

УДК 621.184

Водородометрия при диагностике водно-химических режимов котлов ТЭС

Виноградов В.Н., канд. тех. наук, Аван В.К., асп.

Определяется роль водородометрии в системе химико-технологического мониторинга водно-химического режима ТЭС. Указаны значимые источники водорода в ее пароводяном тракте и связь концентрации водорода в воде и паре с режимом работы котла. Приведены примеры использования водородометрии для диагностики водно-химического режима ТЭС, в том числе, с парогазовым блоком и рекомендации по увеличению ее информативности.

Ключевые слова: теплоэнергетика, котлы, водно-химический режим, коррозия, водородометрия.

Perspectivity of Hydrogen Gas Analyzer for Diagnostics of Water Chemical Modes of Thermal Power Plants' Boilers

V.N. Vinogradov, Candidate of Engineering, V.K. Awan, Post Graduate Student

The authors determine the role of hydrogen gas analyzer in chemical-engineering monitoring system of thermal power plants chemical modes. The meaningful hydrogen gas sources in its boiler circuit and links between hydrogen gas concentration in water and steam with boiler's operating modes are given. The authors suggest the hydrogen gas applying examples for diagnostics of water chemical modes of thermal power plants including combine-cycle power plants and recommendations for increasing its information capability.

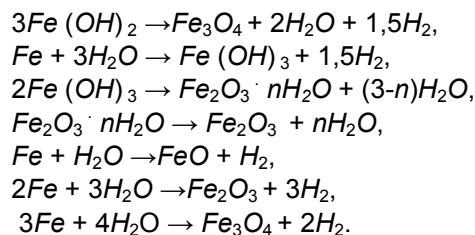
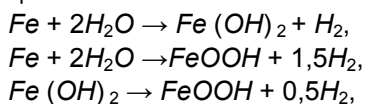
Keywords: thermal power, boilers, water-chemical mode, corrosion, hydrogen measurement.

Основным средством наблюдения заведением теплоносителя в трактах энергоблоков, за его взаимодействием с конструкционными материалами, переносом загрязнений паром в такую ответственную часть контура, как паровая турбина, является химический контроль водно-химических режимов.

Достаточно полное и своевременное получение надежной информации о состоянии водно-химического режима энергоблока является необходимым, в том числе, для коррекции этого режима в случае обнаружения отступления контролируемых показателей от установленных норм качества воды, пара, конденсата и стоков электростанций. К числу средств получения такой информации относятся, в первую очередь, точные приборы современного автоматического химического контроля водно-химического режима.

Одним из условий надежной и безаварийной эксплуатации котлов является раннее обнаружение внутренней коррозии поверхностей нагрева труб. Поэтому особое внимание уделяется методам контроля коррозии металла котлов по косвенным показателям. К таким методам относится контроль коррозии по содержанию водорода в воде и паре.

С самого начала работы котла происходит химическое и электрохимическое окисление котельной стали. Это окисление может быть описано следующими возможными итоговыми реакциями:



При электрохимической коррозии водород выделяется в катодных реакциях.

Так как количество водорода, образующегося при взаимодействии стали с водой и паром, пропорционально количеству металла, превращающегося в оксиды, по количеству выделившегося водорода можно судить об интенсивности и видах коррозии стали. Образовавшийся водород в основном поступает в воду или в пар, однако возможно также насыщение водородом металла. В последнем случае коррозионный износ стали осложняется ее водородным охрупчиванием.

Ниже перечислены основные источники водорода в пароводяном тракте ТЭС:

- электрохимическая коррозия;
- химическая коррозия;
- термическое разложение органических веществ.

Источником водорода является и термическая диссоциация молекул воды. В большинстве случаев количество водорода, появляющегося в результате этой диссоциации, существенно меньше, чем образующегося при коррозии стали или термолитизе органики. Пренебрежение этим источником не мешает контролю коррозии котельной стали по содержанию водорода в во-

де и паре, так как термическая диссоциация воды создает фоновую концентрацию водорода. Все указанные процессы вносят свой вклад в общее количество образующегося водорода, однако основным его источником являются процессы непосредственного взаимодействия котельной стали с водой в соответствии с уравнениями, приведенными выше [1].

Методически подход к оценке интенсивности коррозии по выделению водорода предполагает:

- учет влияния докотловой обработки и химический анализ воды (определение параметров качества воды, в том числе окисляемости) на коррозию и выделение водорода;
- исследование коррозии и выделений водорода в различных эксплуатационных режимах;
- анализ тепловых нагрузок в целях определения возможных зон локализации коррозии;
- определение вида и характера отложений на поверхностях нагрева.

Такой подход дает возможность определить интенсивность не только общей, но и локальной коррозии.

