

Водно-химические режимы барабанных котлов: существует ли ниша для альтернативных органических химреагентов при непрерывной обработке воды?

Albert Bursik, Pierre Bezzoli, Anton Graf

Резюме

Органические химреагенты, в частности амины, вводимые в тракт промышленных паровых или энергетических котлов, используются уже в течение многих лет. Объем обработки воды с использованием аминов на традиционных ЭС, работающих на ископаемом топливе, непрерывно увеличивается. Имеются также свидетельства использования аминов на относительно новых ТЭЦ. До сих пор, ни в одно из руководств по ведению водно-химических режимов не введен и не обсужден этот метод обработки воды. В результате, ни существующие, ни потенциальные пользователи не имеют, и не будут иметь адекватных руководств.

По этой причине, помимо хороших и апробированных органических добавок на рынке все еще имеются неадекватные продукты.

В статье в общем виде обсуждаются характеристики органических химреагентов с акцентом на возможности использования аминов для обработки воды. Рассматриваются все "за" и "против". Обсуждаются возможности их использования при непрерывной обработке воды.

Введение

Органические химреагенты для использования в тракте котлов в течение многих десятилетий вызывали недоверие, а операторы, которые их применяли были предметом насмешек. Сами химреагенты пренебрежительно называли "snake oil" (змеиным маслом, скрытой опасностью). Неизвестно, кто первым ввел это определение, которое обычно применяли в качестве нетрадиционных и необычных добавок для растений и почвы, добавок для косметики (напр. в качестве защитных средств кожи, волос и пр.), в нетрадиционной медицине, а также во многих других областях. При подобном определении эти добавки оказались на одном уровне с мишурой.

Тем не менее, первые руководства EPRI [1] по ведению ВХР, включали в себя диаграмму зависимости концентрации морфолина от величины рН для различных концентраций диоксида углерода. Это свидетельствовало о том, что в момент издания этих руководств морфолин - органический химреагент для ввода в тракт котла – использовался по крайней мере в некоторых контурах барабанных котлов.

Эти добавки также рассматриваются в новейшей части руководства EPRI по ведению ВХР для ЭС, работающих на ископаемом топливе, переработанном издании руководства по обработке воды с использованием технологии AVT [2]б даже в некоторых неосновных местах. В Разделе 2.2.3, напр. констатируется:

“Наиболее распространенным (общепринятым) химреагентом подщелачивания является аммиак. Наиболее распространенным (общепринятым) и удовлетворительным восстановителем является гидразин. Любые альтернативные химреагенты (ами-

ны и новые органически химреагенты для обработки воды) необходимо оценить в рамках программы мониторинга в соответствии с Разделом " Оптимизация" до промышленного (постоянного) применения. Они не являются предпочтительными по сравнению с материалами на основе различных сплавов (*mixed-metallurgy systems*) поскольку разрушаются в контуре и непосредственно способствуют увеличению выноса медных коррозионных продуктов".

Заголовок Раздела 3.8.7 - *Восстановители (Гидразин или альтернативные химреагенты* (варианты).

В тексте этого Раздела повсеместно используется термин "восстановитель", а не гидразин.

Критическое замечание по применению заменителей аминов и гидразина включено в Раздел 6.3: *Влияние химической чистоты реагентов при обработке воды на ВХР* (выдержка):

... Использование нейтрализующих аминов для регулирования величины рН, а также альтернативных восстановителей, либо по запрету применения гидразина на площадке, либо по иным причинам, затрудняет достижение нормативов по ВХР, особенно в отношении проводимости Н-катионированной пробы в результате того, что эти химреагенты склонны к термическому разложению с образованием диоксида углерода и/или органических кислот. Поэтому, необходима особая осторожность при установлении предельных значений для потребителей и уровней отклонения на ЭС, работающих на ископаемом топливе и использующих эти химреагенты.

Это подтверждает тот факт, что применение органических химреагентов в контурах котлов даже традиционных ЭС, работающих на ископаемом топливе, (а не только промышленных паровых и энергетических котлах) не такая уж редкость, как принято считать.

В действующих руководствах *VGB* [3], изданных в 1988 г., часто используется термин "летучие химреагенты подщелачивания", однако множественное число не означает, что имеются в виду органические химреагенты (амины). Единственными упоминающимися в указанных руководствах летучими химреагентами подщелачивания являются аммиак и гидразин.

