23):



Оба этих газа являются коррозионно-активными, и попадая в паровую зону тракта, понижают значение рН пара и конденсата, вызывая при этом коррозию в системе.

Таким образом, применение химической деаэрации с использованием сульфита натрия имеет существенные недостатки, связанные со значительным увеличением солесодержания питательной и котловой воды котлов, рисками образования отложений на отдельных участках теплообменных поверхностей, а также не обеспечивает защиту пароконденсатного контура от коррозионных процессов. Стоит особенно отметить, что химическая деаэрация не может полностью заменять собой термическую, и может использоваться как ее дополнение.

Помимо коррекционной обработки питательной и котловой воды на качество ВХР оказывает значительное влияние подготовка добавочной воды. Ввиду широкого распространения мембранных технологий очистки воды в настоящее время существуют промышленные объекты, использующие в качестве питательной воды энерготехнологических котлов среднего давления обессоленную воду высокой степени чистоты. Нормирование показателей качества теплоносителя в подобных случаях представляет собой большую проблему, поскольку действующие НТД рассчитаны на подпитку оборудования подобного типа именно умягченной водой. В связи с этим, регламентирующим документом для ведения ВХР выступают режимные карты, выдаваемые специализированными наладочными организациями, которые не всегда с должным вниманием относятся к нормированию ВХР.

Так, существуют промышленные объекты, эксплуатирующие энерготехнологические паровые котлы среднего давления на обессоленной питательной воде (по схеме механическая фильтрация + коагуляция + 2-ступенчатая УОО + 2-ступенчатое натрий-катионирование) с дозированием в котловую воду корректирующего фосфатного реагента. Использование в качестве питательной воды подобного качества, имеющей низкую буферность, а также нормирование ВХР подобного типа не

регламентируется действующими НТД. При этом на внутренних поверхностях оборудования и в составе накапливаемых отложений наблюдается высокое содержание солевых компонентов, привносимых дополнительно с дозировкой фосфатов в котловую воду.

1.2. ВХР паровых котлов с использованием импортных реагентов

1.2.1. ВХР паровых котлов с использованием экологически опасных реагентов

Наиболее распространенный в настоящее время традиционный тип водно-химического режима на ТЭС с барабанными котлами – гидразинно-аммиачный – использует реагент гидразингидрат, производство которого в настоящий момент на территории РФ ограничено. Единственное в России производство гидразина существовало в Новосибирской области до 1993 года. Позднее компонент закупали за рубежом. Лишь в 2016 г. Центром эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры (ФГУП ЦЭНКИ) построен завод по производству гидразина, однако исключительно в целях его использования в качестве компонента для ракетного топлива. Завод построен в рамках ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортозамещающих материалов», проектная мощность — лишь 15 тонн в год [44]. Соответственно для нужд ведения ВХР на электростанциях гидразингидрат закупался зарубежом, а с 2022 его прямые поставки на территорию РФ приостановлены западными санкциями.

Касательно экологического аспекта гидразингидрат по своим свойствам согласно [45] является высоко токсичным веществом 1 класса опасности, а при концентрациях, превышающих 40%, горюч, взрыво- и пожароопасен. Доставляется и хранится в герметизированной таре из нержавеющей стали.

Гидразин (N_2H_4 , диамид) при обычных температурах представляет собой бесцветную, маслянистую, сильно гигроскопическую жидкость с характерным запахом аммиака, обладающую способностью поглощать из воздуха углекислый газ и кислород. Летуч, плотность паров гидразина в 1,1 раза выше плотности воздуха [45]. Существуют различные пути поступления гидразина в организм: в виде пара и аэрозоля – ингаляционно и через кожу, в жидком состоянии – через кожные покровы и при приёме внутрь. Повреждения покровных тканей способствуют усилению перкутанного

поступления токсиканта. Попав в кровяное русло, гидразин с кровотоком распределяется в органах и тканях, проникает через гемато-энцефалический барьер. Пары гидразина вызывают раздражение слизистых глаз и дыхательных путей с развитием токсического отёка лёгких и токсической пневмонии. При попадании на кожу или слизистые оболочки глаз и полости рта жидкого гидразина развивается химический ожог тканей. Резорбтивное действие гидразина проявляется в поражении центральной нервной системы, крови, печени и почек [47].

Санитарные нормы и правила, правила промышленной безопасности при эксплуатации оборудования и помещений, где используются высокотоксичные вещества, предписывают выполнять целый ряд затратных мероприятий по организации безопасных условий труда. При этом риски для окружающей среды и людей при аварийном выбросе высокотоксичных веществ не исключаются.

Таким образом, к основным и главным недостаткам традиционного гидразинно-аммиачного ВХР с экологической точки зрения относятся:

1. Высокая токсичность гидразингидрата и аммиака, относящихся к 1 и 4 классу опасности соответственно по классификации АХОВ (аварийные химически опасные вещества), применение и хранение которых ограничено в соответствии с [48]. Данный факт требует соблюдения норм и правил, предъявляемых к опасным производственным объектам в соответствии с [49];

2. Запрет на применение гидразингидрата в случае использования пара на предприятиях пищевой, микробиологической, фармацевтической промышленности [50].

Согласно данным российских организаций, эксплуатирующих объекты генерации, состояние многих существующих гидразинных хозяйств на ТЭС не соответствует требованиям ХОПО [50]. Перечень работ и финансовых затрат по приведению гидразинных хозяйств к требованиям ХОПО практически для всех ВПУ состоит из следующего [51]:

1. Экспертиза ПБ баков гидразина, насосов циркуляции и перекачки, технологических трубопроводов с контролем всех сварных швов металла.

2. Оснащение системой дистанционного контроля содержания паров гидразина в воздухе помещения гидразинного хозяйства.

3. Автоматизация гидразинного хозяйства:

3.1. Установка запорных и (или) отсекающих устройств с дистанционным управлением.

3.2. Внедрение схемы аварийного освобождения приемного бака гидразина в резервную емкость (расходные баки).

3.3. Противоаварийная защита от превышения давления в напорном трубопроводе насоса перекачки раствора гидразина.

3.4. Установка сигнализаторов уровня в баках раствора аммиака и гидразинно-аммиачной смеси узла гидразинно-аммиачной консервации с выводом показаний приборов сигнализации на щит управления начальника смены котлотурбинного цеха.

4. Ремонт полов, лотков помещения гидразинного хозяйства, баков рабочего раствора.

5. Модернизация вентиляционной системы и системы освещения (аварийная).

6. Модернизация системы освещения (взрывозащищенное исполнение).

7. Внесение изменений в технологическую схему, аппаратное оформление, в системы контроля, связи, оповещения и противоаварийной защиты осуществляется после внесения изменений в документацию на ХОПО, согласованных с разработчиком документации или с организацией, специализирующейся на разработке документации для аналогичных объектов, при наличии положительного заключения экспертизы промышленной безопасности разработанной документации, а в случаях, предусмотренных законодательством о градостроительной деятельности, - положительного заключения экспертизы в соответствии с законодательством о градостроительной деятельности.

8. Разработка Технологического регламента ХОПО коррекционной обработки питательной воды гидразином.

Вышеперечисленные затратные мероприятия стали обоснованием подбора безопасных аналогов гидразингидрата. Разработки зарубежных компаний по их поиску, принесли плоды в виде создания водного раствора карбогидразида. Так компанией Nalco был представлен и активно распространялся реагент Eliminox, представляющий собой стабилизированный 7-10% водный раствор карбогидразида и имеющий 4 класс опасности.

При этом согласно формуле (1.17) при температурах выше 130 °С карбогидразид распадается на 2 молекулы гидразина, и согласно [28] при обработке теплоносителя реагентом «Элиминокс» и подаче пара на пищевые, фармацевтические и подобные им

предприятия должны быть предусмотрены мероприятия, исключающие попадание с паром гидразина, который образуется вследствие разложения карбогидрида. Необходима организация независимого пароснабжения этих предприятия через специальные паропреобразователи.

Использование солей фосфорной кислоты для обработки котловой воды при ведении ВХР в большей или меньшей степени также оказывает влияние на экологическое состояние водных объектов. При попадании концентрированных в продувочной воде растворов фосфатов через расширители продувки в канализацию с последующим сбросом в водоемы происходит процесс эвтрофикации (стимуляция роста сине-зеленых водорослей). Благодаря этому свойству происходит биологическое обрастание систем водооборота. В нашей стране нормы содержания фосфора и его соединений в водоёмах регулируются в соответствии с [52,53] и ряде другой нормативно-технической документации. В общем случае ПДК зависит от типа водоёма и составляет примерно следующие величины:

- для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: от 0,0001 мг/л для элементарного красного фосфора до 3,5 мг/л (некоторые нерастворимые фосфаты).

- для объектов рыбохозяйственного значения: от 0,0001 мг/л до 0,1 мг/л (некоторые органические соединения фосфора).

На основании вышеизложенного, с учетом перечисленных ограничений были разработаны и внедрены экологически и технологически безопасный тип ВХР энергетического оборудования на основе аминоксодержащих реагентов.

1.2.2. ВХР паровых котлов с использованием импортных комплексных реагентов

В настоящее время благодаря доказанным в ходе опытно-промышленной эксплуатации преимуществам все чаще находят применение альтернативные водно-химические режимы с применением комплексных аминоксодержащих реагентов [12-14]. Их комплексный состав, как правило, включает в себя смесь нейтрализующих и пленкообразующих аминов в сочетании с различного рода дисперсантами в определенном процентном соотношении.

Согласно [54], все больше возрастает интерес к использованию пленкообразующих аминов для уменьшения коррозии в паровом цикле и образования отложений на

внутренних теплообменных поверхностях парогенераторов. Пленкообразующие амины используются за рубежом с 1960-х годов для снижения коррозии в пароконденсатных системах, на многочисленных промышленных предприятиях [55-63], где предполагается, что их эффективность связана с образованием несмачиваемой пленки на металлических поверхностях [55].

Основным ограничением в существующих зарубежных литературных исследованиях по использованию аминоксодержащих комплексных реагентов связаны с тем фактом, что за последние 10 лет результаты одной из важных программ исследований и разработок в этой области, финансируемой Министерством энергетики США и EPRI, оставались конфиденциальными и являлись собственностью группы финансирования коммунальных предприятий и регулирующих органов США [63,64].

Таким образом, описание хода выполнения этой программы исследований основано в основном на докладах на конференциях и не раскрывается подробно. Кроме того, точный состав и химическое состояние некоторых коммерческих комплексных реагентов не описаны достаточно подробно из-за отсутствия соответствующих данных в открытой литературе. Также, в ряде случаев используются коммерческие названия конкретных составов реагентов в связи с тем, что точный состав используемых смесей является частью патента.

Применение каждой марки комплексных реагентов на основе аминов ввиду их сложного состава ограничено теплотехническими параметрами (давлением и температурой), а также качеством добавочной и питательной воды, в связи с чем область их применения строго регламентирована. Тем не менее, ведение ВХР с их использованием исключает проблемы, присущие традиционным типам ВХР, а именно: соблюдается безопасность по воздействию на организм человека, упрощается технология ведения ВХР, обеспечивается его гибкость и толерантность к мешающим факторам (возникновению различного рода присосов коррозионно-активных примесей), исключается проблема хайдаута, а также исключается проведение дополнительных мер по консервации оборудования.

Тем не менее, зачастую спорными аспектами к принятию решения по переходу на применение комплексных реагентов для ведения ВХР являются:

1. Неизученная термическая стабильность комплексных реагентов.

2. Неизученное влияние комплексных реагентов на ионообменные смолы при использовании систем конденсатоочистки.

3. Неизученное влияние комплексных реагентов на эксплуатацию УОО водоподготовительных установок.

4. Неизученное влияние на теплообмен.

В России до настоящего времени получили распространение следующие марки комплексных аминоксодержащих реагентов зарубежного производства, используемые для коррекционной обработки пароводяного тракта различного энергетического оборудования представлены в табл.1.4:

Таблица 1.4. Перечень зарубежных комплексных аминоксодержащих реагентов для коррекционной обработки пароводяного тракта различного энергетического оборудования

№ п/п	Наименование реагента	Марка реагента	Область применения	Наличие сертификата РФ
1	Реагенты марки «Cetamine» Производство компании «VK Giulini GmbH», Германия	V-2100	Для ведения водно-химического режима энергоблоков ПГУ и энергоблоков с барабанными котлами высокого давления и для выполнения эксплуатационных отмывок	Сертифицирован в РФ
		V-211	Для ведения водно-химического режима энергоблоков ПГУ и энергоблоков с барабанными котлами высокого давления	Сертифицирован в РФ
		V-210	Для ведения водно-химического режима энергоблоков ПГУ и энергоблоков с барабанными котлами высокого давления и среднего давления	Сертифицирован в РФ
		V-2000	Реагент для выполнения эксплуатационных и предпусковых отмывок котлов и котлов-утилизаторов блоков ПГУ	Сертифицирован в РФ
		V-200	Реагент для выполнения эксплуатационных и предпусковых отмывок котлов и котлов-утилизаторов блоков ПГУ	Сертифицирован в РФ
2	Реагенты марки хеламин Производство Helamin France SaRL, Франция	906H*	Для ведения водно-химического режима энергоблоков ПГУ и энергоблоков с барабанными котлами среднего давления	Сертифицирован в РФ
		9012H*	Для ведения водно-химического режима энергоблоков ПГУ и энергоблоков с барабанными среднего давления и высокого давления	Сертифицирован в РФ

№ п/п	Наименование реагента	Марка реагента	Область применения	Наличие сертификата РФ
2	Реагенты марки хеламин	BRW-150*	Реагент для выполнения предпусковых и эксплуатационных отмывок	Сертифицирован в РФ

Данные комплексные реагенты зарубежного производства с различной степенью эффективности применялись на российских электростанциях с начала 2000-х, в основном, для коррекционной обработки теплоносителя блоков ПГУ. Для их применения на ТЭС были разработаны соответствующие НТД [9,65-66]:

Реагенты марки хеламин (индивидуально или в смеси с подщелачивающими агентами) применялись для коррекционной обработки пароводяного тракта на энергоблоках ПГУ Сочинской ТЭС (до 2019 г.), Калининградской ТЭЦ-2, Прегольской ТЭС (до 2019 г.), Ивановских ПГУ (до 2019г.) АО «Интер РАО – Электрогенерация», ТЭС Международная ООО «Ситиэнерго» и др.

Реагенты марки Cetamine до определенного периода применялись на энергоблоке ПГУ-800 Киришской ГРЭС ПАО «ОГК-2», ПГУ-60 Уфимской ТЭЦ-2 ООО «БГК», Шатурской ГРЭС ПАО «Юнипро» [16] и др.

На основании исследования опыта применения зарубежных комплексных реагентов для ведения ВХР на электростанциях РФ российскими специалистами изучались их преимущества и недостатки применительно к различным типам оборудования, тепловых схемам и качеству теплоносителя. На основании накопленного многолетнего опыта в настоящее время разрабатываются и производятся комплексные аминоксодержащие реагенты отечественного производства, с большей эффективностью решающие проблемы ведения водно-химического режима и коррекционной обработки пароводяного тракта.

Показательными примерами качества ведения ВХР с использованием зарубежных комплексных аминоксодержащих реагентов является их применение на нижеописанных генерирующих объектах РФ.

1. На энергоблоках ПГУ-39 Сочинской ТЭС в 2004-2010 гг. проводились исследования по ведению ВХР с применением хеламин марки Helamin 906H [67]. В результате исследований установлено, что наличие в составе реагента натриевых солей, выполняющих функцию связывания солей жесткости, при высоком качестве добавочной воды приводило к невозможности обеспечить требуемое качество теплоносителя по

показателям электропроводности в тракте, повышенному содержанию натрия в котловой воде контура высокого давления, перерасходу реагента и увеличению солесодержания (электропроводности) котловой воды и, как следствие, невозможности снижения технологических потерь с непрерывной продувкой.

2. На другой ТЭС РФ установлены 2 дубль-блока с газовыми турбинами ГТ-160, котлами-утилизаторами П-96 (модель Е-232/45-7,75/0,5-510/226), и паровой турбиной Т-150-7,7.

С момента пуска энергоблоков применялся ВХР с реагентом HELAMINBRW 150Н с использованием дополнительного реагента (едкого натра) для поддержания в тракте необходимой величины рН. Дозировка реагента, в соответствии с проектной документацией, предусмотрена в конденсат блока, всасывающий коллектор ПЭН, барабаны низкого и высокого давлений каждого котла. При эксплуатации блоков на HELAMINBRW 150Н использовались точки его дозировки в барабаны (с добавлением едкого натра), а точки ввода в конденсатно-питательный тракт – только в периоды заполнения котла при пусках.

Данные о содержании железа в котловой воде при стабильной работе по диспетчерскому графику и при испытаниях по маневренности после восьмичасового останова приведены на рис. 1.4 и 1.5. Так рис.1.5 не позволяет считать, что работа на комплексном реагенте HELAMIN BRW 150Н с добавлением едкого натра в качестве подщелачивающего агента вполне эффективна и обеспечивает достаточную защиту оборудования. Показателем качества такой защиты является содержание растворенного железа в тракте, минимальное значение которого должно обеспечиваться составом комплексного реагента.

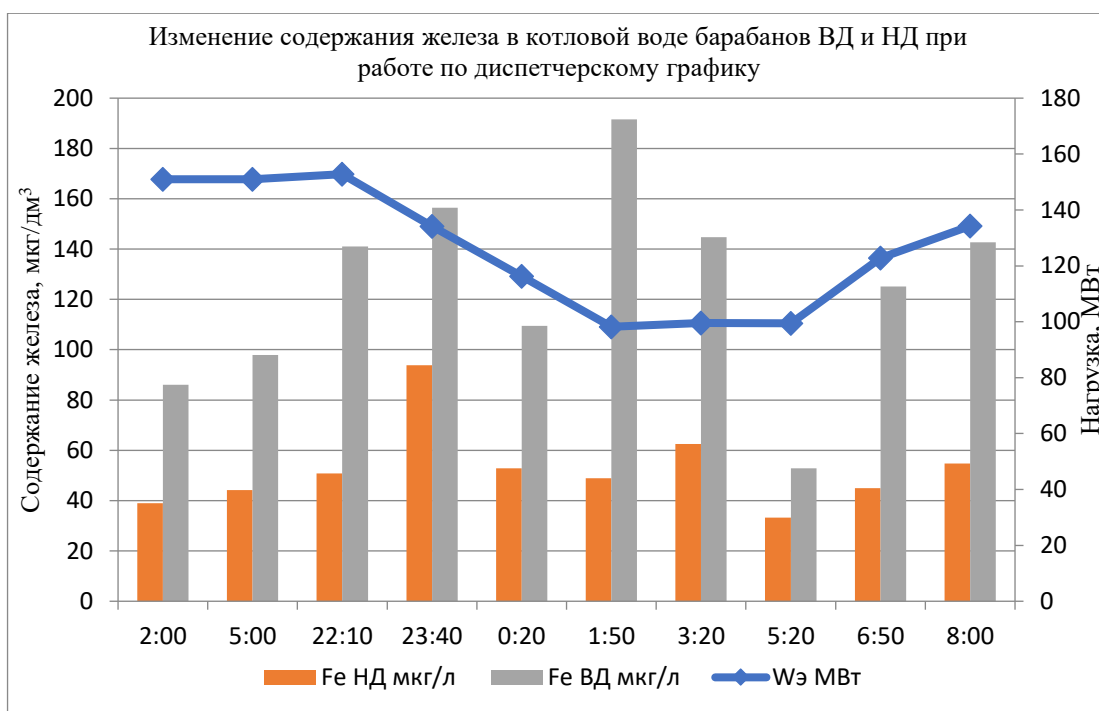


Рис.1.4. Железо в барабанах при работе по диспетчерскому графику

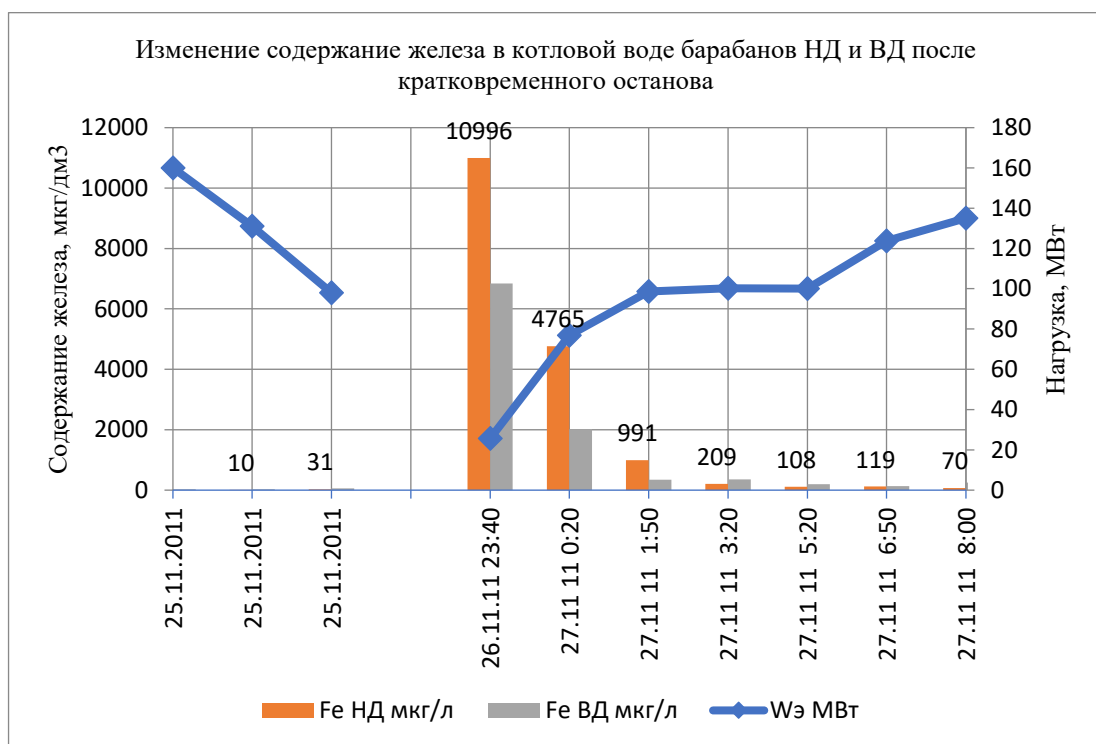


Рис.1.5. Железо в барабанах после кратковременного останова

Добавление едкого натра, если учитывать его основные свойства, уменьшает дозу (расход) комплексного реагента HELAMIN BRW 150Н, но их суммарное действие не обеспечивает достаточную степень защиты тракта от коррозионных процессов, что подтверждается результатами поддержания ВХР при проведении испытаний на

маневренность (рис.1.5), когда после кратковременного останова и пуска из «горячего» состояния содержание железа в КВНД превысило 10 мг/л [68].

1.3. Физико-химические свойства компонентов комплексных аминокислотных реагентов

Комплексные аминокислотные реагенты представляют собой смесь различных нейтрализующих, пленкообразующих аминов и дисперсантов в определённом процентном соотношении.

Регулирование дозирования нейтрализующих аминов позволяет повысить pH конденсата до желаемого диапазона (например, 8,8÷9,2 для системы смешанного конденсатного тракта с медными сплавами).

Нейтрализующие амины [69], входящие в состав комплексных реагентов, являются слабыми основаниями, которые обычно классифицируют по их «нейтрализующей способности», «основности» и «коэффициенту распределения». Нейтрализующая способность определяет, сколько амина потребуется для нейтрализации определенного количества кислоты (обычно выражается в концентрации нейтрализующего амина на концентрацию нейтрализованного CO₂ (или угольной кислоты)). После нейтрализации кислоты каждый амин имеет различную способность повышать pH, что достигается гидролизом амина с образованием гидроксильных ионов OH⁻. Коэффициент распределения относится к летучести амина и его распределению между жидкой и паровой фазой, и является функцией давления, температуры и pH. Коэффициент распределения также помогает определить концентрацию амина, циркулирующего по всей системе и количество амина, потерянного из системы с продувкой и отводом пара.

Нейтрализующие амины используются для нейтрализации угольной кислоты, образующейся при растворении диоксида углерода или других кислотных примесей в конденсате [69]. Эти амины гидролизуются при добавлении к воде и образуют ионы гидроксида, необходимые для нейтрализации:



Общая реакция нейтрализации может быть записана следующим образом:



Степень нейтрализующей способности особенно важна при выборе типа нейтрализующего амина для коррекционной обработки пароконденсатного тракта котлов, подпитываемых Na-катионированной водой (с высокой щелочностью). В табл. 1.5 представлены величины нейтрализующей способности наиболее распространенных и используемых аминов.

Таблица 1.5. Величины нейтрализующей способности наиболее распространенных нейтрализующих аминов

Амин	Нейтрализующая способность, ppm/ppmCO ₂
Циклогексиламин	2,2
Морфолин	2,0
Диметиламиноэтанол	2,6
Диметилизопропаноламин	2,3

Способность амина повышать pH после нейтрализации всех видов кислот называется «основностью»:

$$K_b = \frac{[R-NH_3^+][OH^-]}{[R-NH_2]} \quad (1.26)$$

По мере увеличения значения K образуется больше OH⁻ (после нейтрализации всей кислоты) и увеличивается pH. Примеры значений K_b нейтрализующих аминов при различных температурах приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6. Значения основности наиболее распространенных нейтрализующих аминов в зависимости от температуры

Амин	Относительная основность в зависимости от температуры		
	22°C	148°C	170°C
Циклогексиламин	489	61	32
Морфолин	3,4	4,9	3,8
Диметиламиноэтанол	68	11,3	9,2
Диметилизопропаноламин	20,6	6,9	4,6

Другой важной характеристикой нейтрализующих аминов в конденсатных системах является коэффициент распределения между жидкой и паровой зоной. По мере конденсации пара кислотные загрязнители могут либо оставаться в паре, либо растворяться в жидкой фазе. Некоторые нежелательные примеси, такие как диоксид углерода, остаются в основном в паровой фазе, в то время как другие (анионы сильных кислот), в основном переходят в жидкую фазу. Выбор нейтрализующих аминов должен быть выполнен в соответствии с их характеристиками распределения, а также адаптирован к системе конденсата и загрязнениям процесса.

Например, морфолин представляет собой амин, который преимущественно распределяется в жидкой фазе. Если этот амин подавать в паровую систему, насыщенную CO_2 , с тремя последовательными участками конденсации, он перейдет в жидкую фазу на первом участке конденсации, в то время как большая часть диоксида углерода останется в паре. При высокой концентрации морфолина жидкая фаза имеет высокий pH. На следующем участке конденсации концентрация морфолина ниже, поэтому pH конденсата ниже. На последнем участке конденсации, где конденсируется оставшийся пар, остается немного морфолина, но большая часть CO_2 все еще присутствует. Высокая концентрация CO_2 снижает pH, способствуя кислотной атаке слоев оксида металла.

На практике наилучшую защиту обеспечивают смешанные продукты, содержащие различные амины с различным распределением пар/жидкость. Для сравнения относительного парожидкостного распределения аминов традиционно используется коэффициент распределения (K_p) (рис.1.6).

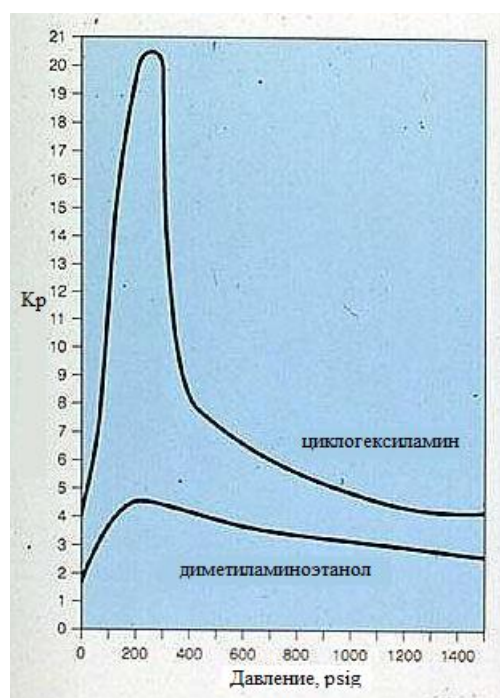


Рис. 1.6. Коэффициенты распределения нейтрализующих аминов в зависимости от давления [69]

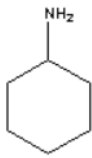
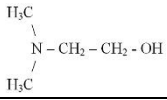
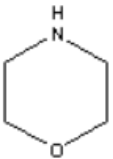
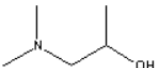
Кроме того, каждый из типов аминов характеризуется определенной термической стабильностью. Конечным продуктом их разложения является двуокись углерода и/или уксусная кислота и аммиак, однако степень разложения для каждого типа различна. Наиболее стабильными обычно используемыми аминами являются морфолин и

циклогексиламин. Они остаются практически неповрежденными при давлении до 17 МПа.

Требуемое количество нейтрализующего амина зависит от содержания углекислого газа в конденсате в конкретных местах и желаемой степени защиты от коррозии. Полная нейтрализация достигается, если рН конденсата во всех частях системы выше 8,3.

Наибольшее распространение для коррекционной обработки пароводяного цикла (табл.1.7) получили такие нейтрализующие амины как морфолин, моноэтаноламин (МЭА), циклогексиламин (ЦГА), диметилэтанолламин (ДМЭА), аминометилпропанол.

Таблица 1.7. Физико-химические свойства некоторых аминов[70]

Тип амина	Структурная химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, °С	Кр
Циклогексиламин	$C_6H_{13}N$ 	99	273	1,6÷9,0
Диметиламиноэтанол	$C_4H_{11}NO$ 	89	325	1,4÷4,1
Морфолин	C_4H_9NO 	87	262	0,3÷0,7
Диметиламино-2-пропанол	$C_5H_{13}NO$ 	103	325	3,1÷4,1

Наибольший интерес в составе комплексных реагентов представляют пленкообразующие (барьерные) амины, которые выполняют основную функцию по отношению к защите поверхностей нагрева теплоэнергетического оборудования.

Пленкообразующие амины относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ). В общем случае ПАВ классифицируются в зависимости от природы гидрофильной, полярной группы на следующие классы:

– неионогенные поверхностно-активные вещества, не подверженные диссоциации на ионы (НПАВ);

– ионогенные поверхностно-активные вещества, распадающиеся на ионы, подобно электролитам. Данные вещества подразделяются на анионактивные (АПАВ), катионактивные (КПАВ), амфотерные.

Первый катионный ПАВ – ациламиноэтилтриалкиламмониевая соль – был синтезирован в 1927 году и зарегистрирован компанией Ciba-Geigy под торговой маркой Saramine. В 1934 году были обнаружены дезинфицирующие свойства катионных ПАВ, что подтолкнуло к разработке алкилдиметилбензиламмониевых солей (I.G. Farbenindustrie) [71].

Пленкообразующие амины, используемые в составах реагентов для ведения ВХР и коррекционной обработки пароводяного тракта теплоэнергетического оборудования, относятся к КПАВ– поверхностно-активным веществам, чья поверхностная активность при растворении в воде обуславливается катионами, содержащими длинноцепочечные гидрофобные радикалы [71]. В свою очередь, они классифицируются на:

1. Алифатические:

1.1. Соли аминов: первичных, вторичных, третичных

1.2. Соли четвертичных аммониевых соединений

1.3. Сульфониевые и фосфониевые соединения

2. Моноциклические:

2.1. Четвертичные пиридиновые аммониевые соли

2.2. Алкилбензиламмониевые соли

3. Полициклические

Наиболее эффективными пленкообразующими аминами являются алифатические (известные также как жирные) амины с 10÷18 атомами углерода в цепи. Это определенные химические вещества, принадлежащие к семейству олиго-алкил-аминожирных аминов. Общая химическая формула $R_1-[NH-(R_2)]_n-NH_2$, где n представляет собой целое число от 0 до 7, R_1 представляет собой неразветвленную алкильную цепь с 12-18 атомами углерода, а R_2 представляет собой короткоцепочечную алкильную группу, которая обычно содержит от 1 до 4 атомов углерода.

Простейшим представителем является известный октадециламин ($n = 0$, $R_1 = C_{18}H_{37}$). Октадециламин (ОДА) — широко используемый пленкообразующий амин для защиты промышленных конденсатных систем. История его применения для борьбы с

коррозией и ведения ВХР энергетического оборудования берет свое начало еще в середине 60-х годов XX века в трудах зарубежных и российских ученых [72-79].

1.3.1. О механизме образования защитной пленки на поверхности теплообмена при использовании АСР

Магнетито-аминная пленка, образованная с участием моноэтаноламина. Благодаря наличию свободных электронных пар на атомах азота и кислорода моноэтаноламина и свободных орбиталей у ионов железа, образуются прочные хемосорбционные связи, удерживающие амин на оксидной пленке, покрывающей поверхность металла (рис. 1.7). Образованная таким образом пленка не обладает высокой гидрофобностью, но достаточно хорошо защищает металл от проникновения к его поверхности воды и растворенных газов [17].

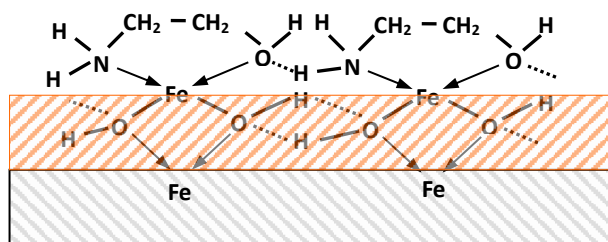


Рис. 1.7. Образование магнетито-аминной защитной пленки с участием моноэтаноламина

Магнетито-аминная пленка, образованная с участием пленкообразующего амина (N-октадеценилпропана-1,3-диамина). Пленкообразующий амин, благодаря наличию у атомов азота свободных электронных пар образует прочные хемосорбционные связи с ионами железа оксидной пленки, покрывающей поверхность металла. При этом длинные углеводородные хвосты пленочного амина ориентируются перпендикулярно поверхности металла и образуют своеобразный «частокол» (рис.1.8). Данный «частокол», образованный гидрофобными углеводородными остатками достаточно плотный и препятствует проникновению к поверхности металла не только воды, но и растворенных газов.

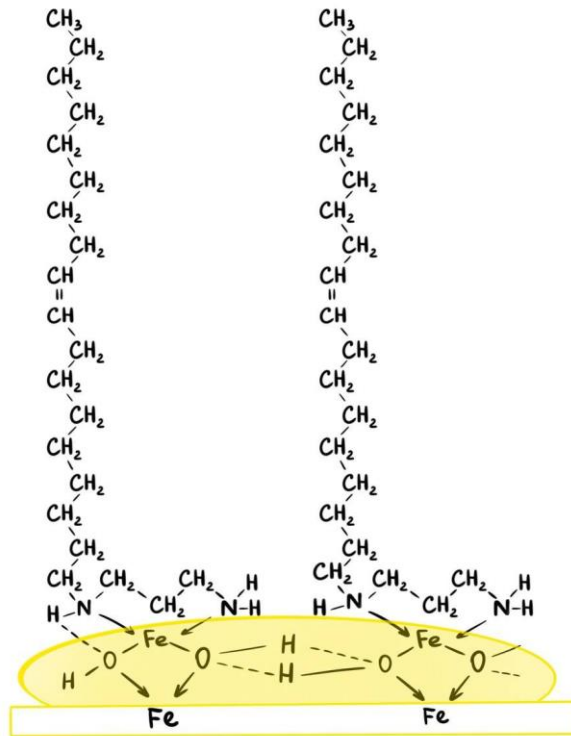


Рис. 1.8. Образование защитной магнетито-аминной пленки с участием N-октадецилпропана-1,3-диамина

Как видно из рисунка (рис.1.9), размеры молекул некоторых растворенных газов на 25-40 порядков больше размера зазоров, образованных пленкообразующими аминами, и при таких условиях проникновение этих газов к поверхности металла невозможно. Пленка, образованная данным пленочным амином, надежно защищает поверхность металла от воды и растворенных газов.

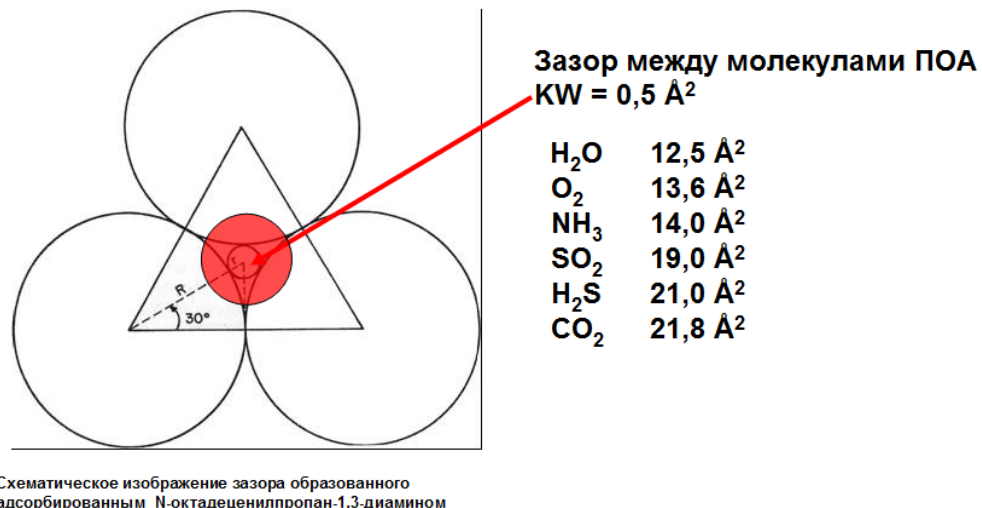


Рис. 1.9. Размер зазора между молекулами ПОА и размеры молекул основных коррозионно-агрессивных газов

Магнетито-аминная пленка, образованная пленкообразующим амином (N-октадецилпропана-1,3-диамином) на поверхности чистого металла (рис. 1.10). Благодаря наличию на атомах азота амина неподеленных пар электронов, амин

способен легко адсорбироваться на поверхности любых металлов, с которыми он контактирует. Так же, как и в предыдущем случае, длинные углеводородные хвостики пленочного амина ориентируются перпендикулярно поверхности металла и образуют частокол, препятствующий проникновению к поверхности металла воды и растворенных газов.

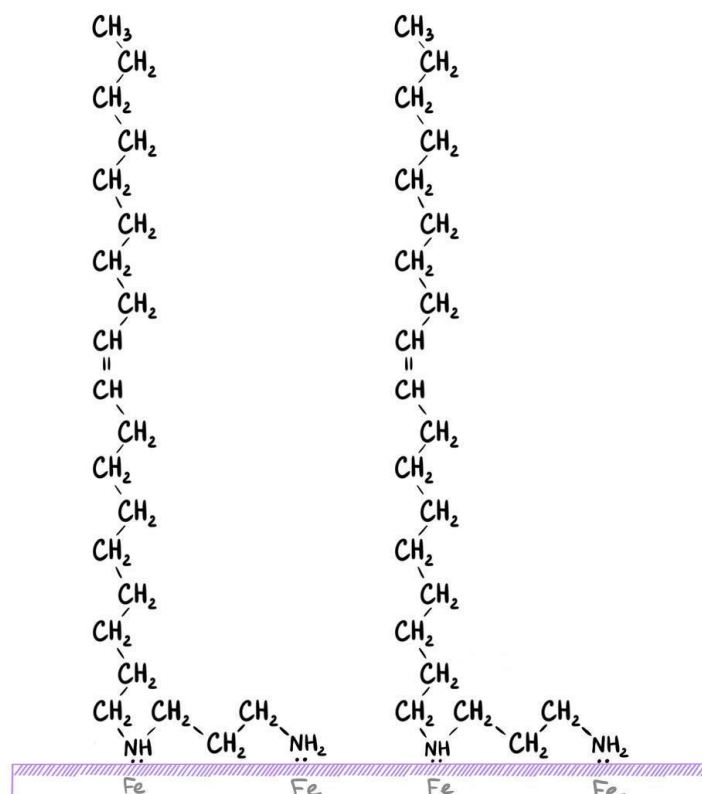


Рис. 1.10. Образование защитной пленки с участием N-октадецилпропана-1,3 диамином на поверхности чистого металла

Процесс пленкообразования был предметом различных исследований, особенно с помощью спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Упрощенный механизм защиты от образования отложений при действии комплексных реагентов на основе пленкообразующих аминов представлен на рис. 1.11.

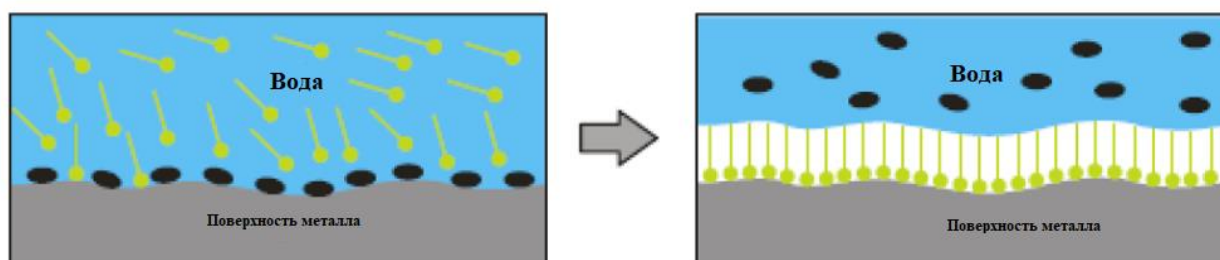


Рис. 1.11. Упрощенный механизм защиты при действии комплексных реагентов

В исследовании, проведенном в Ростокском университете [80] проводилась сравнительная оценка качества защитных пленок, образованных на трубках пилотного парогенератора. Трубки, обработанные реагентом Cetamine V-211, имели намного более однородную защитную пленку, чем трубки, обследованные после традиционной щелочно-фосфатной обработки (рис.1.12). Измеренная микрошероховатость поверхности при обработке ПОА составляла 1,45 мкм, а при щелочно-фосфатной обработке – 2,25 мкм.

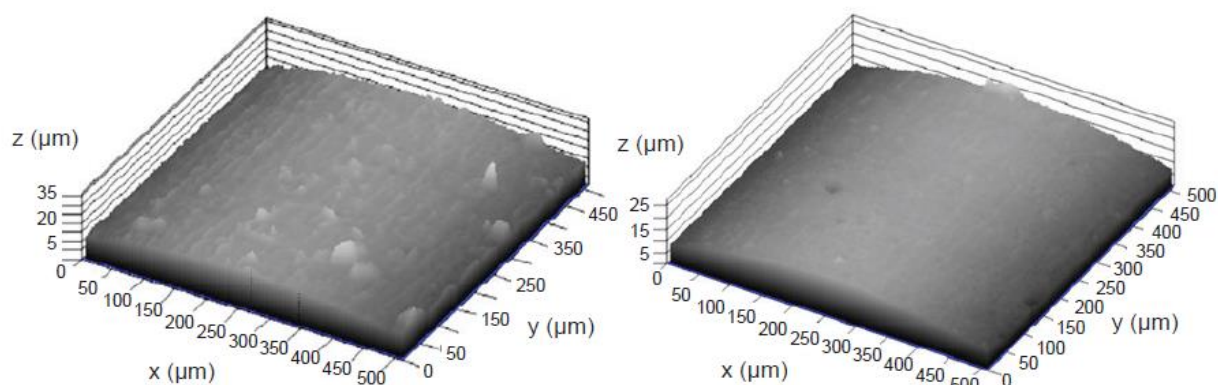


Рис. 1.12. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия трубок пилотного парогенератора, обработанных при щелочно-фосфатном режиме (слева) и при режиме с ПОА [81]

Также целью исследования [80] являлась сравнительная оценка влияния различных реагентных обработок (традиционной и с применением ПОА) на величину теплообмена поверхностей парогенератора. Измеренные коэффициенты теплопередачи были выше при обработке теплоносителя ПОА. На рис. 1.13 отражено их чистое улучшение при обработке ПОА по сравнению с трубками, проанализированными после обработки фосфатом. При проведении сравнительных исследований металла, обработанного ПОА, и поверхностей чистого металла без обработки, относительное улучшение коэффициента теплопередачи составило 90÷150%. В случае, когда образец был предварительно обработан фосфатом, а затем коррекционная обработка была переведена на обработку ПОА (PO4 →V-211), улучшение составило от 50 до 90%.

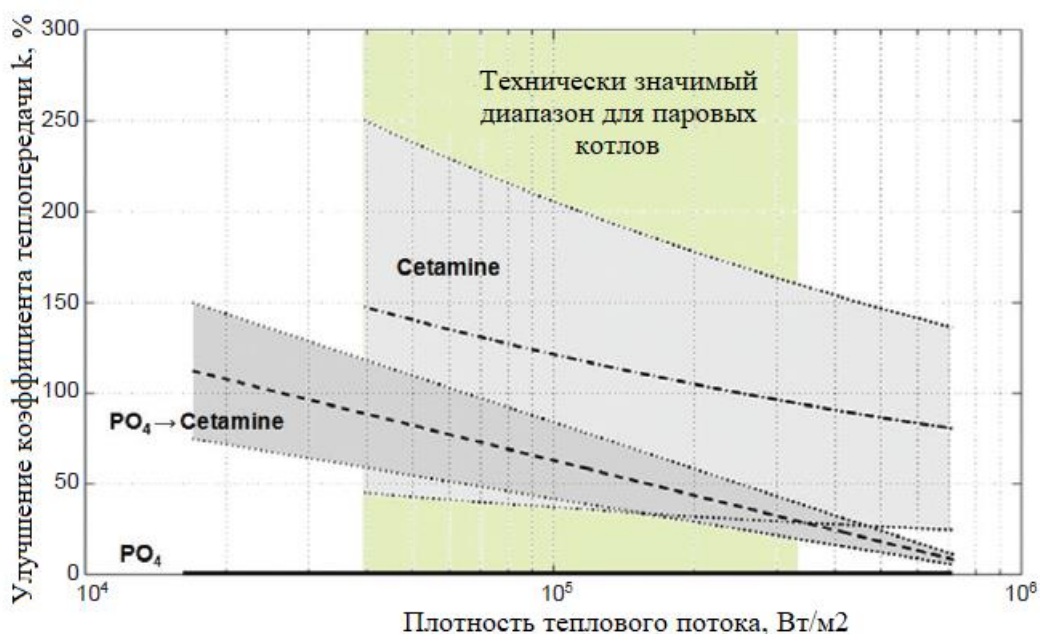


Рис.1.13. Относительное улучшение коэффициента теплопередачи после обработки ПОА в зависимости от плотности теплового потока

Значительным преимуществом является тот факт, что защитная пленка сохраняется на поверхности даже при прекращении дозирования реагента на определенный период. Пленкообразующие амины обладают высокими консервирующими свойствами, что решает комплекс задач по обеспечению консервации без дополнительных технологий.

1.4. Выводы по главе 1

Анализ научно-технической литературы отражает многообразие проблем, вызываемых ведением традиционных ВХР на теплоэнергетическом оборудовании. Применение традиционных реагентов (аммиак, фосфаты, гидразин и его производные) сопровождаются процессами коррозии, коррозии-эрозии гибов испарителей КУ, стояночной коррозии внутренних поверхностей нагрева при несоблюдении условий консервации).

