



УДК 66.013.7

## ПОДБОР И ИСПЫТАНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО КОРРЕКТОРА pH ДЛЯ СИСТЕМ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

### SELECTION AND TESTING OF AN EFFECTIVE pH CORRECTOR FOR VAPORIZATION SYSTEM

**Садретдинов Илья Фагимович**

кандидат химических наук,  
начальник лаборатории проблемных исследований,  
Научно-технический центр ООО «Газпром нефтехим Салават»  
28sif@snos.ru

**Гашникова Светлана Анатольевна**

ведущий специалист лаборатории проблемных исследований,  
Научно-технический центр ООО «Газпром нефтехим Салават»  
28sif@snos.ru

**Минлишева Рита Юнировна**

кандидат химических наук,  
ведущий специалист лаборатории проблемных исследований,  
Научно-технический центр ООО «Газпром нефтехим Салават»  
28sif@snos.ru

**Аннотация.** Использование аммиака для коррекционной обработки питательной воды систем парообразования не обеспечивает должной защиты стали в области влажного пара и двухфазных потоков и приводит к углекислотной коррозии оборудования (особенно медьсодержащих сплавов) пароконденсатного тракта. В отличие от аммиака органические амины обладают низким коэффициентом распределения между паром и водой в двухфазной среде и лучшими щелочными свойствами. Данная статья посвящена подбору рецептуры отечественного pH-корректора и ингибитора углекислотной коррозии на основе органических аминов для обработки питательной воды в системе парообразования. Описаны результаты промышленных испытаний, представлены данные аналитического контроля питательной и котловой воды при использовании импортного реагента в сравнении с реагентом отечественного производства различной рецептуры.

**Ключевые слова:** водно-химический режим, алифатические амины, фиксированный пробег, отечественный реагент, рецептура корректора pH, эффективная дозировка, углекислотная коррозия, аналитический контроль.

**Sadretdinov Ilya Fagimovich**

Ph.D. of Chemical Sciences,  
Head of Laboratory,  
Scientific and Technical Center  
LLC «Gazprom Neftekhim Salavat»  
28sif@snos.ru

**Gashnikova Svetlana Anatolievna**

Leading Specialist of Laboratory,  
Scientific and Technical Center  
LLC Gazprom Neftekhim Salavat  
28sif@snos.ru

**Minlisheva Rita Yunirovna**

Ph.D. of Chemical Sciences,  
Leading Specialist of Laboratory,  
Scientific and Technical Center  
LLC Gazprom Neftekhim Salavat  
28sif@snos.ru

**Annotation.** The use of ammonia for the corrective treatment of the feed water of steam vaporization systems doesn't provide adequate protection of steel in the area of wet steam and two-phase flows and leads to carbon dioxide corrosion of equipment (especially copper-containing alloys) of the steam condensate tract. Unlike ammonia, organic amines have a low coefficient of distribution between steam and water in a two-phase medium and better alkaline properties. This article is devoted to the selection of the formulation of a native pH corrector and carbon dioxide corrosion inhibitor based on organic amines for the treatment of feed water in the vaporization system. The results of industrial tests are described, the data of analytical control of feed and boiler water when using an imported reagent in comparison with a reagent of native production of various formulations are presented.

**Keywords:** water chemistry, aliphatic amines, fixed run, native reagent, pH corrector formulation, effective dosage, carbon dioxide corrosion, analytical control.

**В**одно-химический режим (ВХР) является одним из ключевых факторов, влияющих на надежность, экономичность и безопасность эксплуатации теплоэнергетического оборудования. Актуальная проблема – создание и поддержание оптимальных физико-химических свойств теплоносителей, которые способствовали бы предотвращению коррозии оборудования и образованию отложений на его поверхностях, особенно в области влажного пара и двухфазных потоков. Для контроля процессов коррозии одним из ключевых показателей качества является значение pH водной среды, особенно в точках конденсации пара на поверхности металла. При этом следует учитывать величину pH при рабочей температуре ( $pH_T$ ), а не при нормальной ( $pH_{25}$ ).

Основным ВХР барабанных котлов на тепловых электростанциях является режим с дозированием гидразина и аммиака в конденсатно-питательный тракт. Однако, из-за высокой летучести аммиака водная фаза пароводяной смеси нередко имеет пониженное значение pH, что не обеспечивает должной защиты стали и приводит к усиленной коррозии металла, соприкасающегося с водяной пленкой. Отличную перспективу по предупреждению протекания коррозионных процессов в системе парообразования представляет применение pH-корректоров на основе органических аминов.