Проблема применения органических химреагентов для обработки воды включена в вариант (версию) 2001 г. Котлонадзора Германии TRD 611: "Питательная и котловая вода парогенераторов группы IV" [4]:

"При использовании химреагентов для обработки воды, содержащих органические вещества, необходимо проверять наличие спецификации согласно Приложению I. Это требование относится также к действующим котлам".

В дополнение к обязательной спецификации на все компоненты продукта Поставщик должен заполнить и представить специальную (техническую) анкету (опросный лист) на четырех страницах. Трудно представить, чтобы какой-либо Поставщик указанных продуктов мог это сделать. Например, требуется, чтобы Поставщик указал коэффициент распределения летучих компонентов, продуктов разложения в зависимо-

сти от условий эксплуатации, данных по возможному влиянию на условия теплообмена (теплопереноса), а также данные по возможной интенсификации (теплообмена) на поверхностях нагрева при нормальных условиях, охлаждении установки, простоях и пуске. Иными словами, это официальное занесение органических химреагентов для обработки воды котлов в законодательство Германии, даже несмотря на определенные связанные с этим проблемы.

Органические химреагенты и общие вопросы ВХР

Органические химреагенты используются для различных целей, особенно в контурах промышленных паровых и/или энергетических котлов. Грубо, их можно разделить на следующие 5 групп: химреагенты подщелачивания, поглотителей растворенного в воде кислорода (заменителей гидразина), комплексоны, диспергирующие агенты и пленкообразующие амины. Начало применения аминов для подготовки питательной воды относится к 40-м гг прошлого века. [6].

До обсуждения возможности включения вопросов обработки воды в контурах котлов с помощью органических химреагентов в концепции Дули [6], необходимо тщательно рассмотреть их поведение в контурах котлов, работающих на ископаемом топливе. Наиболее подробное обсуждение этого вопроса представлено в статье "Углерод не всегда есть Углерод" [7]. Ниже приводятся некоторые выводы по этой публикации:

- Некорректно предполагать, что все органические химреагенты полностью разлагаются в контурах котлов, работающих на ископаемом топливе. Даже при сверхкритических параметрах при однократной циркуляции (конденсатор - котел - турбина - конденсатор) органические химреагенты разлагаются не полностью. Предположение о том, что каждый атом углерода - после прохождения всего цикла - образует одну молекулу диоксида углерода или муравьиной кислоты (HCOOH) или полумолекулу уксусной кислоты (CH_3COOH) просто неверно. В данном контексте, например, следует упомянуть эксперименты [8] и недавнюю статью [9].

- Считают, что все органические химреагенты разложения остаются в контуре. Это мнение также неверно. Значительная часть продуктов разложения выходит из контура через конденсатор. Полярные продукты разложения остаются в фильтрах конденсатоочистки. Некоторые продукты разложения выходят из контура через воздушники деаэратора.

- В случае барабанных котлов, некоторые слабо летучие органические соединения удаляются из контура при продувках котла.

Одним из продуктов разложения органических веществ является диоксид углерода. Расчеты состава исходного конденсата в присутствии диоксида углерода показывает, что - предполагая неадекватное подщелачивания контура с использованием аммиака - величина рН исходного конденсата всегда остается в щелочной зоне (области) (*Табл. 1* [10]).

Таблица 1. Величины рН первичного конденсата и проводимости Н-катионированной пробы и удельной проводимости конденсата на выходе (рН в контуре 9,3, аммиак), контур загрязнен лишь диоксидом углерода.

ЕС исходный конденсат, 2% пара

ФС конденсат на выходе

Диоксид углерода[μг/кг]	рН ЕС (100°С)	рН ЕС (25°С)	СС FC (25°С)	SC FC (25°С)
0,0	7,081	8,833	0,055	5,507
20,0	7,086	8,839	0,123	5,567
50,0	7,093	8,847	0,211	5,657
100	7,105	8,859	0,318	5,808
200	7,127	8,882	0,474	6,109
300	7,147	8,903	0,596	6,409
400	7,165	8,922	0,699	6,710
500	7,182	8,940	0,790	7,010
1000	7,251	9,012	1,149	8,510
Нейтральная рН (100°С)	6,132			

Величины рН, удельной проводимости жидких плёнок и первичного конденсата, находящихся в контакте с поверхностями лопаток, дисков и роторов турбин, являются исключительно важными параметрами относительно некоторых механизмов повреждения парового тракта из-за окружающей среды [11]. Представляет интерес тот факт, что удельная проводимость в случае загрязнения диоксидом углерода (концентрация 800 μг/кг) ниже удельной проводимости чистого пара (отсутствуют загрязнители) с подщелачиванием аммиаком до величины рН=9,8 (Таблица 2). Между прочим, удельная проводимость конденсата с концентрацией диоксида углерода 800 μг/кг при температуре 25° С составляет 1,019 μСм /см.

