

УДК 669.018

ОПТИМАЛЬНЫЙ СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ НА ТЭС

Нұрмұхаметов Олжас

olzhas.nurmuhametov.96@mail.ru

ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, транспортно-энергетический факультет,
Магистрант 2 курса кафедры теплоэнергетики, Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель – М. Ерзада

Аннотация. Для применения полифосфатов в качестве ингибиторов на проточной пульпопроводе необходимо предварительно очистить внутреннюю поверхность труб от существенной части продуктов коррозии или применять высокие концентрации (более 100 мг/л) ингибитора, что недопустимо с экономической и социальной точек зрения. В реальных трубопроводах, эксплуатируемых не менее 10 лет со значительным количеством продуктов коррозии на внутренней поверхности трубопровода, введение полифосфатного ингибитора не оказывает существенного влияния на снижение абсолютной коррозионной активности воды [1]. Борьба с внутренней коррозией трубопроводов гидравлической системы золоудаления дает максимальный эффект при проведении ее своевременно, сразу после ввода трубопровода в эксплуатацию. Замедление коррозии путем стабилизации водоподготовки или установки ингибиторов было бы эффективным, если бы защитная

пленка быстро формировалась на поверхности труб и имела хорошую адгезию к поверхности металла. Большое влияние на адгезию оказывает состояние внутренней поверхности металла. Наличие значительного количества продуктов коррозии значительно снижает эффективность антикоррозионной обработки воды и требует больших доз ингибиторов, однако степень защиты все равно значительно ниже, чем при использовании новых труб.

Ключевые слова: тепловые электростанции, ингибиторы коррозии, скорость коррозии, глубинный показатель скорости коррозии.

Коррозия внутренней поверхности стальных труб – сложный, многофакторный процесс. При выборе оптимальных методов защиты металла от коррозии и разработке режима водоподготовки для конкретного объекта наиболее важным является определение механизма и основных факторов, влияющих на скорость и характер протекания коррозионных процессов [2].

Для снижения скорости коррозии оборудования тепловых электростанций (ТЭС) в настоящее время широко используются ингибиторы коррозии. Защитное действие этих реагентов определяется изменением состояния за счет адсорбции или образования труднорастворимых соединений с ионами металлов. Последние покрывают поверхность пленкой (формообразующим покрытием), что уменьшает площадь активной поверхности металла и приводит к изменению энергии активации электродных реакций, ограничивающих сложный процесс коррозии [3, 4].

Сложность механизма действия и многообразие факторов, влияющих на эффективность ингибиторов, до сих пор делают невозможным расчет возможности их применения. Поэтому для оценки эффективности комплексов в различных условиях обычно применяют экспериментальные методы.

Наши исследования были направлены на определение коррозионной активности отфильтрованного шлама, отобранного из шламового трубопровода, и скорости коррозии материала трубопровода в системе гидравлического золошлакоудаления на тепловых электростанциях. Эксперимент проводился в условиях эксплуатации, аналогичных условиям трубопровода, полностью заполненного шламом, при постоянном гидродинамическом режиме.

Материалы и методы. Из анализа существующих методов определения скорости коррозии было установлено, что гравиметрический метод оказывается наиболее точным. Его преимущества – относительная простота реализации и получения наиболее точной и достоверной информации, учитывая специфику проведения экспериментов по потере металла, вызванной коррозией. Метод основан на измерении разницы в массе контрольных образцов до и после испытания в агрессивной среде. Определение скорости коррозии этим методом не требует применения специального оборудования и приборов. Их визуальный осмотр позволяет выявить характер коррозионных повреждений и, с использованием специальных методов, определить скорость протекания локальных коррозионных процессов. Применение метода требует длительного контакта испытуемых образцов с агрессивной средой. Методика применения метода регламентирована стандартом ISO 8044 и Государственными общеобязательными стандартами ГОСТ [5-7].

Способ включает помещение специально подготовленных образцов-свидетельств размером 50×20×2 мм, изготовленных из стали Св.3, с полированной поверхностью, в реактор в среде модельного раствора или отфильтрованной суспензии. Рабочая поверхность образца площадью около 6 см² достаточна для образования продуктов коррозии в количестве, необходимом для фотоколориметрического определения количества железа за период 14-дневного эксперимента.

