

НАЗВАНИЕ ЛЕКЦИИ:

Методы защиты энергооборудования от коррозии

Цель:

1. подготовка бакалавра в области промышленной теплоэнергетики;
2. знакомство с технологиями защиты металла от коррозии, с целью обеспечения надежной и эффективной работы теплоэнергетического оборудования.

Задачи:

1. получение студентами знаний о процессах коррозии;
2. технологии и схемных решениях при защите оборудования от коррозии .

Результаты:

1. защита от коррозии теплоэнергетического оборудования;
2. Химические процессы при коррозии;
3. Влияние факторов на коррозию;
4. Режимы консервации энергетического оборудования.

Введение

Определение:

- Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электро- химического взаимодействия их с окружающей средой.
- Коррозия металлов – процесс самопроизвольный, всегда негативный с точки зрения промышленной практики.

Ущерб от коррозии:

1. Потери от коррозии складываются из стоимости изготовления металлических конструкций, пришедших в негодность вследствие коррозии;
2. Косвенные затраты – экономические потери из-за простоя оборудования, снижения качества продукции по причине коррозии и потери от аварийных происшествий.

Увеличение потерь от коррозии обусловлены:

1. ростом производства металлов (выплавлено 35 млрд.т. сплавов железа);
2. возросла металлоемкость многих отраслей;
3. Возросла агрессивность атмосферы и водной среды из-за вредных

Схемы паротурбинных энергетических установок

На рис. 1 представлены схемы конденсационных установок. По первой схеме подвод тепла к циклу осуществляется только при генерации пара, по второй – тепло подводится к пару после отработки.

