

ФГБОУ ВПО НИУ «МЭИ»

На правах рукописи

БУРАКОВ Иван Андреевич

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ АМИНОВ НА
СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЖИДКОЙ И
ПАРОВОЙ ФАЗЕ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ» на кафедре Технологии воды и топлива

Научный руководитель: — доктор технических наук, профессор
Петрова Тамара Ивановна

Официальные оппоненты: - доктор технических наук Ларин Борис Михайлович, профессор, заведующий кафедрой Химии и химических технологий в энергетике Ивановского государственного энергетического университета, г. Иваново

- кандидат технических наук Гусева Ольга Владимировна, ведущий специалист, заместитель начальника отдела водоподготовки ООО «НПФ Траверс», г. Москва

Ведущая организация: ОАО «Фирма ОРГРЭС», г. Москва

Защита состоится «20» июня 2012 года, в 14 час. 00 мин. в Малом актовом зале НИУ «МЭИ» на заседании диссертационного совета Д 212. 157. 07 при ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ» по адресу: г. Москва, Красноказарменная ул., д. 17.

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

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим направлять по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14, Ученый совет ФГБОУ ВПО НИУ «МЭИ».

Автореферат разослан «18» мая 2012г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.т.н., доцент

Ильина И.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из причин, приводящих к снижению эффективности и надежности работы энергетического оборудования на тепловых электрических станциях (ТЭС), в том числе и на ТЭС с парогазовыми установками (ПГУ), являются коррозионные процессы. По данным Исследовательского института электроэнергетики США (EPRI), ежегодный ущерб от коррозионных повреждений оборудования на тепловых электростанциях США составляет 3.5 млрд. долл. США. В определенной степени эти проблемы обусловлены недостатками водно-химических режимов (ВХР).

Особенно остро проблема коррозионных повреждений стоит на ТЭС с ПГУ. Опыт эксплуатации зарубежных ТЭС с ПГУ показывает, что основные повреждения наблюдаются в контурах низкого давления, работающих при давлении 0,37 – 0,68 МПа.

На ТЭС с ПГУ используются различные ВХР, основными из которых являются: аммиачный с дозированием аммиака в конденсатно-питательный тракт и котловую воду; аммиачный с дозированием аммиака в конденсатно-питательный тракт и фосфатов или NaOH в котловую воду. Однако, ни один из этих режимов не обеспечивает условий, при которых коррозионные процессы, в частности, процессы эрозии-коррозии были бы сведены к минимуму. В течение последнего десятилетия на ТЭС за рубежом и в России в качестве альтернативного ВХР применяется режим с дозированием в воду пленкообразующих аминов.

В России наиболее широкое применение нашли комплексные реагенты, такие как хеламин, эпурамин, цетамин, содержащие плёнкообразующие амины. Однако имеющиеся экспериментальные данные и опыт применения плёнкообразующих аминов для коррекции ВХР на ТЭС не позволяют ответить на ряд вопросов, возникающих при использовании этих реагентов.

Одним из параметров, по которому оценивается ВХР, является концентрация продуктов коррозии конструкционных материалов, а именно железа и меди в паро-водяном тракте ТЭС. В настоящее время отсутствуют данные о скорости коррозии сталей в двухфазной среде – кипящей воде и насыщенном паре в присутствии плёнообразующих аминов. Поэтому основная задача данной работы состояла в изучении скорости коррозии углеродистой стали в кипящей воде и насыщенном паре при наличии в них различных реагентов типа хеламин, и оценке их применения для снижения скорости коррозии углеродистой стали. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ).

Цель работы состоит в экспериментальном изучении: влияния пленкообразующих аминов типа хеламин, а именно, BRW-150, 906Н и 90Н Turbo, на скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде и насыщенном паре при температуре 120 °С; коэффициентов распределения (K_p) аминов между кипящей водой и насыщенным паром при давлениях 0,2 и 7,0 МПа.

Задачи исследования.

