

УДК 621.187.11

## Исследование интенсивности коррозии трубопроводов возврата конденсата пара ТЭЦ среднего давления с применением кислородометрии

В.Н. Виноградов

ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»  
г. Иваново, Российская Федерация  
E-mail: admin@xxte.ispu.ru

### Авторское резюме

**Состояние вопроса:** В составе российской энергетики продолжают работать ТЭЦ среднего давления, имеются парогазовые ТЭЦ, использующие умягченную добавочную воду. При отпуске пара на производство и неполном возврате на ТЭЦ конденсата их персонал сталкивается с проблемой сверхнормативной загрязненности конденсата продуктами коррозии, нередко производится сброс загрязненного конденсата. ТЭЦ и предприятия терпят убытки. В связи с этим необходима разработка мероприятий по эффективному контролю и подавлению внутренней коррозии трубопроводов конденсата.

**Материалы и методы:** Используются результаты промышленных опытов по связи выхода продуктов коррозии с уменьшением концентрации кислорода и выходом водорода.

**Результаты:** Выполнены измерения и расчеты массообмена при внутренней эксплуатационной коррозии трубопровода для ТЭЦ с котлами, работающими на умягченной Na-катионированной воде. Установлено, что одновременно уменьшаются концентрации кислорода и скорость внутренней коррозии стали в возвратном конденсате. Подтверждена адекватность математического описания технологических характеристик массообмена при внутренней коррозии трубопровода конденсата. Установлено, что удовлетворительный результат деаэрации в центробежно-вихревом деаэраторе достигается при удельном расходе выпара около 10 кг/т.

**Выводы:** Амперометрическая кислородометрия перспективна при оперативном контроле внутренней коррозии трубопроводов возвратного конденсата ТЭС и тепловых сетей.

**Ключевые слова:** тепловые электрические станции, тепловые сети, внутренняя коррозия, кислородометрия.

## Research of Pipeline Corrosion Intensity of Steam Condensate Recovery of Medium Pressure Heat Power Plant with Usage of Oxygen Measurement

V. N. Vinogradov

Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation  
E-mail: admin@xxte.ispu.ru

### Abstract

**Background:** Nowadays, heat power stations of medium pressure and combined-cycle power plants which use soft make-up water are still working in Power Engineering field in Russia. The staff usually faces the challenge of excessive condensate dirtiness with corrosion products while entering the steam into production process and condensate partial recovery on heat power stations. Condensate dirtiness escape is ordinarily generated. Thus, factories and heat power stations suffer losses. According to this, the effective control activities and neutralization of internal condensate pipeline corrosion are necessary to be developed.

**Materials and methods:** The results of experiments determining the connection between corrosion products escape with decreasing oxygen concentrate and hydrogen escape.

**Results:** The mass transfer measurements and calculations with inner operative pipeline corrosion for heat power plants with boilers which work on the soft Na-cationization water are carried out. It is found out that at the same time the oxygen concentration and inner steel corrosion speed decrease return condensate. The adequacy of mathematical description of mass transfer technological characteristics is confirmed while inner corrosion of condensate pipeline. The deaeration satisfactory result is reached in centrifugal-vortex deaerating plant with vented steam discharge intensity of 10 kilograms per tonne.

**Conclusions:** The amperometrical oxygen measurement is perspective with operative control of pipelines inner corrosion of returned condensate at heat power stations and heat networks.

**Key words:** heat power station, heat networks, inner corrosion, oxygen measurement.

Для исключения сверхнормативной загрязненности конденсата продуктами коррозии требуется разработка мероприятий по эффективному контролю и подавлению внутренней коррозии трубопроводов конденсата, что может быть достигнуто за счет использования технологических характеристик (закономерностей) массообмена при внутренней коррозии. Для их получения необходимы сведения о значениях скорости коррозии,

о коэффициентах сноса продуктов коррозии в зависимости от режимных факторов (массовой концентрации кислорода, скорости конденсатного потока и др.). Опубликованные сведения недостаточны [1] для определения закономерностей массообмена. Требуются дополнительные данные. Существование и строительство ТЭЦ, имеющих проблему с возвратом конденсата, показывает недостаточную эффективность предусмотренных

противокоррозионных мер. Это относится, например, к ТЭЦ, снабжающим паром текстильные предприятия, на которых технологически неизбежно загрязнение конденсата воздухом. В этом случае целесообразна деаэрация конденсата перед отправкой на ТЭЦ.