Доля водорода, переходящего в сталь, и его разрушающее действие на нее заслуживают особого внимания. Диаметр молекулы водорода принимается равным 0,212 нм; диаметр атома водорода – 0,1 нм, энергия диссоциации молекулы водорода на атомы составляет 432 кДж/моль (103 ккал/моль). Термическая диссоциация молекул водорода H_2 при температурах ниже 2000 °С очень мала: при температуре 225 °С константа диссоциации H_2 равна $1 \cdot 10^{-41}$. В результате контакта водорода с металлом наблюдаются:

- адсорбция газа на металлической поверхности (при этом образуется пленка толщиной в одну-две молекулы);
- абсорбция газа металлом;
- диффузия абсорбированного газа в объеме металла.

При каждой заданной температуре имеется определенная зависимость между количеством водорода, адсорбированного единицей площади поверхности металла, и давлением. Атомы, образующие поверхностный слой металла, обладают ненасыщенными силами связи благодаря асимметричности своего расположения. Поэтому молекулы газа приходят в соприкосновение с металлической поверхностью. При этом они стремятся сконденсироваться на данной поверхности, так как их удерживают ненасыщенные силы связи. Следовательно, область действия поверхностных сил, обуславливающих явление адсорбции, составляет около 10^{-8} см, и толщина адсорбированного слоя не может быть более одной молекулы.

Количество газа, адсорбированного единицей площади поверхности, является гипербо-

лической функцией давления газа. Для поглощения водорода существенным является состояние поверхности. Поверхность с ненарушенной кристаллической решеткой способствует наиболее сильному поглощению водорода. Природа поверхностной адсорбции свидетельствует о том, что водород в твердом растворе находится в атомарном состоянии. Учитывая разницу в размерах атомов водорода и металла, следует предположить, что водород образует с металлами твердые растворы внедрения.

Скапливающийся в стали водород может образовывать газовые полости, которые уменьшают механическую прочность металла и способствуют его охрупчиванию. Водород вступает в химическое взаимодействие и с примесями, содержащимися в металле. Это приводит к изменению растворимости водорода в кристаллической решетке и образованию новых фаз, которые выделяются в больших порах и несплошностях, преимущественно по границам зерен [2].

Разрушение труб под действием водорода, как правило, идет параллельно с образованием отложений на внутренних поверхностях труб (отложения увеличивают температуру стали и растворимость водорода в ней). Однако при визуальном контроле поврежденных, наводороженных труб отложения не всегда обнаруживаются, так как в случае утечек сильная струя воды и пара удаляет отложения с поверхности стали.

Негативная роль отложений дополняется и тем, что, во-первых, локальный перегрев стали отрицательно сказывается на ее характеристиках прочности, во-вторых, отложения сорбируют и концентрируют различные, в том числе, коррозионно опасные примеси воды и пара. При электрохимической коррозии под отложениями формируются анодные зоны. В результате под слоем отложений показатель pH понижается и в ближайшей окрестности анода становится возможным катодное выделение свободного водорода [3]. Идет локальный процесс кислотной коррозии металла. Водород диффундирует в металл, накапливаясь в зоне дефектов. Он образует хрупкие гидриды и взаимодействует с карбидами железа по реакции $4H + Fe_3C = 3Fe + CH_4$. При больших температурах и давлениях водород реагирует с углеродом, находящимся в растворе, по реакции $4H + C = CH_4$. В результате сталь обезуглероживается. Образующийся метан располагается преимущественно по границам зерен, что также способствует охрупчиванию металла.

Как видно из приведенных выше реакций окисления, содержание водорода может служить количественным критерием оценки скорости процесса образования или разрушения защитной окисной пленки магнетита на внутренних поверхностях нагрева котла. Поэтому представляет большой интерес проведение наблюдений за

процессом образования защитного слоя магнетита при длительной работе котла, а также при его растопках путем определения концентрации водорода в воде и паре. При этом повышение концентрации водорода на данном участке может свидетельствовать о повреждении защитной пленки и протекании коррозионных процессов.

Существуют разные методы и приборы определения концентрации водорода в воде и паре. В начальный период освоения и применения аппаратуры для определения массовой доли растворенного в воде и паре водорода скорость коррозионных процессов контролировалась по абсолютной величине содержания водорода в пробах пара, отбираемых из паропровода на выходе из котла. Скорость коррозии при таких условиях отбора проб получается усредненной по всему тракту котла. Вместе с тем известно, что отдельные участки котлов (водяной экономайзер, нижняя, средняя и верхняя радиационные части, элементы пароперегревателя) выполнены из разных марок стали, имеют разные площади поверхностей нагрева, разные гидродинамические и температурные условия. Очевидно, что и скорость коррозии на отдельных участках котла будет разной. В связи с этим информация о массовой концентрации водорода в паре на выходе из котла не позволяет (без привлечения дополнительной информации) судить об интенсивности пароводяной коррозии в условиях эксплуатации и, особенно, о причинах повышенной скорости коррозии. По абсолютному приросту массовой концентрации водорода на отдельных участках пароводяного тракта невозможно оценить скорость коррозии. Следует подчеркнуть, что эти недостатки не устраняются и при организации непрерывного контроля водорода в разных точках пароводяного тракта.