1. Разработать методику проведения опытов на экспериментальной установке по изучению скорости коррозии углеродистой стали (ст. 20) в кипящей воде и насыщенном паре при температуре 120 °С и K_p аминов при давлении 0,2 МПа.
2. Разработать методику проведения опытов по изучению K_p аминов при давлении 7,0 МПа.
3. Определить скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде и насыщенном паре при дозировании в воду различных марок хеламина (BRW-150, 90Н Turbo , 906 Н).
4. Определить скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде при температуре 120 °С, содержащей NaOH в концентрациях до 15% в присутствии вышеуказанных марок хеламина.
5. Определить K_p аминов, содержащихся в вышеуказанных марках хеламина, между кипящей водой и насыщенным паром.

6. Дать оценку влияния исследованных марок хеламина на коррозионные свойства среды.

Научная новизна работы:

1. Впервые получены экспериментальные данные по скорости коррозии углеродистой стали (ст. 20) в кипящей воде и насыщенном паре в присутствии хеламина (BRW-150, 906H и 90 H Turbo).
2. Получены экспериментальные данные о влиянии хеламина (BRW-150, 906H и 90 H Turbo) на скорость коррозии углеродистой стали (ст. 20) в кипящей воде, содержащей NaOH в повышенных концентрациях.
3. Определены K_p аминов, содержащихся в хеламине марок BRW-150, 906H и 90 H Turbo, между кипящей водой и насыщенным паром при давлениях 0,2 и 7,0 МПа.
4. Впервые определены амины, образующиеся при разложении хеламина марки BRW-150, и K_p моноэтаноламина при температуре 120 °С.

Степень достоверности результатов и выводов: основные научные положения, изложенные в работе, достаточно полно и убедительно обоснованы результатами стендовых и промышленных исследований и опубликованы в ведущих журналах. Методика проведения экспериментальных исследований и использование современных измерительных систем дают основание утверждать, что полученные данные достоверны.

Практическая ценность работы.

Выполненные в стендовых условиях исследования позволили установить влияние реагентов BRW-150, 906H и 90H Turbo на скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде и насыщенном паре при температуре 120 °С, а также определить K_p аминов между кипящей водой и насыщенным паром. Полученные данные позволяют оценить влияние каждого из исследованных реагентов на поведение углеродистой стали и, тем самым, прогнозировать продолжительность работы оборудования. Результаты работы могут быть

использованы для оптимизации ВХР и разработки норм качества воды и пара котлов барабанного типа при хеламинном ВХР.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XVI Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (2010 г., Москва), XVII Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (2011 г., Москва), XVIII Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (2012 г., Москва), 4-ом Водно-химическом форуме (2011 г., Москва), на международной конференции «Meeting of IAPWS 2011» (2011 г., г. Пльзень, Чехия) и на заседании кафедры «Технологии воды и Топлива» (ФГБОУ ВПО НИУ «МЭИ», Москва, апрель 2012).

Личное участие автора в получении результатов.

- проведён анализ научно-технической литературы и нормативно-технической документации, позволившей установить основные тенденции оптимизации ВХР на современных ТЭС;

- разработаны методические принципы проведения экспериментов и средств контроля с использованием современных приборов;

- проведены экспериментальные исследования по определению скорости коррозии ст. 20 в воде при температуре 120 °С и K_p аминов между кипящей водой и насыщенным паром при давлениях 0,2 и 7,0 МПа;

- проведена статистическая обработка и анализ полученных экспериментальных результатов.

Публикации по работе. По теме диссертации опубликовано 5 работ, в том числе одна статья.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Основной материал изложен на 91 странице

машинописного текста, включает 32 рисунка, 22 таблицы и 10 формул. Список литературных источников включает 84 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность рассматриваемой проблемы, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе содержится обзор литературных данных по проблемам эксплуатации котлов-утилизаторов (КУ), используемых на ТЭС с ПГУ, при традиционных ВХР; показано влияние водно-химических параметров на поведение углеродистой стали, рассмотрены требования к качеству питательной воды.

Опыт эксплуатации зарубежных ТЭС с ПГУ показывает, что большая часть повреждений происходит в таких местах, как испарительные трубы и зоны с неблагоприятным распределением потока в контурах КУ низкого давления.

Одним из условий надёжной эксплуатации КУ является использование воды высокого качества, поэтому на зарубежных ТЭС с ПГУ обработка добавочной воды осуществляется по схеме трехступенчатого ионирования. В том случае, если исходная вода содержит органические примеси в высоких концентрациях, в схеме подготовки добавочной воды используются органопоглотители, например, активированный уголь. Применяются также мембранные методы обработки воды.