Тщательная механическая подготовка образцов перед экспериментом имела место для получения достоверных и воспроизводимых по коррозионной активности воды данных, и заключалась она в очистке ее боковой поверхности абразивным полотном различных размеров. Чтобы избежать щелевой коррозии и устранить краевые эффекты, образцы были

предварительно окислены. После окончательной очистки образцов до высокой чистоты не было никаких видимых следов, царапин или других механических дефектов. Образцы окисляли, торцы покрывали химически стойким лаком. Для обезжиривания образцов использовали спирт.

Количество исследуемой пульпы составляло 0,5 л. Температура воды в стеклянном стакане поддерживалась в пределах необходимой температуры.

По разнице концентраций общего железа ΔFe в исследуемом растворе до и после эксперимента также можно определить абсолютную коррозионную активность пульпы по формуле:

$$H = \frac{\Delta F_{e_{total}}}{S}, \text{ мг/см}^2 \quad (1)$$

где, S – поверхность образца, см^2 .

Абсолютную коррозионную активность суспензионного раствора оценивали по специальной шкале.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле:

$$K_m = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau} \quad (2)$$

где, m_1 – масса образца перед испытанием, в граммах;

m_2 – масса образца после испытания, г;

S – площадь поверхности образца, м^2 ;

τ – время экспозиции, ч.

Площадь поверхности образца рассчитывали по формуле:

$$S = 2 \cdot \left[\left(ab - \frac{\pi d^2}{4} \right) + h \cdot \left(a + b + \frac{\pi d}{4} \right) \right] \quad (3)$$

где, a – длина образца, м;

b – ширина образца, м;

h – толщина образца, м; d – диаметр образца, м.

Параметр глубины коррозии, характеризующий истончение образца в единицу времени, рассчитывался по формуле:

$$P_{Fe} = K_m \cdot \frac{8760 \cdot 10^{-8}}{7,87} = 1,1131 K_m \quad (4)$$

где, P_{Fe} – глубинный показатель скорости коррозии, мм/год;

8760 – количество часов в году; 0,87 – плотность железа, г/см^3 .

Степень защиты металла от коррозии (Z , %) рассчитывали по формуле

$$Z = \frac{K_{m0} - K_m}{K_{m0}} \cdot 100 \quad (5)$$

где, K_{m0} – скорость коррозии в свободной среде, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Результаты и обсуждение

Для расчетов по приведенным выше формулам мы использовали данные, полученные в результате анализа пульповых растворов ТЭС, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов пульпы ТЭС

Образец	pH	Общая твердость, мг-экв/л	Жесткость кальция, мг-экв/л	Твердость магния, мг-экв/л	Щелочность общая, мг-экв/л	Содержание Fe ³⁺ , мг/мл
Пульпа после системы золоудаления	4,49	2,4	2,0	0,4	2,0	1,13

Полученные результаты показывают, что пульпа после золоэкстракционного завода является кислой по своей природе и агрессивной к окружающей среде. Из табл. 2 - 4 видно, что средняя коррозионная активность отфильтрованной пульпы, взятой после золоэкстракционной установки, определенная из 3-х повторных экспериментов, по отношению к стали Ст3 составила 0,1436 г/м²·ч, то есть степень активности «высокая».

В таблицах 2-4 приведены также результаты гравиметрического определения скорости коррозии стали 3 в пульповых растворах в отсутствие и в присутствии ингибиторов коррозии: ортоэтилидендифосфоната цинка (ЭДПЗН), Гилуфера и тринатрийфосфата. Выбор этих ингибиторов определяется их устойчивостью к тепловым и агрессивным средам, а также способностью к пленкообразованию [8].

Таблица 2. Гравиметрическое определение скорости коррозии стали 3 в пульпе в отсутствие и присутствии ингибитора ЭДПЗН (τ = 14 сут до)

№	Концентрация ингибитора, %	m1,г	m2,г	Δm,г	Km,г/м ² ·ч	Kmсреднийг/м ² ·ч	PFe,мг/год	Z,%	m-щелочность, мг экв/л	SFe3+, мг/л
1	0	23.7105	23.6489	0.0616	0.1432	0.1436	0.1598	-	5.0	1130
2		25.9340	25.8640	0.0700	0.1439					
3		24.8223	24.7565	0.0658	0.1437					
4	0.05	23.7314	23.7105	0.0209	0.0415	0.0445	0.0495	35.09	6.5	980
5		25.9605	25.9340	0.0265	0.0470					
6		23.7302	23.7060	0.0242	0.0447					

Варьирование различных концентраций ингибитора ЭДПЗН в пульпе позволило установить, что наиболее эффективной является его концентрация 0,05%, при этом скорость коррозии стали составляет 0,04448 г/м²·ч (табл. 2). Глубина проникновения равна 0,04951 мм/год, степень защиты – 35,09%. Увеличение концентрации ингибитора до 0,1% приводит к увеличению скорости коррозии до 0,6287 г/м²·ч. Глубина проникновения – 0,06998 мм/год, степень защиты – 8,26%. Дальнейшее увеличение концентрации ЭДПЗН нецелесообразно, так как увеличение концентрации ингибитора приводит к снижению его защитного действия.

