РУКОВОДЯЩИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

ПРИМЕНЕНИЕ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВОК ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАЗУТА ЖИДКИМИ ПРИСАДКАМИ НА ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ И В ПРОМЫШЛЕННЫХ КОТЕЛЬНЫХ

РТМ 24.038.09—72

Издание официальное

МИНИСТЕРСТВО ТЯЖЕЛОГО, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО И ТРАНСПОРТНОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Москва

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАН Центральным научно-исследовательским и проектно-конструкторским котлотурбинным институтом им. И. И. Ползунова

Директор	**МАРКОВ Н. М.**
Заведующий базовым отраслевым отделом стандартизации	**БАРАНОВ А. П.**
Заведующий отделом водного режима и коррозии	**СУТОЦКИЙ Г. П.**
Руководитель темы	**СУХАРЕВ Е. И.**
Исполнители:	**ПАВЛОВ И. С., ВАРФОЛОМЕЕВ Ю. И.**

Всесоюзным научно-исследовательским институтом по переработке нефти

Директор	**РАДЧЕНКО Е. Д.**
Заместитель директора по научной части	**АГАФОНОВ А. В.**
Руководители темы:	**БУТКОВ Н. А., ТЛЮСТАНГЕЛОВА М. В.**

ВНЕСЕН Центральным научно-исследовательским и проектно-конструкторским котлотурбинным институтом им. И. И. Ползунова

Директор	**МАРКОВ Н. М.**
Заведующий базовым отраслевым отделом стандартизации	**БАРАНОВ А. П.**

ПОДГОТОВЛЕН К УТВЕРЖДЕНИЮ Главным управлением атомного машиностроения и котлостроения Министерства тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения

Главный инженер	**САПОЖНИКОВ А. П.**

УТВЕРЖДЕН Министерством тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения

Заместитель министра	**СИРЫЙ П. О.**

УДК 662.753.325—73(083.75)

Группа Б95

РУКОВОДЯЩИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

ПРИМЕНЕНИЕ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВОК ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАЗУТА ЖИДКИМИ ПРИСАДКАМИ НА ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ И В ПРОМЫШЛЕННЫХ КОТЕЛЬНЫХ

РТМ 24.038.09—72

Указанием Министерства тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения от 11 июля 1972 г. № ПС-002/11984 введен как рекомендуемый.

Настоящий РТМ суммирует опыт проектирования и организации эксплуатации установок для химической обработки мазута жидкими присадками на органической основе.

Присадки предложены Всесоюзным научно-исследовательским институтом по переработке нефти (ВНИИНП). Технология применения и указания по проектированию разработаны ЦКТИ им. И. И. Ползунова.

Химическая обработка мазутов жидкими присадками вызывается необходимостью улучшения эксплуатационных свойств сернистых мазутов. Обработка мазута жидкими присадками изменяет его химический состав и процесс горения, снижает интенсивность коррозии поверхностей нагрева и уменьшает количество золовых отложений. Золовые отложения становятся более рыхлыми и легко удаляются с поверхностей нагрева. При применении жидких присадок устраняются донные отложения в мазутных емкостях, очищаются мазутопроводы и теплообменники, уменьшается коксование форсунок.

1. ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАЗУТА

1.1. Жидкие присадки типа ВНИИНП относятся к группе поверхностно-активных веществ. При вводе в мазут присадка вступает в реакцию с асфальто-смолистой его частью и образует новые

прочные соединения с меньшим молекулярным весом. Это стабилизирует химический состав топлива, снижает интенсивность процессов конденсации и полимеризации (отложения в мазутном тракте) и коксование форсунок.

Специальными компонентами многофункциональных присадок интенсифицируется процесс горения жидкого топлива (алкилфенолята железа) и подавляется каталитическая активность его золовой составляющей (пиридиновые основания). Более подробные сведения ВНИИНП о предполагаемом механизме действия присадок излагаются в приложении 1.

1.2. Организация химической обработки мазута рекомендуется для всех вновь проектируемых, а также действующих электростанций и промышленных котельных, сжигающих сернистые мазуты.

1.3. Жидкие присадки ВНИИНП рекомендуется применять:

а) однокомпонентную присадку ВНИИНП-102 (102К) — ГОСТ 10659-63 — для обработки мазута на нефтеперерабатывающих заводах с дозой 2 *кг* на 1 *т* мазута с целью улучшения его качества;

б) многокомпонентную присадку ВНИИНП-106 (ЧМТУ 6-22-68) — для обработки мазутов, содержащих более 1% серы, с дозой 2 *кг* на 1 *т* топлива на местах их потребления.

1.4. Для организации полноценной химической обработки мазута с гарантированным протеканием необходимых реакций взаимодействия мазута с химическими составляющими присадки необходимо в проекте установки для химобработки мазута выполнить ряд условий, и в частности:

а) сохранение стабильности состава присадки при сливе из железнодорожных цистерн и при хранении в емкостях;

б) обеспечение достаточно точной дозы присадки в пределах ±20% от рекомендуемого значения;

в) организация достаточно хорошего перемешивания присадки с мазутом и длительности ее контакта с ним при температуре в пределах 70—90° С.

1.5. Установка для химической обработки мазута должна предусматривать в своем составе специальные устройства для приема, хранения и ввода жидкой присадки в мазут.

1.6. Транспортирование жидких присадок типа ВНИИНП может осуществляться в железнодорожных цистернах с нижним сливом, в автоцистернах, а также в металлических бочках.

1.7. Слив присадки из железнодорожных цистерн должен производится закрытым способом с применением установок для герметизированного слива, выпускаемых Армавирским машиностроительным заводом по чертежам Ленинградского филиала СКБ Транснефтеавтоматика.

Автоцистерна опоражнивается самотеком по сливному трубопроводу.

Объем приемной емкости при сливе из железнодорожной цистерны должен быть не менее 75 $м^3$, при сливе из автоцистерны — не менее 15 $м^3$.

1.8. Жидкие присадки, поступающие к потребителю в железнодорожных цистернах или автоцистернах, при температуре наружного воздуха ниже 0° С при приеме должны подогреваться специальным змеевиком, опускаемым через горловину цистерны и с выходом конденсата наружу. Температура разогрева присадки не выше плюс 50° С. Для разогрева присадки допускается применение насыщенного пара с давлением не выше 6 $кгс/см^2$ во избежание частичного термического разложения продукта.

Разогрев жидких присадок «открытым» паром не допускается.

Разогрев жидких присадок при приеме в зимнее время может осуществляться путем подачи в цистерну в течение всего процесса слива подогретой присадки из резервуаров хранения.

1.9. Для хранения жидких присадок используются наземные или подземные металлические резервуары. Объем резервуаров для хранения жидких присадок принимается из расчета обеспечения нормальной дозой месячного расхода мазута на электростанциях.

Число резервуаров не менее двух.

Объем резервуаров, используемых в промышленных котельных, должен обеспечивать приемку подвижной емкости.

1.10. Присадка должна храниться в резервуарах при температуре не ниже плюс 5° С.

В эксплуатации рекомендуется поддерживать температуру подогрева присадки в пределах от плюс 20 до плюс 50° С.

Подогрев присадки «открытым» паром не допускается; он должен производиться в теплообменниках поверхностного типа насыщенным паром с давлением не выше 6 $кгс/см^2$ по специальной системе рециркуляции.

Система рециркуляции должна иметь дублированные насосы рециркуляции, подогреватели (не менее двух), запорную арматуру и байпас подогревателей.

В качестве греющей среды может быть использован конденсат теплообменных устройств мазутного хозяйства.

1.11. Резервуары для хранения жидкой присадки должны иметь наружную тепловую изоляцию и должны быть оборудованы уровнемерами. Трубопроводы присадки должны иметь для своего обогрева параллельные паропроводы, покрытые общей изоляцией.

Трубопроводы системы рециркуляции и приема присадки должны коммуницироваться с резервуаром хранения под уровень «мертвого» запаса присадки для исключения разрыва струи и накопления статического электричества.

Должна быть предусмотрена защита с сигнализацией от перегрева или переохлаждения присадки в резервуаре хранения.

Размещение резервуаров для хранения жидких присадок на территории мазутного хозяйства и обеспечение минимально допустимых противопожарных разрывов должно выполняться в соот-

ветствии с нормами хранения жидких нефтепродуктов (СНиПII-М.2—72). Хранилища присадки относятся к категории производств «Б».

1.12. Насосные установки для перекачивания присадки согласно ПУЭ относятся к классу установок П-1 и должны комплектоваться соответствующими этому классу электродвигателями.

1.13. Для прокладок, подверженных действию присадки, рекомендуется применять прокладочный картон, так как резина и паранит под действием присадки постепенно разрушаются.

1.14. Система дозирования должна обеспечивать равномерность установленной дозы присадки в пределах ±20% от величин, указанных в п. 1.3.

1.15. Жидкие присадки должны подаваться в мазут таким образом, чтобы обеспечивалось хорошее перемешивание их с мазутом и равномерное распределение по всей его массе.

В мазутном хозяйстве с наземными резервуарами хранения мазута ввод присадки при сливе мазута, прибывающего железнодорожным путем, должен осуществляться плунжерными насосами-дозаторами во всас перекачивающих насосов, которые сблокированы с последними по электрической схеме.

В мазутном хозяйстве с подземными резервуарами, заполнение которых производится самотеком без перекачивающих насосов, ввод присадки в мазут должен осуществляться в сливной лоток с дозированием на каждую опорожняемую цистерну через мерную емкость. При этом для эффективного перемешивания резервуары, принимающие мазут, должны быть включены на внутреннюю рециркуляцию в течение всего периода слива мазута плюс 2—3 *ч* после его окончания.

При поступлении мазута к потребителю по мазутопроводу непосредственно с нефтеперерабатывающего завода ввод присадки должен осуществляться в мазутопровод во время поступления мазута в расходные емкости.

1.16. С целью контроля химической обработки мазута в схеме мазутного хозяйства должны быть предусмотрены пробоотборники для отбора присадки и мазута до и после ввода присадки (за погружными насосами).