В настоящее время на зарубежных ТЭС с ПГУ используются ВХР с дозированием аммиака и гидразина (или только аммиака) в питательную воду и фосфатов, NaOH или аммиака в котловую воду. Из всех ВХР для обработки питательной воды предпочтение отдается режиму с дозированием только аммиака. Это связано с тем, что в этом случае содержание кислорода в питательной воде составляет 10-20 мкг/дм³, что способствует образованию защитной плёнки на поверхности сталей.

Однако аммиак имеет высокий K_p между кипящей водой и насыщенным паром, поэтому в области парообразования он преимущественно находится в паре, что может привести к снижению рН котловой воды и окажет отрицательное влияние на условия образования защитной плёнки на поверхности металла в водной среде. Поэтому использование аммиака не является эффективным способом защиты оборудования от коррозии в двухфазной среде.

В России на ТЭС с ПГУ для коррекции ВХР КУ кроме традиционных реагентов (аммиак, гидразин, фосфаты) используются органические соединения, содержащие, плёнкообразующие амины. Основное распространение получили реагенты, имеющие торговые марки хеламин (BRW-150, 906H, 90H Turbo), эпурамин, цетамин и др. Следует отметить, что реагент BRW-150 применяется не только для коррекции ВХР, но и для предпусковой очистки и консервации оборудования.

Некоторые из реагентов содержат диспергирующие компоненты, которые кроме того, что снижают скорость коррозии конструкционных материалов, предотвращают образование отложений продуктов коррозии на поверхностях нагрева. Более чем пятилетний опыт эксплуатации КУ на Сочинской ТЭС при хеламинном ВХР показал, что коррозионная стойкость поверхностей нагрева при этом режиме выше, чем при аммиачном. Показательным является тот факт, что после перехода энергоблока на ТЭС «Москва-Сити» с аммиачного на хеламинный ВХР концентрация продуктов коррозии железа в пароводяном тракте резко снизилась с 10 до 2 мкг/дм³. Известно, что одним из показателей оптимального ВХР является скорость роста отложений на поверхностях нагрева менее 10 г/м² за 1000 часов эксплуатации и состав отложений, в которых доля железистых отложений должна составлять не менее 70%. Например, на Калининградской ТЭС скорость образования отложений при хеламинном ВХР составляла 2 г/м² за 1000 часов эксплуатации, что позволяет отказаться от химических промывок оборудования. Одним из показателей,

позволяющих оценить ВХР, является время, необходимое для достижения нормируемых показателей после пуска оборудования. Из анализа эксплуатационных данных следует, что при использовании хеламина для коррекции ВХР КУ на ТЭС с ПГУ реальное время выхода на рабочие параметры по показателям ВХР составляет менее 12 часов, а при других ВХР – больше 24 часов.

Одним из преимуществ использования пленкообразующих аминов является то, что на поверхности металла эти реагенты образуют защитную плёнку, которая снижает скорость коррозии, что подтверждается опытом эксплуатации и результатами научных исследований, проведенных за рубежом.

В России имеются немногочисленные данные о влиянии одного из применяемых на ТЭС реагента – хеламина марки 90Н Turbo на скорость коррозии углеродистой стали. Проведённые экспериментальные исследования показали, что в присутствии хеламина марки 90Н Turbo в обессоленной воде при температурах 25 – 98 и 330 °С скорость коррозии углеродистой стали снижалась.

Во второй главе приведено описание экспериментальной установки, методики проведения опытов по изучению скорости коррозии углеродистой стали в жидкой и паровой средах и результаты опытов.

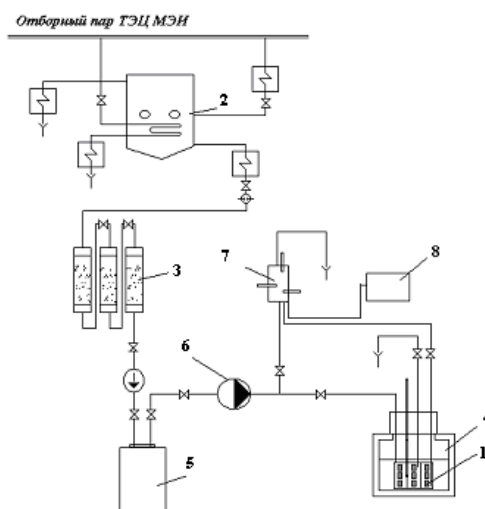


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – образцы, 2 – деаэратор, 3 – система Н-ОН-фильтров, 4 – термостатированная емкость, 5 – емкость с исходным раствором, 6 – насос, 7 – ячейка для измерения рН, 8 – рН-метр.

