

ВОДОПОДГОТОВКА  
И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ФОСФАТНЫХ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ  
БАРАБАННЫХ КОТЛОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2024 г. Т. И. Петрова<sup>a</sup>, О. В. Егошина<sup>a</sup>, \*

<sup>a</sup>Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”,  
Красноказарменная ул., д. 14, Москва, 111250 Россия

\*e-mail: yegoshinaov@trei.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 20.06.2024 г.

Принята к публикации 04.07.2024 г.

Представлен анализ фосфатного водно-химического режима для барабанного котла высокого давления. В настоящее время в России на электростанциях с барабанными котлами преимущественно используют водно-химические режимы чисто фосфатной щелочности и фосфатно-щелочности. Одной из основных количественных характеристик, определяющих ведение фосфатных водно-химических режимов, является соотношение концентрации натрия и концентрации фосфатов. Приведены расчетные зависимости между pH, концентрацией фосфатов и соотношением концентраций натрия и фосфатов. Показана взаимосвязь между таким соотношением и областями возникновения кислотно-фосфатной коррозии, водородного окрупчивания металла и щелочного растрескивания. Отмечено, что при концентрациях фосфатов менее 2.5 мг/дм<sup>3</sup> необходимо контролировать концентрации хлоридов и сульфатов в котловой воде во избежание водородного окрупчивания металла. Представлены зависимости между pH и соотношением концентраций натрия и фосфатов при различных температурах. Приведены результаты промышленных испытаний водно-химического режима чисто фосфатной щелочности в период нормальной эксплуатации котла и в период пуска. Анализ водно-химического режима барабанного котла высокого давления показал, что в чистом отсеке концентрация фосфатов практически не влияет на значение pH, однако в солевом отсеке концентрация фосфатов оказывает существенное влияние на pH. Следовательно, при ведении водно-химического режима чистого отсека необходимо, в первую очередь, обращать внимание на нормативное значение pH. Отмечено, что при пусках энергоблоков с котлами высокого давления зачастую происходит процесс хайд-аута фосфатов, поэтому для поддержания pH и концентрации фосфатов используются растворы моно- и динатрийфосфата. Анализ качества котловой воды при пуске показал снижение концентрации фосфатов в котловой воде и увеличение соотношения концентраций натрия и фосфатов, следовательно, протекал процесс хайд-аута. Таким образом, на основе анализа отношения концентрации натрия к концентрации фосфатов продемонстрированы возможности выявления нарушений при ведении фосфатного режима.

**Ключевые слова:** тепловая электростанция, барабанный котел высокого давления, водно-химический режим, котловая вода, концентрация фосфатов, соотношение концентраций натрия и фосфатов, кислотно-фосфатная коррозия, хайд-аут фосфатов

**DOI:** 10.56304/S0040363624700395

Использование фосфатов для обработки котловой воды осуществляется более 70 лет, и в настоящее время около 65% барабанных котлов работают с дозированием их растворов в барабан котла [1–4]. Несмотря на широкое распространение этого метода, имеются проблемы, связанные с кислотно-фосфатной коррозией и хайд-аутом фосфатов. Важное значение имеет выбор концентрации фосфатов, особенно при повышенном содержании магния и кальция в воде. Основными ионами, образующими труднорастворимые соединения с ионами кальция, являются  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

$\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ . При фосфатировании котловой воды вместо труднорастворимых отложений  $\text{CaSO}_4$  на поверхности металла образуется неприлипающий шлам гидроксилапатита, который выводится с продувкой. Наряду с ионами кальция в воде находятся ионы магния, которые образуют шлам с анионами кремниевой кислоты, и передозировка фосфатов приводит к образованию фосфата магния  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , который является прилипающей накипью. Поэтому важно выявить область концентрации фосфатов в зависимости от концентрации силикат-ионов, при которой происхо-

дит выпадение кальциевого и магниевого шламов [2]. Согласно [2, 3] определение области концентрации фосфатов в зависимости от содержания кремниевой кислоты в котловой воде возможно при ее концентрациях не менее 1.0 мг/дм<sup>3</sup> при давлении 11 МПа и не менее 1.5 мг/дм<sup>3</sup> при давлении 18 МПа. При концентрациях менее 1.0 мг/дм<sup>3</sup> данные по взаимосвязи между кремниевой кислотой и фосфатами отсутствуют.

На зарубежных электростанциях используются следующие фосфатные водно-химические режимы:

фосфатный (в России режим чисто фосфатной щелочности) – в котловую воду дозируется только тринатрийфосфат ( $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} = 3.0$ , здесь  $C_{\text{Na}^+}$ ,  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  – концентрация ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , моль/дм<sup>3</sup>);

равновесный (в России фосфатно-щелочной режим) – в котловую воду дозируются тринатрийфосфат ( $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} = 3.0$ ) и гидроксид натрия, концентрация которого  $C_{\text{NaOH}}$  не должна превышать 1.0 мг/дм<sup>3</sup>;

конгруэнтный – в котловую воду дозируется смесь три- и динатрийфосфата ( $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} < 2.6$ ).

#### ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ФОСФАТНЫХ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ КОТЛОВ

В настоящее время на тепловых электростанциях России и за рубежом преимущественно ис-

пользуется режим чисто фосфатной щелочности с уменьшенным содержанием фосфатов в котловой воде, описанный в [4, 5]. Этот режим применяется при подпитке котлов обессоленной водой удельной электрической проводимостью менее 0.2 мкСм/см и pH = 7.

