

Особенности внутренней коррозии тепловых сетей

Виноградов В.Н., Шатова И.А., кандидаты техн. наук, Аван В.К., асп., Шувалов А.В., инж.

Приведены примеры, обосновывающие постановку проблем нормирования качества подпиточной и сетевой вод с учетом использования для их нагрева пластинчатых пароводяных подогревателей и информативности химического контроля водно-химического режима тепловых сетей. Предложены способы увеличения информативности контроля внутренней коррозии теплосети.

Ключевые слова: тепловые сети, водно-химический режим, коррозия, химический контроль.

Peculiarities of Internal Corrosion of Heating Systems

V.N. Vinogradov, I.A. Shatova, Candidates of Engineering, W.Q. Awan, Post Graduate Student, A.V. Shovalov, Engineer

The examples which highlight the arguments concerning the problem of quality standards of supply water and delivery water taking into account of using layers water-steam heaters and information about chemical control of water-chemical mode of heating systems are given in this article. The methods of increasing the information concerning internal corrosion of supply systems are offered.

Keywords: heating system, water-chemical mode, corrosion, chemical control.

Кожухотрубные пароводяные подогреватели (КПВП) воды широко используются в теплотехнике. Находят применение кожухотрубные пластинчатые теплообменники (КПТ). Нормативные требования к качеству сетевых вод, нагреваемых в КПВП, определены в [1]. Нормативные требования к качеству вод, нагреваемых в КПТ и других пластинчатых теплообменниках, российскими руководящими документами не установлены и однозначно не определены их изготовителями.

Нормирование качества сетевых вод [1] направлено на обеспечение средствами водоподготовки положительного вклада в надежность и экономичность КПВП. Основной задачей этого нормирования является предотвращение карбонатного накипеобразования. Допустимые значения карбонатных индексов (Ик) воды, характеризующих ее накипеобразующие свойства, указываются в зависимости от значения pH_{25} и температуры нагрева воды. Анализ результатов контроля состояния поверхностей теплообмена показывает, что в ряде случаев при соблюдении требований к качеству воды фактическая загрязненность трубок подогревателей превышает расчетную, соответствующую скорости накипеобразования $0,1 \text{ г/м}^2\text{ч}$. Это отмечено, например, при одноступенчатом нагреве сетевой воды с малой окисляемостью в пиковых подогревателях. Наиболее вероятной причиной этого является перегрев пристеночного слоя воды при работе подогревателя с большой плотностью теплового потока. Расчетные оценки подтверждают возможность заметного уменьшения в данных условиях произведения растворимости карбоната кальция, а малая окисляемость воды объясняет отсутствие ингибирования накипеобразования. Таким образом, следует констатировать необходимость доработки нормативных

требований [1] с более подробным учетом тепловых условий работы подогревателей воды.

Еще более важным является разработка нормативов качества вод, нагреваемых в КПТ. Несмотря на использование полированных нержавеющей пластин, эти теплообменники подвержены как загрязнению, так и коррозии. Очистка их от отложений для владельца не является простой типовой операцией. Известны случаи коррозионных повреждений пароводяных КПТ и водоводяных пластинчатых теплообменников. Например, обнаружено, что теплообменные пластины КПТ, нагревающего умягченную недеаэрированную воду с использованием пара отбора $0,8\text{--}1,3 \text{ МПа}$ температурой до $260 \text{ }^\circ\text{C}$, повреждены со стороны нагреваемой воды в зоне ее входа и выхода. На пластинах обнаружено множество мелких трещин со стороны входа пара.

Для понимания процессов, вызвавших повреждения пластин, могут быть использованы общепринятые представления о механизме коррозии нержавеющей сталей [2, 3].

Сталь, использованная для изготовления пластин, как и другие нержавеющие стали, склонна к питтинговой (точечной) коррозии и коррозии под напряжением с образованием трещин. Такие виды коррозии усиливаются при увеличении действующих напряжений и концентрации коррозионных агентов (см., например, [2, 4]). Известен механохимический эффект: скорость коррозии, в первую очередь, прочных сталей увеличивается под действием механических напряжений [4].

Обнаруженные повреждения развиваются в результате участия следующих коррозионных агентов:

– анионов-активаторов реакций анодного растворения стали (хлоридов, сульфатов, гидроксидов). Наиболее часто обсуждается ведущая роль хлоридов в этом процессе;

– кислорода в качестве деполяризатора катодов.