Одна из задач данной работы состояла в изучении влияния хеламина различных марок на скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде и насыщенном паре. Для проведения опытов использовалась экспериментальная установка, представленная на рис. 1.

Опыты проводились при температуре 120 °С при двух режимах работы – стационарном и режиме «пуск-останов». В стационарном режиме время контакта образцов с кипящей водой и насыщенным паром составляло 8 часов. Концентрация хеламина в исходной воде в течение каждого опыта поддерживалась постоянной. В каждом опыте использовалось по три образца; при каждой концентрации хеламина опыты повторялись 4 – 5 раз. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Установлено, что скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде для всех исследованных марок хеламина снижалась с увеличением их концентрации. Так при увеличении концентрации реагента BRW-150 от 0 до 18 мг/дм³ скорость коррозии снижалась соответственно с 2,33 г/м²*сут до 0,22 г/м²*сут, примерно в 10 раз. В растворах, содержащих реагенты 90Н Turbo и 906Н в тех же концентрациях, скорость коррозии углеродистой стали снижалась примерно в два раза.

Опыты при режиме работы «пуск-останов» (переменный режим) проводились следующим образом: образцы выдерживались в кипящем растворе хеламина в течение 8 часов. Затем установка останавливалась без контакта раствора с воздухом и образцы находились в растворе при температуре 20 – 25 °С в течение 10 – 12 часов. После останова поднимались рабочие параметры и образцы снова выдерживались в кипящей воде в течение 8 часов. Режим пуска-останова повторялся 3 раза. Для сравнения с хеламинным ВХР часть опытов была проведена при дозировании в воду аммиака. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Влияние концентрации хеламина на скорость коррозии углеродистой стали в воде и насыщенном паре при работе в стационарном режиме при давлении 0,2 МПа (средние значения)

Марка хеламина	Исходная вода		Кипящая вода		Пар		Скорость коррозии, г/м ² *сут	
	рН	Концентрация хеламина, мг/дм ³	рН	Концентрация хеламина, мг/дм ³	рН	Концентрация хеламина, мг/дм ³	кипящая вода	Пар
BRW-150	-	0	9,10	0	8,15	0	2,33	
	8,95	2,5	9,15	1,5	8,10	1,5	1,52	1,42
	-	8,0	9,15	6,0	8,20	2,0	0,89	-
	-	24,0	9,10	18,0	8,10	6,0	0,22	-
906Н	-	0	9,15	0	8,25	0	2,33	-
	8,45	2,0	9,20	1,5	8,25	1,5	2,30	1,25
	-	8,0	9,15	6,5	8,30	1,5	1,40	-
	-	24,0	9,20	18,5	8,25	5,5	1,15	-
90Н Turbo	-	0	9,30	0	8,55	0	2,33	-
	8,55	5,0	9,35	3,0	8,60	2,0	1,60	1,67
	-	6,0	9,30	4,3	8,60	1,7	1,58	-
	-	24,0	9,40	17,4	8,50	6,6	1,37	-

Было получено, что при переменных режимах работы скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде, содержащей реагенты BRW-150 и 90Н Turbo была меньше, чем у образцов, контактировавших с водой, содержащей реагент 906Н примерно в 1,5 – 1,6 раза, а в присутствии аммиака – в 1,9 – 2,0 раза. Сравнение данных, полученных в стационарных и переменных режимах работы показывает, что при одних и тех же концентрациях хеламина различных марок скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде была практически одинаковой.

В присутствии хеламина марки 90Н Turbo скорость коррозии стали в паре была примерно в два раза выше, чем в присутствии реагентов BRW-150 и 906Н. При аммиачном ВХР скорость коррозии стали в паре была примерно такой же, как в присутствии реагентов BRW-150 и 906Н.

