

12-летний опыт использования аминов на нефтеперерабатывающем заводе РСК в Шведте (Schwedt)

В Кельм (W. Kelm), РСК Raffinerie Schwedt GmbH, Германия

Л. Бурсик (L. Bursik), ВНТ GmbH, Германия

АННОТАЦИЯ

Производственная площадка в Шведте (Schwedt) является одним из наиболее эффективных нефтеперерабатывающих заводов в Европе. Ежегодный выпуск продуктов, полученных в результате переработки сырой нефти, составляет приблизительно 10.5 миллионов тонн. Большая часть настоящего доклада дает описание различных этапов перехода от применения гидразина, в качестве продукта для поддержания требуемых параметров, к аминам на электростанции и вспомогательных системах подачи воды и пара на нефтеперерабатывающем заводе в течение последних 12 лет.

Электростанция обеспечивает нефтеперерабатывающий завод паром с четырьмя значениями давления в объеме приблизительно 550 т/час. Подпиточная вода поступает с обессоливающей установки (за которой следует установка обескислороживания) с производительностью приблизительно 1,000 т/час. Установленная производительность по пару 90 бар, 520 °C составляет и 1,880 т/час. При этом мощность составляет 300 МВт.

Ниже приводится описание рабочих характеристик и результатов использования аминов для предпусковых высокотемпературной промывки и продувки.

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество котлов, работающих на нефтеперерабатывающем заводе, поставляют необходимый для него пар и электроэнергию. Системы технологического пара и централизованного теплоснабжения обрабатываются непосредственно аминами. Во все остальные части системы подается пар, обработанный аминами, для поддержания требуемых параметров.

Около 150 т/час пара с давлением 14 и 42 бар производится с использованием отработанного тепла. Около 30% данного пара непосредственно используется в различных процессах (десорбция, промывка, приведение в действие) и отводится в виде так называемой кислой воды "Sauerwasser", которая проходит термическую и биологическую очистку и добавляется в систему сточных вод. Кроме того, на электростанции также используется пять паровых турбин с мощностью от 0,5 до 5 МВт.

Могут быть выделены три различных этапа поддержания требуемых параметров. На первом этапе (до 1993 г.) использовался гидразин. На втором этапе имело место испытание Хеламина на выбранных участках. На третьем этапе, который продолжается по сегодняшний день, Хеламин используется на всей электростанции.

Основная проблема, с которой пришлось сталкиваться на первом этапе, заключается в отложениях и снижении мощности. Благодаря положительному опыту с поддержанием требуемых параметров котловой воды при помощи аминов на электростанции нефтеперерабатывающего завода, началось пробное дозирование аминов вместо гидразина. Была разработана программа проведения оценки относительно последствий

применения аминов для технологических блоков (смесь пара/ продукта). Отводимая кислая вода не показала каких-либо значительных изменений.

Основной целью использования аминов на этапе проведения испытаний являлось снижение перепада давления в камере за регулирующей ступенью турбины компрессора рециклового газа ароматизатора (4,7 МВт, 420 °С, 42 бар) и достижение постоянной бесперебойной работы данного блока. Наши наблюдения показали, что тяжелые отложения и загрязнение турбины, вызванные плохим качеством пара, приводят к увеличению перепада давления в камере за регулирующей ступенью. Анализ трендов давления камеры показал, что предельное значение в 20 бар могло быть достигнуто в конце 1999 г. Следствием этого могло явиться прекращение эксплуатации.

Перед дозированием аминов система обрабатывалась с целью поддержания требуемых параметров при помощи гидразина и едкого натра. Дозирование аминов в котловую воду (40 т/час, 42 бар) началось в ноябре 1998 г. На тот момент перепад давления в камере составлял порядка 17,6 бар. В течение двух недель наблюдалось снижение перепада давления до значения 14,5 - 16,5 бар.

Дозирование аминов вызвало сильное рассеивание отложений, и в ходе плановой остановки турбины в феврале 1999 г. из турбины было удалено большое количество отложений. Перепад давления в камере был дополнительно снижен до значения 12,5 бар. С августа 1999 г. обработка всей системы для поддержания требуемых параметров была переведена на обработку аминами. Качество питательной воды всех блоков, расположенных ниже по течению рабочей среды значительно улучшилось.

