

## Хеламинный водно-химический режим котлов – утилизаторов парогазовых установок

**Богачев А.Ф.**, доктор тех. наук, отделение водной химии ОАО «Всероссийский Теплотехнический Институт».

Данная статья посвящена технологии и основным условиям применения хеламинного водно-химического режима котлов – утилизаторов парогазовых установок.

При освоении новых головных блоков парогазовых установок (ПГУ) с котлами утилизаторами (Сочинская ТЭС, Калининградская ТЭЦ-2, Белгородская ГТУ-ТЭЦ «Луч», Дзержинская ТЭЦ) впервые внедрен комплексный способ обработки теплоносителя с использованием различных марок хеламинных реагентов.

Основными причинами перехода на новые водно-химические режимы барабанных котлов, в том числе котлов – утилизаторов ПГУ, являются:

- известные недостатки режима фосфатирования,
- конструктивные особенности котлов,
- повышение требований к экологической безопасности,
- переменные режимы работы оборудования (в том числе частые пуски-остановы),
- необходимость снижения затрат на оборудование и его обслуживание (меньшее количество персонала с меньшим опытом должны контролировать работу оборудования).

Водно-химические режимы барабанных котлов, используемые в мировой практике, имеют определенные границы применения, задаваемые качеством теплоносителя и конструктивными особенностями котлов и тепловой схемы станции. Такие ВХР, как кислородные, с летучими щелочами применимы при высоком качестве добавочной, питательной и котловой воды и отсутствии медных сплавов в подогревателях воды.

К гидратным (коррекционная обработка котловой воды едким натром) и фосфатным режимам предъявляются менее жесткие требования к качеству котловой воды, что связано с обеспечением щелочной буферности твердыми щелочами при повышенном солесодержании котловой воды.

Хеламинный водно- химический режим решает известные проблемы эксплуатации барабанных котлов, связанные с повреждением поверхностей нагрева. К таким проблемам относят:

- осаждение солей и их взаимодействие с металлом при дозировке в котловую воду «твердых» щелочей (фосфатов);
- концентрирование едкого натра и возникновение щелочной коррозии при дозировке больших количеств едкого натра в котловую воду,
- низкая щелочная буферность котловых вод при обработке теплоносителя летучими щелочами, при которой возможна кислотная коррозия и для ее предотвращения необходимо высокое качество питательной воды,
- коррозия – эрозия металла в интервале температур 160-180°C (гибы труб котлов-утилизаторов низкого давления и экономайзеров) при величине рН теплоносителя менее 9)
- присосы охлаждающей воды при отсутствии конденсатоочистки и фосфатирования котловой воды,
- попадание в пароводяной тракт соединений углекислого газа и органических веществ.

Следует особо отметить необходимость использования хеламинного режима на котлах – утилизаторах без принудительной циркуляции с низкой ее кратностью (менее 4) и расположением обогреваемых опускных труб в «газоходе» (Калининградская ТЭЦ -2 ПГУ - 450 КУ П-96)

Применение коммерческих смесей нейтрализующих и плёнкообразующих аминов, вероятно, возможно в интервале допустимого качества теплоносителя между гидратным и фосфатным режимами.

Для коррекционной обработки теплоносителя котлов-утилизаторов ПГУ давлением 0,7- 8,0 МПа применяется комплексный реагент хеламин следующих марок: **HELAMIN® BRW 150 Н** и **HELAMIN® 906 Н**. Поставка товарного хеламина должна сопровождаться сертификатами происхождения, качества, соответствия. На каждую марку хеламина должен быть паспорт безопасности и гигиенический сертификат. В поставку должен входить набор реактивов для определения хеламина в конденсатно- питательном тракте.

Хеламин обладает специфическим запахом, характерным для аминов. Плотность при 20<sup>0</sup>С – 0,99 г/см<sup>3</sup>, величина рН при 20<sup>0</sup>С – 11,5, термостабилен до 550 <sup>0</sup>С, смешивается с водой в любых соотношениях. Пленкообразующие амины типа Helamin имеют вид



где «n» может изменяться от 1 до 7, **R** – алифатическая цепь с **C<sub>12</sub>** минимум и **C<sub>20</sub>** доминирующим.

Указанные марки хеламина содержат также поликарбоксилаты, эффективные диспергаторы (марка **HELAMIN® BRW 150 Н** содержит большее количество диспергатора).

Так называемые плёнкообразующие амины (ПОА) в основном представляют собой первичные, вторичные и третичные амины с одной или несколькими функциональными группами, которые, помимо азота, содержат длинные алкильные цепочки, состоящие из 12-20 атомов углерода. Такая цепочка может быть либо насыщенной, либо ненасыщенной. Это делает их обычными компонентами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для материалов на основе железа это означает, что положительно заряженные группы азота будут направлены в сторону отрицательно заряженных металлических поверхностей, а жирные остатки направлены в сторону от поверхности адсорбции.