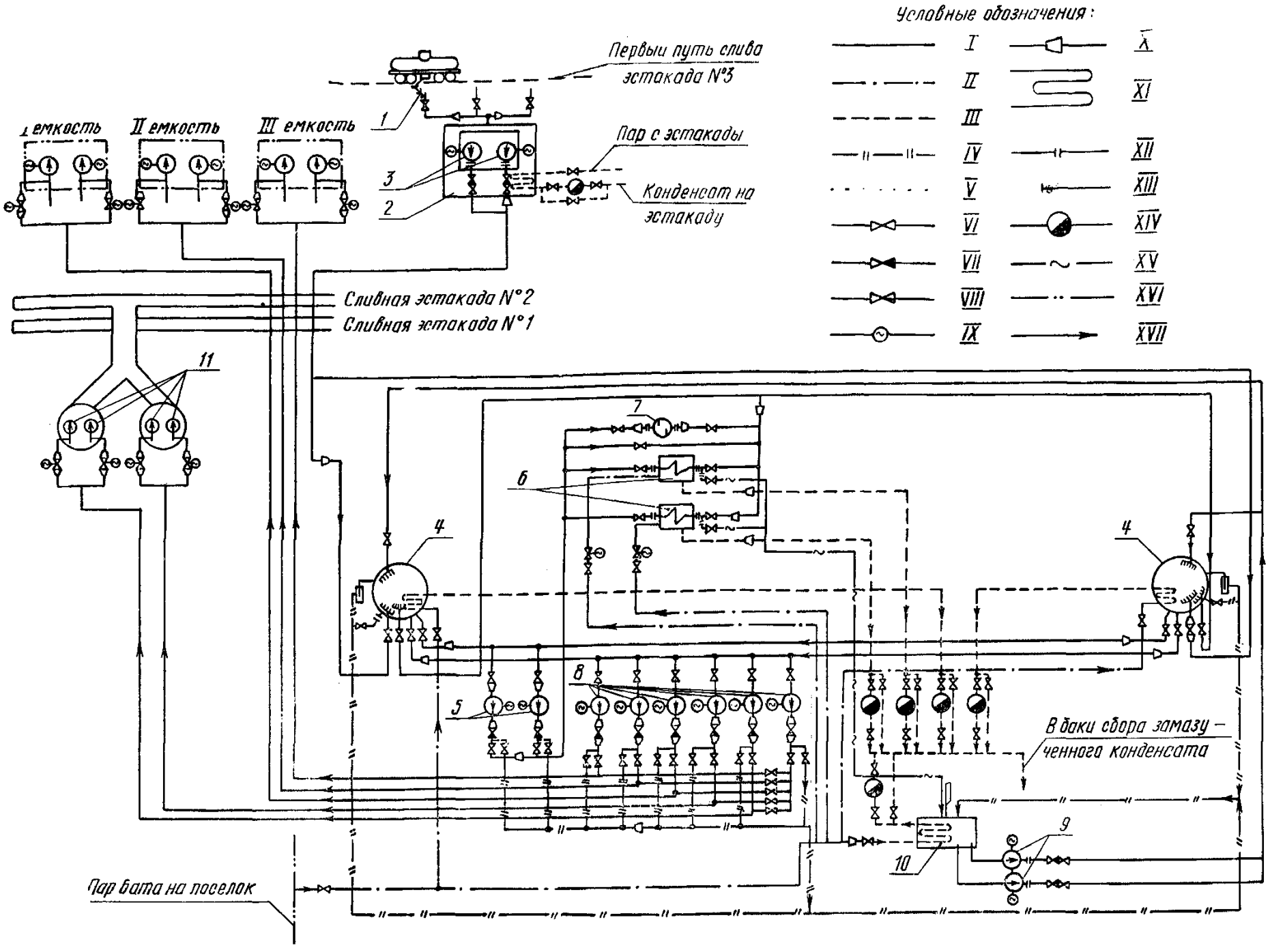
1.17. Температура мазута при вводе присадки должна поддерживаться в пределах 70—90° С.

1.18. Температурные условия длительного хранения мазута, химически обработанного жидкой присадкой ВНИИНП, должны быть такими же, как и для хранения мазута на электростанциях и в промышленных котельных.

1.19. В период времени от заполнения мазутных резервуаров хранения до начала расхода мазута протекает первичная обработка мазута жидкой присадкой.

В мазутных резервуарах за счет циркуляционного подогрева происходит дополнительное перемешивание и контактирование мазута с присадкой. При подаче в котельную мазут с присадкой

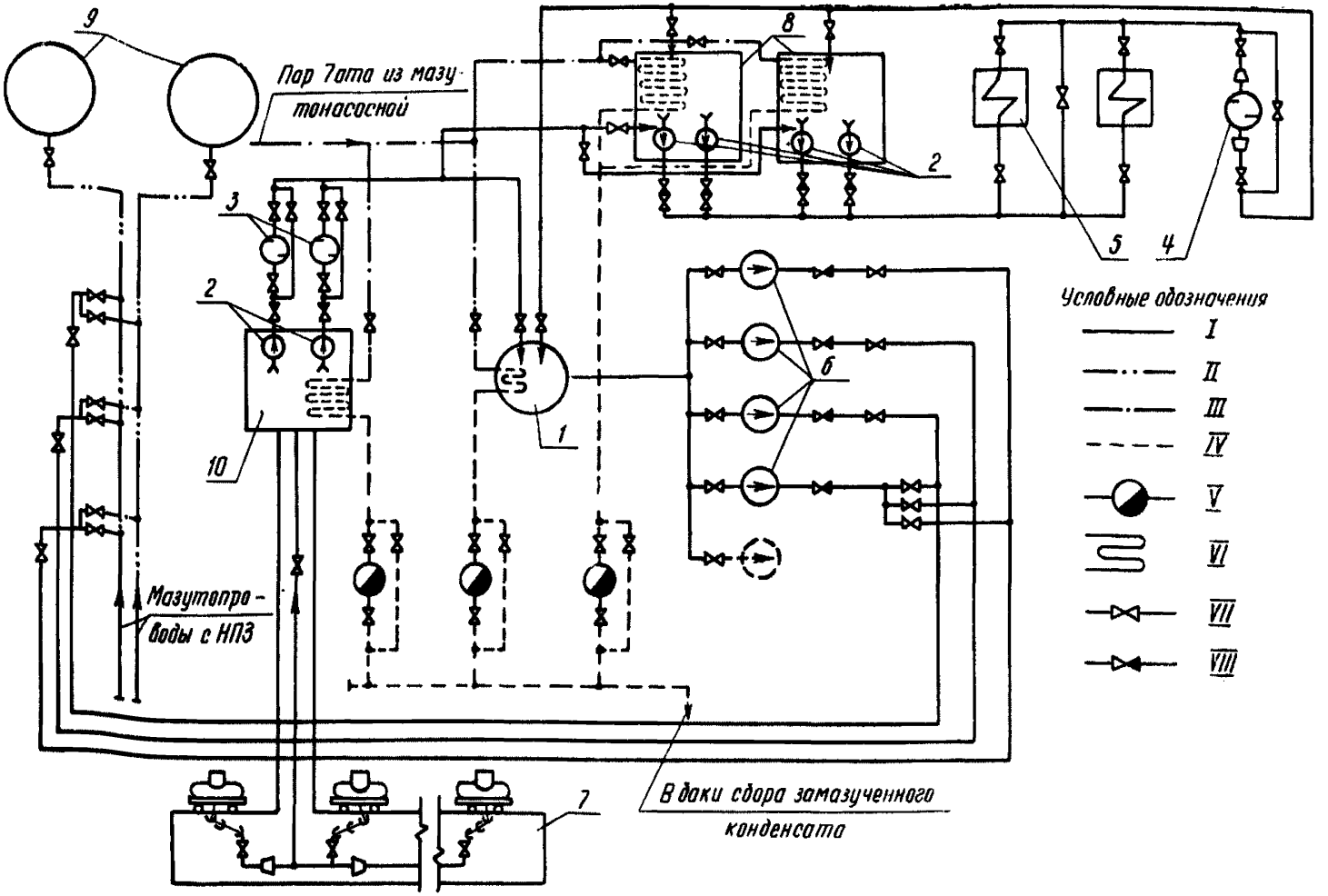
Схема установки для хранения и ввода жидкой присадки в мазут, поступающий на электростанции цистернами



1 — установка для герметизированного слива из железнодорожных цистерн; *2* — приемная железобетонная емкость (подземная); *3* — перекачивающие насосы из подземной емкости; *4* — бак для хранения присадок; *5* — насосы рециркуляции; *6* — подогреватель присадок; *7* — фильтр очистки присадок; *8* — насосы-дозаторы присадок; *9* — дренажные насосы; *10* — дренажный приямок (подземный); *11* — погруженные насосы, перекачивающие мазут в емкости; I — трубопроводы жидкие присадок в мазут со спутниками; II — паропроводы; III — конденсатопроводы; IV — трубопроводы слива и перелива; V — импульсные линии; VI — вентиль задвижки; VII — клапан обратный; VIII — клапан регулирующий; IX — электропривод к арматуре; X — переход; XI — змеевиковый подогреватель; XII — фланцы на трубопроводе; XIII — заглушка на трубопроводе; XIV — конденсатоотводчики; XV — опорожнение оборудования; XVI — трубопроводы, не входящие в данный проект; XVII — направление движения среды

Черт. 1

Схема установки для хранения и ввода жидкой присадки в мазут, поступающий с нефтеперегонного завода



1 — расходный бак; *2* — насос перекачивающий; *3* — фильтр грубой очистки на напоре перекачивающих насосов; *4* — фильтр очистки присадки; *5* — подогреватель присадки; *6* — насос-дозатор присадки; *7* — установка герметизированного слива; *8* — емкость хранения присадки; *9* — резервуары сварные цилиндрические; *10* — приемная емкость; I — трубопровод жидких присадок в мазут со спутниками пара; II — мазутопровод с НПЗ; III — паропроводы; IV — конденсатопроводы; V — конденсатоотводчики; VI — змеевиковый подогреватель; VII — клапан проходной; VIII — клапан обратный

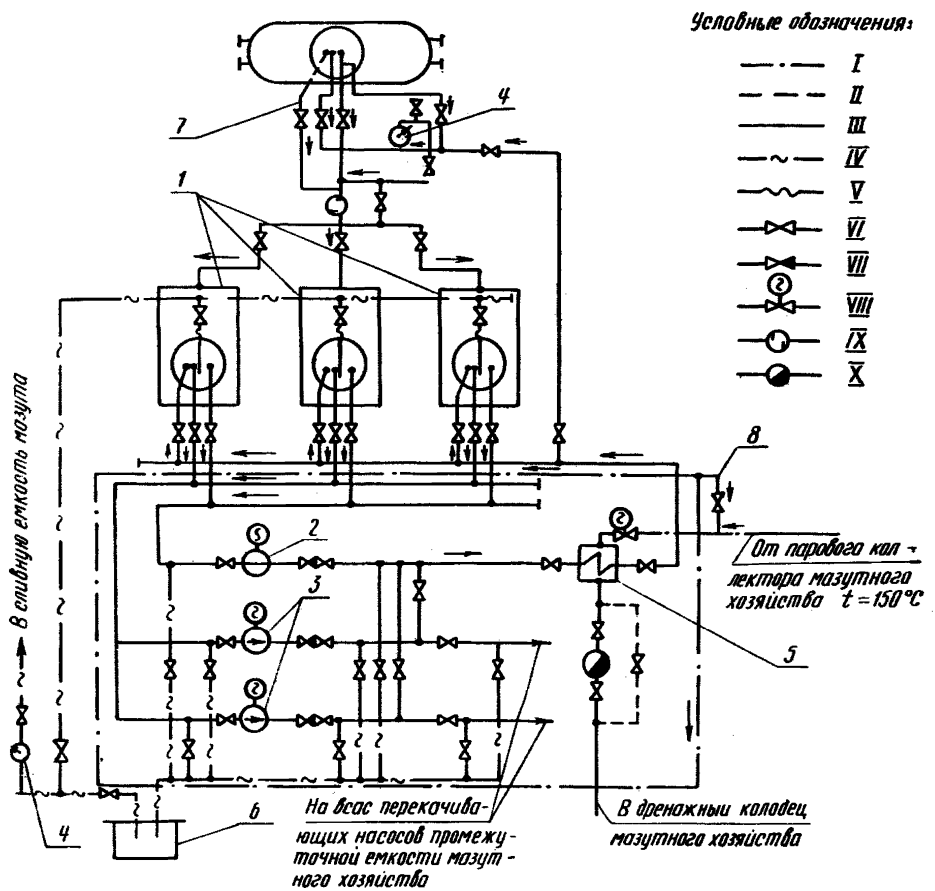
Черт. 2

проходит подогреватели, где его температура поднимается до 100° С и выше, что способствует более полноценному действию присадки.