**Скорость коррозии углеродистой стали в воде и насыщенном паре при
работе в режиме «пуск-останов» при давлении 0,2 МПа
(средние значения)**

Марка хеламина	Исходная вода		Кипящая вода		Пар		Скорость коррозии, г/м ² *сут	
	рН	Концентрация хеламина, мг/дм ³	рН	Концентрация хеламина, мг/дм ³	рН	Концентрация хеламина, мг/дм ³	Котловая вода	Пар
BRW-150	8,85	4	9,20	1,5	8,45	1,5	1,54	0,93
906Н	8,45	4	8,75	1,5	8,15	1,5	2,49	1,17
90Н Turbo	8,75	4,5	8,95	3,5	8,15	2,0	1,66	1,89
Аммиак	9,45	-	9,20	-	9,05	-	3,10	1,00

Известно, что при нарушении гидродинамических и температурных параметров возможно упаривание воды и концентрирование примесей, в частности NaOH, что приводит к повышению скорости коррозии и щелочному растрескиванию металла. Поэтому были проведены опыты по изучению влияния хеламина (BRW-150, 906Н, 90Н Turbo) на скорость коррозии углеродистой стали в присутствии NaOH в концентрациях 5 и 15%. (табл. 3).

Было установлено, что в присутствии хеламина скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде, содержащей NaOH в повышенных концентрациях, была ниже, чем в растворах NaOH. Так, при концентрации NaOH в кипящей воде 15% при повышении концентрации реагента BRW-150 с 0 до 18 мг/дм³ скорость коррозии углеродистой стали снижалась примерно в 2,6 раза. Наибольшее уменьшение скорости коррозии наблюдалось в присутствии реагента 90Н Turbo; в этом случае скорость коррозии снижалась в 3,2 раза. Визуальный осмотр образцов, находившихся в контакте с кипящей водой, содержащей плёнкообразующие амины и NaOH, показал наличие на их

поверхности плёнки тёмного цвета. Под пленкой на поверхности металла следов коррозии обнаружено не было.

Таблица 3

**Влияние хеламина на скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде в присутствии NaOH при давлении 0,2 МПа
(средние значения)**

Марка хеламина	Концентрация хеламина, мг/дм ³	Скорость коррозии, г/м ² *сут	
		Концентрация NaOH, %	
		5	15
BRW-150	0,00	63,84	190,56
	2,00	60,50	140,50
	6,00	40,56	91,68
	11,80	32,0	92,00
	18,00	34,56	73,20
906H	0,00	63,84	190,56
	4,20	49,20	125,50
	6,50	40,08	95,28
	9,00	45,00	78,00
	18,5	33,60	81,12
90H Turbo	0,00	63,84	190,56
	2,00	48,00	130,00
	4,30	35,04	83,28
	14,00	30,00	49,50
	17,40	30,65	55,92

В третьей главе приведено описание экспериментальной установки, методики проведения опытов по изучению K_p аминов между кипящей водой и насыщенным паром при давлении 7,0 МПа и результаты опытов по изучению K_p .

Опыты проводились на установке (рис. 2), которая позволяла моделировать процессы, протекающие в барабане котла. Установка включает в себя: систему (2 – 4) для подготовки обессоленной деаэрированной воды,

питательного насоса 5, насоса для подачи исследуемого раствора 6; теплообменников (7, 8); барботера 9; ёмкости для приготовления исследуемого раствора 10; пробоотборных устройств для отбора проб кипящей воды 11 и насыщенного пара 12; системы трубопроводов и запорно-регулирующих устройств.

