

Раздел 3. «Технические науки и технологии»

МРНТИ 44.31.31

Н.Н. Асабина

*Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Республика Казахстан**E-mail: n.assabina@ttu.edu.kz*

Влияние различных режимов котловой воды на снижение межкристаллитной коррозии металла барабанных котлов

В статье приводится характеристика и механизм возникновения щелочной коррозии металла котлов барабанного типа, которая способна проявляться как в виде местных разрушений экранных труб, так и в виде межкристаллитных трещин. Рассмотрены различные способы водоподготовки, концентрация определенных реагентов или смесей. Изучено влияние таких режимов котловой воды: режима чисто фосфатной щелочности, солефосфатного режима, нитратного режима, сульфитцеллюлозного режима, бесфосфатных режимов: едконатрового и литиевого на снижение межкристаллитной коррозии металла барабанных котлов.

Ключевые слова: межкристаллитная коррозия, щелочная коррозия, котловая вода, едкий натр, режим чисто фосфатной щелочности, солефосфатный режим, нитратный режим, сульфитцеллюлозный режим, бесфосфатный режим.

Введение

Основными причинами, выводящими из строя металлические конструкции и теплоэнергетическое оборудование, а также усложняющими условия его эксплуатации, ежегодно являются коррозионные изменения. Поэтому сохранение имеющихся запасов металлов от невозвратимого коррозионного распыления - актуальная проблема нашего времени. Межкристаллитная коррозия – вид коррозии металла, при котором разрушение происходит по границам зерен в результате нарушения связей между зернами металла. Теряются такие свойства металла как прочность и пластичность. Данный вид коррозии особо опасен, так как визуально трудно определить. [1].

Повсеместное использование барабанных котлов на тепловых электростанциях и промышленных котельных имеет свои особенности. Марки сталей, используемые для изготовления барабанных котлов на давление пара до 6 МПа - углеродистая сталь 15К; на давление пара от 6 до 10 МПа - легированные 15М и 22К; на давление 15,5 МПа - легированная 16ГНМ. Появляющиеся первичные трещины возникают под влиянием котловой воды. Важное значение имеет выбор схемы приготовления добавочной воды, для питания данных котлов с учетом их параметров, производительности, конструкции и условий эксплуатации. Периодичность очистки поверхностей нагрева регламентируется графиком или производственной инструкцией станции [1].

Основная часть

Металл барабанных котлов в отличие от прямооточных контактирует в большинстве случаев со щелочной средой, содержащей до 200 мг/кг и более хлоридов и сульфатов. В результате на поверхности нагрева может появляться щелочная коррозия в виде местных разрушений экранных труб и межкристаллитные трещины (хрупкие повреждения), в тех местах где происходит упаривание котловой воды.

Щелочная коррозия, локализованная на экранных трубах, представляет собой бороздки металла серебристого цвета. Защитная пленка на перлитных сталях имеет свойство разрушаться в следствие чего металл начинает корродировать. К этому приводит высокая температура выше 200°C и определенная концентрация раствора едкого натра (10% для котлов низкого и среднего давления, 5% - котлы высокого давления). При этом в местах сниженной циркуляции, имеющей гидратную или

Раздел 3. «Технические науки и технологии»

карбонатную щелочность, а также под шламом, в местах упаривания котловой воды может образовываться высококонцентрированный раствор едкого натра.

Так как образующийся в процессе растворимый феррит натрия (Na_2FeO_2), подвергается гидролизу, с последующим образованием едкого натра, молекулярного водорода и магнетита. Таким образом, едкий натр не расходуется и становится катализатором.

Щелочная коррозия второго вида в сущности не связана с потерей металла, так как изначально она возникает при взаимодействии электрохимических пар: граница зерна – тело зерна. более низкий потенциал напряженного металла границы зерна, приводит к возникновению межкристаллитных трещин, в местах неплотностей и щелей при упаривании котловой воды. Образование трещин происходит на участках высоких механических напряжений в металле. Трещины получаются как транскристаллитные, так и межкристаллитные, идущие по границам зерен. Межкристаллитное разрушение металла котлов обуславливается наличием следующих одновременно действующих факторов:

- высоких растягивающих напряжений в металле, соприкасающемся с котловой водой;
- неплотностей в соединениях, то есть мест, где могут происходить упаривание котловой воды и местное концентрирование растворенных в ней веществ;
- растворенных в котловой воде веществ (в том числе непременно свободного едкого натра), делающих ее агрессивной.