Контроль коррозии с использованием индикаторов (образцов) выполняется обычно не чаще двух раз в год. Определение массовой концентрации соединений железа, являющихся продуктами коррозии, трудоемко и выполняется относительно редко. Таким образом, особое внимание следует уделить методам косвенного контроля коррозии металла по содержанию коррозионного агента (например, кислорода) и по содержанию продукта коррозии, например водорода. Эти методы известны [2], но информативность их должна быть повышена, что может быть достигнуто при использовании технологических характеристик массообмена при коррозии. Изменение массовых концентраций кислорода и водорода в теплоносителе может служить количественным критерием оценки скорости коррозии.

Простота оперативного определения скорости коррозии стали по уменьшению концентрации кислорода в воде или по «водородному числу» может быть достигнута лишь при выполнении двух основных условий. Во-первых, определить можно лишь усредненную скорость коррозии (локализация коррозии не исследована). Во-вторых, следует знать состав первичных промежуточных продуктов коррозии, расход кислорода или выход водорода в реакциях коррозии.

Таким образом, требуются исследования, направленные на расширение диагностических возможностей системы химического контроля при нарушениях водно-химического режима (ВХР) и совершенствование защитных мероприятий. Для этого проведена работа, в которой средние значения скорости коррозии определялись по РД 153-34.117.465-00<sup>1</sup> с использованием образцов стали – индикаторов коррозии, устанавливаемых в трубопроводы. Методика измерений, приведенная в указанном РД, была дополнена для создания возможности определения коэффициента сноса продуктов коррозии.

Теплотехнические параметры режимов работы оборудования измерены с использованием штатных поверенных приборов.

Фазовым анализом установлено преобладание в нерастворимой части примесей кислого ( $pH_{25}$  от 5,7 до 6,7) конденсата легко транспортируемых, гидратированных продуктов коррозии  $Fe(OH)_2$ ,  $\alpha-FeOOH$ ,  $\alpha-Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Отложения на индикаторах коррозии и стенке трубопровода содержат большей частью де-

гидратированный оксид железа (III). Получены дополнительные данные, подтверждающие образование в качестве фазовых промежуточных продуктов коррозии гидратированных соединений железа (II) –  $Fe(OH)_2$ , впоследствии окисляющихся, дегидратирующихся и дегидрирующихся в основном до соединений железа (III) –  $\alpha-FeOOH$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Таким образом, получено дополнительное подтверждение того, что первичные анодные и катодные реакции сопровождаются переносом двух электронов в расчете на один атом железа.

Результаты лабораторных исследований (Мёссбауэровская спектроскопия, д-р физ.-мат. наук М.Н. Шипко, канд. техн. наук В.Н. Виноградов) по определению фазового состава продуктов коррозии приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов коррозии стали 20 (коррозия в возвратном кислом конденсате)

Место отбора проб продуктов коррозии	Фазовый состав
Индикатор коррозии в трубопроводе после конденсатного насоса (длительность испытаний 3 мес.)	$\alpha-FeOOH$ (40 %) $\alpha-Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и $\alpha-Fe_2O_3$ (50 %), $Fe_3O_4$ (5 %)
Стенка трубопровода конденсата на напоре конденсатного насоса	$\alpha-FeOOH$ (30 %) $\alpha-Fe_2O_3$ (60 %), $\gamma-Fe_3O_4$ (5 %)
Возвратный конденсат (трубопровод отбора проб на ТЭЦ). Отбор пробы с использованием мембранного фильтра	$Fe(OH)_2$ (20 %) $\alpha-FeOOH$ (55 %) $\alpha-Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (20 %)

В промышленных опытах установлена связь выхода продуктов коррозии с уменьшением концентрации кислорода и выходом водорода. Результаты измерений, выполненных на текстильном предприятии и ТЭЦ среднего давления с паровыми котлами, работающими на умягченной воде, приведены на рис. 1, 2.