Вышеописанные проблемы традиционных ВХР обосновывают целесообразность применения аминоксодержащих реагентов для ведения ВХР. Проведенный анализ опыта применения существующих импортных АСР показал несовершенство их действия и подчеркнул необходимость разработки отечественных комплексных АСР, адаптируемых под различные условия эксплуатации теплоэнергетического оборудования.

Таким образом, проведенный анализ научно-технической литературы позволил сформировать следующие задачи исследования:

1. Обобщение результатов исследований и промышленных испытаний комплексных реагентов для ведения водно-химического режима на энергетических котлах различного давления и имеющих индивидуальные особенности эксплуатации.
2. Разработка комплексной методики оценки защитных свойств пленкообразующих аминов (ПОА) для лабораторных исследований и промышленных испытаний свойств аминосодержащих реагентов в условиях работы теплоэнергетических установок.
3. Исследование пассивирующих свойств комплексных реагентов и индивидуальных компонентов, а также их термической стойкости.
4. Разработка новых АСР, способных заменить импортные аналоги, проведение опытно-промышленных испытаний ВХР на их основе на ряде паровых энергетических котлов и котлов-утилизаторов электростанций и промышленных предприятий.
5. Обеспечение условий импортозамещения, оценка эффективности и технико-экономического эффекта при ведении водно-химического режима с использованием новых комплексных реагентов на промышленных объектах.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Аминосодержащие реагенты марки «ВТИАМИН», применяемые для коррекционной обработки и ведения водно-химического режима энергетического оборудования различных параметров, являются разработкой компании ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ». Создание первой химической формулы аminosодержащего реагента для обработки котловой и питательной воды – реагента ВТИАМИН КР-33 - было выполнено в сотрудничестве с Российским Фондом «Энергия без границ» и ведущим отраслевым институтом в теплоэнергетике – ОАО «ВТИ». Реагент ВТИАМИН КР-33 был представлен на международном конкурсе научных, научно-технических и инновационных разработок, направленных на развитие топливно-энергетической и добывающей отраслей в 2018 году и стал лауреатом первой премии выданной Министерством энергетики РФ [82]. В настоящее время компанией ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» проводится непрерывная разработка новых реагентов марки ВТИАМИН для решения различных узконаправленных задач и оптимизации ведения ВХР.

Реагенты марки «ВТИАМИН», подобно импортным реагентам (табл. 1.4), содержат в своем составе нейтрализующие амины (НА), пленкообразующие амины (ПОА) и дисперсанты (Д). Подбор конкретного состава и концентраций отдельных компонентов определяется качеством питательной воды и нормами содержания примесей воды и пара для данного типа энергетического оборудования [7,9]. Для контроля состояния теплоносителя по тракту энергоблока т.е. эксплуатационного контроля основными показателями ведения аminosодержащего водно-химического режима (АСР) являются значения рН в различных точках тракта, значения электропроводности и содержания пленкообразующих аминов. В качестве информационного показателя следует рассматривать содержание железа в различных точках тракта.

С учетом этих положений, а также на основе анализа литературных данных [83, 84], проведенных собственных лабораторных испытаний по исследованию стойкости защитных пленок в различных средах [85], промышленных испытаний, а также на основании существующих НТД [7,9,86] были разработаны нормы качества теплоносителя при ведении аминных водно-химических режимов для энергоблоков, работающих с подпиткой обессоленной водой (табл. 2.1). Обязательными контролируемыми

показателями качества ведения ВХР являются величина рН и содержание ПОА. Подробная информация о нормах качества теплоносителя изложена в [ГОСТ Р 81482-2024 «Тепловые электрически станции. Энергетическое оборудование. Водно-химический режим, очистка и консервация на основе аминокислотных реагентов марки ВТИАМИН. Нормы и требования» согласно Приказа №883-ст от 27.06.2024]

Таблица 2.1. Рекомендуемые нормы качества теплоносителя при ведении аминокислотного водно-химического режима

Контролируемый показатель	Размерность	Конденсат	Питательная вода	Котловая вода	Перегретый пар
рН	ед.рН	$\geq 8,9$	8,9÷9,3	8,9÷9,6	$\geq 8,5$
κ_n -электропроводимость Н-катионированной пробы	мкСм/см	$\leq 0,5$	$\leq 0,8$	-	$\leq 1,0$
O ₂ -содержание кислорода	мкг/дм ³	≤ 20	≤ 10	-	-
SiO ₂ - содержание кремнекислоты	мкг/дм ³	≤ 20	≤ 10	-	≤ 20
Fe-общее железо	мкг/дм ³	≤ 20	≤ 10	-	-
Na-натрий	мкг/дм ³	-	≤ 5	-	≤ 10
Содержание нефтепродуктов	мг/дм ³	-	$\leq 0,1$	-	-
Содержание ПОА	мкг/дм ³	$\geq 10,0$	$\geq 10,0$	10÷100	$\geq 10,0$

Примером разработки методики и анализатора химического контроля пленкообразующих аминов (ПОА) непрерывного действия является разработка компании «Weltron» (США) [84]. В основе анализатора лежит фотоколориметрический метод с применением индикатора Бенгальского розового.

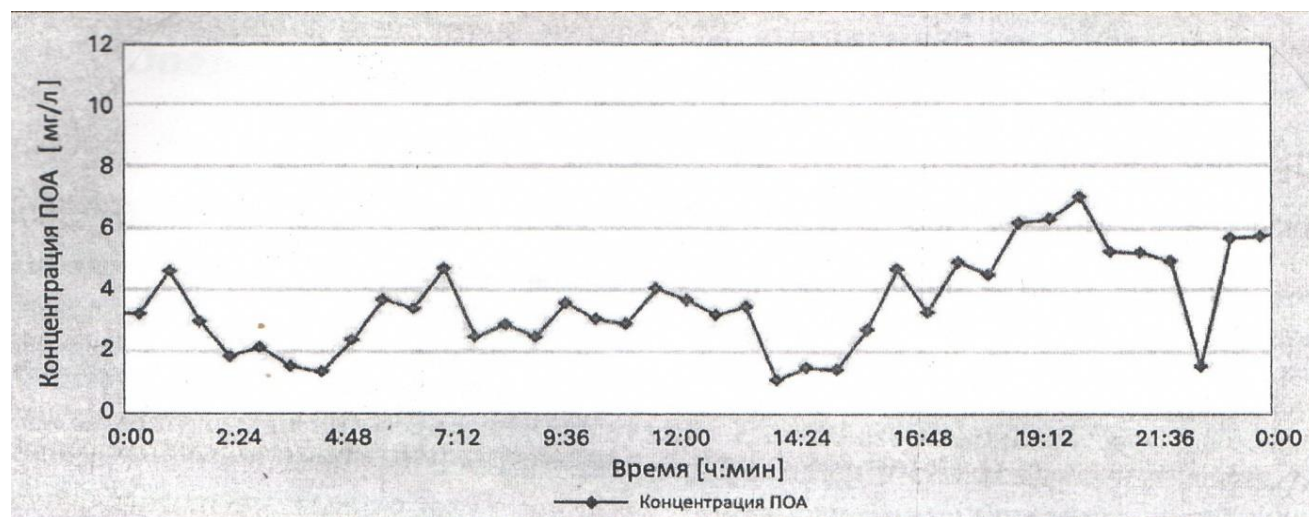


Рис. 2.1. Показания анализатора Weltron 3054 на конденсате ПГУ ТЭС [4].

В результате длительных испытаний и доработок был выпущен анализатор Weltron 3054 с нижней границей чувствительности 1 мг/дм³ ПОА. На рис. 2.1. Представлены показания прибора, установленного на точке отбора пробы конденсата паровой турбины в последние сутки испытаний на ПГУ ТЭС.

Таким образом, основным методом контроля содержания в воде комплексных реагентов, включая реагенты ВТИАМИН, является лабораторный химический анализ на содержание пленкообразующих аминов (ПОА).

2.1. Методика определения пленкообразующих аминов

Наиболее распространенные в настоящее время методики включают в себя определение содержания полиамина [83], присутствующего в рецептуре комплексных реагентов. Именно содержание полиаминов в тракте котлов, наряду со значением pH и определяют характеристики ведения водно-химического режима.

Тестовые методики:

Самым распространенным на сегодняшний день тест-набором для определения содержания полиаминов в воде является POLYAMIN-TESTV15/30, выпускаемый немецкой компанией HEYL. Тест-наборы, как правило, поставляются вместе реагентами (Helamin, Cetamine, Epuramine, Purotech).

Следует отметить, что данная методика определения имеет очень низкую точность. При определении полиаминов по этому методу только инструментальная погрешность составляет ± 100 мкг/ дм³.

Необходимо учесть, что при условии дозирования хеламинов и цетаминов в количестве $5 \div 20$ мг/ дм³ добавочной воды, реальное содержание полиаминов в тракте котла редко превышает 200 мкг/ дм³.

В итоге чувствительность методики и погрешность измерения не дают адекватной оценки реального содержания полиаминов.

Фотометрические методы анализа

Фотометрические методы анализа являются наиболее распространенными в лабораторной практике ТЭС. Они основаны на измерении количества лучистой энергии, поглощенной окрашенными растворами в видимой или ультрафиолетовой части спектра.

Известные на данный момент фотометрические методики определения полиаминов достаточно схожи между собой и заключаются в измерении оптических плотностей окрашенных полиаминных комплексных соединений при соответствующих длинах волн.

Наиболее распространенные в настоящее время фотометрические методики определения полиаминов:

- с индикатором Бенгальским розовым (БР);
- с индикатором Бенгальским красным (БК);
- с индикатором Эозин Н;
- с индикатором Бромфеноловым синим (БФС).

Фотоколориметрические методики дают достоверные значения только при условии построения калибровочного графика по стандартному полиамину.

Проводя сравнительный анализ возможностей, методик определения полиаминов следует отметить следующее:

1. При налаженном водно-химическом режиме наиболее целесообразно определения полиаминов с индикаторами Эозином, Бенгальским розовым или Бенгальским красным. Эти методики способны обнаруживать содержание полиаминов в концентрации менее 100 мкг/дм^3 , наиболее распространенными при штатном дозировании реагента в пароводяной тракт котла. Тем не менее, из-за способности методики обнаруживать концентрацию полиамина в диапазоне от 3 до 400 мкг/дм^3 на кюветах длиной 50 мм она наиболее подходит для обнаружения полиамина при установившемся и налаженном водно-химическом режиме.

2. Для экспресс-анализа содержания полиаминов, при содержании общего железа в анализируемой воде на уровне менее 500 мкг/дм^3 удобнее пользоваться методиками с БР или БК. Эти методики обеспечивают достаточную быстроту определения, легкость приготовления и дозирования исходных реактивов. Срок хранения исходных реактивов достаточно велик, и их не приходится каждый раз готовить заново перед определением.

3. При концентрации полиаминов более 300 мкг/дм^3 вполне можно использовать тест-набор, либо воспользоваться методикой с БФС при условии, что суммарная концентрация помехообразующих веществ таких, как моноэтаноламин, циклогексиламин не превышает 10 мг/дм^3 . Использование тест-набора удобно при отмытках или консервациях оборудования с использованием полиаминсодержащих реагентов, а также для обнаружения полиаминов в оборотных системах охлаждения, где их содержание явно превышает 300 мкг/дм^3 .

Так, методика определения содержания полиаминов с индикаторами Бенгальским розовым (БР) и Бенгальским красным (БК) заключается в измерении оптической

плотности окрашенного соединения, образующегося при взаимодействии полиамина, входящего в состав ряда реагентов, в кислой среде ($\text{pH}=2,3\div 3,3$).

Цвет окраски раствора, с увеличением содержания полиамина изменяется от бледно-фиолетового до фиолетового – для индикатора БР и от оранжевого до пурпурного – для БК. Определение оптической плотности проводят при длине волны $560\div 565$ нм при использовании в качестве индикатора БР и 540 нм при использовании БК.

Схема определения очень проста и заключается в использовании всего лишь двух реактивов: раствора индикатора и подкислителя (уксусной кислоты). Для этого в отобранный объем пробы вводится сначала необходимый объем индикатора, а затем подкислитель. Пробы выдерживаются две минуты и фотометрируются при длине волны, соответствующей данному индикатору.

Эта методика достаточно точная и чувствительная к определению полиамина, причем на более чистом реагенте БР точность и чувствительность выше, чем на БК. Так относительная ошибка определения в диапазоне концентраций $10\div 1000$ мкг/л, как правило, не превышает 15 % для БР и 20% – для БК. Минимально определяемая концентрация полиамина на кюветах длиной 50 мм составляет 5 мкг/л для БР и 10 мкг/л для БК. Повышения чувствительности методики можно добиться при использовании кювет длиной 100 мм.

Помехоустойчивость методики по отношению к моноэтаноламину и циклогексиламину, а также к аммиаку достаточно высокая. Заметное влияние на определение полиаминов эти компоненты начинают оказывать лишь при их общем содержании более 150 мг/л. Как правило, при нормальном ведении водно-химического режима, максимальное суммарное содержание вышеперечисленных помехообразующих компонентов не превышает $15\div 20$ мг/л (рис. 2.2).

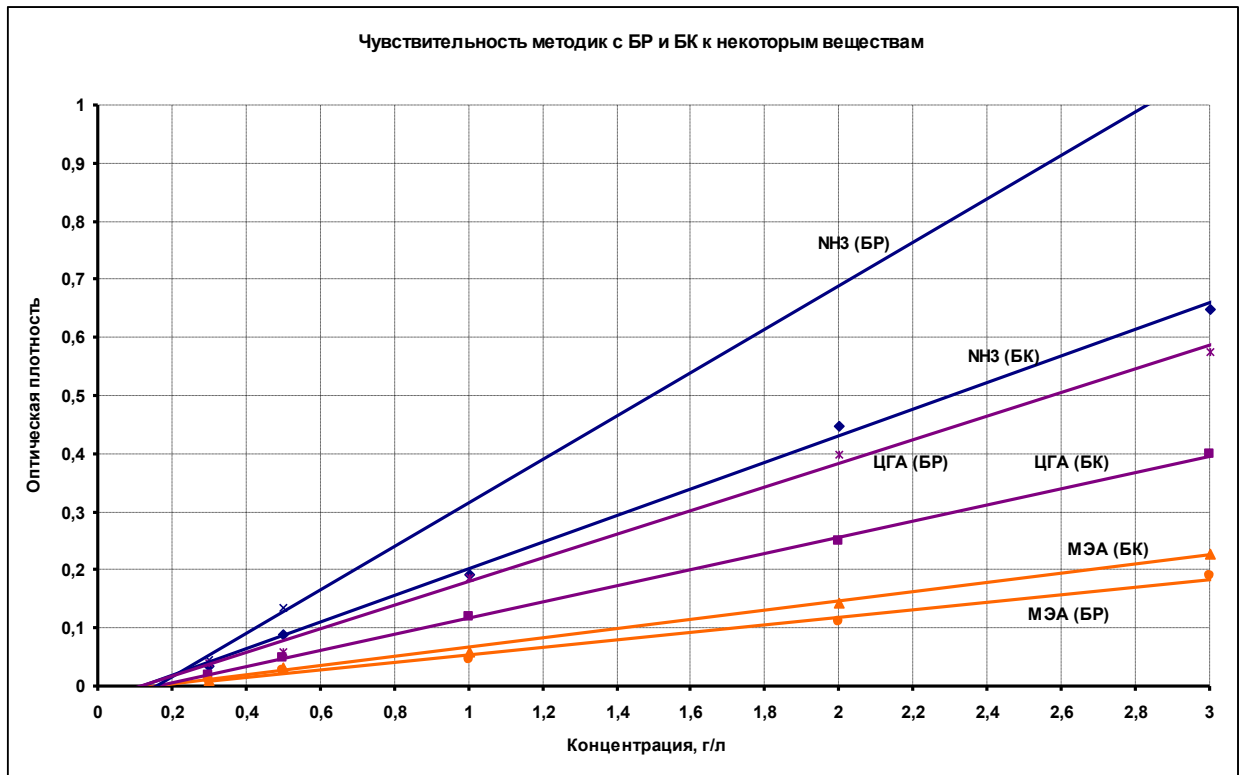


Рис. 2.2. Влияние помехообразующих веществ на методику с БР и БК

По отношению к содержанию общего железа в анализируемой пробе, чувствительность методики начинает слабо проявляться при значениях от 500 мкг/л, давая прирост в значение оптической плотности определяемой пробы.

В настоящее время эта методика применяется на ряде электростанций для определения содержания полиаминов в пароводяном тракте котлов при использовании таких реагентов как Цетамин, Эпурамин, PuroTech, ВТИАМИН.

Методика определения содержания полиаминов с индикатором Бромфеноловым синим.

Этот метод аналогичен вышеперечисленным фотометрическим методам и основывается на измерении оптической плотности окрашенного соединения, образующегося, при взаимодействии полиамина с индикатором бромфеноловым синим (БФС) в кислой среде ($pH=2,0\div 4,0$). Индикатор БФС в кислой среде ($pH = 2,0$) имеет желтую окраску. Продукт взаимодействия его с полиамином имеет синюю окраску. С увеличением содержания полиамина, переход окраски от желтой к синей идет через зеленое окрашивание на средних концентрациях полиамина вследствие наложения желтой и синей окрасок (рис. 2.3). Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при длине волны $\lambda = 630$ нм.

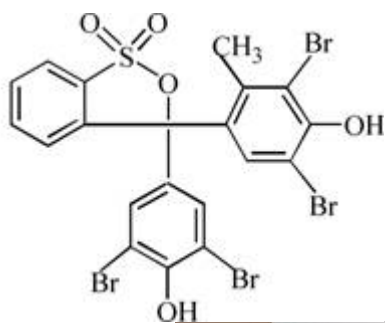


Рис. 2.3. Переход окраски растворов с увеличением содержания ПОА в методике с БФС

Определение осуществляют, добавляя сначала к анализируемой пробе 0,5 мл 12 % уксусной кислоты, затем вводят 1 мл раствора индикатора и 1 мл ацетатного буферного раствора. Пробы выдерживаются пять минут и измеряют оптические плотности полученных растворов.

Относительная ошибка определения в диапазоне концентраций 150÷2000 мкг/л, как правило, от 20 до 50 %. Минимально определяемая концентрация полиамина на кюветах длиной 50 мм составляет около 150 мкг/л.

По отношению к другим наиболее распространенным компонентам комплексных реагентов (моноэтаноламин, циклогексиламин) чувствительность методики по сравнению с чувствительностью к полиаминам относительно высока. Несмотря на достаточно высокую чувствительность к аммиаку, учитывая его максимально возможное содержание в тракте котла на уровне 1 мг/л, влиянием аммиака можно пренебречь. Суммарное содержание моноэтаноламина и циклогексиламина в концентрации от 10 мг/л уже вносит дополнительный вклад в оптическую плотность определяемого полиамина. По отношению к содержанию общего железа в анализируемой пробе, чувствительность методики начинает слабо проявляться при содержании железа от 800 мкг/л, давая слабое снижение значения оптической плотности анализируемой пробы.

2.1.1. Создание усовершенствованной аттестованной методики химического контроля веществ аминной природы

В разработанной с участием автора и аттестованной «Методике измерения массовой концентрации барьерных веществ аминной природы в производственных водах при применении реагентов торговой марки ВТИАМИН» (Приложение 1) в качестве стандарта используется ГСО КПАВ, что значительно повышает ее достоверность по сравнению с ранее разработанными методиками [87] и позволяет применять ее в аккредитованных лабораториях. При ее применении отсутствует необходимость предварительного насыщения стеклянной посуды полиаминами, исключается влияние изменяющихся характеристик стандартного образца полиамина, и отсутствует необходимость перестроения градуировочной кривой при поставке новой партии реагента. Таким образом, значительно повышается достоверность измерения массовой концентрации полиаминов в теплоносителе. В качестве индикатора сохранено использование Бенгальского Розового, имеющего высокую чувствительность (от 4 мкг/дм³) и скорость реакции. Применение уксусной кислоты (являющейся прекурсором), добавляемой в пробу с целью создания требуемой величины рН для образования окрашенного комплекса, исключено, и заменено на использование буферного раствора на основе цитрата натрия.

С целью разработки новых и усовершенствования имеющихся реагентов ВТИАМИН производится непрерывный поиск и тестирование новых исходных материалов (химических веществ различного назначения), входящих в состав комплексных реагентов.

Для замещения зарубежных компонентов в составах реагентов ВТИАМИН производится поиск их аналогов, которые разрабатываются российскими научно-исследовательскими институтами и компаниями-производителями химических веществ. Целевыми веществами для поиска являются органические вещества с заданными характеристиками:

- нейтрализующие амины (регулирующие величину рН в теплоносителе и поглощающие растворенную углекислоту);
- дисперсанты (предназначенные для предотвращения осаждения на теплообменных поверхностях отложений различной природы и выполняющие роль заменителя фосфатирования)

- пленкообразующие амины, а также ингибиторы коррозии с иным механизмом действия.

2.2. Методика проведения лабораторных исследований

Скорость коррозии котельной стали зависит от состава и концентрации примесей водного теплоносителя, рабочих параметров среды (p , t), режима работы теплоэнергетического оборудования.

Комплексный метод предназначен для использования в широком диапазоне параметров теплоэнергетических установок. Поэтому первой задачей метода является подбор наиболее эффективных индивидуальных компонентов, термически стойких в условиях рабочей среды, включая влияние концентрации кислорода и CO_2 . Предполагается осуществить подбор АСР посредством создания базы данных по индивидуальным компонентам, испытанным в условиях контакта водных растворов с металлом образцов при имитации рабочих параметров среды.

Проверка эффективности противокоррозионных свойств исходных отечественных компонентов в условиях имитации агрессивной среды проводилась в лабораторном автоклаве с подбором наиболее эффективных исходных материалов по их пассивирующим свойствам. Методика проведения лабораторных исследований по проверке эффективности исходных веществ (компонентов), направленных на предотвращение коррозии различных марок стали, состоит из следующих этапов:

1. Проведение предварительной подготовки образцов металла (индикаторов коррозии) для исследований.

Наибольший интерес для проведения лабораторных исследований представляют индикаторы коррозии, выполненные из стали марки Ст.20 (конструкционный материал, используемый в пароводяных трактах ТЭС) и Ст.3 (конструкционный материал, используемый в тепловых сетях). Вырезку образца стали подвергают шлифовке и полировке.

2. Приготовление рабочих растворов тестируемых исходных веществ с необходимыми концентрациями

2.1. Приготовление рабочих растворов исследуемых веществ для определения их физико-химических свойств, которые в дальнейшем могут оказать влияние на приготовление общего продукта (состава реагента ВТИАМИН). Контролируемыми физико-химическими показателями в большинстве случаев является величина рН, УЭП, а также растворимость в различных средах.

2.2. Приготовление рабочих растворов исследуемых веществ для проведения автоклавных испытаний в концентрациях, приближенных к используемым в промышленных условиях.

В случае тестирования водорастворимых компонентов рабочие растворы заданных концентраций готовятся с использованием обессоленной воды (УЭП <1,0 мкСм/см).

В случае использования нерастворимых в воде компонентов рабочие растворы готовятся с использованием эмульгаторов.

Для проверки эффективности действия исследуемого вещества в сочетании с дисперсантами, традиционно применяющимися в составах реагентов ВТИАМИН, отдельные рабочие растворы готовятся с их добавлением.

3. Автоклавирование.

Лабораторный автоклав представляет собой герметичный сосуд с открывающейся крышкой, расположенными внутри него контейнерами проб (далее – капсулами) из нержавеющей стали с плотными крышками. Автоклав предназначен для создания во внутреннем объеме заданного давления и температуры.

Схематично конструкция используемого лабораторного автоклава представлена на рис.2.4, а его внешний вид представлен на рис.2.5.

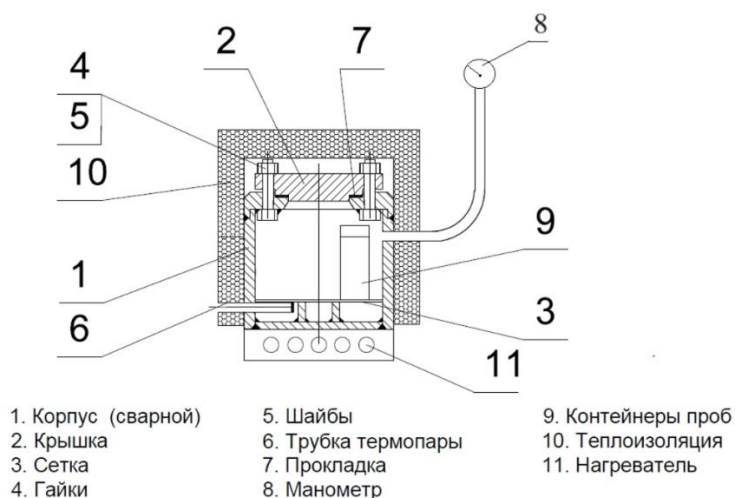


Рис.2.4. Конструкция используемого лабораторного автоклава



Рис. 2.5. Внешний вид лабораторного автоклава

3.1. Предварительная подготовка автоклава к проведению исследований.

Проведение очистки внутренней поверхности автоклава с целью исключения возможных влияний протечек растворов предыдущей серии испытаний. В случае, если растворами предыдущей серии испытаний являлись водорастворимые вещества, осуществляется щелочная или кислотная промывка с последующей отмыжкой обессоленной водой. В случае, если растворами предыдущей серии испытаний являлись ограниченно растворимые в воде вещества, осуществляется промывка соответствующими растворителями с последующей отмыжкой обессоленной водой.

3.2. Автоклавирование приготовленных в п.2 растворов.

- Заполнение капсул рабочими растворами заданных концентраций, помещение внутрь капсулы образца металла (рис. 2.6, 2.7).
- Размещение капсул с образцами в автоклав (рис. 2.8).
- Заполнение автоклава обессоленной водой

- Набор максимальной температуры и давления в автоклаве, поддержание его в течение не менее 3-х часов.
- Остывание автоклава в течение оставшихся суток (до утра следующего дня).
- Извлечение капсул с исследуемыми образцами из автоклава.

Потери водной среды (рабочего раствора) в каждой капсуле при равномерном испарении составляют 5-10% от объема. Рабочий раствор переносится в лабораторный стакан и доводится до первоначального объема обессоленной водой ($УЭП=1 \text{ мкСм/см}$) для дальнейшего анализа.

Образец металла извлекается из капсулы, промывается под струей обессоленной воды и высушивается в естественных условиях (располагаясь под наклоном) для дальнейшего анализа.



Рис. 2.6. Заполнение капсул рабочими растворами и размещение образца металла
Рис. 2.7. Внешний вид запаянных капсул перед установкой в автоклав



Рис. 2.8. Установка капсул в автоклав

4. Анализ внешнего вида водной среды и состояния образцов металла (индикаторов коррозии).

4.1. Анализ внешнего вида водной среды по показателям цветности и мутности, наличию осадка (при извлечении из автоклава).

4.2. Анализ состояния образца металла (индикаторов коррозии), включающий:

- оценка внешнего вида образца металла (индикатора коррозии) при извлечении из автоклава. Промывка образца и высушивание его в естественных условиях
- проверка коррозионной стойкости защитной пленки на образце согласно [88].
- проведение зачистки образца металла и осмотр под микроскопом (увеличение не менее 60-крат.) с целью проверки наличия коррозионных язв и развития процессов коррозии.

4.3. Оценка эффективности действия исследуемого вещества, направленного на предотвращение коррозии металла на основании результатов, полученных в п.п. 4.1, 4.2.

2.3. Методика проведения опытно-промышленных испытаний.

При проведении опытно-промышленных испытаний (далее – ОПИ) на оборудовании РФ с использованием импортных АСР ввиду отсутствия точных данных об

их составе возможно было лишь осуществить подбор оптимальных концентраций по тракту, при этом оценка эффективности применения импортных АСР для ведения ВХР заключалась лишь в оценке (соответствии/несоответствии) показателей ВХР нормативным значениям.

Основное отличие отечественных АСР от импортных состоит в том, что они предназначены для ведения ВХР как на новых блоках ПГУ, так и на оборудования постсоветского периода с длительным периодом (>10 000 ч) и изменяющимися условиями эксплуатации.

ОПИ водно-химического режима с применением аминоксодержащих реагентов ВТИАМИН проводятся с целью подтверждения его эффективности по сравнению с традиционно-применяемыми на объектах ВХР либо по сравнению с ВХР с применением зарубежных аминоксодержащих реагентов.

Основными целями проведения ОПИ ВХР с применением АСР ВТИАМИН являются обеспечение защиты основного оборудования от коррозии во время эксплуатации и простоя в ремонте и резерве, а также снижения скорости образования отложений на поверхностях нагрева при соблюдении норм ПТЭ. Указанный эффект достигается за счет создания на поверхностях нагрева по всему конденсатно-питательному тракту защитной барьерной пленки.

На основании полученных результатов ОПИ эксплуатирующая организация принимает решение о переводе работы основного теплоэнергетического оборудования на ВХР с применением аминоксодержащих реагентов ВТИАМИН (в случае достижения положительных результатов) либо о сохранении имеющегося водного режима (при случае их недостижения).

Реализация опытно-промышленных испытаний ВХР с применением аминоксодержащих реагентов ВТИАМИН на объектах включает в себя следующие этапы:

1. Предварительный этап: обследование и оценка состояния текущего ВХР. Сбор исходных данных на объекте:

- анализ технической и эксплуатационной документации о составе оборудования, типе тепловой схемы, состоянии водно-химического режима.

- осмотр оборудования, ознакомление с условиями эксплуатации, перспективными графиками нагрузок и ремонтов основного оборудования;

- анализ имеющихся данных о повреждаемости оборудования (актов осмотров, результаты качественного и количественного анализа отложений), проведенных химических промывках и их результатах.

- анализ имеющихся данных об удельной загрязненности внутренних поверхностей. На основании полученных данных принимается решение о целесообразности проведения эксплуатационной очистки внутренних поверхностей нагрева. При количестве отложений более 300 г/м^2 , как правило, предусматривается проведение предварительной одностадийной кислотной очистки с последующей обработкой аминосодержащим реагентом. Вырезки образцов труб для определения количества и химического состава отложений выполняются из экранных поверхностей нагрева котла и водяного экономайзера.

- анализ имеющихся данных о методах и условиях проведения консервации оборудования.

- проверка условий представительности отбора проб теплоносителя (питательной, котловой вод, пара, конденсата) в пробоотборных точках. Снятие характеристик (показателей) существующего водно-химического режима оборудования по потокам: питательная вода, котловая вода, пар, конденсат с помощью существующих методик химического контроля.

- ознакомление с состоянием имеющихся узлов дозирования коррекционных реагентов (объемом расходных баков, характеристиками насосов-дозаторов) для оценки возможных точек дозирования аминосодержащего реагента в тракт.

2. Подбор оптимального режима дозирования с применением аминосодержащих реагентов, наиболее подходящих для решения установленных проблем ведения водно-химического режима, с учетом особенностей тепловой схемы и условий эксплуатации оборудования. Разработка и согласование программы проведения опытно-промышленных испытаний. Программа проведения опытно-промышленных испытаний включает в себя:

- прогноз результатов ОПИ
- организационные мероприятия
- техника безопасности при проведении работ
- организация работ (определения ответственных лиц за каждый этап проведения работ)

- порядок проведения ОПИ
- оценку и оформление результатов ОПИ.

В составе программы также разрабатывается Временная режимная карта водно-химического режима оборудования с указанием наименования контролируемых параметров, их нормативных и рабочих значений (а также наименование регламентирующего документа), график и периодичность химического контроля. Как правило, при проведении ОПИ сохраняется имеющийся перечень анализов с более учащенным контролем за показателями рН, УЭП и растворенного железа. Дополнительно вводится контроль за содержанием пленкообразующих аминов согласно [89], периодичность устанавливается на основании утвержденной временной режимной карты и графика химического контроля на период ОПИ.

3. Проведение опытно-промышленных испытаний аминосодержащего водно-химического режима включает в себя следующее:

- поставка необходимого количества товарного аминосодержащего реагента, приготовление рабочего раствора в существующих реагентных узлах и подбор его необходимых расчетных дозировок для формирования на поверхностях нагрева барьерной защитной пленки в минимально возможные сроки.

- дозирование аминосодержащего реагента производится, как правило, на всас питательных или конденсатных насосов, а также при необходимости в барабан котла (традиционно используемые точки дозирования коррекционных реагентов) непрерывно, пропорционально расходу подпиточной (или питательной) воды.

- проведение химического контроля водно-химического режима в соответствии с утвержденным графиком на выявление возможных отклонений показателей от нормативных.

- производится обучение персонала методам контроля за содержанием реагента в производственных водах, а также порядку приготовления рабочего раствора реагента.

- в процессе дозирования АСР определяются оптимальные концентрации реагентов в тракте, режим работы насосов-дозаторов, концентрация рабочих растворов АСР.

- величина непрерывной продувки регулируется по показателям: солесодержание/электропроводность прямой пробы котловой воды чистого и солевых отсеков, содержание железа, рН.

4. Оценка результатов проведения опытно-промышленных испытаний.

Оценка результатов проведения опытно-промышленных испытаний производится на основании:

- анализа полученных данных химико-аналитического контроля. Показатели качества питательной и котловой воды, пара и конденсата при ОПИ нового ВХР должны соответствовать нормам [42] и утвержденным режимным картам по содержанию железа, меди, величине рН, УЭП, содержанию соединений кремниевой кислоты, натрия.

Косвенными показателями успешности проведения ОПИ по данному критерию являются стабилизация или снижение растворенного железа в питательной и котловой воде согласно [90], в особенности в пусковых режимах; наличие избытка барьерных аминов в соответствии с [89] в питательной, котловой воде, парах и конденсате.

- проведения визуальных осмотров внутренних поверхностей барабанов. Показателем успешности проведения опытно-промышленных испытаний является отсутствие в барабане шлама, следов коррозии, наличие устойчивости защитной барьерной пленки в соответствии с «капельным» методом согласно [88], наличие удельной сорбции полиаминов не менее 0,3 мкг/см² [91].

- анализа качественного и количественного состава отложений на вырезках (при наличии технической возможности) согласно [92] и сравнение полученных результатов с имеющимися данными о составе отложений до проведения ОПИ.

2.4. Методика исследования коррозионных процессов и анализ результатов

В связи с тем, что исследование коррозионных процессов в реальных промышленных условиях является наиболее достоверным методом оценки ведения водно-химических режимов, основными и наиболее доступными в отечественной энергетике средствами контроля за процессами коррозии являются:

1. Оценка внешнего состояния, гидрофобности поверхности образцов и качества защитной пленки согласно [88].

На данном этапе исследуемые внутренние поверхности вырезок образцов (экранных труб) подвергаются оценке внешнего состояния на предмет наличия отложений, следов коррозионных язв, раковин, трещин.

Оценка гидрофобности определяется путем нанесения капли жидкости на внутреннюю поверхность образца. При величине краевого угла смачивания нанесенной

капли жидкости выше 90°C, поверхность считается гидрофобной. Свойство гидрофобности является проявлением защитных свойств металла, как правило, в низкотемпературной части тракта ТЭС (30÷200 °С)

Защитный эффект при использовании барьерных аминосодержащих реагентов для ведения ВХР обеспечивается за счет создания на внутренних поверхностях оборудования молекулярной адсорбционной пленки. В связи с этим, согласно [91] величина удельной сорбции полиамина (аминосодержащего реагента) должна составлять не менее 0,3 мкг/см², что является достаточным уровнем антикоррозионной защиты оборудования для вывода его в средний или капитальный ремонт либо в длительный резерв (более 6 месяцев).

2. Оценка качества защитной пленки капельным методом по [88].

Метод применяется с целью оперативного определения с промышленных условиях наличия или отсутствия защитной пленки на внутренних поверхностях образцов металла.

Сущность метода заключается в нанесении на поверхность оборудования или исследуемого образца капли реагента, в составе которого присутствуют коррозионно-активные анионы (хлориды и сульфаты) и катодный индикатор – ионы двухвалентной меди. При разрушении барьерного защитного слоя под воздействием агрессивных ионов происходит усиление коррозионных процессов, изменяющих окраску индикатора от сине-голубого до красноватого, желтого и желто-зеленого цвета. Определение промежутка времени, через которое происходит изменение цвета капли, т.е. проникновение ее агрессивной составляющей к металлу или его окислам характеризует степень стойкости защитного слоя, которая оценивается по условной шкале.

С началом коррозионного процесса изменяется цвет капли (рис. 2.9, 2.10). Время с момента нанесения капли до полного изменения ее цвета до красного, желтого или желто-зеленого характеризует коррозионную устойчивость защитных пленок.

Шкала устойчивости:

5 мин – высшая;

2 – 5 мин – нормальная;

1 – 2 мин – пониженная;

менее 1 мин – низшая.

Пример проведения теста:

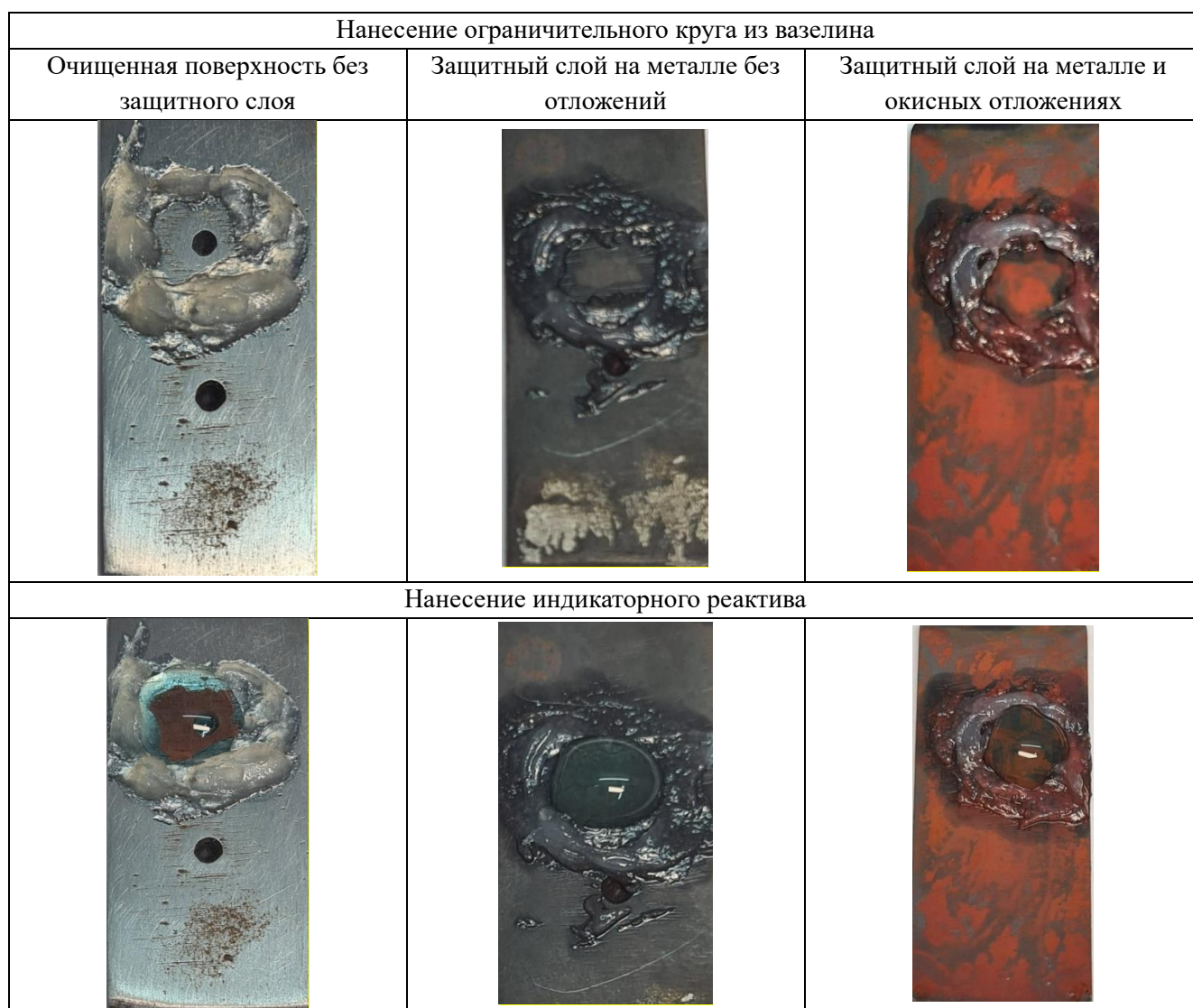


Рис. 2.9. Оценка качества защитной пленки на поверхности образца капельным методом по [88]

Процесс замещения индикатора продуктами коррозии сопровождающееся изменением цвета капли:

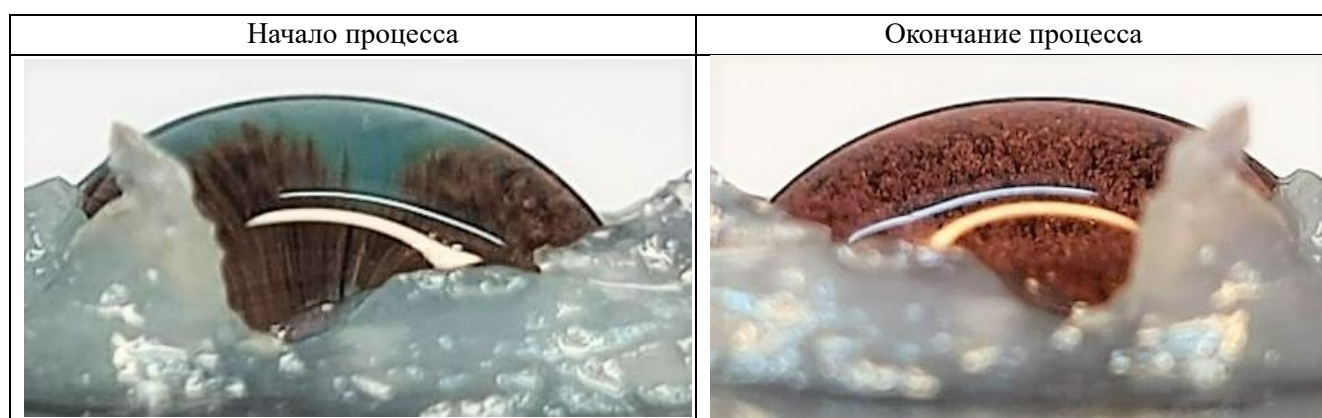


Рис. 2.10. Процесс изменения цвета капли при определении коррозионной устойчивости защитной пленки по [88].

3. Проведение испытаний контрольных вырезов экранных труб в условиях агрессивной коррозионной среды, имитирующей атмосферную коррозию по [93,94].

Испытания, имитирующие условия атмосферной коррозии, проводятся с целью создания условий, создающихся при простоях или ремонтах теплоэнергетического оборудования. Метод исследования предусматривает выдержку образцов в эксикаторе в течение 10-30 суток при воздействии на них коррозионной среды, создаваемой раствором 3% хлористого натрия. Испытания проводятся круглосуточно с циклическим изменением условий эксперимента (повышение температуры и, соответственно, влажности), понижение температуры и приведение ее к нормальным климатическим условиям. По результатам, выдержанные в эксикаторе образцы оцениваются на степень коррозионных повреждений на единицу площади.

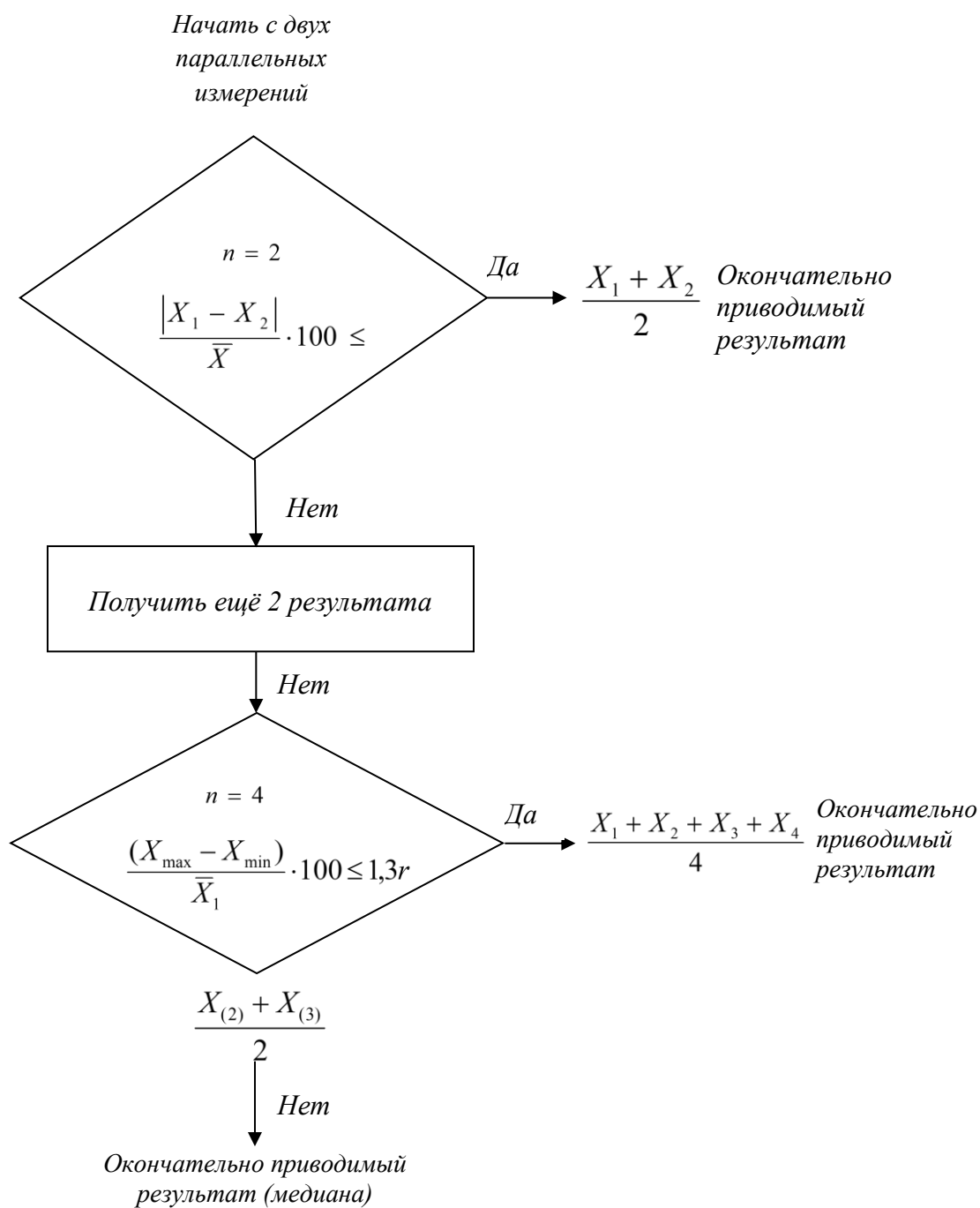
2.5. Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений методики п.2.1.1. выполняется в соответствии с блок-схемой (рис. 2.11).

