



НОРМЫ IAPWS ДЛЯ ВХР С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ АМИНОВ (ПОА)

НИУ «МЭИ»

ДЯЧЕНКО Ф.В., д.т.н., проф. ПЕТРОВА Т.И.

TGD IAPWS

- **TGD** – Technical Guidance Document – Руководящий Документ (РД)
- TGD по ПОА – **TGD8-16**
- Все TGD IAPWS бесплатны и доступны на сайте Ассоциации:
<http://www.iapws.org/techguide.html>

The screenshot shows a web browser window displaying the IAPWS Technical Guidance Documents website. The page title is "IAPWS Technical Guidance Documents: Cycle Chemistry Guidelines for Fossil and Combined Cycle Plants". The main content area contains a table listing various technical guidance documents (TGDs) with their identifiers, titles, last revision years, and descriptions. A left-hand navigation menu is visible, listing various categories like Home, Releases and Guidelines, and IAPWS Awards.

Identifier	Title	Year of last revision	Description
TGD8-16	Application of Film Forming Amines in Fossil Combined Cycle and Biomass Power Plants	2016	Cycle Chemistry Guidelines and Processes for the application of film forming amines (FFA) and Film Forming Amine Products (FFAP) in fossil and combined cycle / HRSG power plants
TGD7-16	HRSG High Pressure Evaporator Sampling for Internal Deposit Identification and Determining the Need to Chemical Clean	2016	Cycle Chemistry Guidance and Processes for sampling and analyzing the internal deposits on HRSG high pressure (HP) evaporator tubing. New guidance is included on assessing whether an HRSG needs chemical cleaning to avoid under-deposit corrosion.
TGD6-13(2014)	Corrosion Product Sampling and Analysis for Fossil and Combined Cycle Plants	2013	Cycle Chemistry Guidelines on sampling and analysis for the monitoring of iron and copper corrosion products in the steam and water cycles of fossil and combined cycle / HRSG power plants. Key sampling locations and achievable levels are provided.
TGD5-13	Steam Purity for Turbine Operation	2013	Cycle Chemistry Guidelines on steam purity limits for steam turbines in fossil, combined cycle, nuclear, industrial and geothermal power plants. Customization for each plant is provided when using phosphates and amines, and in the presence of organics and carbon dioxide.
TGD4-11(2015)	Phosphate and NaOH treatments for the steam-water circuits of drum boilers of fossil and combined cycle HRSG power plants	2015	Cycle Chemistry Guidelines providing feedwater, boiler water and steam targets and limits for phosphate and caustic / sodium hydroxide (NaOH) treated drum boilers in fossil and combined cycle / HRSG power plants (PT and CT). Customization for each type of plant is provided.
TGD3-10(2015)	Volatile treatments for the steam-water circuits of fossil and combined cycle HRSG power plants	2015	Cycle Chemistry Guidelines providing feedwater, boiler water and steam targets and limits for all-volatile and oxygenated treatments (AVT and OT) based on ammonia and alternative amines in fossil and combined cycle / HRSG power plants. Customization for each type of plant is provided.
TGD2-09(2015)	Instrumentation for monitoring and control of cycle chemistry for the steam-water circuits of fossil-fired and combined-cycle power plants	2015	Cycle Chemistry Guidelines on sample points and minimum levels of on-line chemical monitoring instrumentation for steam and water cycle chemistry control in fossil and combined cycle / HRSG power plants. Customization for each type of plant is provided.
TGD1-08	Procedures for the Measurement of Carryover of Boiler Water into Steam	2008	Cycle Chemistry Guidelines and Processes for the measurement of boiler water carryover into steam in drum units in fossil and combined cycle / HRSG power plants

TGD8-16 – ВХР с ПОА

- ТЭС с барабанными котлами, ТЭС с котлами-утилизаторами (КУ) ПГУ, ТЭС, использующие в качестве топлива биомассу
- Не распространяется на АЭС – соответствующий TGD находится в стадии разработки
- Утвержден в Сентябре 2016 г., в г. Дрезден, Германия

IAPWS TGD8-16

The International Association for the Properties of Water and Steam

Dresden, Germany
September 2016

**Technical Guidance Document:
Application of Film Forming Amines in Fossil, Combined Cycle, and
Biomass Power Plants**

© 2016 International Association for the Properties of Water and Steam
Publication in whole or in part is allowed in all countries provided that attribution is given to the International Association for the Properties of Water and Steam