Величина  $pH_T$ , характеризующая коррозионную агрессивность среды и связанная с протеканием углекислотной коррозии зависит от щелочных свойств органического амина и его концентрации в водной фазе, определяемой коэффициентом распределения в системе «пар-вода». Наилучшую защиту способны обеспечить органические амины, обладающие низкими значениями коэффициента распределения и высокими щелочными свойствами, характеризующие способность указанных соединений поддерживать определенную величину  $pH$  в системе пароконденсатного тракта при рабочих температурах среды. В таблице 1 приведены некоторые сравнительные характеристики аммиака, морфолина и этаноламина [1].

**Таблица 1** – Сравнительные характеристики аммиака, морфолина и этаноламина

Амин (формула)	Молекулярная масса	Логарифм константы диссоциации при температуре ( $^{\circ}C$ ), $pK_b$			Коэффициент распределения между паром и водой при температуре ( $^{\circ}C$ ), $K_d$			Продукты разложения %/ч при $285^{\circ}C$
		25	150	300	25	150	300	
Аммиак ( $NH_3$ )	17	4,76	5,13	6,83	30,20	10	3,23	0
Морфолин ( $C_4H_8ONH$ )	87	5,50	5,30	6,63	0,12	0,77	1,29	~2
Этаноламин $C_2H_4(OH)NH_2$	61	4,50	4,83	6,40	0,004	0,11	0,489	~0,7

Согласно данным таблицы 1, у аммиака в температурном интервале 150-300 $^{\circ}C$  коэффициент распределения находится в пределах 3,23–10, характеризующий переход аммиака преимущественно в паровую фазу, в то время как коэффициент распределения морфолина в системе «пар-вода» в указанных условиях близок к 1. Это свойство морфолина обеспечивает его ингибирующую и нейтрализующую стабильность во всех потоках пароводяного тракта, что позволяет создавать условия для реального снижения коррозионно-эрозионного износа всего оборудования, что в конечном итоге приведет к снижению массопереноса продуктов коррозии в пароконденсатный тракт и снижению уровня их загрязненности.

Химические свойства органических аминов определяются главным образом наличием у атома азота неподеленной пары электронов, благодаря которым атом азота аминов способен присоединять протон, проявляя при этом основные свойства. Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму с образованием солей алкиламинов [2].

В системе парообразования одной из установок ООО «Газпром нефтехим Салават» для поддержания показателей паро-водяного тракта среды в пределах норм корректирующую обработку питательной воды проводят с использованием специального реагента – корректора  $pH$ -ингибитора коррозии импортного производства. Так как, котловая вода дополнительной обработке не подвергается, то данный реагент призван также корректировать и поддерживать в пределах установленных норм щелочные показатели котловой воды.

Питательной водой для рассматриваемой системы парообразования является обессоленная вода и смесь конденсата турбин и производственного конденсата, прошедшая доочистку от жесткости, железа и масел на ионитных фильтрах водоподготовительной установки. Объединенный поток питательной воды проходит также двухступенчатую деаэрацию в деаэраторах.

С целью импортозамещения и снижения стоимости реагентной обработки были проведены работы по подбору и испытаниям в рамках фиксированного пробега (ФП) на действующей установке отечественного корректора  $pH$  производства Научно-технического центра ООО «Газпром нефтехим Салават». Предложенный реагент представлял собой смесь алифатических аминов различной летучести (моноэтанолamina (МЭА), метоксипропиламина (МОПА), морфолина) в водном растворе. Задача реагента заключалась не только в снижении углекислотной коррозии, но и в доведении качества питательной и котловой воды до нормируемых показателей, определяемых нормативно-технической документацией.

В период ФП было испытано 3 рецептуры отечественного реагента (рецептуры № 1, № 2, № 3), отличающиеся компонентным составом и соотношением органических аминов в активной основе.

Начальный период пробега характеризовался подбором дозровок реагента под штатный водно-химический режим действующей системы парообразования. На данном этапе была подобрана рецептура и рабочая концентрация  $pH$ -корректора под технические требования насосного оборудования блока дозирования. При дозировании  $pH$ -корректора рецептуры № 1 (морфолин, МЭА, МОПА) на начальном этапе пробега имело место снижение величины  $pH$  питательной воды ниже нормируемого значения (табл. 2). При этом дозировочные насосы работали на максимальной производительности. В связи с этим было принято решение о повышении общей концентрации активной основы в реагенте. При этом была увеличена в 2 раза концентрация морфолина в составе реагента. Далее работали на полученной рецептуре № 2 (морфолин 2х, МЭА, МОПА).  $pH$ -корректор с рецептурой № 2 стабиль-



но поддерживал водородный показатель питательной воды, однако имело место повышение общей щелочности питательной и котловой воды (табл. 2). Средняя удельная дозировка рН-корректора рецептуры № 2 составила 15 г/т в расчете на питательную воду. Для устранения негативного влияния рецептуры № 2 на щелочность питательной и котловой воды были выданы рекомендации по снижению дозировки реагента до 8 г/т. Контроль дозирования производился по аналитическим показателям ВХР системы: по водородному показателю, общей щелочности, содержанию железа питательной и котловой вод.

