



СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Пятая Межотраслевая конференция

«ВОДА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ-2014»

28-29 октября 2014г., г. Москва, ГК «ИЗМАЙЛОВО»

ООО «ИНТЕХЭКО»
[Www.intecheco.ru](http://www.intecheco.ru)

Сборник докладов V Межотраслевой конференции "ВОДА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ - 2014" - водоочистное оборудование, технологии фильтрования, отстаивания, ультрафиолета, абсорбции, озонирования, глубокого окисления, нанотехнологии, автоматизация водоснабжения, приборы измерения и учета воды, комплексы анализа и контроля качества воды, насосы и арматура, новейшие решения и оборудование для систем водоочистки, водоподготовки, водоснабжения и водоотведения в металлургии, энергетике, машиностроении, цементной, химической, нефтегазовой и других отраслях промышленности.



Современные технологии обработки котловой воды с применением пленкообразующих аминов. (ООО «Хеламин проект»)

ООО «Хеламин проект»,
Романенков Михаил Михайлович, Технический директор,
Дяченко Филипп Викторович

1. ВВЕДЕНИЕ

В процессе круговорота в природе вода насыщается газами из атмосферы, растворяет в себе в тех или иных концентрациях минеральные и органические вещества, содержащиеся в земной коре. Любая вода, вовлекаемая человеком в процесс генерации пара, не является чистой, а представляет собой сложный раствор, подлежащий тем или иным методам предварительной подготовки. Концентрация газов, различных примесей и растворенных веществ посредством внешней водоподготовки может быть уменьшена до технологически приемлемых условий. Тем не менее, и остаточные концентрации вышеуказанных веществ, действуя во времени, приводят к коррозии металла, отложениям на рабочих поверхностях оборудования и, таким образом, ведут за собой целый шлейф проблем по всей технологической цепочке пароконденсатного тракта: трубы и поверхности нагрева паровых котлов, пароперегреватели, экономайзеры, конденсационное оборудование, теплообменники, трубная обвязка.

Коррозионный слой и накипь уменьшают теплопередачу, увеличивают потребление топлива, ведут к местному перегреву поверхностей, это в свою очередь активизирует дальнейшее накипеобразование, что неминуемо приводит к преждевременному выходу из строя оборудования, сокращению межремонтного пробега и т.о. увеличивает стоимость, как ремонтов, так и эксплуатации. Финансовые потери не ограничиваются этим. Производство теряет на вынужденных аварийных остановках, а частые пусковые операции сокращают срок службы и без того тяжело нагруженного оборудования.

В данном докладе кратко изложены проблемы коррозии и накипеобразования и представлены методы их коррекции в процессе обработки воды.

2. ТИПИЧНЫЕ ПРОБЛЕМЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ КОНТАКТЕ С ВОДОЙ

2.1. Влияние солей, содержащихся в питательной воде котлов

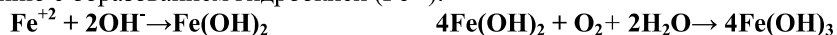
Растворенные соли металлов, таких как: Ca, Mg, Fe, Cu, Al, а также соли Si напрямую ведут к отложениям труднорастворимого осадка (накипи). Когда-то накипь ассоциировалась эксплуатационниками лишь с солями двух металлов: Ca и Mg, которые были названы солями жесткости.

По мере роста операционных давлений и температур и усложнения конструкции котлов инженерам пришлось столкнуться и переоценить степень негативного влияния на процесс даже малых остаточных концентраций ионов Fe (железа); Al (алюминия); Cu (меди) и Si (кремния). При анализе накипных отложений, кроме хорошо известных: CaCO_3 ; CaSO_4 ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и др., были обнаружены комплексные силикаты всех вышеперечисленных металлов. Подобные комплексные осадки были отнесены к осадкам высочайшей прочности, влекущими за собой серьезные повреждения оборудования из-за своих «выдающихся» свойств, как теплоизоляторов теплообменной поверхности.

Поскольку технологи стремятся максимально закрыть цикл «пар-конденсат», все большее количество последнего возвращается в процесс, неся в котел все новый и новый «материал» для роста и упрочнения слоя отложений. Таким образом, идет усугубление и без того сложной ситуации.