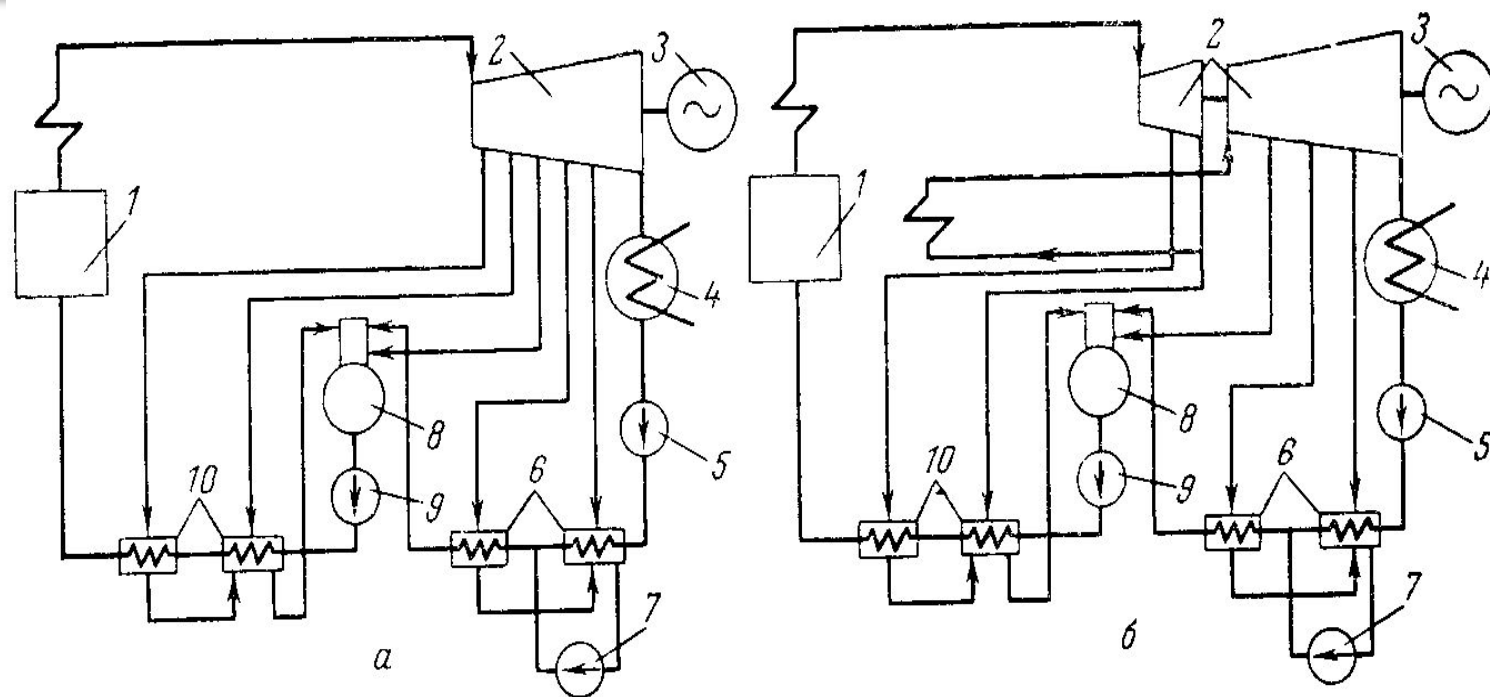


Рис. 1. схемы конденсационных установок. 1 – котел, 2 – турбина, 3 – генератор, 4 – конденсатор, 5, 9 – насосы, 6, 10 – подогреватели, 7 – дренажный насос, 8 – деаэратор.

Классификация коррозионных процессов

Химическая коррозия:

взаимодействие металлов с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одной стадии.

Электрохимическая коррозия:

взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла.

Микробиологическая коррозия:

коррозионное разрушение металлов при воздействии микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Часто инициирование электрохимической коррозии металлов вызвано микроорганизмами.

Виды коррозии

- 1) газовая коррозия – коррозия металлов в газах;
- 2) атмосферная – коррозия металлов в атмосфере воздуха;
- 3) жидкостная коррозия – коррозия металлов в жидкой среде;
- 4) подземная коррозия – коррозия металлов в почвах и грунтах;
- 5) структурная коррозия, связанная со структурной неоднородностью металла;
- 6) биокоррозия – коррозия металлов от микроорганизмов;
- 7) коррозия внешним током – электрохимическая коррозия металлов под воздействием тока;
- 8) коррозия блуждающим током – электрохимическая коррозия металла (например, подземного трубопровода) под воздействием блуждающего тока;
- 9) контактная коррозия - электрохимическая коррозия, вызванную контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите;
- 10) щелевая коррозия – усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами;
- 11) коррозия под напряжением – одновременное воздействие коррозионной среды и механических напряжений;
- 12) коррозионная кавитация – ударное воздействие внешней среды .

Оценка коррозионной стойкости металлов

1. массовый показатель ($K_{\text{масс}}$) скорости коррозии – потеря массы (Δm) в единицу времени (t), отнесенную к единице поверхности (S) испытуемого

$$K_{\text{масс}} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{к}}}{t \cdot S}$$

где $m_{\text{н}}$ и $m_{\text{к}}$ – соответственно начальная и конечная масса образца ($\text{г}/(\text{м}^2\text{сут.})$);

2. глубинный показатель (Π) скорости коррозии характеризует среднюю глубину (h) разрушения металла в единицу времени: $\Pi = h / t$, $h = \Delta V / S$, $h = \Delta m / \rho S$, где ΔV – уменьшение объема образца в результате коррозии.

Используя массовый показатель получим: $\Pi = (K_{\text{масс}} * 365) / \rho$ (мм/год).

3. объемный показатель ($K_{\text{об}}$) скорости коррозии равен объему (V) поглощаемого или выделяемого при коррозии газа (чаще всего O_2 или H_2), отнесенному к единице поверхности металла и единице времени:

$$K_{\text{об}} = V / (S * t)$$

Оценка коррозионной стойкости металлов

4. плотность коррозионного тока ($i_{\text{корр}}$) используется для характеристики скорости только электрохимической коррозии:

$$i_{\text{корр.}} = K_{\text{масс}} \cdot \frac{Z}{24M} \cdot 26,8 \cdot 10^{-4}, \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

где M – молярная масса металла; Z – заряд иона или число электронов, отдаваемых металлом при его окислении; $26,8 \times 10^{-4}$ – постоянная Фарадея, (А×ч)/моль×экв;

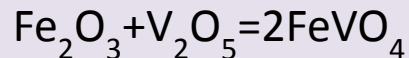
24 – число часов в сутки.

5. по доле поверхности, занятой продуктами коррозии;
6. по количеству коррозионных язв или точек на поверхности;
7. по объему, выделившегося с единицы поверхности H_2 или поглощенного O_2 ;
8. по времени появления первого очага коррозии;
9. по времени появления коррозионной трещины или полного разрушения образца;
10. по величине тела коррозии.