В дальнейшем испытаниям была подвергнута рецептура № 3 отечественного корректора рН после исключения из состава морфолина с содержанием только МЭА и МОПА. Рецептура № 3 показала наилучшие результаты в поддержании нормируемых параметров всего паро-водяного тракта, в том числе было зафиксировано снижение общей щелочности питательной и котловой воды (табл. 2).

**Таблица 2** – Усредненные данные аналитического контроля водоподготовки в периоды использования корректоров рН импортного и отечественного производств

Наименование показателя, единица измерения	рН-корректор	Норма	Среднее	Min	Max	Количество нарушений	% нарушений
<b>Питательная вода</b>							
Общая щелочность), мкг-экв/дм <sup>3</sup>	Импортный производитель	не более 100	79	29	100	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 1)		99	78	157	1	11,1
	Отечественный аналог (рецептура № 2)		162	112	219	54	100,0
	Отечественный аналог (рецептура № 3)		96	40	171	42	20,2
Водородный показатель (рН), ед.	Импортный	в пределах 9,0–9,2	9,1	9,0	9,2	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура №1)		8,3	8,3	8,3	1	100,0
	Отечественный аналог (рецептура № 2)		9,1	9,1	9,1	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 3)		9,1	8,8	9,2	1	1,1
Массовая концентрация железа, мкг/дм <sup>3</sup>	Импортный	не более 20	18	17	20	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 1)		14	14	14	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 2)		15	6	20	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 3)		15	3	20	0	0,0
<b>Котловая вода</b>							
Общая щелочность), мкг-экв/дм <sup>3</sup>	Импортный производитель	не более 150	81	46	123	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 1)		93	90	96	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 2)		143	136	150	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 3)		108	31	186	1	2,1
Водородный показатель (рН), ед.	Импортный	в пределах 8,5–9,5	8,9	7,7	9,5	2	2,6
	Отечественный аналог (рецептура № 1)		8,7	8,4	9,0	1	11,1
	Отечественный аналог (рецептура № 2)		8,8	8,5	9,0	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 3)		8,9	5,4	9,5	9	6,3
Массовая концентрация железа, мкг/дм <sup>3</sup>	Импортный	не более 100	23	16	31	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 1)		24	24	24	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 2)		40	24	57	0	0,0
	Отечественный аналог (рецептура № 3)		23	14	41	0	0,0



При применении рН-корректора рецептуры № 3 была отмечена устойчивая положительная тенденция по приведению ВХР системы к нормируемым значениям показателей, в связи этим было принято решение продолжить применение корректора рН рецептуры № 3 с удельной дозировкой 7–8 г/т. Отмечено было, что увеличение дозировки до 10 г/т приводило к нарушениям показателя общей щелочности питательной и котловой воды. Остальные показатели ВХР системы парообразования за период ФП, в том числе не отмеченные в таблице 2, находились в границах установленных норм.

На основе результатов ФП был разработан и внедрен в технологический процесс отечественный рН-корректор под торговой маркой АддиТОП ФриКор, который успешно применяется в данной системе парообразования в течение последних 2 лет.

#### Литература:

1. Струй Е.В. Ведение водно-химического режима II контура с дозированием органических аминов на АЭС с ВВЭР-1200 // Актуальные проблемы энергетики. – 2016. – 313 с.
2. Имашев У.Б. Основы органической химии: учеб. пособие. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2000. – 298 с.
3. Характерные химические свойства азотсодержащих органических соединений: аминов и аминокислот [Электронный ресурс] // Наука для тебя [Официальный сайт]. – URL : <https://scienceforyou.ru/teoriya-dlja-podgotovki-k-egje/amin-y-i-aminokisloty> (дата обращения 03.03.2022).
4. Морфолиновый ВХР [Электронный ресурс] // StudFiles [Официальный сайт]. – URL : <https://studfile.net/preview/5288309/page:5/> (дата обращения 4.03.2022).

#### References:

1. Struy E.V. Maintenance of the water-chemical regime of the II circuit with the dosing of organic amines at NPL with VVER-1200 // Actual problems of energy. – 2016. – 313 p.
2. Imashev U.B. Fundamentals of organic chemistry: proc. allowance. – Ufa : UGNTU Publishing House, 2000. – 298 p.
3. Characteristic chemical properties of nitrogen-containing organic compounds: amines and amino acids [Electronic resource] // Science for you [Official website]. – URL : <https://scienceforyou.ru/teoriya-dlja-podgotovki-k-egje/amin-y-i-aminokisloty> (accessed 03.03.2022).
4. Morpholine chemistry [Electronic resource] // StudFiles [Official website]. – URL : <https://studfile.net/preview/5288309/page:5/> (accessed 03/04/2022).