Щелочная коррозия обоих видов может усиливать развитие трещин в барабанах, изготовленных из сталей 16ГНМ и 22К [3].

Влияние режима чисто фосфатной щелочности на межкристаллитную коррозию.

Режим чисто фосфатной или «нулевой каустической» щелочности котловой воды позволяет организовать безнакипную работу котла, одновременно исключая возникновение межкристаллитной коррозии металла. Суть такого режима: добавление нормированного количества различных фосфорнокислых солей натрия: тринатрийфосфата Na_3P_04 кислых фосфатов динатрийфосфата Na_2HP_04 , мононатрийфосфата NaH_2P_04 , а иногда фосфорной кислоты H_3P_04 , исключая обработку котловой воды едким натром или кальцинированной содой. главным условием при выборе веществ является жесткость и щелочность питательной воды. Избыток ионов PO_4^{3-} и щелочная реакция среды являются гарантом предотвращения накипеобразования.

Прослеживается следующая реакция гидролиза тринатрийфосфата в результате которой образуется едкий натр



Соотношение получившейся щелочи в данном случае не представляет опасности в отношении возникновения межкристаллитной коррозии металла, так как степень гидролиза солей уменьшается с ростом их концентрации и происходит связывание уже образовавшегося едкого натра



Таким образом, остается лишь тринатрийфосфат, являющийся для металла безопасным. В данных условиях не представляется возможным рост концентрации едкого натра при упаривании котловой воды, имеющей чисто фосфатную щелочность. Способность фосфата натрия покрывать поверхность металла устойчивой к коррозии пленкой приводят к исключению явления межкристаллитной коррозии при данном режиме.

Влияние солефосфатного режима на межкристаллитную коррозию.

Солефосфатный режим котловой воды допускает наличие в ней определенных количеств избыточной щелочности наряду с фосфатами, сульфатами и хлоридами, то есть солями, которые нейтрализуют ее агрессивное воздействие на металл. Так называемый режим «чисто фосфатной щелочности» не опасен в коррозионном отношении.

Достигаемая при гидролизе фосфорнокислого соединения натрия концентрация не доходит до значений способных вызвать процесс щелочной и межкристаллитной коррозии. Помимо этого, условия важным является ограниченность растворимости фосфатов, особенно в колах высокого и

Раздел 3. «Технические науки и технологии»

критического давления, что также уменьшает агрессивное воздействие котловой воды при режимах чисто фосфатной щелочности и фосфатнощелочном.

Влияние нитратного режима на межкристаллитную коррозию.

Наиболее эффективны для замедления процесса межкристаллитной коррозии металла является селитра (калиевая и натриевая), при определенном соотношении ($\text{NaNO}_3/\text{NaOH}$) > 0,35 к стали. Но при давлении свыше 68-105 Па (7 МПа) применение добавки селитры в данных котлах не является целесообразным из-за частичного ее разложения и спада пассивирующих свойств. На особом контроле при реализации данного режима находится качество насыщенного и перегретого пара котла, исключается его загрязнение.

Влияние сульфитцеллюлозного режима на межкристаллитную коррозию.

Так же, как и селитры свое ограничение по давлению имеет добавка сульфитцеллюлозы, использование которой допустимо в котлах с давлением не выше 19,6- 105 Па (2 МПа). Содержание сульфитцеллюлозы около 200 мг/л, при щелочности котловой воды от 5 до 20 мг-экв/л обеспечивает положительный защитный эффект металла. Добавку вещества или смеси допускается производить в питательный бак. При реализации данного режима водообработки выполняют анализ качества пара.

Защитное действие на металл сульфитцеллюлозы объясняют упрочнением защитных пленок, вследствие чего они приобретают необходимую плотность и свойство предупреждать щелочную хрупкость металла. Некоторые исследователи считают, что подобные органические вещества по достижении в котловой воде определенных концентраций способствуют удалению с поверхности стали защитных пленок и тем самым ликвидируют условия, благоприятствующие локализации коррозии.