Действие присадки увеличивается вследствие того, что часть мазута с высокой температурой по системе рециркуляции возвращается в расходную емкость. Длина мазутопроводов современных крупных электростанций при наличии рециркуляции подогретого мазута обеспечивает достаточное время контакта присадки с мазутом.

1.20. На черт. 1—3 приведены принципиальные схемы установок для приема, хранения и ввода жидких присадок ВНИИНП в

Установка для приема и ввода жидких присадок в мазут



1 — металлический бак; *2* — циркуляционный насос; *3* — насос-дозатор присадки; *4* — ручной насос; *5* — подогреватель пароводяной; *6* — дренажный приямок; *7* — нижний слив из железнодорожной цистерны; *8* — перфорированная труба контура пожаротушения; I — пар p=6 *кгс/см*², t=150° С; II — конденсат; III — присадка; IV — трубопроводы дренажа; V — гибкий шланг; VI — вентиль; VII — обратный клапан; VIII — вентиль с электроприводом; IX — фильтр; X — конденсатоотводчик

Черт. 3

мазут, разработанные МОТЭП и Латгипропромом для электростанций и промышленных котельных по техническому заданию ЦКТИ.

1.21. До разработки типового проекта схемы могут быть использованы при проектировании новых электростанций, а также для организации химической обработки мазута на действующих энергоустановках.

2. ПОДГОТОВКА ОБОРУДОВАНИЯ МАЗУТНОГО ХОЗЯЙСТВА ДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ПРОМЫШЛЕННЫХ КОТЕЛЬНЫХ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАЗУТА

2.1. В процессе эксплуатации мазутных хозяйств оборудование (мазутопроводы, теплообменники, резервуары) загрязняется продуктами конденсации и полимеризации высокомолекулярной части топлива. Образующиеся при этом осадки содержат >5% золы.

Введение в этих условиях химической обработки мазута приводит к растворению продуктов уплотнения, в результате чего увеличивается зольность мазута, подаваемого к котлоагрегатам. Это может явиться причиной ухудшения работы котлов из-за увеличения степени заноса конвективных поверхностей нагрева золовыми отложениями.

В связи с изложенным требуется специальная подготовка оборудования мазутных хозяйств действующих энергоустановок при организации химической обработки мазута жидкими присадками типа ВНИИНП.

2.2. Оборудование мазутного хозяйства, вновь вводимого в эксплуатацию, подвергается обычной очистке, предусмотренной инструкцией при сдаче в эксплуатацию нового оборудования.

2.3. При переводе на химическую обработку мазута оборудование мазутного хозяйства, находящееся в эксплуатации шесть месяцев и более, подвергаются специальной промывке мазутом с присадкой.

2.4. Промывка оборудования мазутного хозяйства электростанций с двухпоточной системой мазутопроводов

2.4.1. Промывка оборудования мазутного хозяйства осуществляется в два этапа, включающих сначала промывку только резервуаров и затем остальной части контура (мазутопроводов и мазутоподогревателей).

2.4.2. Выделенный для промывки резервуар освобождается от мазута (топливо откачивается до срыва насоса), и в оставшийся мазут с донными отложениями подается жидкая присадка из расчета 4—6 *кг* на 1 $м^3$ остатка.

2.4.3. Резервуар заполняется мазутом с присадкой. Доза присадки 4—6 *кг* на 1 *т* мазута.

2.4.4. Включается внутренняя рециркуляция резервуара и подогрев. В течение всего времени промывки поддерживается температура 70—90° С.

2.4.5. Резервуар может быть признан очищенным, если в течение двух-трех суток зольность мазута существенно не возрастает.

2.4.6. Рекомендуется мазут из промытого резервуара распределить по остальным резервуарам мазутного хозяйства или организовать его постепенное срабатывание из расчета, чтобы зольность рабочего топлива не превышала значения зольности $A^{р}=0{,}3\%$.

2.4.7. При наличии значительной загрязненности резервуаров (не полное удаление осадков) промывку следует повторить в соответствии с пп. 2.4.1—2.4.6.

2.4.8. Для промывки остальной части контура перевести котельные агрегаты станции на работу по одному мазутопроводу по тупиковой схеме.

2.4.9. Определить контур промывки, включающий в себя: резервуар, промытый в соответствии с пп. 2.1.1. — 2.1.6; насосы I подъема; подогреватели; мазутопровод, выделенный для промывки; линию рециркуляции.

2.4.10. Заполнить выделенный резервуар мазутом с жидкой присадкой. Дозировка присадки для промывки мазутопроводов 4—6 *кг* на 1 *т* топлива.

2.4.11. Промывку производить по циркуляционному контуру: резервуар — насосы — подогреватели — мазутопровод — линия рециркуляции — резервуар.

2.4.12. Контроль промывки осуществлять ежедневным анализом зольности топлива на входе в промываемый контур и на выходе из него.

2.4.13. Периодически включать систему внутренней рециркуляции.

2.4.14. Момент окончания промывки определяется по равенству значений зольности на входе и выходе из промываемого контура; по абсолютной величине они должны соответствовать среднему значению зольности топлива в резервуаре.

Длительность процесса промывки мазутопроводов и подогревателей, как правило, не превышает 15 дней (из опыта промывки мазутопровода Конаковской ГРЭС). Промывка второго мазутопровода проводится аналогично.

2.4.15. Сжигание загрязненного мазута производится в соответствии с п. 2.4.6.

В процессе промывки целесообразно выделить один резервуар для сброса загрязненного мазута и его постепенного сжигания.

2.4.16. По окончании промывки проводится ревизия характерных элементов контура (например, мазутоподогреватель), и при наличии остаточных загрязнений промывка повторяется в соответствии с пп. 2.4.8—2.4.15.

2.4.17. Раздельная двухэтапная промывка резервуаров и мазутопроводов обеспечивает большую надежность контроля за отмывкой каждого из элементов схемы.

Не исключена возможность организации одновременной промывки резервуаров и мазутопроводов.

Конкретное решение по организации промывки принимается в каждом отдельном случае в зависимости от состояния загрязненности элементов схемы и ее особенностей.

2.5. Промывка оборудования мазутного хозяйства промышленных котельных, имеющих один мазутопровод к котлам

2.5.1. Из-за отсутствия внутренней рециркуляции и, как правило, второго мазутопровода на котельную нет возможности в промышленных котельных осуществлять очистку оборудования, как это указано в п. 2.4. Поэтому в промышленных котельных промывку мазутного тракта и резервуаров рекомендуется производить постепенно в процессе работы на химически обработанном мазуте.

2.5.2. В целях снижения заноса поверхностей нагрева котлов от сжигания в начальный период загрязненного мазута рекомендуется начинать химическую обработку мазута с ввода уменьшенных доз присадки (0,5, затем 1,0 *кг* и т. д. на 1 *т* мазута), контролируя зольность топлива, которая при промывке не должна превышать 0,3%.

2.5.3. Режим промывки отрабатывается по данным химических анализов мазута, характеризующихся приростом зольности в процессе его транспорта по тракту мазутного хозяйства. Желательно, чтобы конечная зольность мазута не превышала максимального значения по ГОСТ 10585—63 ($A^р$=0,3%).

3. ЭКСПЛУАТАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАЗУТА

3.1. Практика использования химической обработки мазута жидкими присадками ВНИИНП на ряде электростанций и в промышленных котельных показала чрезвычайную важность четкой организации непрерывного и пропорционального дозирования жидкой присадки в обрабатываемый мазут. Даже небольшое нарушение режима химической обработки (аналогия с гидразинно-аммиачной обработкой питательной воды) вызывает значительное снижение положительного эффекта.

3.2. Применение химической обработки мазута не исключает необходимости использования других средств и методов снижения агрессивности дымовых газов.

3.3. Жидкая присадка ВНИИНП-102 производится Московским заводом «Нефтегаз».

Жидкая присадка ВНИИНП-106 производится Донецким фенольным заводом Укрглавкокса (адрес: п/о Новгородское, Донецкой обл., Фенольный завод).

Присадки поставляются объединением Союзкоксохимснабсбыт и заказываются в установленные сроки.

3.4. Жидкие присадки ВНИИНП поставляются заводом-изготовителем в железнодорожных цистернах. Следует требовать от завода-изготовителя соответствия присадки требованиям ГОСТ или

ТУ. Каждая партия продукции должна иметь документы, удостоверяющие указанное соответствие.

Потребитель имеет право производить контрольную проверку соответствия качества полученной партии продукции требованиям технических условий. Порядок отбора проб и методы испытания указаны в технических условиях, приведенных в ГОСТ 10659—63 и ЧМТУ 6—22—68.

3.5. Слив присадки должен производиться закрытым способом. Слив через мазутные лотки не допускается. В зимнее время при температуре наружного воздуха ниже 0° С необходимо принять меры к разогреву присадки с помощью специальных змеевиков или путем подачи в цистерну подогретой присадки из резервуаров хранения.

3.6. Резервуары для приема и хранения жидких присадок должны быть чистыми и не содержать влаги.

Присутствие влаги в резервуаре при наличии подогрева присадки приводит к гидролизу некоторых веществ, входящих в состав присадок. Содержащаяся в мазуте влага в количестве до 5—6% при обработке его присадками ВНИИНП эмульгируется (благодаря наличию в них эмульгаторов). Сжигание образовавшихся таким образом эмульсий никаких затруднений не вызывает.

Использование в качестве резервуаров для хранения жидких присадок мазутных емкостей, бывших в длительной эксплуатации, допускается после их полной очистки от отложений.

3.7. Жидкие присадки в резервуарах должны храниться при температуре не ниже плюс 5° С.

В эксплуатации рекомендуется поддерживать температуру присадки в расходной емкости от плюс 20 до плюс 50° С с использованием рециркуляционного контура подогрева.

3.8. Подогрев жидких присадок в резервуарах хранения и разогрев при сливе из железнодорожных цистерн в зимнее время должны производиться с помощью греющих змеевиковых устройств с использованием насыщенного пара давлением не выше 6 *кгс/см*^{2}.

В качестве греющей среды может быть использован конденсат теплообменников мазутного хозяйства.

Подогрев жидких присадок «открытым» паром запрещается.

3.9. Для обеспечения стабильного состава жидких присадок в резервуарах хранения следует производить ежесуточное включение системы рециркуляции на время, за которое можно перекачать 10% наличного запаса присадки.

3.10. Доза присадки должна поддерживаться в пределах ±20% от расхода, указанного в п. 1.3. При вводе присадки в мазут производится контроль равномерности подачи присадки в мазут по дозировочным мерникам или насосам-дозаторам с записью расхода присадки в специальный журнал при каждом заполнении мазутных резервуаров.