2.2. Электрохимическая коррозия

Разность потенциалов между сопряженными деталями и между деталями, изготовленными из различных металлов, приводит к электрохимической коррозии по следующему механизму: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$. Таким образом, с анодной поверхности при контакте с котловой водой ионы железа переходят в раствор. На катодной поверхности формируются гидроксил-ионы, которые, двигаясь в поле по направлению к аноду, соединяются с высвободившимися ионами железа, формируя гидроокись (Fe^{+2}), которая в свою очередь подвергается окислению с образованием гидроокиси (Fe^{+3}):



Затем происходит дегидролизация гидроокиси с образованием всем хорошо известного «ржавого» налета на анодной поверхности, представляющего собой оксид железа, и его гидратированной формы:



Слой окисла железа, покрывающий анодную поверхность, может содержать включения других солей, но структура отложений такова, что реакция отрыва ионов железа и превращения их во все увеличивающийся слой ржавчины не только не прекращается, но и имеет тенденцию к ускорению.

2.2.1. Влияние температуры на скорость коррозии

Согласно всем химическим законам рост температуры увеличивает и скорость реакций, ведущих к коррозионным преобразованиям металлической поверхности оборудования. Соответствующим образом



увеличивается и диффузионная способность растворенного кислорода. Снижение вязкости стимулирует растворение дополнительных количеств атмосферного кислорода.

Повышение концентрации и более легкое проникновение растворенного кислорода к «реакционной» катодной поверхности увеличивает скорость электрохимических превращений. Более того, на катодной поверхности повышенные температуры стимулируют высвобождение водорода. Совокупно эти процессы с увеличением температуры ускоряются многократно. Так с повышением температуры воды питьевого качества с 15 до 85° С суммарная скорость коррозии увеличивается в четыре раза.

2.2.2. Влияние pH на скорость коррозии

Как кислая среда ($\text{pH} < 4,3$), так и чрезмерно щелочная ($\text{pH} > 12$) стимулирует высвобождение водорода на металлической поверхности, увеличивая тем самым скорость коррозионных процессов. В дополнение к вышесказанному при повышенных значениях pH возникают эффекты щелочного растрескивания и повышенного вспенивания рабочей среды. В среднем интервале pH концентрация растворенного кислорода есть фактор, определяющий скорость коррозии. На практике pH рабочей среды поддерживают в интервале 8,5-10 в зависимости от технологических давления и температуры.

2.3. Влияние газов, растворенных в котловой воде

Заметное влияние на процесс коррозии оказывают два газа: кислород (O_2) и диоксид углерода (CO_2). Другие газы такие, как аммиак (NH_3), хлорид водорода (HCl), сероводород (H_2S) происходят в основном из-за загрязнений со стороны технологического процесса.

Присутствие углекислого газа проявляется в снижении общего pH системы и, как следствие, увеличении скорости коррозионных процессов, вызванных высвобождением водородных ионов при диссоциации угольной кислоты (H_2CO_3).

Растворенный кислород активизирует катодные процессы. Даже минимальные количества кислорода корродируют поверхность котлов, особенно работающих при повышенных температурах и давлении. Из влияния других газов следует отметить разрушение медных поверхностей аммиаком (NH_3) и усугубление коррозии железа в присутствии сероводорода и хлора за счет все тех же катодных превращений и снижения общего pH системы.

2.4. Коррозия в конденсатном тракте

Конденсатный тракт также подвержен коррозии, вызванной присутствием углекислого газа, который является продуктом разложения бикарбонатов, содержащихся в котловой воде. Растворенный углекислый газ в виде угольной кислоты снижает pH системы, приводя к описанным выше последствиям. Аналогично действует растворенный кислород. Продукты коррозии, попадая вместе с конденсатом в барабаны котлов, влекут за собой дополнительное образование отложений.

2.5. Вспенивание и вынос котловой воды в пар

Вспенивание – это механический процесс, имеющий место на разделе фаз вода-пар в момент интенсивного пузырькового кипения. К вспениванию ведут следующие факторы: резкое увеличение тепловой нагрузки котла, высокий уровень воды в барабане котла, недостаточный объем парового сепаратора. Поверхностное натяжение на разделе фаз, определяющее склонность системы к вспениванию, определяется содержанием в котловой воде различных компонентов, таких как: взвешенные вещества, растворенные соли, органические вещества (масла и пр.). Высокая щелочность системы увеличивает поверхностное натяжение и, тем самым, ее склонность к вспениванию. В этом случае унос твердых нерастворенных частиц через пароперегреватель может вызвать серьезную эрозию и отложения на лопатках сопряженной с котлом турбины. Унос растворенных солей, как компонента пара, пропорционально увеличивается по мере роста операционных давлений. Унесенные водорастворимые соли при определенных температурных условиях могут серьезно повредить рабочие поверхности и лопатки сопряженной с котлом турбины.