Защитное действие полиаминов основано на формировании адсорбционного слоя на всей поверхности металла, с которой соприкасается среда, содержащая полиамины. Затем адсорбционный слой полиамина переходит в слой поверхностных химических соединений, в которые, кроме амина, входят атомы металла, а также вещества, находящиеся в воде, в т. ч. и химические соединения данного металла. В результате создаётся слой поверхностных соединений, которые защищают металл от воздействия на него не только углекислоты, но и кислорода, а также других агрессивных веществ.

Плёнкообразующие амины, стремящиеся к поверхности металла, вызывают разрыхление и удаление ранее отложившихся продуктов коррозии в виде тонкодисперсного шлама, который должен эффективно выводиться в продувкой котла. На тех продуктах коррозии, которые не удаляются с поверхности, также образуется прочная плёнка, и процесс коррозии в этом месте в дальнейшем не наблюдается, если в водной среде постоянно присутствует достаточное количество амина.

В результате применения плёнкообразующих аминов в теплообменных аппаратах конденсация пара принимает капельный характер, что в сочетании с эффектом очистки поверхности металла от ранее отложившихся продуктов коррозии приводит к повышению теплопередачи.

При повышенных количествах тонкодисперсного шлама (в том числе нерастворимых оксидов железа) для предотвращения его осаждения (особенно на теплонапряженных участках труб), в коммерческие смеси полиаминов вводят эффективные диспергаторы, в т. ч. поликарбоксилат (полиакрилаты).

Поликарбоксилат, как натриевая соль, вследствие гидролиза приводит к независимому от температуры подщелачиванию воды, паровой и конденсатной среды. В качестве полиэлектролита он, как слабокислый ионообменник, обладает большим сродством к двух- и трёхвалентным катионам. В результате образуются более стабильные соли кальция и оксиды железа, удаляемые с продувкой котла. Соли жёсткости в стехиометрических пределах сохраняются в растворенном виде, а при превышении этих пределов выделяются в мелкодисперсный шлам.

Помимо образования наружного защитного слоя комплексный реагент выполняет важную функцию подщелачивания в водопаровом тракте. Летучесть жирных аминов недостаточно высока, чтобы регулировать величину pH в пароконденсатном тракте. Поэтому в коммерческие смеси добавляют нейтрализующие летучие амины, к которым относятся циклогексиламин, морфолин, этаноламин – ингибиторы коррозии черных металлов в кислых и нейтральных средах.

Основные (щелочные) свойства теплоносителя обеспечиваются моноамином-циклогексиламином  $C_6H_{11}NH_2$ , константа диссоциации которого выше, чем у аммиака и гидразина ( $pK_{25} C_6H_{11}NH_2-3,36, NH_3-4,75, N_2H_4 -6,07$ ) и соответственно величина pH зависит от концентрации его в композиции аминов. Циклогексиламин - ингибитор пароконденсатных сред анодного действия:

-практически летучие амины не вызывают коррозии меди и медных сплавов при концентрации до  $5 \text{ мг/дм}^3$

Впервые хеламинный ВХР на котлах–утилизаторах был внедрен на Сочинской ТЭС.

На Сочинской ТЭС используют хеламин марки **HELAMIN® 906H**, на Калининградской ТЭЦ-2 смесь **HELAMIN® 906H** и **HELAMIN® BRW-150H** 1:1, Белгородской ТТУ-ТЭЦ «Луч» **HELAMIN® 906** и **HELAMIN® BRW 150 H**, в соотношении 1:1, на Дзержинской ТЭЦ **HELAMIN® BRW-150 H**.

Как уже отмечалось выше, использование смеси различных марок хеламина обусловлено необходимостью повышения pH в питательной и котловых водах до нормативных показателей за счет более высоких щелочных свойств менее «летучей» марки BRW-150H.

Важной составной частью пусконаладочных работ на Сочинской ТЭС, а затем и Калининградской ТЭЦ-2, явилась замена проектного решения кислотной стадии очистки на хеламинную. Первый опыт комплексной послемонтажной очистки и консервации котлоутилизаторов парогазовых установок с использованием хеламина марки BRW-150H был на Сочинской ТЭС.

В условиях одновременного ввода в эксплуатацию двух энергоблоков ПГУ-39 и отсутствия источников стороннего пара была разработана и внедрена новая технология комплексной предпусковой очистки. Технология комплексной послемонтажной отработки включала четыре этапа:

- скоростную водную отмывку всех поверхностей нагрева КУ;

- предпусковую хеламинную очистку по отдельным контурам;
- скоростную паровую продувку пароперегревателей КУ и паропроводов;
- коррекционную обработку хеламином по штатной схеме при работе газовой турбины.