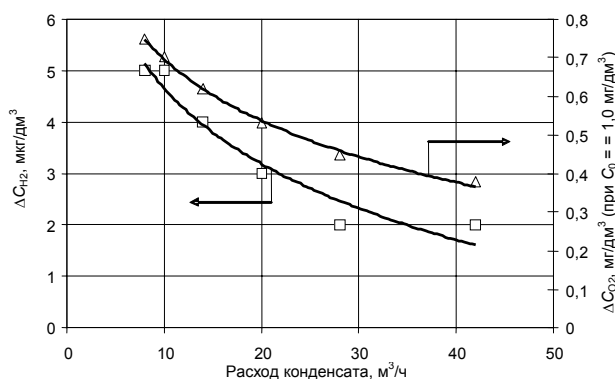


Рис. 1. Зависимость изменения концентраций водорода ( $\Delta C_{H_2}$ ) и кислорода ( $\Delta C_{O_2}$ ) в конденсате от его расхода при транспорте от промышленного предприятия до ТЭЦ (трубопровод диаметром 89 мм и длиной 1300 м)

Доля коррозии стали с катодным выделением водорода не превысила в опытах на трубопроводе «кислого» конденсата 6 % при концентрации кислорода в диапазоне от 0,4 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup> и 8 % при концентрации кислорода в диапазоне от 0,1 до 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, увеличиваясь в сопоставимых условиях при уменьшении концентрации кислорода. Данные водородометрии подтвер-

<sup>1</sup> РД 153-34.117.465-00. Методические указания по оценке интенсивности процессов внутренней коррозии в тепловых сетях. – М.: АООТ «ВТИ», 2000.

ждают предположение о преобладании коррозии с кислородной депполяризацией катодов, что согласуется с данными других авторов [3, 4] (аналогичные выводы получены в отношении коррозии подающих трубопроводов тепловых сетей, работающих с повышенным содержанием кислорода в подпиточной воде).

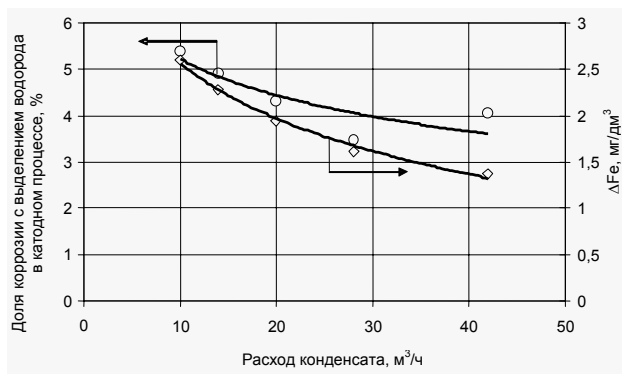


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации продуктов коррозии в конденсате в пересчете на Fe и доли коррозии с выделением водорода от расхода конденсата при его транспорте от промышленного предприятия до ТЭЦ (трубопровод диаметром 89 мм и длиной 1300 м)

Данные кислородометрии согласуются с результатами измерений скорости коррозии с использованием индикаторов. Сравнительную (дифференциальную) кислородометрию можно рекомендовать для организации непрерывного косвенного контроля за коррозией трубопроводов конденсата и тепловых сетей.

При разработке закономерностей (зависимостей технологических характеристик) массообмена при коррозии стали в конденсате использована ее зависимость от массовой концентрации кислорода. При этом учтено следующее:

1) коррозия стали протекает с диффузионным контролем катодной реакции восстановления кислорода. Стационарное значение скорости коррозии в присутствии свободной угольной кислоты прямо пропорционально концентрации кислорода в конденсате:

$$V_k = (K_{\text{диф}} * C_{O_2} * 3600/\delta) * X_k,$$

где  $X_k$  – доля площади катодов;  $K_{\text{диф}}$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $C_{O_2}$  – массовая концентрация кислорода;

$$V_k = K_y * C_{O_2},$$

где  $K_y$  – условная константа скорости коррозии, определяемая экспериментально;