В [6–8] показано, что соотношение  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  характеризует фосфатный водно-химический режим в барабане котла. Исходя из этого цель данной работы состоит в том, чтобы оценить текущее состояние фосфатного водно-химического режима на основе взаимосвязи между концентрацией фосфатов и pH с учетом соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  и протекание коррозионных процессов в барабане котла. Соотношение  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} = 3.0$  является оптимальным при дозировании в котловую воду только тринатрийфосфата; при дозировании только  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} = 2.0$ .

На рис. 1 приведены зависимости, показывающие взаимосвязь между концентрациями фосфат-ионов и гидроксида натрия, соотношением  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ , pH<sub>300</sub> и pH<sub>25</sub> (здесь pH<sub>300</sub> – значение pH при температуре 300°C; pH<sub>25</sub> – значение pH, пересчитанное после измерения на значение при температуре 25°C) [6]. На рисунке показана диаграмма, на которой линии 1–5 – границы допустимых пределов pH по отношению к фосфатам при различных соотношениях  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  и возможные области коррозии: щелочного растрескивания

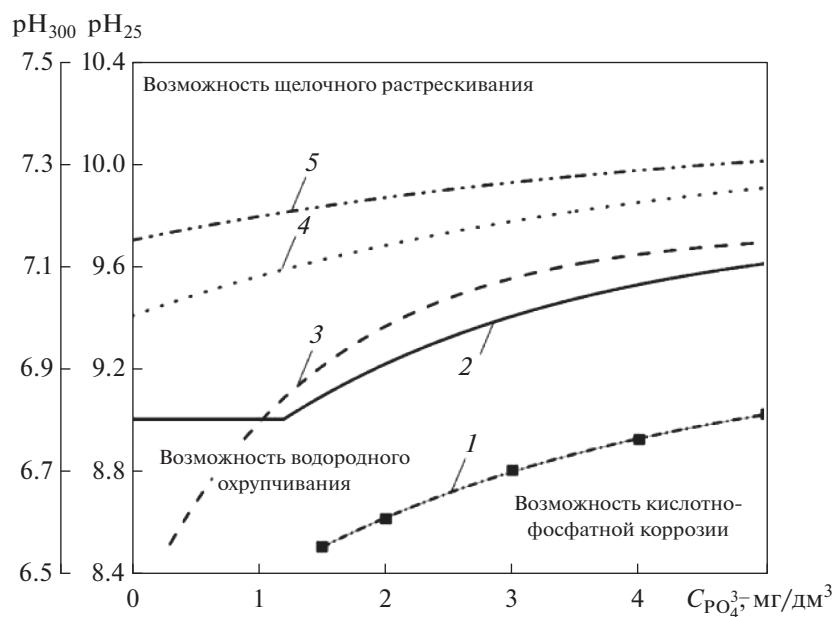


Рис. 1. Зависимость pH<sub>300</sub>, pH<sub>25</sub> котловой воды от концентрации фосфат-ионов.

$C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ :  
1 – 2.2; 2 – 2.8; 3 – 3.0;  $C_{\text{NaOH}}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 4 – 1.0; 5 – 2.0

кивания, водородного охрупчивания, кислотно-фосфатной коррозии. Подобная зависимость pH от концентрации фосфатов приведена в [9]. Однако в [9] не указаны области коррозии, что вызывает трудности у оперативного персонала в понимании последствий отклонений значений pH и концентрации фосфатов от нормативных значений.

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что наилучшими для минимизации коррозии и образования отложений на поверхностях нагрева являются режим чисто фосфатной щелочности, ограниченный линиями 2 и 3, и фосфатно-щелочной режим, ограниченный линиями 3 и 4. При режиме чисто фосфатной щелочности соотношение  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  соответствует диапазону 2.8–3.0, при фосфатно-щелочном режиме  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} > 3$ . Значение pH котловой воды при концентрациях фосфатов до 1.5 мг/дм<sup>3</sup> должно быть не менее 9.0. При  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} < 2.2$  (область ниже линии 1 на рис. 1) и концентрациях фосфатов  $C_{\text{PO}_4^{3-}} > 1.5$  мг/дм<sup>3</sup> увеличивается вероятность протекания кислотно-фосфатной коррозии и хайд-аута, а при  $C_{\text{PO}_4^{3-}} < 1.5$  мг/дм<sup>3</sup> – водородного охрупчивания металла. Концентрация гидроксида натрия при фосфатно-щелочном водно-химическом режиме не должна превышать 1.0 мг/дм<sup>3</sup>, что связано с возможностью развития щелочного растрескивания металла [7, 10]. Верхний предел концентрации гидроксида натрия ограничен значением 2.0 мг/дм<sup>3</sup> (область выше линии 5 на рис. 1), что определяется, главным образом, концентрацией сульфатов и хлоридов в воде [1, 11].

### ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КОТЛОВОЙ ВОДЕ НА СООТНОШЕНИЕ $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$

Согласно [1, 12–16] при  $C_{\text{PO}_4^{3-}} < 2.5$  мг/дм<sup>3</sup> необходимо особое внимание уделять контролю за концентрацией хлоридов и сульфатов, так как их присутствие в воде приводит к увеличению вероятности протекания коррозионных процессов, в частности водородного охрупчивания металла. На рис. 2 показаны зависимости концентрации хлоридов в котловой воде  $C_{\text{Cl}^-}$  при фосфатно-щелочном водном режиме от давления в барабане котла  $p_6$ . На рисунке приведены концентрации хлоридов, которые не рекомендуется превышать при режиме с концентрацией фосфатов менее 2.5 и более 2.5 мг/дм<sup>3</sup> (за рубежом подобные режимы называются соответственно EPT и PT [1, 2]).

Согласно данным рис. 2, при давлении 14.5 МПа и концентрации фосфатов в котловой воде менее 2.5 мг/дм<sup>3</sup> содержание хлоридов не должно превышать 0.05 мг/дм<sup>3</sup> [1, 13]. Следовательно, фосфатный режим с низкой концентрацией фосфатов необ-

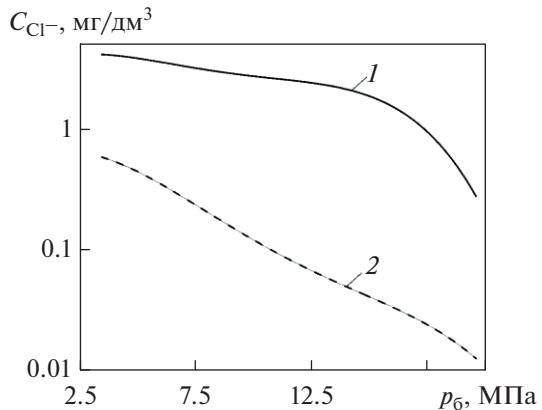


Рис. 2. Зависимость концентрации хлоридов в котловой воде от давления в барабане котла при  $C_{\text{PO}_4^{3-}} > 2.5$  мг/дм<sup>3</sup> (1),  $C_{\text{PO}_4^{3-}} < 2.5$  мг/дм<sup>3</sup> (2)

ходимо применять только при использовании питательной воды с низким содержанием примесей. В настоящее время содержание сульфатов и хлоридов в питательной воде котлов высокого давления не превышает 5–10 мкг/дм<sup>3</sup> при использовании обессоленной воды высокого качества как добавочной воды. При концентрациях фосфатов более 2.5 мг/дм<sup>3</sup> и давлении 14.5 МПа концентрация хлоридов не должна превышать 2.0 мг/дм<sup>3</sup>.

Присутствие сульфатов и аммиака в котловой воде влияет на соотношение  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ . Концентрация этих ионов в котловой воде зависит от качества питательной воды и степени концентрирования примесей в ней. Однако при подпитке котлов обессоленной водой концентрация хлоридов и сульфатов в котловой воде на порядок меньше, чем концентрация фосфат-ионов, что не оказывает влияния на соотношение  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ . При этом не стоит пренебречь присутствием аммиака в котловой воде. Поэтому при дозировании аммиака в питательную воду [7] расчет соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  рекомендуется проводить по формуле

$$C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{94971}{C_{\text{PO}_4^{3-}}} K,$$

где  $K = \left[ 10^{(\text{pH}-14)} + \frac{C_{\text{PO}_4^{3-}}}{47485.5} - \frac{1.045 \times 10^{-9} C_{\text{NH}_3}}{10^{(\text{pH}-14)} + 1.78 \times 10^{-5}} \right]$ ;

$C_{\text{NH}_3}$  – концентрация аммиака в котловой воде.

Данные по взаимосвязи между соотношением  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  и областями возникновения кислотно-фосфатной коррозии, водородного охрупчивания металла и щелочного растрескивания подтверждаются результатами расчетов pH в воде

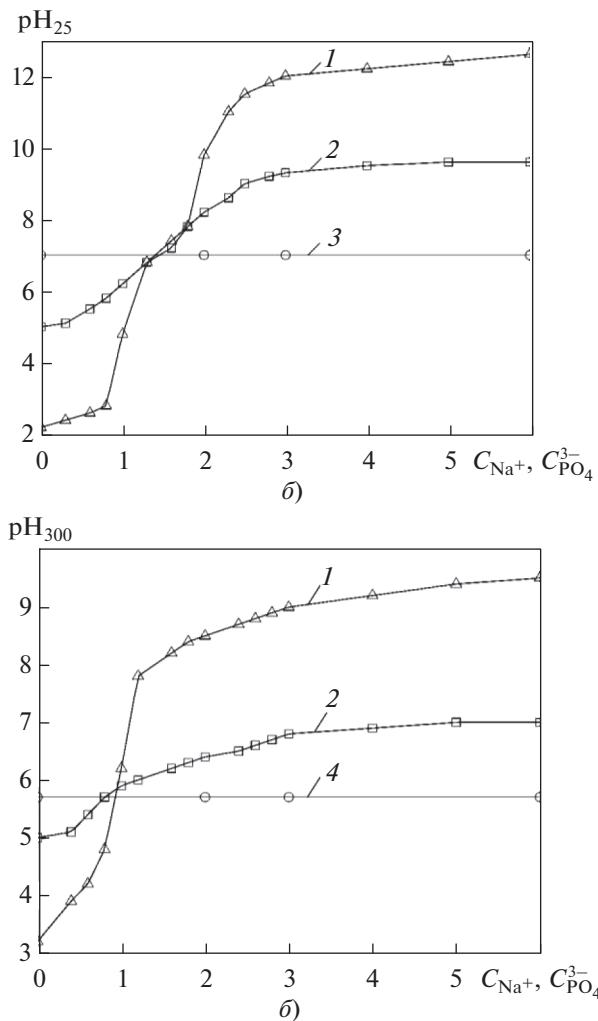


Рис. 3. Зависимость pH котловой воды при температуре 25°C (а) и 300°C (б) от соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ .  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1 – 1000; 2 – 1; 3 – pH<sub>25</sub> = 7.0; 4 – pH<sub>300</sub> = 5.7