Для оценки скорости протекания коррозионных процессов целесообразно относить прирост концентрации водорода на отдельном участке к площади внутренней корродирующей поверхности труб рассматриваемого участка, т. е. подсчитывать так называемое «водородное число». Водородное число θ , $\text{мкг H}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, показывает, сколько водорода образовалось на 1 м^2 внутренней поверхности труб определенного участка за 1 ч, и определяется по формуле

$$\theta = \frac{\Delta H_2 D}{F},$$

где ΔH_2 – прирост содержания водорода на данном участке, мкг/кг ; D – производительность котла или расход теплоносителя на данном участке, кг/ч ; F – площадь внутренней поверхности труб рассматриваемого участка, м^2 . Зная водородное число, можно подсчитать скорость разрушения металла вследствие пароводяной коррозии [4].

Несмотря на кажущуюся простоту определения скорости коррозии стали по водородному

числу, расчет скорости не может быть реализован по нескольким причинам: во-первых, неизвестна площадь корродирующей поверхности; во-вторых, неизвестна степень локализации коррозии; в-третьих, неизвестен относительный выход водорода в реакциях коррозии. Для простоты выход водорода принимают обычно для реакции пароводяной коррозии с образованием магнетита. Это не совсем корректно. При коррозии, происходящей в режиме реального времени, образуются промежуточные продукты, а магнетит является конечным, но не единственным термодинамически устойчивым продуктом завершения превращений этих продуктов.

В результате длительных наблюдений на работающем котле установлено, что полного подавления выделения водорода или полной стабилизации его содержания на отдельных участках и в целом по котлу не происходит. В процессе работы котла отмечается изменение массовой концентрации водорода, которое указывает на переменный процесс разрушения и образования защитной пленки магнетита.

Следует отметить, что фиксация нестабильности процесса образования и разрушения защитной пленки в динамике стала возможной лишь благодаря использованию такой аппаратуры, которая способна обеспечить измерение водорода в различных точках пароводяного тракта в данный момент времени.

Целесообразность применения водородометров для контроля за проскоком органических веществ в пароводяной тракте ТЭС, проверки эффективности антикоррозионных мероприятий при фосфатировании котловой воды, консервации котлов на стадии их пуска и первых дней работы показана в [5]. Для расширения области применения водородометрии в теплоэнергетике нами выполнены измерения массовых концентраций водорода в контурах парогазовых установок (ПГУ). В греющем контуре газового подогревателя сетевой воды одной из парогазовых ТЭЦ установлено повышенное содержание продуктов коррозии и водорода (от 10 до 40 $\text{мкг/дм}^3 \text{ H}_2$). Массовая концентрация кислорода в греющей воде при этом соответствовала пределу чувствительности мембранного амперометрического кислородомера. Следует признать, что внутренняя коррозия стали в греющем контуре протекает с заметной долей водородной деполяризации катодов, и для подавления ее требуется увеличение рН воды. На другой ПГУ с обессоленной добавочной водой и дозировкой хлорамина в питательную воду измерены массовые концентрации водорода в пароводяном тракте. Полученные результаты (концентрации водорода в паре от 20 до 60 мкг/дм^3 , в зависимости от режима работы блока ПГУ) свидетельствуют о заметном термическом разложении хлорамина.

На основании вышеизложенного можно говорить о перспективности применения водородометрии для диагностики водно-химических режимов ТЭС. Способствовать ее использованию в данных целях могут переход к изготовлению водородомеров с более высокой чувствительностью, чем производимые в настоящее время, и разработка алгоритмов диагностики с использованием дополнительных данных автоматического химического и теплового контроля. Для распространения водородометрии на область водно-химических режимов необходимы накопление и анализ количественных зависимостей между содержанием водорода в воде и паре и интенсивностью негативных процессов. Целесообразна также разработка руководящего

документа по использованию водородомеров в энергетике.

Список литературы

1. **Акользин А.П.** Контроль коррозии металла котлов. – М.: Энергоатомиздат, 1994.
2. **Акользин А.П.** Предупреждение коррозии металла паровых котлов. – М.: Энергия, 1975.
3. **Montrone E.D., Blough J.L.** Corrosion consequences of water treatment upsets // Corrosion 89. New Orleans, Louisiana, 1989. – No. 72. – P. 9.
4. **Авдеева А.А.** Хроматография в энергетике. – М.: Энергия, 1980.
5. **Шатова И.А.** Совершенствование защиты от стояночной коррозии углеродистой стали котлов на основе применения ингибиторов октадециламина и М-1: Автореф. дис... канд. техн. наук. – Иваново, 2005.

Виноградов Владимир Николаевич,
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,
телефон 8-910-698-99-93,
адрес: 153000, г. Иваново, ул. Куликова, д. 18, кв. 42,
e-mail: admin@xste.ispu.ru

Аван Васим Кайсир
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
аспирант кафедры химии и химических технологий в энергетике,
телефон 8-920-352-74-14,
e-mail: waseem@mail.ru