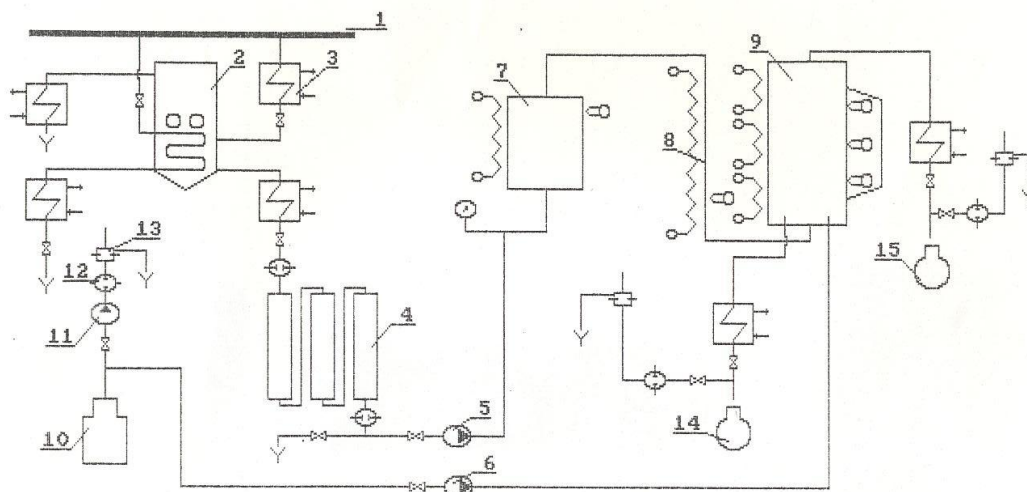


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

Для приготовления исследуемого раствора использовалась обессоленная деаэрированная вода, которая имела следующие показатели: удельная электрическая проводимость $\leq 0,15$ мкСм/см, концентрация кислорода 5 – 10 мкг/дм³, рН = 6,8 – 7,1. В эту воду дозировался раствор хеламина одной из вышеуказанных марок. Во время опытов концентрация исходного раствора хеламина поддерживалась постоянной и составляла 8 – 10 мг/дм³. В процессе опытов после стабилизации тепловых и химических параметров производился синхронный отбор проб исходного раствора, кипящей воды и пара. В пробах определялись концентрации хеламина; в исходной воде непрерывно измерялись значения рН. Опыты по изучению K_p при давлении 0,2 МПа проводились на установке, представленной на рис. 1. В каждом опыте отбиралось по 5 проб; для каждого реагента при постоянных параметрах проводилось по 3 опыта. Результаты опытов приведены в табл. 4 и 5.

Было установлено, что при давлении 0,2 МПа K_p аминов, содержащихся в реагентах BRW-150 и 906Н равны 0,90 – 0,96, а в реагенте 90Н Turbo – 0,63.

При давлении 7,0 МПа наибольшие значения K_p аминов наблюдались при использовании реагента 90Н Turbo, а наименьшие – реагента BRW-150. Сравнение данных по K_p аминов показывает, что увеличение давления, по-разному влияет на K_p : увеличение давления приводит к снижению K_p аминов, содержащихся в реагенте BRW-150; практически не изменяется K_p аминов, содержащихся в реагенте 906Н и увеличивается K_p аминов, содержащихся в реагенте 90Н Turbo.

Таблица 4

Коэффициенты распределения аминов между кипящей водой и насыщенным паром при давлении 0,2 МПа (средние значения)

Марка хеламина	Концентрация хеламина, мг/дм ³			рН	Коэффициент распределения
	исходная вода	кипящая вода	пар	исходная вода	
BRW-150	3,0	1,5	1,5	8,95	1,00
	3,5	2,0	1,8	8,90	0,90
	4,0	1,5	1,5	8,85	1,00
906Н	3,5	1,5	1,5	8,45	1,00
	4,0	2,5	2,0	8,55	0,80
	5,0	3,0	2,5	8,45	0,83
90Н Turbo	4,5	3,0	2,0	8,55	0,67
	5,0	3,5	2,0	8,75	0,57
	5,5	3,5	2,2	8,70	0,63

В связи с тем, что лучшие результаты по скорости коррозии углеродистой стали в воде были получены при использовании реагента BRW-150, было проведено исследование с целью изучения состава этого реагента в исходном растворе, кипящей воде и насыщенном паре при давлении 0,2 МПа. Было установлено, что во всех пробах содержался моноэтаноламин; элюировался пик, который не был идентифицирован. предположительно соответствующий циклогексиламину. Было получено, что в исходном растворе BRW-150

содержание моноэтаноламина составляло 21,5%, в кипящей воде – 60%, а в паре 6% от общего содержания аминов в указанных средах. K_p моноэтаноламина между кипящей водой и насыщенным паром равен 3,3%.