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений, если относительное расхождение между ними не превышает значения предела повторяемости r :

$$\left| \frac{X_1 - X_2}{\bar{X}} \right| * 100 \leq r, \quad (2.1)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³); \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений, мкг/дм³ (мг/дм³); r – значение предела повторяемости для $n = 2$ (табл. 2.2).



где n – число параллельных измерений;
 r – предел повторяемости для $n = 2$;
 $X_{(2)}$ – второй наименьший результат из $n = 4$;
 $X_{(3)}$ – третий наименьший результат из $n = 4$;

$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных измерений;

$\bar{X}_1 = \frac{X_{\max} + X_{\min}}{2}$.

Рис. 2.11. Блок-схема алгоритма обработки результатов измерений

Если условие (2.1) не выполнено, то получают ещё два результата измерений. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение четырёх результатов измерений, если расхождения между максимальным и минимальным результатами параллельных измерений не превышает:

$$\left| \frac{X_{\max} - X_{\min}}{\bar{X}_1} \right| * 100 \leq r * 1,3, \quad (2.2)$$

где X_{\max} , X_{\min} – максимальное и минимальное значения результатов параллельных измерений, мкг/дм³ (мг/дм³); r – значение предела повторяемости для $n = 2$ (табл. 2.2).

\bar{X} – среднее арифметическое значение, рассчитанное по формуле:

$$\bar{X}_1 = \frac{X_{\max} + X_{\min}}{2}, \quad (2.3)$$

Если условие (2.2) не выполнено, то за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение между вторым и третьим наименьшими результатами измерений из четырёх параллельных измерений.

2.6. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляются записью в рабочем журнале (форма журнала устанавливается в соответствии с требованиями, действующими в организации):

$$X = \bar{X} \pm \Delta, P = 0,95 \quad (2.4)$$

где X – результат измерения массовой концентрации определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³); \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мкг/дм³ (мг/дм³); $\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерения определяемого компонента при доверительной вероятности $P = 0,95$, мкг/дм³ (мг/дм³), которые вычисляют по формуле:

$$\Delta = 0,01 * \delta * \bar{X} \quad (2.5)$$

где $\pm \delta$ – границы относительной погрешности измерения определяемого компонента при доверительной вероятности $P = 0,95$ по таблице 2.3, %.

Округление результатов измерений проводят с учетом разряда погрешности.

2.7. Контроль точности результатов измерений

2.7.1. Контроль внутрилабораторной прецизионности

Контроль внутрилабораторной прецизионности выполняют повторным измерением массовой концентрации определяемого компонента в проанализированных

ранее пробах в условиях внутрилабораторной прецизионности (анализ проводится в разное время или разными исполнителями в одной лаборатории).

Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят по мере необходимости или по графику внутрилабораторного контроля.

Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если расхождение между результатами первичного и повторного измерений не превышает предела внутрилабораторной прецизионности:

$$\frac{X_{\max} - X_{\min}}{X_2} * 100 \leq R_{\text{л}} \quad (2.6)$$

X_{\max} , X_{\min} – максимальный и минимальный результат первичного и повторного измерений, мкг/дм³ (мг/дм³); $(X_{\max} - X_{\min})$ – фактическое расхождение между результатами измерений, мкг/дм³ (мг/дм³); $R_{\text{л}}$ – предел внутрилабораторной прецизионности, определяемый по формуле:

$$R_{\text{л}} = R / 1,2, \quad (2.7)$$

где R – предел воспроизводимости (для двух результатов анализа).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Показатель	Диапазон измерений	Предел повторяемости(для двух результатов параллельных измерений)г, %	Предел воспроизводимости(для двух результатов анализа) R , %
Массовая концентрация КПАВ, мг/дм ³	от 0,004 до 0,09 вкл.	18	21
	от 0,10 до 0,99 вкл.	6	9
	от 1,00 до 2,00 вкл.	3	4

При превышении предела внутрилабораторной прецизионности эксперимент повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

2.7.2. Контроль точности методики измерений

Контроль точности методики измерений выполняют с использованием приготовленных образцов для оценивания (ОО) с известной массовой концентрацией определяемого компонента. ОО приготавливают с использованием стандартного образца.

Погрешность приготовления ОО не должна превышать 3,0 %. Контроль точности проводят по мере необходимости или по графику внутрилабораторного контроля.

Контроль точности результатов измерений считают удовлетворительным, если расхождение между известным и найденным значениями массовой концентрации не превышает норматива контроля точности:

$$\frac{X_z - X_n}{X_z} * 100 \leq K_T, \quad (8)$$

где X_z – заданное значение массовой концентрации определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³); X_n – найденное значение массовой концентрации определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³); K_T – норматив контроля точности методики анализа, %, $K_T = \delta$ (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Диапазон измерений массовой концентрации КПАВ, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы, в которых находится относительная не исключенная систематическая погрешность методики), $\pm \delta_s$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$, %
Массовая концентрация КПАВ				
от 0,004 до 0,09 мг/дм ³ вкл.	11	20	40	от 0,004 до 0,09 мг/дм ³ вкл.
От 0,10 до 0,99 мг/дм ³ вкл.	3	6	13	от 0,10 до 0,99 мг/дм ³ вкл.
От 1,00 до 2,00 мг/дм ³ вкл.	1	3	10	от 1,00 до 2,00 мг/дм ³ вкл.

При превышении норматива контроля точности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива контроля точности, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

2.8. Выводы по главе 2

Таким образом, основная задача лабораторных исследований решается путем разработки методики оценки термической стойкости и защитных свойств ряда исходных веществ, предлагаемых к применению в составе комплексных аминокислотсодержащих реагентов в условиях высоких параметров рабочей среды (до 560⁰С), характерных для

паровых энергетических котлов. При этом анализу подвергаются как образцы-свидетели, так и рабочие растворы до и после выдержки в автоклаве. Схема проведения исследования приведена на рис. 2.12.



Рис 2.12.Схема организации лабораторных исследований состояния поверхностей образцов-свидетелей и термической стойкости аминоксодержащих реагентов

Основная задача опытно-промышленных испытаний аминоксодержащего водно-химического режима решается путем реализации методики ОПИ, схема которой представлена на рис.2.13, на конкретном энергетическом объекте: паровом котле, котле-утилизаторе и др.

Этапу, собственно, ОПИ предшествует предварительная оценка состояния рабочего ВХР с определением интенсивности коррозионных процессов, соответствия качества рабочей среды (питательная и котловая вода, пар) нормативным показателям, соответствия эксплуатации оборудования режимной карте. На основании этого этапа осуществляется подбор отдельных компонентов в состав комплексного реагента и разрабатывается временная режимная карта на период ОПИ.

Период ОПИ может продолжаться от 2-3 месяцев до года с разработкой постоянной режимной карты эксплуатации энергетического объекта. Обработка и оценка результатов

ОПИ производится в формате технического документа (отчета) и передается эксплуатационному персоналу.

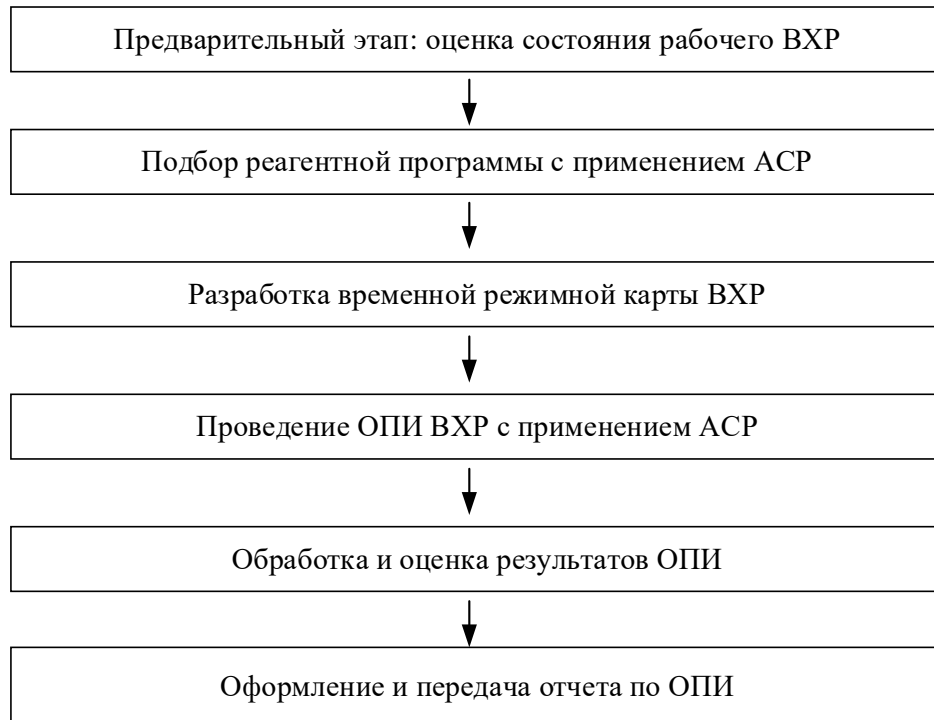


Рис. 2.13 Схема организации опытно-промышленных испытаний (ОПИ) на энергетическом объекте

ГЛАВА 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ

Комплексные импортные реагенты типа Хеламина, Цетамина и др. содержат, как отмечалось выше, нейтрализующие, пленкообразующие амины и дисперсанты. Состав и концентрации отдельных компонентов производителями этих реагентов не предъявляются заказчику. В условиях импортозамещения необходимо изучить свойства и подобрать отдельные компоненты названных классов органических веществ для составления и производства отечественных комплексных реагентов, не уступающих импортным аналогам. Исследования должны быть выполнены на металлах, используемых в производстве отечественных котлов, и при параметрах, характерных для условий их эксплуатации.

3.1. Проведение лабораторных испытаний по оценке эффективности действия исходных материалов для применения в составах реагентов ВТИАМИН

Данная работа проводится с целью оценки применимости исследуемых исходных материалов как компонентов в составах реагентов ВТИАМИН – отечественных комплексных реагентов.

В рамках поставленной цели были определены следующие задачи работы:

1. оценка противокоррозионного действия исследуемых исходных материалов по отношению к сталям марки Ст20 и Ст3.
2. определение совместимости исследуемых исходных материалов с использованием дисперсантов, применяющихся в составах реагентов ВТИАМИН, равно как и в импортных реагентах.

Методика проведения эксперимента изложена выше (см. Главу 2).

3.1.1. Лабораторные испытания реагента АВ-2.01

Наименование образца реагента: АВ-2.01 – пленкообразующий аминоксодержащий реагент – заменитель импортного реагента. Физико-химические свойства исследуемого компонента при различных исследуемых концентрациях (т.к. органические

высокомолекулярные вещества могут изменять свойства при концентрировании или разбавлении) представлены в табл.3.1.

Таблица 3.1. **Физико-химические характеристики АВ-2.01**

Внешний вид	Жидкость коричневого цвета средней густоты и интенсивности оттенка. Есть резкий запах			
Концентрация исследуемых растворов, %	10	5	1	0,1
Растворимость:				
- в воде	нет	нет	нет	нет
- в спирте	да	да	да	да
- в уксусной кислоте	да	да	да	да
- в хлороформе	да	да	да	да
Реакция с индикатором (Бенгальский розовый)	положительная (есть окрашивание)			

Приготовление рабочих растворов для проведения испытаний в автоклаве.

С учетом малого времени воздействия (по сравнению с условиями эксплуатации (работы) оборудования), а также в связи со статическими условиями проведения эксперимента для исследования взята повышенная концентрация реагента – 10 г/дм³.

Для приготовления рабочего раствора с учетом отрицательной растворимости компонента в воде, использован широко распространенный эмульгатор Ethomeen T/25.

Для сравнительной оценки эффективности действия исследуемых компонентов в сочетании с дисперсантом и без него, в рабочие растворы добавляли дисперсант в концентрации, которая используется в составах реагентов ВТИАМИН (т.е. в его рабочей концентрации).

Таким образом, в соответствии с поставленными задачами, были приготовлены следующие рабочие растворы, представленные в табл. 3.2:

Таблица 3.2. **Рабочие растворы для проведения испытаний**

Номер патрона в автоклаве	Образец
1	Ст.20 + АВ-2.01 + дисперсант
2	Ст.20 + АВ-2.01 (без дисперсанта)
3	Ст.3 + АВ-2.01 + дисперсант
4	Ст.3 + АВ-2.01 (без дисперсанта)

Автоклавирование

Приготовленные растворы подвергли испытаниям в автоклаве при следующих условиях:

Время набора температуры до 450°С, ч	- 2
Время поддержания температуры 450°С, ч	- 3
Время остывания	- до утра следующего дня
Максимальное давление, атм	- 155

Время нахождения в стадии обработки при - 15
температуре выше 100°C, ч

После автоклавирования с исследуемыми образцами проводились следующие действия:

- извлечение патронов (капсул) с рабочими растворами и образцами металла (индикаторами коррозии);
- визуальный осмотр внешнего вида образцов металла и рабочего раствора;
- промывка образца металла (индикатора коррозии), высушивание его в естественных условиях;
- проведение оценки коррозионной стойкости защитной пленки на образце металла;
- проведение зачистки верхнего слоя для наблюдения протекающих процессов на металле при увеличении;
- осмотр образца металла под микроскопом целью проверки наличия язв и протекающих процессов коррозии.

Анализ внешнего вида водной среды и состояния образцов металла после автоклавирования

Внешний вид металлических пластинок и водной среды, в которой они обрабатывались в автоклаве представлены на рис. 3.1:

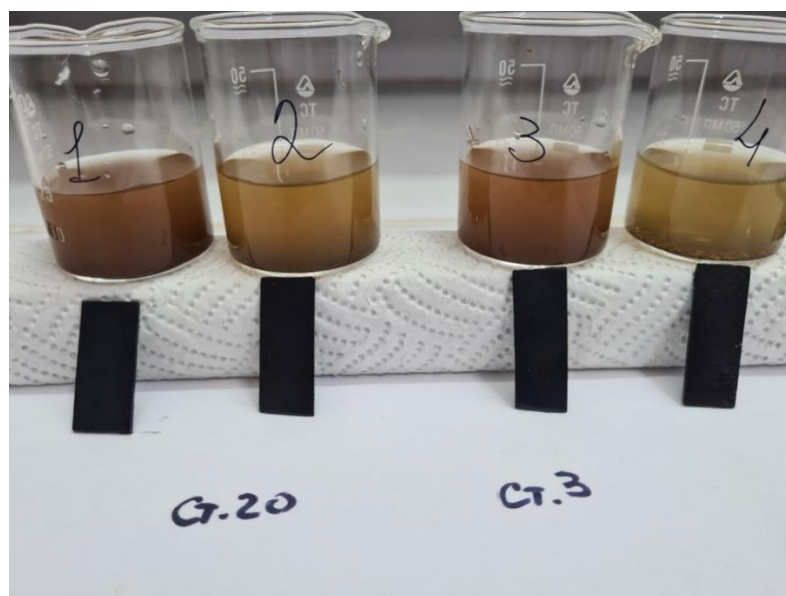


Рис. 3.1. Внешний вид металлических пластинок и водной среды после автоклавирования (АВ-2.01)

Водная среда, в которой находились образцы №№1,3 (с добавлением дисперсанта), обладают интенсивной темно-коричневой окраской, характерной для преобладания красно-бурых железооксидных соединений, а также большим количеством осадка.

Водная среда с образцами №№2,4 (без добавления дисперсанта) обладают светло-коричневой окраской.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в рабочих растворах с образцами №1,3 (с добавлением дисперсанта) процесс коррозии протекал значительно более интенсивно, чем в рабочих растворах №2,4 (без добавления дисперсанта). Следовательно, сделано предположение о том, что вещество АВ-2.01 более эффективно работает без добавления дисперсанта. Данное предположение подтверждалось в последующих этапах испытаний.

Анализ состояния образцов металла (индикаторов коррозии)

Поверхность высушенных образцов металла, извлеченных из автоклава, покрыта равномерным оксидным слоем черного цвета (рис. 3.2):



Рис. 3.2. Внешний вид металлической пластинки (индикатора коррозии) после извлечения из автоклава

Оценка коррозионной стойкости защитной пленки (образец без применения дисперсанта)

После оценки внешнего вида образцов при извлечении из автоклава, они были промыты и высушены в естественных условиях. Далее на исследуемых образцах №2,4 (без добавления дисперсанта) проведена оценка коррозионной стойкости согласно [88]. Проверка по данному методу показала высшую степень коррозионной стойкости – более 5 мин. (рис 3.3а, 3.3б).

Визуально определяемые признаки начала развития коррозионного процесса проявились на 6-ой минуте с одной стороны образца и на 17-й минуте с другой стороны (образец Ст.20). Вероятно, на адсорбцию реагента на поверхности повлиял наклон

нахождения в капсуле во время автоклавирования и статические условия, в которых находились индикаторы.

В отличие от традиционного изменения цвета капли реактива, содержащего коррозионно-активные анионы (от синего до красного) согласно методике [88], цвет капли в данном случае изменялся от синего до желтого (рис. 3.3а, 3.3б, 3.4).



Рис. 3.3а. Оценка коррозионной стойкости защитной пленки (образец Ст20), 4 мин.



Рис. 3.3б. Оценка коррозионной стойкости защитной пленки (образец Ст20), 5 мин.

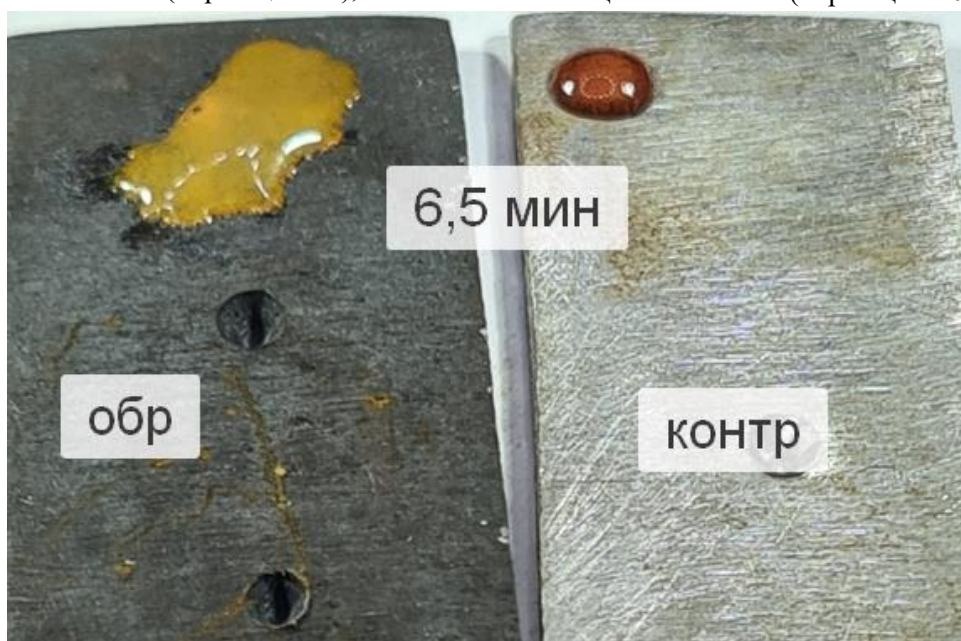


Рис. 3.4. Оценка коррозионной стойкости защитной пленки (образец Ст20), 6,5 мин (слева – образец Ст20, справа – контрольный образец, без реагентной обработки).

Подобное изменение окраски капли свидетельствует о развитии коррозионного процесса с 6-ой минуты (что подтверждает высшую степень коррозионной устойчивости защитной пленки по данному методу), а также о том, что конечные продукты воздействия

на металл капли реактива, содержащего коррозионно-агрессивные примеси, отличаются от традиционных.

Для подробного рассмотрения действия капли реактива, изменившего свою окраску на желтую, образец индикатора коррозии был зачищен, промыт спиртом и рассмотрен под увеличением. Внешний вид образца Ст20 после проведения оценки коррозионной стойкости защитной пленки, зачистки и промывки спиртом представлен на рис.3.5а, 3.5б:



Рис. 3.5а. Внешний вид образца Ст20 после проведения оценки коррозионной стойкости защитной пленки, зачистки и промывки спиртом

Рис. 3.5б. След от капли реактива (увеличение 60-крат.)

При детальном рассмотрении следа от капли реактива не отмечено каких-либо отличий от характерного действия индикаторного реактива, содержащего в себе коррозионно-активные анионы. Таким образом, действие данного реактива выполнило свою задачу по развитию коррозионного процесса на исследуемом образце, при этом устойчивость защитной пленки по шкале показала высшую степень коррозионной стойкости (более 5 мин.). Химизм процесса изменения окраски реактива на металле вызывает интерес для проведения дополнительных исследований.

Осмотр под микроскопом (образец без применения дисперсанта)

С целью оценки состояния металла после воздействия исследуемого вещества, образцы металла (индикаторы коррозии) после проведения всех тестов были осмотрены под микроскопом на предмет наличия и развития язвенной коррозии.

При осмотре под микроскопом установлено развитие мелких коррозионных язв, в большей степени на образцах Ст3 (рис. 3.6а, 3.6б).



Рис.3.6а.Образец №2 Ст20 (увеличение 60-крат.)

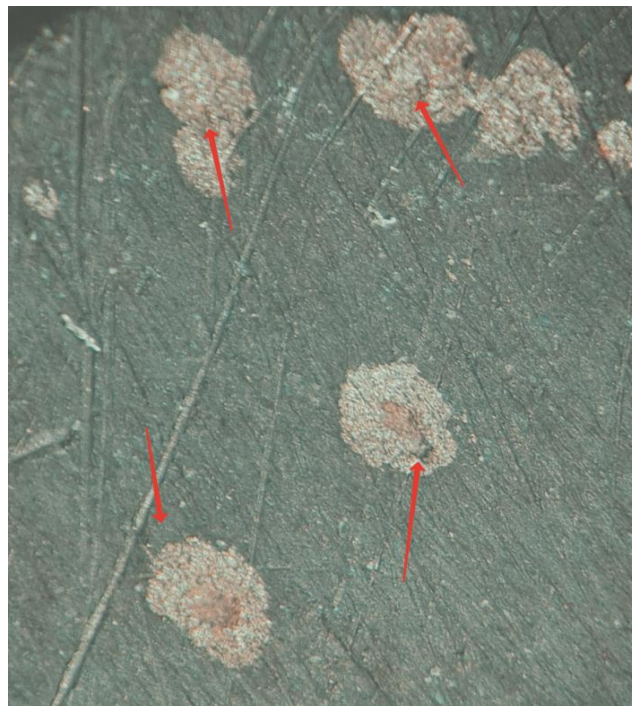


Рис. 3.6б.Образец №4 Ст3 (увеличение 60-крат.)

Образцы Ст20 при увеличении показали удовлетворительные результаты, что подтверждает вывод, полученный при оценке коррозионной стойкости защитной пленки с высшей степенью устойчивости.

Оценка коррозионной стойкости защитной пленки при совместном применении с дисперсантом.

Для проведения сравнительной оценки эффективности действия исследуемого компонента в сочетании с дисперсантом на исследуемых образцах №1,3 (с добавлением дисперсанта) проведена оценка коррозионной стойкости согласно [88]. В данном случае переход окраски капли реактива также изменился с синего на желтый. В результате оценки получена низшая степень коррозионной устойчивости (менее 1 мин), результаты представлены на рис. 3.7.



Рис. 3.7. Оценка коррозионной стойкости защитной пленки (образец Ст.20, с добавлением дисперсанта), менее 1 мин.

Кроме того, согласно методике [89] косвенно определялась адсорбция КПАВ на поверхности металла. Результаты испытаний представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Определение сорбции КПАВ на поверхности металла

Номер патрона в автоклаве	Образец	КПАВ, мкг/дм ³ до перегрева	КПАВ, мкг/дм ³ после перегрева	Δ , мкг/дм ³ (условная сорбция на металле)
1	Ст.20 + АВ-2.01 + дисперсant	41,5	17,8	23,7
2	Ст.20 + АВ-2.01 (без дисперсанта)	37,7	8,7	29
3	Ст.3 + АВ-2.01 + дисперсant	40,2	7,8	32,4
4	Ст.3 + АВ-2.01 (без дисперсанта)	38,4	2,9	35

Таким образом, по результатам определения условная сорбция КПАВ на металле выше в образцах, обработанных компонентом АВ-2.01 без добавления дисперсанта.

По результатам 3-х проведенных исследований рабочего раствора исследуемого исходного материала (АВ-2.01) в сочетании с дисперсantом, получен худший внешний вид рабочего раствора после автоклавирования, низшая степень коррозионной устойчивости защитной пленки, а также более низкая условная сорбция КПАВ на металле по сравнению с образцами без добавления дисперсанта. На основании этого, можно сделать вывод о том, что применение исходного компонента АВ-2.01 в сочетании с дисперсantом имеет значительно более низкую эффективность по противокоррозионному действию.

В этой связи, дальнейший ход проведения лабораторных работ по данной части был прекращен.

Выводы по лабораторным исследованиям

По проведенным лабораторным исследованиям эффективности исходного материала (компонента) АВ-2.01 можно сделать следующие выводы:

1. Компонент АВ-2.01 при индивидуальном применении обладает эффективным противокоррозионным действием по отношению к сталям марки Ст20 и Ст3.

Данный вывод подтверждает наличие защитной пленки высшей степени устойчивости (более 5 мин) согласно методу [88] в случае индивидуального применения данного компонента. Однако нехарактерная природа перехода окраски капли реактива (от синей к желтой) не вполне ясна и вызывает интерес для проведения дополнительных исследований с целью выяснения химизма процесса, а также возможного дальнейшего применения в промышленных условиях или в составах комплексных реагентов ВТИАМИН.

2. Реагент АВ-2.01 проявляет более высокую эффективность в индивидуальном его применении (без добавления дисперсанта).

Данный вывод подтверждают сравнительные оценки коррозионной стойкости раствора с добавлением дисперсанта (низшая степени устойчивости) и без его добавления (высшая степени устойчивости), а также более низкие значения условной сорбции КПАВ на образцах металла в случае добавления дисперсанта.

Таким образом, лабораторные испытания исходного материала (компонента) АВ-2.01 свидетельствуют о том, что он может стать хорошей альтернативой существующим импортным компонентам (пленкообразующим аминам) в составах реагентов ВТИАМИН. Полученный результат требует дальнейшего изучения в условиях опытно-промышленных испытаний на объектах.

3.1.2. Лабораторные испытания реагента АП-18.3

Наименование образца реагента: АП-18.3 – амфотерное аминоксодержащее поверхностно-активное вещество, относится к производным бетаинов. Физико-химические свойства компонента представлены в табл.3.4.

Таблица 3.4. Физико-химические характеристики компонента АП-18.3

Параметр	Жидкость коричневого цвета		
Растворимость:			
- в воде	да		
- в спирте	да, с малой пеной		
- в уксусной кислоте	нет		
- в хлороформе	нет		
Концентрация рабочих растворов, %	2	1	0,1
УЭП рабочих растворов, мкСм/см	4700	2500	250
pH рабочих растворов (универсальный индикатор)	7	7	7
Реакция с индикатором (Бенгальский розовый)	положительная (есть окрашивание)		

Приготовление рабочих растворов для проведения испытаний

С учетом малого времени воздействия (по сравнению с условиями эксплуатации (работы) оборудования), а также в связи со статическими условиями проведения эксперимента взята повышенная концентрация реагента – 10 г/дм³.

Для приготовления рабочего раствора с учетом положительной растворимости компонента в воде отсутствовала необходимость применения эмульгатора.

Для сравнительной оценки эффективности действия исследуемых компонентов в сочетании с дисперсантом и без него, в рабочие растворы добавляли дисперсант в концентрации, которая используется в составах реагентов ВТИАМИН (т.е. в его рабочей концентрации).

Таким образом, в соответствии с поставленными задачами были приготовлены следующие рабочие растворы (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Рабочие растворы для проведения испытаний

Номер патрона в автоклаве	Образец
1	Ст.20 + АП-18.3 (без дисперсанта)
2	Ст.20 + АП-18.3 + дисперсант
3	Ст.3 + АП-18.3 (без дисперсанта)
4	Ст.3 + АП-18.3+ дисперсант

Автоклавирование

Приготовленные растворы подвергли испытаниям в автоклаве при следующих условиях:

Время набора температуры до 450°С, ч	- 2
Время поддержания температуры 450°С, ч	- 3
Время остывания	- до утра следующего дня
Максимальное давление, атм	- 155
Время нахождения в стадии обработки при температуре выше 100°С, ч	- 15

Анализ внешнего вида водной среды и состояния образцов металла после автоклавирования

Внешний вид металлических пластинок и водной среды, в которой они обрабатывались в автоклаве, представлены на рис. 3.8:

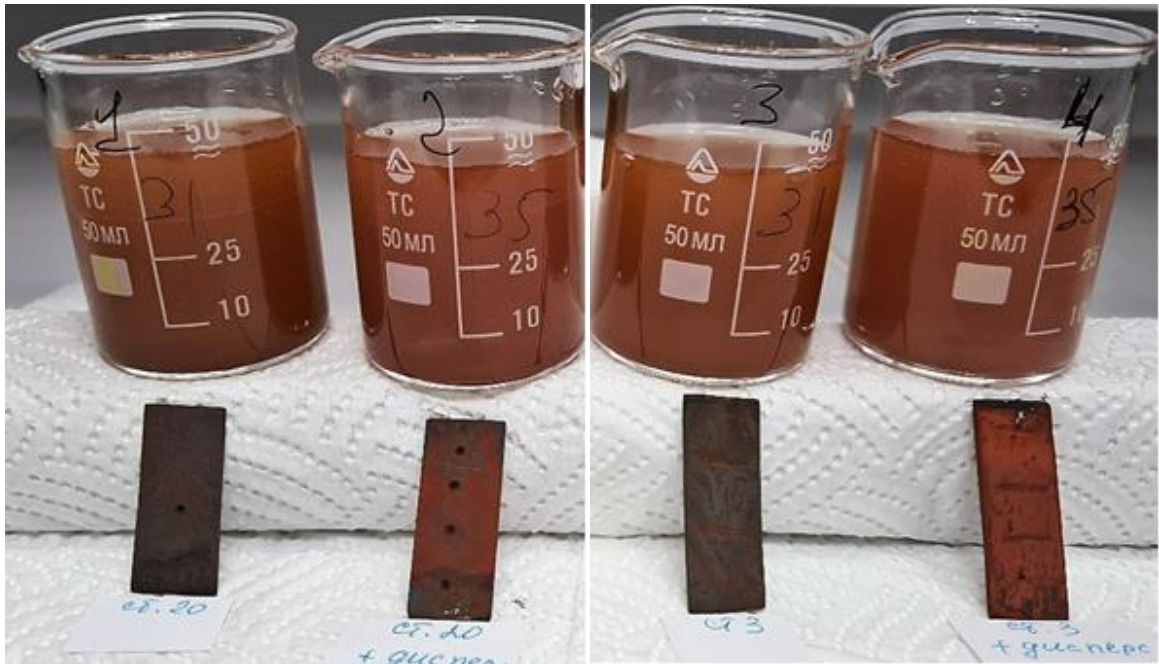


Рис. 3.8. Внешний вид металлических пластинок и водной среды после автоклавирования (АП-18.3)

Внешний вид образцов металла и водной среды, в которую они были помещены (по сравнению с предыдущим опытом), показал значительно более худшие результаты – наблюдаются явные следы коррозионных процессов как на образцах металла (индикаторах коррозии), так и в растворах, в которых они находились.

Образцы металла №1,3 (без добавления дисперсанта) по внешнему виду находятся в лучшем состоянии, чем образцы №2,4 (с добавлением дисперсанта), а внешний вид водной среды всех образцов показал одинаково неудовлетворительные результаты (высокое содержание железа).

Поверхность высушенных образцов металла имеет значительные коррозионные повреждения.

Оценка коррозионной стойкости защитной пленки

Проведенный анализ коррозионной стойкости защитной пленки индикаторов коррозии, обработанных компонентом АП-18.3 (как в сочетании с дисперсантом, так и без него) показал низшую степень устойчивости.

В связи с этим, дальнейший ход поведения работ был остановлен.

Выводы по лабораторным исследованиям

По проведенным лабораторным исследованиям эффективности исходного материала (компонента) АП-18.3 можно сделать следующий вывод:

1. Компонент АП-18.3 не обладает достаточным противокоррозионным действием по отношению к сталям марки Ст20 и Ст3, в связи с чем не может быть использован в качестве альтернативы применяемым компонентам для предотвращения процессов коррозии в составах комплексных аминокислотосодержащих реагентов ВТИАМИН.

3.1.3. Лабораторные испытания реагентов серии НК, СТН и ОЛЛ

Наименование образцов реагентов: НК-16, НК-10, НК-03. Данные реагенты представляют собой продукты реакции жирных кислот с этиленаминами, являются новейшими разработками и изготавливаются исключительно на российском сырье.

Вещества растворимы в водно-спиртовом растворе и диспергируемы в воде. Физико-химические свойства компонентов представлены в табл.3.5.

Таблица 3.5. Физико-химические характеристики компонентов:

Наименование	НК-03				НК-16				НК-10			
Внешний вид	Густая темно-коричневая жидкость				Темно-коричневая с красным оттенком, прозрачная легкотекучая жидкость с легким запахом нефтепродуктов				Жидкость янтарного цвета. При хранении в верхней части образуется белый слой. При встряхивании равномерно мутнеет.			
Растворимость:												
- в воде	да				да				да			
- в спирте	да				да				да			
- в уксусной кислоте	да				да				да			
- в хлороформе	да				да				да			
Концентрация рабочих растворов, %	10	5	1	0,1	10	5	1	0,1	10	5	1	0,1
УЭП рабочих растворов, мкСм/см	8989	4922	1400	213	74	83	50	13	170	88	23	7
рН рабочих р-ров	8	8	8	7	8	8	7	7	7			6
Реакция с инд-ром (Бенгальский розовый)	положительная (интенсивное окрашивание)				положительная (интенсивное окрашивание)				отрицательная			

Наименование образца реагента: СТН-1.84

Данный реагент является катионным поверхностно-активным веществом, относящимся к классу первичных алкиламинов. Физико-химические свойства представлены в табл.3.6.

Таблица 3.6. **Физико-химические характеристики СТН-1.84:**

Внешний вид	Густая белая жидкость			
Растворимость:				
- в воде	Хорошо перемешивается с образованием сильно опалесцирующей беловатой жидкости. Пенится			
- в спирте	да			
- в уксусной кислоте	да			
- в хлороформе	да			
Концентрация рабочих растворов, %	10	5	1	0,1
УЭП рабочих растворов, мкСм/см	54	23	8	4
рН рабочих растворов	9	8,5	7,5	6,5
Реакция с индикатором (Бенгальский Розовый)	положительная (есть окрашивание)			

Наименование образца реагента: ОЛЛ-86

Данный реагент представляет собой смесь аминокамидов жирных кислот. Физико-химические свойства представлены в табл.3.7.

Таблица 3.7. **Физико-химические характеристики ОЛЛ-86:**

Внешний вид	Жидкость светло-коричневого цвета. Маловязкая, с резким запахом			
Растворимость:				
- в воде	Нет, через некоторое время затвердевает на поверхности			
- в спирте	Да, с малой пеной			
- в уксусной кислоте	Да, с малой пеной			
- в хлороформе	Да, с малой пеной			
Концентрация рабочих растворов, %	1		0,1	
УЭП рабочих растворов, мкСм/см	эмульсия с АФ	эмульсия классич. *	эмульсия с АФ	эмульсия классич. *
	6.9	100	6.9	14
Характеристики эмульсии	2250	100	240	14
	Лучшее эмульгирование	Эмульсия мутная, светло-желт.	Лучшее эмульгирование	Эмульсия мутная, светло-желт.
рН рабочих растворов	8		8	
Реакция с индикатором (Бенгальский розовый)	положительная (есть окрашивание)			

Приготовление рабочих растворов для проведения испытаний

Реагенты НК-16, НК-10, НК-03 водорастворимы, поэтому тестируемые дозы рассматривались по отношению к товарным образцам. Рабочие растворы готовились с

концентрацией, соответствующей минимально используемой концентрации ингибиторов коррозии в составах реагентов ВТИАМИН – 20 мг/дм³.

Для приготовления рабочих растворов использовалась обессоленная вода с незначительным добавлением раствора щелочи для получения щелочной среды. Показатели среды: УЭП=30 мкСм/см, рН=9,0÷9,5.

Реагенты СТН-1.84 и ОЛЛ-86 характеризуются отрицательной растворимостью в воде, в связи с чем для приготовления их рабочих растворов готовились эмульсии с использованием эмульгатор аEthomeen-T25 в концентрации, характерной для составов реагентов ВТИАМИН.

Для проведения испытаний использовались индикаторы коррозии (металлические пластины, изготовленные из стали марки Ст20).

Для сравнительной оценки эффективности действия исследуемых компонентов в сочетании с дисперсантом и без него, в **отдельные** рабочие растворы добавляли дисперсант в концентрации, которая используется в составах реагентов ВТИАМИН (т.е. в его рабочей концентрации). Выбор образцов реагентов, для которых проводились исследования по оценке их эффективности в сочетании с дисперсантом, производился на основании обсуждения теоретических основ с компанией-разработчиком данных веществ. Согласно теоретическим заключениям, реагенты **НК-10** и **СТН-1.84** в данных условиях потенциально могли бы показать положительную эффективность.

Таким образом, в соответствии с поставленными задачами были приготовлены следующие рабочие растворы (табл.3.8):

Таблица 3.8. **Рабочие растворы для проведения испытаний**

Номер патрона в автоклаве	Образец
1	СТН-1.84 (без дисперсанта)
2	ОЛЛ-86 (без дисперсанта)
3	НК-10 (без дисперсанта)
4	НК-16 (без дисперсанта)
5	НК-3 (без дисперсанта)
6	НК-10 + дисперсант
7	СТН-1.84 + дисперсант
8	ОЛЛ-86 + НК-10 (без дисперсанта)

Автоклавирувание

В процессе предварительной подготовки образцы металла (индикаторы коррозии) были зачищены и отшлифованы до блеска (рис. 3.9), что объясняет изменение их цвета после автоклавирувания (снятие оксидированного слоя металла способствовало

появлению «следов побежалости» и трудностям визуальной оценки фотоматериалов, однако не помешало проведению визуальной оценки в реальных условиях эксперимента).



Рис. 3.9. Внешний вид подготовленных образцов металла (индикаторов коррозии) к проведению испытаний

Условия прогрева в автоклаве в этом эксперименте были ограничены технической частью поэтому максимальная тестируемая температура $+380^{\circ}\text{C}$. Данная температура соответствует температурным условиям в котловой воде котлов среднего и высокого давлений или паровой среде котлов низкого давления).

Время проведения эксперимента (время воздействия исследуемых растворов) было увеличено вследствие имеющегося температурного ограничения для получения более достоверных данных.

Приготовленные растворы подвергли испытаниям в автоклаве при следующих условиях:

Время поддержания температуры $30-150^{\circ}\text{C}$, ч	- 13
Время поддержания температуры $150-380^{\circ}\text{C}$, ч	- 13
Время остывания	- до утра следующего дня
Максимальное давление, атм	- 140

Анализ внешнего вида водной среды и состояния образцов металла после автоклавирования

По завершению времени выдержки в автоклаве произведены следующие действия – жидкость (рабочая среда) из патронов слита с замером объема и УЭП. Осадок отфильтрован, высушен и взвешен.

На рис. 3.10 представлены фотографии рабочей среды исследуемых образцов после автоклавирования:

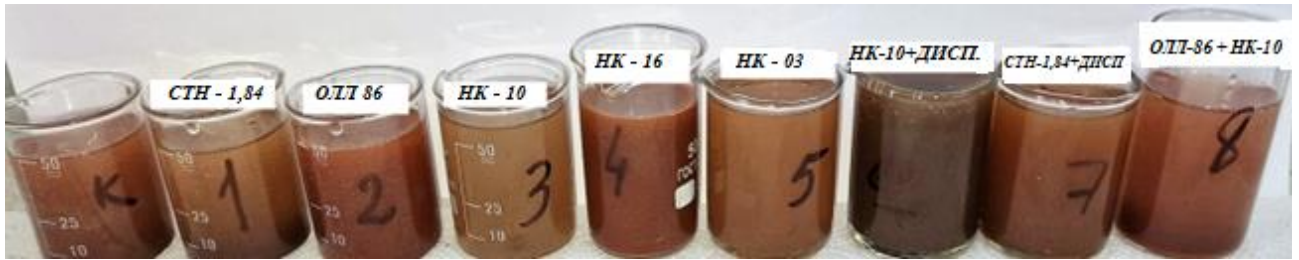


Рис. 3.10. Внешний вид рабочей среды образцов после автоклавирования

На рис. 3.11 представлены фотографии рабочей среды исследуемых образцов после автоклавирования на 2-е сутки после отстаивания:

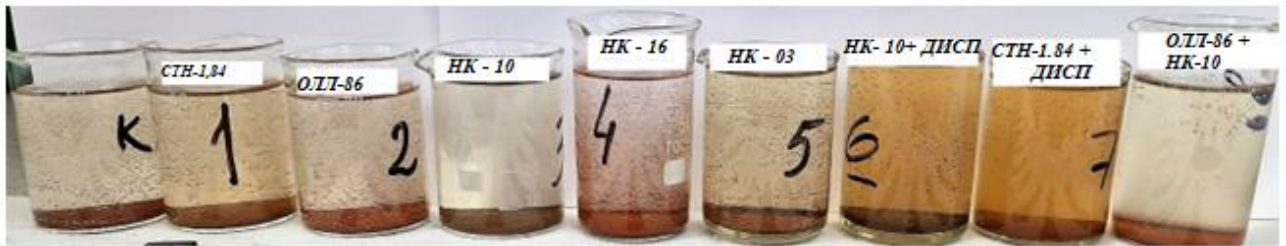


Рис. 3.11. Внешний вид рабочей среды образцов после автоклавирования на 2-е сутки после отстаивания

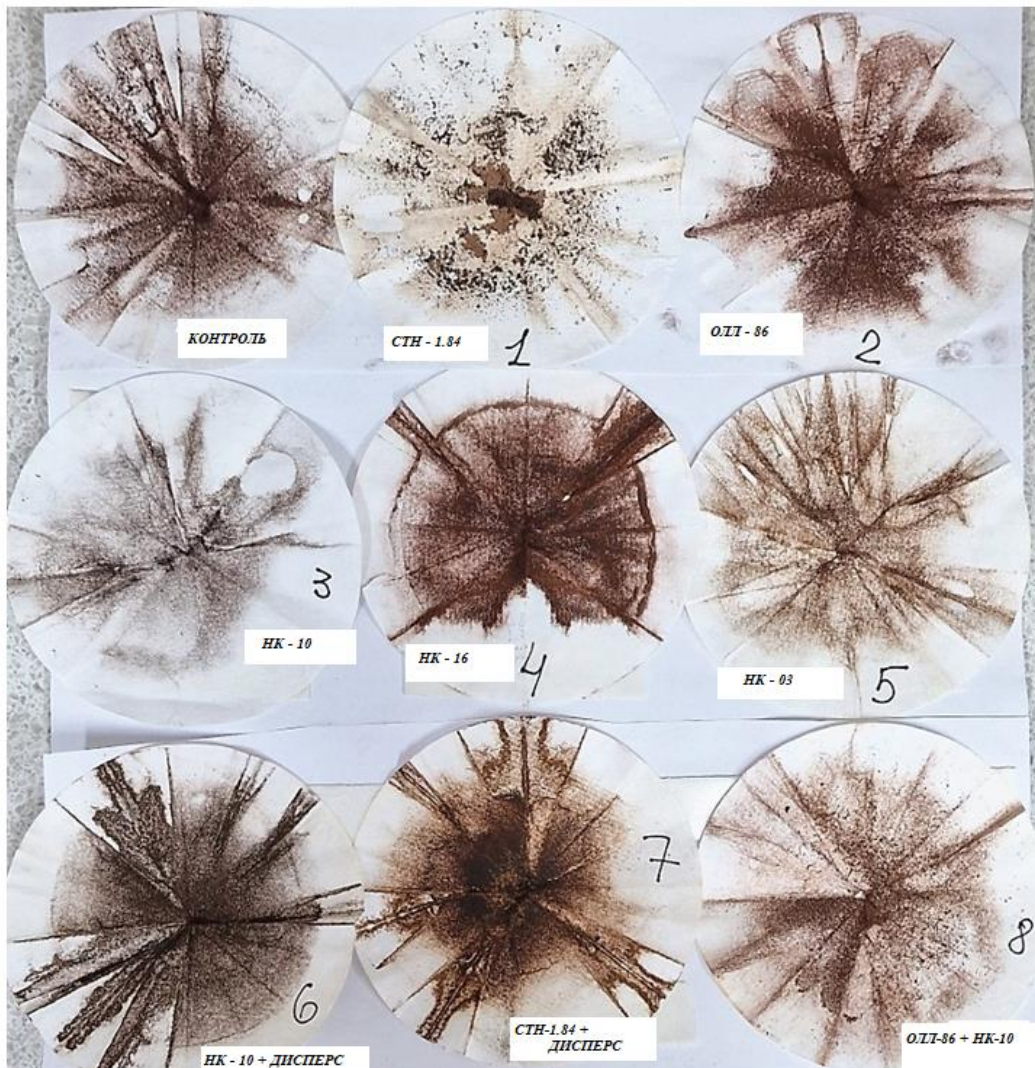


Рис. 3.12. Отфильтрованный осадок рабочей среды исследуемых образцов

По визуальному осмотру состояния рабочей среды после отстаивания установлено, что меньше всего осадка наблюдалось в образцах №3(НК-10) и №5 (НК-03). Во всех пробах, содержащих компонент НК-10 (образцы №3,6,8), осадок легкий, серого цвета. В пробе №5(НК-03)осадок рыжий (цвета окисленного металла). Для подтверждения изложенного, осадок рабочей среды был отфильтрован (рис. 3.12). Как видно из рис. 3.12 наименьшее кол-во осадка наблюдалось в образцах № 3,5:

В целях дальнейшего исследования осадок был взвешен, после чего были измерены показатели УЭП надосадочной жидкости. Результаты представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9.Измерения УЭП надосадочной жидкости и массы осадка

№ образца	Наименование образца	УЭП, мкСм/см	Масса осадка, приведенная к единой площади, г/м ²	Осадок во всех пробах разный по плотности, цвету и количеству. Внешне серого цвета и легкий – в пробах с образцом НК – 10
0	Контроль	116	0,035	
1	СТН-1.84	81	0,0136	
2	ОЛЛ-86	84	0,0188	
3	НК-10	71	0,0037	
4	НК-16	61	0,0255	
5	НК-3	80	0,0029	
6	НК-10 + дисперсant	106	0,0182	
7	СТН-1.84 + дисперсant	100	0,0128	
8	ОЛЛ-86 + НК-10	55	0,0204	

Таким образом, все исследуемые образцы показали положительный эффект по снижению массы осадка и величины УЭП (рис. 3.13,3.14) по сравнению с контрольным образцом (без добавления реагентов).