*Please cite as: International Association for the Properties of Water and Steam, IAPWS TGD8-16,
Technical Guidance Document: Application of Film Forming Amines in Fossil and Combined Cycle
Plants.*

This Technical Guidance Document has been authorized by the International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) at its meeting in Dresden, Germany, 11–16 September 2016. The members of IAPWS are: Britain and Ireland, Canada, Czech Republic, Germany, Japan, New Zealand, Russia, Scandinavia (Denmark, Finland, Norway, Sweden), and the United States of America. Associate Members are Argentina and Brazil, Australia, Egypt, France, Greece, and Switzerland. The President at the time of adoption of this document was Professor Hans-Joachim Kretzschmar of Germany.

Summary

This Technical Guidance Document addresses the use of film forming amines in the water/steam cycles of fossil, combined cycle, and biomass power plants.

In order to control corrosion throughout the water/steam circuits of fossil and combined cycle / HRSG plants, it is essential for the operator of the plant to choose and optimize a chemical treatment scheme that is customized to that plant. IAPWS has provided guidance on the use of volatile treatments as well as for phosphate and caustic treatments; this document addresses the use and application for the range of chemicals referred to as film forming amines (FFA). As well as providing background information on FFA, the document includes guidance in Section 8 for determining if a FFA should be applied, the tests required before application, the locations for the addition, the optimum dosage level, and the tests to determine the benefits of applying FFA. It is emphasized that this is an IAPWS guidance document and that, depending on local plant requirements, the application of FFA will need to be customized (Section 9) for each plant depending on the actual conditions of operation, the equipment and materials installed, and the condenser cooling media.

This Technical Guidance Document contains 43 pages, including this cover page.

Further information about this Technical Guidance Document and other documents issued by IAPWS can be obtained from the Executive Secretary of IAPWS (Dr. R.B. Dooley, bdooley@structint.com) or from <http://www.iapws.org>.

Разработчики TGD по ВХР с ПОА

- **Рабочая группа РСС (Power Cycle Chemistry – ВХР в Энергетике)**
- **Специалисты 21 страны, представляющие следующие организации:**
 - * Siemens, DE
 - * GE Power (Турбины), USA
 - * GE Water (Вода), USA
 - * Nalco, USA
 - * Helamin Technology Holding, CH
 - * Kurita (Cetamine), JP
 - * REICON (Odacon), DE
 - * SWAN, CH
 - * Structural Integrity Associates, UK
 - * Japan Atomic Energy Agency, JP
 - * AREVA, FR
 - * LABORELEC, BE
 - * University of New Brunswick, CA
 - * EPRI, USA
 - * НИУ «МЭИ», РФ
 - * Аминотек, РФ
 - * и другие

Терминология

Пленкообразующие амины (ПОА – FFA) – определенная группа органических веществ с особыми функциональными группами:

Октадециламин	(ОДА)	CAS-no.:	124-30-1
Олейламин	(ОЛА)	CAS-no.:	112-90-3
Олейл Пропилендиамин	(ОЛДА)	CAS-no.:	7173-62-8

Продукты на основе ПОА (ППОА – FFAP) – коммерчески доступные продукты, которые содержат ПОА, но также могут содержать дополнительные вещества, такие как подщелачивающие амины, эмульгаторы, восстановители и диспергаторы (напр. поликарбоксилаты).

Другие пленкообразующие продукты (FFP) – коммерчески доступные продукты с пленкообразующими характеристиками, которые не содержат ПОА

В настоящее время, нормы IAPWS распространяются только на ПОА и ППОА. Данные нормы разработаны только для веществ, указанных в списке. Информация и рекомендации, представленные в этом документе не должны напрямую применяться для других веществ.

Преимущества

Некоторые из преимуществ от использования ПОА могут быть схематически определены как следующие:

- Удаление существующих отложений с поверхностей теплопередачи и лопаток паровых турбин;
- Снижение влияния нагрузки, особенно при частых пусках/остановах на качество теплоносителя
- Упрощение процедуры проведения сухой и влажной консервации во время остановов;
- Меньшая чувствительность к нарушениям режима, по таким показателям как увеличение концентрации примесей и изменения pH;
- Снижение ЭКИ, особенно в 2х-фазной среде в котлах-утилизаторах (КУ) и воздушных конденсаторах;
- Снижение концентраций продуктов коррозии во время пусков;
- Улучшение теплопередачи.