3.11. Присадка должна подаваться таким образом, чтобы обеспечивалось хорошее перемешивание ее с мазутом и равномерное распределение по всей его массе в резервуаре.

Контроль равномерности смешения производится определением в мазуте с присадкой отдельных химических компонентов присадки (см. приложение 2).

3.12. Запрещается раздельная подача в мазутные резервуары мазута и жидкой присадки, так как в этом случае хорошего перемешивания мазута с присадкой не произойдет.

4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАЗУТА ЖИДКИМИ ПРИСАДКАМИ ВНИИНП

4.1. Многофункциональные жидкие присадки типа ВНИИНП содержат в своем составе умеренно-токсичные вещества (пиридиновые основания, алкилфенолы и др.).

Токсичное действие указанных веществ на человека проявляется как при вдыхании паров, так и при попадании их на кожу.

Алкилфенолы и алкилфеноляты железа имеют температуру кипения выше 200° С, а тяжелые пиридиновые основания начинают кипеть при температуре выше 150° С. Вследствие этого испарение их в окружающую среду при обычных температурах незначительно. Однако при попадании на кожу капель алкилфенолов и алкилфенолятов железа может возникнуть зуд. Пиридиновые основания имеют неприятный запах, а при попадании их паров в значительных количествах (концентраций 0,02—0,04 *мг/л*) в дыхательные пути могут наблюдаться вредные влияния на организм человека (головные боли, головокружение и т. д.).

4.2. Требования при операциях с жидкими присадками

4.2.1. К работе с жидкими присадками допускается обслуживающий персонал, ознакомленный со свойствами присадок и прошедший проверку знаний техники безопасности в объеме настоящих указаний.

4.2.2. Жидкие присадки ВНИИНП являются горючими жидкостями и должны храниться в соответствии с правилами хранения веществ с температурой вспышки на уровне 65° С.

4.2.3. При работе с жидкими присадками необходимо соблюдать все меры предосторожности, предусмотренные соответствующими инструкциями по работе с горючими жидкостями.

4.2.4. Слив присадок из железнодорожных цистерн должен производиться закрытым способом с использованием специальных устройств для герметизированного слива.

4.2.5. Разогрев присадок в железнодорожных цистернах при сливе и в резервуарах хранения «открытым» паром не допускается.

4.2.6. При пропаривании цистерн после слива обслуживающий персонал должен находиться с наветренной стороны от потока сливаемой жидкости.

4.2.7. При работе с присадками не следует допускать попадания на кожу капель присадки, для чего необходимо быть в очках, резиновых перчатках и головном уборе.

4.2.8. При попадании капель присадки на кожу необходимо промокнуть ее ватой, не размазывая и не втирая в кожу. Затем протереть это место чистой ватой, обильно смоченной этиловым спиртом (можно техническим), и смыть большим количеством воды.

При попадании присадки в глаза необходимо немедленно промыть их водой.

После оказания первой помощи необходимо обратиться к врачу.

4.2.9. Не допускается установка насосов, перекачивающих и дозирующих присадку, в закрытых помещениях без приточно-вытяжной вентиляции. Необходима установка вентиляционных устройств, обеспечивающих кратность воздухообмена 10—12.

На уровне сальников насосы должны быть оборудованы отсасывающими щелями, присоединенными к системе вытяжной вентиляции.

4.2.10. При ремонте насосов нельзя допускать разлива присадки на пол. Следует соблюдать все правила индивидуальной защиты (очки, резиновые перчатки и т. д.).

В период ремонта насосов, перекачивающих присадку, обязательно включение приточно-вытяжной вентиляции, в том числе отсасывающих щелей.

4.2.11. При ремонте резервуаров для хранения присадки необходимо соблюдать следующие правила:

а) тщательно пропарить резервуар; при этом обслуживающий персонал должен находиться с наветренной стороны;

б) при работах внутри резервуаров ремонтный персонал должен использовать шланговые противогазы;

в) для защиты рук использовать резиновые перчатки, а глаз — защитные очки.

4.2.12. Мазут, обработанный жидкой присадкой ВНИИНП, не обладает повышенными токсическими свойствами по сравнению с мазутом без присадки. Поэтому при ремонте оборудования мазутного хозяйства дополнительные меры по технике безопасности не требуются.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 к РТМ 24.038.09—72

Справочное

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ ПРИСАДОК ВНИИНП

1. Коррозионные процессы металла внешних поверхностей нагрева котлов при сжигании мазута, содержащего соединения ванадия, серы, натрия и других компонентов, протекают крайне сложно. В результате горения мазута получаются высшие окислы V_2O_5, которые образуют легкоплавкие соединения, способные растворять защитный слой металла и значительно увеличивать скорость коррозии.

Температура плавления, в частности, такого соединения, как $5Na_2OV_2O_411V_2O_5$, равна 535° С, что ниже рабочей температуры металла в котлах СКД.

При контактировании Fe с V_2O_5 и газовой средой, содержащей кислород, могут происходить следующие основные реакции:

$$4Fe + 3V_2O_5 = 2Fe_2O_3 + 3V_2O_3; \quad (1)$$

$$V_2O_3 + O_2 = V_2O_5; \quad (2)$$

$$Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4; \quad (3)$$

$$7Fe + 8FeVO_4 = 5FeO_4 + 4V_2O_3; \quad (4)$$

$$V_2O_3 + O_2 = V_2O_5. \quad (5)$$

Механизм коррозии можно представить следующим образом: пятиокись ванадия, находясь в контакте с металлом, окисляет его, восстанавливаясь до низших окислов, которые, реагируя с кислородом газовой среды, снова образуют пятиокись ванадия.

Представленные реакции показывают роль V_2O_5 как катализатора коррозии. Такую коррозию принято называть высокотемпературной ванадиевой коррозией, которая может протекать при наличии свободного кислорода, т. е. в окислительной среде дымовых газов котла при температурах металла стенок труб выше 500° С.

При сжигании сернистого мазута и отсутствии свободного кислорода возможно возникновение сульфидной коррозии. Образовавшийся в процессе горения H_2S и атомарная сера S, взаимодействуя с металлом труб поверхностей нагрева, образуют FeS и FeS_2. Такая коррозия может протекать при работе топки с избытками воздуха ниже $\alpha < 1$.

При работе котлов с избытками воздуха $\alpha > 1$ высокотемпературная коррозия, очевидно, происходит за счет наличия в топливе ванадиевых соединений. Механизм низкотемпературной коррозии также связан с процессом горения. Образующийся в процессе горения атомарный кислород является сильным окислителем для SO_2. В результате получается SO_3, который в соединении с парами воды образует H_2SO_4.

При температуре ниже температуры точки росы кислоты на хвостовых поверхностях нагрева котлов образуется пленка раствора серной кислоты, которая значительно увеличивает скорость коррозии металла.

2. В качестве одного из средств снижения высокотемпературной и низкотемпературной коррозии металла и золовых загрязнений поверхностей нагрева котлов применяется химическая обработка мазута ингибиторами — жидкими присадками ВНИИНП. Жидкие присадки используются как средство улучшения процесса горения и качества мазута за счет снижения вязкости и поверхностного натяжения, уменьшения коксования и нагарообразования в форсунках, устранения отложений в мазутных емкостях, мазутопроводах и мазутоподогревателях.

3. Механизм действия присадок при горении мазута характеризуется сложным комплексом реакции. При рассмотрении действия присадок могут быть использованы теории горения (гидроксильная и перекисная).

Механизм действия железосодержащих присадок (типа ВНИИНП-106) при горении мазутов рассматривают с точки зрения подавления образования атомарного кислорода. Благодаря этому снижается окисление ванадия до V_2O_5 и получаются соединения, обладающие высокой температурой плавления. Поэтому снижается и высокотемпературная коррозия металла. Механизм действия присадок можно рассматривать следующим образом.

Фенолят железа, компонент присадки ВНИИНП-106, в восстановительной части факела при температуре около 400° С разлагается с выделением железа в тонко раздробленном атомном состоянии, обладающего пирофорными свойствами.

В таком состоянии железо, ассоциированное с неиспарившимися тяжелыми веществами мазута (асфальтены, карбоиды, золовые вещества), представляет собой массу центров зажигания, интенсифицирующих дожигание трудно сгораемых компонентов мазутов.

Кроме того, при горении углеводородного топлива в подготовительный предпламенный период могут протекать окислительные реакции с образованием перекисей, при распаде которых выделяется атомарный кислород. Атомарный кислород образуется также при цепном и радикальном механизме окисления топлив в предпламенный период горения. Приведем типичное окисление метана по Н. Н. Семенову:

$$O + CH_4 \qquad CH_2 + H_2O$$
$$CH_2 + O_2 \qquad HCOH + O$$
$$HCOH + O_2 \qquad HCOOH + O$$

Этот кислород может окислять соединения ванадия до высшей валентности, т. е. до V_2O_5.

Образование перекисей при горении топлива устраняется за счет реакций с металлоорганическими соединениями свинца, железа и других компонентов, которые в предпламенный период горения образуют перекиси металлов, вступающих во взаимодействие с органическими перекисями топлива по следующей схеме:

$$RCH_2OOH + MeO_2 = RC\begin{matrix}H\\/\\\\\\O\end{matrix} + H_2O + {}^1/_2O_2 + MeO.$$

В результате такого взаимодействия получаются альдегид, низший окисел металла и кислород уже не в активном состоянии.

Для подавления образования перекисей при горении бензина к последнему добавляются органические соединения свинца и других компонентов, а также органическое соединение железа.

Присадка ВНИИНП-106 содержит фенолят железа. При дожигании тяжелых компонентов топлива железо переходит в высшие окислы и вступает во взаимодействие с перекисями по следующей реакции:

$$RCH_2OOH_2 + Fe_2O_3 \rightarrow RC\begin{matrix}H\\/\\\\\\O\end{matrix} + 2FeO + H_2O + {}^1/_2O_2.$$

При этом выделяются альдегид, низшая окись железа и неактивный молекулярный кислород. Таким образом, железо, содержащееся в присадке ВНИИНП-106 действует в двух направлениях:

а) инициирует дожигание тяжелых компонентов топлива, благодаря чему отсутствуют отложения углеродистых веществ на поверхностях нагрева, устраняет каталитическое действие углеродистых отложений на доокисление SO_2 в SO_3 снижает выброс органических аэрозолей в атмосферу и сернокислотную коррозию металла;

б) снижает образование V_2O_5 в золовых отложениях и благодаря этому высокотемпературную коррозию металла.

4. Активными компонентами присадки ВНИИНП-102 являются изомеры диметилнафталина. Необходимо отметить, что и другие гомологи нафталина также используются в качестве основы присадок.

Присадка, добавленная к мазуту, входит в прочное соединение с отдельными компонентами мазута. Это подтверждено тем, что не удалось выделить присадку, введенную в мазут, перегонкой с перегретым паром или без пара (табл. 1).

Сравнение пикратных чисел мазута, обработанного присадкой ВНИИНП-102 и не обработанного, определенных эмпирически и

расчетом, доказывает, что присадка ВНИИНП-102 в отгоне отсутствует.