при температуре 25 и 300°C (рис. 3) [13]. Эти зависимости показывают повышение pH котловой воды с увеличением соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  при указанных температурах и резкое уменьшение pH при снижении соотношения. При температуре 25°C и  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} < 1.5$  и при температуре 300°C и  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} < 1.0$  значение pH воды находится в кислой области. Однако характер изменения зависимости pH от  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  одинаков при различных температурах.

Используя данные рис. 1, 3, можно оценить вероятность протекания того или иного процесса

непосредственно при эксплуатации котлов, работающих с обработкой котловой воды фосфатами, и принять соответствующие меры для устранения нарушений водно-химического режима.

### ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА КОТЛА В НОМИНАЛЬНОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ ЭНЕРГОБЛОКА

Для оценки протекания коррозионных процессов в экранах трубах проведен анализ эксплуатационных данных, полученных при исследовании водно-химического режима барабанного котла высокого давления при номинальной паропроизводительности с использованием зависимостей, представленных на рис. 1. В барабане котла применялся режим чисто фосфатной щелочности с дозированием  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Восполнение потерь воды в котле производилось обессоленной водой, получаемой на двухступенчатой ионообменной водоподготовительной установке. Обработка питательной воды осуществлялась водным раствором аммиака, поэтому в барабане котла присутствовал аммиак. В табл. 1 приведены данные по качеству воды и пара в барабанном котле давлением 13.8 МПа.

Как следует из табл. 1, жесткость питательной воды находится в диапазоне 0.2–0.4 мкг-экв/дм<sup>3</sup> и соответствует [17], поэтому основной задачей дозирования фосфатов в этом случае является поддержание pH чистого отсека в соответствии с нормируемым значением. Усредненные значения концентрации кремниевой кислоты в котловой воде солевых отсеков двух котлов не превышают 233 мкг/дм<sup>3</sup>, т.е. ионы кремниевой кислоты не конкурируют с фосфатами, что подтверждается данными [4, 5, 8]. Концентрация аммиака в котловой воде чистого отсека довольно низкая. Усредненные концентрации растворенного водорода в насыщенном паре котла А составляют 2.6–7.4 мкг/дм<sup>3</sup>, котла Б – 2.1–15.2 мкг/дм<sup>3</sup>. Эти значения хорошо согласуются с данными [4–6]. Исходя из диапазона изменения концентрации растворенного водорода, следует предположить, что защитная пленка магнетита на поверхности металла экраных труб при концентрациях фосфатов в котловой воде чистого отсека не более 1.0 мг/дм<sup>3</sup> является устойчивой.

На рис. 4 приведены эксплуатационные данные, полученные при работе котла в течение одного года при давлении перегретого пара 13.8 МПа в номинальном режиме работы энергоблока. В качестве корректирующего реагента котловой воды использовали тринатрийфосфат. Из представленных на рис. 4 данных следует, что в чистом отсеке при изменении концентрации фосфатов

**Таблица 1.** Усредненные показатели качества питательной (П.В) и котловой (К.В) воды и насыщенного пара (Н.П) для котла давлением 13.8 МПа в номинальном режиме работы энергоблока