Известно, что ингибирующая способность реагента Гилуфера возникает вследствие изменения поверхностного состояния металла в результате его поглощения или образования с ионами металла малорастворимых соединений – защитных пленок [9].

Использование Гилуфера для ингибирования коррозии стали в пульпе показало, что оптимальная концентрация составляет 0,1% (табл. 3).

Таблица 3. Гравиметрическое определение скорости коррозии стали 3 в пульпе в отсутствие и присутствии ингибитора Гилуфера ($\tau = 14$ сут до)

№	Концентрация ингибитора Гилуфера, %	m1, г	m2, г	Δm , г	Km, г/м ² ·ч	Kсредний, г/м ² ·ч	PFe, м/год	Z, %	м-щелочность, мг-экв/л	CFe3+, мг/л
1	0	23.7105	23.6489	0.0616	0.1432	0.1436	0.1598	-	5.0	1130
2		25.9340	25.8640	0.0700	0.1439					
3		24.8223	24.7565	0.0658	0.1437					
4	0.05	22.5457	22.5128	0.0329	0.0639	0.0572	0.0636	60.17	2.0	200
5		23.3146	23.2850	0.0296	0.0571					
6		24.0834	24.0571	0.0263	0.0505					
7	0.1	22.9660	22.9413	0.0248	0.0450	0.0450	0.0501	68.66	2.5	450
8		20.5093	20.4875	0.0218	0.0446					
9		25.4227	25.3950	0.0277	0.0453					
10	0.5	22.9999	22.9402	0.0597	0.0494	0.0493	0.0887	65.67	5.0	1930
11		22.3963	22.3400	0.0563	0.0476					
12		23.6036	23.5403	0.0633	0.0511					
13		24.2134	24.2106	0.0028	0.1864					

При этой концентрации скорость коррозии составляла 0,0450 г/м²·ч; глубина проникновения-0,05005 мм/год; степень защиты - 68,66%. Увеличение концентрации ингибитора до 0,5% вызывает незначительное увеличение скорости коррозии до 0,0493 г/м²·ч, при этом глубина проникновения возрастает до 0,0887 мм/год; степень защиты составляет 65,67%.

В присутствии тринатрийфосфата в суспензии скорость коррозии снижается почти в два раза: с 0,1436 г/м²·ч до 0,0655 г/м²·ч при концентрации 0,5% (табл. 4).

Таблица 4. Гравиметрическое определение скорости коррозии стали 3 в пульпе в отсутствие и в присутствии ингибитора тринатрийфосфата ($\tau = 14$ сут до)

№	однократное соотношение	nm1, г	m2, г	Δm , г	Km, г/м ² ·ч	Kсредний, г/м ² ·ч	PFe, м/год	Z, %	м-щелочность, мг-экв/л	CFe3+, мг/л
1 2 3	0	23.710	23.648	0.0616	0.1432	0.1436	0.1598	-	5.0	1130
		25.934	25.864	0.0700	0.1439					
		24.822	24.756	0.0658	0.1437					
4 5 6	0.05	22.537	22.533	0.0048	0.0758	0.0736	0.0818	48.77	1.0	-
		22.798	22.793	0.0056	0.0713					
		22.668	22.663	0.0048	0.0735					
7 8 9	0.1	22.929	22.921	0.0083	0.0752	0.0740	0.0824	48.44	3.0	-
		22.470	22.463	0.0067	0.0728					
		22.699	22.692	0.0075	0.0739					
10 11 12	0.5	25.694	25.689	0.0055	0.0659	0.0655	0.0733	49.02	15.0	-
		24.936	24.933	0.0052	0.0655					
		24.177	24.177	0.0047	0.0651					
13 14		24.213	24.210	0.0025	0.0689					

Глубина проникновения составляет 0,0733. Но в то же время степень защиты не так высока (Z = 49,02%), как при использовании 1% раствора ингибитора.