Время (t , ч) до появления первой трещины оценивается по эмпирическим формулам, полученным для конкретных условий эксплуатации стали. Для КПТ такие формулы неизвестны. Например, для реакторных условий (АЭС) одна из таких формул имеет вид

$$\lg t = K - 0,5 \lg [O_2] - 1,5 \lg [Cl],$$

где $[O_2]$ и $[Cl]$ – массовые концентрации, соответственно, кислорода и хлоридов, мг/дм³; K – эмпирический коэффициент.

В анализируемом случае имеются следующие условия:

– в деаэрированной воде, проходящей через пластинчатые теплообменники, массовые концентрации хлоридов и сульфатов велики (25 и 15 мг/дм³, соответственно);

– в перегретом паре, полученном из обессоленной воды, как анионы-активаторы, так и кислород содержатся в микроколичествах.

Таким образом, макроусловия для стали, из которой изготовлены пластины, не являются опасными. Привести к повреждениям может опасное сочетание факторов, определяющих микроусловия. К ним относятся:

- опасный уровень действующих механических напряжений, остаточных или возникших при эксплуатации (наличие трещин подтверждает это);

- концентрирование коррозионных агентов.

Со стороны пара:

- в зоне фазового перехода от перегретого к насыщенному пару в микрокаплях влаги концентрируются примеси этого пара (явление «самопромывки» пара). Микрокапли турбулентным потоком набрасываются на поверхность теплообмена, вызывая электрохимическое коррозионное воздействие. Положение зоны фазового перехода в теплообменнике зависит от его тепловой нагрузки. Эта зона сдвинута в теплообменнике по ходу пара. Трещины обнаружены со стороны входа пара. Таким образом, можно предполагать, что «самопромывка» пара не является основной причиной возникновения трещин в пластинах;

- при конденсации пара происходит накопление в нем неконденсирующихся газов, в том числе кислорода, и свободной угольной кислоты. Эти газы способствуют коррозии. Кожухотрубные подогреватели схемы регенерации ТЭС оборудованы системой выпаров для удаления этих газов из зон накопления. Пластинчатые теплообменники таких устройств не имеют, что является фактором риска. Для слива конденсата греющего пара этих теплообменников использованы конденсатоотводчики с дегазацией. Однако эта внешняя дегазация недостаточно эффективна в плане защиты от коррозии, так как является «запоздалой» по отношению к теплообменнику. Наличие трещин в зоне входа пара, а не выхода конденса-

та отрицает определяющую роль накопления кислорода в их появлении.

Со стороны воды:

- теплообменники работают при высокой плотности теплового потока (около 480 тыс. ккал/м²ч). В этих условиях при наличии даже тонкого слоя пористых железистоокисных отложений в теплообменнике возможно опасное концентрирование хлоридов и сульфатов. Американские, российские и германские исследователи фиксировали концентрации хлоридов в приповерхностном слое воды в порах отложений, превышающие в 100–1000 раз их концентрации в объеме воды (см., например, [5]). Концентрирование хлоридов возможно и при поверхностном кипении воды. Возникновение опасных условий, способствующих концентрированию анионов-активаторов, возможно в зоне входа пара и, в первую очередь, со стороны выхода нагретой воды;

- совершенно недопустимо опорожнение водяной стороны пластинчатого теплообменника при неплотной паровой арматуре. Это приведет к высушиванию влаги с образованием концентрированных растворов электролитов и к питтингообразованию;

- при наличии щелевых зон создаются условия для локальной щелевой коррозии и концентрирования коррозионно-опасных примесей (хлоридов, сульфатов). Концентрирование и глубокий гидролиз гидрокарбонатов натрия с образованием каустической соды может привести к щелочному растрескиванию. Не исключен и другой вариант развития событий. В «вершинах» щели и трещины наиболее вероятно возникновение анодной зоны с кислой реакцией воды, диффузионный отвод катионов водорода к катодным участкам и их восстановление с образованием атомарного и молекулярного водорода. Атомы водорода могут вызвать «холодное» наводораживание и охрупчивание стали.

С учетом представлений о коррозии нержавеющих сталей и условий возникновения трещин и питтингов в КПТ можно предположить, что первичной причиной повреждения пластин теплообменников в зоне входа пара явилось концентрирование солей (хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов) в пристеночном слое воды и появление в результате этого питтингов и (или) микротрещин. Упаривание воды в питтингах ускорило их развитие, а сами питтинги явились концентраторами механических напряжений и способствовали появлению трещин.

Упаривание воды в трещинах, в свою очередь, ускорило их развитие. Микропротечки воды через сквозные питтинги привели к появлению упаренных концентрированных растворов солей на «горячей» стороне пластин и дополнительно ускорили появление и развитие трещин.

Сказанное выше показывает необходимость дополнительного изучения повреждения

КПТ и последующей разработки норм качества водного теплоносителя тепловых сетей специально для КПТ. Система контроля водно-химического режима тепловых сетей также нуждается в совершенствовании.