2) условная константа скорости коррозии ( $K_y$ ) зависит от скорости ( $W$ ) потока воды (конденсата). Эта зависимость для области температур конденсата от 70 до 80 °C определена с использованием литературных данных [5]:

$$K_y = K_{y1} (0,03927 \cdot \ln W + 1,408),$$

где  $K_{y1}$  – условная константа скорости коррозии при скорости потока воды (конденсата), равной 1 м/с;

3) влияние свободной угольной кислоты и концентрации кислорода на снос продуктов коррозии стали учтено на основании собранных экспериментальных данных и представлено в виде зависимости

$$K_{\text{сноса}} = f(V_k);$$

4) промежуточными продуктами коррозии являются соединения железа (II), которые в дальнейшем окисляются до соединений железа (III).

При этих условиях и рассмотрении трубопровода как реактора идеального вытеснения определяющая закономерность – зависимость относительного текущего значения концентрации кислорода в конденсате ( $C/C_0$ ) от его расхода ( $Q$ , м³/ч), диаметра ( $D$ , м) и длины ( $L$ , м) трубопровода – имеет вид

$$C/C_0 = \exp(-\pi D \cdot L K_y/Q),$$

где  $C_0$ ,  $C$  – концентрации кислорода в конденсате в начальном участке корродирующего трубопровода ( $L = 0$ ) и в конденсате на расстоянии  $L$  от начала трубопровода соответственно, мг/дм³;  $D$  – внутренний диаметр трубопровода конденсата, м;  $K_y$  – определенная экспериментально условная константа скорости коррозии углеродистой стали.

Для получения закономерностей массообмена при внутренней эксплуатационной коррозии трубопровода выполнены измерения и расчеты для ТЭЦ с котлами, работающими на умягченной Na-катионированной воде (в настоящее время эта ТЭЦ располагает Na-, NH<sub>4</sub>/Na-, Na/Cl-фильтрами). Перекачка возвратного конденсата на ТЭЦ выполнялась сплошным поперечным сечением трубопровода. В указанных условиях по длине трубопровода одновременно уменьшаются концентрация кислорода и скорость внутренней коррозии стали в возвратном конденсате.

В табл. 2 приведены результаты расчетов и измерений относительной концентрации кислорода, массовых расхода и концентрации продуктов коррозии в пересчете на Fe на выходе из трубопровода диаметром 89 мм, длиной 1300 м (вход ТЭЦ) при значениях  $C_0$ , равных 0,1 и 1,0 мг/дм³. Расчеты выполнены для различных значений расхода возвратного конденсата текстильного предприятия и коэффициента сноса продуктов коррозии: вне скобок – расчетные значения при фактически наблюдаемом сносе продуктов коррозии в кислый конденсат, возвращаемый на ТЭЦ (средние значения  $K_{\text{сн}} = 0,75$  при  $C_0$  менее 0,3 мг/дм³ и  $K_{\text{сн}} = 0,6$  при  $C_0$  не менее 1,0 мг/дм³); в квадратных скобках – результаты измерений (фактические значения).

Следует подчеркнуть, что коэффициенты сноса продуктов коррозии определены для трубопровода, транспортирующего конденсат, имеющий рН<sub>25</sub> в диапазоне от 5,7 до 6,7.

Анализ данных табл. 2 показывает сходимость экспериментальных и расчетных значений показателей качества конденсата, свидетельствующих:

- об адекватности математического описания технологических характеристик массообмена при внутренней коррозии трубопровода конденсата;

- уменьшении массовой концентрации продуктов коррозии в конденсате, поступившем на ТЭЦ, при увеличении расхода конденсата (причиной этого является диффузионное ограничение потребления кислорода в процессе коррозии);

- не прямо пропорциональном увеличении массового расхода продуктов коррозии при увеличении расхода конденсата по трубопроводу;

- необходимости эффективной защиты конденсата от аэрации или необходимости его деаэрации.

