

На правах рукописи



БУТАКОВА МАРИЯ ВАДИМОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ
НЕЙТРАЛИЗУЮЩИХ АМИНОВ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ВОДНО-
ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ БАРАБАННЫХ КОТЛОВ НИЗКОГО И
СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЙ**

Специальность 05.14.14 – Тепловые электрические станции, их
энергетические системы и агрегаты

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Научный руководитель: **Орлов Константин Александрович**
кандидат технических наук, доцент, заведующий
кафедры Теоретических основ теплотехники им.
М.П. Вукаловича ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

Официальные **Ларин Борис Михайлович**
оппоненты: доктор технических наук, профессор кафедры
химии и химических технологий в энергетике
ФГБОУ ВО «ИГЭУ», г. Иваново

Ощепков Максим Сергеевич
кандидат химических наук, доцент кафедры
химии и технологии биомедицинских
препаратов ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И.
Менделеева», г. Москва

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский государственный
энергетический университет», г. Казань.

Защита диссертации состоится «28» декабря 2020 г. в 16 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета МЭИ.006 при ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.17, ауд. Б-205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Автореферат разослан _____ октября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
МЭИ.006 к.т.н., доцент

Егошина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с постоянным повышением требований к безопасности и надежности работы энергетических объектов тепловых электрических станций (ТЭС) необходима оптимизация схемных решений, конструкционных материалов и водно-химических режимов (ВХР).

В качестве альтернативы или дополнения к традиционно используемым реагентам (аммиак, гидразин, фосфаты) для организации коррекционного ВХР паровых котлов используются азотсодержащие органические соединения (пленкообразующие и нейтрализующие амины), как в составе комплексных реагентов, так и моносоединений. Преимуществом использования таких реагентов является: снижение скорости коррозии конструкционных материалов, ограничение образования отложений на поверхностях теплопередающего оборудования, улучшение теплопередачи, а также упрощение схем дозирования. Также известны примеры реализации совмещения дозирования нейтрализующих аминов или композиций на их основе и аммиака на объектах теплоэнергетики (комбинированные ВХР). При этом отмечается повышение надежности эксплуатации энергетического комплекса за счет обеспечения нормируемых показателей теплоносителя по тракту.

При многообразии существующих современных реагентов исследования по сопоставлению комбинированных и традиционных ВХР освещены недостаточно. Это связано с трудностями организации сравнения ввиду отсутствия данных по составу коммерческих реагентов, что в свою очередь значительно осложняет анализ работы оборудования. Также при организации ВХР с использованием таких органических аминов следует отметить важность понимания процессов и последствий, происходящих в ионообменных фильтрах на объектах, где предусмотрена конденсатоочистка.

Целью диссертационной работы является совершенствование ВХР паровых котлов низкого и среднего давления за счет применения отечественных реагентов на основе нейтрализующих аминов.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить

следующие задачи:

1. Проанализировать опыт применения аминосодержащих реагентов для ведения ВХР паровых котлов различного давления.
2. Разработать обоснованный подход к созданию композиций на основе нейтрализующих аминов и исследовать эффективность созданных композиций на реальном объекте.
3. Исследовать влияние нейтрализующих аминов и композиций на их основе на динамическую обменную емкость катионита (ДОЕ) в схемах очистки возвратного конденсата энергопредприятий.
4. Оценить эффективность внедрения комбинированного ВХР с использованием реагентов на основе нейтрализующих аминов в рамках опытно-промышленных испытаний.

Научная новизна работы

1. Предложен обоснованный подход к созданию композиций на основе нейтрализующих аминов, учитывающий литературные и экспериментальные данные по константам диссоциации, коэффициентам распределения и термической стойкости используемых соединений.
2. По итогам проведенных экспериментов составлен ряд селективности сорбции исследованных аминов для катионита КУ-2-8ЧС. Сделано предположение о влиянии структурной формулы молекулы амина на адсорбцию на катионите КУ-2-8ЧС применительно к условиям работы конденсатоочистки ТЭС.
3. По результатам коррозионных испытаний были получены зависимости скорости коррозии поверхностей пароконденсатного тракта от скорости движения конденсата при комбинированном и аммиачном ВХР. На их основании сделан вывод об определяющем влиянии на общую скорость коррозии пароконденсатного тракта ЦЭС коррозионно-эрозионных процессов.

Практическая значимость работы

Обоснованный подход к комбинированию основных свойств соединений при создании реагентов на основе нейтрализующих аминов

позволил получить эффективные композиции, которые успешно прошли опытно-промышленные испытания на реальном теплоэнергетическом объекте.