Недостатки

Некоторые из недостатков при использования ПОА могут быть схематически определены как следующие:

- Термическое разложение и образование низкомолекулярных органических кислот;
- Недостаточные знания по влиянию на работу установок конденсатоочистки;
- Недостаточные знания по влиянию на работу установок обратного осмоса;
- Риски, связанные с передозировкой.

Основные свойства ПОА/ППОА

- **Щелочность**

ПОА, как все амины являются основаниями и, как следствие, в процессе диссоциации, повышают рН. В связи с низкими требуемыми концентрациями ПОА, их влияние на рН несущественно по сравнению с другими подщелачивающими веществами (аммиак, подщелачивающие амины и пр.)

Основные свойства ПОА/ППОА

- **Адсорбция**

Ожидаемый эффект от применения ПОА – адсорбция на поверхностях металла/оксида металла посредством сочетания физических и химических связей и, как следствие, изменение поверхностных свойств металла.

Количество адсорбированного ПОА на поверхности зависит от типа ПОА, температуры, типа металла и состояния его поверхности.

ПОА могут адсорбироваться на поверхностях многих пластиков и стекла, что должно быть учтено при отборе проб для аналитического контроля.

Основные свойства ПОА/ППОА

- **Устойчивость пленки**

Устойчивость пленки при различных условиях, встречающихся в пароводяном контуре, не достаточно выяснена; практический опыт показывает что созданная пленка защищает систему во время остановов на период около двух недель при контакте с влажной средой.

- **«Летучесть» (Коэффициент распределения)**

ПОА являются летучими соединениями и переходят в пар. Их «летучесть» зависит от химической структуры, при этом моноамины менее летучи, чем диамины. Благодаря своей «летучести» ПОА могут защищать поверхности испарителей, конденсатный тракт и паровую турбину в местах с повышенной влажностью пара.

Основные свойства ПОА/ППОА

- **Продукты термического разложения**

Продукты термического разложения определяются типом ПОА.

Помимо ПОА, ППОА могут содержать органические подщелачивающие вещества и диспергаторы.

Основные продукты разложения могут быть различными в зависимости от составляющих ППОА и условий работы системы (температура, давление и время воздействия). Отмеченные продукты разложения: диоксид углерода, органические кислоты, аммиак, низкомолекулярные амины, октадециламин и замещенные диамины.

В незначительном количестве, продуктами разложения могут также быть пропионаты, гликоляты, оксалаты, цитраты и бензол.

Основные свойства ПОА/ППОА

- Продукты термического разложения

До применения любого ППОА, поставщик реагента должен предоставить список продуктов разложения данного ППОА, и влияние этих продуктов на УЭП-Н и рН первичного конденсата, в особенности при низкой влажности пара

Основные свойства ПОА/ППОА

- **Теплопередача**

ПОА образуют пленку на внутренних поверхностях пароводяного контура, в том числе и на поверхностях нагрева. Благодаря своим поверхностноактивным свойствам, ПОА способствуют улучшению теплоотдачи.

Мониторинг – общие представления

- **Мониторинг и контроль дозирования ПОА**

В связи с адсорбцией ПОА на поверхностях металла/оксидов, нет прямой корреляции между ПОА, подаваемым в систему, и концентрациями в отбираемых пробах.

Остаточные концентрации ПОА должны контролироваться во всех точках аналитического контроля.

Контроль ВХР с помощью измерений рН, УЭП или ООУ (общего органического углерода) не достаточно точен для мониторинга дозирования ПОА. Тем не менее, УЭП или рН могут быть использованы для контроля дозирования ППОА, содержащих подщелачивающие амины.

Наличие пленки на поверхности металла может быть определено по отсутствию смачиваемости металлической поверхности. Однако, гидрофобность не всегда наблюдается (например на рыхлых поверхностях отложений оксидов железа), несмотря на наличие ПОА на поверхности.

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

Важно точно знать тип ПОА, который внедряется, и какие другие составляющие включены в ППОА (подщелачивающие амины, диспергаторы и пр.).