Одним из важных факторов в технологии очистки и консервации хеламином, определяющим длительность обработки, является создание оптимальных скоростей и температуры среды, при которых обеспечивается непрерывный доступ концентрированных реакционно способных компонентов хеламина для адсорбционного насыщения ими поверхности металла.

Поскольку основная часть реагента адсорбируется металлической поверхностью, в сбросные воды попадает лишь незначительная часть его, которая быстро поглощается в баке отстойнике шламом.

По указанной технологии была проведена очистка и консервация блоков ПГУ-450 Калининградской ТЭЦ-2, при этом общие затраты хеламина BRW-150H на этой ТЭС на один котел составили 1,2 т.

Отсутствие в хеламинной обработке этапов сброса концентрированного раствора, нейтрализации и обезвреживания указывают на экологическую чистоту технологии. Образующаяся гидрофобная защитная пленка на поверхности металла, полученная после одновременной очистки и консервации оборудования и трубопроводов, позволяет в пуско-наладочный период в течении менее суток выходить на нормативные показатели качества теплоносителя.

### **Организация водно-химического режима на начальном этапе дозирования хеламина после длительных остановов.**

Одной из задач начального этапа обработки комплексным реагентом (КР) является создание стабильных концентраций полиаминов в основных потоках теплоносителя (вода, пар, конденсат) в пределах 2-5 мг/дм<sup>3</sup> при поддержании нормируемых показателей качества теплоносителя. Этот период может составлять от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от загрязнённости поверхностей пароводяного тракта, его объёма и первоначальной дозы хеламина в точке его ввода (до 50 мг/дм<sup>3</sup> в добавочной воде).

При постоянной дозировке хеламина до 10 мг/дм<sup>3</sup> и достижения стабильных концентраций аминов по пароводяному тракту рекомендуется начать постепенное снижение дозировки аммиака (в питательную воду), едкого натра (в котловую воду) и хеламина (в питательную или обессоленную воду) до минимальных концентраций, обеспечивающих поддержание нормируемых показателей по рН и электропроводимости.

С момента начала дозирования хеламина контроль за его концентрацией в питательной воде, в котловых водах, конденсате турбин ведется не реже 1 раз в смену.

После насыщения пароводяного тракта хеламином в течение нескольких недель может наблюдаться превышение норм по содержанию железа и меди в питательной воде котлов. Время, требующееся для стабилизации этих показателей, зависит от первоначальной загрязненности конденсатно-питательного тракта. В этот период необходимо максимально увеличить непрерывную продувку.

## **Организация водно-химического режима при коррекционной обработке теплоносителя хеламином.**

При стабильной работе котлов содержание хеламина в питательной, котловой воде и паре рекомендуется поддерживать в интервале 1-5 мг/дм<sup>3</sup>.

Повышение концентрации хеламина свыше 5 мг/дм<sup>3</sup> при работе оборудования в базовом режиме нецелесообразно, в том числе из-за вероятности термического разложения некоторых полиаминов с образованием органических кислот и уголекислоты, а также увеличение стоимости коррекционной обработки. Предпочтительнее для регулирования рН питательной воды использовать аммиак (не более 500 мкг/дм<sup>3</sup>), а котловой воды – едкий натр.

Следует предусмотреть организацию дозирования хеламина в обессоленную воду, питательный тракт, котловую воду; едкого натра – в котловую воду и аммиака – в питательную воду по штатным схемам дозирования аммиака, гидразина и фосфатов для возможного изменения дозы хеламина в начальный период дозирования при пусках и остановках котла.

При работе в базовом режиме и недостаточном показателе рН, повышенном содержании в котловой воде соединений железа (более 30 мкг/дм<sup>3</sup>), солей жесткости (более 5 мкг-экв/дм<sup>3</sup>) рекомендуется применять коммерческие смеси аминов, BRW 150-N и 906N

При переходе на хеламинный ВХР следует обеспечить глубокую деаэрацию питательной воды котла.

Для корректировки величины рН питательной и котловой воды котлов-утилизаторов необходимо предусмотреть возможность индивидуального дозирования небольших количеств едкого натра в котловую и аммиака в добавочную воду или конденсат. При глубоком обессоливании добавочной воды и удельной электрической проводимости питательной воды  $\Sigma_n$  менее 0,5 мкСм/см обработка аминами возможна без дополнительного подщелачивания питательной воды аммиаком, а котловой воды едким натром.

При внедрении хеламинного режима допускается количество отложений на поверхностях нагрева не более 300 г/м<sup>3</sup>. Более высокая загрязненность поверхностей нагрева может значительно увеличить период отмывки котла от отложений и привести к повторному заносу поверхностей нагрева.

При использовании плёнкообразующих аминов, входящих в состав коммерческих смесей, наблюдается влияние их на показания приборов химконтроля (рН, Na и УЭП). В этом случае один раз в неделю рекомендуется проводить промывку электродов 5% раствором уксусной кислоты и протирку спиртом.