Полученные данные по влиянию нейтрализующих аминов и композиций на их основе на значение ДОЕ катионита могут быть использованы при расчете продолжительности фильтроциклов, а также при выборе композиций нейтрализующих аминов для ведения ВХР паровых котлов, которые должны не только способствовать предотвращению углекислотной коррозии пароконденсатного тракта, но и минимально влиять на обменные свойства катионита на при очистке возвратного конденсата.

Полученные зависимости скорости коррозии оборудования пароконденсатного тракта могут быть использованы для прогнозирования ожидаемой скорости коррозии на аналогичных объектах, а также для оптимизации дозирования реагентов при изменении расхода конденсата.

Положения, выносимые на защиту

- обоснованный подход к разработке реагентов на основе нейтрализующих аминов для ведения водно-химического режима теплоэнергетического оборудования;
- результаты лабораторных исследований по влиянию нейтрализующих аминов и композиций на их основе на работу катионитных фильтров;
- зависимости скорости коррозии поверхностей конденсатно-питательного тракта от скорости движения конденсата при комбинированном и аммиачном ВХР;
- результаты промышленных испытаний ведения комбинированного водно-химического режима с использованием нейтрализующих аминов.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается использованием сертифицированных аминоксодержащих реагентов и стандартизированных методов анализа растворов и образцов, получением сопоставимых данных лабораторных исследований с результатами промышленных испытаний. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других исследователей.

Личное участие автора. При непосредственном участии автора были определены константы диссоциации, коэффициенты распределения исследуемых нейтрализующих аминов и композиций на их основе. Автор принимал активное участие в подборе реагентов и разработке схем коррекционной обработки теплоносителя паровых котлов и котлов-утилизаторов, являлся участником пуско-наладочных работ по внедрению аминоксодержащих реагентов на Боровическом комбинате огнеупоров, установках производства водорода на ОАО «Славнефть-ЯНОС» и на ряде других объектов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных конференциях и отраслевых научно-технических конференциях, в том числе: XXIII, XXVI Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, Электротехника и Энергетика» (2017, 2020, НИУ «МЭИ», г. Москва), VII, VIII Научно-практическая конференция «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования» (2017, 2019 Экспоцентр г. Москва), II международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (9-11 октября 2017 г., НИУ «МЭИ», г. Москва), Научная конференция с международным участием Неделя науки СПбПУ (13-19 ноября 2017 года Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург), Всероссийская научная конференция с международным участием «XI Семинар вузов по теплофизике и энергетике» (21-23 октября 2019 г. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург).

Результаты работы также доложены на научном семинаре кафедры ТОТ им. М.П. Вукаловича НИУ «МЭИ».

Публикации. Материалы диссертации нашли отражения в 12 опубликованных работах, среди которых – 3 публикации в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 85 наименований и 2 приложений. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включает 40 рисунков и 31 таблицу, кроме того, приложений на 20 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, приведена краткая характеристика работы, сформулирована цель исследования, изложены основные положения диссертационной работы.

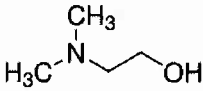
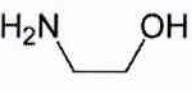
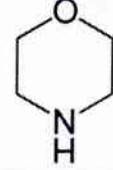
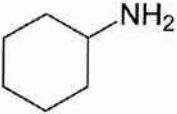
В первой главе проведен сбор, систематизация и анализ данных мировой научной, патентной и нормативной литературы по вопросам использования органических азотсодержащих соединений в пароконденсатных трактах котлов различного давления. Указано, что в настоящее время ведется применение аминосодержащих реагентов, включающих нейтрализующие (НА) и пленкообразующие амины (ПОА), также в состав некоторых комплексных реагентов входят органические диспергаторы (поликарбоксилаты). К преимуществам использования таких реагентов можно отнести, упрощение организации водно-химического режима паровых котлов, снимается проблема хайд-аута фосфатов, упрощение процедуры проведения сухой и влажной консервации во время остановов. Также на примерах указаны риски, связанные с дозированием комплексных реагентов: передозировка, при изменении контролируемых показателей теплоносителя, ведущая к перерасходу реагента и удорожанию схемы обработки, недостаточные и неоднозначные знания по влиянию комплексных реагентов на работу установок конденсатоочистки.