Таблица 5

Коэффициенты распределения аминов между кипящей водой и насыщенным паром при давлении 7,0 МПа

Марка хеламина	Концентрация хеламина, мг/дм ³			рН исходная вода	Коэффициент распределения
	исходная вода	кипящая вода	пар		
BRW-150	9,0	3,6	1,5	8,98	0,42
	10,5	3,5	1,5	9,01	0,43
	11,0	3,2	1,5	9,01	0,47
906Н	5,0	1,5	1,5	9,15	1,00
	6,0	2,0	2,0	9,08	1,00
	6,5	1,9	1,4	9,12	0,74
90Н Turbo	8,0	2,0	2,0	9,05	1,00
	10	1,5	1,5	8,90	1,00
	11,5	2,5	2,5	9,15	1,00

В четвёртой главе приведены результаты анализа щелочных свойств водных растворов хеламина различных марок. Щелочность определялась в пробах при температурах 25 °С и в пробах, нагретых до кипения после их охлаждения. Соотношение между гидратной и карбонатной щелочностью в воде приведено в табл. 6.

Из приведённых данных следует, что при $t = 25$ °С доля гидратной щелочности в растворах хеламина марок 90Н Turbo и BRW-150 выше, чем в растворах хеламина марки 906Н. При $t = 100$ °С доля гидратной щелочности для всех исследованных марок хеламина снижается и она минимальна для растворов марки 906Н. В связи с тем, что уменьшается общая щелочность в воде, можно предположить, что часть компонентов, входящих в состав

реагентов хеламин обладающих щелочными свойствами, переходит в пар. В большей степени это относится к реагенту 906Н.

Таблица 6

Соотношение гидратной и карбонатной щёлочности в воде

($\text{Щ}_{\text{гидр}} : \text{Щ}_{\text{карб}}$)

(средние значения)

Реагент	Условия опыта		
	t = 25 °С (исходный раствор)	кипящая вода (100 °С) закрытый объём (T = 10 мин)	кипящая вода (100 °С) открытый объём (T = 10 мин)
906Н	0,43:0,57	0,21:0,79	0,04:0,96
90Н Turbo	0,70:0,30	0,53:0,47	0,37:0,63
BRW-150	0,69:1,31	0,37:0,63	0,32:0,68

В пятой главе приведено обсуждение полученных результатов.

Проведённые исследования показали, что в присутствии хеламина происходит снижение скорости коррозии углеродистой стали в кипящей воде, в том числе содержащей NaOH в повышенных концентрациях по сравнению с обессоленной водой, и водой, содержащей аммиак. Анализ поверхностного слоя образцов показал, что он состоит на ~70% из оксидов, ~15% составляют органические соединения и ~15% соединения, состав которых не был определён. Изменение скорости коррозии углеродистой стали может быть объяснено изменением структуры и состава оксидного слоя, а также наличием плёнки аминов на поверхности металла. Другим фактором, который может влиять на коррозию металла, является значение pH слоя воды, непосредственно примыкающего к поверхности металла или к оксидному слою. Из литературных данных известно, что pH слоя, содержащего амины, непосредственно контактирующего с поверхностью металла, достигает значений 9,4 – 9,6. Основным продуктом разложения аминов является октадециламин, который обладает защитными свойствами. Наличие октадециламина приводило к изменению состава оксидного слоя: в присутствии октадециламина слой на поверхности металла состоял из

следующих подслоёв: Fe II оксид Fe II смесь октадециламина и оксидов железа. На образцах, не обработанных октадециламином, слой в той же среде имел следующий состав: Fe II $Fe_3O_4 \cdot Fe_2O_3$.

Результаты опытов, полученных в данной работе, также показывают, что состав аминов, содержащихся в различных марках хеламина, влияет на характер изменения K_p при изменении давления. K_p аминов, содержащихся в хеламине марки BRW-150 при увеличении давления от 0,2 до 7,0 МПа снижался, а K_p аминов, содержащихся в реагенте 90Н Turbo, увеличивался. Экспериментальные результаты подтверждаются данными, полученными на действующем оборудовании. Сравнение зависимостей K_p аминов, содержащихся в реагентах BRW-150 и 90Н Turbo, позволяет предположить, что возможность формирования защитного слоя в паре с повышением давления для реагента 90Н Turbo возрастает, а для реагента BRW-150 снижается.