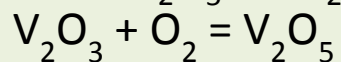
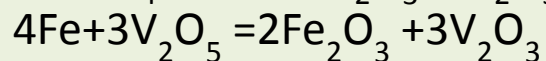
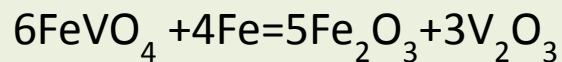
Коррозия под действием продуктов сгорания топлива

Продукты сгорания топлива (угля, мазута и др.) в большинстве случаев содержат значительные количества соединений серы и ванадия. Под действием соединений серы железоуглеродистые сплавы подвергаются межкристаллитной коррозии из-за большого числа дефектов в кристаллических решетках сульфидов по сравнению с решетками оксидов, что приводит в свою очередь к интенсификации диффузионных процессов.

При сжигании загрязненного ванадием жидкого топлива образуется легкоплавкий V_2O_5 , который взаимодействуя с различными оксидами железа, хрома, никеля разрушает защитные оксидные пленки.



При этом он активно участвует в процессе окисления металла:

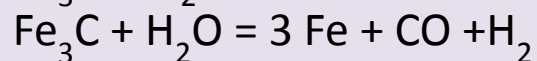
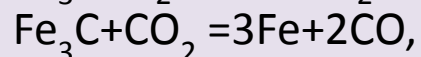
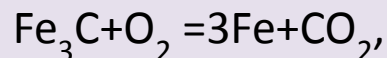


При реакции V_2O_5 практически не расходуется в процессе окисления железа.

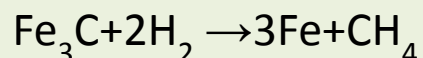
Коррозия железа, стали, чугуна в атмосфере, содержащей CO_2 , H_2O , O_2

При нагревании железа и сталей на их поверхности образуется окалина, имеющая сплошное строение. В случае чугуна происходит внутреннее селективное окисление с образованием окалины на границах зерен кристаллитов и на поверхности включений графита. Из-за большего объема образующихся оксидов компонентов чугуна размеры детали увеличиваются, а ее прочность снижается.

В стали и чугуне наряду с окислением железа происходит взаимодействие карбида железа с кислородосодержащими реагентами:



Поверхностный слой обедняется углеродом что ухудшает их механические и анти-коррозионные свойства. Обезуглероживание может происходить и в атмосфере, содержащей водород:



Этот вид газовой коррозии называют водородной. Кроме H имеется Cl, которым подвержены практически все металлы.

Причины электрохимической коррозии

1) Неоднородность металлической фазы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др.);

2) Неоднородность жидкой фазы (различная концентрация в электролите ионов данного металла и растворенного кислорода на отдельных участках контакта фаз, разница в pH отдельных зон объема электролита и др.);

3) Неоднородность наложения внешних условий (неоднородная температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений в одной и той же детали и др.).

При электрохимической коррозии происходит перемещение ионов в электролите и электронов внутри металла. Все это первичные процессы. Кроме них в процессе электрохимической коррозии протекают вторичные процессы – химическое взаимодействие продуктов первичных процессов друг с другом, с электролитом, с растворимыми в нем газами с образованием вторичных продуктов.

Коррозия теплоэнергетического оборудования

Металлы и сплавы, применяемые для изготовления теплоэнергетического оборудования, обладают способностью вступать во взаимодействие с соприкасающейся с ними средой (вода, пар, газы), содержащей те или иные коррозионноагрессивные примеси (кислород, угольную и другие кислоты, щелочи и др.).

При появлении на поверхности металла макро- или микрогальванических элементов на тех участках, где они соприкасаются с растворами электролитов и влажным паром, протекает электрохимическая коррозия, которая наиболее часто встречается в практике эксплуатации тепловых электростанций.

Электрохимической коррозии подвержены водоподготовительное оборудование; все элементы тракта питательной воды и трубопроводы, возвращающие конденсат с производства; парогенераторы; атомные реакторы; конденсаторы паровых турбин и тепловые сети.

Коррозия теплоэнергетического оборудования

В практике эксплуатации энергоустановок наблюдаются также комбинированные случаи разрушения металла, т. е. совместное протекание химической и электрохимической коррозии. В результате коррозионного воздействия агрессивных агентов на металл, непосредственно на его поверхности и в тесном контакте с ним, образуется защитная микропористая окисная пленка, которая представляет собой продукт коррозии металла и тормозит дальнейшее развитие коррозионного процесса.