Описаны основные свойства нейтрализующих аминов: коэффициенты распределения, константы диссоциации, продукты разложения и доступные данные по влиянию на ионообменные смолы. Приведен опыт применения отечественных реагентов на основе нейтрализующих аминов для ведения **водно-химических режимов.**

Из анализа имеющихся данных обоснована необходимость совершенствования ВХР паровых котлов с использованием современных реагентов и разработки новых реагентов на основе нейтрализующих аминов.

Во второй главе изложен принцип создания реагента на основе нейтрализующих аминов, обеспечивающий не только надежную защиту пароконденсатного тракта теплоэнергетического оборудования, но и поддерживающего значение рН котловой воды в нормируемых пределах. Задача создания такого реагента решалась путем комбинации различных органических аминов в композиции. При составлении композиций учитывались следующие свойства: значение коэффициента распределения, константа диссоциации, термическая устойчивость при различных параметрах работы оборудования. Физико-химические свойства выбранных органических соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства нейтрализующих аминов

Вещество	ДМЭА	МЭА	МОР	ЦГА
Структурная формула				
Молярная масса, г/моль	89	61	87	99
T кипения, °С	132-135	171	129	134
Константа диссоциации*	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент распределения*	1,4	0,1	0,4	3,6

* при $t=25$ °С

На основании проведенных экспериментов и расчетов по принципу суперпозиции из десяти разработанных композиций по максимальному значению константы диссоциации и минимальному коэффициенту распределения были выбраны два наиболее перспективных состава для дальнейшего изучения. Разработанные композиции взяты за основу для сертификации под торговой маркой АМИНАТ и получили название АМИНАТ ПК 4 и ПК 6 соответственно.

Подтверждением применимости предложенного подхода к разработке реагентов на основе смесей нейтрализующих аминов стали результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ) на котлах-утилизаторах (КУ) установок производства водорода нефтеперерабатывающего завода.

Первоначально (ОПИ 2016 год) для организации ВХР на КУ было исследовано применение реагентов: АМИНАТ ПК-2 на основе нейтрализующих аминов для предотвращения углекислотной коррозии пароконденсатного тракта и АМИНАТ КО-4 на основе фосфатов для обеспечения безнакипной работы на теплопередающих поверхностях. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели качества теплоносителя КУ в ходе внедрения реагентов АМИНАТ

Точка отбора	Норма рН	АМИНАТ ПК-2			АМИНАТ ПК-4		
		рН	с/с, мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	рН	с/с, мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л
Питательная вода	8,5-9,5	8,9-9,1	-	-	8,7-9,3	-	-
Котловая вода	9,5-10,5	7,6-7,7	23,0- 35,0	6,0- 15,0	9,5-10,5	35,0- 70,0	4,0-6,0
Насыщенный пар	6,0-9,0	8,9-9,2	2,5-4,0	-	8,8-9,0	3,0-5,0	-
Турбинный конденсат	8,5-9,5	9,0-9,2	-	-	9,0-9,5	-	-

Из данных таблицы 2 следует, что при дозировании реагента АМИНАТ ПК-2 были обеспечены нормируемые показатели рН в конденсате насыщенного пара и турбинном конденсате. Однако, при этом дозирование реагента на основе фосфатов не позволяло поддерживать рН котловой воды в нормируемых пределах.

В ходе повторных ОПИ в 2017 году была произведена замена реагента АМИНАТ ПК-2 на АМИНАТ ПК-4 (нейтрализующие амины). Результаты испытаний, приведенные в таблице 2, показали, что дозирование реагента АМИНАТ ПК-4 позволило повысить значение рН котловой воды до нормируемых значений.

Результаты повторных опытно-промышленных испытаний показали эффективность реагентов АМИНАТ КО-4 и АМИНАТ ПК-4 по поддержанию

надежного водно-химического режима котлов-утилизаторов, использующих в качестве питательной обессоленную воду.

В третьей главе проведено исследование влияния нейтрализующих аминов на обменные свойства сильнокислотной смолы КУ-2-8ЧС в Н-форме по методу с заданным расходом регенерирующего вещества согласно ГОСТ 20255.2-89. В данной работе изучалось влияние циклогексиламина (ЦГА), моноэтаноламина (МЭА), морфолина (МОР), диметилэтаноламина (ДМЭА), как наиболее распространенных соединений, используемых для ведения коррекционных ВХР паровых котлов, как в качестве самостоятельных соединений, так и входящих в состав комплексных реагентов. Первоначально определялась динамическая обменная емкость катионита с использованием в качестве рабочего раствора насыщения хлорида кальция с концентрацией 3,5 мг-экв/дм³ без добавления аминов. Полученные значения обменной емкости использовались для сравнения при определении степени влияния нейтрализующего амина на обменную динамическую емкость катионита. При проведении фильтроциклов с нейтрализующими аминами в раствор хлорида кальция добавляли амины для создания концентраций в рабочем растворе насыщения 5; 35; 350 мг/дм³. Концентрации нейтрализующих аминов ($C_{\text{НА}}$) и соотношение эквивалентных концентраций ионов кальция и аминов в рабочих растворах в каждой серии опытов приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Соотношение эквивалентных концентраций иона кальция и нейтрализующих аминов в рабочих растворах насыщения