	рН		
	9,0	9,3	9,8
Диоксид углерод μг/кг	800	800	0

	Удельная проводимость μСм /кг при 25° С				
	Влажность пара, %	0,5	1,907	2,650	5,065
		1,0	1,911	2,655	5,076
		2,0	1,918	2,667	5,099

Таблица 2: Удельная проводимость исходного конденсата при 25° С при наличии и отсутствии загрязнения диоксидом углерода (а также другими загрязнителями)

При подщелачивании с использованием аммиака до величины рН=9, ниже приводится необходимая приблизительная концентрация примеси для того чтобы достичь нейтральной величины рН (100 С) исходного конденсата:

хлорид - 15 мкг/кг
сульфат - 20 мкг/кг
формиат - 25 мкг/кг
ацетат - 90 мкг/кг

диоксид углерода - не приводит к снижению величины рН первичного конденсата.

В контурах с более высокими величинами рН, например, рН=9,5, необходим более высокий уровень загрязнения для перевода исходного конденсата из щелочной в нейтральную зону. В присутствии летучих аминов даже значительно более высокий уровень загрязнения не приводит к снижению величины рН до нейтральной величины (100° С).

Использование аминов

Для каждого конкретного ВХР существует множество "за" и "против" с точки зрения использования аминов для обработки воды. Многие вопросы уже обсуждались в литературе. По этой причине мы останавливаемся лишь на наиболее важных моментах.

"Против" использования аминов для обработки воды

Основной аргумент "Органические веществ не находятся в контуре"

Подробно этот вопрос обсуждался в [7], по этой причине комментарии не повторяются.

Увеличение проводимости Н-катионированной пробы пара на блоках с использованием аминов для обработки воды

Проводимость Н-катионированной пробы не является ни химическим ни физическим свойством сред. В действительности это гипотетическое понятие: это проводимость пробы, в которой присутствуют лишь катион Н+. Это свидетельствует о том, что измеряемая величина не имеет смысла применительно к реальным свойствам сред. Исходная среда (до катионнообменника) может иметь либо высокую либо низкую величину рН, напр., она может быть не коррозионной или сильно коррозионной в отношении материалов на основе железа [10].

Слишком низкая величина рН котловой воды

Это очень серьезная проблема. В процессе консультаций и определения проблем в отрасли, определили, что повреждения труб котла (наводороживание) происходят из-за слишком низкой величины рН котловой воды. Применение аминов для обработки питательной воды одновременно требует обработки котловой воды для установления адекватной величины рН котловой воды и создания необходимой буферной емкости для предотвращения загрязнения кислотой. Кроме того, слишком низкая величина рН котловой воды способствует увеличению химического уноса органических кислот с

низким молекулярным весом и , таким образом, увеличению проводимости Н-катионированной пробы пара.

Усложнение ведения мониторинга ВХР

Невозможно различить увеличение проводимости Н-катионированной пробы в результате попадания загрязнителей и из-за продуктов разложения химреагентов, используемых при химобработке. Подобное утверждение справедливо и оно подтверждено. Однако, в данном контексте возникают следующие вопросы:

- С какой целью работают паро-генерирующие установки? Для выработки пара или электроэнергии, или для обеспечения простоты мониторинга проводимости Н-катионированной пробы?
- Осуществляется ли выбор цикла (контура) исходя из реальных условий или простоты мониторинга?
- Что является наиболее важным в сложных условиях выработки пара? Работа без повреждения труб котла и более сложный контроль цикла (контура) или частые повреждения труб котла и более простой мониторинг?

По мнению авторов, надежная безотказная работа является более важной. Применение дополнительных методов контроля, таких как проводимость дегазированной Н-катионированной пробы (даже при отсутствии 100%-ного удаления летучих анионных загрязнителей) или мониторинга натрия могут способствовать получению необходимой информации по возможному загрязнению или чистоте цикла (контура). Надежные и относительно недорогие приборы мониторинга указанных параметров имеются на рынках.

"За" использование аминов для обработки воды

Уменьшение переноса продуктов коррозии

По свидетельствам операторов ЭС, концентрация продуктов коррозии в контуре значительно снижается даже при очень разветвленной системе трубопроводов возврата конденсата, где часто наблюдаются присосы воздуха.