В практических условиях защитные свойства пленки определяются не только тем сопротивлением, которое она оказывает коррозионно-агрессивному агенту, но и ее сохранностью. Наибольшую целостность имеют защитные пленки, обладающие хорошим сцеплением с металлом, достаточно прочные и пластичные, с минимальной разницей в коэффициентах линейного расширения по сравнению с металлом.

Повреждения защитной пленки могут быть вызваны механическими, химическими или термическими процессами. Если защитная пленка по тем или иным причинам растрескивается и отслаивается от металла, то процесс коррозии развивается дальше с повышенной скоростью.

Причины окисления железа и меди

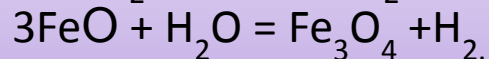
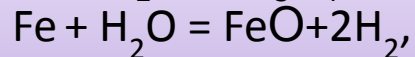
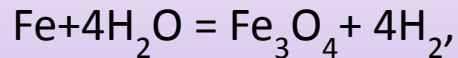
а) коррозия элементов водо-парового тракта, в том числе водоподготовительного оборудования, трубных пучков регенеративных подогревателей и конденсаторов турбин, конденсаторов, баков для хранения обессоленной воды и конденсатов и др.; б) коррозия водяных экономайзеров; в) стояночная коррозия находящихся в резерве парогенераторов и вспомогательного оборудования при отсутствии их эффективной консервации; г) разрушение слоя окисной пленки и окисных отложений на внутренних поверхностях барабанов, парообразующих и пароперегревательных труб; д) неэффективная шламовая продувка парогенераторов.

На электростанциях сверхвысокого и сверхкритического давления наблюдается коррозионное растрескивание элементов оборудования. Коррозия элементов проточной части паровой турбины приводит к увеличению радиального зазора между лопатками и корпусом, что влечет за собой ухудшение КПД турбины.

Сужение поперечного сечения теплофикационных сетей вследствие образующихся при коррозии бугров или наростов окислов железа приводит к увеличению гидравлического сопротивления и снижению пропускной способности сетей.

Коррозия стали в перегретом паре

Система железо – водяной пар термодинамически неустойчива. Взаимодействие этих веществ приводит к следующей реакции:



Коррозия в паре, начиная с температуры 570 °С, является химической. Поэтому предельная температура перегрева для всех котлов снижена до 545 °С, и, следовательно, в пароперегревателях происходит электрохимическая коррозия. Воздействие пара на сталь приводит к образованию топотактического слоя, плотно сцепленный с самим металлом и потому защищающий его от коррозии. С течением времени на этом слое нарастает второй так называемый эпитактический слой.

Влиять на коррозию перегревательных поверхностей методами водного режима не удастся. Поэтому основная задача водно-химического режима собственно пароперегревателей заключается в систематическом наблюдении за состоянием металла пароперегревателей с целью недопущения разрушения топотактического слоя.

Коррозия тракта питательной воды и конденсатопроводов

Коррозия оборудования ТЭС приходится на долю тракта питательной воды, где металл находится в наиболее тяжелых условиях, причиной чего является коррозионная агрессивность соприкасающихся с ним химически обработанной воды, конденсата, дистиллята и их смеси. Основным источником загрязнения питательной воды соединениями меди является аммиачная коррозия конденсаторов турбин и регенеративных подогревателей низкого давления, трубная система которых выполнена из латуни.

Тракт питательной воды можно разделить на два основных участка: до термического деаэратора и после него, причем условия протекания в них коррозии резко различны. Элементы первого участка тракта питательной воды, расположенные до деаэратора, включают трубопроводы, баки, конденсатные насосы, конденсатопроводы и другое оборудование. Характерной особенностью коррозии первого участка является отсутствие возможности истощения агрессивных агентов, т. е. угольной кислоты и кислорода, содержащихся в воде. Поступление воды по тракту поддерживает уровень агентов. Непрерывное удаление части продуктов реакции железа с водой и приток свежих порций агрессивных агентов создают благоприятные условия для интенсивного протекания коррозионных процессов.