№ п/п	Концентрация нейтрализующих аминов		Диапазон соотношений концентраций*, $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{НА}}^{\text{Э}}$
	$C_{\text{НА}}$, мг/дм ³	$C_{\text{НА}}^{\text{Э}}$, мг-экв/дм ³	
1	5,0	0,051-0,082	69-43
2	35,0	0,36-0,57	9,7-6,1
3	350,0	3,6-5,7	0,97-0,61

* соотношение концентраций приведено для значений эквивалентной концентрации аминов по данным таблицы 1.

Как видно из таблицы, концентрация иона кальция в первой и второй серии опытов превышала практически на два и один порядок соответственно концентрацию аминов. В третьей серии опытов концентрация кальция была сопоставима с концентрацией аминов.

В ходе проведения опытов объёмным методом контролировалась концентрация кальция в исходном растворе и в фильтрате. Продолжительность фильтроцикла и проскок по кальцию определялся при превышении значения $0,05 \text{ мг-экв/дм}^3$. Количество опытов в каждой серии варьировалось от трех до пяти. Определение динамической обменной емкости заканчивалось, если в двух последних опытах расхождение между значениями обменной емкости не превышало 5% от среднего значения. В течение фильтроциклов в опытах с добавлением аминов определялась концентрация нейтрализующих аминов в исходном растворе и в фильтрате по сертифицированной методике ООО «НПФ Траверс».

Результаты исследований по определению степени влияния нейтрализующих аминов на величину динамической обменной емкости катионита КУ-2-8ЧС сведены в таблице 4.

Таблица 4 – Усредненные значения ДОЕ и процент ее снижения в зависимости от концентрации нейтрализующего амина

№	Нейтрализующий амин	Холостой опыт	Усредненные значения ДОЕ / % снижения ДОЕ при дозировании амина					
			5 мг/дм ³		35 мг/дм ³		350 мг/дм ³	
			Д _{ср} , Г-ЭКВ/М ³	%	Д _{ср} , Г-ЭКВ/М ³	%	Д _{ср} , Г-ЭКВ/М ³	%
1	Циклогексиламин	493	475	3,8	471	4,5	343	29
2	Моноэтаноламин	500	485	3,0	474	5,0	465	6,9
3	Морфолин	492	-	-	479	3,0	377	24
4	Диметилэтанолами	497	-	-	-	-	501	-

Как видно из таблицы, при добавлении в рабочий раствор циклогексиламина и моноэтаноламина в концентрациях 5 и 35 мг/дм³ значения динамической обменной емкости уменьшались не более чем на 5%. А при добавлении морфолина с концентрацией 35 мг/дм³ динамическая обменная емкость катионита даже была чуть выше значения в холостом опыте. Поэтому был сделан вывод об отсутствии влияния исследуемых аминов на обменные свойства катионита КУ-2-8ЧС при их содержании в растворе на два или один порядок ниже (в эквивалентных единицах) по сравнению с концентрацией кальция.

Заметное влияние исследуемых аминов на динамическую обменную емкость КУ-2-8ЧС было получено при их концентрациях, сопоставимых с концентрацией ионов кальция. При этом степень влияния аминов различалась и была максимальной для циклогексиламина и морфолина.

В работе описан возможный механизм взаимодействия нейтрализующих аминов с катионитом с учетом кулоновского взаимодействия, адсорбции и структурных особенностей органических азотсодержащих соединений. На основании полученных данных, автором для катионита КУ-2-8ЧС был составлен ряд селективности аминов по влиянию на обменную емкость: ДМЭА \leq МЭА < МОР < ЦГА.

После получения данных для чистых соединений, следующим этапом в исследовании стало определение влияния композиций на основе изученных нейтрализующих аминов на динамическую обменную емкость. Для экспериментов были выбраны реагенты АМИНАТ ПК-1, АМИНАТ ПК-2, а также разработанный в ходе диссертационной работы АМИНАТ ПК-4.