Влияние бесфосфатных режимов на межкристаллитную коррозию

Бесфосфатный режим котловой воды возможен при высоком уровне эксплуатации водоподготовительных установок и при хорошем уплотнении конденсаторов турбин со стороны, охлаждающей воды. Бесфосфатные водно-химические режимы охарактеризуем ниже.

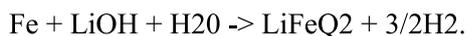
А. Едконатровый режим

Критерием данного режима является соблюдение соотношения (OH^-/Cl^-) ~ 1,5, так как хлориды попадают в котловую воду при присосе охлаждающей воды в конденсаторах турбин, либо из фильтров обессоливающих установок. Такие процессы крайне нежелательны, так как повышение концентрации хлоридов сверх нормы приводит к ряду проблем, в том числе и к полному останову энергоблока. Допустимое значение едкого натра - 3 мг/л, при том, что вынос его в турбину происходит в процессе его растворимости в котловой воде. Основные реагенты бесфосфатного режима - аммиак и гидразин, которые добавляют с автоматически перед подогревателями низкого давления. Выбранное соотношение между содержанием хлоридов и концентрацией едкого натра базируется на способности ионов хлора повышать точку кипения раствора едкого натра на такую величину, при которой не достигается опасной его концентрации около 5%.

Б. Литиевый режим

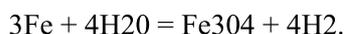
Изучение литиевого режима в последних исследованиях разных стран, говорит о том, что добавка гидроксида лития к котловой воде практически не вызывает щелочной коррозии и коррозионного растрескивания металла котлов.

Наблюдается реакция взаимодействия гидроксида лития с поверхностным слоем стали



Затем скорость этой реакции резко затормаживается, так как образующийся феррит лития в отличие от феррита натрия и калия нерастворим.

По мере образования LiFeO_2 расходуется LiOH , концентрация которого падает до тех пор, пока не образуется стабильная пленка Fe_3O_4 и скорость коррозии не уменьшится до минимального значения. При снижении концентрации гидроксида лития между металлом и этим соединением протекает следующая реакция



Раздел 3. «Технические науки и технологии»

В этом случае расход гидроокиси лития будет определяться как протеканием первой реакции, так и взаимодействием магнетита и гидроокиси лития по реакции

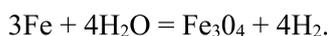


Последняя реакция была подробно изучена в зависимости от концентрации гидроокиси лития. Было установлено, что при концентрации в воде LiOH ниже 1% на поверхности стали, образуется комплекс LiFe508, который характеризуется высокими защитными свойствами. С повышением же концентрации гидроокиси лития преобладает образование LiFeO₂.

Стоит отметить что литиевый режим не совместим с фосфатированием котловой воды, ввиду плохой его растворимости. Растворимость гидроокиси лития при 316 °С достаточно высока и равна 12,9%, поэтому при литиевом режиме котловой воды явление «хайдаута», то есть прятание солей, сведено к минимуму. В котловой воде обычно поддерживается от 3 до 6 мг/кг гидроокиси лития. Вынос лития с паром минимален.

Результаты и обсуждения

Щелочная коррозия, относящаяся к электрохимическим процессам и наносит повреждения локального характера. Часто этот процесс протекает вместе с пароводяной коррозией, так как протекает химическая реакция, в результате которой образуются магнетит и водород



Что касается отдельно рассмотренных режимов:

При режиме чисто фосфатной щелочности контролируется не щелочное число, а общая щелочность котловой воды. На практике необходимо придерживаться следующих значений фосфатного числа:

- 1) для котлов без ступенчатого испарения - от 30 до 50 мг/л PO₄³⁻;
- 2) для соленых отсеков со ступенчатым испарением от 50 до 70 мг/л PO₄³⁻ (при кратности упаривания воды между отсеками около 3).