Повышение чистоты питательной воды при снижении уровня продувки

Часто сообщается о том, что повышение чистоты конденсата и питательной воды приводит к значительному снижению уровня продувки. Это разгружает установку по подготовке добавочной воды и дает дополнительную экономию (снижение потерь тепла).

Самоочищение парогенераторов

Многие смеси аминов содержат диспергирующие агенты. Важно, что опыты по оперативному применению диспергирующих агентов даже на АЭС показали возможность предотвращения образования продуктов коррозии на поверхностях парогенератора. Предотвращая отложение этих продуктов, диспергирующие агенты способствуют

более эффективному их удалению из котла при продувке. Эта технология применялась на котлах с ископаемым топливом в течение многих десятилетий.

Повышение КПД турбины

Котлы с фосфатной обработкой (что часто применяются для выработки пара вне энергокомпаний) "передают" фосфаты в пар и с этим паром в турбину. Механический унос на котле с давлением 10,3 МПа может составлять от 0,06% до 0,12% в зависимости от конструкции и состояния внутрибаранных устройств, предназначенных для отделения капель котловой воды от насыщенного пара. На котлах с относительно высокими уровнями фосфата в котловой воде перенос фосфатов в турбину не столь уж незначителен. Поскольку фосфаты в значительных количествах отлагаются на поверхностях турбины, перенос фосфатов приводит к существенному снижению КПД паровой турбины. Применение смесей аминов без фосфатов приводит к более чистым поверхностям и, как следствие, более высоким КПД турбин.

Уменьшение переноса продуктов коррозии при пуске

Опыт эксплуатации свидетельствует о значительном уменьшении переноса продуктов коррозии при пуске даже после длительных остановов. Операторы энергетических котлов, на которых используется аминная обработка воды, сообщают о более коротких периодах пуска. Чистота пара, необходимая для работы турбин, достигается очень быстро.

Амины и непрерывная обработка воды

Амины и их смеси широко используются при выработке пара. Тысячи котлов или контуры всех ступеней давления уже обрабатывались с применением альтернативных органических химвеществ. Естественно, что на рынке имеется ряд продуктов, которые не только бесполезны, но и опасны. Однако, наряду с ними есть также ряд отличных продуктов.

Некоторые используемые амины недостаточно стабильны, другие имеют адекватную стабильность даже при высоких давлениях и температурах. Ниже приводятся два положительных примера [13]:

- на крупнейшем нефтеперерабатывающем заводе в Германии (РСК Schwedt, Brandenburg) на старой и новой ЭС воду обрабатывали с применением Helamin®. (смесь низколетучих пленкообразующих полиаминов и летучих нейтрализующих и щелочных аминов). Основные параметры самого мощного блока: паропроизводительность - 700 т/ч, давление/температура острого пара - 90 бар/535 °С.

- на одной ТЭЦ в южном районе Германии (SWM Мюнхен, Бавария), среди других, два контура прямоточных котлов (давление/температура острого пара - 200 бар/540° С, температура пароперегрева 540° С) обрабатывались тем же самым органическим химвеществом Helamin®.

Несмотря на значительные различия в приведенных примерах (барабанные и прямоточные котлы), у них есть одна общая важная характеристика. Подача пара или тепла в зависимости от меняющихся потребностей (изменения нагрузки и частые пуски/остановы) по крайней мере, также важны, как и непосредственно выработка мощности. В первом случае, пар подается на НПЗ (свыше 70 км от паропроводов), а во втором случае, в разветвленную систему централизованного теплоснабжения с распределением пара и горячей воды в Мюнхене. Результаты экспериментов свидетельствуют о преимуществе применения органических химреагентов. На указанных объектах химреагенты под торговой маркой Helamin® применяются уже в течение 20 лет (Таблица 3).