Перепад давления в камере регулирующей ступени с того времени остался практически на том же уровне и на данный момент составляет 14,5 бар, в то же время мощность турбины возросла. Недавно имела место разборка турбины, которая показала, что турбина находится в очень хорошем состоянии. В турбине отсутствуют отложения, ротор находится в чистом состоянии и покрыт сплошным слоем магнетита. В качестве подведения итогов: постоянная обработка аминами для поддержания требуемых параметров привела к удалению отложений из турбины и защищает турбину от образования новых отложений.

НОВЫЕ БЛОКИ

Как предприятие с высокой потребностью в энергии, нефтеперерабатывающий завод в Шведте имеет собственные энергоустановки, где остаточные продукты с высокой теплотворностью используются в качестве котельного топлива. Прежняя электростанция состояла из шести парогенераторов и шести турбин. Потребовалось провести переоснащение электростанции для ее дальнейшей эксплуатации с системами удаления окислов азота, пыли и сероочистки.

Поскольку вспомогательные системы также нуждались в восстановлении, то было выдано экономическое заключение о строительстве полностью новой электростанции. Планирование началось в октябре 1994. Новая электростанция была спроектирована с возможностью сжигания остатков (работы на остатках), как и раньше, и поставки электроэнергии на нефтеперерабатывающий завод. Электростанция также обеспечивает поставки для системы централизованного теплоснабжения г. Шведта в течение всего года. Потребности в энергии нефтеперерабатывающего завода и г. Шведта не являются достаточно большими для того количества энергии, которое производится на электростанции (около 115 МВт поставляется в электрическую сеть общего пользования).

Общая мощность двух новых парогенераторных установок (700 т/час каждая) и двух старых парогенераторов (240 т/час) составляет 1.880 т/час по пару. Лицензия на эксплуатацию снижена до значения 1.620 т/час. Резервные парогенераторы могут работать только в том случае, если остановлен один из новых основных парогенераторов.

Электрическая мощность новых турбин составляет 117 МВт, общая установленная электрическая мощность составляет 300 МВт.

Подпиточная вода подается с обессоливающей установки, за которой установлена установка обескислороживания с производительностью приблизительно 1,000 т/час. Качество воды и пароводяного цикла соответствует руководящим документам VGR.

ОПЫТ С ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКОЙ (ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОМЫВКОЙ) И ОБРАБОТКОЙ ПАРОВОДЯНОГО ЦИКЛА КОТЛА С ЕСТЕСТВЕННОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ ДО ТРЕБУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕЛАМИНА.

Повреждение последней ступени облопачивания турбины, обнаруженное в 1993 г. сделало необходимым защиту турбины для обеспечения безопасных условий эксплуатации. Образование защитного слоя поверх существующего растрескивания под действием напряжения является одной из возможностей достижения хороших рабочих условий. При сотрудничестве с Helamin Deutschland GmbH в ноябре 1993 г. было начато испытание на подтверждение эффективности данного вида обработки. Спустя один год были проинспектированы парогенератор и последняя ступень турбины. В ходе инспекции был обнаружен сплошной слой магнетита.

Конденсационная турбина блока 6 была проинспектирована через год после эксплуатации в апреле 1995 г. Отложения, которые были обнаружены по всей турбине, в основном состояли из оксидов железа. В нижней части корпуса турбины были обнаружены кавитационные каверны, вызванные плохим качеством пара. На основании опыта, полученного в блоке 1, в августе 1995 г. была начата дозировка аминов для других блоков. Самые хорошие результаты были получены в паровых барабанах блоков 5 и 6. Развитие трещин в днищах данных барабанов, которые в прежние годы приходилось удалять шлифовкой, было остановлено.

Химическая очистка аминами генератора блока 5 после восстановления в 1996 г. показала очень хорошие результаты в отношении быстрого образования защитного слоя и очень короткого времени продувки.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОМЫВКА ПАРОВЫХ КОТЛОВ С ХЕЛАМИНОМ ®

Перед началом высокотемпературной промывки все соответствующие компоненты и оборудование, включая оборудование для обеспечения безопасности, должно быть готово к вводу в эксплуатацию (розжиг, подача питательной воды, управление и пр.). К высокотемпературной промывке можно приступить уже при высушивании обмуровки или литой футеровки котла.

Первый этап должен заключаться в промывке. Вода, используемая для высокотемпературной промывки, должна по своему качеству соответствовать качеству питательной воды. Для очистки достаточно провести два этапа высокотемпературной промывки продолжительностью 24 часа каждый. Как правило, используются следующие количества Хеламина:

- 1 этап высокотемпературной промывки: 2 л/м³ объема воды и 2 л/м³ питательной воды;
- 2 этап высокотемпературной промывки: 1 л/м³ объема воды и 1 л/м³ питательной воды.