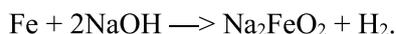
При солефосфатном режиме существуют регламентируемые минимальные и максимальные значения щелочности котловой воды, которые позволяют уменьшить ее отрицательное воздействие, конкретно для данного режима. Минимальные значения щелочности $MO_{\text{мин}}$ устанавливаются, исходя из условий предупреждения общей коррозии металла паровых котлов:

- при значении Φ менее 20 мг/л величина $MO_{\text{мин}}$ равняется 1 мг/л NaOH;
- при значении Φ от 20 до 100 мг/л величина $MO_{\text{мин}}$ равняется 10 мг/л NaOH.

При организации нитратного режима котловой воды важнейшим является контроль за качеством насыщенного и перегретого пара. В случае загрязнения пара необходимо снизить щелочность и сухой остаток котловой воды, увеличив непрерывную продувку, но, не допуская нарушения указанного выше соотношения между концентрациями щелочи и селитры в котловой воде.

Рассмотренный выше бесфосфатный режим котловой воды требует высокий уровень эксплуатации водоподготовительных установок и качественное уплотнение конденсаторов турбин со стороны, охлаждающей воды. В настоящее время на электростанциях осуществляется едконатровый литиевый режимы.

В первом случае при превышении величины 5% концентрации едкого натра может наблюдаться коррозия металла экранных труб с образованием растворимого в воде феррита железа и водорода



Что же до второго, литиевого режима, то следует отметить, что в настоящее время данный режим имеет большие перспективы.

Раздел 3. «Технические науки и технологии»

Выводы

Межкристаллитное растрескивание металла котлов сложный процесс, на который воздействуют следующие факторы:

- высокие растягивающие напряжения в металле, соприкасающемся с котловой водой;
- возникающие повышенные концентрации веществ в местах упаривания котловой воды, к которым приводят неплотности в соединениях;
- наличие в котловой воде веществ (в том числе непременно свободного едкого натра), делающих ее агрессивной.

В настоящее время предложено большое количество гипотез коррозионного растрескивания металла, которые изложены в работах В.В. Герасимова [4], А.В. Рябченкова [5], П.А. Акользина [6] и др.

Проведя анализ влияния различных режимов котловой воды можно говорить о том, что, предупредить межкристаллитную коррозию паровых котлов возможно путем организации следующих режимов котловой воды: солефосфатного, литиевого, нитратного, сульфатцеллюлозного.

1) Солефосфатный режим котловой воды даже при наличии некоторых избыточных концентраций щелочи в ней наряду с такими солями как: фосфаты, сульфаты и хлориды, обезвреживает агрессивные свойства на металл.

2) Нитраты натрия или калия (натриевая или калиевая селитра) являются эффективными замедлителями межкристаллитной коррозии металла.

3) Защитное действие на металл сульфитцеллюлозы объясняют по-разному.

Считается, что такие соединения при достижении в воде определенных значений устраняют с поверхности стали защитную пленку, предотвращая тем самым возникновение и распространение коррозии. С другой стороны, наоборот этим веществам приписывают способность упрочнять защитные пленки. По мнению третьих, механизм защиты металла с помощью органических замедлителей основан на способности этих веществ к разложению в процессе упаривания котловой воды с последующей закупоркой продуктами их распада неплотностей в соединениях элементов котлов. Из-за чего не повышается концентрация едкого натра до критически опасных значений.

4) Литиевый режим относится к так называемым бесфосфатным режимам и является эффективным с точки зрения предупреждения межкристаллитных повреждений, только если уровень эксплуатации водоподготовительных установок достаточно высок. Опыт испытаний этого режима котловой воды свидетельствует о его перспективности.

Список литературы

1 Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей. Приказ Министра энергетики Республики Казахстан от 30 марта 2015 года № 247. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V1500011066>, свободный

2 Асабина Н.Н. Mechanism and theory of intergranular corrosion during the operation of boilers. Республиканский научный журнал. Вестник Карагандинского индустриального университета. N 2 (33) 2021 г, с. 39-44.

3 Глазырин А.И., Музыка Л.П., Кабдуалиева М.М. Водно-химические режимы тепловых электростанций и котельных промышленных предприятий. - Алматы: РИК, 1994.