Отрасль промышленности, цикл или энергоблок	Паропроизводительность, т/ч*	Давление, МПа (фунтов на кв. дюйм)	Температура острого пара, °С	Тип котла	Применение Helamin®
Целлюлозно-бумажная	75	6,5 (943)	450	Барабанный	1986
Очистительная установка	1880	9 (1305)	540	Барабанный	1993
Очистительная установка	1200	8 (1160)	510	Барабанный	1993
Электроэнергетическая	2600	15,4 (2234)	540	Барабанный	1995
Целлюлозно-бумажная	100	8,9 (1291)	525	Барабанный	1995
ТЭЦ	70	6 (870)	480	Барабанный	1995
Очистительная установка	1400	6 (870)	480	Барабанный	1996
Электроэнергетическая	440	20 (2901)	540	Прямоточный	1997
Комбинированный цикл	124	8,2/0.6 (1189/87)	525	Котел-утилизатор (барабанный)	2000
ЭС и обессоливающие установки	2000	8 (1160)	510	Барабанный	2000
ЭС и обессоливающие установки	2200	11 (1595)	540	Барабанный	2001
Целлюлозно-бумажная	100	12,5 (1813)	540	Барабанный	2002
Комбинированный цикл	120	8,5/0,6 (1233/87)	530	Котел-утилизатор (барабанный)	2003

Таблица 3: Примеры циклов ЭС, работающих на ископаемом топливе, с обработкой воды Helamin®.

* общее производство пара на котлах обработки воды Helamin® на площадке

В соответствии с собранной за последние два года информацией, ввод в контур органических химреагентов дал положительные результаты на ряде установок комбинированного цикла.

В заглавии данной статьи содержится вопрос: существует ли ниша для альтернативных органических химреагентов при непрерывной обработке воды? Ответ авторов четко - да! Давайте вернемся к ситуации 90-х гг. В ноябре 1991 г., один из авторов данной статьи принимал участие в работах по переводу первого в США прямоточного котла на кислородный режим. До этого, были регламентированы следующие параметры на выходе из деаэратора и входе в экономайзер [1]:

концентрация кислорода на выходе из деаэратора – 7 $\mu\text{г/кг O}_2$

концентрация кислорода на входе в экономайзер – 5 $\mu\text{г/кг O}_2$

Многие лжепредсказатели ожидали серьезных нарушений и повреждений на котле и турбине блока, переведенного на кислородный режим. А сегодня? Ответ оставляем за нашими читателями!

Авторы данной статьи убеждены в том, что существует ниша для обработки воды с использованием аминов при технологии непрерывной обработки. Для многих органических химреагентов, используемых для обработки воды, эта ниша будет располагаться на острие. В этом случае, диаграмма Дули (Dooley) будет наподобие графика *рис.1*. Тот факт, что для нескольких других добавок (химреагентов), напр. используемых в вышеприведенных примерах (Helamin[®]), область их применения уже оказалась (и будет) значительно шире, что видно из *рис. 2*, может удивить "пуристов", находящихся среди химиков-специалистов по ВХР. Вполне возможно, что ввод оптимальных органических химреагентов в контуры барабанных котлов будет представлять собой важный аналогичный этап, как и кислородный режим для прямоточных котлов (парогенераторов).

Заключение

В течение многих десятилетий применялись различные варианты использования аминов для обработки воды промышленных паровых и энергетических котлов. Объем обработки воды с использованием аминов на ЭС, работающих на ископаемом топливе, непрерывно увеличивается.

Адекватная обработка воды с использованием правильно подобранных и проверенных аминов и соответствующих продуктов поможет решить многие вопросы ВХР на энергетических и промышленных котлах, даже если их контуры не являются "оптимальными".

Перечень рисунков

Рис. 1. Обработка воды с использованием аминов как элемент непрерывной обработки воды - традиционная технология (см. [14])

- 1- Непрерывная обработка воды
- 2- Нет фильтра конденсатоочистки
Охлаждаемая морская вода

- Высокая концентрация взвешенных веществ
Градирня
- 3- Более высокий уровень контроля присосов воздуха
 - 4- Фильтр конденсатоочистки или плотный конденсатор
 - 5- Щелочной режим
 - 6- Уменьшенное фосфатирование
 - 7- Среднее фосфатирование
 - 8- Обработка воды с использованием аминов
 - 9- Высокое фосфатирование
 - 10- Окислительный режим с летучими щелочами
 - 11- Восстановительный режим с летучими щелочами
 - 12- Комбинированный кислородный режим
 - 13- Уровень возможных (вероятных) загрязнителей
 - 14- Черные металлы
 - 15- Сочетание цветных и черных металлов
 - 16- Необходимость более высокого уровня чистоты воды
- Упрощение эксплуатации
Вероятность повышения экономичности
(Снижение уровня готовности/надежности, меньшее число химочисток)
- 17- Возможные проблемы в эксплуатации
(“прятанье” солей, возврат солей, ограничения по пару)

*Рис. 2. Обработка воды с использованием аминов как элемент непрерывной обработки воды - современная технология (см. [14])
(Обозначения на рис. аналогичные)*