Применение КР исключает из коррекционной обработки теплоносителя использование гидразина – высокотоксичного вещества.

При внедрении хеламинного режима используется штатное оборудование для дозирования гидразина, аммиака, фосфатов.

При хеламинном режиме должны соблюдаться все требования отраслевых НТД в том числе временный регламент на хеламинный ВХР РД 153-34.1-37,534-2002, в части нормирования показателей качества теплоносителя, организации химического контроля, проведения

продувок, растопок и остановов котлов, контроля состояния теплосилового оборудования, эксплуатационных химических очисток котлов.

Многие проблемы при освоении хеламинного водно-химического режима на котлах-утилизаторах ПГУ связаны с проектными решениями, в том числе по схемам водоприготовления. Так на Калининградской ТЭЦ-2 существующая схема подготовки добавочной воды предусматривает коагуляцию исходной воды в осветлителе сернокислым алюминием, фильтрацию на осветлительных фильтрах, умягчение на карбоксильном катионите и Н-ОН-ионирование по технологии «UPCORE». Схема была выбрана без учета повышенной окисляемости исходной воды до 40 мг/дм<sup>3</sup> и резкого увеличения ее солесодержания при «нагонной воде» Балтийского моря. Это привело в пусконаладочный период к повышенному количеству регенераций ионообменных фильтров (до 6 в сутки) и перерасходу реагентов. В связи с этим возникла необходимость дополнительных установок мембранных обратноосмотических (УМО) после карбоксильного катионита.

На Сочинской ТЭС в последний момент перед пусконаладочными работами была заменена схема Na-катионирование после УМО на Н-ОН ионирование.

Требования к качеству обессоленной воды котлов-утилизаторов (повышенные по сравнению с ПТЭ), в том числе по содержанию натрия 20-30 мкг/дм<sup>3</sup> и удельной электрической проводимости УЭП менее 0,5 мкСм/см связаны с обеспечением в питательной воде минимального содержания углекислотных и органических соединений, так как при Na в питательной воде более 80 мкг/дм<sup>3</sup> приходится увеличивать расход хеламина в 1,5 раза для поддержания величины рН более 9,0 по пароконденсатному тракту и котловой воде.

Другой пример связан с водоподготовкой головного блока ГТУ-ТЭЦ «Луч» (г. Белгород) для замкнутых контуров водогрейных котлов –утилизаторов КУВ-35/150. Восполнение потерь в 2-х контурах обеспечивается деаэрированной химоочищенной водой на водоподготовительной установке с Na –фильтрами производительностью всего 1,0 м<sup>3</sup>/ч.

Умягчение предусматривается с помощью двухступенчатого Na-катионирования с общей щелочностью воды 6,3-6,6 мт-экв/дм<sup>3</sup>, хлоридами 26 мг/ дм<sup>3</sup> и сульфатами 140 мг/ дм<sup>3</sup>.

Использование в замкнутом контуре циркуляции умягченной воды с такой высокой щелочностью в случае вскипания ее в отдельных трубах котла-утилизатора при температуре газов на входе в котел 500<sup>0</sup>С и воды на выходе 120-150<sup>0</sup>С может привести к гидравлическим ударам, расслоению потока в трубах, закислению пара и, как следствие, к возникновению коррозионно-эрозионного износа труб и язвенной коррозии при упаривании минерализованной воды. В связи с этим дл замкнутых контуров водогрейных котлов ПГУ с малой величиной подпитки целесообразно использовать обессоленную воду.

Кроме того организации продувок в замкнутом контуре (V м<sup>3</sup>) прямого водогрейного котла с расходом П-106 250 л/ч малоэффективна при отсутствии емкости для накопления шлама (энергетических котлах это барабан).

Наиболее эффективным мероприятием для удаления продуктов коррозии (как показал опыт Сочинской ТЭС для очистки замкнутого контура ВКУ) является периодическая байпасная очистка воды с температурой 60-80<sup>0</sup>С на механическом фильтре, установленном после одного из насосов замкнутого контура с подачей очищенной воды в деаэратор. Осуществление этого мероприятия будет полезным и экономически оправданным особенно в пусковые периоды.

Применение хеламина в котлах-утилизаторах ПГУ показало следующие преимущества:

- улучшение антикоррозийной стойкости металла за счет преобразования в защитный слой оксидных пленок магнетита с гидрофобной полиаминной пленкой;
- снижение величины непрерывной продувки котлов;
- простота дозировки и хранения малотоксичного реагента (используется штатная схема приготовления и дозирования гидразина);
- упрощение химического контроля качества теплоносителя;
- не требуется проведения дополнительных мероприятий по консервации оборудования при выводе его в резерв или ремонт на срок до 6 месяцев.