Результаты исследований по определению степени влияния реагентов на основе нейтрализующих аминов на величину динамической обменной емкости катионита КУ-2-8ЧС сведены в таблице 5.

Таблица 5 – Усредненные значения ДОЕ и процент ее снижения в зависимости от концентрации исследуемого реагента

№	Реагент	Холостой опыт	Усредненные значения ДОЕ / % снижения ДОЕ при дозировании амина						
			5 мг/дм ³			35 мг/дм ³		350 мг/дм ³	
			Дср, г-экв/м ³	Дср, г-экв/м ³	%	Дср, г-экв/м ³	%	Дср, г-экв/м ³	%
1	АМИНАТ ПК-1	516	525	-	509	1,5	490	5,3	
2	АМИНАТ ПК-2	508	515	-	507	0,2	460	9,4	
3	АМИНАТ ПК-4	527	521	1,0	513	2,5	504	4,3	

Таким образом, на основании полученных данных был сделан вывод о дополнительном преимуществе реагентов АМИНАТ ПК-1 и АМИНАТ ПК-4 в случае их дозирования в конденсатно-питательный тракт паровых котлов, где предусмотрена очистка возвращаемого конденсата на сильнокислотном катионите. В случае необходимости применения реагента АМИНАТ ПК-2

полученное значение процента снижения ДОЕ необходимо учитывать при определении фильтроцикла ионообменных установок конденсатоочистки.

В четвертой главе описан опыт внедрения комбинированного ВХР с использованием реагента АМИНАТ ПК-2 для паровых котлов среднего давления одного из энергетических предприятий.

Анализ эксплуатационных данных показал, что существующий ВХР паровых котлов с дозированием фосфатов и аммиака не обеспечивал требуемое качество теплоносителя. Так значения рН насыщенного и перегретого пара колебались в пределах 6,2-6,8, значения рН конденсата бойлеров составляли в среднем 7,7-8,3. Определяемое содержание железа в конденсате – 80-300 мкг/дм³. Также в ходе плановых остановов паровых котлов было обнаружено значительное количество отложений продуктов коррозии 700-1200 г/м² на теплопередающих поверхностях котлоагрегата. Ввиду этого для предотвращения углекислотной коррозии пароконденсатного тракта, повышения значений рН пара и конденсата паровых котлов ЦЭС был предложен и внедрен комбинированный ВХР с дозированием сульфата аммония и реагента АМИНАТ ПК-2.

Наладочные работы по внедрению комбинированного дозирования сульфата аммония и АМИНАТ ПК-2 проводились поэтапно начиная с отопительного сезона 2013-2014 гг. С целью определения эффективности комбинированного ВХР паровых котлов в тракте возврата производственного конденсата после основных бойлеров устанавливались индикаторы коррозии (4 шт.) из стали марки Ст3. После каждого этапа индикаторы снимались, обрабатывались и гравиметрическим методом определялась скорость коррозии. На предварительном этапе индикаторы коррозии были установлены в условиях дозирования только сульфата аммония в летний период работы оборудования (август-сентябрь). Доза сульфата аммония в питательной воде поддерживалась в пределах 0,9-1,0 мг/дм³. Последующие 6 этапов наладочных работ были проведены в течение отопительного сезона в условиях комбинированного дозирования сульфата аммония и реагента

АМИНАТ ПК-2. Доза сульфата аммония была снижена до 0,7-0,8 мг/дм³, дозы реагента АМИНАТ ПК-2 на каждом этапе корректировались для поддержания необходимых значений рН теплоносителя в паро-конденсатном тракте.

При всех предпринятых мерах количество отложений на теплопередающих поверхностях была выше нормируемых значений, что обусловлено высокой скоростью коррозии из-за большого количества углекислоты, поступающей с паром одного из цехов. Ввиду этого этапы 8, 9, 10 были проведены в условиях оптимизации схемы дозирования реагента АМИНАТ ПК-2. Установка второго комплекса позволила равномерно распределить вводимый реагент по тракту и избежать передозировки в первую точку.

В таблицу 6 сведены значения скоростей коррозии индикаторов и указаны усредненные расходы конденсата на каждом этапе наладочных работ. В таблице также приведены значения рН пара и возвращаемого конденсата бойлеров.