Результаты исследования были обработаны в виде графических зависимостей и

представлены на рисунках 1-3.

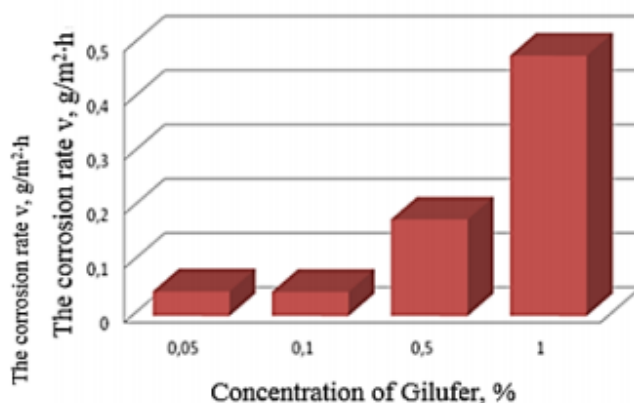


Рисунок 1. Результаты и обсуждение

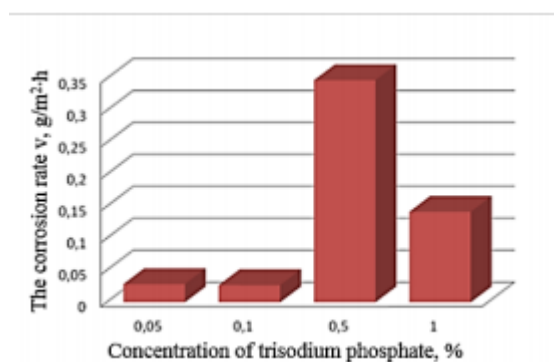


Рисунок 2. Диаграмма скорости коррозии стали 3 в пульпе с концентрацией ингибитора Гилуфера

Обработка воды ингибиторами позволяет обеспечить эффективную работу теплоэнергетического оборудования. Наиболее тщательно исследованы в этом отношении реагенты на основе органических фосфонатных кислот.

С целью защиты шламового трубопровода системы золоудаления ТЭС от коррозии проведены исследования по ингибированию пульпы реагентами ЭДПЗН, Гилуфер и тринатрийфосфат, а также подбор оптимальной концентрации ингибиторов. Гравиметрические исследования позволили определить наиболее эффективный реагент: добавление Гилуфера с концентрацией 0,1% позволяет достичь минимальной скорости коррозии материала в шламовом трубопроводе (Сталь-3).

На основании этих данных можно сделать следующий вывод: наиболее эффективным ингибитором для снижения скорости стадии коррозии в пульпе является Гилуфер с концентрацией 0,1%.

В статье представлены результаты научно-исследовательской работы “Исследование причин высокой коррозионной активности золошлаковой пульпы в системе циркуляционного гидрозолошлакоудаления на тепловых электростанциях (ТЭС) и разработка технологии предотвращения коррозии оборудования”, выполненной при грантовом финансировании Министерства образования и науки (МОН) РК на 2013-2015 годы.

Список использованной литературы

1. Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А. Комплексно-водно-химические условия тепловых энергетических систем низких параметров. Практическое руководство, Научно-исследовательский центр "Регулярная и хаотическая динамика", Ижевск, 2003 г. 280 с.
2. Идрисова К. С., Туманова А. А. Исследование влияния минералогического состава твердого топлива на образование кислой пульпы в системе ТТП шлакозолоудаления // Евразийский химико-технологический журнал, том 16, 2014, № 4, с. 329-332.
3. Акользин П. А. Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования. - М.: Энергоиздат, 1982.
4. Кузнецов Ю. И. Фосфонатные ингибиторы коррозии: механизм действия и перспективы их развития // Коррозия: материалы, защита, Москва, 2005, № 7, С. 15-20.
5. ГОСТ 9.908-85. Единая система коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения коррозии и коррозионной стойкости.
6. ГОСТ 9.502-82. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний.
7. ГОСТ 9.907-83. Металлы, сплавы, металлические покрытия. Методы удаления продуктов коррозии после проведения коррозионных испытаний.
8. Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А. Защита систем циркуляции воды от коррозии ингибиторами // Водоподготовка.
9. Балабан-Ирменин Ю. В., Костенко Г. И. Противогололедные средства – органические фосфонаты в энергетике: История и современная практика // Энергосбережение и водоподготовка.