Показатель	Месяц											
	январь	февраль	март	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	
<b>ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА</b>												
$\dot{X}_{\text{о.п.в.}}$ , МКГ-ЭКВ/ДМ <sup>3</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2
$C_{\text{Na}^+_{\text{к.в.}}}$ , МКГ/КГ	541/2973	357/3652	472/3155	488/2998	435/2996	468/3111	748/4817	392/2977	489/3195	407/3006	348/2968	
$C_{\text{PO}_4^{3-}_{\text{к.в.}}}$ , МГ/ДМ <sup>3</sup>	0.52/1.93	0.53/1.70	0.52/1.68	0.56/2.09	0.62/2.77	0.76/3.93	0.94/4.38	0.78/4.47	0.71/3.90	0.55/1.71	0.55/1.90	
pH <sub>к.в.</sub>	9.15/10.0	9.23/10.4	9.26/10.4	9.13/9.75	9.27/9.98	9.26/9.86	9.11/9.80	9.15/9.88	9.18/9.92	9.13/9.92	9.17/9.99	
$C_{\text{SiO}_3^{3-}_{\text{к.в.}}}$ , МКГ/ДМ <sup>3</sup>	76.0/206.0	62.3/231.0	69.9/191.0	106.0/216.0	68.5/154.0	76.3/188.0	54.0/158.0	59.0/146.0	71.8/197.8	75.4/133.2	57.8/141.0	
$C_{\text{NH}_3\text{к.в.}}$ , МКГ/ДМ <sup>3</sup>	21	23	21	23	20	23	19	17	21	24	18	
$C_{\text{H}_2\text{н.п.}}$ , МКГ/ДМ <sup>3</sup>	4.6	2.6	2.8	3.7	4.2	5.2	7.4	6.5	6.8	4.4	3.7	
<b>ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ</b>												
$\dot{X}_{\text{о.п.в.}}$ , МКГ-ЭКВ/ДМ <sup>3</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2
$C_{\text{Na}^+_{\text{к.в.}}}$ , МКГ/КГ	419/1912	391/2779	347/1489	339/1862	409/2260	450/2773	753/4329	331/2012	501/3100	545/4017	447/3618	
$C_{\text{PO}_4^{3-}_{\text{к.в.}}}$ , МГ/ДМ <sup>3</sup>	0.52/1.91	0.55/1.86	0.54/1.63	0.55/1.88	0.58/2.40	6.18/3.71	1.30/3.75	0.64/3.32	0.65/3.36	0.55/2.12	0.55/2.23	
pH <sub>к.в.</sub>	9.05/9.93	9.34/10.10	9.16/9.95	9.25/9.94	9.31/9.97	9.24/9.91	9.11/9.79	9.16/10.16	9.20/10.18	9.17/9.96	9.18/9.89	
$C_{\text{SiO}_3^{3-}_{\text{к.в.}}}$ , МКГ/ДМ <sup>3</sup>	79.8/218.0	104.6/194.0	65.4/191.0	60.5/139.5	58.0/168.0	75.7/187.0	41.5/138.0	74.0/177.0	75.0/215.0	92.3/230.7	60.5/143.0	
$C_{\text{NH}_3\text{к.в.}}$ , МКГ/ДМ <sup>3</sup>	23.6	38.7	20.0	13.0	25.0	40.9	24.0	17.0	19.0	25.0	23.0	
$C_{\text{H}_2\text{н.п.}}$ , МКГ/ДМ <sup>3</sup>	3.5	2.7	2.1	5.0	4.1	15.2	9.6	3.2	4.5	3.5	5.3	

Примечание. В числителе дроби — данные для чистого отсека, в знаменателе — для солевого отсека;  $\dot{X}_{\text{о.п.в.}}$  — общая жесткость питательной воды;  $C_{\text{SiO}_3^{3-}_{\text{к.в.}}}$  — концентрация кремниевой кислоты в котловой воде;  $C_{\text{H}_2\text{н.п.}}$  — концентрация водорода в насыщенном паре.

\* В чистом отсеке барабана котла.

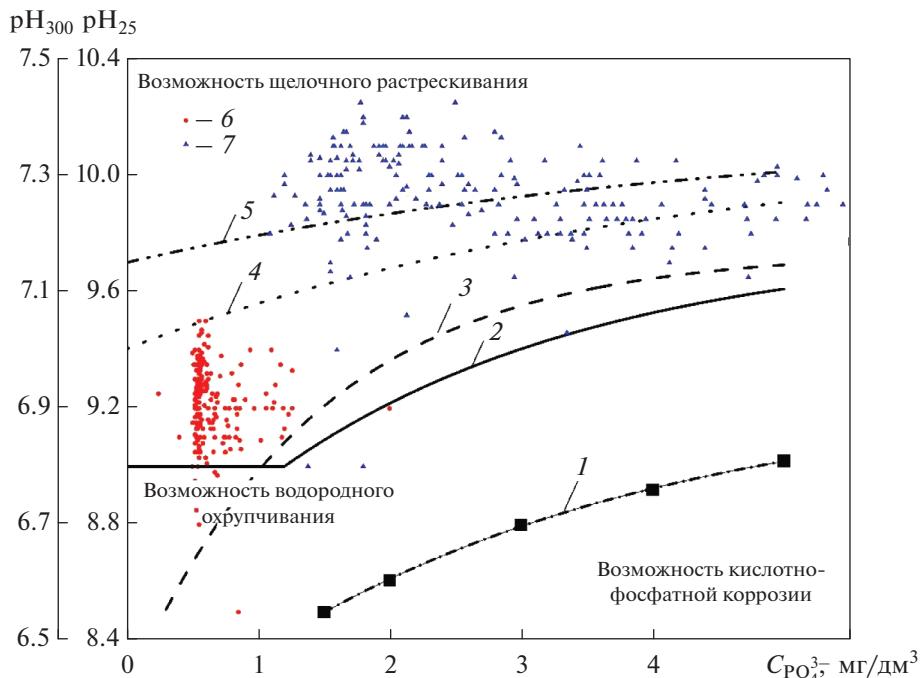


Рис. 4. Зависимость  $\text{pH}_{300}$ ,  $\text{pH}_{25}$  котловой воды от концентрации фосфат-ионов.  
1–5 – см. рис. 1; 6 – чистый отсек; 7 – солевом отсек

от 0.5 до 1.25  $\text{мг}/\text{дм}^3$  значение соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  находится главным образом в области, соответствующей фосфатно-щелочному режиму. В этом диапазоне концентраций фосфатов значение  $\text{pH}$  изменялось от 9.0 до 9.5. Однако в отдельных случаях при концентрации фосфатов примерно 0.5  $\text{мг}/\text{дм}^3$  значение соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  снижается до 2.2. При этом  $\text{pH}$  котловой воды уменьшается до 8.8, т.е. возникают условия для развития водородного охрупчивания металла. Полученные данные подтверждаются расчетной зависимостью, представленной на рис. 3, а.