Склонность некоторых углеводородов и других соединений, входящих в состав жидкого топлива, к реакциям уплотнения с образованием отложений и повышением вязкости целесообразно

Таблица 1

Пикратные числа отгонов от мазута

Наименование продукта	Условия перегонки	Количество отгона в % от количества мазута	Пикратные числа	
			полученные в опытах	расчетные
Мазут	До 120° с паром	5	0,02	—
Мазут +0,31% присадки ВНИИНП-102	То же	5	0,02	0,19
Мазут	До 280° с растворителем	10	0,07	—
Мазут +0,24% присадки ВНИИНП-102	То же	10	0,07	0,21
Мазут	До 150° с паром	15	0,11	—
Мазут +0,24% присадки ВНИИНП-102	То же	15	0,13	0,25
Присадка ВНИИНП-102	—	—	57,0	—

рассматривать как электронно-химический процесс на основе таутомерных превращений. Нестойкие соединения топлива при хранении и подогреве как до умеренных, так и до высоких температур находятся в процессе непрерывного превращения в нерастворимые отложения, высоковязкие соединения, а также в твердые коксообразные соединения.

А. М. Бутлеров указывал, что взаимный переход таутомерных форм осуществляется за счет обратимого процесса: диссоциация $\rightleftarrows$ моляризация продуктов распада.

При замещении подвижного водорода таутомерных соединений алкильными группами способность соединений к диссоциации теряется и система перестает быть подвижной.

Превращение веществ, содержащих подвижный водород, может протекать межмолекулярно с участием двух или нескольких молекул соединения.

Присадка ВНИИНП-102, как и другие присадки ВНИИНП, по структурному строению отдельных компонентов относится к веществам, обладающим электрофильными свойствами, благодаря

чему она вступает в реакцию с таутомерными веществами топлива.

В результате этого взаимодействия равновесные превращения сдвигаются в сторону образования диссоциированных продуктов, топливо перестает выделять отложения и другие продукты уплотнения.

При отсутствии же присадки в результате таутомерных превращений отдельных соединений, входящих в состав топлива, образуются нерастворимые соединения, выпадающие из сферы равновесных таутомерных превращений, вследствие чего их равновесие сдвигается в сторону образования продуктов уплотнения.

Иллюстрацией этого положения могут служить данные, полученные при обработке асфальтово-смолистых веществ присадкой ВНИИНП-102 (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярный вес асфальтово-смолистых веществ

Наименование продукта	Метод определения	Средний молекулярный вес	
		Образец 1	Образец 2
Асфальтово-смолистые вещества	По Штаудингеру	1080,0	1179,0
Асфальтово-смолистые вещества +2% присадки ВНИИНП-102	„	768,8	865,9
Асфальтово-смолистые вещества +2% присадки ВНИИНП-102	Расчетный	1061,5	1158,5

Подтверждением рассмотренного механизма действия присадки могут служить также практические данные по очистке мазутных подогревателей от отложений, выделяющихся из мазута на поверхностях нагрева и ухудшающих коэффициент их теплопередачи.

Когда к мазуту добавляется присадка ВНИИНП-102, то подогреватели быстро очищаются от отложений и коэффициент теплопередачи подогревателей восстанавливается.

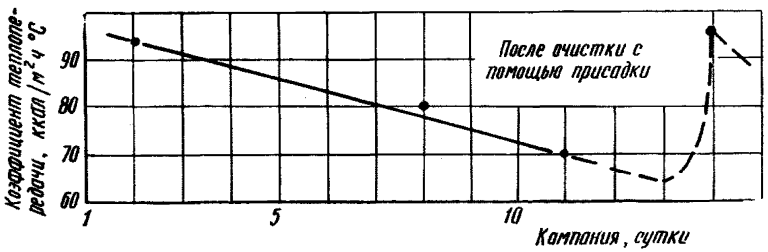
Объяснить такое действие присадки простым растворением отложений не представляется возможным, так как очень мала концентрация присадки в мазуте, а сами отложения в обычных растворителях очень трудно растворяются.

Следует отметить, что важным фактором при таутомерных превращениях, обусловленных подвижностью системы, является легкость ионизации подвижного водорода, которая в значительной мере зависит от температуры. Поэтому эффективность действия присадки ВНИИНП-102 возрастает с повышением температуры.

5. При сжигании высоковязких мазутов требуется повышенный подогрев их с целью обеспечения надлежащего распыла. Однако в этом случае наблюдается быстрое падение коэффициента теплопередачи подогревателей.

На черт. 1 представлены данные САО ОРГРЭС, полученные на Полоцкой ТЭЦ-2, по падению коэффициента теплопередачи подогревателя и его восстановлению после очистки с помощью присадки ВНИИНП-102.

Зависимость коэффициента теплопередачи от длительности работы подогревателя при подогреве мазута до 140° С



Черт. 1

6. Влияние присадки на образование кокса было изучено при испытании коксуемости мазута под давлением. Данные табл. 3 показывают существенное снижение выхода кокса из мазута при добавке к последнему присадки ВНИИНП-102.

Таблица 3

Термостабильность мазута М-60 в чистом виде и в смеси с присадками (условия: 300°, 3 *ч*, начальное давление азота 75 *кгс/см²*)

Наименование продукта	Вес твердых продуктов, образовавшихся при термообработке, в % к исходному количеству мазута
Мазут М-60	13,1
Мазут +10% американской присадки «Пиролин»	6,0
Мазут +10% присадки ВНИИНП-102	6,1

В восстановительной части пламени в период подготовки топлива к горению протекают реакции крекинга с образованием карбоидов. Образование последних в случае добавки к топливу присадки ВНИИНП-102 уменьшается, что ясно видно по снижению нагарообразования в топках при сжигании мазута с присадкой. Это особенно наглядно видно при эксплуатации топок с высоким тепловым напряжением (до 1 млн. *ккал/м³ · ч*).

При сжигании мазута с присадкой ВНИИНП-102 в котельных установках продолжительность работы последних увеличивается, вследствие чего снимаются ограничения длительности кампании из-за образования золовых загрязнений.

Температура уходящих газов снижается, причем это понижение температуры уходящих газов наступает после начала сжигания мазута с присадкой, что обусловлено более интенсивным сгоранием топлива в топочном объеме.

Благодаря применению присадки ВНИИНП-102 предупреждается коксообразование при термическом крекинге смолистых остатков арланской нефти, а также удаляются из установки отложения, образовавшиеся ранее при крекинге нефтяных остатков без добавки присадки. Это было подтверждено промышленными опытами на установке термокрекинга 15—5, после чего присадка ВНИИНП-102 стала применяться на Салаватском нефтекомбинате (табл. 4).

Таблица 4

Качество котельного топлива, полученного из высокосернистой нефти путем крекинга без присадки и с присадкой ВНИИНП-102 на установке 15-5

Показатели	Исходный гудрон	Котельное топливо	
		Крекинг без присадки	Крекинг с присадкой ВНИИНП-102
Плотность ρ_4^{20}	1,012	1,024	1,024
Вязкость условная при 80° С	—	54°ВУ	15,0°ВУ
Температура застывания, °С	+35	+28	+6
Зольность, %	0,25	0,27	0,27
Элементарный состав, %:			
С	83,7	85,7	85,7
Н	10,1	9,3	9,3
S	4,4	4,5	4,5
N	0,43		
металлы +О	1,35	0,5	0,5

Опыты показывают, что содержание карбоидов в крекинг-мазутах, получаемых без присадки, определяется величиной 0,27—1,04%; при крекинге с присадкой карбоиды отсутствуют.

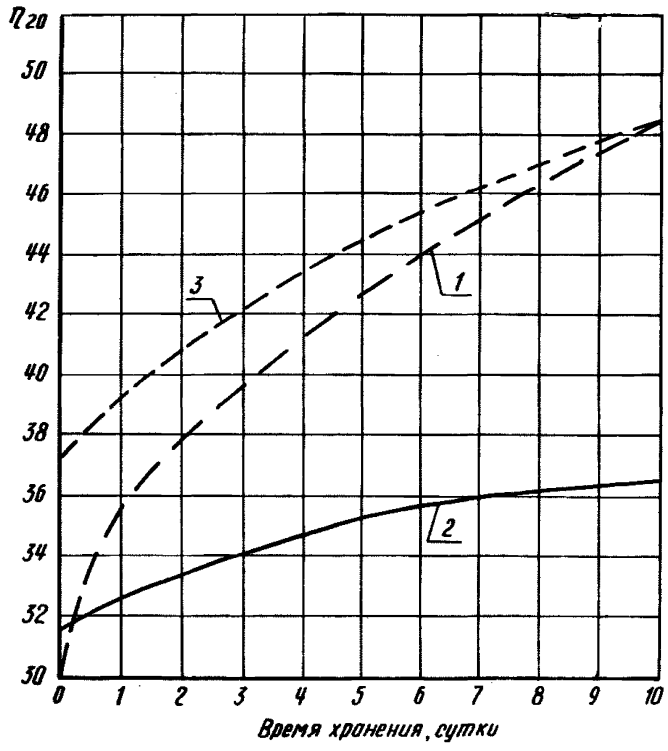
Последнее обстоятельство имеет важное значение, так как при применении присадки ВНИИНП-102 открываются возможности получения на нефтеперерабатывающих заводах мазутов без карбоидов, содержание которых в настоящее время 1 и 2,5% для мазутов марок 100 и 200 соответственно (ГОСТ на мазут 10585—63).

При отсутствии карбоидов в мазутах улучшается их горение и устраняется механический недожог топлива, который вызывает потери топлива и загрязнение атмосферы.

7. Выше было отмечено, что реакции взаимодействия присадки ВНИИНП-102 с таутомерными компонентами мазута ускоряются с повышением температуры.

На черт. 2 показано влияние температуры взаимодействия присадки с мазутом на вязкость последнего. Таким образом, с повы-

Влияние температуры введения присадки ВНИИНП-102 на динамическую вязкость мазута η_{20}



1 — мазут без присадки, перемешивание при t=100° С в течение 2 *ч*; *2* — мазут +0,5% присадки, перемешивание при t=100° С в течение 2 *ч*; *3* — мазут +0,5% присадки, перемешивание при t=20° С в течение 2 *ч*

Черт. 2

шением температуры обработки мазута присадкой эффективность действия присадки на снижение вязкости увеличивается.

8. Рассмотрение механизма действия присадок с электронно-химической точки зрения позволяет также объяснить эффективность влияния небольшой добавки присадок на такие сложные смеси, как мазуты.

Исследования таутомерных превращений органических соединений дали основания считать, что одновременной таутомерной

диссоциации подвергается лишь небольшое количество молекул. Поэтому для блокирования таутомерной системы добавлением присадки требуется небольшое количество последней.