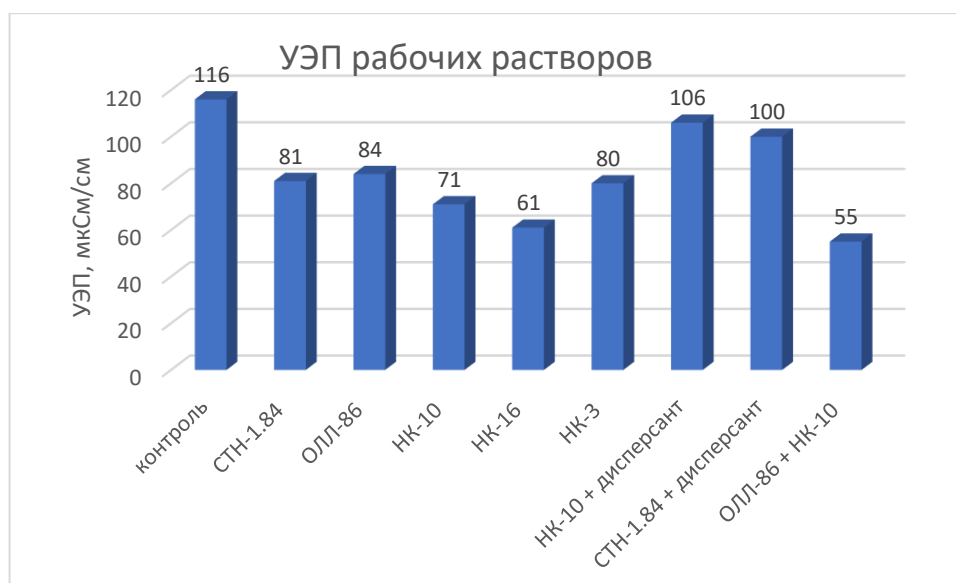


Рис. 3.13. Удельная электропроводность растворов исследуемых растворов



Рис. 3.14. Масса осадка рабочих растворов исследуемых растворов

Наибольшая масса осадка наблюдается в растворе с компонентом НК-16 (меньше контрольного лишь в 1,4 раза). При этом величина УЭП в растворах с компонентом НК-10 возросла в 50 раз при добавлении дисперсанта (в образцах №4 и №6 соответственно). Данный результат свидетельствует о возможном влиянии дисперсанта на показатель УЭП после перегрева, а также о необходимости проведения дополнительных исследований (например, подбор более подходящего дисперсанта, изменения рабочей концентрации и др.)

Отмечено, что осадок во всех пробах разный по плотности, цвету и количеству, внешне серого цвета и наиболее легкий – в пробах №3,6,8 с компонентом НК-10.

Наилучшие результаты (наименьшее значение УЭП и меньшая масса осадка) показали образцы №5,3 с компонентами НК-3 и НК-10 (рис.3.13,3.14). Величины УЭП в данных растворах меньше, чем в контрольном образце (без добавления реагентов) на 35÷40%, при это масса осадка в образце №5 (НК-3) меньше, чем в контрольном образце в 12 раз, в образце №3(НК-10) меньше, чем в контрольном образце в 9,5 раз.

Таким образом, согласно данному этапу исследований, наилучшие результаты имели образцы №5,3 с компонентами НК-3 и НК-10.

Анализ состояния образцов металла (индикаторов коррозии)

Образцы металла (индикаторы коррозии, Ст.20) после извлечения были обмыты водой и высушены на воздухе при комнатной температуре (28÷29°C).

На рис.3.15 представлены фотографии рабочей среды и индикаторных пластин с 2-х сторон. Поскольку пластины находились в патронах в статических условиях и

располагались под углом, внешний вид поверхности «верхней» и «нижней» части отличается.

Весь эксперимент проходил в кислородной среде, поэтому на некоторых пластинах видны следы язвенной коррозии. В связи с трудностью идентификации их на представленном рис. 3.15, группы язв выделены красными овалами.

Все пластины после температурной обработки изменили цвет (видны разводы цветов побежалости) и некоторые из них покрыты очень тонким слоем черной оксидной пудры, что обусловлено особенностью подготовки металла перед экспериментом (шлифовка пластин до блеска - рис.3.9).



Рис. 3.15. Внешний вид рабочей среды и металлических пластинок после автоклавирования (с выделенными группами язв)

Как видно из рис. 3.15, на образцах металла значимых следов окислов и ярко-выраженных очагов коррозии не наблюдалось, за исключением «нижней» стороны контроля и образца №6 (НК-10+Дисперсant).

Наибольшее количество коррозионных язв наблюдается в контрольном образце, в образце № 1 (СТН-1.84) на верхней стороне пластины (возможно, концентрация реагента для защиты была недостаточной) и в образце № 4 (НК-16).

Наиболее чистой и равномерно «окрашенной» оказалась пластина с образцом №5 (НК-03).

Также удовлетворительные результаты показали образцы №7 (СТН-1.84 + дисперсant) и №8 (ОЛЛ-86 + НК-10). Индикатор с образцом №7 показал наличие следов равномерной коррозии и подтеков продуктов коррозии при полном отсутствии точечных язв. Состояние индикатора с образцом №8 свидетельствует об изменении цвета металла без следов протекания коррозионных процессов, однако проведенная в дальнейшем проверка коррозионной стойкости защитной пленки не проявила высшую степень устойчивости по всей площади индикатора (табл. 3.10).

Оценка коррозионной стойкости защитной пленки

После проведения визуального осмотра внешнего состояния образцов металла на наличие язвенной коррозии, была проведена оценка коррозионной стойкости защитной пленки исследуемых образцов.

Поскольку пластины выдерживались в автоклаве в статических условиях под наклоном, а распределение реагентов в среде пар-вода неизвестно, проверку коррозионной устойчивости защитной пленки проводили в 6 точках (по 3 с каждой стороны пластины) – верх, середина, низ. Результаты определения сведены в табл. 3.10:

Таблица 3.10. Оценка коррозионной стойкости исследуемых образцов

№ образца	Наименование образца	Середина	Верх	Низ	Шкала устойчивости по [88]
0	Контроль	60 сек	10 сек	10 сек	<1 мин - низшая
1	СТН-1.84	> 5 мин	1,5 мин	4 мин	1-2 мин - пониженная
2	ОЛЛ-86	>5 мин	3 мин	3 мин	2-5 мин - нормальная
3	НК-10	>5 мин	>5 мин	>5 мин	5 мин - высшая
4	НК-16	>5 мин	>5 мин	4 мин	
5	НК-3	3,5 мин	3 мин	>5 мин	
6	НК-10 + дисперсant	4,5 мин	>5 мин	>5 мин	
7	СТН-1.84 + дисперсant	>5 мин	>5 мин	>5 мин	
8	ОЛЛ-86 + НК-10	>5 мин	4,5 мин	>5 мин	

Таким образом, высшую степень коррозионной устойчивости по всей площади пластины показали образец №3 (НК-10) (подтвердивший наибольшую эффективность по вышеприведенным исследованиям) и образец №7 (СТН-1.84 + дисперсant).

Также высокую степень коррозионной стойкости показали образцы №4 (НК-16), №6 (НК-10 + дисперсант) и №8 (ОЛЛ-86 + НК-10).

Образец №5 (НК-3), в предыдущих испытаниях показывающий наибольшую эффективность, в данном случае имел коррозионную стойкость высшей степени лишь в нижней части индикаторной пластины, а по остальной поверхности показал удовлетворительные результаты.

Для проверки термоустойчивости реагента НК-10 было проведено дополнительное исследование по температурному перегреву для реальных условий теплоносителя котлов среднего и высокого давлений. Результаты, представленные в табл.3.11, показали, что показатель УЭП и рН после перегрева остался практически неизменным (в пределах погрешности определения). Полученный результат свидетельствует о значительной термической устойчивости компонента НК-10.

Таблица 3.11. **Определение термической устойчивости исходного материала НК-10**

Исходное вещество	Концентрация исходного вещества, %	До перегрева		После перегрева	
		рН, ед.рН	УЭП, мкСм/см	рН, ед.рН	УЭП, мкСм/см
НК-10	2,5	7,2	45	7,7	43

Информация по всем исследуемым в данной Главе компонентам сведена в табл. 3.12. По проведенным исследованиям в таблице приведена оценка применимости компонентов в составах комплексных реагентов ВТИАМИН (после проведения соответствующих опытно-промышленных испытаний).

Таблица 3.12. Физико-химические характеристики тестируемых исходных веществ

Наименование исходного вещества	Внешний вид	Растворимость				Концент- рация р-ров, %	УЭП, мкСм/см		рН, ед. рН	Реакция с инд. Бенг. Розовым	Примечание	Применимость в составах ВТИАМИН
		Вода	Спирт	Уксусная к-та	Хлороформ							
АФ 6.9	Вязкое пастообразное вещество белого цвета	да, с образованием пены (50%)	нет	-	-	10	18000		6,0	Нет окрашивания	водные растворы с концентрацией >10% представляют <i>вязкие жидкости</i>	Возможно
						5	10000					
						1	2020					
						0,10	200					
ОЛЛ-86	Плотная жидкость светло- коричневого цвета. Маловязкая, с резким запахом	нет, через некоторое время затвердевает на поверхности	да, с малой пеной				Эмульсия с АФ-6.9	Эмульсия классич. *	8,0	Есть окрашивание	эмульсия с этоксилатами мутная светло- желтого цвета; С АФ6.90 эмульгируется лучше; белая мутная	Возможно (только в сочетании с НК- 10)
						1	2250	100				
						0,10	240	14				
АВ-2.01	Жидкость коричневого цвета средней густоты и интенсивности оттенка. Есть резкий запах	нерастворим	да	да	да	10	Эмульсия Т-25		-	Есть окрашивание		Да (при индивидуально м применении)
						5						
						1						
						0,1						
АП-18.3	Жидкость коричневого цвета	да	Да, с малой пенной	-	-	2	4700		7,0	Есть окрашивание		
						1	2500					
						0,1	250					
НК-03	Густая темно- коричневая жидкость с резким запахом клея	Р-р темно- желтого цвета	Хорошая растворимость			10	8989		8,0	Интенсивная	Водорастворимая , ионизированная форма.	Да (при индивидуально м применении)
		Р-р желтого цвета				5	4922		8,0			
		Р-р светло- желтого цвета				1	1400		8,0			

Наименование исходного вещества	Внешний вид	Растворимость				Концент- рация р-ров, %	УЭП, мкСм/см	рН, ед. рН	Реакция с инд. Бенг. Розовым	Примечание	Применимость в составах ВТИАМИН
		Вода	Спирт	Уксусная к-та	Хлороформ						
		Р-р светло- желтого цвета									
НК-16	темно коричневая с красным оттенком, прозрачная легкотекучая жидкость с легким запахом нефтепродукто в	Стабильная эмульсия желтого цвета	Хорошая растворимость	10	74	8,0	Интенсивная	Новые разработки на 100% российском сырье. Растворимы в водно-спиртовом растворе и диспергируемы в воде.			
				5	83						
				1	50						
				0,1	13	7,0					
НК-10	Жидкость янтарного цвета. При хранении в верхней части образуется белый слой. При встряхивании реагент равномерно мутнеет.	Эмульсия светло-желтого цвета; расслаивается через 12ч; образуется пленка-пенка у р-ров 10% и 5%	Хорошая растворимость	10	170	7,0	Нет окрашивания	Да (в индивидуально м применении и в сочетании с ОЛЛ-86)			
				5	88						
				1	23						
				0,1	7	6,0					
СТН-1.84	Густая белая жидкость	Хорошо перемешивается с образованием сильно опалесцирующей	Хорошая растворимость	10	54	9	Окрашивание средней интенсивност и (фиолетовый оттенок)	Приготовлен на российском производстве с использованием китайского сырья	Возможно (требуется дополнительны х исследований)		
				5	23	8,5					
				1	8	7,5					

Наименование исходного вещества	Внешний вид	Растворимость				Концент- рация р-ров, %	УЭП, мкСм/см	рН, ед. рН	Реакция с инд. Бенг. Розовым	Примечание	Применимость в составах ВТИАМИН
		Вода	Спирт	Уксусная к-та	Хлороформ						
		беловатой жидкости. Пенится				0,1	4	6,5			

3.2. Комплексный реагент ВТИАМИН КР-33

В отделении водно-химических процессов (ОВХП) ОАО «ВТИ» в 2014 году получен патент на комплексный реагент для обработки пароводяного тракта энергоблоков ТЭС (авторы: Кирилина А.В., Суслов С.Ю., Сергеев И.А.) [95] который в значительной степени повторял состав импортного реагента Erigamin, выбранного в качестве ближайшего аналога заявляемого изобретения – комплексный реагент на основе водного раствора аминов для поддержания оптимального водно-химического режима пароводяного тракта паровых котлов на тепловых электростанциях путем ввода указанного реагента в котловую воду указанного тракта, содержащий моноэтаноламин, циклогексиламин, 1,3-олеилпропандиамин и этоксилированные жирные алкиламины [96]. Указанный известный реагент так же, как другие близкие к нему по составу марки реагентов (Cetamine, Purotech, Helamin) на основе циклогексиламина и моноэтаноламина обладают высоким коэффициентом распределения концентрации реагента в паре, по сравнению с котловой водой, что, обеспечивая поддержание оптимальной величины рН в паре, не всегда гарантирует требуемой величины рН котловой воды, особенно для двухконтурных паровых КУ ПГУ. Кроме того, указанные реагенты неэффективны при давлении в пароводяном тракте более высоком, по сравнению с обозначенным в [96] верхним пределом (13,8 МПа).

Задачей изобретения является создание универсального аминосодержащего реагента, обеспечивающего эффективную защиту от внутренней коррозии поверхностей нагрева всего пароводяного тракта энергоблоков ТЭС при давлении до 16 МПа. Достижимым при этом техническим результатом является обеспечение за счет подбора состава компонентов равномерного распределения концентрации реагента между паром и котловой водой.

Указанная задача и технический результат обеспечиваются тем, что комплексный реагент на основе водного раствора аминов для поддержания оптимального водно-химического режима пароводяного тракта паровых котлов на тепловых электростанциях путем ввода указанного реагента в котловую воду указанного тракта, содержащий моноэтаноламин, циклогексиламин, 1,3-олеилпропандиамин и этоксилированные жирные алкиламины, согласно

изобретению дополнительно содержит морфолин при следующем соотношении компонентов, массы в %:

Моноэтаноламин	19,0...21,0
Морфолин	7,0...8,0
Циклогексиламин	3,0-5,0
1,3-олеилпропандиамин	2,0...3,0
Этоксильированные жирные алкиламины	0,5...1,5
Вода	остальное до 100 %

Причинно-следственная связь между отличительными признаками изобретения и указанным техническим результатом заключается в том, что, как показали эксперименты, дополнительное введение в состав комплексного реагента морфолина при выбранном согласно изобретению соотношении компонентов нового состава выравнивает распределение концентраций реагента в воде и паре, что и приводит к получению указанного технического результата. Представленный реагент получил название ВТИАМИН КР-33 (Приложение 2).

С участием автора данной работы проведено сравнительное исследование термической стойкости комплексного реагента ВТИАМИН КР-33. В качестве реагента сравнения был выбран широко распространенный импортный аналог Хеламин 906Н. Условия испытаний соответствовали описанным выше: температура выдержки образцов растворов в автоклаве – 300°C; концентрация исходного вещества – 5 мг/дм³. До нагрева и после охлаждения в растворах определялись следующие характеристики:

1. удельная электропроводность – χ , мкСм/см;
2. показатель pH, ед. pH;
3. щелочность по фенолфталеину – $\text{Щ}_{\text{фф}}$, мг-экв/дм³;
4. щелочность общая – $\text{Щ}_{\text{о}}$, мг-экв/дм³;
5. щелочность (обратное титрование) – $\text{Щ}_{\text{обр}}$, мг-экв/дм³;
6. разница по условному содержанию функциональных групп органических кислот (Δ органической кислоты = $\text{Щ}_{\text{обр}}$ – $\text{Щ}_{\text{о}}$)
7. концентрация пленкообразующего амина (ПОА), мг/дм³
8. удельная сорбция ПОА, мг/м². В результате исследования получены данные приведенные в табл. 3.13.

Таблица 3.13. Результаты испытаний термической стойкости комплексных реагентов: ВТИАМИН КР-33 и Хеламин 906Н

№	Показатель	Размерность	До перегрева			После перегрева	
			Исходное состояние	КР-33	Хеламин	КР-33	Хеламин
1	Удельная электропроводность	мкСм/см	2,0	7,0	6,5	53,8	54,2
2	Показатель рН	ед. рН	5,9	8,84	7,31	6,06	6,21
3	Щ _{фф}	мг-экв/дм ³	0	0	0	0	0
4	Щ _о	мг-экв/дм ³	0,1	0,2	0,18	0,38	0,42
5	Щ _{обр}	мг-экв/дм ³	0,3	0,3	0,28	0,44	0,44
6	Δ (орг.кислоты)	мг-экв/дм ³	-	-	-	0,14	0,16
7	ПОА	мг/дм ³	-	0,5	0,89	0,237	0,005
8	удельная сорбция	мг/м ²	--	--	--	38,7	36,4

Анализ данных табл. 3.13 показывает, что в исходном состоянии (до перегрева) значение показателя рН раствора ВТИАМИН КР-33 выше, чем рН раствора Хеламина, что соответствует большей диссоциации функциональных аминогрупп: $R-NH_2$ ($RNH_2 + H_2O \rightarrow RNH_3^+ + OH^-$) и отвечает составу ВТИАМИН КР-33 по патенту [95]. Это подтверждают и данные по удельной электропроводности и общей щелочности. Другие показатели не различаются существенно.

После трехчасовой выдержки и охлаждения растворов до комнатной температуры УЭП растворов сильно увеличивается, а значение рН – снижается до значений кислой среды, что можно характеризовать как появление низкомолекулярных карбоновых кислот в результате термической деструкции молекул органических веществ. Величина щелочности (обратное титрование) после перегрева также подтверждает наличие функциональных групп органических кислот, и в растворе Хеламина ее значение немного выше. При этом величина рН после перегрева снизилась меньше у раствора Хеламин, что может говорить о присутствии неорганической щелочи, которая не улетучивается при увеличении температуры. Остаточное содержание в растворе ПОА (методика анализа с Бенгальским розовым) существенно меньше в растворе Хеламина, что может косвенно свидетельствовать о его (Хеламина) меньшей термической стойкости по сравнению с ВТИАМИН КР-33.

В процессе опыта на стенках образцов образовалась пленка ПОА. Величина удельной сорбции ПОА показала примерно одинаковые результаты для ВТИАМИН КР-33 и Хеламина, что свидетельствует об их примерно равных условиях образования защитной пленки.

Таким образом, проведенное исследование показало, что отечественный реагент ВТИАМИН КР-33 не уступает импортному аналогу (по отдельным позициям – превышает) по защитным свойствам и термической стойкости.

3.3. Об образовании защитной пленки на внутренней поверхности при использовании реагентов ВТИАМИН

Механизм образования защитной пленки на внутренних поверхностях при применении АСР представлен в Главе 1 на основании проведенных литературных исследований. Практическое подтверждение создания защитной магнетито-аминной пленки на поверхностях нагрева при дозировании комплексного реагента ВТИАМИН было получено при проведении металлографического и потенциостатического исследования на одной из ТЭС РФ с барабанным котлом в независимой лаборатории.

Исследовался образец экранной трубы с максимальным количеством отложений ($177,25 \text{ г/м}^2$). Перед переходом на ВХР с применением АСР не проводилась кислотная очистка. Продолжительность наработки ВХР с применением АСР – 11386 ч. Общая наработка экрана – 177 735 ч.

Проведенный анализ качественного состава отложений показал, что отложения в основном состоят из окислов железа. Металл на тыловой внутренней поверхности поврежден коррозионными язвами глубиной до 0,08 мм. Стоит отметить, что язвы, образованные за предшествующий период работы, заполнены плотной защитной пленкой и находятся в пассивном состоянии. Обезуглероженный слой, водородное охрупчивание и окисление металла на внутренней поверхности участков трубы не обнаружены. Пленка сохраняет защитное свойство.

Формирование защитной магнетито-аминной пленки подтверждают и проведенные потенциостатические исследования. Так, плотность тока на образце экранной трубы до применения ВХР с АСР составляла $7,32 \text{ мА/см}^2$ при максимальном значении потенциала +1500 мВ. После 6 месяцев ведения ВХР с АСР плотность тока на данном участке снизилась до $2,48 \text{ мА/см}^2$ (при аналогичных условиях исследования). При переводе плотности тока в весовой показатель, и далее в глубинный показатель коррозии согласно [Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования: учеб. Пособие / М.И. Жарский [и др.]. – Минск: Выш.шк., 2012. – 303 с.]

соответствующие результаты применения АСР свидетельствуют о переходе характеристики устойчивости металла из категории «понижено-стойкие» в «стойкие».

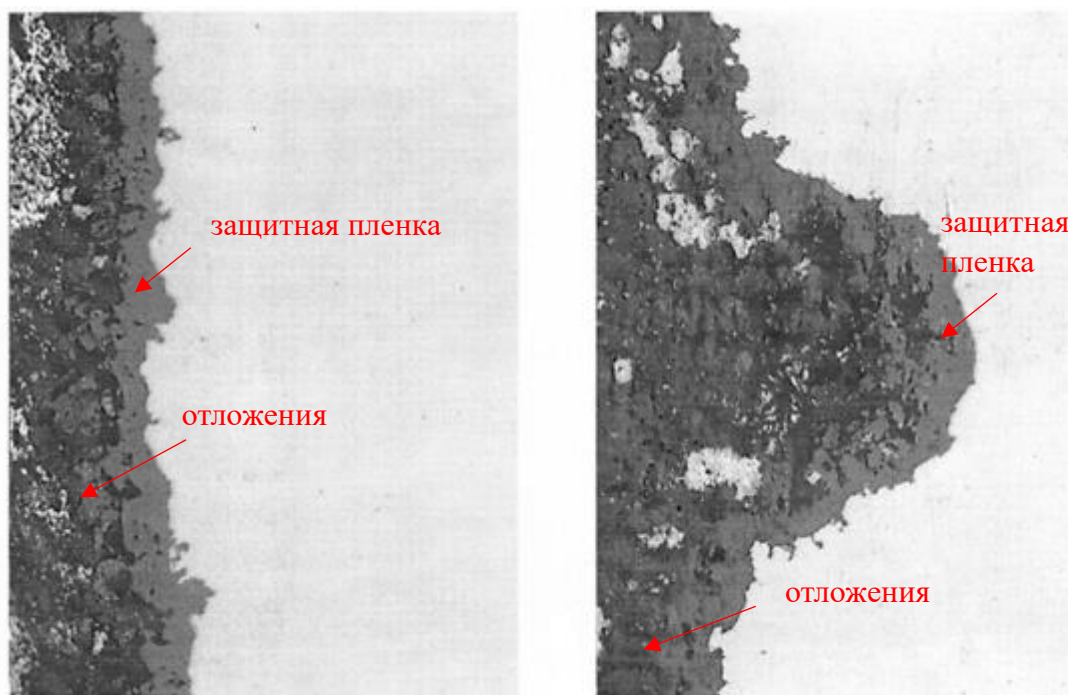


Рис.3.16. Состояние защитной пленки на образце внутренней поверхности трубы №67 (тыловая сторона, нетравленный шлиф)

Коррозионная стойкость защитных пленок на поверхности вырезанных образцов труб определялась при помощи [88]. Результаты определения показали, что магнетито-аминовая пленка обладает высшей степенью коррозионной устойчивости.

Таким образом, приведенный пример наглядно демонстрирует, что при применении АСР защитная магнетито-аминная пленка образуется не только на поверхности чистого металла, но и на внутренних поверхностях, покрытых слоем отложений. Защитная пленка, проникая при этом в имеющиеся микротрещины и пассивирует коррозионную активность участка внутренней поверхности.

3.4. Выводы по главе 3

1. Лабораторные исследования защитных свойств монорастворов и растворов их композиций проводились в условиях приближения к реальным условиям эксплуатации теплоэнергетического оборудования:

- использовались образцы-свидетели из стали марок Ст.20 и Ст.3;
- испытания проводились в автоклаве при контакте образцов с водным раствором ПОА при температурах до 450°C, с выдержкой не менее трех часов;

- использовались пленкообразующие амины (ПОА) и вещества, способные образовывать защитные антикоррозионные пленки на поверхности металла образцов, в т.ч. аналоги компонентов импортных комплексных реагентов.

2. По результатам проведенных испытаний исходных материалов серии НК, СТН-1.84, ОЛЛ-86 можно сделать следующие выводы:

- компонент НК-03 показал наилучшие результаты по следующим показателям: минимальная масса осадка и величина УЭП в рабочем растворе после автоклавирования, меньшее количество следов питтинговой коррозии и равномерная «окраска» на индикаторной пластине Ст20. Данный компонент может быть использован в качестве альтернативы применяемым компонентам для предотвращения процессов коррозии в составах комплексных аминокислотсодержащих реагентов ВТИАМИН.

- компонент НК-10 в индивидуальном применении показал наилучшие результаты по следующим показателям: низкая масса осадка и величина УЭП в рабочем растворе после автоклавирования, удовлетворительное состояние индикаторной пластины Ст20 по количеству коррозионных язв, высшая степень коррозионной устойчивости по проведенной оценке. При этом результаты испытаний компонента НК-10 в сочетании с дисперсантом показали неоднозначные результаты (высшая степень коррозионной устойчивости индикатора коррозии при высокой массе осадка в рабочем растворе после автоклавирования и наличии коррозионных язв на индикаторной пластине), поэтому требует проведения дополнительных исследований (подбор другого типа дисперсанта или концентраций). Кроме того, НК-10 в сочетании с ОЛЛ-86 показал хорошие результаты по состоянию индикаторной пластины, высшей степени коррозионной стойкости защитной пленки (за исключением верхней части индикатора). В этой связи, данное сочетание компонентов после проведения дополнительных исследований (подбор концентраций, соотношения компонентов и пр.) может стать качественной альтернативой ингибиторам коррозии в сочетании с пленкообразующими аминами. При этом, вещество НК-10 изготавливается на 100%-ом российском сырье, что позволяет обеспечить условия импортозамещения. Таким образом, по результатам проведенных исследований, реагент НК-10 рекомендуется к проведению дальнейших опытно-промышленных испытаний.

- компонент СТН-1.84 в сочетании с дисперсантом показал удовлетворительные результаты по внешнему состоянию индикаторной пластины после испытаний,

невысокому значению УЭП рабочего раствора и достижению высшей степени коррозионной стойкости защитной пленки. Компонент СТН-1.84 как в индивидуальном применении, так и в сочетании с дисперсантом требует дополнительного изучения вследствие получения неоднозначных результатов по проведенным исследованиям.

- компонент ОЛЛ-86 показал удовлетворительные результаты лишь в сочетании с компонентом НК-10 (хорошее состояние индикатора коррозии и высшая степень коррозионной устойчивости). В индивидуальном применении он не показал значимых результатов.

3. Сравнительное исследование комплексного реагента ВТИАМИН КР-33 и импортного аналога Хеламин 906Н показало, что ВТИАМИН КР-33 не уступает импортному аналогу по защитным свойствам и термической стойкости в условиях автоклавирования.

4. На основании проведенного металлографического исследования в независимой лаборатории подтвержден процесс формирования защитной пленки на поверхностях теплообмена при контакте АСР с образцом экранной трубы одной из ТЭС РФ с барабанным котлом.

ГЛАВА 4. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ ВХР НА ОСНОВЕ РЕАГЕНТОВ ВТИАМИН

Результаты исследования ИНЭИ РАН [31] показали, что 60% оборудования ТЭЦ России находится в работе более 40 лет, причем выработка электроэнергии на ТЭЦ на 01.01.2017 составила 55% общей выработки электроэнергии на тепловых электростанциях. Отмечено, что следствием эксплуатации устаревших ТЭЦ являются большие производственные расходы и загрязнение окружающей среды, необходимо техническое перевооружение ТЭЦ, которое должно осуществляться на основе отечественного оборудования. В настоящее время обсуждается научно-технический проект «ТЭЦ нового поколения», содержащий программу технического обновления ТЭЦ, включая разработку технологических решений, схем и нового оборудования с интегрированными системами аккумулирования энергии (тепловые аккумуляторы и др.), а также инструментальной и методологической основы создания цифровых систем интеллектуального мониторинга и оценки качества режимов работы ТЭЦ. В рамках задачи модернизации ТЭЦ необходимо выполнить анализ накопленного опыта эксплуатации оборудования, определить преимущества и недостатки применяемых технологий и аппаратов, предложить перспективные решения с максимальным использованием отечественных материалов и технологических разработок [97].

В отношении водно-химического режима можно отметить следующее. Гидразино-аммиачный водно-химический режим (ГАВР) с дозировкой фосфатов в барабан является традиционным ВХР для паровых котлов и реализуется повсеместно. Однако, в ряде случаев необходима корректировка такого водного режима, что может быть связано с особенностями тепловой схемы, режимами эксплуатации или требованиями к консервации и защите от коррозии поверхностей нагрева в периоды длительных остановов. На ряде промышленных объектов (металлургии, нефтепереработки) с целью минимизации объемов потребления воды наземных источников, сброса сточных вод и экономии топлива за счет его рекуперации используется технологическая вода. Существующие методы ее подготовки для использования в паровых котлах, не позволяют значительно снизить содержание растворенных коррозионно-агрессивных газов, что в дальнейшем может губительно

сказываться на состоянии теплообменных поверхностей оборудования, вызывая их массовую коррозию.

Наибольшее распространение в России получили импортные комплексные реагенты торговых марок Helamin BRW-150H, Helamin-906H, Cetamin V-211. Обладая преимуществами при применении на энергоблоках ПГУ, по сравнению с фосфатным и гидратным ВХР, аминоксодержащий режим имеет некоторые недостатки. Прежде всего – это высокая стоимость и значительный расход комплексного реагента. Производители не раскрывают состав компонентов, входящих в комплексные реагенты, что затрудняет разработку нормативных документов по их использованию.

Исключительной разработкой специалистов компании ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» совместно с ОАО «ВТИ» и фондом «Энергия без границ» является реагент «ВТИАМИН КР-33» и его производные «ВТИАМИН КР-31», «ВТИАМИН КР-34», не имеющие отечественных аналогов на современном рынке и заменяющие аминные комплексные реагенты зарубежных производителей (Хеламин, Цетамин и т.д.). Совместные испытания, корректировки состава и предварительные отработки на стендовых установках позволили получить наиболее оптимальный состав нового реагента (патент РФ на изобретение №25570 36 от 11.04.2014г). Эффективность реагента «ВТИАМИН КР-33» подтверждена присуждением в 2018г авторскому коллективу первой премии международного конкурса научных, научно-технических и инновационных разработок, направленных на развитие топливно-энергетической и добывающей отрасли РФ [82].

В России полномасштабные испытания реагента ВТИАМИН КР-33 были выполнены на энергоблоке ПГУ-60 с 14 марта 2017 г. и до конца 2017 г. [14]

В настоящее время наблюдается новый этап в освоении аминоксодержащих водных режимов, связанный, прежде всего, с разработкой отечественных комплексных реагентов на основе аминов и поиском условий их наилучшего применения [97-103]. Некоторые результаты таких исследований приведены в данной работе.

6.1. Результаты опытно-промышленных испытаний АСР на блоке ПГУ-450

Состав основного оборудования энергоблока ПГУ-450 (рис. 4.1) одной из ТЭЦ РФ.

- Газотурбинные установки ГТЭ–160 (2 шт);

- Котлы-утилизаторы Е-229/50,2–7,85/0,59–507/227 (2 шт);
- Паровая турбина К-160-7,5 (1 шт).

Котел-утилизатор (КУ) двухконтурный с естественной циркуляцией и вертикальным расположением труб, с параллельным питанием КНД и КВД. Деаэрация конденсата производится в деаэраторе повышенного давления. КУ допускает работу при изменении расхода и температуры газов, поступающих от ГТУ, обусловленных изменением температуры наружного воздуха от +34 °С до -56 °С.

Целью ОПИ, начатых в феврале 2019 года, была замена импортного реагента «Helamin» на отечественный «ВТИАМИН КР-33». Дозировка реагента «ВТИАМИН КР-33» производилась 0,5%-ым водным раствором в основной конденсат с производительностью насоса-дозатора 16 л/час. Содержание реагента контролировалось по методике [87] и поддерживалось на уровне от 4 мкг/дм³.

Некоторые результаты химико-аналитических измерений показателей качества воды и пара в период ОПИ представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Данные химического контроля состояния ВХР в период ОПИ на энергоблоке ст. № 1 ПГУ–450

Точка отбора пробы	Дата	Измерения				
		рН	χ , мкСм/см	χ_n , мкСм/см	[Fe], мкг/дм ³	[Na], мкг/дм ³
<i>Питательная вода</i>						
ПВ	18.03.19	8,96	3,16	0,28	0,57	2,0
	31.03.19	8,92	3,11	0,31	1,60	2,02
<i>котловая вода</i>						
КВ НД	18.03.19	9,48	9,5	3,20	4,70	3,5
	31.03.19	9,33	9,01	6,21	35,5	-
КВ ВД	18.03.19	9,16	5,13	0,66	47,3	21
	31.03.19	8,95	4,43	0,57	4,7	46
<i>насыщенный пар</i>						
НП НД	18.03.19	8,87	3,20	0,19	-	-
	31.03.19	8,84	3,11	0,40	-	-
НП ВД	18.03.19	9,05	3,16	0,21	-	-
	31.03.19	8,98	3,02	0,25	-	-
<i>перегретый пар</i>						
ПП НД	18.03.19	8,83	3,17	0,21	-	-
	31.03.19	8,96	3,02	0,24	-	2,6
ПП ВД	18.03.19	8,93	3,20	0,24	-	-
	31.03.19	8,92	3,06	0,38	-	5,9

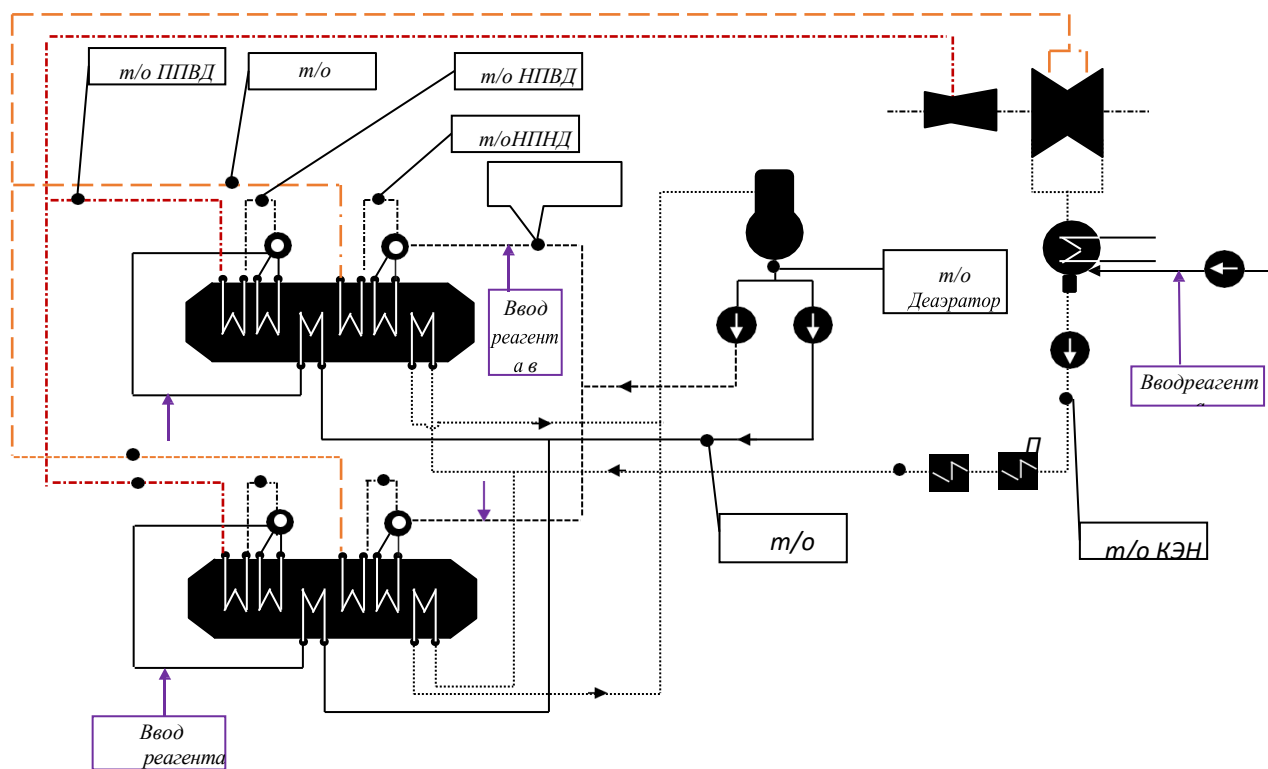


Рис. 4.1. Принципиальная тепловая схема энергоблока ПГУ-450: *m/o* – точка отбора пробы; --- - питательная вода КНД; —> питательная вода КВД.

На основании данных полного химического контроля за показателями качества ведения водно-химического режима котлов-утилизаторов ст.№1,№2 ПГУ-450 (Приложение 4) можно сделать вывод о том, что за период работы с применением реагента «ВТИАМИН КР-33» не выявлено нарушений и отклонений водно-химического режима.

По полученным данным по КУ ст.№1 установлено, что:

-величина рН котловой воды контура низкого давления КУ ст.№1 находится в пределах от 9,0 до 9,5;

-величина рН котловой воды контура высокого давления КУ ст.№1 находится в пределах от 8,9 до 9,3;

-содержание соединений кремниевой кислоты в котловой воде низкого давления КУ ст.№1 находится в пределах от 20 до 120 мкг/дм³ при нормируемой величине 200 мкг/дм³;

-содержание пленкообразующих аминов, определяемое методом «Бенгальский розовый», в основном находилось в пределах от 4 до 16 мкг/дм³;

-содержание железа в котловой воде низкого давления минимально составляло 1,6 мкг/дм³, максимально не превышало значения 58 мкг/дм³. -содержание железа в котловой воде высокого давления не превышало величину 49 мкг/дм³;

-величина прямой электропроводности котловой воды низкого и высокого давлений при дозировании реагента «ВТИАМИН КР-33» не превышает ранее установленных значений, получаемых при ведении хеламинного водно-химического режима;

-величина электропроводности Н-катионированной пробы питательной воды составляет не более 0,31 мкСм/см;

-содержание меди в конденсате и питательной воде одинаково и не превышает значения 2,4 мкг/дм³;

-показатели электропроводности Н-катионированной пробы перегретого пара низкого давления находится в пределах от 0,21 до 0,29 мкСм/см;

-величина рН перегретого пара низкого давления находится в пределах от 8,83 до 9,07;

Расчетные значения суммарных концентраций солевых примесей – [Na⁺] показывают их малые значения во всех потоках, что обеспечивает выполнение требований норм по удельной электропроводности Н-катионированных проб питательной воды и пара – менее 0,5 мкСм/см. Расчетные значения подщелачивающих компонентов в расчете на аммиак – NH₃ качественно показывают эквивалентное нейтрализующее действие аминов, обеспечивающих нормативные значения рН по паро-водяному тракту энергоблока.

Таким образом, данные химического контроля ведения водно-химического режима котла-утилизатора ст. № 1 и № 2 с дозированием реагента «ВТИАМИН КР-33» находятся в нормируемых пределах, установленных в режимной карте. Поставленная задача отработки ВХР с дозированием отечественного реагента успешно реализована.

Стоит отметить, что момента проведения ОПИ и по сегодняшний день показатели ВХР КУ ст. №№1,2, с дозированием АСР находятся в нормируемых пределах (рис.4.2-4.3).

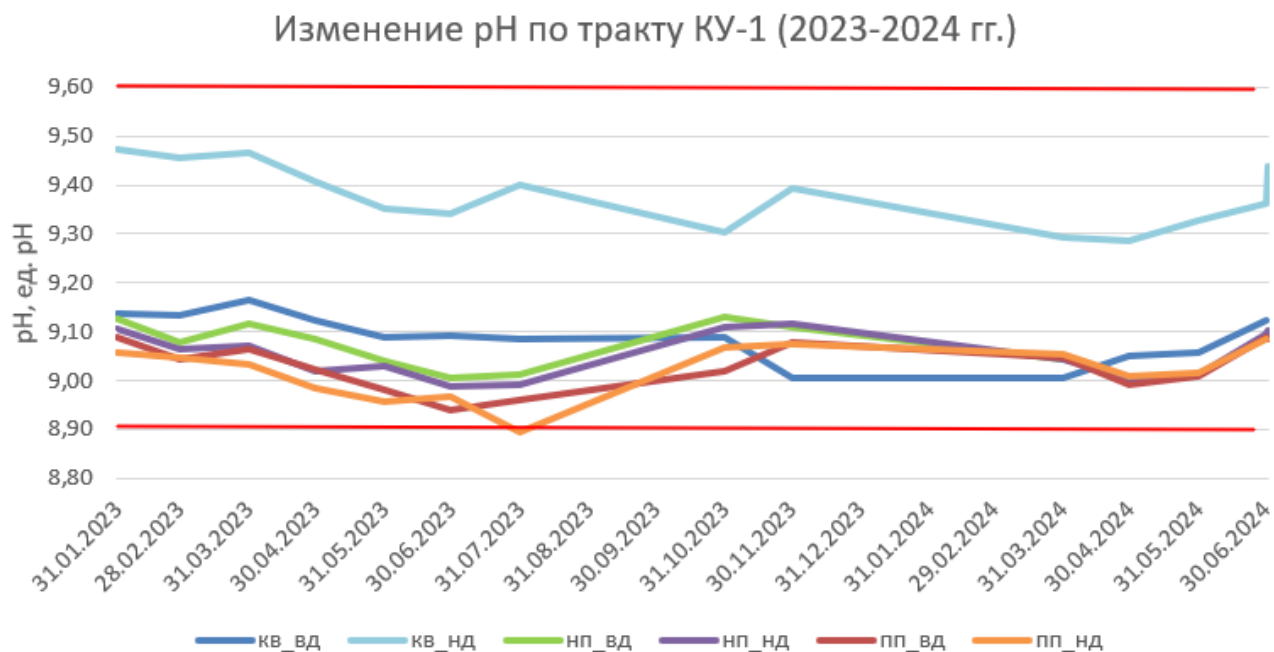


Рис. 4.2. Изменение величины рН в котловой воде и парах КУ №1 ПГУ-450 (2023-2024 гг.)

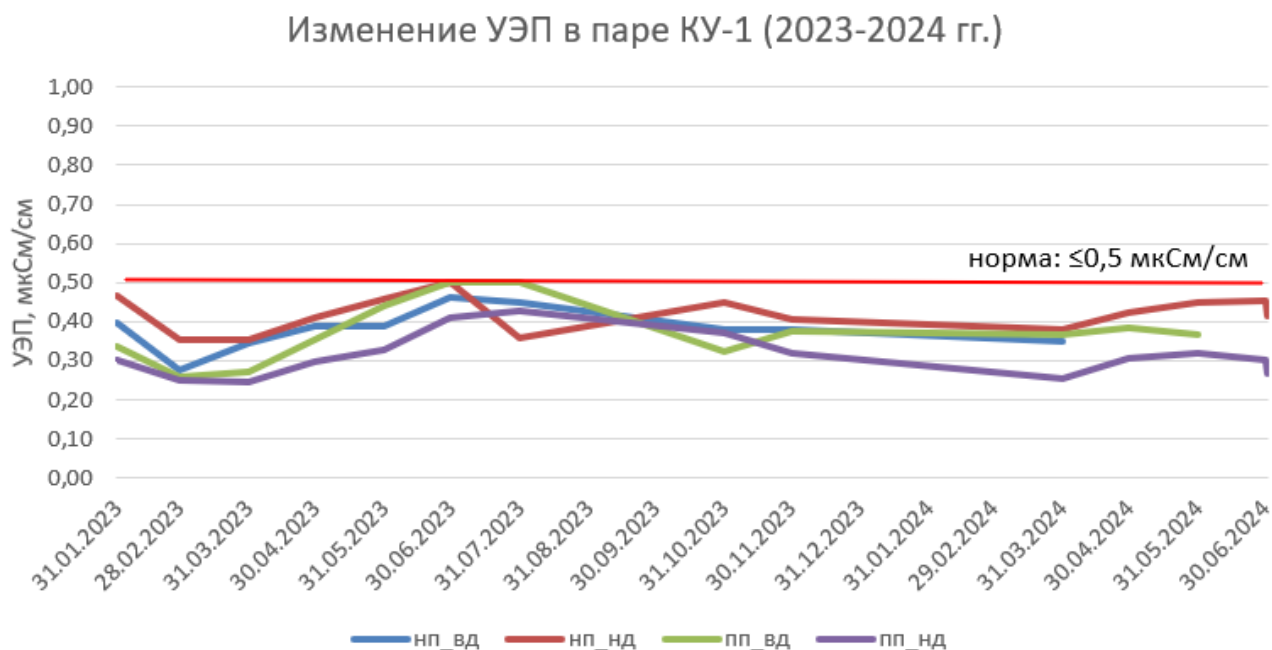


Рис. 4.3. Изменение величины УЭП в насыщенном и перегретом паре КУ №1 ПГУ-450 (2023-2024 гг.)

Содержание железа в котловой воде не превышает 20 мкг/дм^3 в штатном режиме, величина ПОА находится в постоянном избытке.

Таким образом, по результатам 5-летней наработки ВХР с применением реагента ВТИАМИН продолжает доказывать свою эффективность.

4.2. Результаты опытно-промышленных испытаний реагента ВТИАМИН на барабанных энергетических котлах

4.2.1. ОПИ реагента «ВТИАМИН» на барабанных энергетических котлах ($p_6=13,8$ МПа)

Вызванное современными условиями увеличение маневренности и общего количества простоев оборудования, а также отсутствие четко обозначенных графиков пусков и остановов привели к ситуации, когда применение предусмотренных и регламентированных методов консервации стало затруднительным, а в некоторых случаях невозможным. Все это способствовало снижению надежности защиты оборудования в периоды простоев, несмотря на соблюдение традиционными ВХР нормируемых показателей во время его эксплуатации. Стоит отметить, что отсутствие возможности применения известных методов консервации в полном объеме может привести к накоплению железистоокисных отложений, развитию подшламовой коррозии, интенсификации процессов коррозионно-эрозионного износа металла.

Так, например, основное оборудование Приуфимской ТЭЦ ООО «БГК» (далее по тексту – ПуТЭЦ) характеризуется переменным режимом эксплуатации, без четко обозначенного графика пусков и остановов, что не позволяет применять предусмотренные методы консервации. При обследовании ВХР ПуТЭЦ. Была найдена возможность оптимизировать существующий на ПуТЭЦ режим работы основного оборудования. Предлагалось, сохраняя имеющийся налаженный традиционный водно-химический режим с использованием аммиака, элиминокса (в соответствии с [28]) и фосфатов, полностью изменить подход к консервации и защите всего конденсатно-питательного тракта от коррозионных процессов, вне зависимости от условий его эксплуатации (работа, резерв или ремонт).