В солевом отсеке отмечается изменение концентраций фосфатов от 1.1 до 5.2  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , значение соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  находятся в области выше линии 4, соответствующей концентрации  $\text{NaOH}$  больше 1.0  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Концентрация  $\text{NaOH}$  в котловой воде чистого отсека в среднем равна 0.58  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , а в котловой воде солевого отсека – 2.47  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , т.е. в солевом отсеке возникает вероятность протекания щелочного растрескивания металла. Значение  $\text{pH}$  котловой воды превышает значения, соответствующие режиму чисто фосфатной щелочности при усредненных концентрациях фосфатов в чистом и солевом отсеках (линия 2). Следовательно, в котловой воде чистого и солевого отсеков содержатся щелочные соединения, приводящие к повышению  $\text{pH}$ .

#### ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА КОТЛА В ПУСКОВОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ ЭНЕРГОБЛОКА

Одной из проблем при дозировании фосфатов в режимах пусков и остановов является хайд-аут фосфатов [13, 15, 18]. Этот процесс протекает при изменении нагрузки и характеризуется образованием отложений натриевых соединений, содержащих фосфат-ионы, на поверхности металла и увеличением  $\text{pH}$  котловой воды [10, 15]. Зависимости изменения концентрации фосфат-ионов,  $\text{pH}$  и соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  от нагрузки котла представлены в [10]. При увеличении нагрузки наблюдается уменьшение концентрации фосфатов, что соответствует образованию отложений фосфатсодержащих соединений, а также повышению  $\text{pH}$  и значения соотношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ .

В [13] отмечено, что хайд-аут фосфатов при  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} < 2.85$  приводит к увеличению растворимости защитного слоя на поверхности металла и, как следствие, повышению скорости коррозии металла. Известно, что растворимость натриевых солей, содержащих фосфаты, уменьшается до значений менее 1000  $\text{мг}/\text{дм}^3$  с повышением температуры [10, 15]. Однако и при более низких концентрациях фосфатов в котловой воде иногда наблюдается образование отложений, что характеризует локальное упаривание. Кроме того, со-

став отложений натриевых солей фосфорной кислоты характеризуется неконгруэнтностью по отношению к исходному раствору, т.е. состав отложений не соответствует составу соединения, содержащегося в котловой воде. Например, при дозировании в котловую воду раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , в которой  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} = 3.0$ , отложения на поверхности труб состоят из соединений, в которых  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} = 2.85$  с эквивалентным формированием  $\text{NaOH}$  [13]. Если в воде содержатся соли, в которых  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}} < 2.85$ , происходит их взаимодействие с магнетитом на поверхности металла и они выделяются в виде соединений, содержащих ионы натрия, фосфатов и железа [10].

Это происходит по той причине, что растворимость этих образующихся соединений меньше растворимости исходного реагента. При возникновении хайд-аута фосфатов в процессе повышения нагрузки для его компенсации часто используются растворыmono- и (или) динатрийфосфата, что приводит к снижению  $\text{pH}$  и увеличению концентрации фосфатов. Однако при использовании кислотно-фосфатных растворов происходит их концентрирование в отложениях, особенно в местах образования "паровой подушки", что увеличивает вероятность протекания кислотно-фосфатной коррозии. Таким образом, процессы хайд-аута и кислотно-фосфатной коррозии тесно связаны между собой. Возврат хайд-аута – это обратный процесс, который связан с гидролизом образовавшихся соединений.

Этот процесс протекает при останове оборудования. При этом образуется твердая фаза, которая по данным [13] состоит главным образом из частиц магнетита. В [13] отмечается, что эти процессы полностью не изучены. Хайд-аут и обратный процесс протекают в барабанных котлах, работающих при давлениях более 10.0 МПа.

В табл. 2 приведены данные по изменению концентраций фосфатов и натрия и  $\text{pH}$  в процессе пуска оборудования энергоблока давлением 13.8 МПа. Из представленных в таблице данных

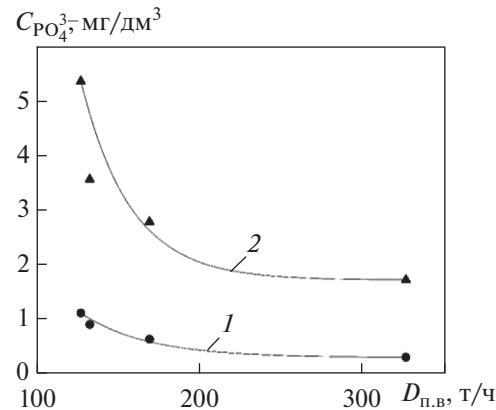


Рис. 5. Зависимость концентрации фосфатов в чистом (1) и солевом (2) отсеках барабана котла от расхода питательной воды при пуске энергоблока из холодного состояния

следует, что  $\text{pH}$  в чистом отсеке не изменился и находился на нижнем уровне значений в пределах погрешности измерения, соответствующей  $\pm 0.05 \text{ pH}$ . В солевом отсеке  $\text{pH}$  с увеличением расхода питательной воды (нагрузки) немного возрастает – с 9.6 до 9.7. Концентрация натрия изменяется неоднозначно, что связано с различным значением продувки во время пуска. Важно отметить повышенные содержания растворенного водорода в насыщенном паре, которые изменились в пределах до 30 мкг/дм<sup>3</sup>. Эксплуатационные данные по концентрации растворенного водорода согласуются с данными [4, 5, 16], которые свидетельствуют о том, что коррозионное воздействие на металл пропорционально содержанию фосфатов в котловой воде, а оценочной характеристикой скорости коррозии металла является концентрация растворенного в паре водорода.