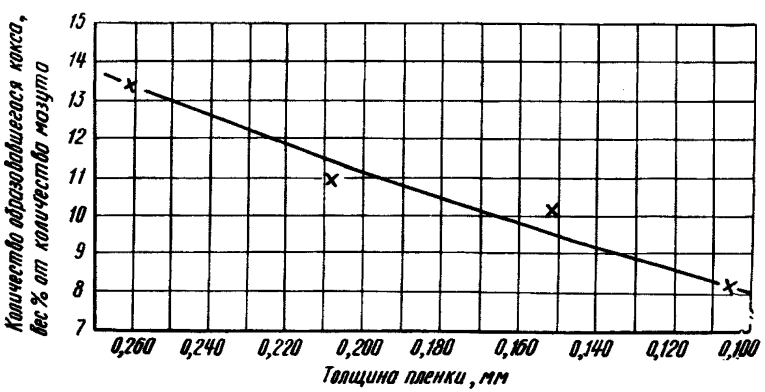
9. В настоящее время при получении мазутов из вязких гудронов их подвергают термическому крекингу с целью понижения вязкости.

Понижение вязкости гудронов может быть осуществлено путем ввода присадок без применения термокрекинга. Для указанных целей может быть использована присадка ВНИИНП-102. В этом случае вязкость гудронов понижается при температурах, более низких по сравнению с температурой крекинга, благодаря чему качество получаемых при этом мазутов значительно выше качества крекинговых мазутов.

Количество карбоидов, образующихся при крекинге мазута в восстановительной части пламени, зависит также от тонкости распыла мазута. Влияние тонкости распыла на образование кокса из нефтяных остатков определялось при их крекинге путем нанесения тонкого слоя на поверхность, нагретую до 600° С.

Полученные при этом результаты показывают резкое уменьшение количества образовавшегося кокса с уменьшением толщины пленки крекируемых нефтяных остатков (черт. 3).

Зависимость коксуемости мазута от толщины пленки крекируемых нефтяных остатков



Черт. 3

10. Точно так же с увеличением тонкости распыла топлива форсунками количество образующихся карбоидов в период превращений топлива в восстановительной части пламени будет снижаться.

Для получения тонкого распыла топлива важное значение имеет величина поверхностного натяжения топлива, как это следует из приведенной ниже зависимости для определения размера капли:

$$r = \frac{a}{\varphi} \cdot \frac{2g}{\omega^2 \gamma},$$

где a — поверхностное натяжение;

φ — коэффициент сопротивления среды;

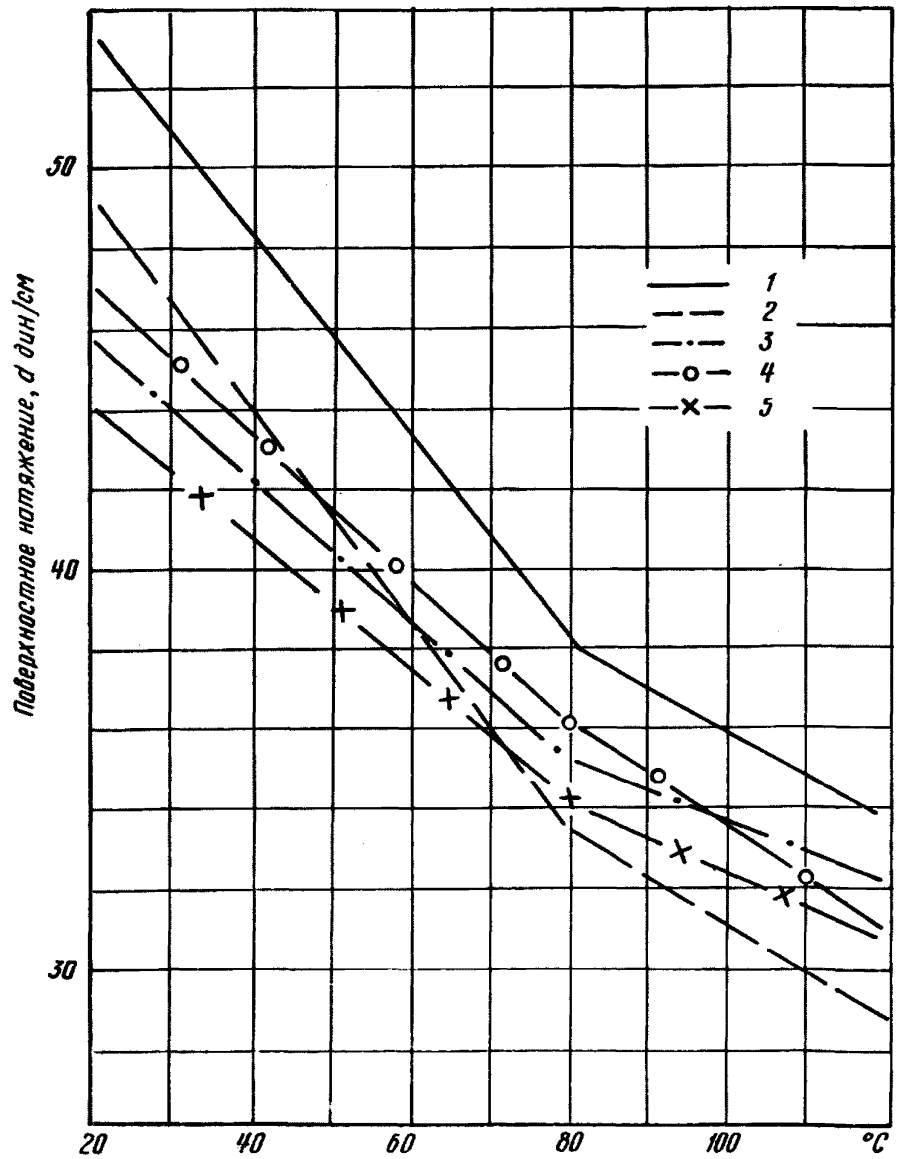
γ — объемный вес;

ω — относительная скорость;

g — ускорение силы тяжести.

При применении присадок ВНИИНП поверхностное натяжение мазутов уменьшается (черт. 4 и табл. 5).

Уменьшение поверхностного натяжения мазута М-40 при введении жидких присадок



1 — мазут без присадки; *2* — мазут +0,5% присадки ВНИИНП-102; *3* — мазут +0,5% присадки ВНИИНП-102К; *4* — мазут +0,5% присадки ВНИИНП-104; *5* — мазут +0,5% присадки ВНИИНП-106

Черт. 4

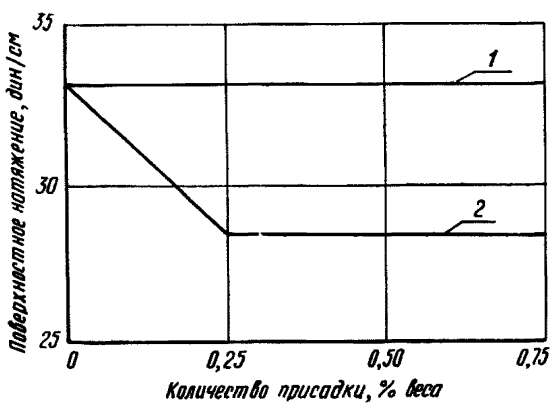
Таблица 5

Уменьшение поверхностного натяжения мазута М-40 при введении жидких присадок ВНИИНП

Присадка	Количество присадки, %	Поверхность, натяжения, *дин/см*	Относительная величина поверхности натяжения, %	Снижение поверхности натяжения, %
Без присадки	—	53,5	100	—
ВНИИНП-102	0,2	53,5	100	—
	0,5	49,5	92,5	7,5
ВНИИНП-102К	0,2	45,9	85,8	14,2
	0,5	45,9	85,8	14,2
ВНИИНП-104	0,2	46,5	86,9	12,1
	0,5	47,5	88,8	11,2
ВНИИНП-103	0,2	42,0	78,5	21,5
	0,5	43,6	81,5	18,5
ВНИИНП-106	0,2	44,6	83,3	16,7
	0,5	44,6	83,3	16,7

Механизм влияния присадок ВНИИНП на величину поверхностного натяжения топлива связан с взаимодействием присадок и компонентов топлива, что рассматривалось в предыдущей главе.

Влияние присадки ВНИИНП-111/66 на поверхностное натяжение топлива



1 — стандартное дизельное топливо деароматизированное; *2* — стандартное дизельное топливо

Черт. 5

Понижение поверхностного натяжения при добавлении присадки (черт. 5) имеет место только при наличии в топливе ароматических и сернистых соединений, после удаления которых поверхностное натяжение топлива при добавлении присадки не понижается.

11. При сжигании сернистого мазута в котельных установках наряду с SO_2 образуется также некоторое количество SO_3. Образование SO_3 протекает как в топочном объеме, так и в газовом тракте при прохождении дымовых газов под поверхностями нагрева, на которых имеются отложения. В состав отложений входят минеральные компоненты мазута, продукты коррозии поверхностей нагрева, а также углеродистые отложения, полученные при сгорании мазута.

Следует отметить, что хотя содержание углеродистых соединений в отложениях, отобранных с поверхностей нагрева, незначительно, догорание их как в дымовых газах, так и на поверхностях нагрева имеет существенное значение для доокисления SO_2 дымовых газов в SO_3 так как углеродистые и другие отложения катализируют этот процесс.

В лабораторных условиях было исследовано влияние отложений на образование SO_3 в процессе доокисления SO_2 по реакции

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow SO_3.$$

Результаты опытов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Превращение SO_2 в SO_3 в потоке воздуха в кварцевой трубке

Температура во время опыта, °С	Добавки	Глубина превращения, %
600	Без добавки	0,88
	Сажа канальная	1,20
	Кокс сернистого мазута	5,13
800	Без добавки	1,98
	Сажа канальная	4,26
	Кокс прямогонного мазута	7,75
1000	Без добавки	3,98
	Сажа канальная	6,21
	Золовые отложения с Калининградской ТЭЦ	7,42
	Отложения с воздухоподогревателя ЛенГЭС-5	10,95

Полученные данные свидетельствуют о том, что на окисление SO_2 в SO_3 в атмосфере воздуха заметное каталитическое действие оказывают углеродистые отложения (например, сажа), а также коксовые отложения, имеющие в своем составе минеральные компоненты (в том числе железо и ванадий).

Таким образом, необходимость полного сжигания топлива, исключающего образование нагаров, вызвана не только экономией топлива и защитой поверхностей нагрева от отложений, но и снижением сернокислотной коррозии, т. е. связана с образованием SO_3 в процессе окисления SO_2 при наличии свободного кислорода в продуктах горения.

Следует отметить, что каталитическое действие углеродистых отложений на доокисление SO_2 может протекать и при невысоких

температурах дымовых газов вследствие местного нагрева углеродистых отложений при их догорании. Поэтому уменьшение образования карбоидов тем или иным способом и интенсификация их догорания уменьшают образование SO_3. В этом случае благодаря уменьшению содержания SO_3 отложения становятся более рыхлыми и могут удаляться или обдувкой, или дробеочисткой.

Снижение образования SO_3 в топочном объеме при сжигании сернистого топлива достигается путем добавления к присадке ВНИИНП-102 азотистых (в присадках ВНИИНП-106) или органических фосфорных соединений (в присадке ВНИИНП-107).

Рассматривая окисление SO_2 в SO_3 как цепную реакцию, можно считать, что азотистые основания обрывают цепи указанной реакции.

В лабораторных опытах, имитирующих горение сернистого топлива в топке, установлено резкое снижение коррозионной агрессивности продуктов сгорания топлива при добавке к нему азотистых оснований или органических соединений фосфора.