Значение pH раствора, используемого для обработки, поддерживается на уровне 11.5. Избыток химиката отслеживается для определения чистящего эффекта в процессе высокотемпературной промывки. Избыток химиката уменьшается в ходе высокотемпературной промывки. Во время второй высокотемпературной промывки избыток химиката должен оставаться на постоянном уровне. Если снижения не наблюдается, то можно остановить высокотемпературную промывку.

Высокотемпературную промывку можно проводить при атмосферном или повышенном давлении. Котел нагревается за счет сжигания топлива в топке котла с производительностью 5 – 8% до состояния кипения и продолжает поддерживаться в данном состоянии при увеличении производительности топки сначала до 10%, затем до 25% и максимально до 50% от рабочего давления. Пусковая линия немного открыта для подогрева внешних коллекторов. Температура

дымового газа до поверхности первого пароперегревателя не должна превышать 450 – 480 °С. Преимущества данного метода заключается в том, что отсутствует необходимость полного смывания используемых химикатов.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОМЫВКА ПАРОВЫХ КОТЛОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ РСК В ШВЕДТЕ.

Перед высокотемпературной промывкой котел три раза промывался обессоленной водой. Конденсат из старого блока, который обрабатывался смесью полиамина /полиакрилата с 1993 г., был использован для проведения высокотемпературной промывки.

Было запланировано два этапа высокотемпературной промывки по 24 часа каждый. 1 -2 л смеси добавлялись на кубический метр объема котла во время первого этапа. Данное количество было на половину уменьшено для второго этапа.

Ниже приводятся рабочие параметры при проведении высокотемпературной промывки:

- давление парового барабана: 25 – 30 бар и
- температура пара: 485 °С.

Аналитическим способом было установлено, что через 21 час активные вещества полностью распались. С учетом этого, этап очистки был остановлен раньше. После первой высокотемпературной промывки котел должен был быть промыт два раза. Сточные воды были переведены из смесительного бака в отстойник, откуда два насоса для сточных вод перекачали его в систему сточных вод.

Вторая высокотемпературная промывка была остановлена через 24 часа. Остаточная концентрация активного вещества составила 4 мг/л. По сравнению с первым этапом данное количество активного вещества через 24 часа является индикатором того, что очистка и образование защитного слоя в системе завершены.

Из-за необходимого количества охлаждающей воды для утилизации отходов только следовые количества продукта были обнаружены в отведенных сточных водах.

После проведения двукратной промывки и охлаждения котла была проведена инспекция барабанов котла. Барабаны были чистыми. При этом на внутренних поверхностях барабанов и внутренних устройствах был образован плотный защитный слой магнетита. Котел был подготовлен для продувки.

ПРОДУВКА КОТЛОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ РСК В ШВЕДТЕ.

На линии пара был установлен временный трубопровод для продувки котла у стопорного клапана (Ду 400/ Ру 40) на выходе пароперегревателя 3 в паропровод промывочной емкости. На данной линии были установлены испытательное зеркало и измерительные точки. После достижения параметров, необходимых для продувки, продувка была начата на период 20 – 30 минут. После этого последовало охлаждение котла в течение 10 часов.

Данный эксперимент показал, что продувка является эффективной, только если проводится со скоростью более высокой, чем скорость при полной нагрузке. Состояние котла в точке продувки не всегда позволяет достичь расчетных параметров по пару. Скорости могут рассчитываться на основании соотношения массы к объему, которое будет достигнуто в котле и трубной обвязке.

Соотношение массы к объему во время продувки и при полной нагрузке описывается как К или коэффициент интерференции. Результаты эксперимента показывают, что в ходе продувки следует стремиться к значению коэффициента К в диапазоне 1.2 – 1.7. Изготовителю турбины требуется продувка для достижения значения коэффициента $K > 1$. Достигнутые коэффициенты интерференции показаны в Таблице 1. Коэффициент К рассчитывается согласно формуле (1), приведенной ниже:

$$K = \frac{m_B^2 \cdot V_B}{m_V^2 \cdot V_V}$$

m_B – отношение массы пара к объему при продувке;
 m_V – отношение массы пара к объему при полной нагрузке.
 V_B – удельный объем пара при продувке.
 V_V – удельный объем пара при полной нагрузке.