К сожалению, при проектировании ТЭЦ, как правило, не выполнялся учет фактического состояния пароконденсатного хозяйства производства – потребителя пара. При наличии требований правил<sup>2</sup> к качеству возвратного конденсата, поступающего на ТЭЦ, отсутствуют требования к его качеству на входе в транспортирующий трубопровод. Это затрудняет выполнение требований ПТЭЭС и С и становится причиной сброса конденсата, загрязненного продуктами коррозии, и потерь тепла.

Полученные технологические характеристики массообмена при коррозии позволяют установить допустимое содержание кислорода на входе в трубопровод конденсата по условиям обеспечения допустимых скорости коррозии этого трубопровода (рис. 3) и массовой концентрации соединений железа в конденсате (условие<sup>3</sup> приема конденсата ТЭЦ).

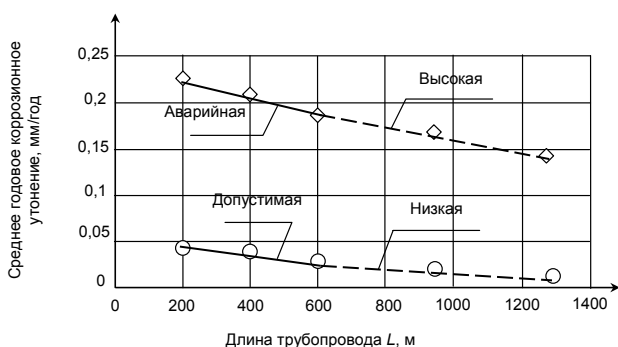


Рис. 3. Зависимость среднего годового утонения стенки трубопровода возвратного конденсата от его длины и от начальной концентрации кислорода: верхняя кривая – при начальной концентрации кислорода 1,0 мг/дм<sup>3</sup>; нижняя кривая – при начальной концентрации кислорода 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (расчет выполнен для максимальной гидравлической нагрузки трубопровода)

<sup>2</sup> Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. – М.: Изд-во НЦ ЭНАС, 2003. – 264 с.

<sup>3</sup> Там же.

Например, для рассматриваемой ТЭЦ при длине трубопровода 1300 м допустимая (по условию: [Fe] не более 0,1 мг/дм<sup>3</sup>) концентрация кислорода составляет:

- 0,1 мг/дм<sup>3</sup> при работе этого трубопровода с полной гидравлической нагрузкой;

- не более 0,05 мг/дм<sup>3</sup> при его работе во всем диапазоне рабочих гидравлических нагрузок.

С использованием данных эксплуатационного контроля ряда ТЭЦ и предприятий тепловых сетей, эксплуатируемых с нарушением требования правил<sup>4</sup> к содержанию кислорода в прямой сетевой воде, выполнена оценка применимости зависимостей, описывающих массообмен при внутренней коррозии трубопроводов конденсата, для описания массообмена при внутренней коррозии начального участка подающего трубопровода тепловых сетей. Эти данные (например, рис. 4) подтверждают применимость указанных зависимостей при обязательном экспериментальном определении условной константы скорости коррозии, что связано с необходимостью учесть влияние химического состава примесей воды на перенапряжение восстановления кислорода в катодном процессе либо на локальные анодные процессы. Несмотря на эту необходимость, косвенное определение скорости коррозии по изменению концентрации кислорода в воде вполне возможно, что объясняется стехиометричностью его расхода при коррозии. При этом дополнительно измеряемым параметром является расход воды (конденсата).

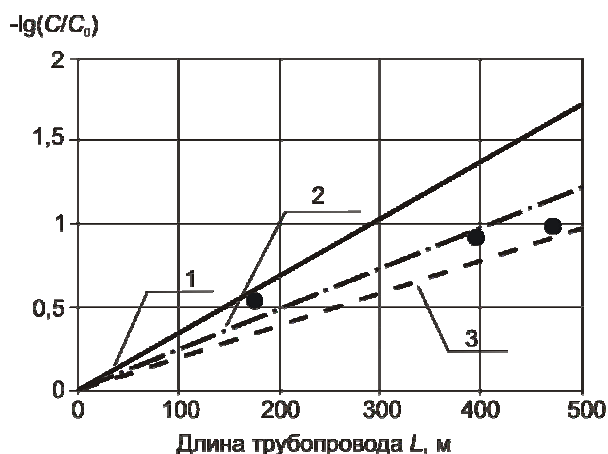


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации кислорода при коррозии начального участка теплосети от длины трубопровода и расхода теплоносителя: линии – расчетные значения: 1 – Q = 500 м<sup>3</sup>/ч; 2 – Q = 700 м<sup>3</sup>/ч; 3 – Q = 900 м<sup>3</sup>/ч; ● – результаты эксперимента

<sup>4</sup> Там же.