На основании данных, приведенных на рис. 5, установлено, что при увеличении нагрузки котла концентрация фосфатов снижалась в солевом отсеке с 5.35 до 1.71 мг/дм<sup>3</sup>, в чистом отсеке – с 0.62 до 0.29 мг/дм<sup>3</sup>. При этом значение соотношения

Таблица 2. Показатели качества питательной и котловой воды и насыщенного пара котла А в период пуска энергоблока из холодного состояния

$Q_{\text{п.в.}}, \text{т/ч}$	$\text{pH}_{\text{п.в.}}$	Котловая вода				$C_{\text{H}_2\text{N.п.}}, \text{мкг/дм}^3$
		$\text{pH}_{\text{к.в.}}$	$C_{\text{Na}^+ \text{к.в.}}, \text{мкг/дм}^3$	$C_{\text{PO}_4^{3-} \text{к.в.}}, \text{мг/дм}^3$	$C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$	
127	8.71	9.06/9.63	–	1.10/5.35	–/–	39
132	8.74	9.06/9.59	1780/5119	0.89/3.55	8.3/6.0	35
169	8.74	9.07/9.61	1120/6040	0.62/2.77	7.5/9.0	31
323	8.79	9.02/9.70	526/3640	–/–	–/–	33
326	8.90	9.03/9.74	1510/6779	0.29/1.71	21.5/16.0	31

Примечание. Числитель/знаменатель – см. табл. 1;  $Q_{\text{п.в.}}$  – расход питательной воды;  $\text{pH}_{\text{п.в.}}$  –  $\text{pH}$  питательной воды.

$C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  резко повышалось в солевом и чистом отсеках.

Снижение содержания фосфатов в режиме пуска свидетельствует о возможном протекании процессов хайд-аута и, следовательно, о возможности образования отложений натрий-железо-фосфат, содержащих соединения марциита ( $\text{NaFePO}_4$ ). Химический состав отложений, %, на образцах поверхностей нагрева котла (задний экран, огневая сторона) приведен далее:

ППП .....	Менее 0/Менее 0
$\text{Na}_2\text{O}$ .....	1.30/1.28
$\text{MgO}$ .....	1.54/0.85
$\text{SiO}_2$ .....	7.26/4.30
$\text{CaO}$ .....	8.18/7.20
$\text{MnO}$ .....	0.57/0.46
$\text{P}_2\text{O}_5$ .....	5.10/4.03
$\text{SO}_3$ .....	4.45/7.15
$\text{Cr}$ .....	0.11/0.14
$\text{Ni}$ .....	0.04/0.06
$\text{Cu}$ .....	0.33/0.29
$\text{Zn}$ .....	0.09/0.09
$\text{Fe}(\text{мет}) + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	71.03/74.06

Примечание. ППП – потери при прокаливании; в числителе – данные для чистого отсека, в знаменателе – для солевого отсека.

Отложения на участках труб заднего экрана котла представлены внутренним слоем, который имеет беловатый цвет с вкраплениями красного оттенка (гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), и верхним слоем черного цвета, контактирующим с рабочей средой, состоящим из магнетита.

В отложениях на поверхностях нагрева котла содержатся оксиды железа (71.03–74.06%), натрий, кальций и соединения кремниевой кислоты. Содержание соединений натрия, фосфатов в отложениях составляет 1.3–5.1%, железа – примерно 70%, что косвенно свидетельствует о наличии в отложениях марциита.

Анализ фосфатного водно-химического режима, проведенный с помощью диаграммы, включающей в себя зависимости между  $\text{pH}$ , концентрацией фосфатов и соотношением  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ , показал возможность определять нарушения при использовании этого режима.

## ВЫВОДЫ

1. Оптимальный водно-химический режим котла высокого давления соответствует значениям отношения  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  в диапазоне 2.8–3.0 в котловой воде.

2. Установлено, что при концентрациях фосфатов в котловой воде менее 1.5 мг/дм<sup>3</sup> в чистом отсеке соотношение концентраций натрия и фосфатов находилось в области значений, соответствующих фосфатно-щелочному водно-химическому режиму. При  $\text{pH}$  и соотношении  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ , не соответствующих этому режиму, возможно водородное охрупчивание металла, особенно при повышенных концентрациях хлоридов.

3. В котловой воде чистого отсека барабанного котла высокого давления концентрация фосфатов не оказывает значительного влияния на  $\text{pH}$ . Оперативному персоналу энергоблоков, эксплуатирующему такие котлы, рекомендовано поддерживать значение  $\text{pH}$  в котловой воде чистого отсека в автоматическом режиме. В солевом отсеке соотношение  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$  находилось в области, соответствующей концентрации  $\text{NaOH}$  в воде равной примерно 2 мг/дм<sup>3</sup>. Поэтому рекомендовано поддерживать  $\text{pH}$  воды в солевом отсеке не выше 10.5 для предотвращения щелочного растворения металла его экранных труб.