В [6] предписано с использованием индикаторов (образцов, купонов) определение средней скорости внутренней коррозии и описание коррозионного состояния этих образцов до и после снятия продуктов коррозии. Измерительную методику, описанную в данном документе, целесообразно использовать также для контроля внутренней коррозии и других водяных сетей, например систем водяного охлаждения.

Недостатком указанной методики является неполнота выводов по результатам измерений. Методика не использует возможность определения доли сноса продуктов коррозии [7], являющейся важной характеристикой коррозионной среды. При ее увеличении возрастают коррозионные потери металла и загрязнение сетевой воды продуктами коррозии. Наиболее часто это происходит при увеличении массовой концентрации в воде свободной угольной кислоты [7, 8]. Естественно, в условиях тепловых сетей и, тем более, систем охлаждения основным катодным деполяризатором является кислород. Свободная угольная кислота при гидролизе образует катионы водорода, которые также участвуют в катодном процессе, образуя водород. При диссоциации угольной кислоты образуются гидрокарбонат – анионы, участвующие в анодном процессе с образованием растворимых бикарбонатов железа.

Кислород в катодных реакциях расходуется, и его концентрация в воде уменьшается. Угольная кислота, напротив, расходуется незначительно (см. ниже).

При деаэрации малоумягченной или неумягченной воды возможны реакции декарбонизации кислых солей угольной кислоты (удаление связанной угольной кислоты). В этих реакциях образуются основные соли Na_2CO_3 и CaCO_3 с довольно сильными щелочными свойствами.

При этом CaCO_3 находится первое время в растворенном состоянии: раствор пересыщен по CaCO_3 . Состояние пересыщения легко обнаружить анализом воды, в частности, по значению pH_{25} более 8,33. Состояние пересыщения может существовать относительно долго, если в воде имеются органические соединения, ингибирующие образование твердой фазы, например гуматы. Время защитного действия таких ингибиторов ограничено и вряд ли больше, чем у синтетических фосфонатных ингибиторов. По окончании времени защитного действия происходит «съем» пересыщения путем образования твердой фазы $\text{CaCO}_3\downarrow$, т. е. основная соль CaCO_3 , обуславливающая подъем pH_{25} выше 8,33, выводится из раствора, и pH_{25} уменьшается.

Последующее уменьшение pH воды в теплосети связано также с реакцией



В условиях теплосети кислый продукт этой реакции, свободная угольная кислота, остается в воде, а щелочной продукт, карбонат кальция, переходит в накипь или в шлам. Свободная угольная кислота частично расходуется с образованием малорастворимого сидерита FeCO_3 . Во всяком случае, появление свободной угольной кислоты приводит к уменьшению pH воды.

Время пребывания воды в деаэраторе меньше времени защитного действия ингибиторов. Следовательно, «съем» пересыщения достигается либо в аккумуляторных баках деаэрированной воды, либо в теплосети. Время защитного действия органики увеличивается с ростом окисляемости сетевой воды и уменьшается с ростом ее температуры. Таким образом, при деаэрации малоумягченной или неумягченной воды, содержащей бикарбонаты кальция, можно получить воду с pH_{25} более 8,33. Однако со временем произойдет понижение pH этой воды, обусловленное образованием карбонатного шлама. Этот эффект не учтен и не описан при создании РД, регламентирующих ведение ВХР тепловых сетей.

С увеличением температуры относительный вклад угольной кислоты в коррозию увеличивается [3]. При температуре воды 60 °С вклад в коррозию стали катодного процесса с водородной деполяризацией составляет около 6 % и увеличивается при дальнейшем росте температуры. Однако это не означает, что вклад угольной кислоты в коррозию стали мал. Катионы водорода участвуют в нейтральной и кислой среде в катодной реакции восстановления кислорода. Кроме того, анионы угольной кислоты способствуют анодной деполяризации, подавляя пассивацию стали, обеспечивая вынос продуктов и постоянство скорости коррозии (см. выше). Таким образом, мнение о том, что коррозионная активность угольной кислоты по сравнению с эквивалентным количеством кислорода много меньше, не означает того, что ее вклад в коррозию не превышает 2,5–14 %. Во-первых, эквивалентное содержание угольной кислоты, даже определенное по фенолфталеину как «отсутствие», превышает весьма часто содержание кислорода. Во-вторых, кислород и угольная кислота участвуют в едином коррозионном процессе, и экспериментальные данные подтверждают сильное взаимное влияние этих веществ на коррозию стали.