12. Соединения фосфора, бария, меди и железа, вводимые с присадками в топливо, влияют на процессы горения по-разному.

Барий, медь и железо интенсифицируют горение тяжелых компонентов топлива, причем в зависимости от условий горения (температура, избыток воздуха) выбирается тот или иной из указанных металлов. Роль фосфора, как уже отмечалось выше, состоит в уменьшении коррозионной агрессивности продуктов сгорания топлива.

В табл. 7 представлены данные, которые показывают, что образование SO_3 над коксовыми отложениями мазута, содержащими

Таблица 7

Превращение SO_2 в SO_3 над коксом прямогонного мазута

Условия проведения опыта	Температура, °С	Количество воздуха, *л*	Время опыта, *мин*	Переход SO_2 в SO_3, %
Без кокса	600	10	20	0,88
Кокс прямогонного мазута	600	10	20	5,13
Кокс прямогонного мазута +1% ВНИИНП-103	600	10	20	3,17

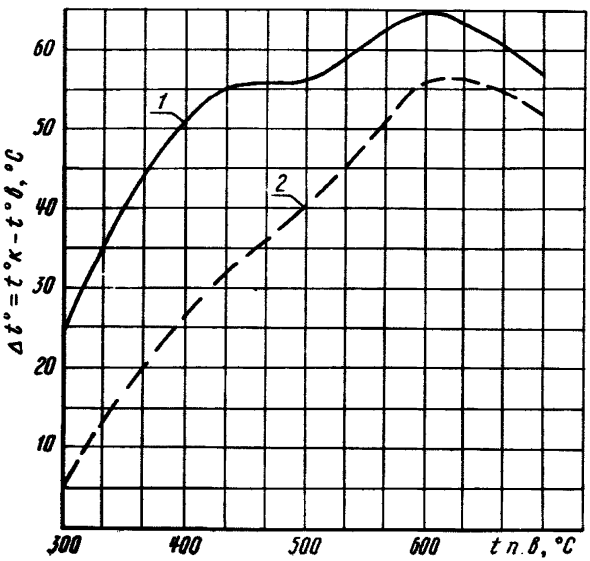
соединения бария, фосфора и меди (присадка ВНИИНП-103), значительно снижается по сравнению с образованием SO_3 над отложениями, полученными из мазута без присадки.

Подавление каталитической активности отложений мазута в отношении образования SO_3 при применении присадки ВНИИНП-103

объясняется наличием в последней фосфора. Кроме того, наличие фосфора понижает температуру коксовых частиц при их догорании, а также степень превращения SO_2 в SO_3.

При горении коксовых отложений мазута с присадкой ВНИИНП-103 (черт. 6) температура накаливания коксовых частиц

Температура накаливания кокса при горении в топке воздуха



1 — кокс прямогонного мазута без присадки; *2* — кокс прямогонного мазута +1% присадки ВНИИНП-103

Черт. 6

понижается по сравнению с температурой горения коксовых отложений, полученных из мазута без присадки. Несмотря на это выгорание кокса в этом случае протекает не в меньшей степени (черт. 7), что объясняется наличием бария и меди в присадке ВНИИНП-103, которые изменяют характер реакций горения.

Каталитическое действие окиси меди при горении углеводородного топлива общеизвестно. Необходимо только отметить, что оно наиболее эффективно в области сравнительно невысоких температур — около 500° С (рис. 7).

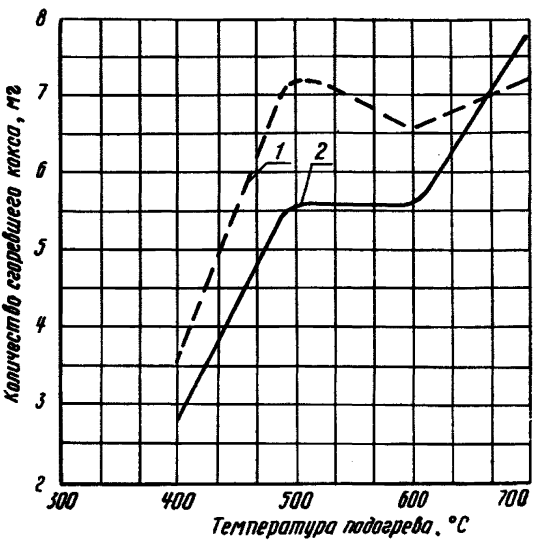
В области высоких температур и при наличии больших избытков воздуха (особенно в дизелях, газотурбинных установках) интенсификатором горения является окись бария. Окись бария при температурах 600° и выше переходит в перекись бария, отдающую свой кислород на дожигание тяжелых компонентов топлива, и процесс вновь повторяется.

Изучены области превращений различных соединений бария, входящих в состав присадок, в перекись бария. Полученные данные

показали, что от характера этих соединений зависит и легкость превращений их в перекись бария.

Лучшим соединением бария в отношении легкости образования перекиси является нафтенат бария. Однако и сульфонаты бария, и другие более доступные соединения, растворимые в топливе, в процессе горения также превращаются в перекись бария, как это было подтверждено опытами.

Количество сгоревшего кокса в расчете на 1° С накаливания



1 — кокс прямогонного мазута +1% присадки ВНИИНП-103; *2* — кокс прямогонного мазута без присадки

Черт. 7

Интенсификация дожигания тяжелых компонентов топлива не должна сопровождаться увеличением доокисления SO_2 в SO_3, в связи с чем наряду с бариевым компонентом вводится также органическое соединение фосфора, задерживающееся в тяжелых компонентах топлива.

Добавка к мазуту трикрезилфосфата в сочетании с органическими соединениями бария обеспечивает переход фосфора в кокс, в то время как без добавки соединений бария этого перехода нет.

При образовании прочных соединений бария и фосфора при высоких температурах коксования барий не теряет способности образовывать перекись, играющую важную роль в интенсификации дожигания тяжелых компонентов топлива, как это было установлено специальными опытами.

13. Все присадки ВНИИНП стабилизируют топливо и предотвращают выделение из него различного рода отложений.

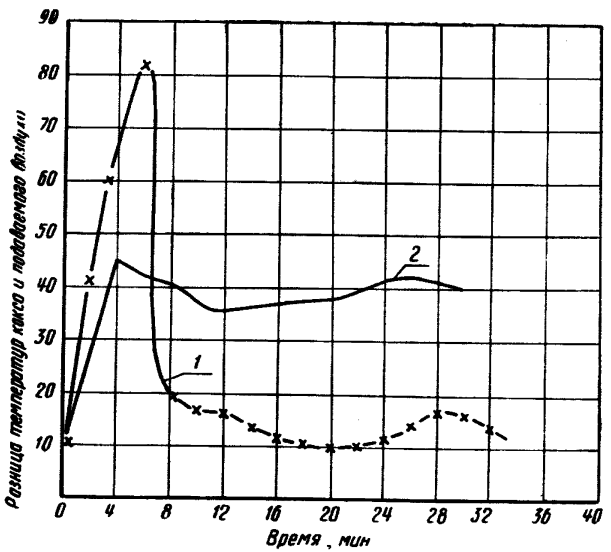
Для усиления действия присадок в отношении достижения полноты сгорания, уменьшения образования агрессивных компонентов и изменения структуры отложений в основу присадки ВНИИНП-102 добавляются различные маслорастворимые соединения бария, меди, фосфора, натрия, калия и азотистые основания.

В присадке ВНИИНП-106 взамен соединений бария, меди, фосфора, натрия и калия используется фенолят железа, растворенный в смеси присадки ВНИИНП-102 и тяжелых пиридиновых оснований.

Разработка присадки ВНИИНП-106 производилась с целью замены дефицитных соединений бария, меди и фосфора доступными соединениями фенолятов железа, которые в условиях восстановительной части пламени переходят в пирофорные соединения, обеспечивающие полноту сгорания топлива.

На черт. 8 представлены данные, характеризующие горение

Влияние добавки нафтената железа на горение кокса



1 — из нефтената железа; *2* — из нефтената бария

Черт. 8

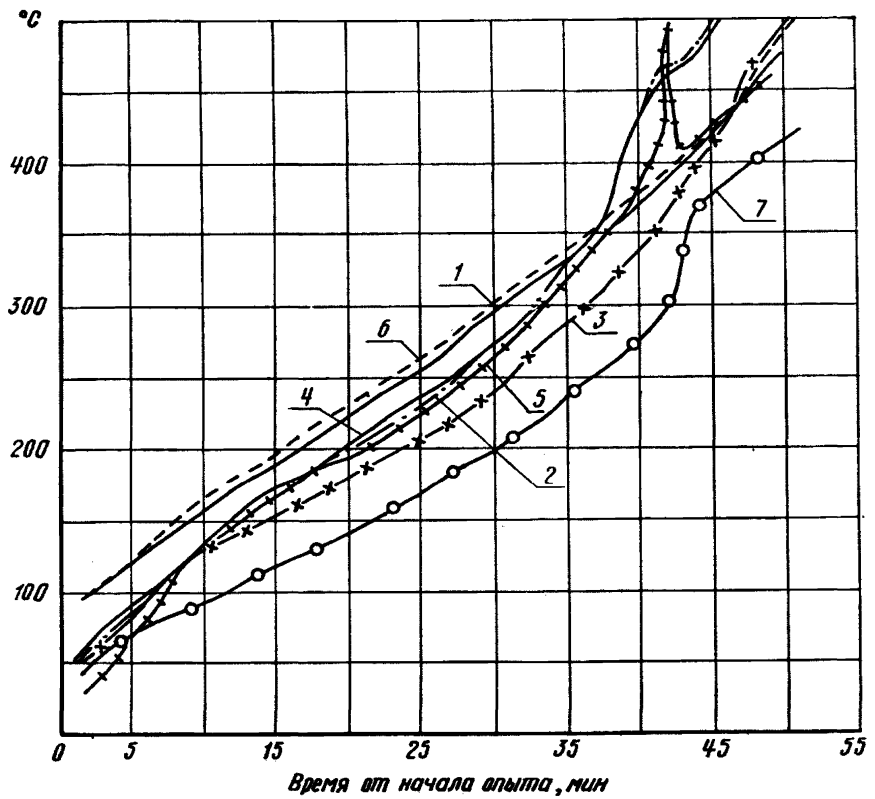
кокса, полученного из нафтенатов бария и железа. Из черт. 8 видно, что горение кокса, не содержащего железа, протекает равномерно, в то время как при наличии железа сгорание кокса происходит быстро. Эти данные были получены при пропускании воз-

духа с постоянной скоростью над различными коксами, причем измерителем скорости горения служила разность между температурой пропускаемого воздуха и температурой, развивающейся при этом в слое кокса.

Другая серия опытов проводилась при постепенном нагреве воздуха, подаваемого с определенной скоростью; при этом измерялась температура слоя кокса.

Полученные при этом данные (рис. 9) показывают, что в случае присутствия в коксе пирофорных соединений железа наблюдаются резкие подъемы температур кокса.