3. ОБРАБОТКА КОТЛОВОЙ ВОДЫ

Улучшение экономики и оптимизация работы парогенераторных и тепловых установок могут быть достигнуты посредством правильно выбранной обработки воды. Обработка воды может быть условно разделена на два самостоятельных, но в тоже время взаимосвязанных направления: водоподготовка подпиточной воды и кондиционирование собственно котловой воды. Последнее включает в себя обработку ингибиторами коррозии и отложений, антивспенивающими присадками и т.д., при этом необходимо достичь решения следующих задач:

1. Предотвратить выпадение на рабочую поверхность накипных отложений
2. Свести к минимуму коррозию металла рабочих поверхностей
3. Предотвратить вспенивание и унос котловой воды в пар.



3.1. Предотвращение накипеобразования

3.1.1. Антинакипины со стехиометрическими свойствами

Для изменения химической структуры субстанций, содержащихся в котловой воде, используются фосфаты и комплексоны, вступающие с ними в реакции с соблюдением стехиометрических соотношений. Прореагировавшие фосфаты образуют гидроксифосфаты кальция и магния, представляющие собой мягкий неадгезивный осадок, легко выводимый из системы при помощи нижней продувки котла. Для поддержания уровня pH и р - щелочности в процессе обработки воды фосфатами иногда необходимо добавлять едкий натр (NaOH). Для обеспечения обработки выпадающего осадка, т.е. уменьшения его адгезивных свойств и склонности к седиментации приходится добавлять «дисперсанты», такие как, например, лигносульфонаты. Применение вышеперечисленных добавок ограничивается их низкой термической стабильностью.

Комплексоны, реагируя с солями двух- и трехвалентных металлов, образуют с ними достаточно термостабильные комплексы. Наиболее распространенными в производственной практике комплексоны являются EDTA - этилендиаминтетрауксусная кислота и NTA - нитрилотриуксусная кислота. При использовании комплексонов очень трудно соблюсти стехиометрические соотношения. Кроме того, комплексоны потенциально достаточно коррозионно-активные вещества и прямое их добавление в котловую воду может вызвать серьезные проблемы с локальным растворением металла. Обработка воды комплексоном довольно дорогой метод, особенно в условиях, когда подпитка имеет высокую жесткость.

3.1.2. Антинакипины, действующие в нестехиометрическом соотношении

Диспергаторы, такие, как полиакрилаты, полиметаакрилаты, полималеинаты, часто используются как реагенты, контролирующие выпадение накипного остатка. Механизм действия их основан на том, что частицы примесей в объеме котловой воды, после адсорбции на их поверхности молекул диспергатора теряют способность создавать агломераты и выпадать в осадок. Из вышеперечисленных диспергаторов наиболее эффективным считаются полиакрилаты. Однако, обладая положительным действием на соли жесткости, диспергаторы меньше подходят для контроля солей тяжелых металлов. Лучшим контролем, адсорбируясь на молекулах металлов (Fe, Cu, Zn), обладают фосфонаты и фосфоновые кислоты. Все эти реагенты не требуют стехиометрических пропорций для достижения желаемого результата, однако, с повышением температуры они теряют свои свойства.

3.2. Пути контроля процессов коррозии

3.2.1. «Кислородная коррозия»

Как уже указывалось ранее в «среднем» диапазоне pH присутствие любого даже минимального количества кислорода провоцирует деполяризацию на катодной поверхности металла и, таким образом, инициируется процесс электрохимической коррозии. Несмотря на наличие механической или термической деаэрации подпиточной воды, кислород, так или иначе, будет присутствовать в котловой воде. С остаточным кислородом борются химическим путем при помощи таких веществ, как сульфит натрия, гидразин карбогидразид, ДЭГА и др. В котлах низкого и среднего давления обычно используют сульфит натрия, в котлах с высоким давлением – гидразин. Гидразин кроме собственно реакции с кислородом имеет положительное свойство трансформировать «ржавчину - Fe_2O_3 » в более химически пассивную форму магнетит $-Fe_3O_4$, тем самым как бы пассивируя поверхность от дальнейшей коррозии. Однако и растущий слой магнетита является сильным теплоизолятором, только теперь для избавления от него требуется как минимум кислотная промывка. Гидразин повышает pH в конденсатной системе за счет образующегося аммиака.