Коррозия тракта питательной воды и конденсатопроводов

Элементы второго участка тракта питательной воды – от деаэратора до парогенератора – включают питательные насосы и магистрали, регенеративные подогреватели и экономайзеры. Температура воды на этом участке в результате последовательного подогрева воды в регенеративных подогревателях и водяных экономайзерах приближается к температуре котловой воды.

Причиной коррозии оборудования, относящегося ко второй части тракта, является воздействие на металл растворенной в питательной воде свободной углекислоты, источником которой является добавочная химически обработанная вода. При повышенной концентрации ионов водорода ($\text{pH} < 7,0$), обусловленной наличием растворенной углекислоты и значительным подогревом воды, процесс коррозии развивается преимущественно с выделением водорода. Коррозия имеет сравнительно равномерный характер.

При наличии оборудования, изготовленного из латуни (подогреватели низкого давления, конденсаторы), обогащение воды соединениями меди по пароконденсатному тракту протекает в присутствии кислорода и свободного аммиака.

Устранение коррозии на первом участке тракта

- 1) применение защитных противокоррозионных покрытий поверхностей водоподготовительного оборудования и бакового хозяйства с использованием резины, эпоксидных смол, лаков на перхлорвиниловой основе, жидкого найрита и силикона;
- 2) применение кислотостойких труб и арматуры, изготовленных из полимерных материалов либо стальных труб и арматуры, футерованных внутри защитными покрытиями, наносимыми методом газопламенного напыления;
- 3) применение труб теплообменных аппаратов из коррозионно-стойких металлов;
- 4) удаление свободной углекислоты из добавочной химически обработанной воды;
- 5) постоянный вывод неконденсирующихся газов (кислорода и угольной кислоты) из тракта и отвод образующегося в них конденсата;
- 6) тщательное уплотнение сальников конденсатных насосов, арматуры и фланцевых соединений питательных трубопроводов, находящихся под вакуумом;
- 7) обеспечение герметичности конденсаторов турбин и контроль за присосами

Устранение коррозии на втором участке тракта

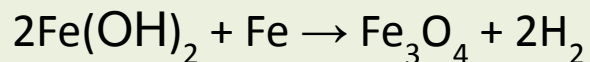
- 1) оснащение ТЭС термическими деаэраторами (уровень кислорода и углекислоты не должны превышать допустимые нормы);
- 2) максимальный вывод неконденсирующихся газов из паровых камер регенеративных подогревателей высокого давления;
- 3) применение коррозионно-стойких металлов для изготовления соприкасающихся с водой элементов питательных насосов;
- 4) противокоррозионная защита питательных и дренажных баков путем нанесения неметаллических покрытий, стойких при температурах до 80–100 °С;
- 5) подбор коррозионно-стойких конструкционных металлов, пригодных для изготовления труб регенеративных подогревателей высокого давления;
- 6) поддержание заданного оптимального значения рН питательной воды;
- 7) постоянная обработка питательной воды гидразином для связывания остаточного кислорода;
- 8) герметизация баков питательной воды;
- 9) осуществление надежной консервации оборудования тракта питательной воды во время его простоя в резерве.

Коррозия элементов парогенераторов

Коррозионные повреждения металлов парогенераторов обусловлены действием одного или нескольких факторов: чрезмерного теплонапряжения поверхности нагрева, вялой циркуляции воды, застоя пара, напряженного металла, отложения примесей и других факторов, препятствующих нормальному омыванию и охлаждению поверхности нагрева.

В присутствии O_2 кислородной коррозии могут подвергаться входные участки водяных экономайзеров, барабаны и опускные трубы циркуляционных контуров. Особенно отрицательно сказываются малые скорости движения воды ($< 0,3$ м/сек) в водяных экономайзерах, так как при этом пузырьки выделяющегося воздуха задерживаются в местах шероховатостей внутренней поверхности труб и вызывают интенсивную местную кислородную коррозию. Коррозия углеродистой стали в водной среде при высоких температурах включает две стадии: начальную электрохимическую и конечную химическую.