Целями проведения опытно-промышленных испытаний (Приложение 3) являлись внедрение и наладка комбинированной технологии аммиачно-гидразинно-полиаминного (далее по тексту КТ АГП) ВХР, обеспечивающей:

1. Безаварийную работу основного и вспомогательного оборудования за счет создания защитной магнетитово-аминной пленки при одновременном соблюдении всех норм ВХР.

2. Исключение любых дополнительных мер по консервации и расконсервации оборудования с возможностью вывода его в резерв или ремонт на срок не менее 6 месяцев.

3. С помощью использования КТ АГП вести мягкую отмывку оборудования от существующих отложений, способствующую постепенному снижению периодичности кислотных очисток с последующим полным отказом от них.

Для проведения ОПИ КТ АГП использовался комплексный аминоксодержащий реагент ВТИАМИН КР-31, который представляет собой смесь эффективного дисперсанта и активных веществ, проявляющих барьерный защитный эффект на теплообменных поверхностях. Реагент применяется для ведения водно-химического режима, обеспечивая защиту от коррозии тепломеханического оборудования и его консервацию. Помимо антикоррозионного действия создаваемая реагентом магнетитово-аминная пленка предотвращает нарастание солевых кристаллов на поверхностях конструкционного материала, в особенности в области напряженного теплообмена. Барьерные вещества аминной природы в сочетании с дисперсантом не только замедляют и останавливают прирост отложений различного характера на теплопередающих поверхностях, но и способствуют разрыхлению имеющихся. Удаление разрыхленных отложений с продувками проявляется в виде мягкой отмывки во время работы, что позволяет со временем отказаться от проведения кислотных промывок.

В состав тепловой схемы ПуТЭЦ входит три котлоагрегата типа БКЗ-420-140НГМ, два турбоагрегата типа ПТ-60-130/13, один турбоагрегат ПТ-90-130/16. Тепловая схема с поперечными связями. Тип ВХР основного оборудования ПуТЭЦ – традиционный с дозированием аммиака для поддержания величины рН, элиминокса (EliminOX) – вещества-производного гидразина для связывания кислорода, а также тринатрийфосфата для обработки котловой воды.

ОПИ комплексной технологии ведения совмещенного аммиачно-гидразинно-полиаминного водно-химического режима на ПуТЭЦ состояли из следующих этапов:

1. Обследование ВХР, в ходе которого поддерживался традиционный тип водно-химического режима с дозированием раствора аммиака, элиминокса и тринатрийфосфата.

2. Опытный этап – использование существующего ВХР с одновременным дозированием реагента ВТИАМИН КР-31 в барабан котлоагрегата ПК-2.

Оценка успешности проведения ОПИ проводилась согласно следующим критериям[86, 91,93,94,104-106]:

1. Визуальный осмотр состояния внутренних поверхностей барабана котлоагрегата, определение коррозионной стойкости защитной пленки.

2. Проведение испытаний контрольных вырезок экранных труб в условиях агрессивной коррозионной среды, имитирующей атмосферную коррозию.

На этапе обследования текущего ВХР отмечено отсутствие нарушений в части ведения ВХР, за исключением периодически повышающейся концентрации кислорода в конденсате турбин (рис. 4.2а).



Рис. 4.2а. Количество кислорода в конденсате турбоагрегатов в период контрольного этапа (01.01.2021 – 15.07.2021)



Рис. 4.3а. Содержание аммиака в питательной воде в период контрольного этапа (01.01.2021 – 15.07.2021)

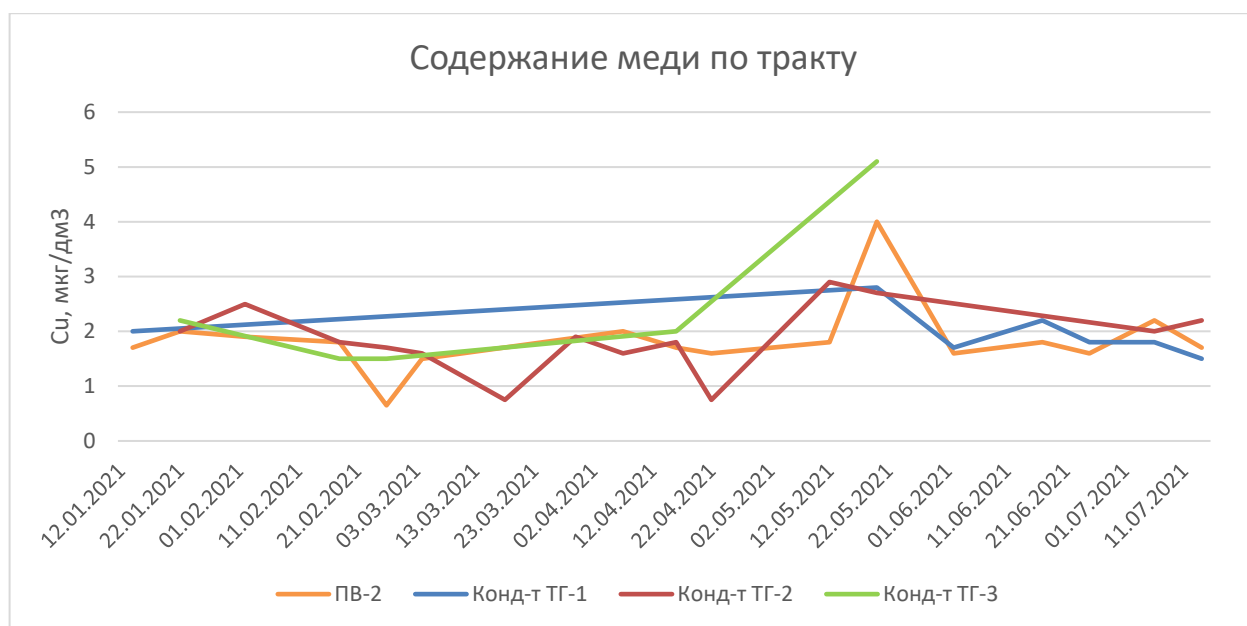


Рис. 4.4. Содержание меди по тракту в период контрольного этапа (01.01.2021 по 15.07.2021)

При этом содержание кислорода после деаэраторов 7 ата, аммиака в питательной воде и концентрация меди по всему тракту находились постоянно в нормируемых пределах (рис. 4.2а-4.4).

Следует отметить, что кислород является сильным деполаризатором с положительным значением потенциала, и высокое его содержание в конденсатно-питательном тракте (в любой его части), несмотря на нормируемые количества аммонийного азота, может приводить к коррозии медьсодержащих сплавов. При этом медь будет оседать в наиболее теплонапряженных участках тракта. Таким образом, малые концентрации меди в теплоносителе при установленной периодичности отбора данного анализа 2 раза в месяц и частых концентрациях кислорода в конденсате выше нормируемых не гарантируют отсутствие медной накипи на экранных трубах.

О присутствии медистых отложений, а также о неравномерности их осаждения говорят и исследования вырезок, проведенные в 2018–2021 гг. на ПК №1 и ПК №2. Так, на ПК-2 в 2016г. была успешно проведена кислотная очистка с минимальным количеством остаточных отложений на поверхностях нагрева: 22-33 г/м² при норме не более 70 г/м². За контрольный период до начала ОПИ исследования отложений на данном котлоагрегате проводились еще дважды: летом 2018г. и осенью 2019г. При сравнительно равном содержании кальция, магния, фосфатов, сульфатов и соединений кремния, доля железа и меди в них значительно отличалась. Так, в 2018 г на долю медных отложений пришлось в среднем 20%, в 2019г – не более 8% (в обоих случаях

на боковых экранах) (рис.4.5). Учитывая, что за этот период ПК-2 работал в стабильном режиме, и на нем не проводилось очисток, которые могли бы привести к значительному уменьшению доли меди в отложениях, объяснить такую ситуацию можно неравномерностью ее осаждения на поверхностях нагрева и местом проведения вырезки образца экранной трубы.

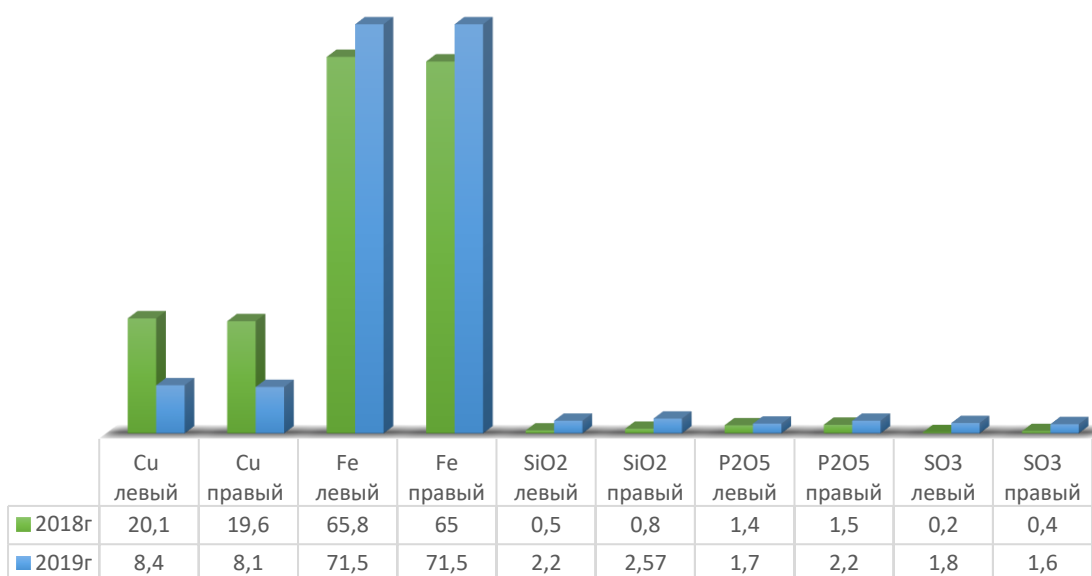


Рис. 4.5. Сравнительный анализ состава отложений вырезок боковых экранов ПК-2 в 2018 и 2019г

Качество и количество добавочной химически очищенной воды, подаваемой от водоподготовительной установки, имеет большое значение и существенно влияет на ведение водно-химического режима станции в целом. В процессе большей части предварительного этапа ОПИ (обследования текущего ВХР) подготовка добавочной воды осуществлялась на ВПУ с использованием технологии ионного обмена. К окончанию проведения предварительного этапа была запущена установка очистки воды с использованием мембранных технологий обратного осмоса, что улучшило качество подаваемой из химцеха добавочной воды по некоторым показателям, но при этом оказало существенное влияние на ВХР основного оборудования.

Так, например, при относительно равной концентрации кремниевой кислоты, содержание ионов натрия в ХОВ значительно снизилось к окончанию предварительного этапа, соответственно, уменьшилось и значение рН подаваемой очищенной воды (рис. 4.6).

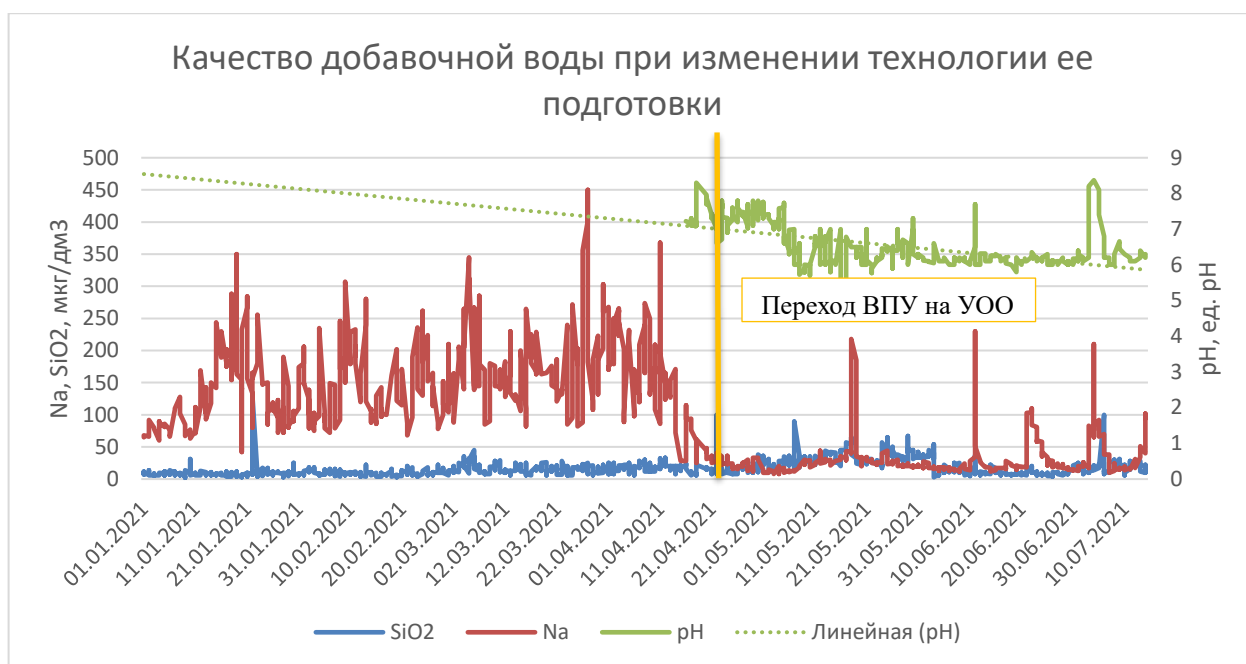


Рис. 4.6. Качество ХОВ при изменении технологии ее подготовки

На втором этапе опытно-промышленных испытаний комбинированной технологии АГП в паровой котел ПК-2 осуществлялось микродозирование реагента ВТИАМИН КР-31 с контролем химико-аналитических показателей ВХР, в т.ч. содержания реагента в пароводяном тракте.

После проведения подготовительных операций был начат ввод реагента с начальной расчетной дозой $1,5 \text{ г/м}^3$ питательной воды с одновременным контролем его содержания в пароводяном тракте ТЭЦ. Начальная доза выбиралась из расчета получения минимального избытка реагента в котловой воде.

В связи с возникшими техническими трудностями одновременного ввода ВТИАМИН КР-31 и фосфатирования котла (наличие одной точки ввода в котловую воду) дозирование реагента ВТИАМИН КР-31 осуществлялось попеременно с вводом рабочего раствора тринатрийфосфата.

Таким образом, комбинированная технология (АГП) на данном этапе обработки подразумевала изменение существующего порядка ведения водно-химического режима с дополнительным периодическим вводом микроколичеств комплексного реагента для повышения надежности и экономичности работы генерирующего оборудования.

В течение всего опытного этапа такие показатели ВХР, как pH, электропроводимость, содержание ионов натрия, кремния, аммиака находились в стабильных нормируемых значениях (рис.4.7-4.10). При этом уменьшение содержания

натрия и электропроводимости во время второго этапа напрямую связано с изменениями технологии очистки добавочной воды на ВПУ.



Рис. 4.7. Содержание ионов натрия в питательной воде и ХОВ в период обоих этапов ОПИ

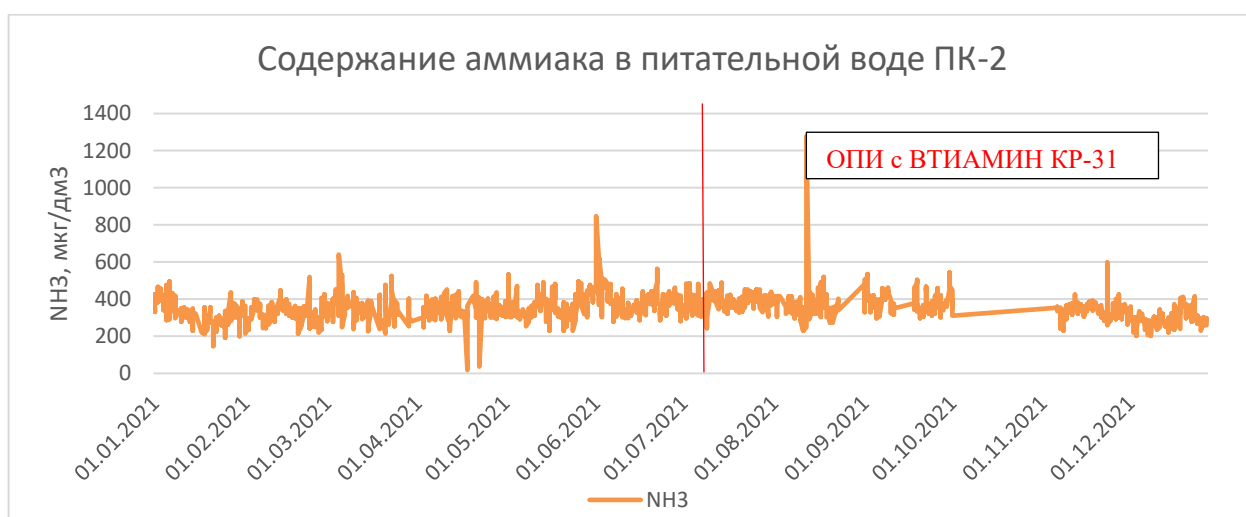


Рис.4.8. Содержание аммиака в питательной воде в период обоих этапов ОПИ

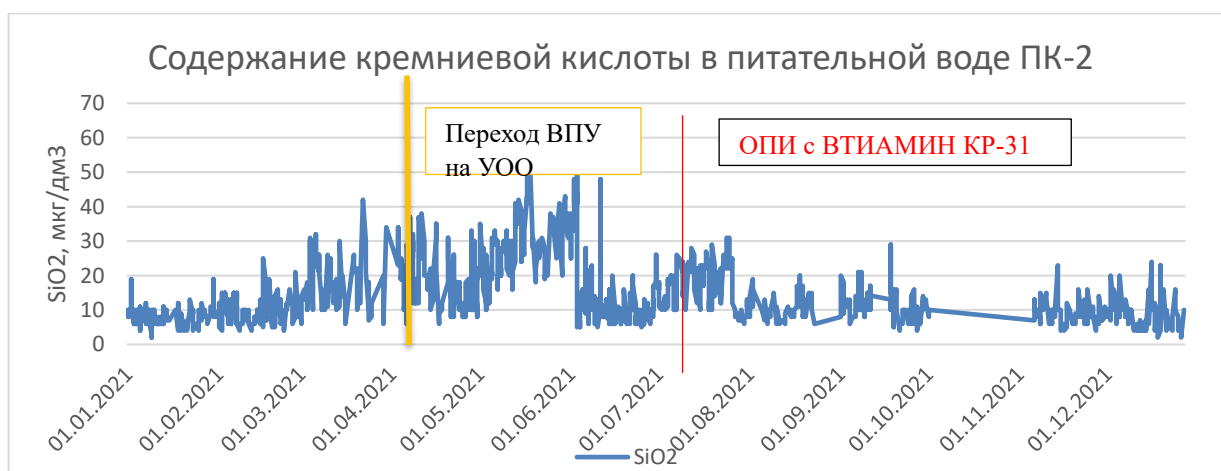


Рис.4.9. Содержание кремнекислоты в питательной воде в период обоих этапов ОПИ



Рис. 4.10. Значение pH и электропроводности в питательной воде в период обоих этапов ОПИ

Соблюдение всех нормируемых значений наблюдалось и в парах. При постоянных значениях pH, содержание кремния, натрия в перегретом паре и его электропроводимость заметно снизились во второй половине проводимых ОПИ.

Во время дозирования реагента ВТИАМИН КР-31 в котловую воду проводилось постоянное наблюдение за его избытком по всему конденсатно-питательному тракту (рис. 4.11). При этом в котловой воде чистого и солевых отсеков концентрация реагента наблюдалась практически постоянно на достаточном уровне для формирования защитной пленки (не менее 10 мкг/дм^3). В перегретом паре и конденсате ТГ избыток реагента присутствовал периодически, в предельно малых количествах и только на начальном этапе дозирования. Период появления реагента в паре и конденсате соответствует по времени его максимальному содержанию в котловой воде (до $200 \div 220 \text{ мкг/дм}^3$).



Рис. 4.11. Содержание полиаминов в котловой воде (ПОА_чо_ср, ПОА_со.лев., ПОА_со.прав.), конденсате (Конд-т ТГ) и питательной воде (ПВ)

С учетом достаточной летучести полиаминов и дальнейшего поддержания их избытка в котловой и питательной воде на уровне не более 100 мкг/дм^3 , можно утверждать, что полиамины в паре и конденсате присутствовали в концентрациях, ниже предела определения, однако достаточных для формирования защитного слоя в паровом и конденсатном тракте. Так, при стабильной концентрации железа в котловой воде во время проведения второго этапа наблюдалась тенденция уменьшения его значений в питательной воде и конденсате турбин, что может указывать на начавшийся процесс формирования защитного слоя по всему тракту.

Еще одним показателем успешно проходящего процесса формирования защитной пленки является динамика изменения концентрации железа в периоды пусковых операций. При этом следует учитывать, что на концентрацию железа в это время оказывает влияние не только состояние оборудования, степень загрязненности его поверхностей нагрева и продувочный режим, но и давление, при котором была отобрана проба для анализа. За время проведения этапа ОПИ с дозированием ВТИАМИН КР-31 было проведено 3 останова ПК-2 продолжительностью 1, 4 и 35 суток. В табл.4.2 приведены сравнительные данные по содержанию железа при аналогичных условиях растопки (отбора проб для анализа) на контрольном и опытном этапе.

Таблица 4.2. Содержание железа в котловой воде чистого отсека в пусковые периоды на обоих этапах ОПИ

Дата	ПК-2					
	11.07.2021.	02.04.2021	28.03.2021	04.08.2021	17.09.2021	05.11.2021
Время простоя перед пуском, суток	1	3	4	1	4	35
Давление Р, ата	65	28	60	45	16	87
Концентрация Fe, мкг/дм ³	1000	2000	1000	300	500	800
Время дозирования ВТИАМИН КР-31, суток	0	0	0	20	60	75

Существенное уменьшение содержания железа в котловой воде (при стабильном его содержании в питательной воде в пределах $2,5 \div 20$ мкг/дм³) в периоды пусковых операций на котлоагрегате с применением комбинированной технологии совмещенного ВХР является косвенным подтверждением защиты пароводяного тракта от коррозионных процессов в результате наработки барьерной пленки на поверхностях нагрева под действием реагента ВТИАМИН КР-31.

Таким образом, по результатам анализа ВХР во время опытного этапа с дозированием ВТИАМИН КР-31 можно заключить, что в ходе дозирования реагента процесс формирования защитного барьерного слоя на поверхностях нагрева протекал в штатном режиме.

С целью подведения промежуточных результатов проведения ОПИ произведен визуальный осмотр барабана ПК-2 (рис. 4.12). В результате осмотра отмечено наличие защитной пленки с высшей степенью коррозионной стойкости и удельной сорбцией $0,6$ мкг/см², соответствующей требованию [91] (не менее $0,3$ мкг/см²), а также отсутствие на рассматриваемых поверхностях следов коррозионных процессов, шлама и рыхлых отложений.



Рис. 4.12. Шарообразные капли воды на поверхности левой стороны барабана

Для проведения сравнительной оценки состояния поверхностей нагрева на данном этапе ОПИ были произведены вырезки образцов экранных труб. Вырезанные образцы подвергали испытанию на коррозионную устойчивость в условиях агрессивной коррозионной среды, имитирующей атмосферную коррозию (по [86,93]).

Результаты испытаний в виде оценки коррозионных повреждений в процентном содержании во время трех осмотров сведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Коррозионная стойкость образцов при испытаниях

№	ПК-2 (БКЗ-420-140НГМ)	% коррозионного повреждения поверхности в зависимости от продолжительности испытаний, сут. (циклы)		
		3	7	20
1	Правый боковой экран Труба № 47, огневая сторона (с нарушением защитного слоя)	0	0	8
	Срезы: верхний/боковые	40/20	60/40	100/60
2	Левый боковой экран Труба № 50, огневая сторона (с нарушением защитного слоя)	3	3	15
	Срезы: верхний/боковые	20/10	50/30	90/70
3	Левый боковой экран Труба № 50, тыльная сторона (с нарушением защитного слоя)	0	5	9
	Срезы: верхний/боковые	40/20	60/40	100/60
4	Правый боковой экран Труба № 47, огневая сторона (без нарушения защитного слоя)	0	0	3
	Срезы: верхний/боковые	40/20	60/40	100/60
5	Правый боковой экран Труба № 47, тыльная сторона (без нарушения защитного слоя)	0	0	1
	Срезы: верхний/боковые	40/20	70/60	100/80

№	ПК-2 (БКЗ-420-140НГМ)	% коррозионного повреждения поверхности в зависимости от продолжительности испытаний, сут. (циклы)		
		3	7	20
6	Левый боковой экран Труба № 50, огневая сторона (без нарушения защитного слоя)	0	0	3
	Срезы: верхний/боковые	40/20	70/60	100/80
7	Левый боковой экран Труба № 50, тыльная сторона (без нарушения защитного слоя)	0	0	5
	Срезы: верхний/боковые	40/20	70/60	100/80

Из проведенного исследования можно заключить, что в результате проведения ОПИ КТ АГП с применением реагента ВТИАМИН КР-31 экранные поверхности котла показали во всех тестах отличную степень защиты от коррозии.

Осмотр при разных увеличениях поверхностей огневой стороны левого экрана показал, что отложения на осматриваемых образцах имеют тенденцию к разрыхлению и удалению с поверхности экранных труб.

Результат анализа образцов экранных поверхностей на наличие защитной пленки доказывает необходимость поддержания реагента ВТИАМИН КР-31 в небольшом, но постоянном избытке в теплоносителе. Это позволит поддерживать степень защиты металлических поверхностей на уровне достаточном для вывода оборудования в резерв/ремонт без принятия дополнительных мер по консервации (расконсервации).

Таким образом, в результате проведенного осмотра и 3-х проведенных тестов можно заключить, что на представленных образцах сформированная защитная пленка обладает достаточным антикоррозионным эффектом и позволяет выводить оборудование в резерв или ремонт без дополнительных мероприятий по консервации, что подтверждает достижение поставленных целей.

Выводы по проведению ОПИ КТ ВХР

Таким образом, в результате проведения ОПИ комбинированной технологии ведения совмещенного аммиачно-гидразинно-полиаминного (КТ АГП) ВХР на Приуфимской ТЭЦ с дозированием реагента ВТИАМИН КР-31 на котлоагрегате БКЗ-420-140НГМ все поставленные цели и задачи выполнены полностью, при этом показано, что:

- комбинированная технология обеспечивает защиту поверхностей теплоэнергетического оборудования от различных коррозионных процессов, в т.ч. в периоды его планового или вынужденного простоя.

Данный вывод подтверждается:

- анализом растопочных периодов;
- проведенным визуальным осмотром состояния внутренних поверхностей барабана котлоагрегата;
- определением коррозионной стойкости защитной пленки;
- испытаниями контрольных вырезок экранных труб в условиях агрессивной коррозионной среды, имитирующей атмосферную коррозию.

- при наличии постоянного минимального избытка реагента в перегретом паре, поступающем на турбоагрегаты, данная технология позволяет обеспечить достаточную их защиту как от процессов формирования на лопатках накипных отложений различной природы, так и от процессов коррозии во время нахождения в резерве.

- комбинированная технология с дозированием ВТИАМИН КР-31 позволяет отказаться от проведения мероприятий по консервации и расконсервации оборудования (с применением аммиака и элиминокса согласно [27]) в условиях отсутствия четко обозначенного диспетчерского графика.

Текущее ведение КТ ВХР

В результате полученных положительных результатов ОПИ комбинированный технологии ВХР с дозированием ВТИАМИН КР-31 на ПК-2 было доказано, что сформированный устойчивый защитный слой на поверхностях нагрева, создавая физический барьер между агрессивными газами и металлическими поверхностями, позволяет отказаться от карбогидразида (реагента Eliminox), используемого в качестве поглотителя кислорода и консервирующего реагента. В этой связи станцией было принято решение о расширении и дальнейшей оптимизации комбинированной технологии ведения ВХР. Так, с 01.07.2023 дозирование реагента ВТИАМИН КР-31 осуществлялось в общий коллектор питательной воды совместно с раствором Eliminox, с 30.01.2023 – в трубопровод обессоленной воды для обеспечения дополнительной защиты трубопроводов до питательных насосов. После отладки режима дозирования и получения устойчивого избытка реагента по всему пароводяному тракту было принято решение об исключении дозирования

кислородопоглотителя Eliminox на период опытно-промышленной эксплуатации (ОПЭ). На этот период также исключена консервация с применением Eliminox. При выводе оборудования в длительный простой (более 45 сут.) производится обработка по схеме консервации раствором ВТИАМИН КР-31 при рабочих параметрах котла с последующим сухим останом.

С момента индивидуального применения реагента ВТИАМИН для ведения ВХР основного оборудования ПуТЭЦ основные показатели ВХР находятся в нормируемых пределах. На сегодняшний день ярким доказательством правильности и эффективности подобного ВХР могут служить 2 показательных положительных результата:

1. Содержание железа в котловой воде имеет тенденцию непрерывного уменьшения по мере наработки паровых котлов ПК№1-3 на ВХР с ВТИАМИН КР-31. Наглядно данная зависимость продемонстрирована на рис. 4.13. На котле ПК-2, имеющем самую длительную наработку на данном типе ВХР, среднегодовое содержание железа в котловой воде не превышает 8 мкг/дм³. Концентрация железа в солевых отсеках ПК-1 незначительно выше (до 18 мкг/дм³) в связи с проведением предварительной кислотной очистки и последующим процессом удаления продуктов коррозии.

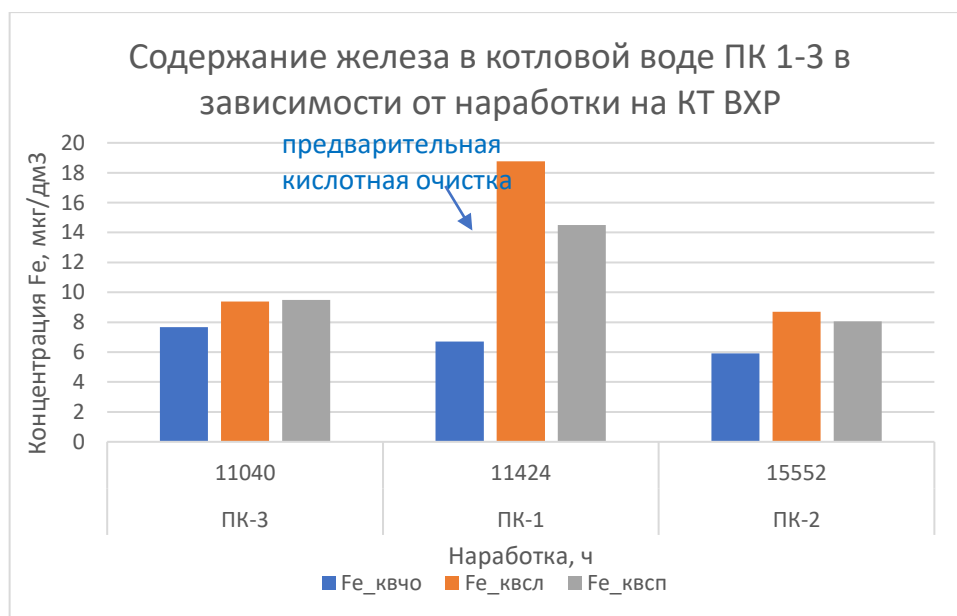


Рис. 4.13 – среднее содержание железа в котловой воде ПК №1-3 в зависимости от наработки на ВХР с ВТИАМИН КР-31 (Fe_квчо – котловая вода чистого отсека, Fe_квсл – котловая вода солевого левого отсека, Fe_квсп – котловая вода солевого правого отсека)

Более наглядно процесс защиты внутренних поверхностей нагрева паровых котлов от процессов стояночной коррозии демонстрирует динамика изменения содержания

железа в котловой воде ПК-2 при пуске после простоя длительностью 5 месяцев (рис. 4.14). Концентрация железа в котловой воде чистого отсека не превышала 30 мкг/дм^3 , в солевых – 80 мкг/дм^3 с быстрым выравниванием концентраций в чистом и солевых отсеках в первые дни после пуска. Подобные величины свидетельствуют о существенном снижении (вплоть до полного исключения) коррозионных процессов (в условиях отсутствия традиционной консервации) и подтверждают высокую эффективность ведения комбинированного ВХР с применением реагента ВТИАМИН КР-31.

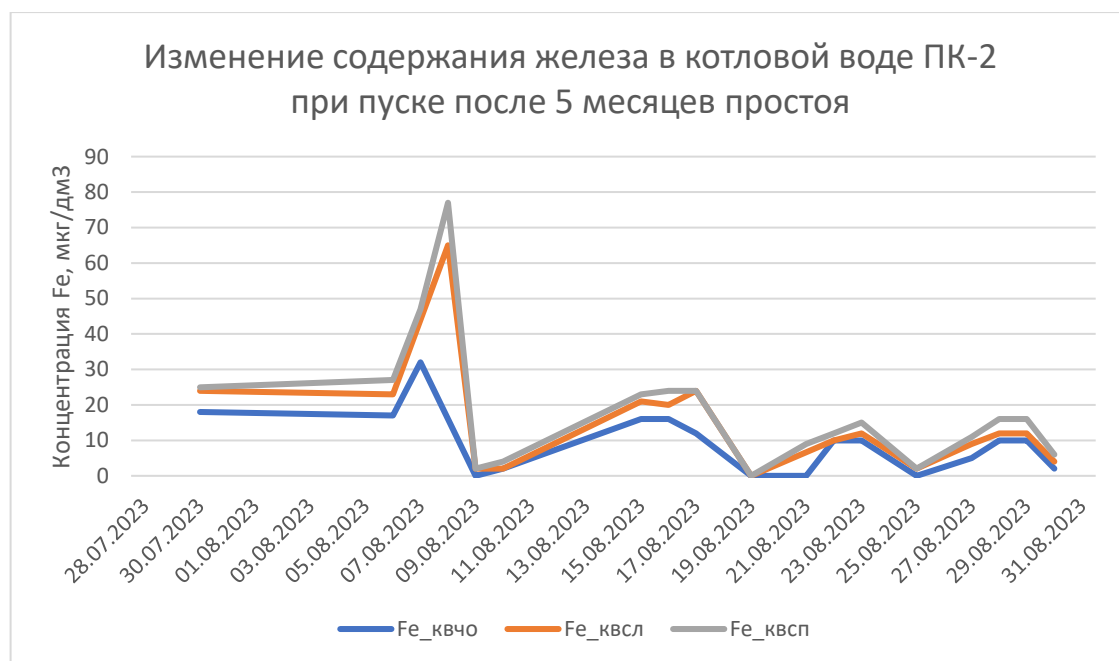


Рис. 4.14 – динамика изменения содержания железа в котловой воде ПК-2 при пуске после длительного простоя

2. Еще одним показательным достигнутым результатом является снижение удельной загрязненности экранных труб с $525,4 \text{ г/м}^2$ до $351,1 \text{ г/м}^2$ и соответствующая технико-экономическая эффективность, вызванная отказом от проведения химической очистки. Применение комплексного реагента ВТИАМИН КР-31, помимо обеспечения антикоррозионного действия, препятствует нарастанию солевых кристаллов и продуктов коррозии на поверхностях металла, включая области повышенного теплообмена, благодаря входящему в его состав дисперсанту. Удаление разрыхленных отложений с продувками проявляется в виде мягкой отмывки во время работы.

Данные свойства реагента привели к тому, что эксплуатационный персонал ПуТЭЦ, планировавший в 2023 г. проведение химической очистки ПК-3 (по результатам определения общего количества отложений на вырезках труб солевых отсеков боковых

экранов в 2022г. по [92]) принял решение об отказе от ее проведения через 1 год ведения ВХР с реагентом ВТИАМИН КР-31. Так, количество отложений на боковых экранах в результате дозирования реагента к 2023 г. снизилось с 525,4 г/м² до 351,1 г/м². Данная тенденция подтверждает высокую эффективность реагента по отмывочному действию.

При этом стоит отметить, что эффективная отмывка поверхностей нагрева от отложений различной природы обеспечена за счет компетентного подхода персонала, обеспечивающего необходимый продувочный режим для вывода отмываемых продуктов без повреждения нижних коллекторов. Неправильное ведение ВХР с АСР ВТИАМИН (использование реагента, ведение продувочного режима и химического контроля) может привести к негативным последствиям в виде повышения аварийности из-за заноса нижних коллекторов отмываемыми отложениями.

4.2.2. ОПИ реагента «ВТИАМИН» на паровых котлах среднего давления ($p_6=3,9$ МПа)

Опытно-промышленные испытания отечественного комплексного реагента ВТИАМИН КР-34 проведены на паровом котле среднего давления ДЕ-30-39, и в работе представлены результаты анализов проб водного теплоносителя и индикаторов коррозии, установленных в барабаны котлов, работающих на новом аминоксодержащем водно-химическом режиме.

Согласно показателям качества питательной и котловой воды, рассматриваемых паровых энерготехнологических котлов среднего давления (табл. 4.4), имеет место щелочно-фосфатный водно-химический режим с высокой гидратной щелочностью. В процессе обследования установлено, что качество питательной воды имеет переменный характер и изменяется в довольно широком диапазоне по показателям рН, солесодержания, содержания железа и растворенного кислорода. Содержание кислорода в разы превышает нормируемое значение – 30 мкг/дм³.

Для снижения рН питательной воды в качестве временной меры применялся ввод лимонной кислоты, оказывающей одновременно моющее от отложений действие на металл. В качестве котловой обработки применялся тринатрийфосфат, повышающий рН и солесодержание котловой воды. Таким образом, поддерживаемый тип водно-химического режима не выполняет свою задачу в части защиты поверхностей нагрева

котлоагрегата от процессов образования отложений и коррозии, о чем свидетельствовал проведенный осмотр верхнего и нижнего барабанов.

Специалистами ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» при активном участии автора был разработан и апробирован на котле среднего давления (ДЕ-30-39) альтернативный водно-химический режим с использованием комплексного реагента ВТИАМИН КР-34 взамен традиционно применяемого фосфатирования котловой воды.

В состав комплексного реагента ВТИАМИН КР-34 входят кислые дисперсанты и барьерные органические вещества аминной природы, способные работать в достаточно щелочных средах. Аминные вещества обеспечивают образование защитной барьерной пленки на поверхностях теплообмена в водной среде. Компоненты, входящие в состав реагента, не оказывают значительного влияния по снижению рН питательной и котловой воды, но способны предохранить поверхности нагрева от осаждения веществ различной природы; они обладают хорошим моющим эффектом по отношению к карбонатным и железистоокисным типам отложений, не вызывая негативного воздействия на металл.

Таблица 4.4. Показатели качества питательной и котловой воды котлоагрегата ДЕ-30-39 ст. №4 на момент начала ОПИ с ВТИАМИН КР-34 (29.06.2020)

Показатели	Питательная вода	Котловая вода
рН	10,78	11,77
Солесодержание, мг/дм ³	90	803
Щелочность по фенолфталеину, мг-экв/дм ³	0,8	7,1
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	0,9	7,7
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	0,01	-
О ₂ , мкг/дм ³	420	-
Fe, мкг/дм ³	320	390

Несмотря на относительно низкие рабочие параметры теплоносителя на котлах среднего давления, проведенный перед началом ОПИ осмотр верхнего и нижнего барабанов котла свидетельствует о высоком содержании отложений на поверхностях нагрева и об отсутствии коррозионной защиты поверхности металла.

В период ОПИ дозирование комплексного реагента ВТИАМИН КР-34 в питательную воду за деаэратором обеспечило защиту тракта котла благодаря формированию защитной магнетито-аминовой пленки, препятствующей проникновению к поверхности металла кислорода, сероводорода и других коррозионно-агрессивных газов, содержащихся в питательной воде.

Помимо этого, применение реагента ВТИАМИН КР-34 позволило отказаться от:

- использования лимонной кислоты, применяемой ранее в качестве временной меры для снижения рН питательной воды;

- фосфатирования котловой воды, приводящего к искусственному увеличению солесодержания и формированию железофосфатных отложений – очагов подшламовой коррозии.

В период проведения ОПИ качественное сравнение исследуемого ВХР с применением комплексного реагента с традиционным (фосфатным) типом ВХР проводилось на основании обработки индикаторов коррозии, установленных в барабаны параллельно работающих паровых котлов ДЕ-30-39, эксплуатируемых при различных реагентных режимах (табл. 4.5,4.6).

Таблица 4.5. Внешний вид индикаторов коррозии, снятых после проведения ОПИ




Место установки	Паровой котел №4 (дозирование ВТИАМИНКР-34 в пит.воду)	Паровой котел №5 (дозирование фосфатов в котловую воду и лимонной кислоты в пит.воду)
Водяная зона верхнего барабана (сразу после снятия)		
Водяная зона верхнего барабана (к.а.№4 снят с крепления, к.а.№5 отмыт водой от отложений)		
Верхний барабан паровая зона		

Таблица 4.6. Показатели качества питательной и котловой воды и пара котлоагрегата ДЕ-30-39 ст.№4 на момент окончания ОПИ с ВТИАМИН КР-34 (21.09.2020)

Показатель	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный пар
pH	10,45	11,84	--
Солесодержание, мг/дм ³	90,1	807	13
Щелочность по фенолфталеину, мг-экв/дм ³	1,1	8,5	0,20
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	1,1	8,7	0,25
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	0,01	-	--
O ₂ , мкг/дм ³	5200	-	--
Fe, мг/дм ³	0,06	0,08	--

Исходя из представленных данных химического контроля качества питательной и котловой воды (табл. 4.4,4.6), в результате проведения ОПИ с дозированием ВТИАМИН КР-34 в питательную воду парового котла ДЕ-30-39 ст.№4 наблюдается тенденция по снижению и стабилизации содержания растворенного железа как в питательной, так и в котловой воде, несмотря на значительно возросшее содержание кислорода вследствие исключения из схемы термической деаэрации. Полученные данные обрабатывались по стандартной методике [105,106] и представлены в табл.4.7.

Таблица 4.7. Сравнение скоростей коррозии образцов-свидетелей при различных ВХР

Параметр	Паровой котел №4 (15.01.2021) ВХР: ВТИАМИН КР-34		Паровой котел №1 (25.02.2021) ВХР: Фосфатирование	
	Водяная зона барабана	Паровая зона барабана	Водяная зона барабана	Паровая зона барабана
Скорость общей коррозии, мм/год	0,0266	0,0108	0,1230	0,2427
Характеристика общей коррозии	Очень слабая	Очень слабая	Сильная	Сильная
Скорость общей коррозии (мм/год) определяется гравиметрическим методом по формуле [97,98]: $V=k*W=1,116 * \frac{(m_1-m_2)}{S*t},$ где m ₁ – масса образца до испытания, г, m ₂ – масса образца после испытания (г), S – площадь образца, (м ²), t – время проведения испытаний (ч), k – коэффициент перевода из массового показателя к глубинному (k=1,116 – для низкоуглеродистых сталей). Шкала оценки скорости общей коррозии: 0 – 0,05 – коррозия очень слабая; 0,10 – 0,15 – коррозия допустимая; 0,15 – 0,60 – коррозия сильная				

Анализ полученных результатов подтверждает высокую степень эффективности реагента ВТИАМИН КР-34 в части защиты водопарового тракта котла от коррозионных процессов в сложных условиях его работы. Эффективность защиты подтверждена значительным снижением скорости общей коррозии металла и переводом ее в низшую степень даже при высоком содержании кислорода в питательной воде.

В результате проведения опытно-промышленных испытаний получен и рассчитан экономический эффект при возможном исключении из исследуемой

тепловой схемы деаэратора и при условии дозирования комплексного реагента, обеспечивающего иной механизм защиты теплообменных поверхностей от воздействия коррозионно-агрессивных газов. С учетом реагентной обработки, суммарный положительный экономический эффект достигает 855 тыс. руб./год для одного работающего котла.

Таким образом, в процессе проведения опытно-промышленных испытаний на энерготехнологическом котле среднего давления (типа ДЕ-30-39) при переходе на ВХР с использованием ВТИАМИН КР-34 взамен фосфатирования и подкисления питательной воды лимонной кислотой получен как прямой, так и косвенный положительный эффект.

1. Подобный тип водно-химического режима обеспечивает защиту поверхностей нагрева котла от процессов коррозии в условиях их работы на питательной воде переменного качества, и приводит к повышению надежности эксплуатации котлоагрегатов.

2. Применение ВТИАМИН КР-34 за счет образования стойкой магнетито-аминной пленки, защищающей поверхности нагрева котла от коррозионных процессов различной природы, позволяет отказаться от использования лимонной кислоты, исключая при этом все негативные последствия для оборудования, которые она провоцирует.

3. При использовании комплексного реагента не происходит искусственного увеличения солесодержания (в отличие от процесса фосфатирования), что снижает величину продувки котла и, соответственно, технологические потери с ней.

4. Проведенная сравнительная оценка состояния внутренних поверхностей барабанов котла ст.№5 при вводе фосфатов и лимонной кислоты по сравнению с выбранным для проведения ОПР котлом ст.№4, доказывает возможность перехода на использование реагента ВТИАМИН КР-34.

На текущий период (2024 г.) применение ВТИАМИН КР-34 для обработки питательной воды тиражировано на параллельно работающие паровые котлы. Дозирование реагента продолжает обеспечивать стабильный водно-химический режим, обеспечивая экономичную работу оборудования без повреждаемости.

4.3. Ведение амносодержащего ВХР с применением реагентов ВТИАМИН на ТЭЦ с сезонным режимом работы

В современных условиях эксплуатации оборудования ТЭС и промышленных предприятий, имеющих в составе ТЭЦ для обеспечения паром и другими энергоресурсами, технологическое оборудование и работающих с длительными сезонными остановами, наиболее предпочтительным является водно-химический режим на основе комплексных амносодержащих реагентов. Применение амносодержащих реагентов обеспечивает защиту поверхностей нагрева энергетического оборудования, а также конденсаторов и паропроводов от протекания коррозии как в процессе эксплуатации оборудования, так и в стояночных режимах [14,107,108].

В работе рассмотрены результаты опыта наладки и сопровождения ВХР с применением комплексных амносодержащих реагентов марки ВТИАМИН на энерготехнологическом котле высокого давления промышленного предприятия с сезонным циклом работы. Показана эффективность ВХР подобного типа при имеющихся нарушениях ВХР по содержанию кислорода ввиду индивидуальных особенностей тепловой схемы.