Анализ полученных в данной работе результатов показывает, что все исследованные реагенты марки хеламин снижают скорость коррозии углеродистой стали, как в кипящей воде, так и в насыщенном паре. Полученные значения K_p аминов показывают, что они переходят в насыщенный пар и, таким образом, создаются условия для защиты оборудования от коррозии в паре и в конденсате пара.

1. ВЫВОДЫ

1. Приведены результаты опытов по изучению скорости коррозии плёнообразующих аминов типа хеламин (BRW-150, 906Н и 90Н Turbo) в кипящей воде и насыщенном паре при температуре 120 °С.
2. Установлено, что скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде и насыщенном паре при стационарном режиме работы зависит от типа используемого реагента: в кипящей воде она минимальна в присутствии реагента BRW-150, а в паре – в присутствии реагента 906Н.
3. Для исследованных реагентов скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде снижается с повышением концентрации; так для реагента BRW-

150 при его концентрации в воде $1,5 \text{ мг/дм}^3$ скорость коррозии равна $1,52 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$ а при концентрации 18 мг/дм^3 – $0,22 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$.

4. При режиме работы «пуск-останов» скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде практически такая же, что и при стационарном режиме работы; скорость коррозии в кипящей воде в $1,25 - 2,1$ раза меньше, чем при аммиачном ВХР.

5. Установлено, что пленкообразующие амины снижают скорость коррозии углеродистой стали в воде, содержащей NaOH в повышенных концентрациях.

6. Определены K_p аминов, содержащихся в реагентах BRW-150, 90H Turbo и 906H при давлениях $0,2$ и $7,0$ МПа. Установлено, что K_p аминов зависят от типа реагента. При давлении $0,2$ МПа K_p BRW-150 и 906H равны соответственно $0,96$ и $0,90$, а 90H Turbo – $0,63$.

7. С увеличением давления от $0,2$ до $7,0$ МПа K_p 90H Turbo – увеличивается, 906H – остается постоянным, BRW-150 – снижается.

8. Анализ состава аминов в кипящей воде и насыщенном паре реагента BRW-150 показал, что одним из компонентов является моноэтаноламин, K_p которого при давлении $0,2$ МПа равен $0,033$.

9. Определены формы щелочности, содержащейся в различных марках хеламина в кипящей воде. Установлено, что в растворах всех марок хеламина, щелочность присутствует в виде гидратной и карбонатной в различных соотношениях. Минимальное значение гидратной щелочности наблюдается для хеламина марки 906H.

10. Полученные результаты по скорости коррозии углеродистой стали в кипящей воде и насыщенном паре в присутствии плёнкообразующих аминов марки хеламин, а также данные по K_p аминов между кипящей водой и насыщенным паром позволяют рекомендовать эти реагенты в качестве альтернативы для организации ВХР барабанных котлов, в частности КУ на ТЭС с ПГУ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- 1) Скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде, содержащей плёнкообразующие амины, при повышенных концентрациях NaOH / Петрова Т.И., Бураков И.А.// Новое в российской электроэнергетике №12, 2011. – С. 7-13.
- 2) “ Flow Acceleration Corrosion at Fossil Power Plants: Issues and Solutions “ / Т.Петрова, Л.Селезнев, И.Бураков// Int. Conference “Fossil FAG” June 29th-july1st 2010 Washington USA , p9.1 – 9.9.
- 3) “Influence of Amines on Corrosion Rate of Carbon Steel in Boiling Water” / Т.Петрова, И.Бураков// Meeting of IAPWS, 2011, Plzen.
- 4) Скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде в присутствии плёнкообразующих аминов / Бураков И.А., Петрова Т.И. // XVIII международная научно-техническая конференция «Радиоэлектроника, электротехника технической конференции студентов и аспирантов»: Тез. докл.: – Москва. 2012. – Т. 4. – С. 134.
- 5) Анализ существующих водно-химических режимов котлов-утилизаторов на тепловых электрических станциях с парогазовыми установками / Бураков И.А., Петрова Т.И. // XVI международная научно-техническая конференция «Радиоэлектроника, электротехника технической конференции студентов и аспирантов»: Тез. докл.: – Москва. 2010. – Т. 3. – С. 151 – 152.