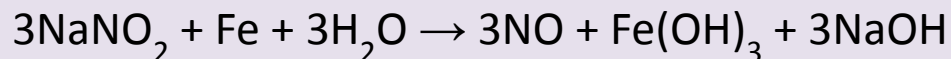
Механизм коррозии: ионы двухвалентного железа диффундируют реагируют с гидроксидом или с водой с образованием гидрата закиси железа:



Нитритная коррозия

При наличии в питательной воде нитрита натрия наблюдается коррозия металла парогенератора, имеющая по внешнему виду большое сходство с кислородной коррозией. Однако в отличие от нее нитритная коррозия поражает не входные участки опускных труб, а внутреннюю поверхность теплонапряженных подъемных труб и вызывает образование более глубоких язвин диаметром до 15–20 мм.

Нитриты ускоряют протекание катодного процесса, а тем самым и коррозию металла парогенератора. Течение процесса при нитритной коррозии может быть описано следующей реакцией:



Гальванокоррозия металла парогенератора

Источником гальванокоррозии парообразующих труб может явиться медь, попадающая в парогенераторы в тех случаях, когда питательная вода, содержащая повышенное количество аммиака, кислорода и свободной углекислоты, агрессивно воздействует на латунные и медные трубы регенеративных подогревателей. Гальванокоррозия вызвана металлической медью, которая налипает на стенках парогенератора.

При поддержании значения рН питательной воды выше 7,6 медь поступает в парогенераторы в форме окислов или комплексных соединений, которые не обладают коррозионно-агрессивными свойствами и отлагаются на поверхностях нагрева в виде шлама. Ионы меди, присутствующие в питательной воде с низким значением рН, попадая далее в парогенератор, в условиях щелочной среды также осаждаются в виде шламообразных окислов меди

Под действием выделяющегося в парогенераторах водорода или избытка сульфита натрия окислы меди могут полностью восстанавливаться до металлической меди, которая, отложившись на поверхностях нагрева, приводит к электрохимической коррозии металла котла.

Подшламовая (ракушечная) коррозия

Подшламовая коррозия возникает в застойных зонах циркуляционного контура парогенератора под слоем шлама, состоящего из продуктов коррозии металлов и фосфатной обработки котловой воды. Если эти отложения сосредоточены на обогреваемых участках, то под ними возникает интенсивное упаривание, повышающее солесодержание и щелочность котловой воды до опасных значений.

Подшламовая коррозия распространяется в виде больших язвин диаметром до 50–60 мм на внутренней стороне парообразующих труб, обращенной к факелу топки. В пределах язвин наблюдается сравнительно равномерное уменьшение толщины стенки трубы, часто приводящее к образованию свищей. На язвинах обнаруживается плотный слой окислов железа в виде ракушек.

Подшламовая коррозия, вызываемая окислами трехвалентного железа и двухвалентной меди, - комбинированное разрушение металла; первая стадия - электрохимическая, а вторая – химическая коррозия (вода и пар воздействуют на перегретые участки металла, находящиеся под слоем шлама). «Ракушечная» коррозия парогенераторов снижается при отсутствии коррозии тракта питательной воды и выноса из него окислов железа и меди с питательной водой.

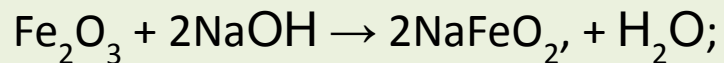
Щелочная коррозия

Образовавшаяся при упаривании котловой воды высококонцентрированная пленка содержит в растворе значительное количество щелочи. Едкий натр в малых концентрациях защищает металл от коррозии, но он становится весьма опасным коррозионным фактором, если создаются условия для глубокого упаривания котловой воды с образованием повышенной концентрации NaOH.

Концентрация едкого натра в упариваемой пленке котловой воды зависит:

- от степени перегрева стенки парообразующей трубы по сравнению с температурой кипения при данном давлении в парогенераторе, т.е. величины Δt_s ;
- величин соотношений концентрации едкого натра и содержащихся в циркулирующей воде натриевых солей, обладающих способностью сильно повышать температуру кипения воды при данном давлении

Концентрированный раствор едкого натра способен при высоких температурах также растворять защитный слой окислов железа с образованием феррита натрия NaFeO_2 , который гидролизует с образованием щелочи:



Межкристаллическая коррозия

Межкристаллитная коррозия появляется в результате взаимодействия котельного металла со щелочной котловой водой. Характерная особенность межкристаллитных трещин в том, что они возникают в местах наибольших напряжений в металле. Механические напряжения слагаются из внутренних напряжений, возникающих в процессе изготовления и монтажа парогенераторов барабанного типа, а также дополнительных напряжений, возникающих в процессе эксплуатации.