Продувка первого котла была запланирована как обычно: проведение продувки три раза без испытательного зеркала, затем проведение следующей продувки с использованием зеркала для оценки чистоты пара. При подготовке к продувке котел был заполнен конденсатом со старого блока и доведен до требуемых параметров при помощи обработки смесью полиамина / полиакрилата (концентрация составила 0.5 л/м3).

Этап	Коэффициент К	Испытательное зеркало
1-ая продувка	0.97	нет
2-ая продувка	1.07	нет
3-я продувка	1.36	нет
4-ая продувка	1.70	использовалось
5-ая продувка	1.05	использовалось

Таблица 1: Коэффициенты К в ходе продувки котла 01.

Воздействие на зеркало оценивалось при помощи микроскопа изготовителя турбины в присутствии представителей электростанции и изготовителя котла. В Таблице 2 показаны результаты оценки испытательных зеркал.

Этап	Испытательное зеркало	Число воздействий		
		> 1 мм	0.5 - 1 мм	0.2 - 0.5 мм
4-ая продувка	1	Нет	Нет	6
5-ая продувка	2	Нет	Нет	Нет

Таблица 2: Результаты оценки испытательных зеркал, Котел 01.

На основании данных удовлетворительных результатов были внесены изменения в продувку котла 2. Коэффициент интерференции был заново зафиксирован на значении 1.3, а испытательное зеркало было установлено для первой продувки. Продолжительность первой продувки была увеличена до 60 минут. Последующие этапы продувки составили, как и раньше, 30 минут. Только два этапа продувки потребовались для котла 2 до достижения требуемой чистоты пара (Таблицы 3 и 4).

Этап	Коэффициент К	Испытательное зеркало
1-ая продувка	1.7	использовалось
2-ая продувка	1.5	использовалось

Таблица 2: Коэффициенты К в ходе продувки котла 02.

Этап	Испытательное зеркало	Число воздействий		
		> 1 мм	0.5 - 1 мм	0.2 - 0.5 мм
1-ая продувка	1	1	8	20
2-ая продувка	2	Нет	Нет	Нет

Таблица 4: Результаты оценки испытательных зеркал, Котел 02.

ПРИЧИНЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХЕЛАМИНА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОМЫВКИ КОТЛОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ РСК В ШВЕДТЕ

Нефтеперерабатывающий завод РСК в Шведте имеет положительный опыт применения смеси полиамина / полиакрилата для обработки пароводяных циклов с целью поддержания требуемых параметров (6 котлов с производительностью 220 т/ч каждый на старой электростанции) и их использования для очистки котла (очистка котла 5, Блок 5) после частичной замены трубок в котле. Изготовитель котла также сообщил о положительном чистящем воздействии Хеламина на установке сжигания отходов.

Потенциально возможные альтернативные варианты высокотемпературной промывки котла с использованием смеси полиамина / полиакрилата, такие как очистка котла с использованием кислот или щелочное выпаривание с использованием растворов едкого натра были отклонены как производственным объектом, так и изготовителем котла. Использование кислотной очистки было невозможно из экологических соображений (трудности с утилизацией отходов); использование растворов с содержанием едкого натра могло вызвать проблемы для материалов котла. Смесь полиамина / полиакрилата имеет дополнительное преимущество по сравнению с обоими альтернативными вариантами: в этом случае нагретые поверхности покрываются устойчивым слоем магнетита. После кислотной очистки металлическая поверхность свободна от содержания оксидов, но при этом обладает высокой реакционной активностью и может быстро покрываться ржавчиной.

Даже в случае проведения аккуратной промывки и подщелачивания остатки кислоты могут представлять собой опасность для блока. Фосфаты вступают в реакцию с разными видами железа, и в случае гидролиза в процессе эксплуатации могут иметь место локальные изменения в значении pH.

ВЫВОДЫ

Использование смеси полиамина / полиакрилата (продукт компании Filtro S.A., Женева) для высокотемпературной промывки двух котлов с производительностью по пару 640 т/ч привело к ускоренному достижению необходимой чистоты пара и котла.

Благодаря значительному сокращению времени продувки была достигнута экономия в затратах на топливо, а также экономия за счет ускоренного ввода в эксплуатацию и достижения оптимального состояния поверхностей нагрева. В ходе первого ввода в эксплуатацию после высокотемпературной промывки было обнаружено очень низкое содержание железа. Оба блока до сих пор обрабатываются смесью полиамина / полиакрилата для поддержания требуемых параметров.