Не зная точного химического состава реагента и продуктов его разложения, невозможно установить связаны ли повреждения оборудования с внедряемым ППОА

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Оценка возможных преимуществ и побочных эффектов от внедрения ВХР с использованием ПОА/ППОА**

Совместимость с другими реагентами

ППОА может использоваться как единственный реагент для обработки воды, так и в сочетании с другими реагентами

Общего заключения по совместимости всех ПОА/ППОА с другими реагентами в этом TGD не дано

Поставщик ППОА должен предоставить эту информацию

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Оценка возможных преимуществ и побочных эффектов от внедрения ВХР с использованием ПОА/ППОА**

Влияние на ионообменные смолы

В связи с различиями в составе ППОА, общее заключение по влиянию ППОА на работу конденсатоочистки не может быть предоставлено. В тех случаях, когда ППОА планируется применять для непрерывной обработки пароводяного контура, необходимо запросить у поставщика реагентов соответствующую техническую информацию. Необходимо отслеживать ключевые показатели работы конденсатоочистки и сравнить их значения до и после смены ВХР

В случаях, когда ТЭС, оборудованная конденсатоочисткой, планирует применять ПОА/ППОА только с целью консервации, установка конденсатоочистки должна быть байпассирована во время дозирования ПОА/ППОА.

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Оценка возможных преимуществ и побочных эффектов от внедрения ВХР с использованием ПОА/ППОА**

Влияние на мембраны установок обратного осмоса (УОО)

УОО может быть использована при подготовке добавочной воды. В тех случаях, когда конденсат возвращается на водоподготовительную установку (ВПУ), возможен контакт ПОА с обратноосмотическими мембранами. Адсорбция молекул ПОА на мембране может приводить к загрязнениям мембран. Поставщик ППОА должен предоставить информацию о влиянии ПОА/ППОА на мембраны.

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Оценка возможных преимуществ и побочных эффектов от внедрения ВХР с использованием ПОА/ППОА**

Вопросы безопасности и защиты окружающей среды

ПОА и ППОА являются химическими веществами и требуют специального обращения, согласно паспорту безопасности (ПБ), который должен предоставляться поставщиком реагентов. ПБ должен полностью соответствовать действующему законодательству

ПОА являются органическими соединениями, и, следовательно, имеют влияние на содержание общего органического углерода (ООУ) и общего азота в продувочных водах. ППОА могут также содержать другие вещества на основе углерода и азота, которые могут еще более увеличивать концентрации ООУ и азота в продувочной воде.

Нормы сбросов должны учитывать возможное увеличение концентраций ООУ и азота в связи с наличием этих соединений в ППОА

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- Оценка возможных преимуществ и побочных эффектов от внедрения ВХР с использованием ПОА/ППОА

Влияние на работу датчиков аналитического контроля

ПОА могут образовывать пленку на поверхности датчиков, используемых в приборах автоматического химического контроля.

В лабораторных условиях, было изучено влияние 3 ППОА на следующие датчики:

Датчики:	Результат:
УЭП	2 из 3 датчиков покрыты пленкой (?)
pH (ионоселективный эл.)	нет влияния
ОВП	снижение чувствительности
Натрий (ионоселективный эл.)	нет влияния
Кислород (датчик типа Clark)	нет влияния

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Что необходимо сделать до внедрения ВХР с использованием ПОА/ППОА**

Необходимо оценить состояние внутренних поверхностей экранных труб и испарителей КУ на предмет внутренних отложений.

При необходимости, провести химическую очистку. IAPWS TGD7-16 доступно описывает эту процедуру для испарителей высокого давления КУ.

Установить исходное состояние качества теплоносителя, в особенности, концентрацию общего железа (и общей меди и/или алюминия, если присутствуют в цикле) в условиях работы до внедрения ПОА/ППОА.

Отбор проб и анализ продуктов коррозии могут осуществляться с использованием TGD6-13, согласно которому, отбор проб должен производиться только при стабильной высокой нагрузке, которая поддерживается на одном уровне как минимум 3-4 часа и в разное время суток в течение нескольких дней..

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Определение рабочих дозировок и дозировок на начальном этапе при использовании ПОА/ППОА**

ПОА/ППОА должны дозироваться пропорционально расходу питательной воды (или добавочной)

В связи с адсорбцией ПОА на теплопередающих поверхностях, некоторое время ПОА могут не определяться в конденсате.

При использовании ПОА рыхлые отложения могут частично удаляться с теплопередающих поверхностей, поэтому рекомендуется начать внедрение ПОА/ППОА с пониженных дозировок с последующим увеличением концентрации до достижения заданного значения.

Важно осуществлять мониторинг концентраций общего железа (и меди). В случаях высоких значений, может понадобиться снизить или прекратить подачу реагента. С целью поддержания концентраций в пределах, рекомендованных TGD6-13, при необходимости можно увеличивать продувку котла/испарителя

Снижение концентраций общего железа и меди ниже исходных значений достигается примерно через 3 месяца.