Межкристаллитная коррозия протекает с некоторым ускорением: в начальный период разрушение металла происходит очень медленно и без деформации, а затем резко возрастает и может принять катастрофические размеры.

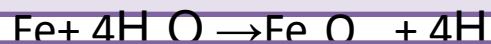
Межкристаллитная коррозия котельного металла - частный случай электрохимической коррозии, протекающей по границам зерен напряженного металла, находящегося в контакте со щелочным концентратом котловой воды.

Наряду с электрохимическими процессами межкристаллическая коррозия вызвана атомарным водородом, продукт разряда H^+ -ионов на катоде коррозионных элементов; легко диффундируя в толщу стали, он разрушает карбиды и создает большие внутренние напряжения в металле котла вследствие появления в нем метана, что приводит к образованию тонких

Пароводяная коррозия

В местах с дефективной циркуляцией, где пар застаивается и не сразу отводится в барабан, стенки труб под паровыми мешками подвергаются сильному местному перегреву. Это приводит к химической коррозии перегретого до 450 °С и выше металла парообразующих труб под действием высокоперегретого пара.

Процесс коррозии углеродистой стали в высокоперегретом водяном паре (при температуре 450 – 470 °С) сводится к образованию Fe_3O_4 и газообразного водорода:



Критерием интенсивности пароводяной коррозии металла котла является увеличение содержания свободного водорода в насыщенном паре. Пароводяная коррозия парообразующих труб наблюдается, как правило, в зонах резкого колебания температуры стенки, где имеют место теплосмены, вызывающие разрушение защитной окисной пленки. При этом создается возможность непосредственного контакта перегретого металла трубы с водой или водяным паром и химического взаимодействия между ними.

Коррозионная усталость

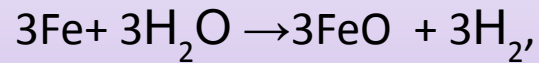
В барабанах парогенераторов трещины коррозионной усталости возникают при попеременном нагреве и охлаждении металла на небольших участках в местах соединения трубопроводов (питательной воды, периодической продувки, ввода раствора фосфата) и водоуказательных колонок с телом барабана. Во всех этих соединениях металл барабана охлаждается, если температура протекающей по трубе питательной воды меньше температуры насыщения при давлении в парогенераторе.

Местное охлаждение стенок барабана с последующим обогревом их горячей котловой водой (в моменты прекращения питания) всегда сопряжено с появлением в металле высоких внутренних напряжений.

Коррозионное растрескивание стали резко усиливается в условиях попеременного смачивания и высыхания поверхности, а также в тех случаях, когда движение по трубе пароводяной смеси имеет пульсирующий характер, т. е. часто и резко изменяются скорость движения пароводяной смеси и ее паросодержание, а также при своеобразном расслоении пароводяной смеси на отдельные «пробки» пара и воды, следующие друг за другом.

Коррозия пароперегревателей

В среде перегретого пара с температурой больше 575 °С на поверхности стали в результате пароводяной коррозии образуется FeO (вюстит):



который при более низких температурах распадается по реакции



Трубы из малоуглеродистой стали под воздействием высокоперегретого пара изменяют структуры металла с образованием плотного слоя окалины. В парогенераторах сверхвысокого и сверхкритического давлений при температуре перегрева пара 550 °С и выше наиболее теплонапряженные элементы пароперегревателя (выходные участки) обычно изготавливают из теплостойких аустенитных нержавеющей сталей.

Большинство эксплуатационных повреждений пароперегревателей, характеризующихся коррозионным растрескиванием элементов из аустенитных сталей, обусловлено присутствием в паре хлоридов и едкого натра. Борьба с коррозионным растрескиванием деталей из аустенитных сталей осуществляется обеспечением безопасного водного режима парогенераторов.

Стояночная коррозия парогенераторов

При простоях парогенераторов или другого паросилового оборудования в холодном или горячем резерве либо на ремонте на поверхности металла под действием кислорода воздуха или влаги развивается так называемая стояночная коррозия. По этой причине простои оборудования без применения должных защитных мер от коррозии часто приводят к серьезным повреждениям, особенно в парогенераторах.