Горение кокса, содержащего продукты восстановления органических соединений железа и натрия



1, 2 — сульфонат железа из контакта Петрова, зольность 15%; *3* — сульфонат натрия, зольность 12%; *4* — нафтенат натрия, зольность 12,6%; *5* — нафтенат железа, зольность 9,1%; *6, 7* — алкилфенолят железа, зольность соответственно 8,33 и 42,1%

Черт. 9

Таким образом, введение органических соединений железа в мазут позволяет интенсифицировать горение тяжелых компонентов топлива.

Применение присадки ВНИИНП-106 при сжигании мазута в котельных установках подтвердило эффективность введения в присадку соединений железа.

Состав жидкой присадки ВНИИНП-106:

Наименование компонентов	Количество, %
Присадка ВНИИНП-102	50
Феноляты железа	25
Азотистые основания	25

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 к РТМ 24.038.09—72

Рекомендуемое

КОНТРОЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАЗУТА

1. Для правильной организации химической обработки мазута необходим ее контроль, так как при несоблюдении определенных технических условий эффект от применения присадки может быть снижен.

Контроль за химической обработкой мазута присадкой ВНИИНП-106 включает в себя следующие этапы:

а) контроль качества присадки, получаемой от завода-поставщика;

б) определение количества присадки в химически обработанном мазуте;

в) определение зольности мазута, обработанного присадкой.

2. Контроль качества присадки

2.1. Каждую полученную партию присадки необходимо проверить на соответствие техническим условиям следующих показателей:

а) зольности;

б) содержания железа;

в) щелочности.

2.2. Отбор проб жидкой присадки ВНИИНП-106 для проведения анализов по определению качества присадки осуществляется непосредственно из цистерны.

3. Определение зольности присадки

3.1. Для определения зольности присадки необходимо иметь фарфоровые тигли № 4 или № 5. Перед употреблением тигли необходимо обработать. Для этого налить в них соляную кислоту концентрации 10%, довести кислоту до кипения и кипятить 5 *мин*. Затем промыть тигли дистиллированной водой и прокалить их в муфельной печи при температуре 800±50° С в течение 2,5 *ч*.

После прокаливания тигли охлаждают на воздухе в течение 5 *мин* на листе асбеста и затем переносят для охлаждения в эксикатор на 30 *мин*.

Когда тигель охладится, его взвешивают, затем вновь прокаливают в течение 20 *мин*, охлаждают, взвешивают и так до тех пор, пока тигель не прокалится до постоянного веса. Взвешивание производится на аналитических весах. Постоянным считается вес, когда разность веса при двух последовательных взвешиваниях станет не более 0,0004 *г* (тигли в эксикаторе следует выдерживать одинаковое время).

В обработанный таким образом тигель берут навеску присадки весом 2—3 *г* на аналитических весах. Одновременно проводят два параллельных анализа.

Навески присадки в тиглях выпаривают на электроплитке досуха. Сухой остаток в тигле прокаливают в муфельной печи при температуре 600±50°. Чтобы сухой остаток не вспыхнул, тигли на 5—8 *мин* ставят около дверцы муфеля, оставив ее открытой. Затем тигли переносят вглубь печи и дверцу закрывают. Тигли с углистым остатком прокаливают в течение 1—1,5 *ч*.

После этого тигель охлаждают на воздухе в течение 5 *мин* и в эксикаторе в течение 30 *мин*, взвешивают на аналитических весах, снова переносят на 15 *мин* в муфель. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до получения расхождений между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 *г*.

3.2. Расчет зольности присадки в процентах производят по формуле

$$X = \frac{G_1}{G} \cdot 100,$$

где G_1 — вес золы, *г*; G — навеска испытуемого продукта, *г*.

Зольность присадки в вес. % должна быть от 1 до 2.

3.3. Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений зольности не должны превышать следующих величин:

Зольность, %	Допускаемые расхождения, %
До 0,005	0,002
Св. 0,005 до 0,01	0,003
Св. 0,01 до 0,1	0,005
Более 0,1	0,01

4. Определение количества железа

4.1. Золу, полученную при определении зольности, растворяют при нагревании в 10 *мл* HCl (1 : 1). Для этого тигель с золой и HCl накрывают часовым стеклом и нагревают на плитке до кипения. Раствор фильтруют в стакан, доводят объем раствора до 100—150 *мл*, кипятят с 1 *мл* концентрированной HNO_3, и затем производят осаждение гидроокиси железа аммиаком. Стакан с осадком нагревают еще 30 *мин*, дают осадку осесть и фильтруют через неплотный фильтр (красная или белая лента), сначала сливая жидкость. Осадок три—четыре раза промывают в стакан декантацией 2%-ным горячим раствором NH_4NO_3, содержащим несколько капель аммиака, затем переводят осадок на фильтр. На фильтре осадок промывают два-три раза горячим 2%-ным раствором нитрата аммония и три-четыре раза горячей водой. Осадок с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют и

прокаливают в муфеле при 800—900° С до постоянного веса. Взвешивают Fe_2O_3, и вычисляют процентное содержание железа. Зольность в вес. % в пересчете на окись железа должна быть в пределах 0,8—1,5.

5. Определение щелочности

5.1. Навеску присадки (около 1 *г*), взятую на аналитических весах, переносят в колбу емкостью 250 *мл* и растворяют в 20 *мл* серного эфира. Затем добавляют 50 *мл* дистиллированной воды и 1—2 капли метилоранжа. Титрование производят 0,1 н. соляной кислотой до перехода окраски индикатора в розовый цвет.

Расчет щелочности производится по формуле

$$\text{Щелочность} = \frac{Ta}{H_1},$$

где T — титр 0,1 н. соляной кислоты, *мг* КОН;

a — количество HCl, пошедшее на титрование, *мл*;

H_1 — навеска присадки ВНИИНП-106, *г*.

Щелочность КОН на 1 *г* присадки должна быть не менее 75 *мг*.

6. Определение количества присадки в химически обработанном мазуте

6.1. Так как тяжелые пиридиновые основания, входящие в состав присадки ВНИИНП-106, имеют щелочную реакцию водной вытяжки, то определение количества присадки в мазуте производится путем обработки навесок присадки, мазута и мазута с присадкой избытком 0,01 н. водного раствора соляной кислоты и последующего обратного титрования получаемых кислотных вытяжек 0,01 н. водным раствором КОН в присутствии индикатора метилоранжа.

Для ускорения отделения кислотного слоя анализируемые навески перед обработкой кислотой разбавляют бензолом и в них добавляют деэмульгатор.

6.2. Реактивы и материалы, необходимые для проведения анализа:

химически чистая соляная кислота, 0,01 н. раствор;

химически чистый едкий калий, 0,01 н. раствор;

метилоранж, 0,1%-ный водный раствор;

деэмульгатор ОЖК;

бензол;

посуда мерная стеклянная: пипетки емкостью 50 и 10 *мл*, цилиндр емкостью 200 *мл*;

делительные воронки емкостью 0,5 *л*;

капельница.

6.3. Для определения количества присадки в мазуте необходимо иметь следующие пробы: присадки ВНИИНП-106, мазута без присадки, мазута с присадкой. Пробу присадки отбирают из емкости для хранения присадки или из пробоотборника, установленного на трубопроводе перед насосом-дозатором. Пробу мазута без присадки отбирают из приемной емкости. Пробу мазута

с присадкой отбирают из пробоотборника, установленного на трубопроводе после погружного насоса.

6.4. Определение количества присадки в мазуте включает три этапа:

титрование кислотного экстракта из присадки ВНИИНП-106;

титрование кислотного экстракта из мазута без присадки;

титрование кислотного экстракта из мазута с присадкой.

6.5. Навески присадки мазута без присадки и мазута с присадкой берут на аналитических весах по разности веса капельницы:

навеску присадки — около 0,1 *г*;

навеску мазута без присадки — около 25 *г*;

навеску мазута с присадкой — около 25 *г*.

6.6. Каждую навеску анализируют отдельно по следующей методике. В делительную воронку заливают 200 *мл* бензола и туда же вводят анализируемую навеску. К смеси добавляют 0,025 *г* ОЖК и перемешивают их взбалтыванием. После введения пипеткой 50,0 *мл* 0,01 н. раствора HCl смесь осторожно встряхивают в течение 5 *мин* и ставят на отстой. Для лучшего разделения слоев делительную воронку помещают в теплую воду.

Нижний кислотный слой отделяют и фильтруют, на титрование берут 10 *мл* отфильтрованного кислотного экстракта. Титрование производят 0,01 н. раствором КОН в присутствии индикатора метилоранжа до перехода окраски индикатора из розового в желтый цвет.

Примечание. Титрование всех кислотных экстрактов производится в параллельных пробах дважды. Для расчета берется среднее арифметическое из двух полученных результатов, отличающихся между собой не более чем на 0,1 *мл*.

7. Расчет результатов анализа

7.1. Количество присадки ВНИИНП-106 (в %), содержащейся в мазуте, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{\left(\frac{a - a_3}{H_3} - \frac{a - a_2}{H_2}\right) 100}{\frac{a - a_1}{H_1}},$$

где a — количество 0,01 н. раствора КОН, расходуемое на титрование 10 *мл* 0,01 н. раствора HCl, *мл*;

a_1 — количество 0,01 н. раствора КОН, израсходованное на титрование 10 *мл* кислотного экстракта из присадки ВНИИНП-106, *мл*;

a_2 — количество 0,01 н. раствора КОН, израсходованное на титрование 10 *мл* кислотного экстракта из мазута без присадки, *мл*;

a_3 — количество 0,01 н. раствора КОН, израсходованное на титрование 10 *мл* кислотного экстракта из мазута с присадкой, *мл*;

H_1 — навеска присадки ВНИИНП-106, *г*;

H_2 — навеска мазута без присадки, *г*;
H_3 — навеска мазута с присадкой ВНИИНП-106, *г*.

8. Определение зольности мазута с присадкой.

8.1. Определение зольности мазута, обработанного присадкой, необходимо для контроля процесса промывки мазутного оборудования и для принятия мер к постепенному срабатыванию мазута с повышенной зольностью.

Зольность мазута с присадкой определяют в тигле № 5. Навеску берут в количестве около 10 *г*. Определение зольности мазута с присадкой производят по изложенной выше методике определения зольности присадки.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1. Проектирование установки для химической обработки мазута . . 1

2. Подготовка оборудования мазутного хозяйства действующих электростанций и промышленных котельных для организации химической обработки мазута 8

3. Эксплуатация установки для химической обработки мазута . . 10

4. Техника безопасности при применении химической обработки мазута жидкими присадками ВНИИНП 12

Приложение 1. О механизме действия жидких присадок ВНИИНП 14

Приложение 2. Контроль химической обработки мазута 32

Ответственный за выпуск *В. С. Розанова.*

Редактор *Л. П. Коняева*

Техн. ред. *Н. П. Белянина.* Корректор *В. Н. Шонурова.*

Сдано в набор 27.03.74. Подписано к печ. 22.07.74. Формат бум. 60×90 1/16.

Объем 2 1/4 печ. л. Тираж 2500. Заказ 228. Цена 45 коп.

Группа полиграфических работ ОНТИ ЦКТИ им. И. И. Ползунова
194021, Ленинград, Политехническая ул., д. 24.

gost.e-ecolog.ru