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Определение рабочих дозировок и дозировок на начальном этапе при использовании ПОА/ППОА**

Дополнительно должен осуществляться мониторинг величины рН. Для коррекции рН в пределах, определенных TGD3-10, может быть использован аммиак и/или подщелачивающие амины.

В котлах/испарителях высокого давления, твердая щелочь может быть необходима для поддержания рН котловой воды

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- **Как и куда осуществлять дозирование ПОА/ППОА?**

Рекомендуется дозировать неразбавленный ППОА. Если требуется его разбавление, поставщик реагента должен дать рекомендации по возможности такого разбавления.

В большинстве случаев, одной точки дозирования достаточно для подачи ПОА/ППОА в контур, возможной точкой дозирования является линия нагнетания конденсатного насоса или на выходе с установки конденсатоочистки, если она присутствует.

Реагент может подаваться на всас питательного насоса котла/КУ, или в барабан котла.

Материалы для подачи реагента должны быть совместимы с ПОА/ППОА. Следующие материалы часто применяются: мембраны из тефлона, уплотнительные прокладки из EPDM, трубки из полиэтилена или нержавеющей стали.

Несовместимость была отмечена для витона и некоторых эластомеров.

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- Как анализировать содержание ПОА в контуре?

Посуда и хранение

ПОА являются поверхностноактивными веществами, следовательно все пробоотборные линии будут также ими покрываться. Предпочтительно обеспечить постоянный проток через пробоотборную точку.

Если концентрация ПОА измеряется ручным отбором пробы, использование PTFE в качестве пробоотборной посуды с добавлением уксусной кислоты позволит избежать снижения концентрации ПОА во времени. Надо избегать разбавления и продолжительного времени хранения.

Если время хранения достаточно коротко (несколько часов) обычная лабораторная посуда из пластика или стекла может быть использована.

Рекомендации по применению при непрерывной подаче ПОА или ППОА

- Как анализировать содержание ПОА в контуре?

Аналитические методики

Различные методы анализов разработаны для определения концентраций ПОА. Наиболее распространенными являются следующие спектрофотометрические методы:

Экстракция с использованием метилоранжа

Реакция с ксантоновым красителем

Оба метода применимы ко всем трем молекулам ПОА, указанным ранее.

Кастомизация

(адаптирование к специфическим потребностям)

1. Внедрение на ПГУ с КУ различных давлений
2. Системы с медьсодержащими сплавами
3. Системы, содержащие алюминий
4. Системы с конденсаторами с воздушным охлаждением
5. Установки с охлаждением морской водой
6. Остановы и консервация
7. Системы, включающие установку конденсатоочистки
8. Общие комментарии по промышленным ТЭЦ

Заключение (1/2)

1. Утвержден первый в мире международный нормативный документ по ВХР на основе ПОА
2. Обозначены 3 ПОА, которые применяются сегодня в мире и общие требования к внедрению ВХР на их основе.
3. Указаны как достоинства и недостатки, так и риски, связанные с применением ПОА/ППОА
4. В связи с тем, что точный состав комплексных реагентов на основе ПОА (ППОА) засекречен, обозначить четкие нормы ВХР для всех реагентов не представляется возможным

Заключение (2/2)

5. Дополнительная техническая информация должна быть предоставлена компаниями – поставщиками реагентов:
- Соответствие предлагаемого ПООА заявленным в TGD IAPWS
 - Какие другие составляющие включены в комплексный реагент
 - Список продуктов разложения данного ПООА, и влияние этих продуктов на УЭП-Н и рН первичного конденсата, в особенности при низкой влажности пара
 - Не зная точного химического состава реагента и продуктов его разложения, невозможно установить связаны ли повреждения оборудования с внедряемым ПООА
 - Влияние реагента на ионообменные смолы
 - результаты других исследований

Анонс – конференция по ПОА/ППОА



INVITATION

International Conference on
Film Forming Amines and Products



April 4 – 6, 2017
KKL Luzern
Lucerne, Switzerland

Organized by:

IAPWS

www.iapws.org



www.scpws.ch

- **Международная конференция по ПОА и ППОА**
- 4 – 6 Апреля 2017 г.
г. Люцерн, Швейцария
- Организаторы:
 - IAPWS
 - SCPWS



© BeatBrecht/LuzernTourismus



© SGW/ChristianPerret