Можно утверждать следующее:

- угольная кислота при повышенных фактических концентрациях значительно ускоряет коррозию стали в воде с малым содержанием кислорода (0,15–0,25 мг/дм³) и в меньшей степени в воде с повышенным содержанием кислорода (1–5 мг/дм³). В присутствии угольной

кислоты не происходит пассивации стали, и ее коррозия с течением времени не ослабевает;

- в отсутствие свободной угольной кислоты в горячих водах снос и транспорт продуктов кислородной коррозии стали затруднены.

Снос продуктов коррозии в воду с корродирующей поверхности трубопроводов, с одной стороны, создает условия для их вывода из сети с утечками и разборкой воды. С другой стороны, при этом увеличивается вероятность загрязнения продуктами коррозии водогрейного или охлаждаемого водой оборудования. К причинам увеличения сноса продуктов коррозии в присутствии угольной кислоты относят то, что эти продукты имеют слабую связь с металлом, в результате чего создается возможность выделения водорода. Дополнительным подтверждением этого является наличие положительной корреляции между массовыми концентрациями в сетевой воде соединений железа и водорода (измерения выполнены с использованием портативного водородомера МАВР-501).

Для повышения информативности результатов контроля внутренней коррозии тепловых сетей, систем охлаждения и трубопроводов конденсата (далее, сетей) с использованием [6] следует дополнительно к определению скорости общей коррозии определять доли сноса продуктов коррозии с пластин-индикаторов в воду. Для этого необходимо выполнять следующее:

- после выполнения операции по п. 5.2 [6] взвесить каждую пластину-индикатор с продуктами коррозии и определить ее массу g_3 . При выполнении операций просушивания и последующего взвешивания просушенных пластин-индикаторов исключить потерю продуктов коррозии, имеющих на них;

- выполнить операции по п.п. 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 [1];

- определить долю сноса продуктов коррозии (ДСПК) по формуле

$$\text{ДСПК} = 1,00 - 0,7 * (g_3 - g_2 - \Delta g) / (g_1 - g_2 - \Delta g),$$

где 0,7 – коэффициент пересчета массы продуктов коррозии на массу железа, входящего в состав этих продуктов.

Как правило, время пребывания индикаторов в сети больше времени «старения» продуктов коррозии, в течение которого термодинамически неустойчивые соединения (промежуточные продукты, в том числе $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$) превращаются в устойчи-

вое соединение. Для систем охлаждения и тепловых сетей таким соединением является оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8, 9]. В подтверждение этого выполнялся методом Мёссбауэровской спектроскопии фазовый анализ продуктов коррозии. Таким образом, коэффициент пересчета массы продуктов коррозии в массу прокорродированного железа может быть принят равным 0,7.

В качестве дополнительной косвенной меры интенсивности коррозии в сетях рекомендуется измерение массовой концентрации водорода в воде.

Заключение

Использование нового теплообменного оборудования требует уточнения нормативных требований к качеству воды для тепловых сетей.

Целесообразно и возможно повышение информативности системы химического контроля водно-химического режима тепловых сетей, в частности, с использованием водородомеров и измерением доли сноса продуктов коррозии с индикаторных пластин.

Список литературы

1. **Правила** технической эксплуатации электрических станций и сетей.
2. **Жук Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976.
3. **Коррозионная** стойкость реакторных материалов. Справочник / под ред. д-ра техн. наук В.В. Герасимова. – М.: Атомиздат, 1976.
4. **Гутман Э.М.** Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1974.
5. **Коэн П.** Технология воды энергетических реакторов. – М.: Атомиздат, 1973.
6. **РД 153-34.1-17.465-00** «Методические указания по оценке интенсивности процессов внутренней коррозии в тепловых сетях». – М.: АООТ «ВТИ», 2000.
7. **Акользин П.А.** Предупреждение коррозии металла паровых котлов. – М.: Энергия, 1975.
8. **Шкроб М.С., Прохоров Ф.Г.** Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций. – М.; Л.: Госэнергоиздат, 1961.
9. **Шатова И.А.** Совершенствование защиты от стояночной коррозии углеродистой стали котлов на основе применения ингибиторов октадециламина и М-1: автореф. дис... канд. техн. наук / Иван. гос. энерг. ун-т. – 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, e-mail: admin@xhte.ispu.ru

Шатова Ирина Анатольевна,

МП «Ивгортеплоэнерго», кандидат технических наук, нач. службы К и ДТЭ, телефон (4932) 20-60-66.

Аван Васим Кайсир

ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
аспирант кафедры химии и химических технологий в энергетике,
e-mail: waseem@mail.ru

Шувалов Алексей Владимирович,

ОАО «Мосэнерго»
инженер,
телефон 8-985-997-77-40.