Таблица 6 – Значения скорости коррозии индикаторов в ходе отладки ВХР паровых котлов

Этап исследовательской работы (доза АМИНАТ ПК-2) *	Продолжительность, час/сезон	Расход /скорость конденсата, м ³ /час / м/сек	Значения рН перегретого пара	Значения рН конденсата основных бойлеров	Скорость коррозии, Пср, мм/год
Этап 0 – дозирование сульфата аммония	2472 Летний	10 / 0,30	6,7-6,8	7,5-8,0	0,23
Этап 1 (2,5 мг/дм ³)	984 Отопительный	32 / 0,97	7,6-7,8	8,2-8,4	0,38
Этап 2 (4,0-4,5 мг/дм ³)	1008 Отопительный	40 / 1,20	7,8-8,2	8,7-8,8	0,41
Этап 3 (8,0-8,5 мг/дм ³)	984 Отопительный	40 / 1,20	8,3-8,6	9,1-9,2	0,37
Этап 4 (4,0-4,5 мг/дм ³)	648 Отопительный	30 / 0,91	8,0-8,1	8,7-8,8	0,35
Этап 5 (дозирование сульфата аммония)	400 Отопительный	40 / 1,20	6,8-6,9	7,7-8,1	0,60
Этап 6 (дозирование сульфата аммония)	500 Отопительный	30 / 0,91	6,7-6,8	7,5-8,0	0,50

Этап 7 (4,0-4,5 мг/дм ³)	1032 Летний	10 / 0,30	8,3-8,6	8,7-8,8	0,01
Комбинированный ВХР с двумя комплексами дозирования АМИНАТ ПК-2					
Этап 8 (2,7-3,0 мг/дм ³)**	1152 Отопительный	32 / 0,97	8,3-8,6	8,6-8,7	0,23
Этап 9 (2,7-3,0 мг/дм ³)**	1200 Отопительный	23 / 0,70	8,2-8,5	8,6-8,7	0,12
Этап 10 (2,7-3,0 мг/дм ³)**	2160 Отопительный	40 / 1,20	8,2-8,4	8,6-8,7	0,25

* – доза АМИНАТ ПК-2 по активному веществу

** – суммарная доза АМИНАТ ПК-2 по активному веществу

Анализируя полученные данные, был сделан вывод о преобладающем воздействии на общую скорость коррозии пароконденсатного тракта коррозионно-эрозионных процессов, которые определяются, с одной стороны, факторами, влияющими на коррозионную составляющую: свойствами металла, термодинамическим состоянием рабочей среды (Т, р) и параметрами водно-химического режима (рН, реагент для коррекционной обработки), с другой стороны – гидродинамическими характеристиками: скоростью движения конденсата и конструктивными характеристиками пароконденсатного тракта.

Полученные в ходе исследования данные обработаны в соответствии с уравнением скорости коррозии от скорости движения потока:

$$П = К \times V^n, (1)$$

где П – скорость коррозии, мм/год; V – скорость потока м/с, К, n – постоянные.

Зависимости имели вид:

- в условиях аммиачного режима котлов:

$$П = 0,52 \times V^{0,7}; (2)$$

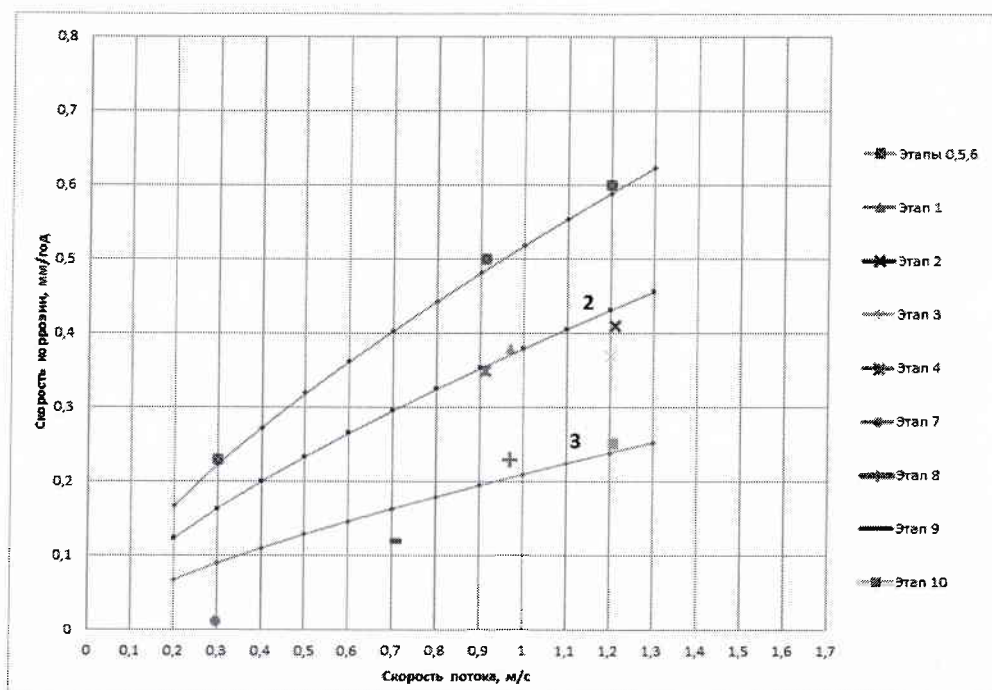
- комбинированное дозирование аммиака и реагента АМИНАТ ПК-2 с одним комплексом:

$$П = 0,38 \times V^{0,7}; (3)$$

- комбинированное дозирование аммиака и реагента АМИНАТ ПК-2 с двумя комплексами:

$$П = 0,21 \times V^{0,7}. (4)$$

Найденные зависимости графически изображена на рисунке 1.



*1 – без дозирования, 2 – с одним комплексом дозирования, 3 – с двумя комплексами дозирования

Рисунок 1 – Результаты коррозионных испытаний комбинированного ВХР с дозированием АМИНАТ ПК-2

Анализируя уравнения скорости коррозии (2), (3), (4) можно сделать вывод, что скорость коррозии оборудования конденсатно-питательного тракта ($n = \text{const}$) определялась в большей мере эрозивной составляющей. Дальнейшее уменьшение коэффициента K при переходе к оптимальной схеме дозирования АМИНАТ ПК-2 также связано с созданием условий равномерного поддержания повышенных значений pH в жидкой пленке, находящейся в контакте с металлом.

Проведенные исследования, в результате которых были получены уравнения скорости коррозии, имеют большое практическое значение и могут быть использованы не только для прогнозирования ожидаемой скорости коррозии, но и позволят оптимизировать дозирование реагентов при изменении расхода конденсата.

Также в главе приведен анализ образующейся защитной оксидной пленки методом инфракрасной спектроскопии с использованием прибора ИК-Фурье-спектрометра Thermo Scientific Nicolett iS5. Наличие полос поглощения при длине волн в диапазоне 3300-3500 и 1650-1500 cm^{-1}

указывает на наличие вторичных и первичных аминогрупп в составе оксидной пленки. В работе также приведены данные по экономии расходов на топливо применительно к условиям энергетического предприятия с использованием реагента АМИНАТ ПК-2. Экономический эффект составил 6,1 млн руб./год.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. На основании проведенных экспериментов и расчетов с использованием принципа суперпозиции по максимальному значению константы диссоциации и минимальному коэффициенту распределения ряда нейтрализующих аминов был разработан реагент АМИНАТ ПК-4. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что дозирование реагента АМИНАТ ПК-4 в конденсатно-питательный тракт обеспечило поддержание нормируемых значений рН теплоносителя котла-утилизатора среднего давления: для котловой воды – 9,5-10,5; насыщенного пара – 8,8-9,0; турбинного конденсата – 9,0-9,5.

2. Установлено, что снижение значений обменной емкости катионита КУ-2-8ЧС наблюдается только при эквивалентных концентрациях кальция и нейтрализующих аминов (или их композиций), и составляет для: циклогексиламина – 29%, морфолина – 24%, моноэтаноламина – 6,9%, с диметилэтанололамином не было выявлено снижения; для реагентов - АМИНАТ ПК-1 – 5,3%, АМИНАТ ПК-2 – 9,4%, АМИНАТ ПК-4 – 4,3%. Полученные данные могут быть использованы при расчете продолжительности фильтроцикла катионита в установках конденсатоочистки.

3. Для катионита КУ-2-8ЧС составлен ряд селективности исследуемых аминов по влиянию на динамическую обменную емкость катионита: ДМЭА ≤ МЭА < МОР < ЦГА. Сделано предположение о влиянии структурной формулы молекулы амина на процессы адсорбции на катионите.

4. Организация комбинированного водно-химического режима паровых котлов среднего давления энергетического предприятия с использованием

сульфата аммония и реагента АМИНАТ ПК-2 на основе нейтрализующих аминов обеспечила приведение значений рН теплоносителя по всему конденсатно-питательному тракту к нормируемым по ПТЭ значениям и к снижению скорости коррозии. Оптимизация схемы дозирования реагентов с вводом второй точки позволила достичь сокращения количества отложений на теплопередающих поверхностях котлов в 3-4 раза по сравнению с ранее применяемым на станции традиционным ВХР. Экономический эффект при использовании реагента АМИНАТ ПК-2 составил 6,1 млн рублей в год.