Последние исследования классифицируют гидразин, как весьма опасное канцерогенное вещество и, таким образом, предпочтительно использовать в процессе его заменители.

3.2.2. «Углекислотная» коррозия

Углекислотная коррозия, имеющая место при пониженных pH, вызванных образованием углекислоты, предотвращается использованием летучих нейтрализующих аминов, таких как морфолин, циклогексиламин, диэтиламиноэтанол и др. Амины нейтрализуют образующуюся углекислоту, поднимая pH системы до 7,5-9,5. Для эффективного предотвращения углекислотной коррозии в послекотловом тракте используется комбинация аминов, но их использование абсолютно неэффективно против «кислородной» коррозии.

3.3. Предотвращение вспенивания и уноса котловой воды в пар

Вспенивание обычно предотвращается использованием поверхностно активных веществ (ПАВ) в качестве «антипенных» присадок. Чаще всего используются следующие ПАВ: полиамиды, полиоксиалкилгликоли. В отличие от вспенивания явление уноса предотвращается весьма трудно. Последствия от уноса минимизируются контролем за концентрацией «летучих» солей в котловой воде и строгим соблюдением операционного интервала pH системы.



3.4. Водоподготовка котловой воды и конденсата при помощи реагента HELAMIN

Исследования показали, что подавление коррозии может быть весьма эффективным при использовании в качестве реагента водоподготовки многокомпонентной присадки на базе углеводородных полиаминов. Этот ингибитор не только по обычному механизму нейтрализует уголекислоту, сводя на нет «уголекислотную» коррозию, но и формирует «непроницаемую» пленку, содержащую магнетит (Fe_3O_4) на поверхности металла, создавая тем самым плотный барьер между собственно металлом и котловой водой. Дозирование реагента необходимо в весьма малых количествах и практически не зависит от концентрации в котловой воде окиси углерода и растворенного кислорода. Реагент содержит набор различных аминов, что положительно сказывается на pH котловой и конденсатной системы. Комплексное действие компонентов реагента HELAMIN проявляется в следующем:

- Амины адсорбируются на кристаллах солей жесткости, лишая их возможности к дальнейшей кристаллизации, снижая их адгезивные свойства и облегчая вывод их из системы;
- Дисперсанты, содержащиеся в реагенте, переводят соли магния и кальция, а также Fe_2O_3 , из уже сформировавшихся отложений в раствор;
- Пленкообразующие компоненты блокируют поверхность металла от коррозионно активной среды, таким образом являясь наиболее желательными компонентами в любой части водо- конденсатной системы.

Использование HELAMIN предполагает более легкое выведение из системы флокулированных кристаллов, нежелательных примесей, улучшение теплопередачи как на нагревательных, так и на конденсационных поверхностях.

Таким образом, преимущества реагента HELAMIN и его свойства можно описать следующим перечнем:

- а. Выдающиеся свойства антикоррозионной пленки на поверхности металла;
- б. Нейтрализация «уголекислотной» коррозии и коррекция pH системы;
- в. Диспергирование старых отложений солей и продуктов коррозии;
- г. Снижение до 90% содержания ионов железа в котловой воде и конденсате;
- д. Противовспенивающие свойства;
- е. Уменьшение количеств необходимых продувок и исключение дозировки других солей в систему;
- ж. Экологическая и гигиеническая чистота. Полное отсутствие канцерогенных свойств;
- з. Улучшение теплопередачи на поверхностях теплообмена;
- и. Несомненная экономическая эффективность по сравнению с прочими методами обработки воды;
- к. Термоустойчивость до 560°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеназванные преимущества делают многофункциональный реагент HELAMIN (смесь полиаминов, нейтрализующих аминов и диспергаторов) в сочетании с исследовательскими работами и обширным опытом его применения несомненным лидером в области коррекционной обработки котловой воды и позволяют рекомендовать HELAMIN к применению в системах парогенерации.

Хеламин Проект, ООО

Россия, 107113, г. Москва, ул. Сокольнический вал, д.1А, оф.104

т.: +7 (495) 795-3606, 795-3607, ф.: +7 (495) 795-3606

info@helamin.ru www.helamin.ru