Таблица 2. Поступление продуктов коррозии с возвратным конденсатом на ТЭЦ

Q, м <sup>3</sup> /ч	C/C <sub>0</sub> при L = 1300 м	Массовый поток продуктов коррозии в пересчете на Fe, г/ч (L = 1300 м)		Массовая концентрация продуктов коррозии в пересчете на Fe, мг/дм <sup>3</sup> (L = 1300 м)	
		C <sub>0</sub> = 1,0 мг/дм <sup>3</sup>	C <sub>0</sub> = 0,1 мг/дм <sup>3</sup>	C <sub>0</sub> = 1,0 мг/дм <sup>3</sup>	C <sub>0</sub> = 0,1 мг/дм <sup>3</sup>
8	0,2514	12,576	1,576	1,572	0,196
10	0,2983 [0,305]	14,736 [15,1]	1,842 [2,00]	1,474 [1,51]	0,184 [0,200]
14	0,3799 [0,395]	18,231 [19,6]	2,2785 [2,45]	1,302 [1,40]	0,163 [0,175]
20	0,4697 [0,450]	22,273 [22,0]	2,784 [3,00]	1,114 [1,10]	0,139 [0,150]
28	0,5534 [0,570]	26,260 [27,7]	3,282 [3,50]	0,938 [0,990]	0,117 [0,125]
42	0,6219	33,348	4,167	0,794	0,099

На производственных, например текстильных, предприятиях имеется технологическое пароиспользующее оборудование, исключение аэрации конденсата в котором затруднено или невозможно. В данном случае эффективным мероприятием защиты от загрязнения конденсата продуктами коррозии является деаэрация конденсата перед его подачей в трубопровод возврата. Учитывая состояние и особенности обслуживания пароконденсатного оборудования промышленных предприятий, рекомендовано проведение вакуумной или атмосферной деаэрации с использованием дешёвых и простых в эксплуатации деаэраторов: форсуночных (щелевых) деаэраторов и центробежных деаэрационных устройств (центробежно-вихревой деаэратор (ДЦВ)) (разработчик Б.А. Зимин), являющихся прямоточными деаэраторами перегретой воды. Технологические характеристики устройств ДЦВ изучены недостаточно. Это показал процесс их внедрения. Определение условий эффективного обескислороживания и декарбонизации подпиточной воды теплосети и, следовательно, конденсата выполнено на прототипе деаэрационной установки с ДЦВ (рис. 5), установленного при реконструкции деаэратора ДСА-150.

Основными факторами, определяющими эффективность деаэрации перегретой воды, являются ее температура и связанный с этой температурой удельный расход выпара. В результате испытаний двух параллельно работающих деаэраторов с устройствами ДЦВ получена зависимость концентрации кислорода и рН<sub>25</sub> деаэрированной воды от температуры перегретой воды и относительного расхода выпара (рис. 6).

Установлено, что удовлетворительный результат деаэрации достигается при удельном расходе выпара около 10 кг/т. Для уменьшения высоты площадки размещения деаэратора рекомендуется уменьшить рабочий вакуум в деаэраторе. Для этого необходимо увеличить расчетную температуру деаэрируемой воды (конденсата) до 80 °С.