5. Получены зависимости скорости коррозии поверхностей конденсатно-питательного тракта от скорости движения конденсата при комбинированном и аммиачном ВХР. Данные зависимости могут быть использованы для прогнозирования ожидаемой скорости коррозии и позволят оптимизировать дозирование реагентов при изменении расхода конденсата.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в изданиях по списку ВАК

1. Опыт внедрения коррекционного водно-химического режима на ГТУ-ТЭС с использованием реагентов АМИНАТ /О.В. Гусева, М.В. Бутакова, Д.В. Губин, К.А. Орлов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2019. – № 2 (118). – С. 16-20.
2. Изучение влияния нейтрализующих аминов на рабочую обменную емкость катионита КУ-2-8 в схемах конденсатоочистки / О.В. Гусева., М.В. Бутакова, С.М. Прорехин, К.А. Орлов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2020. – № 1 (123). – С. 4-9.
3. Гусева, О.В. Результаты внедрения комбинированного водно-химического режима паровых котлов с использованием реагента АМИНАТ ПК-2 / О.В. Гусева, М.В. Бутакова // Новое в российской электроэнергетике. – 2020. - №4. – С. 12-20.

Публикации в других изданиях

1. Бутакова, М.В. Определение эффективности внедрения ВХР с использованием отечественных реагентов на основе нейтрализующих

- аминов / М.В. Бутакова, К.А. Орлов, О.В. Гусева // Радиозлектроника, электротехника и энергетика: тез.докл. XXIII Межд. науч.-тех. конф. студентов и аспирантов (Москва, 02-03.03.2017 г.). – Москва, 2017. – Т.3. – С.103.
2. MV Butakova, KA Orlov, OV Guseva. The development of a neutralizing amines based reagent for maintaining the water chemistry for medium and high pressures steam boilers. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 891 (2017) 012267.
 3. OV Guseva, MV Butakova, KA Orlov, SV Vinogradov, LS Pavlenko. Medium pressure boiler water chemistry optimization using neutralizing amines mixture reagent АМИНАТ™ ПК-2 at CEPP "Borovichi Refractories Plant" of JSC "ВКО", IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 891 (2017) 012263.
 4. Бутакова, М.В. Разработка и внедрение реагента АМИНАТ ПК-4 для поддержания нормируемых значений рН теплоносителя по тракту паровых котлов и котлов-утилизаторов/ М.В. Бутакова, О.В. Гусева, К.А. Орлов // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования (Москва, 25-26.10.2017). - Москва 2017, - С.10.
 5. Гусева, О.В. Оптимизация ВХР паровых котлов ЦЭС АО «Боровичского комбината огнеупоров/ О.В. Гусева, М.В. Бутакова, К.А. Орлов // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования (Москва, 25-26.10.2017). - Москва 2017, - С.18.
 6. Бутакова, М.В. Разработка аминсодержащих реагентов для обработки теплоносителя парогенерирующего оборудования / М.В. Бутакова, К.А. Орлов, О.В. Гусева // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием (Санкт-Петербург, 13-19.11.2017 г.). - Санкт-Петербург 2017, - Ч1. - С.20.

7. Бутакова, М.В. Изучение влияния нейтрализующих аминов на рабочую обменную емкость катионита КУ-2-8 в схемах конденсатоочистки / О.В. Гусева, М.В. Бутакова, С.М. Прорехин // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования (Москва, 16-17.09.2019 г.). - Москва 2019, - С. 53-60.
8. Гусева, О.В. Исследование возможности применения коррекционного водно-химического режима на ГТУ-ТЭС с использованием реагентов Аминат / О.В. Гусева, М.В. Бутакова, Д.В. Губин, К.А. Орлов // Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике: сб. тр. Всеросс. научн. конф. с междунар. участ. (Санкт-Петербург, 21-23 октября 2019 г.). – Санкт-Петербург, 2019. – С. 114-115.
9. Прорехин, С.М. Изучение влияния нейтрализующих аминов на рабочую обменную емкость сильнокислотного катионита в схемах автономных обессоливающих установок / С.М. Прорехин, М.В. Бутакова, О.В. Егошина // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: тез. докл. 26 Межд. науч.-тех. конф. студентов и аспирантов (Москва, 12-13.03.2020 г.). – Москва, 2020. – Т.1. – С.880.