4 Герасимов В.В., Герасимова В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей. - М.: Металлургия, 1976 - 174с.

5 Рябченков А.В., Никифорова В.М. Роль электрохимических факторов в процессе коррозионного растрескивания сталей. - В кн.: Коррозия и защита металлов в машиностроении. - М.: Машгиз, 1959, с 9-42.

6 Акользин П.А., Гуляев В.Н. Коррозионное растрескивание аустенитных сталей в теплоэнергетическом оборудовании. - М.: Госэнергоиздат, 1963 - 271с.

Раздел 3. «Технические науки и технологии»

Н.Н.Асабина

Қазандық суының әртүрлі режимдерінің барабан қазандықтары металына кристаллаларлық коррозиясының төмендеуіне әсері

Мақалада барабан типті қазандықтардың металының сілтілі коррозиясының сипаттамасы мен механизмі келтірілген, ол экран құбырларының жергілікті бұзылуы түрінде де, кристаллаларлық жарықтар түрінде де көрінуі мүмкін. Суды дайындаудың әртүрлі әдістері, белгілі бір реагенттердің немесе қоспалардың концентрациясы қарастырылады. Қазандық суының мына режимдері: таза фосфатты сілтілік режимі, фосфат режимінің тұзы, нитрат режимі, сульфитцеллюлоза режимі, фосфатсыз режимдерде: каустикалық натрий және литийдің барабан қазандықтарындағы металдың кристаллитарлық коррозиясын төмендетуге әсері зерттелді.

Түйінді сөздер: кристаллитарлық коррозия, сілтілі коррозия, қазандық суы, каустикалық натрий, таза фосфатты сілтілік режим, тұздыфосфат режимі, нитрат режимі, сульфитцеллюлоза режимі, фосфатсыз режим.

N.N. Asabina

The influence of various boiler water regimes on reducing intergranular corrosion of the metal of drum boilers

The article provides the characteristics and mechanism of occurrence of alkaline corrosion of the metal of drum-type boilers, which can manifest itself both in the form of local destruction of screen pipes and in the form of intergranular cracks. Various methods of water treatment and the concentration of certain reagents or mixtures are considered. The influence of such boiler water regimes was studied: pure phosphate alkalinity regime, salt phosphate regime, nitrate regime, cellulose sulfite regime, phosphate-free regimes: caustic soda and lithium on the reduction of intergranular corrosion of the metal of drum boilers.

Key words: intergranular corrosion, alkaline corrosion, boiler water, caustic soda, pure phosphate alkali regime, salt phosphate regime, nitrate regime, cellulose sulfite regime, phosphate-free regime.

References

1. Pravil tekhnicheskoy ekspluatatsii elektricheskikh stancij i setej. Prikaz Ministra energetiki Respubliki Kazahstan ot 30 marta 2015 goda № 247. [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/V1500011066>, svobodnyj
2. Asabina N.N. Mechanism and theory of intergranular corrosion during the operation of boilers. Respublikanskij nauchnyj zhurnal. Vestnik Karagandinskogo industrial'nogo universiteta. N 2 (33) 2021 g, s. 39-44.
3. Glazyrin A.I., Muzyka L.P., Kabdualieva M.M. Vodno-himicheskie rezhimy teplovyh elektrostancij i kotel'nyh promyshlennyh predpriyatij. - Almaty: RIK, 1994.
4. Gerasimov V.V., Gerasimova V.V. Korroziyonnoe rastreskivanie austenitnyh nerzhaveyushchih stalej. - M.: Metallurgiya, 1976 - 174s.
5. Ryabchenkov A.V., Nikiforova V.M. Rol' elektrohimicheskikh faktorov v processe korroziyonnoho rastreskivaniya stalej. - V kn.: Korroziya i zashchita metallov v mashinostroenii. - M.: Mashgiz, 1959, s 9-42.
6. Akol'zin P.A., Gulyaev V.N. Korroziyonnoe rastreskivanie austenitnyh stalej v teploenergeticheskom oborudovanii. - M.: Gosenergoizdat, 1963 - 271s.