В состав основного оборудования ТЭЦ входит паровой котел Е-120-7,0-500ГМ производства ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ», с одноступенчатой схемой испарения. Регулирование температуры перегретого пара осуществляется впрыском питательной воды, отбираемой за водяным экономайзером. Технические характеристики котла представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8. Технические характеристики энерготехнологического котла Е-120-7,0-500ГМ

Наименование параметра	Величина
1. Номинальная паропроизводительность, т/ч	120
2. Рабочее давление пара, МПа (кгс/см)	7,0 (70)
3. Температура перегретого пара, °С	500
4. Температура питательной воды, °С	140
5. Температура газов на выходе из котла, °С:	130
6. Коэффициент полезного действия, %, не менее:	94,7

Пар из котла подается на паровую турбину Siemens SST-300 с последующим отпуском пара на производство. Особенностью тепловой схемы с противоаварийной турбиной является отсутствие в ней конденсатора, т.к. весь генерируемый пар отпускается на производство, откуда возвращается в виде конденсата. Режим работы

ТЭЦ имеет сезонные особенности: в период с февраля по конец августа оборудование останавливается в резерв.

Обследование текущего ВХР

С момента ввода в эксплуатацию котел находился в работе в сезоне 2016-2017 годов, при этом не соблюдались нормы и правила ведения ВХР [9,42], отсутствовала коррекционная реагентная обработка, а также не проводилась предпусковая очистка и пассивация. В обессоленную воду, вопреки всем правилам, дозировался едкий натр для повышения величины рН, при этом отмечалась крайне низкая величина рН пара. Величина рН питательной воды была в нормируемых пределах, однако содержание натрия значительно превышало нормативы из-за дозирования едкого натра в обессоленную воду.

При строительстве ТЭЦ в 2016г. проектом была предусмотрена дозировка реагентов, для коррекционной обработки, в питательную и котловую воду: в питательную – реагент АМИНАТ ПК-3, в котловую – фосфаты. После устранения имеющихся эксплуатационных недоработок были использованы проектные узлы для обеспечения дозирования реагента ВТИАМИН КР-33.

Отличительной особенностью выбранного для ведения ВХР реагента ВТИАМИН КР-33 взамен режима с применением АМИНАТ ПК-3 и фосфатов состоит в том, что комплексный реагент ВТИАМИН КР-33 обеспечивает как поддержание требуемых показателей качества теплоносителя по тракту, так и способствует формированию на внутренних поверхностях нагрева защитной барьерной пленки, препятствующей проникновению к поверхности металла любых коррозионно-агрессивных веществ, тем самым способствуя уменьшению вероятности развития коррозионных процессов. Помимо этого, дозирование АМИНАТ ПК-3 не обеспечивало необходимого уровня рН в паре и питательной воде, поэтому была выполнена замена реагента для ведения ВХР и консервации с АМИНАТ ПК-3 на ВТИАМИН КР-33 – на основании предыдущих исследований и опытно-промышленных испытаний [14,99,109].

При ознакомлении со схемой подготовки добавочной воды было предложено произвести реконструкцию водоподготовки, т.к. существующая технология не обеспечивала надежную работу и надлежащее качество обессоленной воды для котлов с одной ступенью испарения. Была выполнена замена фильтрующего материала и

обвязка механических фильтров, заменена первая ступень УОО, смонтирована вторая ступень УОО и установлены фильтры финишной доочистки Н-ОН. В результате на выходе с ВПУ электропроводность обессоленной воды не превышает 0,2 мкСм/см.

Результаты исследований первого этапа.

На основании того, что котел работал без поддержания водно-химического режима, было принято решение о проведении перед пуском отмывки и пассивации с применением комплексного реагента «ВТИАМИН КР-31». Целью отмывки и пассивации являлась очистка поверхностей нагрева котла и паропроводов от отложений, накопившихся за период эксплуатации, а также создание защитной пленки на поверхностях нагрева котла. Отмывка и пассивация производилась в соответствии с программой в период 11.08.2017 – 14.08.2017 и была совмещена с продувкой паропроводов. По окончании отмывки был произведен «сухой останов». В дальнейшем на котле выполнялась наладка тепломеханических режимов работы, отладка режимов горения с подключением на различной нагрузке паровой турбины.

Результаты по изменению величины УЭП (удельной электропроводности) по тракту при пуске котла после проведения отмывки и пассивации приведены на рис. 4.13,4.14.

Пик значений электропроводности конденсата 06.09.2017 (рис. 4.13) был вызван подмесом конденсата второго корпуса производства, который имел высокий рН и содержал много органических веществ. Данное явление привело к увеличению электропроводности и Н-катионированной пробы по тракту (рис. 4.14). В дальнейшем снижение электропроводности происходило крайне медленно, и в итоге удалось добиться значений электропроводности Н-катионированной пробы перегретого пара на уровне $0,7 \div 0,9$ мкСм/см (см. рис. 4.13,4.14).

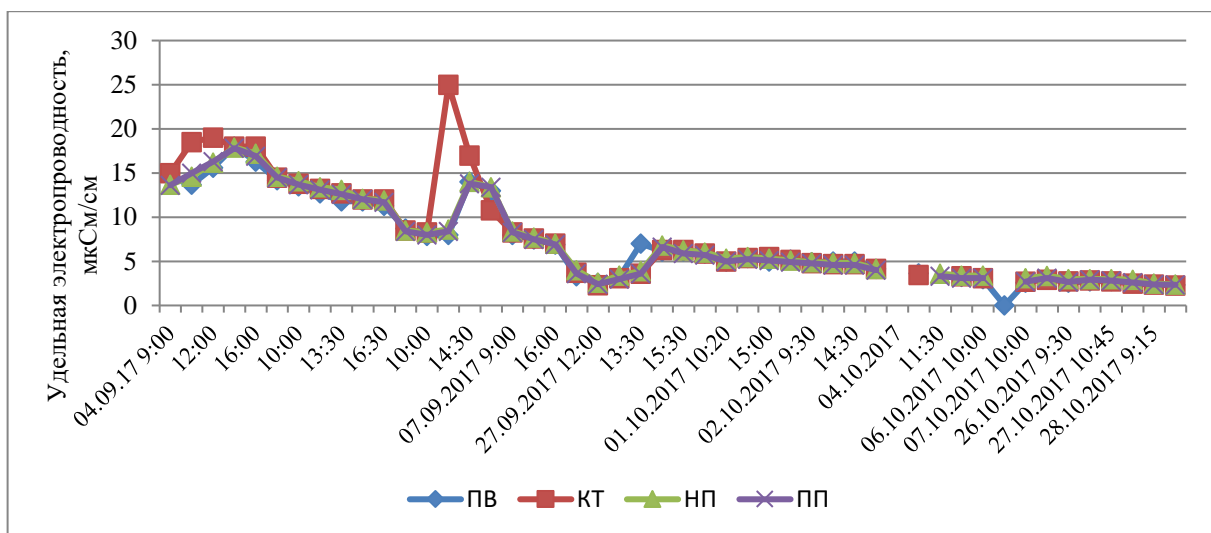


Рис. 4.15. Изменение удельной электропроводности по тракту блока в различные моменты предпусковых операций и эксплуатации.

ПВ – питательная вода, КТ – конденсат, НП – насыщенный пар, ПП – перегретый пар)

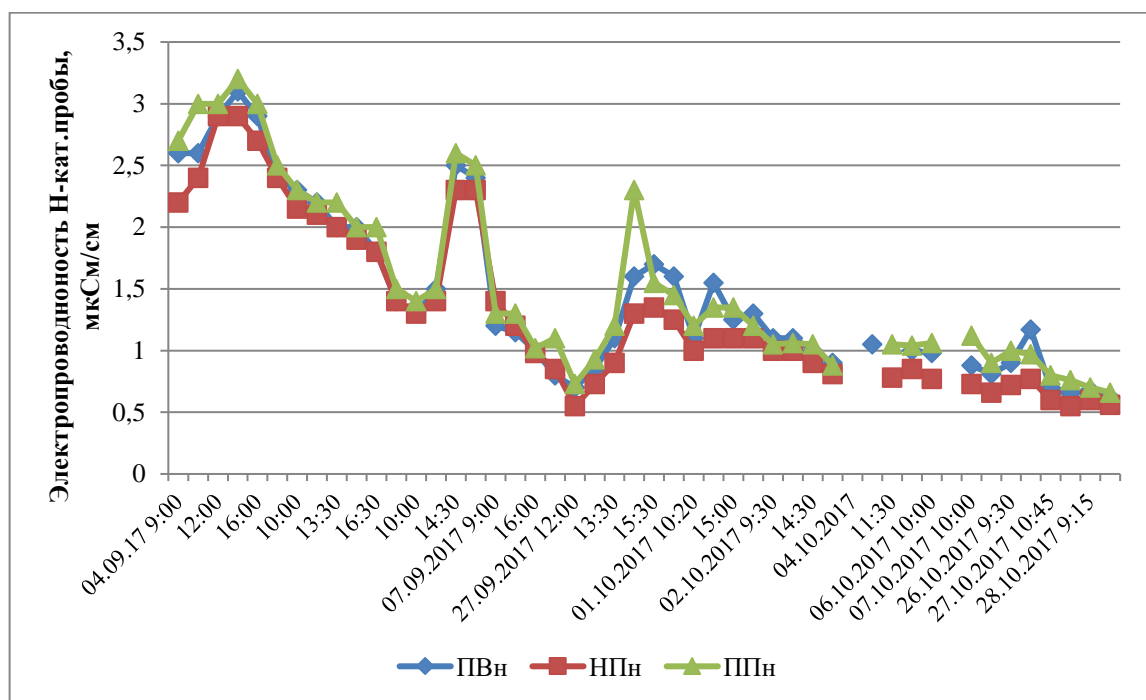


Рис. 4.16. Изменение электропроводности Н-катионированной пробы по тракту блока.

ПВн – питательная вода, НПн – насыщенный пар, ППн – перегретый пар

Следует отметить, что предъявляемые зарубежными компаниями (к подобным котлам) жесткие требования по значению удельной электропроводности Н-катионированной пробы – до 0,5 мкСм/см, ориентируются на аммиачный водно-химический режим и не учитывают особенностей ведения ВХР с применением аминов.

Таким образом, период наладки ВХР начального этапа испытаний завершился успешно. Основными оперативно контролируруемыми показателями можно принять

автоматические измерения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы.

Результаты исследований второго этапа.

С 2018 г. водно-химический режим ТЭЦ на паровом котле Е-120-7,0-500ГМ и паровой турбине SST-300 ведется с дозированием реагентов ВТИАМИН КР-33 с периодической дозировкой реагента ВТИАМИН Д-8 в котловую воду для предотвращения осаждения солей жесткости и других примесей, поступающих с возвратным конденсатом с производства в периоды пуска оборудования после сезонного резерва.

Анализ показателей водно-химического режима на ТЭЦ при работе с дозированием реагента ВТИАМИН КР-33 в две точки (питательную и котловую воду) показал, что величина рН питательной воды находилась в пределах $8,8 \div 9,0$, при этом величина рН котловой воды находится в пределах от 9,0 до 9,5.

При этой схеме дозировки величина электропроводности Н-катионированной пробы перегретого пара перед турбиной находилась в пределах от 0,3 до 0,66 мкСм/см. Показатели водно-химического режима по содержанию железа, кремниевой кислоты и натрия находились в нормируемых пределах. Однако наблюдалось нарушение по содержанию кислорода в питательной воде, значения которого находилось в пределах от 25 до 200 мкг/дм³ при работе ТЭЦ с большим процентом добавочной воды (обессоленная вода) (см. табл. 4.8).

Нарушения по содержанию кислорода вызваны тем, что установленный на ТЭЦ деаэратор не справляется с деаэрацией потока добавочной воды, поступающей из бака запаса обессоленной воды с содержанием кислорода (до 8,0 мг/дм³). При отсутствии конденсатора, традиционно выполняющего первую основную стадию деаэрации, вся нагрузка в рассматриваемой схеме ложится на деаэратор, который по своим характеристикам не может обеспечить полноту удаления растворенных газов (кислород и углекислота) из обессоленной воды.

По результатам аналитического измерения и на основании расчетных данных содержание свободной и связанной углекислоты в обессоленной воде достигает 8 мг/дм³.

Таблица 4.8. Данные химического контроля при величине подпитки обессоленной водой 12 т/ч

Дата отбора	Добавочная вода			Питательная вода за деаэратором						Котловая вода			Перегретый пар		
	æ, мкСм/ см	O ₂ , мкг/дм ³	CO ₂ (табл.)* , мкг/дм ³	pH	æ, мкСм/см	æн, мкСм/см	O ₂ , мкг/дм ³	CO ₂ (расч.), мкг/дм ³	Fe, мкг/дм ³	pH	æ, мкСм/см	Fe, мкг/дм ³	pH	æ, мкСм/см	æн, мкСм/см
04.02.20 08:00	0,07	9000	1970*	9	4,2	1,01	>40		9	9,17	5,84	8	8,2	3,3	1,32
04.02.20 11:00				9,5	4,7	1,07	>40	отс**		9,25	6		8,14	3,2	1,47
04.02.20 14:00				8,5	4,9	1,21	>40	1470	10	9,35	6,42	11	8,25	3,3	1,65
04.02.20 20:00				8,93		1,26	>40		10	9,38	8,2	8	8,4		1,78
04.02.20 23:00				8,8		1,42	>40		11				8,08		1,97
05.02.20 02:00				8,9		1,51	>40		9	9,49	8,5	12	8,18		2,09
05.02.20 8:00	0,08	9000	1970*	9,02	4,9	1,51	>40	758,5	10	9,53	8,5	8	8,32	4,9	2,08
05.02.20 10:20				10	7,9	1,6	>40			9,8	12		8,7	3,5	
07.02.20	0,08	9000	1970*	9,2	2,4		>40		-	9,8	23	-	8,8	2,6	

* табличное содержание CO₂ согласно [110]** расчетное содержание CO₂ соответствует методике ИГЭУ

При этом в общем потоке питательной воды содержание кислорода меняется от 20 до 200 мкг/дм³, а содержание углекислоты достигает величины 1800 мкг/дм³. В потоке возвращаемого конденсата с производства кислород не превышает 20 мкг/дм³, а значительная часть кислорода поступает с добавочной водой. Деаэрация общего потока конденсата и добавочной воды осуществляется в деаэраторе, где содержание кислорода снижается до 25÷200 мкг/дм³ (в зависимости от расхода обессоленной воды, подаваемой на восполнение потерь).

При увеличении количества добавочной обессоленной воды соответственно увеличивается дозировка реагента ВТИАМИН КР-33 в питательную воду, что ведет к увеличению УЭП Н-катионированной пробы пара, т.к. регулирование температуры перегретого пара ведется питательной водой.

При реализованной схеме дозирования с 2017 года были достигнуты положительные результаты:

- содержание железа не превышает 5 мкг/дм³ в питательной воде и не более 60 мкг/дм³ в котловой воде.

- первостепенной задачей было достижение величины электропроводности Н-катионированной пробы перегретого пара перед турбиной не более 0,5 мкСм/см. Реализованная схема дозирования обеспечивала электропроводность Н-катионированной пробы от 0,5 до 1,0 мкСм/см. Разбег значений обусловлен долей добавочной (обессоленной) воды, содержащей растворенную углекислоту и кислород в общем потоке питательной воды. Наличие растворенной углекислоты и кислорода, превышающего нормируемые значения обусловлено нерасчетным режимом работы деаэрационной установки, что приводит к увеличению УЭП.

В сезоне 2020-21 г. после проведения предварительной промывки в сентябре были начаты пусковые мероприятия на ТЭЦ с целью обеспечения паром производства. В процессе выполнения пусковых мероприятий практически с первых часов подключения теплообменного оборудования ухудшалось качество возвращаемого с производства конденсата по содержанию жесткости и величине электропроводности.

Качество конденсата по содержанию солей жесткости стабильно держалось на уровне от 8 до 18 мкг-экв/дм³, что приводило к увеличению солей жесткости в питательной воде до 12 мкг-экв/дм³ при нормируемом значении не более 0,2 мкг-

экв/дм³. Помимо стабильно высоких показателей по жесткости наблюдались и значительные «забросы» солей жесткости до 100÷120 мкг-экв/дм³. Кроме нарушений по содержанию солей жесткости качество конденсата превышало и нормируемую величину электропроводности – так, величина электропроводности при норме не более 1,0 мкСм/см достигала величин 1,5÷2,0 мкСм/см.

Необходимо отметить, что на основании конструктивного исполнения котла с одной ступенью испарения, что было обусловлено изначально жесткими требованиями по качеству пара, подаваемого на паровую турбину SST – 300, резкое ухудшение качества возвращаемого конденсата приводило к росту электропроводности перегретого пара из-за наличия в конденсате и, как следствие, в питательной воде значительных количеств солей жесткости и других агрессивных примесей, поступающих с конденсатом.

Так, требование к качеству питательной воды, поступающей в паропровод для регулирования температуры перегрева по содержанию солей жесткости, не должно превышать величины 0,2 мкг-экв/дм³. Однако достаточно длительный период качество питательной воды по содержанию жесткости было значительно хуже установленной нормы и достигало величины 6 мкг-экв/дм³. Подобные нарушения недопустимы, т.к. это приводит к солевому заносу проточной части паровой турбины и экранных поверхностей нагрева котла.

Поэтому для предотвращения возможного осаждения солей жесткости на поверхностях нагрева котла выполнялись учащенные периодические продувки через нижние точки котла, а также была увеличена непрерывная продувка из котла. Также для поддержания солей жесткости в растворенном виде была увеличена дозировка реагента ВТИАМИН КР-33 в питательную и котловую воду и ВТИАМИН Д-8 в котловую воду. Дозировка реагентов предотвращала осаждение поступающих примесей на поверхностях нагрева путем образования растворенных в воде комплексов с нейтрализующими аминами, входящими в состав реагента. Взаимодействие нейтрализующих аминов с растворенными в конденсате примесями приводит к увеличению электропроводности воды, но не оказывает коррозионного воздействия на поверхности нагрева.

Оценка эффективности ВХР с применением реагентов ВТИАМИН при визуальном осмотре внутренних поверхностей оборудования

В рамках технического сопровождения ведения ВХР с реагентами ВТИАМИН для оценки его эффективности специалистами ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» и персоналом ТЭЦ в 2022 г. после сезонного останова был произведен внешний осмотр внутренней поверхности барабана котла Е-120-7,0-500ГМ и анализ защитных свойств оксидной пленки, выполненный на основании [111].



а)



б)

Рис. 4.17 (а, б). Внешний вид барабана котла.
По результатам осмотра комиссия выявила следующее:

1. На внутренней поверхности барабана имеется тонкий вишневый налет (пудровой структуры) в незначительном количестве, равномерно расположенный по всей поверхности водяного объема барабана. Под тонким вишневым налетом создана магнетито-аминовая защитная пленка, цвет пленки серо-голубой, коррозионных повреждений не наблюдается (фото на рис. 4.15а, 4.15б). В барабане котла четко виден раздел границ водяного и парового объема.

2. При испытании оксидной пленки на коррозионную устойчивость капельным методом [86], окраска капли не изменилась при времени выдержки более 10 мин, что характеризуется по шкале устойчивости как высшая степень устойчивости.

Описание состояния ВХР на текущий момент

Техническое сопровождение ведения ВХР на ТЭЦ на сегодняшний день продолжается. Пуск после сезонного останова в 2023 г. (сентябрь 2023 г.) характеризовался отсутствием нарушений показателей ВХР, за исключением превышения концентрации растворенного кислорода в питательной воде за деаэратором (табл. 4.9).

Таблица 4.9. Данные химического контроля (сентябрь-декабрь 2023г.)

Дата	Конденсат			Питательная вода				Котловая вода		Насыщенный пар			Перегретый пар		
	pH	æ	æ _н	pH	æ	æ _н	O ₂	pH	æ	pH	æ	æ _н	pH	æ	æ _н
04.09.23	-	-	-	8,7	1,9	0,68	36	9,4	11	8,6	2,1	0,65	8,4	1,8	0,86
05.09.23	8,3	2,2	1,3	8,7	1,7	0,87	163	9,3	11,2	8,4	2,6	0,82	7,8	2,3	1,6
06.09.23	8,8	2,6	0,7	8,9	2,4	0,6	125	9,44	8,8	8,9	2,8	0,57	8,5	2,4	0,8
17.11.23	8,86	<5	0,4	8,99	12	0,33	75	9,11	<5	8,84	<5	0,32	8,78	<5	0,46
25.11.23	8,86	<5	0,4	8,88	8	0,32	80	9,14	<5	8,84	<5	0,31	8,76	<5	0,31
02.12.23	8,84	<5	0,45	8,84	9	0,33	140	9,01	<5	8,8	<5	0,35	8,82	<5	-
03.12.23	8,9	<5	0,36	8,92	10	0,27	98	9,06	<5	8,84	<5	0,29	8,88	<5	0,42

При этом следует отметить, что работа с высоким (выше нормируемых значений) содержанием кислорода не оказывает коррозионного воздействия на котел, т.к. содержание железа по тракту находится в нормируемых пределах (до 5 мкг/дм³ в питательной воде и до 30 мкг/дм³ в котловой воде).

Выводы по ведению амносодержащего ВХР с применением реагентов ВТИАМИН на ТЭЦ с сезонным режимом работы:

В ходе наладки и технического сопровождения ВХР (Приложение 7) с применением реагентов ВТИАМИН на котле промышленной ТЭЦ получены следующие результаты:

1. Опытным путем установлена оптимальная комбинация реагентов марки ВТИАМИН с учетом технологических особенностей котла и качества питательной воды;

2. Обеспечена гибкость ведения ВХР применительно к индивидуальным условиям со стабилизацией величины электропроводности пара на уровне не более 0,6 мкСм/см;

3. Дозировка амносодержащего реагента ВТИАМИН препятствует негативному воздействию агрессивных газов (углекислоты и кислорода), за счет образования защитной пленки магнетито-аминового типа на поверхностях нагрева.

4. Ведение водно-химического режима в процессе эксплуатации соответствует нормам [86], а при выводе оборудования в сезонный резерв не требует проведения дополнительных мероприятий по консервации оборудования с сохранением соответствующих защитных свойств.

4.4. Выводы по главе 4

Результаты ОПИ на различных типах паровых энергетических котлов с разным сроком эксплуатации показали следующее:

- отечественные комплексные реагенты марки ВТИАМИН способны заменить импортные аналоги (Хеламин, Цетамин и др.) с повышением качества водно-химического режима на всех типах исследованного оборудования;

- отечественные комплексные реагенты марки ВТИАМИН являются эффективной альтернативой существующим традиционным водно-химическим режимам (в т.ч. с использованием гидразина и его производных – карбогидразида – для обработки питательной воды). При этом важнейшим преимуществом является возможность вывода оборудования в резерв или ремонт в условиях отсутствия регламентированного диспетчерского графика без проведения дополнительных мероприятий по консервации и расконсервации оборудования с соответствующими технологическими затратами;

- состав выбранного комплексного аминоксодержащего реагента (определяющий его главные значимые свойства) постоянен и определяется составом оборудования, тепловой схемой, качеством питательной воды. Дополнительные компоненты в несущественных количествах (менее 0,5%) могут добавляться для усиления свойств основного состава и/или нивелирования изменяющихся факторов среды (качества теплоносителя, условий эксплуатации оборудования);

- раствор комплексного реагента может дозироваться в одну или две точки тепловой схемы на базе штатного оборудования;

- дальнейшие исследования в промышленных условиях реагентов марки ВТИАМИН позволят унифицировать состав и дозировки реагентов по типам оборудования и условиям его эксплуатации.

ГЛАВА 5. ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ РЕАГЕНТОВ ВТИАМИН

5.1. Программа импортозамещения для ВХР блоков ПГУ последовательной схемы

Опыт работы с различными марками зарубежных аминосодержащих реагентов, а также исследование поведения комплексных реагентов торговых марок Cetamine, Helamin, PuroTech и др. в пароводяных трактах энергетических котлов показали как положительные стороны применения этих реагентов, так и определенные недоработки рецептурных составов [17]. В связи с возникающими вопросами при их применении, а также с целью проведения программы импортозамещения в условиях нарастающих санкционных ограничений был разработан новый реагент отечественного производства для обработки питательной и котловой воды.

При разработке новой рецептуры была решена задача его универсального использования на различных модификациях тепломеханического оборудования. Разработанные реагенты ВТИАМИН линейки «КР» предназначены для обработки пароводяного тракта энергетических котлов и котлов-утилизаторов давлением от 1,4 до 16,0 МПа.

Основная проблема при ведении водно-химического режима на котлах-утилизаторах связана с типом теплотехнической схемы котла. С этой точки зрения более сложной и неудобной представляется зависимая тепловая схема, когда барабан низкого давления одновременно выполняет функции деаэратора. Это касается как традиционных ВХР (аммиачно-гидразинно-фосфатный), так и аминных режимов. Стоит отметить, что при ведении аминных режимов могут использоваться разные реагенты, однако в каждом случае необходимо понимать последствия от их применения.

В таких наиболее распространенных зарубежных реагентах как Cetamine V211, Helamin BRW-150H, Helamin 906H, призванных защищать пароводяные тракты котлов высокого давления от коррозионных процессов, в основном в качестве нейтрализующих (подщелачивающих) используются амины с достаточно высокими коэффициентами распределения. Реагенты Helamin марок 906H и BRW-150 не

предназначены для применения на энергетических котлах, подпитываемых обессоленной водой.

Исследование эффективности различных комплексных реагентов, в том числе и нового реагента ВТИАМИН КР-33 проводилось первоначально расчетным путем. В качестве прототипов при аналитическом исследовании были выбраны реагенты с хорошо изученными свойствами, такие как Cetamine V211 и Helamin 9012H. Марка Helamin 9012H для исследования была выбрана ввиду того, что данный реагент не содержит дисперсантов и, в отличие от марок BRW-150H и 906H, действительно предназначен для ведения водно-химического режима котлов с подпиткой обессоленной водой. Однако в России предлагаются именно два последних реагента (Helamin BRW-150H и 906H), не подходящие для подобных условий[98].

Теоретический расчет значений рН при ведении водно-химического режима с использованием реагента марки Helamin 9012H в двухконтурном блоке ПГУ выглядит следующим образом (рис. 5.1).

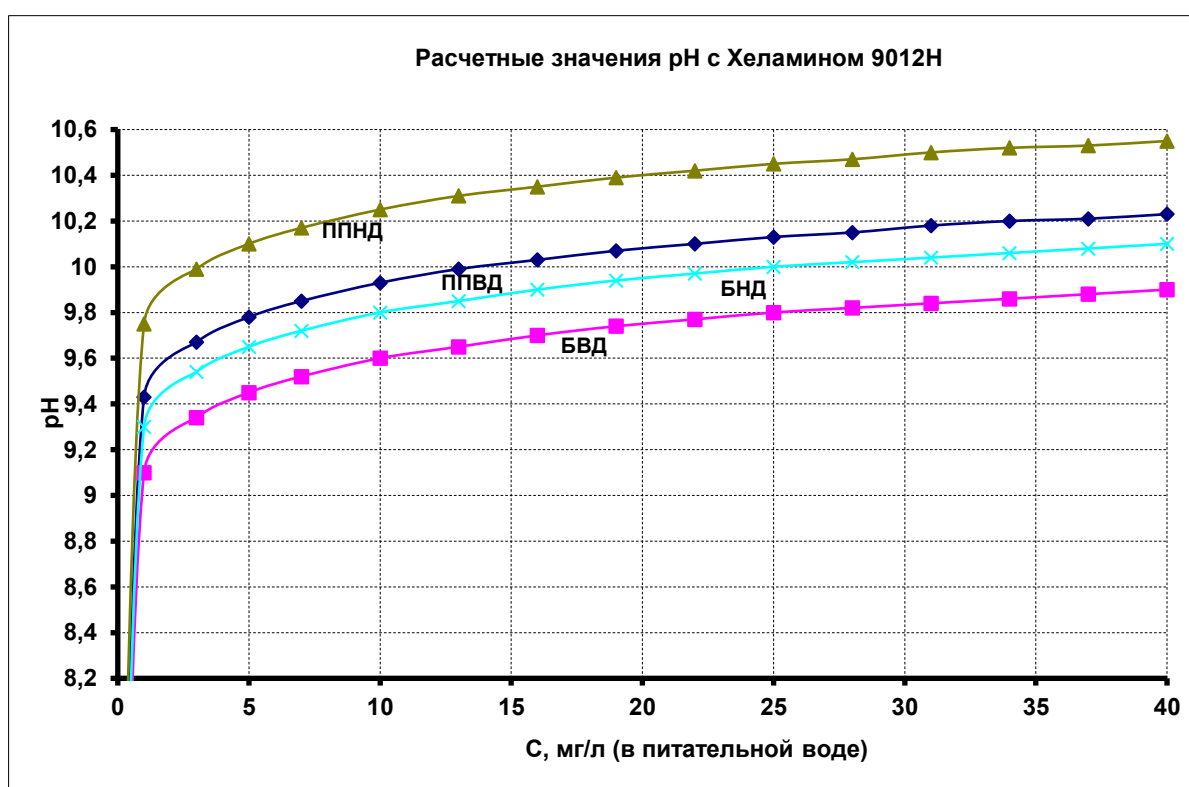


Рис.5.1. Расчетные значения pH с использованием реагента Helamin 9012H в двухконтурном блоке ПГУ в зависимости от концентрации

В случае использования реагента марки Cetamine V211 результаты аналогичных теоретических расчетов значений pH представлены на рис. 5.2.

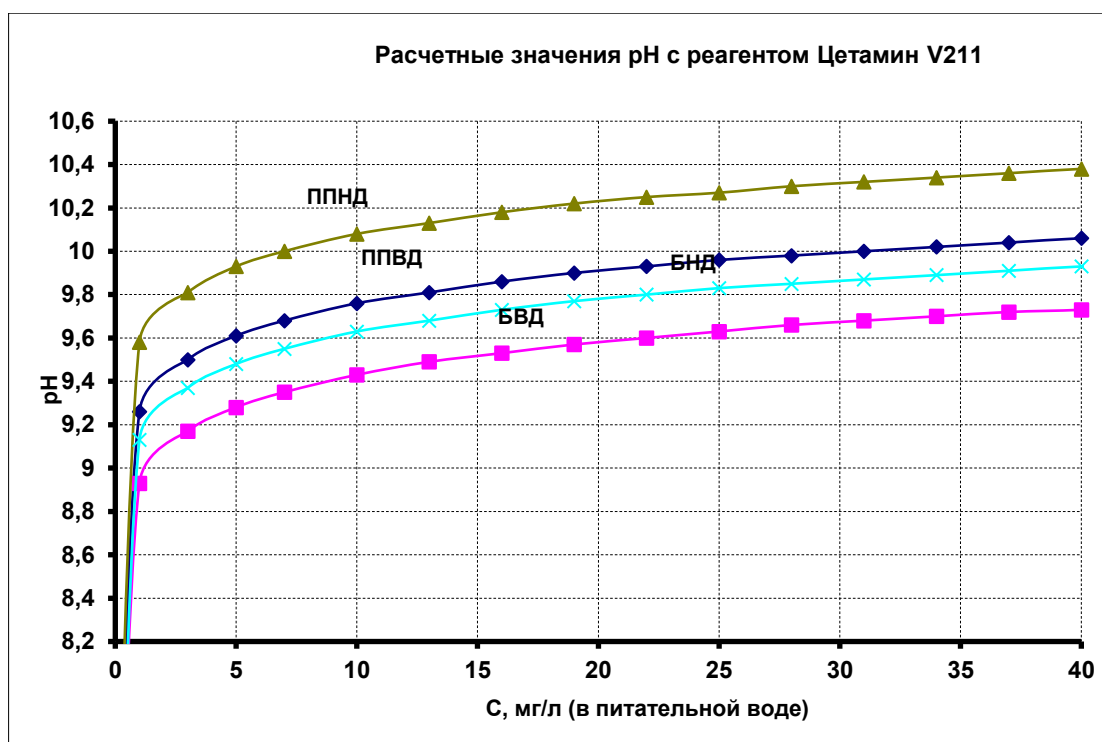


Рис. 5.2. Расчетные значения pH с использованием реагента Cetamine V211 в двухконтурном блоке ПГУ в зависимости от концентрации

Как видно из рис. 5.1 и 5.2, при использовании вышеупомянутых реагентов в применяемом на практике концентрационном диапазоне 3÷10 мг/л, они не полностью удовлетворяют нормируемым показателям. Особенно заметны нарушения ВХР при использовании Helamin (нарушения в контуре низкого давления БНД). При этом значения pH в ППНД и ППВД, как правило, превышают значение 9,8 ед.

Исходя из общего анализа рис 5.1 и 5.2, можно сделать вывод: для того, чтобы подобрать более подходящий реагент, удовлетворяющий нормам как в различных блоках ПГУ, так и в классических барабанных котлах, он должен содержать комбинацию аминов, которые, обладая высокой термостабильностью, позволяли бы выдерживать требования норм ведения ВХР и защитить поверхности котла и блока.

Новый комплексный реагент должен помочь добиться равномерного распределения аминов по пароводяным трактам как обычных барабанных котлов, так и котлов-утилизаторов, выполненных как по параллельной, так и по последовательной схемам.

Расчеты рецептурного состава нового аминоксодержащего реагента проводились для двухконтурного блока ПГУ, выполненного по последовательной схеме. На рис. 5.3 показаны расчетные значения для первого образца реагента. Эти расчеты позволили

создать, а затем испытать ряд реагентов на стендовой установке, имитирующей работу оборудования энергоблоков ТЭС и затем на реальных объектах.

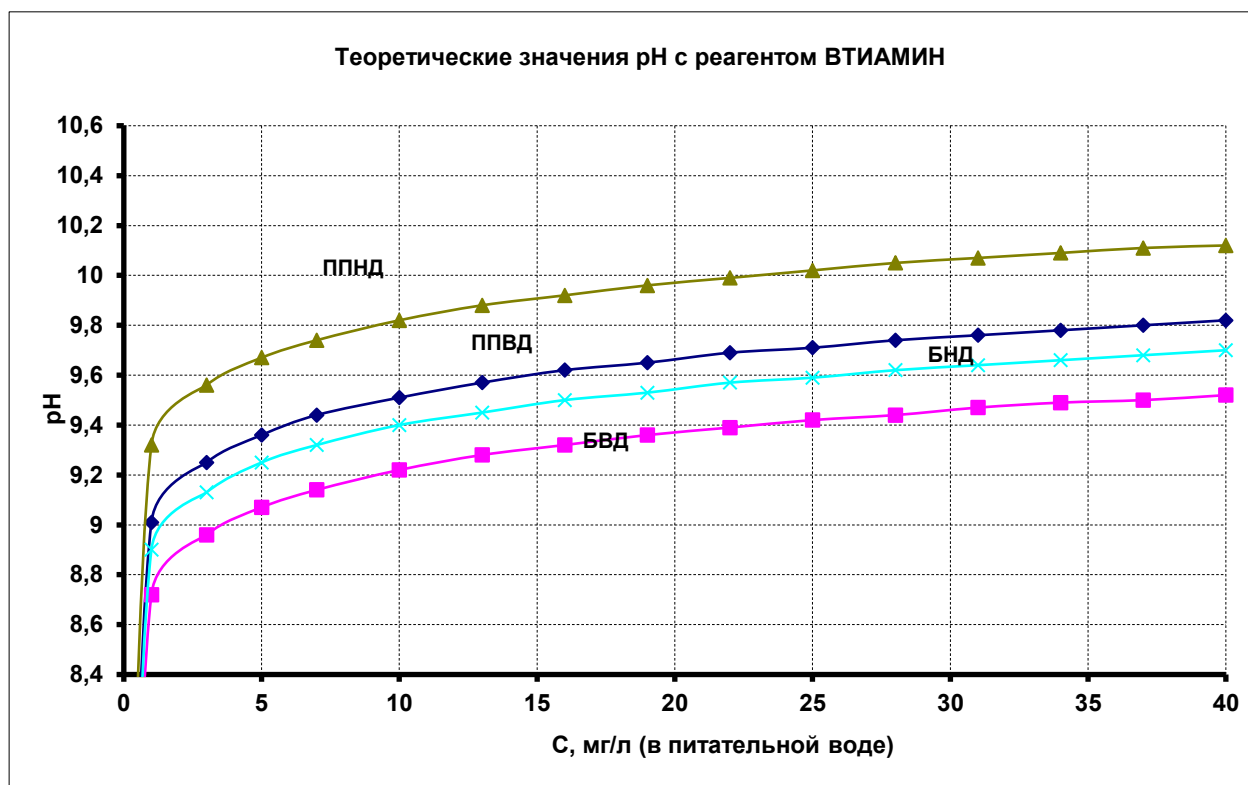


Рис. 5.3. Расчетные значения pH с использованием ВТИАМИН в двухконтурном блоке ПГУ в зависимости от концентрации

Промышленное внедрение разработанного реагента ВТИАМИН марки «КР» взамен применяемого ранее Helamin 906Н на энергоблоке ПГУ одной из ТЭС РФ выполнялось в следующей последовательности:

1. На первом этапе были проведены тепло-химические испытания при ведении водно-химического режима с использованием реагента Helamin 906Н с учетом диспетчерского графика работы энергоблоков ПГУ.

2. На втором этапе в течение 2-х месяцев были проведены опытно-промышленные испытания нового реагента, целью которых являлись:

- определение надежности и стабильности ВХР;
- определение потенциальной экономической эффективности по снижению удельного расхода реагентов.

Для оценки преимущества разработанного водно-химического режима ниже приведен сравнительный анализ параметров ВХР на КУ при работе на Helamin 906Н и ВТИАМИН (рис. 5.4-5.7).

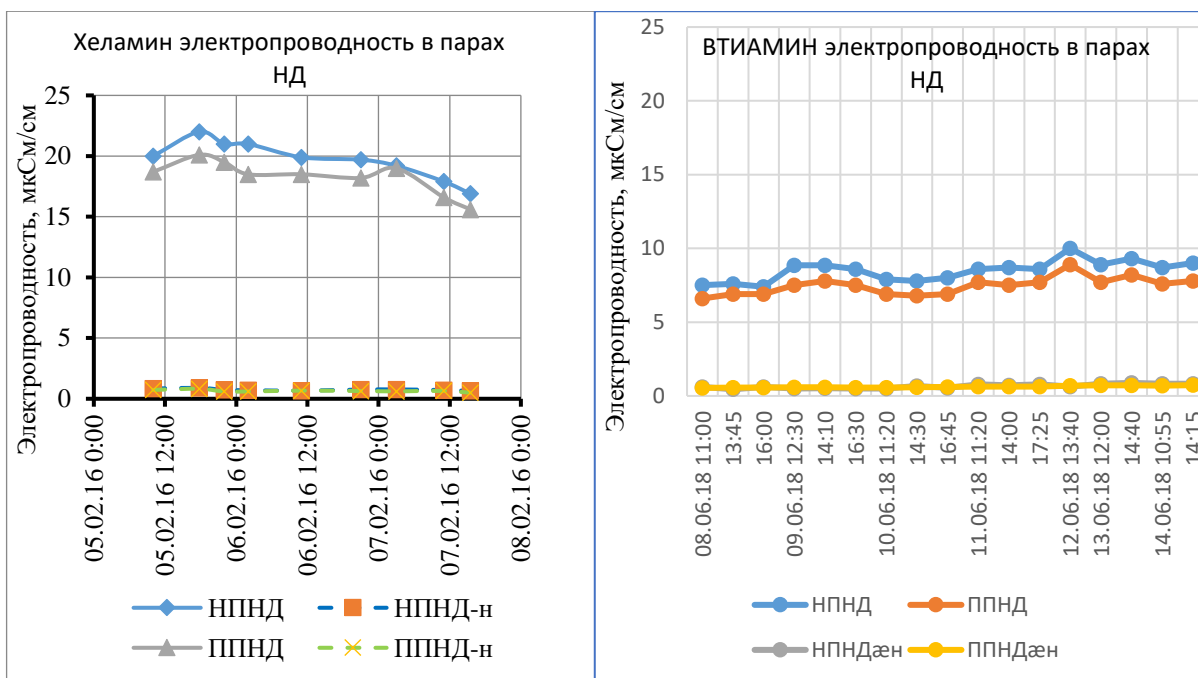


Рис. 5.4. Электропроводность паров НД при работе на различных реагентах

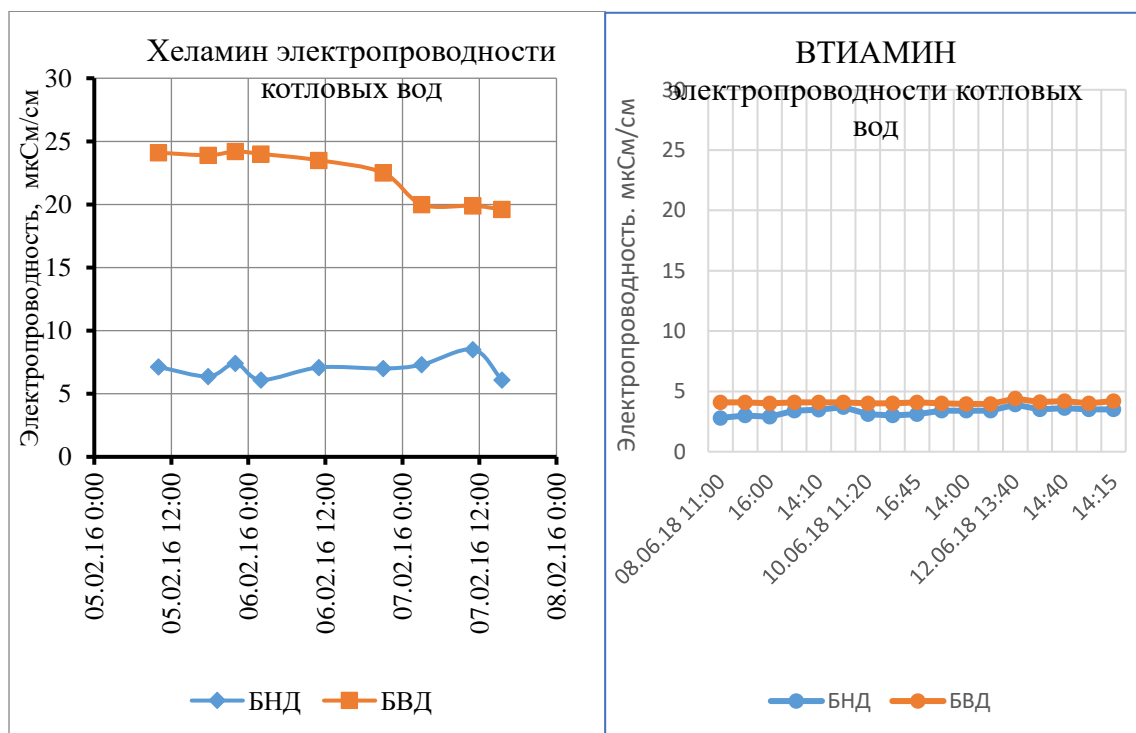


Рис. 5.5. Электропроводность котловых вод при работе на различных реагентах

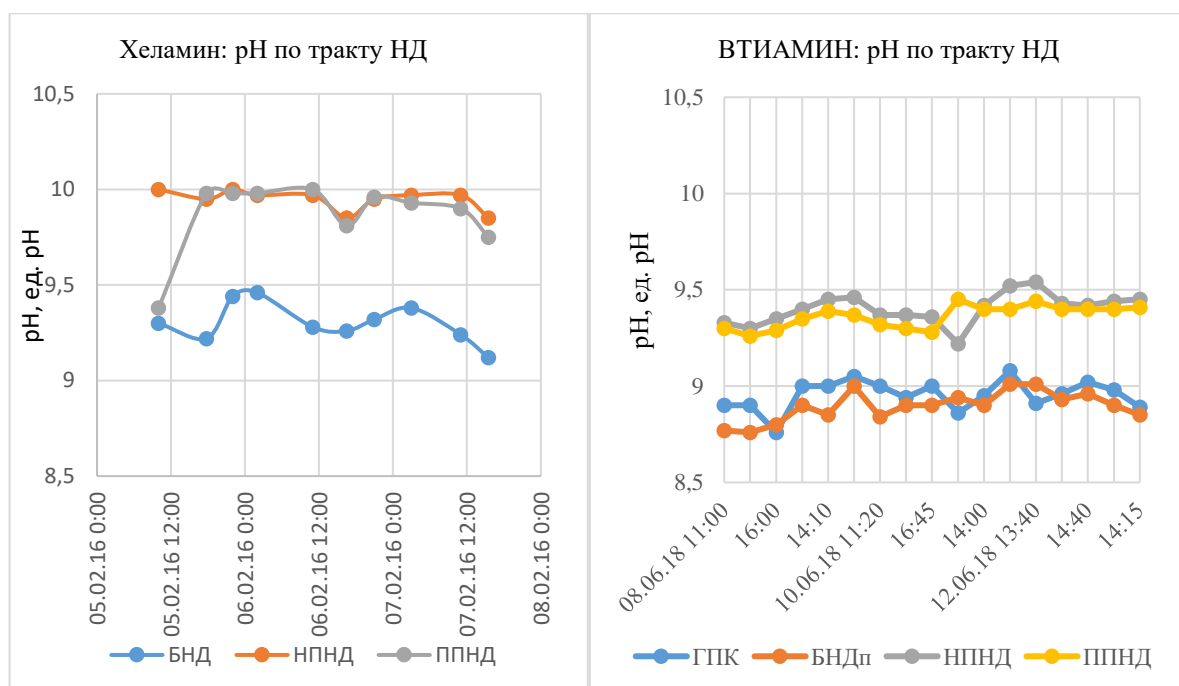


Рис. 5.6. Величина рН в контуре НД при работе на различных реагентах

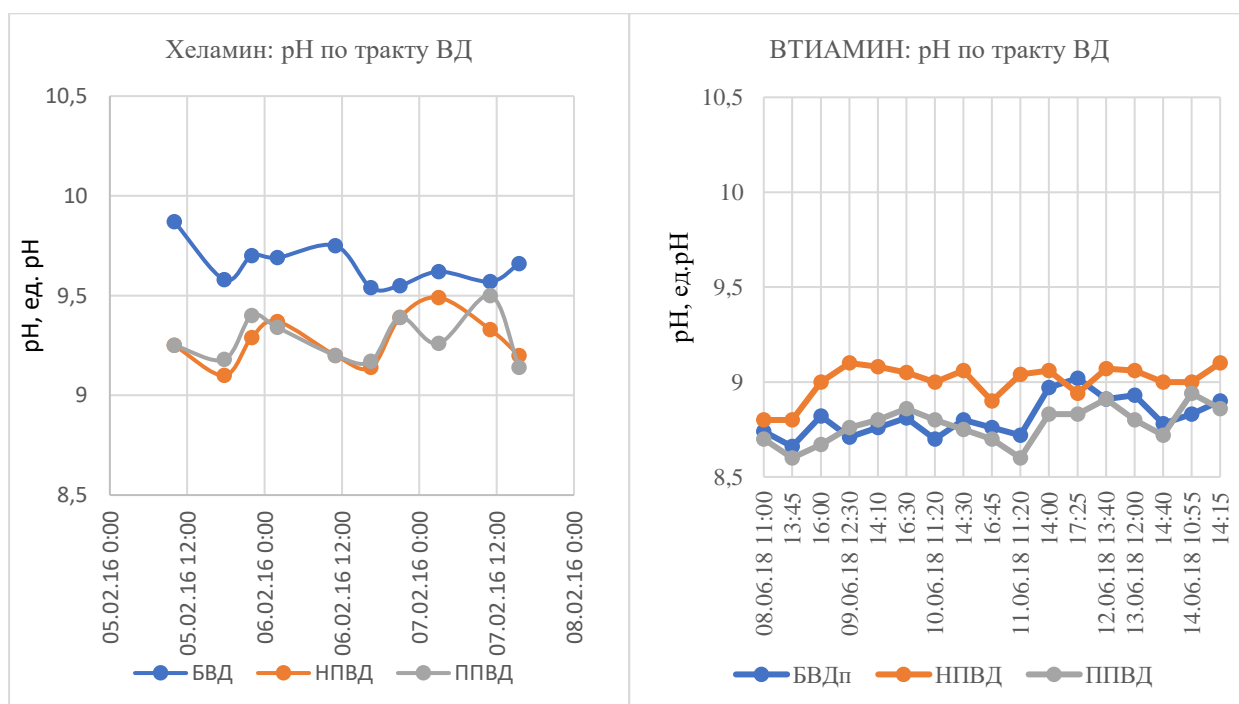


Рис. 5.7. Величина рН в контуре ВД при работе на различных реагентах

Согласно рис. 5.4-5.7 очевидна тенденция многократного сокращения величин электропроводности в парах и котловой воде высокого и низкого давлений, а также стабилизации величин рН по тракту при переходе на ВТИАМИН.