4. Снижение концентрации фосфатов в котловой воде барабанного котла высокого давления в период пуска свидетельствует о протекании процессов хайд-аута и, как следствие, о возможности образования отложений натрий-, железо- и фосфатсодержащих соединений. В период пусков отмечены повышенные содержания растворенного в насыщенном паре водорода – до 30 мкг/дм<sup>3</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dooley B., McNaughton W. Appropriate controls for phosphate boiler water treatment to avoid acid phosphate corrosion and hydrogen damage // Power Plant Chem. 2001. V. 3. P. 127–134.
2. Петрова Т.И., Воронов В.Н., Дяченко Ф.В. Физико-химические процессы в водном теплоносителе электростанций. М.: Изд-во МЭИ, 2021.
3. Манькина Н.Н. Физико-химические процессы в пароводяном цикле электростанций. М.: Энерготомиздат, 2008.
4. Манькина Н.Н. Исследование режима уменьшенного фосфатирования котловой воды // Водно-химический режим и водоподготовка на мощных КЭС и ТЭЦ: сб. М.; Л.: Энергия, 1965.
5. Василенко Г.В., Зарембо В.И. Химия воды и пара в энергетических установках тепловых электростанций. СПб., 2007.
6. Rziha M. Considerations for the control the dosing of trisodium phosphate ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) in boiler water // Power Plant Chem. 2022. V. 24. No. 2. P. 70–75.
7. Technical Guidance Document – 2015 Revision: Phosphate and  $\text{NaOH}$  treatments for the steam-water circuits of drum boilers of fossil and combined cycle/HRSG power plants. International Association for the Properties of Water and Steam, 2015.

8. Verib G.J. Sodium to phosphate ratio // Power Plant Chem. 2002. V. 4. No. 11. P. 687–690.
9. РД 153-34.1-37.531-00. Типовой эксплуатационный регламент водно-химического режима барабанных котлов высокого давления. М.: СПО ОРГРЭС, 2000.
10. Dooley R.B. Исследование защитной оксидной пленки для предотвращения повреждений поверхностей нагрева котла на тепловых электростанциях: дис. ... докт. техн. наук. М.: МЭИ, 1996.
11. Dooley R.B., Bursik A. Acid phosphate corrosion // Power Plant Chem. 2010. V. 12. P. 368–372.
12. Dooley R.B., Bursik A. Caustic gouging // Power Plant Chem. 2010. V. 12. P. 188–192.
13. Stodola J., Caravaggio M. Rationale for the sodium phosphate based boiler corrosion protection guidelines // Power Plant Chem. 2016. V. 18. No. 5. P. 242–250.
14. Стырикович М.А., Мартынова О.И., Миропольский З.Л. Процессы генерации пара на электростанциях. М.: Энергия, 1969.
15. The ASME handbook on water technology for thermal power systems. EPRI, 1989.
16. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия, 1966.
17. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. М.: Норматика, 2021.
18. Анализ моделей явления “прятания солей” в парогенерирующем оборудовании АЭС и ТЭС (обзор) / В.С. Полонский, И.И. Беляков, Д.А. Гор, М.А. Мироненко // Теплоэнергетика. 2023. № 7. С. 3–21.  
<https://doi.org/10.56304/S0040363623070068>

## Analyzing the State of Phosphate Water Chemistries in High-Pressure Drum Boilers

T. I. Petrova<sup>a</sup> and O. V. Egoshina<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Moscow Power Engineering Institute (MEPI), Moscow, 111250 Russia

\*e-mail: yegoshinaov@mpei.ru

**Abstract**—An analysis is performed of the phosphate water chemistry of a high-pressure drum boiler. In Russia, water chemistries with purely phosphate alkalinity and phosphate-and-alkali water chemistry are now mainly used at power plants equipped with drum boilers. One of the main quantitative parameters determining the maintenance of phosphate water chemistries is the ratio of sodium and phosphate concentrations. Calculated dependences of the ratios of pH, the concentration of phosphate, and the sodium-to-phosphate concentration are given. A relationship is found between such ratios and the domains where acid–phosphate corrosion, the hydrogen embrittlement of metal, and alkali cracking occur. It is shown that at concentrations of phosphate below 2.5 mg/dm<sup>3</sup>, the chloride and sulfate concentrations in boiler water must be monitored to avoid the hydrogen embrittlement of metal. Dependences are presented for the pH and sodium-to-phosphate concentrations at different temperatures. Results are presented from industrial tests of purely phosphate alkalinity water chemistry during the startup and normal operation of a boiler. Analysis of the chemistry of a high-pressure drum boiler water shows that the concentration of phosphate in the pure compartment of a drum has almost no effect on the pH, but the concentration of phosphate in the drum’s salt compartment affects it strongly. Attention should therefore mainly be given to the pH prescribed by the relevant standard when managing the water chemistry in the pure compartment. It is shown that phosphate hideout is often observed when starting power units equipped with high-pressure boilers, so mono- and disodium phosphate solutions are used to maintain the pH and concentrations of phosphate. An analysis of the quality of boiler water during a startup shows there was a drop in the concentration of phosphate in the boiler water and a rise in the sodium-to-phosphate concentrations, so a hideout occurred. The possibility of identifying deviations when monitoring phosphate water chemistry is thus demonstrated, based on an analysis of sodium-to-phosphate ratios of concentrations.

**Keywords:** thermal power plant, high-pressure drum boiler, water chemistry, boiler water, phosphate concentration, sodium-to-phosphate ratio of concentrations, acid-phosphate corrosion, phosphate hideout