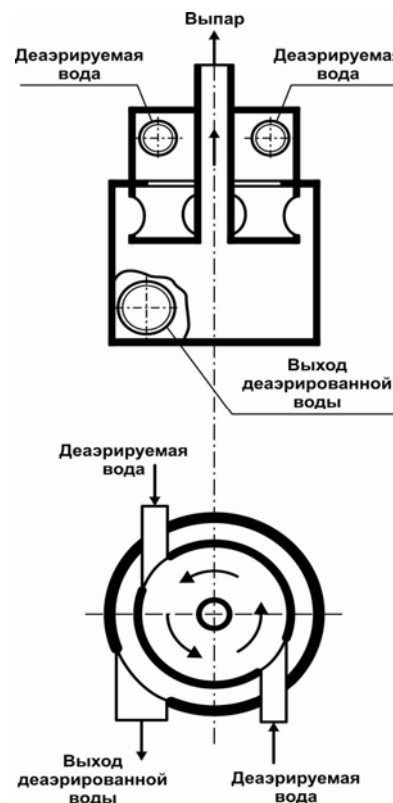
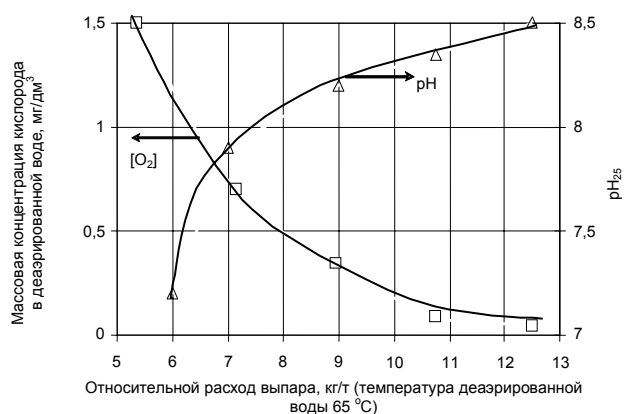


Рис. 5. Конструктивная схема деаэрационного устройства

Рис. 6. Зависимость массовой концентрации кислорода в деаэрированной воде и ее рН<sub>25</sub> от удельного расхода выпара деаэратора перегретой воды ДЦВ

Возможно использование атмосферного варианта центробежного деаэратора (ДЦА). В данном случае для увеличения температуры деаэрации потребуется подогреватель. Применение для этой цели пароструйных подогревателей при наличии пара, содержащего зна-

чительное количество свободной угольной кислоты, не целесообразно.

#### Список литературы

1. **Йовчев М.** Коррозия теплоэнергетического и ядерно-энергетического оборудования: пер. с болг. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 222 с.
2. **Акользин А.П.** Контроль коррозии металла котлов. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 239 с.
3. **Шкроб М.С., Прохоров Ф.Г.** Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций. – М.: Гос. энерг. изд-во, 1961. – 472 с.
4. **Акользин П.А.** Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. – М.: Энероиздат, 1982. – 304 с.
5. **Акользин П.А.** Предупреждение коррозии паровых котлов. – М.: Изд-во «Энергия», 1978.

*Виноградов Владимир Николаевич*,  
ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,  
телефон (4932) 38-57-83,  
e-mail: admin@xxte.ispu.ru

#### References

1. Yovchev, M. *Korroziya teploenergeticheskogo i yaderno-energeticheskogo oborudovaniya* [Corrosion of Heat Power and Nuclear Power Equipment]. Moscow, Energoatomizdat, 1988. 222 p.
2. Akol'zin, A.P. *Kontrol' korrozii metalla kotlov* [Corrosion Control of Boilers Metals]. Moscow, Energoatomizdat, 1994. 239 p.
3. Shkrob, M.S., Prokhorov, F.G. *Vodopodgotovka i vodnyy rezhim paroturbinnyykh elektrostantsiy* [Water Treatment and Water Mode of Steam Power Plants]. Moscow, Gosudarstvennoe energeticheskoe izdatel'stvo, 1961. 472 p.
4. Akol'zin, P.A. *Korroziya i zashchita metalla teploenergeticheskogo oborudovaniya* [Corrosion and Metal Protection of Heat Power Equipment]. Moscow, Eneroizdat, 1982. 304 p.
5. Akol'zin, P.A. *Preduprezhdenie korrozii parovykh kotlov* [Corrosion Prevention of Steam Boilers]. Moscow, Izdatel'stvo «Energija», 1978.