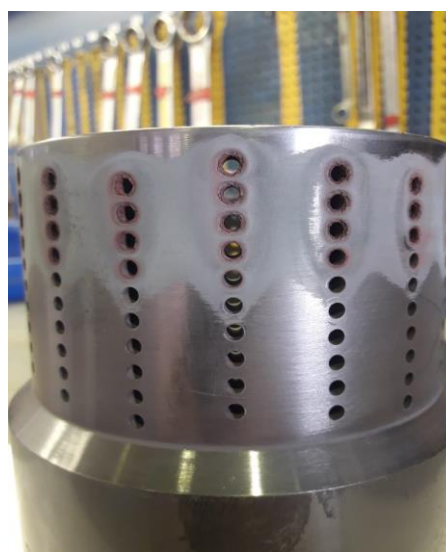
Помимо достижения нормируемых показателей водно-химического режима, состав разработанного реагента ВТИАМИН обеспечивает и способствует протеканию

отмывочных процессов на теплообменном оборудовании. Ярким примером данного явления при переходе на использование реагента является состояние РПК (регулятора питания котла).

При работе на Helamin наблюдалось постоянное зарастание регулятора окислами железа, что свидетельствовало о неудовлетворительной защите конденсатного тракта от коррозии. Применение ВТИАМИН способствовало отмывке РПК и, соответственно, защите тракта от процессов коррозии, что наглядно продемонстрировано на рис. 5.8.



а) РПК при работе на Helamin



б) РПК при работе на ВТИАМИН

Рис. 5.8. Состояние РПК при работе на различных реагентах

Можно также отметить, что помимо повышения стабильности и улучшения показателей ведения водно-химического режима, обеспечения защиты пароводяного тракта от коррозии и достижения отмывочных процессов на нем, в результате внедрения разработанного реагента был получен значительный экономический эффект: применение ВТИАМИНа позволило в два раза сократить расход реагента.

5.2. Защита оборудования от коррозии: ПОА вместо гидразина

Основным фактором, определяющим интенсивность коррозии, является растворенный в воде кислород. Для связывания кислорода на электростанциях уже много лет применяется гидразингидрат или катализированный гидразин. Обработка воды гидразином заключается в непрерывном дозировании в воду необходимого количества гидразина для ее обескислороживания. При этом происходит не только

связывание кислорода, но и восстановление присутствующих в воде окислов металлов (как было указано в п.1.1.1.3 Главы 1). Существенные недостатки гидразина и его производных – карбогидразида – были отражены выше в Главе 1.

В современных условиях, предъявляющих высокие требования к защите окружающей среды и здоровью персонала, а также с учетом санкций, когда поставки реагентов из-за рубежа запрещены, встает вопрос о защите оборудования другими способами.

В состав аминоксодержащих реагентов ВТИАМИН входят вещества, которые принимают участие в создании защитных пленок. Исследования возможности защиты металла с помощью алифатических аминов [102,112,113] подтверждают эту возможность.

5.3. Расчет технико-экономического эффекта при переходе с комбинированного ВХР с использованием реагента Хеламин на комбинированный ВХР с применением реагента ВТИАМИН

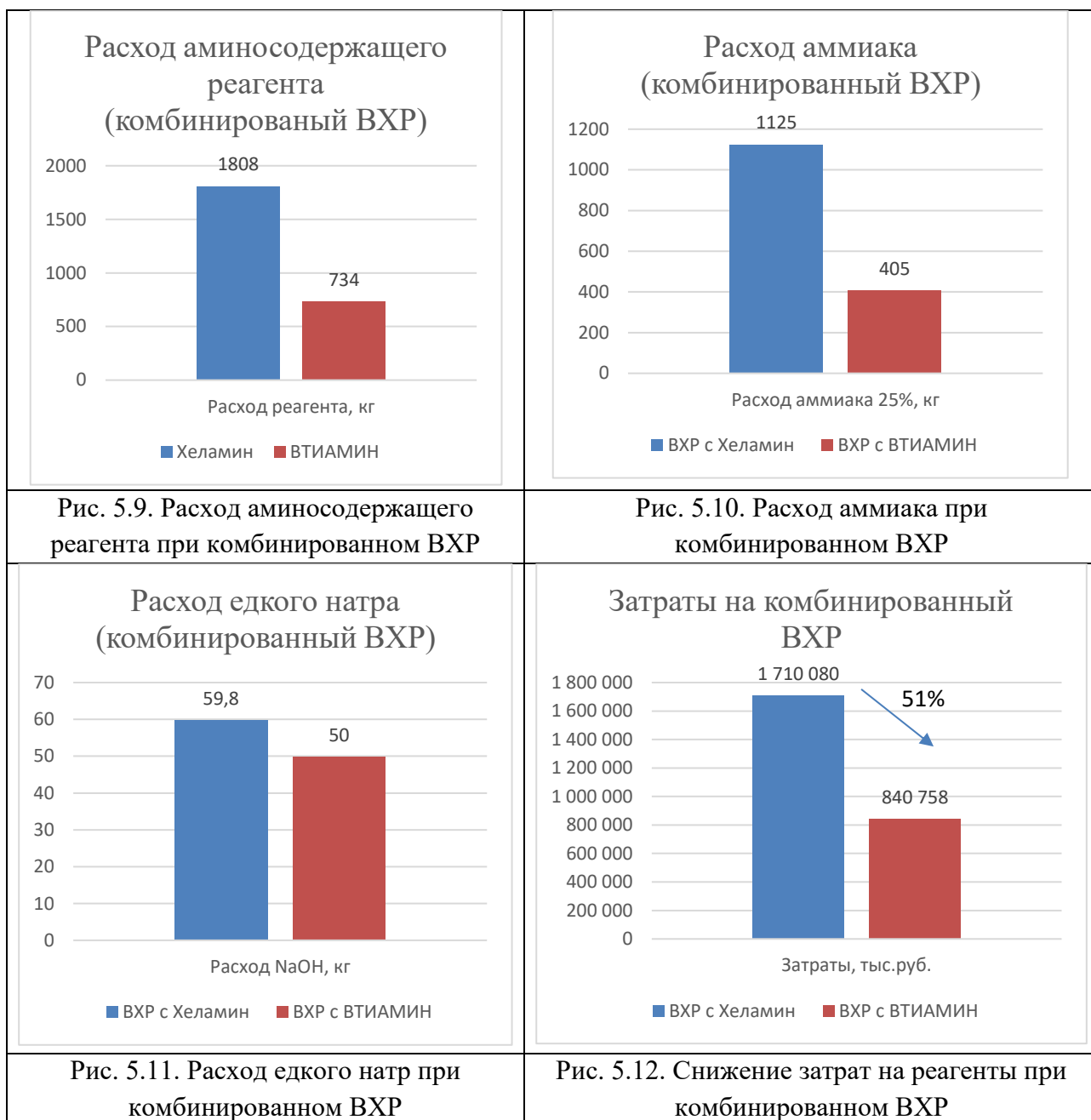
При проведении ОПИ комбинированного ВХР с использованием реагента ВТИАМИН в рамках замещения импортного реагента Хеламинна энергоблоках филиала «Черепетская ГРЭС имени Д.Г. Жимерина» АО «Интер РАО–Электрогенерация» (Приложение 5) дозирование вспомогательных реагентов (аммиака и щелочи) сохранялось с целью обеспечения равнозначных условий. По мере проведения ОПИ специалистами ГРЭС фиксировались теплотехнические параметры, показатели качества теплоносителя и данные по расходам реагентов, на основании чего был составлен расчет экономического эффекта нового ВХР.

Расчет технико-экономического эффекта при переходе на комбинированный ВХР с ВТИАМИН рассчитывался с точки зрения снижения расхода коррекционных реагентов (в частности, аминоксодержащего реагента Хеламин и ВТИАМИН). Детальный расчет технико-экономического эффекта перехода на комбинированный режим в сравнении с ранее применяемым ВХР с использованием реагента Хеламин представлен в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Расчет экономического эффекта в результате проведения ОПИ комбинированного ВХР с ВТИАМИН при замещении реагента Хеламин (данные за 11 мес.)

№	Параметр	ед изм.	ВХР с хеламин	ВХР с ВТИАМИН
1.	<i>Исходные данные</i>			
1	Выработка электроэнергии	тыс.кВт*ч	1 618 342	1 234 275
2	Расход пара	т	5 055 770	3 944 698
3	Расход питательной воды	т	5 084 292	3 909 201
4	Подпитка блока	т	228 752	232 198
5	Пароводяные потери	%	4,5	5,9*
6	Стоимость 1 м3 обессоленной воды	руб/т	65	
7	Кол-во пусков	шт.	17	9
8	Кол-во консерваций	шт.	7	6
9	Расход амина	кг	1808	734
9.1	в т.ч. расход амина на ВХР	кг	985	573
9.2	в т.ч. расход амина на консервации	кг	823	161
10	Расход аммиака (25%)	кг	1125	405
11	Расход едкого натра (100%)	кг	59,8	50
12	<i>Удельные расходы (на весь расход амина)</i>			
12.1	Уд. расход амина на 1 т подпиточной воды	г/т	4,31	2,47
12.2	Уд. расход амина на 1 т пара	г/т	0,36	0,19
12.3	Уд. расход амина на 1 тыс. кВт/ч	г/тыс. кВт/ч	1,12	0,59
13	<i>Удельные расходы (на поддержание ВХР)</i>			
13.1	Уд. расход амина на 1 т подпиточной воды	г/т	4,31	2,47
13.2	Уд. расход амина на 1 т пара	г/т	0,19	0,15
13.3	Уд. расход амина на 1 тыс. кВт/ч	г/тыс. кВт/ч	0,61	0,46
14	<i>Расчет технико-экономического эффекта</i>			
14.1	Затраты на реагенты (амин, аммиак, едкий натр) ВХР (суммарно с консервациями)	руб.	1 710 080	840 758
14.2	В т.ч. затраты на ВХР	руб.	931 653	655 990
15	Экономия на ВХР с ВТИАМИН (суммарно с консервациями)	руб.	869 322	
15.1	В т.ч. экономия на ВХР с ВТИАМИН (на поддержание ВХР)	руб.	275 663	
16	Затраты на обессоленную воду	руб.	14 411 376	14 628 474
17	Экономия добавочной воды	руб.	- 217 098	
	ИТОГО суммарный экономический эффект (снижение затрат на реагент и пароводяных потерь) при ВХР с ВТИАМИН	руб./11 мес.	869 322 – 275 663 = 593 660	

* Увеличение пароводяных потерь при проведении ОПИ с реагентом ВТИАМИН обусловлено не увеличением непрерывной продувки и частоты периодических продувок, а тем, что на энергоблоки была переведена отдача пара для разогрева резервного топлива – мазут и для нужд ГВС и теплосети города



Таким образом, положительный экономический эффект при ведении комбинированного ВХР с применением реагента ВТИАМИН в рамках замещения импортного Хеламин на энергоблоках филиала Черепетская ГРЭС им. Жимерина АО «Интер РАО–Электрогенерация» составил 593 660 руб. за 11 месяцев наблюдения за счет следующих составляющих (рис. 5.9-5.12):

1. Расход аминоксодержащего реагента для ведения ВХР сокращен на 60%
2. Расход аммиака для ведения комбинированного ВХР сокращен на 64%
3. Расход едкого натра для ведения комбинированного ВХР сокращен на 16%
4. Затраты на реагенты для ведения комбинированного ВХР сократились на 51%.

5. Снижение расхода аминосодержащего реагента не оказало негативного воздействия на надежность работы энергоблоков и ВХР

5.4. Расчет технико-экономического эффекта при переходе на комбинированную технологию ведения ВХР

В результате проведения опытно-промышленных испытаний комплексной технологии ведения совмещенного аммиачно-гидразинно-полиаминного (КТ АГП) водно-химического режима с применением реагента ВТИАМИН КР-31 на Приуфимской ТЭЦ (ПуТЭЦ) ООО «БГК» произведен расчет технико-экономической целесообразности ее использования.

С учетом существующего на ПуТЭЦ переменного режима работы котлов и турбин, отсутствие четко обозначенного графика пусков и остановов не позволяет применять предусмотренные методы консервации теплоэнергетического оборудования согласно [27] и производить их корректный выбор с учетом длительности простоев.

Таблица 5.2. Расчет технико-экономических затрат на проведение консерваций основного оборудования ПуТЭЦ в 2021г.

№ п/п	Показатель		Ед. изм.	Значение
1	Топливо	Расход	тут	10,5
		Стоимость	руб/тут	4 057,31
		Затраты	руб	42 601,8
2	ХОВ	Расход	т	130
		Стоимость	руб/т	144,63
		Затраты	руб	18 801,9
3	Пар на продувку	Расход	т	240
		Стоимость	руб/т	184,57
		Затраты	руб	44 296,8
4	Стоимость элиминокс (консервирующий р-р)	Расход	т	0,195
		Стоимость	руб/т	290 000
		Затраты	руб	56 550
-	ИТОГО затраты на 1 консервацию		руб	162 250,5
	ИТОГО затраты на консервации в 2021		руб	4 705 263

Важным преимуществом при переходе на комбинированную технологию с использованием ВТИАМИН КР-31 является отсутствие необходимости проведения консерваций за счет создания на поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования барьерной пленки, препятствующей протеканию различных

коррозионных процессов, в т.ч. в период вынужденных простоев оборудования согласно диспетчерскому графику.

Согласно данным, предоставленным ПуТЭЦ, суммарное число остановов котлоагрегатов ПК-1,2,3 составляло 29 раз за 2021г. С учетом требуемых расходов энергоносителей (топлива и питательной воды), консервирующих реагентов и их стоимости произведен расчет затрат на проведение каждой из консерваций (по [114]). Подробный расчет представлен в табл. 5.2. Сравнение затрат – рис. 5.13.

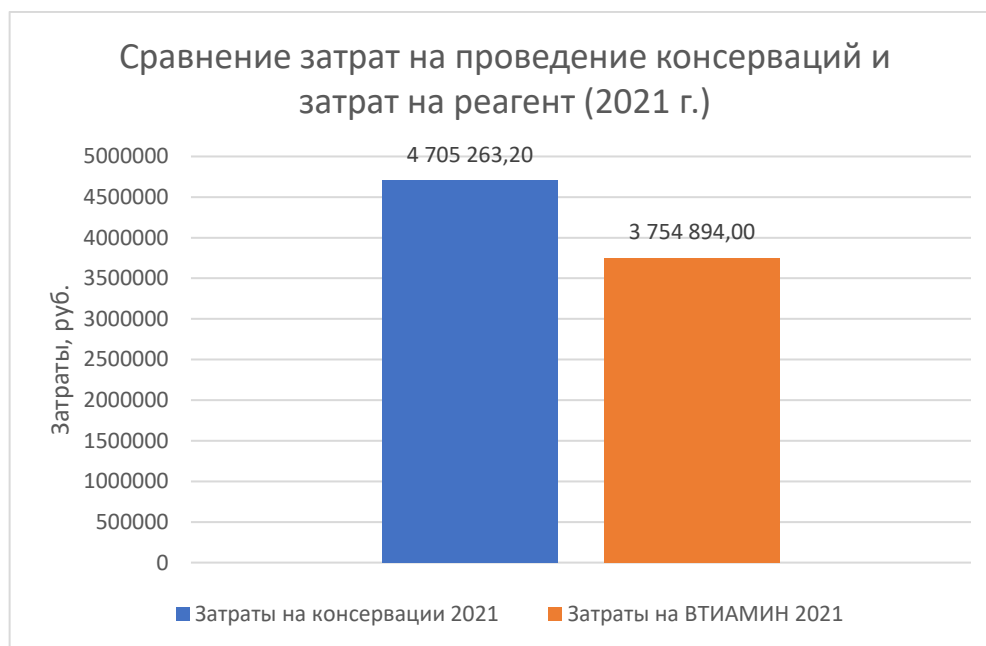


Рис. 5.13. Сравнение затрат на проведение консерваций и закупку реагента для ведения КТ АГП ВХР (2021 г.)

С учетом начальной годовой стоимости обработки пароводяного тракта ПуТЭЦ с применением реагента ВТИАМИН КР-31 в дозе, необходимой для первоначального насыщения поверхностей нагрева тракта, суммарный положительный экономический эффект при переходе на использование КТ АГП за счет отсутствия необходимости проведения консерваций по существующим НТД достигает 950 тыс.руб/год.

5.5. Выводы по главе 5

1. Применение разработанного на основании теоретических расчетов реагента ВТИАМИН показало правильность методического подхода. В условиях существующих санкционных ограничений использование разработанного реагента отечественного производства обеспечивает стабильный водно-химический режим, что повышает надежность эксплуатации теплоэнергетического оборудования ТЭС РФ. В

результате проведенной работы по промышленному внедрению отечественного реагента ВТИАМИН на ТЭС РФ получены следующие результаты:

- обеспечена стабильность и улучшение показателей ВХР.
- обеспечена защита пароводяного тракта оборудования.
- обеспечено повышение надежности работы оборудования вследствие протекания отмывочных процессов.
- получен значительный экономический эффект по сокращению расхода ранее применяемого импортного реагента.

2. Применение комплексных реагентов позволяет не только защитить оборудование во время работы, но и способствует консервации на длительный период. Положительный экономический эффект при переходе на использование аммиачно-гидразинно-полиаминного ВХР составляет 950 тыс.руб/год за счет отсутствия необходимости в проведении дополнительных мероприятий по консервации и расконсервации оборудования.

3. Положительный экономический эффект при ведении комбинированного ВХР с применением реагента ВТИАМИН в рамках замещения импортного Хеламин на энергоблоках ф-ла Черепетская ГРЭС им. Жимерина АО «Интер РАО–Электрогенерация» за счет снижения расхода коррекционных реагентов (без потери надежности ВХР) составил 593 660 руб. за 11 месяцев наблюдения.

4. Проведенные исследования доказывают множество положительных аспектов применения отечественных аминосодержащих реагентов марки ВТИАМИН. Тем не менее, массовое распространение ВХР с применением ВТИАМИН ограничивается рядом факторов. Среди них – негативный опыт применения импортных АСР и вызванное этим «недоверие» к российским разработкам. Также (что немаловажно) для получения «видимого эффекта» от перехода на ВХР с использованием отечественных АСР требуется достаточно длительное время, тщательный контроль за показателями ВХР и правильный анализ и сравнение результатов с данными, полученными на предыдущем режиме. Поэтому процесс тиражирования эффективного ВХР на аналогичные объекты затягивается во времени. Тем не менее, с 2017 г. и по сегодняшний день ВХР с применением реагентов ВТИАМИН на энергоблоках с паровыми котлами (в т.ч. КУ) поддерживается более чем на 20 энергообъектах РФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обобщены результаты исследований и промышленных испытаний комплексных АСР для ведения водно-химического режима на энергетических котлах различного давления (в т.ч. КУ блоков ПГУ) и имеющих индивидуальные особенности эксплуатации.

2. Разработана комплексная методика исследования состояния водно-химического режима основных контуров паровых энергетических котлов, давлением от 1,4 до 16,0 МПа, включая котлы-утилизаторы ПГУ, которая позволяет в условиях работы электростанции выполнить количественную оценку эффективности как применяемых, так и вновь созданных реагентов, в частности, реагентов ВТИАМИН. Методика обеспечивает возможность исследования образования защитной пленки на поверхностях теплообмена, скорости коррозии и качества водного теплоносителя с получением показателей эффективности водно-химического режима на базе физико-химических анализов образцов-свидетелей и вырезок экранных труб.

3. Проведены лабораторные исследования пассивирующей способности и термической стойкости ряда аминоксодержащих реагентов в водных монорастворах и растворах их смеси при температурах до 450 °С и даны рекомендации по их использованию в составах комплексных реагентов-ингибиторов коррозии и отложений в условиях работы энергетических установок.

4. Разработаны новые аминоксодержащие реагенты марки ВТИАМИН, способные заменить импортные аналоги, и проведены на их основе опытно-промышленные испытания ВХР на ряде паровых энергетических котлов и котлов-утилизаторов электростанций и промышленных предприятий.

Результаты ОПИ с применением реагентов ВТИАМИН показали:

- высокое качество пара энергоблока ПГУ-450 ($УЭПн < 0,3$ мкСм/см и $pH = 8,8 \div 9,1$) при замене реагента Helamin на реагент ВТИАМИН;
- эффективность применения комплексной технологии аммиачно-гидразинно-полиаминного ВХР на котлах ПуТЭЦ с образованием защитной пленки по пароводяному тракту, позволяющей отказаться от проведения мероприятий по консервации и расконсервации оборудования;

– возможность снижения скорости коррозии и массы отложений на поверхностях теплообмена паровых котлов среднего давления, на примере котла ДЕ-30-39, и котлах с сезонным режимом работы, на примере котла Е-120-7,0-500ГМ, с получением пара нормативного качества.

5. Дано технико-экономическое обоснование эффективности использования комплексных реагентов ВТИАМИН в рамках аминосодержащего ВХР по отношению к принятому водно-химическому режиму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонов Н. С. Развитие электроэнергетики Российской империи: предыстория ГОЭЛРО. — М.: Русский фонд содействия образованию и науке, 2018. — 320 с.
2. Филиппов С. П. ТЭЦ в России: необходимость технологического обновления / С. П. Филиппов, М. Д. Дильман // Теплоэнергетика, 2018. — №11. — С. 5-22.
3. Макаров А. А. Столетие плана ГОЭЛРО: возможности и проблемы плановой экономики / А. А. Макаров, Т. А. Митрова // Теплоэнергетика, 2020. — №11. — С. 5-16.
4. Воронов В.Н., Петрова Т.И. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС. М.: Изд.дом МЭИ. —С.50-62.
5. Воронов В.Н. Совершенствование водно-химических режимов и химконтроля на тепловых электростанциях / В.Н. Воронов, Т.И. Петрова // Теплоэнергетика. 2010. №7. —С. 2-6.
6. Ларин Б.М. Состояние технологии подготовки водного рабочего тела на отечественных ТЭС / Б.М. Ларин, А.Б. Ларин // Теплоэнергетика.— 2014.— №1.—С.75-79.
7. Приказ М. Р. Ф. от 19 июня 2003 г. N 229" Об утверждении Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации" [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://sudact.ru/law/prikaz-minenergo-rf-ot-19062003-n-229/> [Дата обращения 15.07. 2021]. — 2022.
8. Water F. Boiler Water and Steam Quality for Power Plants/Industrial Plants //VGB PowerTech, Essen, Germany. — 2011. — С. 11-12.
9. СТО 70238424.27.100.013-2009.Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условие создания. Нормы и требования. Стандарт организации. — М.: НП «ИнВЭЛ», 2009. — 93 с.
10. Петрова Т.И. Международные нормы качества воды и водяного пара для барабанных котлов и котлов-утилизаторов ТЭС при использовании фосфатов и NaOH для обработки котловой воды / Петрова Т.И., Орлов К.А., Дули Р.Б. // Теплоэнергетика, 2017.— №1. — С.72-78.
11. Петрова Т.И. Нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях, разработанные международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (МАСВП) при использовании аммиачных водно-химических режимов / Петрова Т.И., Орлов К.А., Дули Р.Б. // Теплоэнергетика, 2016.- №12. — С.68-74.
12. Ларин Б.М. Нормирование качества водного теплоносителя на Российских ТЭС / Ларин Б.М., Ларин А.Б., Суслов С.Ю., Кирилина А.В. // Теплоэнергетика. 2017. №4.— С. 79-84.
13. Суслов С.Ю.О выборе реагентов при ведении аминных режимов / С.Ю. Суслов, А.В. Кирилина // Энергетик, 2011. — №1. — С. 39-44.
14. Суслов С.Ю. Комплексные реагенты на основе аминов / Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Сергеев И.А. [и др.] // Теплоэнергетика, 2017. — №3. — С. 92-96.

15. Жимерин Д.Г., Лаврененко К.Д., Электроэнергетика страны Советов // Теплоэнергетика, 1987. – №11. – С. 2-5.
16. ТЭС и АЭС Организация ВХР энергетических котлов барабанного типа. Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://tesiaes.ru/?p=10641>.
17. Суслов С.Ю. Исследование комплексных реагентов на основе аминов для ведения водно-химического режима и защиты поверхностей нагрева энергетических котлов ТЭС и котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ: диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук: 05.14.14/ Суслов Сергей Юрьевич. – М., 2013. – 161 с.
18. Отчет по работе «Определение причин повреждений топочных экранов котлов Сургутской ГРЭС-1 с выдачей рекомендаций по повышению их надежности», РАО «ЕЭС России» ОАО «Всероссийский теплотехнический институт», Москва, 2005г.–45с.
19. Ларин Б.М. Измерения электропроводности и рН в системах мониторинга водного режима ТЭС / Б.М. Ларин, А.В. Колегов, А.Б. Ларин – Иваново: ИГЭУ, 2014. – 332 с.
20. Белоконова А.Ф. Водно-химические режимы тепловых электростанций. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
21. Мартынова О.И., Петрова Т.И., Меньшикова В.Л. и др. Расчет водно-химических режимов теплоэнергетических установок. М., Издательство МЭИ, 1998.– 148 с.
22. Стырикович, М.А. Процессы генерации пара на электростанциях: Учебник / М. А. Стырикович, О. И. Мартынова, З. Л. Миропольский; Под общ. ред. акад. М. А. Стыриковича. - Москва: Энергия, 1969. – 312с.
23. Nordmann F., Fiquet J. M. Selection criteria for the best secondary water chemistry //Nuclear engineering and design. – 1996. – Т. 160. – №. 1-2. – С. 193-201.
24. РД 34.37.503-94 Методические указания по применению гидразина на энергетических установках тепловых электростанций, АО «ВТИ» 1994.– 65 с.
25. Кот А. А., Деева З. В. Водно-химический режим мощных энергоблоков ТЭС. М.: Энергия, 1978.; Белоконова А. Ф. Водно-химические режимы тепловых электростанций. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
26. RibonC., Bergel. Magnetite deposit in boilers from iron in solution. - Proceeding of American Power Conference. Chicago, 1970.
27. РД 34.20.591–97 Методические указания по консервации теплоэнергетического оборудования. М.: СПО ОРГРЭС, 1997. – 49 с.
28. СТО 37-001-2012 Методические указания по коррекционной обработке реагентом «Элиминокс» - теплоносителя котлов давлением до 13,8 МПа. М.: ОАО «Фирма ОРГРЭС», 2012. – 30 с.
29. СО 34.30.502-00 Методические указания по организации консервации теплоэнергетического оборудования воздухом. М: СПО «ОРГРЭС», 2000. – 53 с.
30. Ф.В. Веселов, И.В. Ерохина, Т.В. Новикова, А.А. Хорошев Перспективы использования ГТУ и ПГУ в энергетике России LVIII Научно-техническая сессия по проблемам газовых турбин, Рыбинск, сентябрь 2016. – С. 1-15.

31. Богачев А.Ф., Радин Ю.А., Герасименко О.Б. Особенности эксплуатации и повреждаемость котлов утилизаторов бинарных парогазовых установок. М.: Энергоатомиздат, 2008. — 244 с.

32. Lim L. B., Dometakis C. Effects of cycling on the remaining life of HRSGs //Modern power systems. – 2001. – №. JUL. – С. 25-27.

33. IAPWS, TGD1-08, Technical Guidance Document: Procedures for the Measurement of Carryover of Boiler Water into Steam (2008). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.iapws.org/techguide/Carryover.html>.

34. IAPWS, TGD2-09(2015), Technical Guidance Document: Instrumentation for Monitoring and Control of Cycle Chemistry for the Steam-Water Circuits of Fossil Fired and Combined Cycle Power Plants (Original 2009; Revision 2015). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.iapws.org/techguide/Instrumentation.html>.

35. IAPWS, TGD3-10(2015), Technical Guidance Document: Volatile Treatments for the Steam-Water Circuits of Fossil and Combined Cycle/HRSG Power Plants (Original 2010; Revision 2015). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.iapws.org/techguide/Volatile.html>.

36. IAPWS, TGD4-11(2015), Technical Guidance Document: Phosphate and NaOH Treatments for the Steam - Water Circuits of Drum Boilers in Fossil and Combined Cycle / HRSG Power Plants (Original 2011; Revision 2015). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.iapws.org/techguide/PhosphateCaustic.html>.

37. IAPWS, TGD5-13, Technical Guidance Document: Steam Purity for Turbine Operation (2013). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.iapws.org/techguide/Purity.html>.

38. IAPWS, TGD6-13(2014), Technical Guidance Document: Corrosion Product Sampling and Analysis for Fossil and Combined Cycle Plants (Original 2013; Revision 2014). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.iapws.org/techguide/CorrosionSampling.html>.

39. IAPWS, TGD8-16 «Application of Film Forming Amines in Fossil, Combined Cycle, and Biomass Power Plants./ HRSG Power Plants (Original 2019). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.iapws.org/techguide/FFS.pdf>

40. Приказ №536 от 15.12.2020 Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением». М.: Центрмг, 2023. – 280 с.

41. ГОСТ 20995-75 Котлы паровые стационарные давлением до 3,9 МПа. Показатели качества питательной воды и пара (с Изменениями N 1, 2, 3, 4). М. ИПК Издательство стандартов, 1975. – 6 с.

42. Приказ М. Р. Ф. от 19 июня 2003 г. N 229 "Об утверждении Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации" [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://sudact.ru/law/prikaz-minenergo-rf-ot-19062003-n-229/> [Дата обращения 15.07. 2021]. – 2022.

43. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Учебное пособие для вузов/ 2-е изд., стереот. — М.: Издательский дом МЭИ, 2006. — 309 с.
44. «Свое топливо ближе к делу. Россия возобновит производство гидразина для космических аппаратов». Редакция «ФедералПресс»[Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://fedpress.ru/news/econom/reviews/1455201714-svoe-toplivo-blizhe-k-delu-rossiya-vozobnovit-proizvodstvo-gidrazina-dlya-kosmicheskikh-apparatov>.
45. ГОСТ 19503-88 и ГОСТ 12.1.007 76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» - М.: Стандартинформ, 2007. – 7 с.
46. Audrieth L.F. The chemistry of hydrazine / L.F. Audrieth, V.A. Ogg. – New York: Research Associate University of Illinois, 1951. – 237 с.
47. Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита / С.А. Куценко, Н.В. Бутомо, А.Н. Гребенюк и др. – СПб.: Фолиант, 2004. – 525 с.
48. РД 52.04.253-90 «Методика прогнозирования масштабов заражения сильнодействующими ядовитыми веществами при авариях (разрушениях) на химически опасных объектах и транспорте». – СПб.: Библиотека Интеграла, 2000. – 25 с.
49. Закон Российской Федерации "О промышленной безопасности опасных производственных объектов" от 21 июля 1997 № N 116-ФЗ // Официальный интернет-портал правовой информации. - 2023 (с изменениями на 14.11.2023)
50. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору "Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности "Правила безопасности химически опасных производственных объектов"" от 21 декабря 2020 № N 500 // Официальный интернет-портал правовой информации. – 2020.
51. Улановская Ю.В. «Опыт замены гидразин-гидрата на элиминокс на филиалах ООО «БГК», как пример экологически безопасного импортозамещения» / Ю.В. Улановская, А.А. Рыбаков // Конкурсная работа III Научно-практическая конференция ИнтерРАО ЕЭС. – Уфа, 2015. – 126 с.
52. ГЛАВНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ ВРАЧ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ "Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания"" от 28 января 2021 // Официальный интернет-портал правовой информации. – 2022.
53. Акт правительства Российской Федерации "Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации" от 29 июля 2013 года № 644 // Официальный интернет-портал правовой информации. - 2023.
54. Turner, C.W. 2013. Fouling of Nuclear Steam Generators: Fundamental Studies, Operating Experience and Remedial Measures Using Chemical Additives // Annual Nuclear Review, 2, 2024.–С. 61-88.
55. Obrecht, M.F. Steam and Condensate Return Line Corrosion – How to Employ Filming Amines for its Control // Heating, Piping and Air Conditioning, 1964. - С. 116-122.
56. Schuck, J.J. Nathan, C.C., Metcalf, J.R. Corrosion Inhibitors for Steam Condensate Systems // Materials Protection and Performance, 12(10), 1973. –С. 42-47.

57. Bäßler, R., Uhlemann, M., Mummert, K. Inhibiting effect of octadecylamine on pitting corrosion behavior of stainless-steel type 1.4571 up to 250 °C// *Materials and Corrosion* 50(3),1964. – С. 146-153.
58. Savelkoul, J. van Lier, R. Operational Experience with Organics in Industrial Steam Generation // *Power Plant Chemistry*, 7(12),2005. – С. 733-739.
59. Svoboda, R., Gabrielli, F., Hehs, H., Seipp, H.-G., Leidich, F.-U., Roberts, B. Organic Impurities and Organic Conditioning Agents in the Steam/Water Cycle: A Power Plant Manufacturer's Point of View // *Power Plant Chemistry*, 8(8), 2006. – С. 502-509.
60. Hater, W., Koken, E. Film Forming Amines. A new Technology for Boiler and Cooling Water Treatment // 25th. Abu Qir Cooling Water Conference Alexandria, 2007.– С. 73-75.
61. Hater, W., Olivet, D.Organic Boiler Feed water Additives Based upon Film Forming Amines // *VGB Powertech*, 89(3),2009. – С. 75-79.
62. Voges, N., Hater, W. Distribution ratio and average surface coverage of film forming amines. *VGB PowerTech* Volume 90(3), 2010. – С. 72-76.
63. Hater, W., De Bache, A.Film-forming amines in boiler feed water treatment // *International Paperworld* 2010(10-11), 2010. – С. 12-16.
64. Impact of Film-Forming Amines in Condensate Polisher Resin // EPRI. PaloAlto, CA: January 2014. – С. 19-24.
65. СТО ВТИ 37.003-2009 Методические указания по предпусковой водно-химической отмывке и консервации высокомолекулярными аминами типа хеламин с диспергатором котлов-утилизаторов и трубопроводов блоков парогазовых и отопительных газотурбинных установок ТЭЦ, Москва, 2009. – 48 с.
66. СТО «Фирма ОРГРЭС» 37-002-2012 Методические указания по коррекционной обработке хеламином теплоносителя котлов давлением 1,4-13,8 МПа (хеламинный водно-химический режим). М.: Фирма ОРГРЭС, 2012. – 18 с.
67. Суслов С.Ю. и др. Опыт ведения водно-химического режима с применением хеламин на энергоблоках ПГУ-39 Сочинской ТЭС // *Теплоэнергетика*. 2012. – № 7. – С. 15-21.
68. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Москва, ФБУ «ФЦАО», 1996 г. (издание 2011 г.) – 22с.
69. HandbookofIndustrialWaterTreatment. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.watertechnologies.com/handbook/chapter-19-condensate-system-corrosion>
70. Нейтрализующая способность аминов и Кр. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.watertreater.net/amines.php>.
71. Катионные поверхностно-активные вещества [Электронный ресурс]: Википедия. Свободная энциклопедия. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Катионные_поверхностно-активные_вещества (дата обращения: 04.07.2024).

72. Акользин П.А. Предупреждение коррозии конденсатных систем с помощью ПАВ // Теплоэнергетика. 1961. № 3. –С. 49-52.

73. Акользин П.А., Королев Н.А. Применение пленкообразующих аминов для защиты от коррозии теплосилового оборудования. М.: БТИ ОРГРЭС, 1961.– 30 с.

74. Кукушкин А.Н. Исследование нестационарных течений конденсирующегося и влажного пара в элементах проточной части турбин. Автореферат на соискание уч. степени канд. техн. наук, Москва, МЭИ, 1976.– 29 с.

75. Салтанов Г.А. Промышленные испытания влияния добавок ПАВ на экономичность турбин К-220-44/Г.А. Салтанов, А.Н. Кукушкин, О.И. Назаров и др. // Тр. ЦКТИ. 1984. Вып.214. – С.10-12.

76. Rowland B. Untersuchungen Zur Ermittlung des Kraftpunktes durch Streulichtmes-Sungenim System ODA-H₂O in Abhängigkeit von der Temperatur // Ergebnisbericht. Greifswald. E.-M. Arndt-Universität, 1984. – 48 с.

77. Акользин П.А., Зайцева З.И., Лазарева К.И. Предупреждение кислородной и углекислотной коррозии энергетического оборудования с помощью октадециламина // Теплоэнергетика. 1985. № 10. –С. 54-55.

78. Т.И. Петрова, О.А. Поваров, В.А. Рыженков и др. Влияние дозирования поверхностно-активного вещества октадециламина на содержание примесей в первичном конденсате // Вестник МЭИ. 1995. –№3. –С. 61-64.

79. Громов Е.Б. Исследование влияния октадециламина на эрозионную и коррозионную стойкость конструкционных материалов энергоустановок ТЭС и АЭС: диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук: 05.14.14/ Громов Евгений Борисович. – М., 2002. – 164 с.

80. Topp. H. On the Interaction of Chemically Conditioned Water with Steel Heating Surfaces during Saturated Pool Boiling - An Experimental Thermotechnical Approach, PhD Thesis, University of Rostock, 2011.

81. W. Hater, A. De Bache, Film Forming Technology – Hydrocarbon Engineering, September 2015: – С.77

82. ВТИАМИН КР-33 - реагент нового поколения для ведения аминного водно-химического режима: [Электронный ресурс]// Фонд Энергия без границ. URL: <https://energy-fund.ru/info/articles/sobstvennaya-analitika/vtiamin-kr-33-reagent-novogo-pokoleniya-dlya-vedeniya-aminogo-vodno-khimicheskogo-rezhima/>. (Дата обращения: 09.07.2024)

83. Katrin Stiller, Tobias Witting, and Michael Urschey. The Analysis of Film-Forming Amines – Methods, Possibilities, Limits and Recommendations. Power Plant Chemistry 2011. –13(10). – С. 602–611.

84. Harold Stansfield Online Analysis of Film Forming Amines // Power Plant Chemistry volume 23 (2021). –№2. – С. 86–91.

85. Сергеев И.А., Суслов С.Ю., Тимофеев Н.В. Обзор и сравнение аналитических методик на определение содержания полиаминов в котловых водах и конденсатах ТЭС. Международная научно-техническая конференция «Водоподготовка и водно-

химические режимы ТЭС. Цели и задачи», ОАО «ВТИ», 2013. – С.45-53.

86. СТО 00129840.34.37.010-2017. Проведение очистки, консервации и ведение водно-химического режима на основе аминоксодержащего реагента марки «ВТИАМИН КР-33» (ВТИАМИННЫЙ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ), ОАО «ВТИ», Москва, 2017.– 40 с.

87. СТО ВТИ 37.004–2013«Методика определения массовой концентрации полиаминов фотоколориметрическим методом», ОАО «ВТИ», Москва, 2013. – 12 с.

88. РД 153-34.0-37.411-2001 Методические указания по эксплуатационной пароводокислородной очистке и пассивации внутренних поверхностей энергооборудования (Приложение В), АО ВТИ, Москва, 2002.– 40 с.

89. Методика измерений массовой концентрации барьерных веществ аминной природы в производственных водах энергообъектов фотометрическим методом при применении реагентов торговой марки «ВТИАМИН» №02-МИ, №08-47/523.01.00143-2013.2023 от 02.06.2023, регистрационный код ФР.1.31.2023.46121

90. ОСТ 34-70-953.4-88, СО 153-34-70-953.4-88 Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения железа, ВТИ, 1988 г. – 50 с.

91. РД 34.20.596-97 Методические указания по консервации тепломеханического оборудования с применением пленкообразующих аминов, Москва, МЭИ, 1997 г. – 27 с.

92. СО 34.37.306-2001 Методические указания по контролю состояния основного оборудования тепловых электростанций, определение количества и химического состава отложений, Москва, ПМВ ВТИ (2003 г.). – 43 с.

93. ГОСТ 9.042-75 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибированные полимерные покрытия. Методы ускоренных испытаний защитной способности. М.: Издательство стандартов, 1977. – 20 с.

94. ГОСТ 9.509-89 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Средства временной противокоррозионной защиты. Методы определения защитной способности. М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1991 г. – 22 с.

95. Патент на изобретение № 2 557 036 МПК С23F 11/14 (2006.01) Комплексный реагент для обработки пароводяного тракта энергоблоков ТЭС / Кирилина Анастасия Васильевна, Суслов Сергей Юрьевич, Сергеев Игорь Александрович, заявл. № 2014114180/02, 11.04.2014

96. СО 34.37.535-2004Инструкция по коррекционной обработке комплексным реагентом Epiramin (Эпурамин) теплоносителя котлов давлением 2,4-13,8 МПа. М.: ЗАО «Энергетические технологии», 2004 г. – 18 с.

97. Ларин Б.М., Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Козловский В.В., Зидиханова А.А. / Импортозамещающие технологии водно-химического режима на основе аминоксодержащих реагентов для котлов ПГУ / Ларин Б.М., Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Козловский В.В., Зидиханова А.А. // Журнал «Теплоэнергетика» 2023. – № 6.– С. 74-81

98. Кирилина А.В. / Импортозамещение реагентов для организации водно-химического режима блоков ПГУ с последовательной схемой / Кирилина А.В., Суслов

С.Ю., Нартя Е.Ф., Козловский В.В., Зидиханова А.А. // «Электрические станции» 2023.– № 1 (1098). – С.15-21

99. Кирилина А.В. / Модернизация водно-химического режима паровых барабанных котлов на основе реагента ВТИАМИН / Кирилина А.В., Суслов С.Ю., Нартя Е.Ф., Козловский В.В., Ларин А.Б., Зидиханова А.А. // «Электрические станции» 2023. – № 3 (1100). – С.9-17

100. Суслов С.Ю. / Комбинированный водно-химический режим на энергоблоках с большой подпиткой / Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Нартя Е.Ф., Козловский В.В., Зидиханова А.А. // Журнал «Электрические станции» 2023. – № 6 (1103).– С.8-11

101. Суслов С.Ю. / Водно-химический режим с использованием ВТИАМИН для блоков ПГУ / Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Нартя Е.Ф., Зидиханова А.А., Козловский В.В. // «Электрические станции». 2023. – № 8 (1105). – С.9-13

102. Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Нартя Е.Ф. Зидиханова А.А. / Защита оборудования от коррозии: ПОА вместо гидразина / Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Нартя Е.Ф. Зидиханова А.А. // «Энергетик», 2024 (2).– С.36-39.

103. Зидиханова А.А., Ларин А.Б. Ведение ВХР с применением реагентов ВТИАМИН на ТЭЦ с сезонным режимом работы // Вестник ИГЭУ. – 2024. – №. 2. – С. 5-14. DOI: 10.17588/2072-2672.2024.2.005-014

104. РД 24.032.01-91. «Методические указания. Нормы качества питательной воды и пара, организации ВХР и ХК паровых стационарных котлов-утилизаторов и энерготехнологических котлов. Допустимые значения параметров». М.: Министерство тяжелого машиностроения СССР, 1993. – 61 с.

105. ГОСТ 9.905–2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. Общероссийский классификатор стандартов. М.: Стандартинформ, 2007. – 17 с.

106. ГОСТ 9.907–2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. М.: Стандартинформ, 2007. – 15с.

107. Гусева О.В. Результаты внедрения комбинированного водно-химического режима паровых котлов с использованием реагента АМИНАТ ТМ ПК-2/ О.В. Гусева, М.В. Бутакова// Новое в Российской электроэнергетике. 2020.– №4. – С.12–20.

108. Петрова, Т. И. Отечественные и международные документы по использованию реагентов, содержащих пленкообразующие амины, для организации водно-химического режима на ТЭС / Т. И. Петрова, Ф. В. Дяченко, К. А. Орлов // Теплоэнергетика.– 2018. – №4. – С. 60-64.

109. Суслов С.Ю. Некоторые особенности свойств комплексных реагентов на основе аминов и водно-химический режим / С.Ю. Суслов, А.В. Кирилина, И.А. Сергеев и др. // Энергетик. – 2013. – №2. – С.9-18.

110. Оликер, И.И.; Пермяков, В.А. Термическая деаэрация воды на тепловых электростанциях. Издательство: Л.: Энергия, 1971 г.–184 с.

111. РД 34.37.409-96 Приложение №3 «Методика проверки защитных свойств оксидных пленок». М.: ВТИ, 1997. – с. 25.

112. Куприн В.П., Щербаков А.Б. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности, Киев, «Наукова думка», 1996 год. – 164 с.

113. М.А. Плетнёв, А.И. Захаров, С.М. Решетников. Влияние алифатических аминов на коррозию стали в нейтральных средах. Вестник Удмуртского Университета, 2008, Вып. 2.–С. 12-18.

114. ИЭ 198-10 Инструкция по консервации основного и вспомогательного оборудования Приуфимской ТЭЦ ООО «БГК», г. Благовещенск, 2021.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Методика измерений массовой концентрации барьерных веществ аминной природы в производственных водах энергообъектов фотометрическим методом при применении реагентов торговой марки «ВТИАМИН» №02-МИ



ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ИНЖИНИРИНГ

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»
ИНН 7702819040
Российская Федерация,
115280, Москва,
ул. Автозаводская, д. 14 оф.742
тел. +7 (495) 279-90-17
info@wteng.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»



В.И. Козловский

« 30 » мая 2023 г.

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БАРЬЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ АМИННОЙ ПРИРОДЫ В
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОДАХ ЭНЕРГООБЪЕКТОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ РЕАГЕНТОВ
ТОРГОВОЙ МАРКИ «ВТИАМИН»
№ 02-МИ**

г. Москва 2023

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА Обществом с ограниченной ответственностью «ВОДНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ИНЖИНИРИНГ»
115280, Москва, ул. Автозаводская, д. 14 оф.742

ИСПОЛНИТЕЛИ Нартя Е.Ф., Кирилина А.В., Зидиханова А.А.

УТВЕРЖДЕНА Приказ №01/МИ от 30.06.2023

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным автономным образовательным
учреждением высшего образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет»
(ФГАОУ ВО НИ ТПУ), запись в реестре аккредитованных лиц от
11.12.2013 № 01.00143-2013.

Свидетельство об аттестации
методики измерений №08-47/523.01.00143-2013.2023 от 02.06.2023

номер свидетельства и дата его оформления

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный код методики измерений в Федеральном информационном фонде по
обеспечению единства измерений

ФР.1.31.2023.46121

Содержание

1	Назначение и область применения.....	171
2	Нормативные ссылки.....	171
3	Обозначения и сокращения.....	173
4	Требования к показателям точности измерений	173
4.1	Норма погрешности измерения.....	173
4.2	Приписные характеристики погрешности измерения и ее составляющие.....	173
5	Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам.....	173
6	Метод измерений.....	175
6.1	Определения массовой концентрации барьерных веществ аминной природы.....	175
7	Требования безопасности, охраны окружающей среды	176
8	Требования к квалификации персонала.....	176
9	Требования к условиям измерений	176
10	Подготовка к выполнению измерений	177
10.1	Измерение массовой концентрации барьерных веществ аминной природы.....	177
10.1.1	Отбор проб.....	177
10.1.2	Подготовка фотоколориметра (или спектрофотометра).....	177
10.1.3	Подготовка лабораторной посуды	177
10.1.4	Приготовление растворов	178
10.1.5	Построение градуировочной характеристики.....	179
10.2	Контроль стабильности градуировочной характеристики	181
11	Порядок выполнения измерений	182
11.1	Измерение массовой концентрации барьерных веществ аминной природы.....	182
12	Обработка результатов измерений	183
13	Оформление результатов измерений	184
14	Контроль точности результатов измерений	184
14.1	Контроль внутрिलाбораторной прецизионности	184
14.2	Контроль точности методики измерений.....	185

1. Назначение и область применения

1.1 Настоящий документ устанавливает методику измерений (далее – МИ) барьерных веществ аминной природы (далее КПАВ) в производственных водах энергообъектов (технологических, оборотных, сточных водах систем теплоснабжения и водоснабжения) фотометрическим методом при применении реагентов торговой марки «ВТИАМИН».

Диапазоны измерений массовой концентрации КПАВ составляет от 0,004 до 2,0 мг/дм³ с применением индикатора Бенгальский розовый Б (В).

1.2 Если массовая концентрация определяемого компонента в анализируемой пробе выходит за границы диапазона, допускается разбавление или концентрирование пробы таким образом, чтобы концентрация соответствовала регламентируемому диапазону. Разбавление производится обессоленной водой, концентрирование – путем легкого кипячения, избегая осаждения.

1.3 Методика предназначена для применения вне сферы государственного регулирования для обеспечения единства измерений при анализе проб производственных и сточных вод предприятий, использующих для ведения водно-химических режимов реагенты торговой марки «ВТИАМИН».

2. Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ 12.0.004-2015 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652-69 (СТ СЭВ 394-88) Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4517-2016 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 28311-2021 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 55878-2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный. Технические условия

ОСТ 34-70-953.1-88 Воды производственные тепловых электростанций. Метод отбора проб

ТУ 6-09-1678-86 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты). Технические условия

Примечание. При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменён ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учётом всех внесённых в данную версию изменений. Если заменён ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана

ссылка, то это положение рекомендуется применять без учёта данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором данная ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3. Обозначения и сокращения

В настоящей МИ применены следующие обозначения и сокращения:

КПАВ – катионное поверхностно-активное вещество.

ПДК – предельно допустимые концентрации

МНК – метод наименьших квадратов

4. Требования к показателям точности измерений

4.1 Норма погрешности измерения

4.1.1 Норма погрешности измерений массовой концентрации КПАВ в промышленных, технологических, оборотных водах систем теплоснабжения и водоснабжения не регламентируется.

4.2 Приписные характеристики погрешности измерения и ее составляющие

Настоящая методика измерений при соблюдении всех регламентированных условий обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации КПАВ с характеристиками погрешности, не превышающими значений, приведенных в табл.П.1.1.

Таблица П.1.1. Диапазон измерений массовой концентрации КПАВ, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы, в которых находится относительная не исключенная систематическая погрешность методики), $\pm \delta_s, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta, \%$
Массовая концентрация КПАВ				
от 0,004 до 0,09 мг/дм ³ вкл.	11	20		40
от 0,10 до 0,99 мг/дм ³ вкл.	3	6		13
от 1,00 до 2,00 мг/дм ³ вкл.	1	3		10

5. Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам

При выполнении измерений массовой концентрации КПАВ по данной МИ применяют средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы, приведенные в табл.П.1.2.

Таблица П.1.2. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

Наименование средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов	Обозначение и наименование документов, в соответствии с которыми выпускают средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы	Метрологические, технические характеристики, требования к качеству реактивов
1	2	3
Средства измерений и вспомогательное оборудование		
Спектрофотометр UNICO 2100	Номер в Государственном реестре средств измерений № 54737-13. Обеспечивает измерение оптической плотности в диапазоне измерений от 0,01 до 2,0 Б в спектральном диапазоне от 200 до 1000 нм с погрешностью установки длин волн ± 2 нм	
Весы лабораторные ВЛ-210 ГОСТ Р 53228-2008	Номер в Государственном реестре средств измерений № 23623-02. Дискретность 0,1 мг, наибольший предел взвешивания 210 г, наименьший предел взвешивания 10 г. Предел допускаемой погрешности ± 1 (от 10 мг до 50 г включ.), $\pm 1,4$ (св. 50 г до 210 г включ.)	
Колбы мерные 2-50-2 2-100-2 2-250-2 2-500-2 2-1000-2	ГОСТ 1770	Пределы допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,12 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 0,20 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 0,30 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 0,50 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 0,80 \text{ см}^3$
Пипетки градуированные 2-2-2-1 2-2-2-2 2-2-2-5 2-2-2-10	ГОСТ 29227	Пределы допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,01 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 0,02 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 0,05 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 0,05 \text{ см}^3$
Дозаторы со сменными наконечниками	ГОСТ 28311	0,01-10,0 см^3
Цилиндры мерные 1-50-2 1-100-2 1-250-2 1-500-2 1-1000-2	ГОСТ 1770	Пределы допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 1,00 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 1,00 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 2,00 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 5,00 \text{ см}^3$ $\Delta = \pm 5,00 \text{ см}^3$
Стакан В-1-600 ТХС	ГОСТ 25336	Из термически и химически стойкого стекла вместимостью: 600 см^3
Кюветы		Толщина оптического слоя 50 мм
Фильтры обеззоленные («синяя лента»)	ТУ 6-09-1678	
–	диаметр пор 0,45 мкм	
Промывка любого типа		

Примечание: допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью. Допускается использование других вспомогательных устройств и материалов аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным.		
Реактивы		
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	бидистиллированная или эквивалентной чистоты
Индикатор Бенгальский розовый Б (В)	CAS№. 632-69-9	марки «ч.д.а», «х.ч.»
Спирт этиловый	ГОСТ Р 55878	ректифицированный технический
Соляная кислота	ГОСТ 3118	марки «х.ч.» или «ч.д.а.»
Стандарт-титры кислота 0,1N	ТУ 2642-001-33813273-97	
Кислота лимонная моногидрат и безводная	ГОСТ 3652	
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328	марки «х.ч» или «ч.д.а.»
Вода для лабораторного анализа (далее по тексту обессоленная вода).	ГОСТ Р 52501	первой степени чистоты
Смесь хромовая	ГОСТ 4517	
Государственные стандартные образцы		
Государственный стандартный образец состава цетилпиридиния хлористого ГСО 8068-94		
Примечание. Допускается использование других материалов, реактивов, не уступающими приведенным выше		

6. Метод измерений

6.1 Определения массовой концентрации барьерных веществ аминной природы

В основе определения массовой концентрации барьерных веществ аминной природы, входящих в состав реагентов ВТИАМИН, лежит принцип концентрационной фотокolorиметрии. Принцип основан на определении концентрации вещества в зависимости от поглощения света в ближней видимой области. Эту зависимость описывает закон Бугера-Ламберта-Бера (1):

$$I(l) = I_0 e^{-k_\lambda l}, \quad (1)$$

где $I(l)$ интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной l ;

I_0 – интенсивность света, падающего на вещество;

k_λ – показатель поглощения, зависящий от природы растворенного вещества и длины волны падающего света;

l – толщина слоя вещества, через которое проходит свет.

Законом можно пользоваться, измеряя поглощение, для быстрого определения концентрации веществ и он справедлив в случае использования слабо концентрированных

растворов и при условии, что растворитель не поглощает монохроматический свет при данной длине волны. При значительном увеличении концентрации поглощающего вещества наблюдаются отступления от этого соотношения. Также отклонения от закона могут быть вызваны физико-химическими причинами: взаимодействие поглощающего свет вещества с растворителем; адсорбция его стенками посуды; зависимость устойчивости вещества от концентрации и от присутствия посторонних веществ и др.

Точное соблюдение рекомендаций при использовании метода обеспечивает максимальное соблюдение закона.

7. Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, а также рабочие инструкции.

7.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.3 Вентиляционная система помещения должна обеспечивать многократный обмен воздуха в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

7.4 Электробезопасность при работе с электроустановками должна соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.038, ГОСТ 12.1.019 и находиться в соответствии с требованиями эксплуатационных документов.

7.5 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования к воздуху рабочей зоны установленные при работе с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

7.6 Обслуживающий персонал лаборатории должен быть обучен безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

7.7 Обслуживающий персонал лаборатории должен быть обеспечен специальной одеждой, обувью, резиновыми перчатками и защитными очками в соответствии с типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты рабочих и служащих химических производств.

8. Требования к квалификации персонала

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие квалификацию инженер и лаборант химического анализа не ниже 3 разряда, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующую подготовку, освоившие настоящую МИ, владеющие навыками эксплуатации средств измерений и оборудования, прошедшие инструктаж по охране труда и противопожарной безопасности.

9. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающей среды, °С	20 ± 5;
- относительная влажность воздуха при температуре 25 °С, %	не более 80;
- атмосферное давление, кПа	от 84,0 до 106,7;
- напряжение электрической сети, В	220 ± 10
- температура анализируемой пробы, °С	от 10 до 40

10. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений массовой концентрации барьерных веществ аминной природы в производственных водах проводят следующие работы:

- отбор проб;
- подготовку фотоколориметра (или спектрофотометра) к измерениям;
- приготовление растворов;
- построение градуировочной характеристики;
- контроль стабильности градуировочной характеристики.

10.1 Измерение массовой концентрации барьерных веществ аминной природы

Измерение массовой концентрации барьерных веществ аминной природы, входящих в состав реагентов ВТИАМИН, в производственных водах рекомендуется проводить при массовой концентрации КПАВ 0,002 - 2,0 мг/дм³.

Если содержание КПАВ в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, производят разбавление исходной анализируемой пробы воды.

10.1.1 Отбор проб

Отбор проб производственных вод при измерении массовой концентрации барьерных веществ аминной природы проводят в соответствии с ОСТ 34-70-953.1.

10.1.2 Подготовка фотоколориметра (или спектрофотометра)

Подготовка фотоколориметра (или спектрофотометра) к работе осуществляется в соответствии с Руководством по эксплуатации прибора.

10.1.3 Подготовка лабораторной посуды

Для измерений следует иметь отдельный набор посуды, который используют только для данных определений. Каждый образец (раствор, эмульсию и т.д.) необходимо отбирать отдельной пипеткой.

Лабораторную посуду предварительно перед первым использованием моют водопроводной водой, затем наливают на 1/2 объема хромовой смеси, тщательно промывают внутренние поверхности. Пипетки, с использованием груши промывают не менее трех раз

хромовой смесью, заполняя пипетки выше метки. После этого, посуду не менее 5 раз ополаскивают обессоленной водой.

Стеклопосуду, пипетки и т.д. после каждого измерения, промывают обессоленной водой. Визуально посуда должна быть прозрачной. При частом проведении анализа, но не менее, чем 1 раз в месяц, посуду, используемую для проведения измерений, промывают спиртом, а затем ополаскивают обессоленной водой.

Кюветы между и после измерений промывают обессоленной водой. После промывают спиртом и снова ополаскивают обессоленной водой. Если кюветы, заполненные обессоленной водой при рабочей длине волны, дают одинаковые значения, то их можно считать отмытыми. Капли и загрязнения на рабочих поверхностях кюветы могут приводить к недостоверным результатам измерения.

10.1.4 Приготовление растворов

10.1.4.1 Приготовление раствора индикатора с массовой долей 0,05 %

В стакан объемом 600 см³ наливают 200,0 см³ этилового спирта. На весах с точностью до 0,001 г делают навеску в 0,250 г Бенгальского розового Б (В), которую, помещают в стакан с этанолом и тщательно перемешивают. Затем в стакан добавляют 340,0 см³ обессоленной воды, и перемешивают до полного растворения индикатора и образования однородного раствора. Реагент хранят в герметично закрытой стеклянной посуде из темного стекла. Срок хранения не более 1 года.

10.1.4.2 Приготовление раствора гидроксида натрия с концентрацией 1Н

Навеску 20,0 г натрия гидроксида, взятую с точностью до 0,01 г, помещают в мерную колбу объемом 500 см³, добавляют 300 мл обессоленной воды, тщательно перемешивают до полного растворения гидроксида. Затем раствор доводят до метки обессоленной водой и опять тщательно перемешивают. Реагент хранят в герметично закрытой стеклянной посуде. Срок хранения – до появления осадка карбоната натрия.

10.1.4.3 Приготовление соляной кислоты с концентрацией 0,1Н

Раствор соляной кислоты готовят из фиксанала. В случае отсутствия фиксанала мерным цилиндром отмеряют 8,3 см³ концентрированной соляной кислоты с плотностью 1,19 г/см³ (в случае наличия кислоты другой плотности согласно ГОСТ 3118-77 необходимо произвести соответствующий перерасчет), переносят количественно в мерную колбу объемом 1 дм³, предварительно заполненную на половину обессоленной водой, и доводят водой до метки, перемешивают. Срок хранения раствора не более 3 месяцев.

10.1.4.4 Приготовление цитрата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³

Навеску 21,015 г лимонной кислоты моногидрата, взятую с точностью 0,0001 г, помещают в мерную колбу объемом 1000 см³, в которую предварительно наливают 200,0 см³ гидроксида натрия концентрацией 1Н (приготовленного по п. 10.3.4.2). Содержимое колбы перемешивают до полного растворения лимонной кислоты, доводят до метки обессоленной водой и вновь тщательно перемешивают. Реактив хранят в герметично закрытой стеклянной посуде. Срок хранения – до выпадения осадка.

10.1.4.5 Приготовление буферной смеси с рН 2,5

В мерной колбе объемом 100 см³ смешивают 35,4 см³ цитрата натрия (приготовленного по п. 10.1.4.4) и 64,6 см³ раствора соляной кислоты концентрацией 0,1Н (приготовленной по п. 10.1.4.3). С помощью рН метра измеряют рН полученного буферного раствора и в случае необходимости проводят его корректировку. Срок хранения раствора не более 1 недели.

10.1.4.6 Приготовление основного градуировочного раствора концентрацией 1000 мг/дм³

Раствор готовят из ГСО 8068-94 в соответствии с прилагаемой инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 1 мг активного вещества.

Полученный «основной раствор» необходимо хранить в колбе с плотно притертой пробкой. Срок хранения 30 дней.

10.1.4.7 Приготовление рабочего градуировочного раствора концентрацией 10 мг/дм³

Раствор готовится в день построения градуировочной характеристики из основного раствора. Мерную колбу на 100 см³ наполовину заполняют обессоленной водой, вводят 1 см³ основного раствора с концентрацией 1 г/дм³ (по п. 10.1.4.6), доводят до метки обессоленной водой и тщательно перемешивают. Полученный рабочий раствор с концентрацией 10 мг/дм³ хранят в колбе с плотно притертой пробкой не более недели.

10.1.5 Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочной характеристики необходимо приготовить образцы для градуировки анализируемых компонентов с массовыми концентрациями 0,02 – 0,20 мг/дм³. Условия проведения анализа должны соответствовать описанным в пункте 9.

Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики приведены в таблице 5.

Выдержка после добавления всех составляющих компонентов пробы должна составлять 5-7 минут. Процесс приготовления проб и измерения оптических плотностей рекомендуется производить в течение не более 20 минут. Допускается проводить измерения оптической плотности градуировочных растворов относительно «холостого» раствора.

Количество образцов для градуировочной характеристики может быть дополнено или изменено в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах.

В мерные колбы (по 2 для каждой концентрации) вместимостью 50 см³ вводят мерной пипеткой или дозатором аликвотную часть градуировочного рабочего раствора катионоактивных ПАВ с массовой концентрацией 10 мг/дм³ (табл.П.1.3). Затем каждую колбу доливают обессоленной водой примерно до 40 см³ и перемешивают.

Таблица П.1.3. Состав и количество образцов для градуировочной характеристики

Номер образца	Аликвотная часть градуировочного рабочего раствора катионоактивных ПАВ с массовой концентрацией 10 мг/дм ³ , помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см ³ , см ³	Массовая концентрация катионоактивных ПАВ в градуировочных растворах, мг/дм ³
1	0,0	0,000
2	0,1	0,020
3	0,2	0,040
4	0,3	0,060
5	0,5	0,100
6	0,7	0,140
7	0,9	0,180
8	1,0	0,200

Добавляют 1 мл раствор индикатора Бенгальского розового Б(В) (по п. 10.1.4.1) и перемешивают. Далее добавляют 3,0 см³ буферной смеси с рН 2,5 (по п. 10.1.4.5), перемешивают и доводят обессоленной водой до метки и вновь тщательно перемешивают.

Одновременно готовят 3 «холостых» раствора: вносят те же реактивы, но без градуировочных растворов.

На фотометре (или спектрофотометре) устанавливают светофильтр с областью пропускания 560 нм, измеряют оптическую плотность каждого холостого и градуировочного раствора в сравнении с обессоленной водой.

Из полученных результатов параллельных измерений вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности для холостой пробы ($D_{хол.}$) и для каждого градуировочного раствора (D_i^{cp}). Для определения оптической плотности используют показания фотометра (или спектрофотометра) с точностью до третьего знака после запятой.

Значение оптической плотности для каждой массовой концентрации определяют по формуле (2):

$$D_i = D_i^{cp} - D_{хол.} \quad (2)$$

где D_i – оптическая плотность для i -ой массовой концентрации;

D_i^{cp} – среднее значение оптической плотности для параллельных измерений при i -ой массовой концентрации;

$D_{хол.}$ – среднее значение оптической плотности раствора холостой пробы.

По полученным значениям строят градуировочную зависимость массовой концентрации от оптической плотности.

Градуировочную характеристику устанавливают методом наименьших квадратов, используя для расчета уравнение прямой линии (3):

$$\bar{D}_i = a + b \cdot C_i, \quad (3)$$

где \bar{D}_i – среднее арифметическое значение прямых измерений оптической плотности;

a, b – коэффициенты регрессии;

C_i – массовая концентрация катионных ПАВ в « i -том» градуировочном растворе, мкг/дм³.

Если в полученном уравнении величина « a » мало отличается от нуля и оценка значимости этой величины, проведенная методами математической статистики, мала (т.е. величину « a » можно приравнять к нулю), то градуировочная функция преобразуется в вид:

$$\bar{D}_i = b_1 \cdot C_i, \quad (4)$$

где b_1 – исправленный угловой коэффициент.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится по п. 10.2.

10.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Для контроля стабильности градуировочной характеристики готовят по 3 контрольных пробы с массовыми концентрациями определяемого компонента (катионных ПАВ), относящимися к началу, середине и концу градуировочной характеристики. Последовательно анализируют контрольные пробы, проводят определение массовой концентрации веществ с помощью градуировочной характеристики и сравнивают результаты анализов с реальными значениями массовых концентраций в соответствующих пробах, рассчитанных по процедуре приготовления.

Стабильность градуировочной характеристики считают удовлетворительной, если для каждой контрольной точки градуировочного графика выполняется следующее неравенство:

$$\left| \frac{C_0 - C_i}{C_0} \right| \cdot 100 \% \leq K_r \quad (5)$$

где C_0 – аттестованное значение массовой концентрации катионных ПАВ, мкг/дм³ (мг/дм³);

C_i – массовая концентрация катионных ПАВ, полученная с помощью градуировочного графика, мкг/дм³ (мг/дм³);

Kr – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, $Kr = 1,96 \cdot \sigma_R$, % (σ_R приведена в таблица 1).

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется по 3 точкам не реже одного раза в 3 месяца, а также после ремонта прибора; при смене основных реактивов либо партии используемого реагента.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если отклонение не превышает норматива контроля стабильности градуировочной характеристики $\pm Kr$. Если условие (5) не выполняется, эксперимент повторяют. Если результат повторного сравнения неудовлетворительный, то выясняют причины, приводящие к получению неудовлетворительных результатов контроля, и устраняют их. В случае невозможности устранения причин, приводящих к превышению норматива, градуировочный график строят вновь.

11. Порядок выполнения измерений

11.1 Измерение массовой концентрации барьерных веществ аминной природы

При измерении массовой концентрации барьерных веществ аминной природы (КПАВ), входящих в состав реагентов ВТИАМИН, в производственных и сточных водах выполняют следующие операции.

В чистую мерную колбу на 50 см³ приливают исследуемую пробу в количестве не более 45 см³. Количество вводимой пробы зависит от ожидаемого содержания КПАВ. Затем в колбу вводят 1 см³ индикатора Бенгальского розового Б(В) (по п. 10.1.4.1), перемешивают. Далее добавляют 3,0 см³ буферной смеси с рН 2,5 (по п. 10.1.4.5), перемешивают, доводят обессоленной водой до метки и вновь тщательно перемешивают. Аналогичным способом готовят «холостой» образец, в который вместо исследуемой пробы приливают обессоленную воду. Посуда, используемая для приготовления «холостого образца», должна быть предварительно тщательно вымыта спиртом и трижды ополоснута обессоленной водой.

Подготовленные исследуемые и холостые образцы выдерживают 5-7 минут и измеряют их оптическую плотность на фотометре (спектрофотометре) со светофильтром с длиной волны 560 нм в сравнении с обессоленной водой. Для определения оптической плотности используют показания прибора с точностью до третьего знака после запятой.

Значение оптической плотности для каждой исследуемой пробы определяют по формуле (2).

Примечание.

1. Процесс приготовления проб и измерения оптических плотностей рекомендуется производить в течение не более 20 минут.

2. Допускается проводить измерения оптической плотности исследуемых растворов относительно «холостого» раствора. В данном случае полученная оптическая плотность не подвергается дальнейшим расчетам по формуле (2).

По измеренному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят массовую концентрацию КПАВ в растворе:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (6)$$

где X – массовая концентрация КПАВ, мг/дм³;

C – массовая концентрация катионных ПАВ, найденная по градуировочному графику или МНК, мг/дм³;

50 – объем, до которого доводят пробу в мерной колбе, см³;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

12. Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений выполняется в соответствии с блок-схемой (Приложение А).

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений, если относительное расхождение между ними не превышает значения предела повторяемости r :

$$\frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \cdot 100 \leq r, \quad (7)$$

где X_1 , X_2 – результаты параллельных измерений определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³);

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений, мкг/дм³ (мг/дм³);

r – значение предела повторяемости для $n = 2$ (таблица 4).

Если условие (7) не выполнено, то получают ещё два результата измерений. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение четырёх результатов измерений, если расхождения между максимальным и минимальным результатами параллельных измерений не превышает:

$$\frac{(X_{\max} - X_{\min})}{\bar{X}_1} \cdot 100 \leq 1,3 \cdot r, \quad (8)$$

где X_{\max} , X_{\min} – максимальное и минимальное значения результатов параллельных измерений, мкг/дм³ (мг/дм³);

r – значение предела повторяемости для $n = 2$ (таблица 4).

\bar{X}_1 – среднее арифметическое значение, рассчитанное по формуле:

$$\bar{X}_1 = \frac{X_{\max} + X_{\min}}{2} \quad (9).$$

Если условие (8) не выполнено, то за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение между вторым и третьим наименьшими результатами измерений из четырёх параллельных измерений.

13. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляются записью в рабочем журнале (форма журнала устанавливается в соответствии с требованиями, действующими в организации):

$$X = \bar{X} \pm \Delta, P = 0,95 \quad (10)$$

где X – результат измерения массовой концентрации определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³);

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мкг/дм³ (мг/дм³);

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерения определяемого компонента при доверительной вероятности $P = 0,95$, мкг/дм³ (мг/дм³), которые вычисляют по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X} \quad (11)$$

где $\pm \delta$ – границы относительной погрешности измерения определяемого компонента при доверительной вероятности $P = 0,95$ по таблице 1, %.

Округление результатов измерений проводят с учетом разряда погрешности.

14. Контроль точности результатов измерений

14.1 Контроль внутрилабораторной прецизионности

Контроль внутрилабораторной прецизионности выполняют повторным измерением массовой концентрации определяемого компонента в проанализированных ранее пробах в условиях внутрилабораторной прецизионности (анализ проводится в разное время или разными исполнителями в одной лаборатории).

Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят по мере необходимости или по графику внутрилабораторного контроля.

Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если расхождение между результатами первичного и повторного измерений не превышает предела внутрилабораторной прецизионности:

$$\frac{X_{\max} - X_{\min}}{\bar{X}_2} \cdot 100 \leq R_d, \quad (12)$$

где

$$\bar{X}_2 = \frac{X_{\max} + X_{\min}}{2},$$

X_{\max}, X_{\min} – максимальный и минимальный результат первичного и повторного измерений, мкг/дм³ (мг/дм³);

$(X_{\max} - X_{\min})$ – фактическое расхождение между результатами измерений, мкг/дм³ (мг/дм³);

R_d – предел внутрилабораторной прецизионности, определяемый по формуле:

$$R_d = R/1,2, \quad (13)$$

где R – предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) (таблица 4).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Показатель	Диапазон измерений	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных измерений) г, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) R, %
массовая концентрация КПАВ, мг/дм ³	от 0,004 до 0,09 вкл.	18	21
	от 0,10 до 0,9 вкл.	6	9
	от 1,00 до 2,00 вкл.	3	4

При превышении предела внутрилабораторной прецизионности эксперимент повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

14.2 Контроль точности методики измерений

Контроль точности методики измерений выполняют с использованием приготовленных образцов для оценивания (ОО) с известной массовой концентрацией определяемого компонента. ОО приготавливают с использованием стандартного образца. Погрешность приготовления ОО не должна превышать 3,0 %. Контроль точности проводят по мере необходимости или по графику внутрилабораторного контроля.

Контроль точности результатов измерений считают удовлетворительным, если расхождение между известным и найденным значениями массовой концентрации не превышает норматива контроля точности:

$$\frac{|X_3 - X_H|}{X_3} \cdot 100 \leq K_T, \quad (14)$$

где X_3 – заданное значение массовой концентрации определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³);

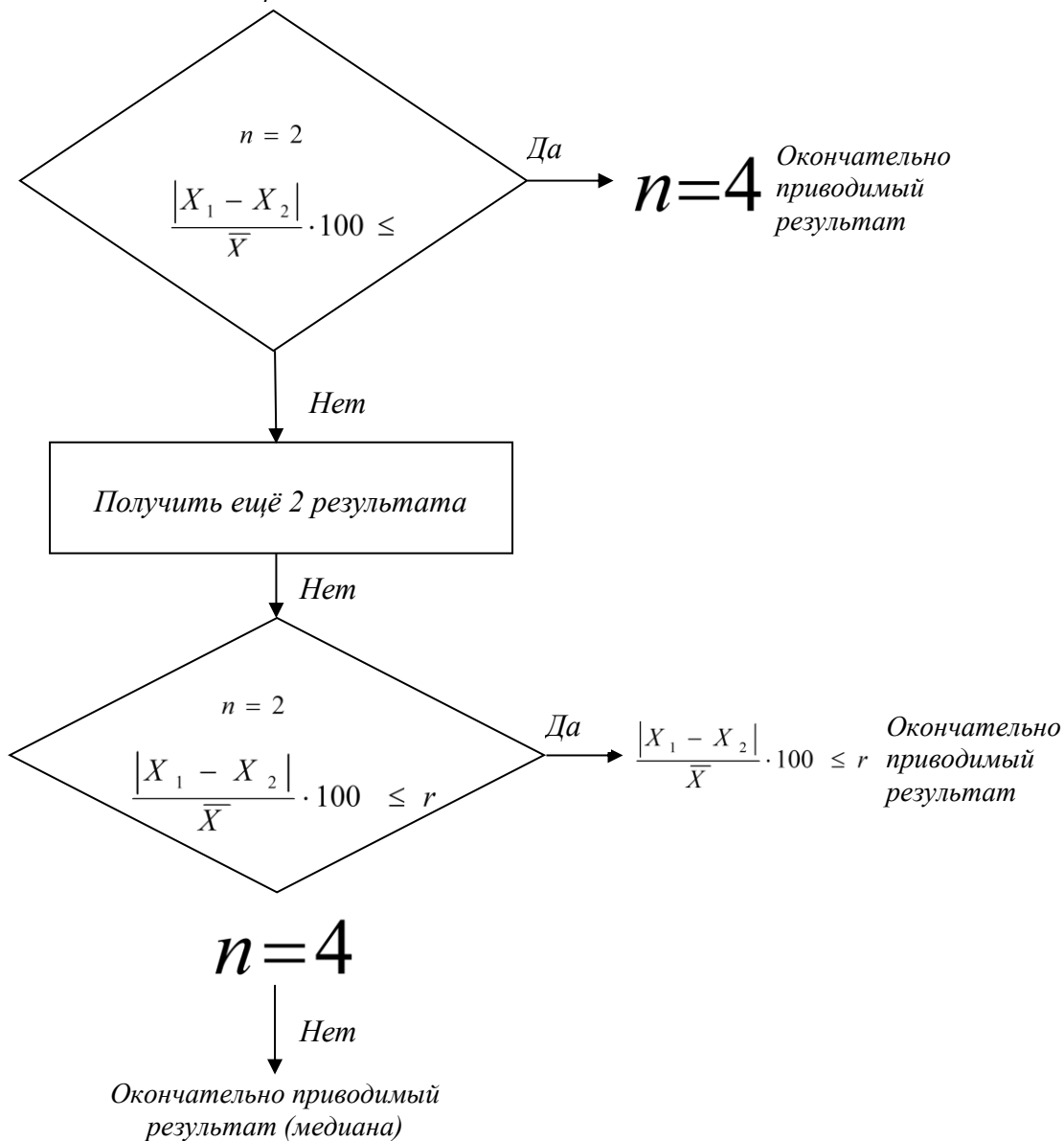
X_H – найденное значение массовой концентрации определяемого компонента, мкг/дм³ (мг/дм³);

K_T – норматив контроля точности методики анализа, %, $K_T = \delta$ (таблица 1).

При превышении норматива контроля точности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива контроля точности, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Блок-схема обработки результатов измерений

Начать с двух
параллельных
измерений



где n – число параллельных измерений;

r – предел повторяемости для $n=2$;

$X_{(2)}$ – второй наименьший результат из $n=4$;

$X_{(3)}$ – третий наименьший результат из $n=4$;

$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных измерений;

$\bar{X}_1 = \frac{X_{\max} + X_{\min}}{2}$.

Основные характеристики исследуемых реагентов

Таблица П. 2.1. Характеристики некоторых реагентов марки ВТИАМИН и аналогов

Реагент	Внешний вид	Плотность при 20°C, г/см ³	Водородный показатель, рН реагента	Назначение
ВТИАМИН КР-33	Мутная жидкость от белого до светло-желтого цвета	0,93-1,03	10,0-13,0	Обработка питательной и котловой воды паровых котлов и КУ, а также для обеспечения консервации и выполнения щадящих предпусковых и эксплуатационных отмывок.
ВТИАМИН КР-31	Жидкость от белого до желтого цвета. От прозрачной до мутной	0,95-1,05	Более 10	Обработка питательной и котловой воды, паровых котлов и КУ
ВТИАМИН КР-34	Жидкость от молочно-белого до молочно-желтого цвета	0,96-1,06	10,0-13,0	Обработка питательной и котловой воды, паровых котлов и КУ. Содержит дисперсант для связывания солей жесткости и отмывки от отложений.
ВТИАМИН Д-8	Жидкость от светло-желтого до коричневого цвета	1,10-1,20	9,0-10,5	Щелочной продукт для предотвращения образования накипи и других отложений в котлах низкого, среднего и высокого давления

**Отчет о проведении ОПИ с реагентом ВТИАМИН на Приуфимской ТЭЦ ООО
«БГК»**



ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ИНЖИНИРИНГ

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»
ИНН 7702819040
Российская Федерация,
115280, Москва,
ул. Автозаводская, д. 14 оф. 742
тел. +7 (495) 279-90-17
info@wteng.ru

«Согласовано»
Директор
ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

В. И. Козловский

«14» 02 2022г.

«Утверждаю»
Главный инженер
Приуфимской ТЭЦ ООО «БГК»

Э.Ю. Руднев

«14» 02 2022г.

Заключение № ВТ - 30 от «14» февраля 2022г

**ОТЧЕТ ПО ПРОВЕДЕНИЮ
ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ
КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ведения совмещенного аммиачно-
элиминоксо-полиаминного водно-химического режима с применением
реагента ВТИАМИН КР-31**

От ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»:

Технический директор

А.В. Кирилина

Главный технолог

Е.Ф. Нартя

От ООО «БГК»

Руководитель направления
водоподготовки, топлива и масел УЭОЭ

Ю.В. Улановская

Ведущий инженер ОХАК ООО «БГК»

В.В. Колнаков

От Приуфимской ТЭЦ ООО «БГК»

Начальник КТЦ

Р.Р. Усманов

Начальник ПХАЛ

Н.Ф. Галимова

Исполнители работ

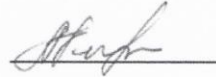
От ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Главный технолог, к.б.н.



Е.Ф. Нартя

Технический директор, к.т.н.



А.В. Кирилина

Инженер-технолог



В.В. Козловский

Инженер-технолог



А.А. Зидиханова

Утверждаю
 Главный инженер ПУ ТЭЦ ООО «БГК»
 Руднев Э.Ю.

«15» ноября 2021г.

Акт осмотра барабана ПК-2

Комиссия в составе начальника ПХАЛ Галимовой Н.Ф., ведущего инженера ОХАК ТЭЦ-4 Колпаковым В.Н., ведущего инженера НВТМ Миграновой Е.А., представителя ООО «Водные Технологии» главного-технолога Нартя Е.Ф., инженер-технолога Козловского В. В., составила настоящий акт в том, что 07.10.2021 г в период планового останова в текущий ремонт был произведен внутренний осмотр барабана ПК-2.

Цель осмотра- предварительная оценка результатов 2 этапа Программы ОПИ комплексной технологии ведения совмещенного аммиачно-гидразинно-полиаминного водно-химического режима с дозировкой реагента Втиамин КР-31 в барабан котла, утвержденной ООО «БГК» 07.07.2021г.

При осмотре выявлено, что внутренняя поверхность стенок барабана равномерно покрыта тонким слоем мелкодисперсного налета серо-черного. Днище чистое, серо-черного цвета; следов шлама не обнаружено. Наблюдается граница разделения воды и пара: в паровой части налет более светлый, чем в водяной.

Оценку качества защитной пленки на поверхности металла проводили согласно п. 4.4 РД 34.20.596-97. Во время проведения оценки гидрофобности защитной пленки получены разные результаты с левой и правой стороны барабана. С левой стороны барабана поверхность обладает выраженными гидрофобными свойствами: капли скатываются по поверхности, не растекаясь, образуя угол смачивания более 90°. С правой стороны гидрофобность отсутствует.

При проведении химико-аналитического метода определена удельная адсорбция полиамина на поверхности металла барабана котла, которая составила 0,6 мкг/см², при норме не менее 0,3 мкг/см² в соответствии п. 4.4 РД 34.20.596-97.

Ввиду различия результатов оценки гидрофобности защитной пленки для левой и правой стороны барабана, дополнительно проведено определение степени химической стойкости образованной защитной пленки на образцах вырезок труб по РД 153-34.0-37.411-2001 (приложение Б):

- правый боковой экран, тр. 47 – капля не изменяла цвет более 5 минут, что соответствует высшей степени устойчивости по шкале.
- левый боковой экран, тр.50 – капля не изменяла цвет более 5 минут, что соответствует высшей степени устойчивости по шкале.

Заключение:

Осмотр барабана котла, а также вырезок экранных труб подтвердил отсутствие на осматриваемых поверхностях следов коррозионных процессов, а также наличие защитной пленки. Уровень стойкости защитного слоя по РД 153-34.0-37.411-2001 соответствует высшему, а удельная адсорбция пленки (0,6 мкг/см²) соответствует требованию РД 34.20.596-97 - не менее 0,3 мкг/см².

Начальник ПХАЛ:
 Ведущий инженер ОХАК ТЭЦ-4
 Ведущий инженер НВТМ
 От «Водные технологии»:
 Инженер-технолог

Н.Ф. Галимова
 В.В. Колпаков
 Е.А. Мигранова
 Е.Ф. Нартя
 В.В. Козловский

Отчет о проведении ТХИ КУ энергоблока ПГУ ф-ла Уренгойская ГРЭС АО
«ИнтерРАО – Электрогенерация» с реагентом ВТИАМИН КР-33



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВСЕРОССИЙСКИЙ ДВАЖДЫ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ»

«СОГЛАСОВАНО»

Заместитель генерального директора
по оперативному управлению

ОАО «ВТИ»

В. В. Мартынов
« 01 » 11 2019г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Главный инженер
филиала «Уренгойская ГРЭС»
АО «Интер РАО – Электрогенерация»

А. В. Захаров
« 01 » 11 2019г.

«СОГЛАСОВАНО»

Директор
ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

«Водные
Технологии» В. И. Козловский
« 01 » ноября 2019г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ № ВТ-18 от «01» ноября 2019г.

О выполнении теплотехнических испытаний котлов-утилизаторов энергоблока ПГУ
филиала Уренгойская ГРЭС АО «Интер РАО - Электрогенерация» после перевода на
ведение водно-химического режима с реагентом ВТИАМИН КР-33
(на 34 страницах)

От филиала «Уренгойская ГРЭС» АО «Интер РАО – Электрогенерация»

Начальник КТЦ

Д.А. Зинин

Начальник ХЦ

А.В. Щербак

Начальник ЦХЛ

И.В. Ковалева

От ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Технический директор, к.т.н.

А.В. Кирилина

Главный инженер, к.т.н.

С.Ю. Суслов

От ОАО «ВТИ»

Заведующая лабораторией ВХР и К

Е.В. Еремина

г. Новый Уренгой (Лимбьяха), 2019

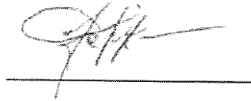
Данный документ предназначен для использования только теми физическими либо юридическими лицами, которым он адресован, и содержит конфиденциальную и/или иную защищенную информацию.
Цитирование и перепечатка допускается только с согласия Передающей стороны с последующим надлежащим оформлением ссылки на первоисточник.

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Исполнители работ

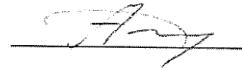
От ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Главный инженер, к.т.н.



С.Ю. Суслов

Инженер-технолог



А.А. Зидиханова

Отчет о внедрении комплексной технологии на основе реагента ВТИАМИН КР-33 в рамках замещения реагента Хеламин 906Н на энергоблоках Черепетская ГРЭС АО «ИнтерРАО – Электрогенерация»



ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ИНЖИНИРИНГ

ООО «Водные технологии»
ИНН 7702819040
Российская Федерация,
115280, Москва,
ул. Автозаводская, д. 14 оф.742
тел. +7 (495) 279-90-17
info@wteng.ru

«СОГЛАСОВАНО»
Директор
ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»
В.И. Козловский
«16» 09 2020г.



«УТВЕРЖДАЮ»
Главный инженер
Филиала «Черепетская ГРЭС имени Д.Г.
Жимерина» АО «Интер РАО -
Электрогенерация»

Д.В. Егоров
«16» 09 2020г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ № ВТ- 05 от «16» сентября 2020г.

По выполненной работе: «Внедрение комплексной технологии на энергоблоках филиала «Черепетская ГРЭС имени Д.Г. Жимерина» АО «Интер РАО–Электрогенерация» на основе разработанного комплексного аминокислотосодержащего реагента «ВТИАМИН КР-33» в рамках замещения реагента марки Хеламин 906Н
(на 71 странице)

От ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»:
Технический директор, к.т.н.

А.В. Кирилина
«26» августа 2020 г.

Главный инженер, к.т.н.
С.Ю. Суслов
«26» августа 2020 г.

От филиала «Черепетская ГРЭС имени
Д.Г. Жимерина» АО «Интер РАО –
Электрогенерация»
И.О. Заместителя главного инженера по
эксплуатации

В.В. Поляков
«16» 09 2020 г.
Начальник КТЦ

В.А. Рашидов
«16» 09 2020 г.

Начальник ХЦ
Н.Е. Яковлева
«16» 09 2020 г.
Начальник ДХЛ




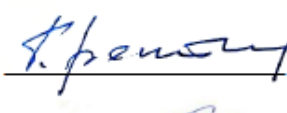

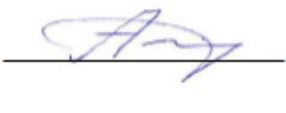
Т.В. Зиновьева
«16» 09 2020 г.

г. Суворов, 2020г.

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Исполнители работ

От ООО «Водные технологии»

Технический директор, к.т.н.		А.В. Кирилина
Главный инженер, к.т.н.		С.Ю. Суслов
Главный технолог, к.б.н.		Е.Ф. Нартя
Химик – технолог, к.х.н.		А.В. Берестнев
Инженер-технолог, аспирант		В.В. Козловский
Инженер-технолог		А.А. Зидиханова

Отзыв по внедрению реагента ВТИАМИН КР-33 на филиалах АО «Интер РАО – Управление электрогенерацией»



Большая Пироговская ул., д. 27, стр. 1, г. Москва, Россия, 119435
Телефон: +7 (495) 664-76-80 Факс: +7 (495) 664-76-84
www.iraoc-generation.ru

04.03.2021 № 427/ОСЭ/1

О направлении отзыва

ООО «Водные технологии»
Техническому директору

Кирилиной А.В.

Уважаемая Анастасия Васильевна!

В ответ на Ваш запрос от 16.02.2021 № ВТ-2021-02-15/16 «Запрос на отзыв по результатам внедрения реагента ВТИАМИН КР-33 на филиалах АО «Интер РАО – Управление электрогенерацией»» сообщаем следующее.

В период с 2019 года по 2020 год проводились работы по внедрению реагента ВТИАМИН КР-33 для ведения водно-химического режима блоков ПГУ на отдельных объектах АО «Интер РАО – Электрогенерация» по договорам, заключенным между объектами Общества и ОАО «Всероссийский дважды ордена трудового красного знамени теплотехнический научно-исследовательский институт» (далее ОАО «ВТИ»). В рамках вышеуказанных договоров отдельные этапы и объемы работ выполнялись специалистами ООО «Водные технологии», включая:

- анализ текущего водно-химического режима с оценкой корректности инструментального контроля и состояния АХК;
- разработку рабочих программ по переводу на новый реагент индивидуально с учетом особенностей тепловых схем энергоблока и режимов работы оборудования;
- проведение работ непосредственно на объектах, включая инструментальный контроль за ВХР;
- разработку программ и надзор в период проведения консерваций с использованием нового реагента;
- разработку и выдачу эксплуатационной документации.

В течение первого года эксплуатации блоков ПГУ с ВХР на основе комплексного реагента ВТИАМИН КР-33 можно отметить:

- водно-химический режим соответствует установленным нормам;
- на отдельных объектах внедрение реагента ВТИАМИН КР-33 позволило отказаться от дополнительного ввода едкого натра в котловые воды с целью корректировки рН и поддержанию данного параметра в котловых, питательных водах и парах в нормируемом диапазоне;

– после первого года работы на ВТИАМИН КР-33 состояние поверхностей нагрева и внутренних поверхностей оценивается как удовлетворительное; ухудшения состояния внутренних поверхностей барабанов и испарителей не зафиксировано;

– за указанный период не наблюдается динамика ухудшения показателей при отмывке после пуска из резерва/ремонта;

– снижение затрат на ВХР от 10 % до 50 %.

Дополнительно отмечаем высокий уровень мобилизационной готовности специалистов ООО «Водные технологии» к проведению работ на площадке Заказчика и консультативное сопровождение после завершения исполнения работ по договору.

Врио Заместителя Главного инженера
по эксплуатации ООО «Интер РАО –
Управление электрогенерацией»,
управляющей организации АО «Интер РАО –
Электрогенерация»



Д.Е. Пичугин

Отзыв о работах по наладке ВХР с реагентом ВТИАМИН

ЭНЕРГОМАШ
ООО «Белэнергомаш - БЗЭМ»



Россия, 308009, г. Белгород, ул. Волчанская, 165
ИНН/КПП 3123315768/785050001
ОКПО 38948552 ОГРН 1133123000801
Тел.: (4722) 35-43-44
факс: (4722) 35-42-24
info@energomash.ru
www.energomash.ru

№ 018-0025
на № _____

от 24.01.2022
от _____

Директору
ООО "ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"
В.И. Козловскому

«О направлении отзыва»

Уважаемый Вадим Иванович!

ООО «Белэнергомаш-БЗЭМ» на протяжении ряда лет успешно сотрудничает с ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» по вопросам ведения водно-химических режимов на объектах промышленной энергетики с целью повышения эффективности и надежности эксплуатации теплоэнергетического оборудования, в т.ч. на ряде объектов, имеющих нестандартные условия эксплуатации.

Между нашими предприятиями установились добрые партнёрские отношения. ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» привлекалось нами и как независимая экспертная организация и как специализированная организация по водным технологиям, способная качественно решать комплекс вопросов, включающих:

- оценку эффективности применяемой на объекте схемы водоподготовки и используемого оборудования ХВО;
 - разработку и техническое сопровождение водно-химических режимов, направленных на повышение надёжности и эффективности работы теплотехнического оборудования;
 - проведение работ по наладке ВХР непосредственно на объектах, включая инструментальный контроль;
 - разработку рабочих программ по переводу на водно-химические режимы с использованием собственных разрабатываемых реагентов марки ВТИАМИН;
 - разработку и выдачу эксплуатационной документации в виде режимных карт, инструкций, рекомендаций по модернизации существующих схем водоподготовки и т.п.;
- Наличие современного научно-технического потенциала, многолетний опыт работы на энергетических объектах, индивидуальный подход к решению задач с применением современных апробированных решений, позволило компании успешно решить поставленные перед ней задачи.

ООО «Белэнергомаш-БЗЭМ» выражает в Вашем лице благодарность сотрудникам ООО «Водные технологии» за проделанную работу в рамках заключённых договоров между нашими предприятиями и надеется на дальнейшее взаимовыгодное сотрудничество.

С уважением,

**Заместитель управляющего директора
-директор инжинирингового центра**

С.В. Бердин