Одной из причин стояночной коррозии внутренней поверхности парогенераторов является наполнение их во время простоев водой, насыщенной кислородом. В этом случае особенно подвержен коррозии металл на границе вода – воздух. Если же парогенератор, оставленный на ремонт, полностью дренируется, то на внутренней поверхности его всегда остается пленка влаги при одновременном доступе кислорода, который, легко диффундируя через эту пленку, вызывает активную электрохимическую коррозию металла.

Во время простоев парогенераторов отложения шламов поглощают атмосферную влагу и образуют на поверхности металла высококонцентрированного раствора натриевых солей, имеющего большую электропроводность. Воздух способствует коррозии под солевыми отложениями. Стояночная коррозия усиливает процесс разъедания металла

когда во время работы парогенератора

Коррозия паровых турбин

Металл проточной части турбин может в процессе работы подвергаться коррозии в зоне конденсации пара, особенно при наличии в нем угольной кислоты, растрескиванию вследствие наличия в паре коррозионных агентов и стояночной коррозии при нахождении турбин в резерве или на ремонте. Особенно сильно подвергается стояночной коррозии проточная часть турбины при наличии в ней солевых отложений.

Внутренние части турбины всегда холоднее поступающего в турбину воздуха. Относительная влажность воздуха машинного зала весьма высока, поэтому достаточно незначительного охлаждения воздуха, чтобы наступила точка росы, и произошло выделение влаги на металлических деталях. Стояночная коррозия возможна при попадании пара в турбины как со стороны паропровода перегретого пара, так и со стороны магистрали отборов,

Для поддержания поверхности лопаток, дисков и ротора в сухом виде применяется периодическое продувание внутренней полости резервной турбины потоком горячего воздуха ($t = 80 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$), подаваемого небольшим вспомогательным вентилятором через нагреватель (электрический или паровой).

Коррозия конденсаторов турбин

Коррозия латунных конденсаторных труб происходит как с внутренней стороны, омываемой охлаждающей водой, так и с наружной стороны. Интенсивно корродируют внутренние поверхности конденсаторных труб, охлаждаемые сильно минерализованными, солено-озерными водами, содержащими большое количество хлоридов, либо оборотными циркуляционными водами с повышенной минерализацией, и загрязненными взвешенными частицами.

Коррозия конденсаторов с латунными трубами в виде обесцинкования связана с коррозионным растрескиванием, ударной коррозией и коррозионной усталостью. На коррозию латуни решающее воздействие оказывает состав сплава, технология изготовления конденсаторных труб и характер контактируемой среды. Обесцинкование латунных труб может носить слоевой характер или принадлежать к пробочному типу, являющемуся наиболее

Добавка в латунь небольших количеств мышьяка заметно снижает склонность латуней к обесцинкованию. Сложные по составу латуни, дополнительно легированные оловом или алюминием, также обладают повышенной коррозионной стойкостью.

Коррозия конденсаторов турбин



Коррозия конденсаторов турбин

Коррозия конденсаторных труб конденсирующим паром чаще всего бывают связаны с присутствием в нем аммиака, который создает благоприятные условия для обесцинкования латуни. Кроме того, аммиак обуславливает коррозионное растрескивание латунных конденсаторных труб при наличии в сплаве внутренних или внешних растягивающих напряжений, которые постепенно расширяют трещины по мере развития коррозионного процесса.

Коррозией паром подвергаются латунные трубы охладителей выпара, эжекторов и камер отсоса воздуха конденсаторов турбин, где создаются условия для попадания воздуха и возникновению местных повышенных концентраций аммиака в частично сконденсированном паре.

При выборе металла или сплавов, пригодных для изготовления труб, учитывается их коррозионная стойкость при заданном составе охлаждающей воды. При выборе коррозионностойких материалов для изготовления конденсаторных труб учитывается, что конденсаторы охлаждаются проточной высокоминерализованной водой, а также при восполнения потерь пресными водами повышенной минерализованностью, либо загрязненными промышленными и бытовыми стоками.

Коррозия трубопроводов и водогрейных котлов

Подпитка тепловых сетей производится речной и водопроводной водой с низким значением pH и малой жесткостью. Дополнительная обработка речной воды приводит к снижению pH, уменьшению щелочности и повышению содержания агрессивной углекислоты, которая также присутствует в схемах подкисления, применяемых для теплоснабжения с непосредственным водоразбором горячей воды (2000–3000 т/ч). Умягчение воды по схеме Na-катионирования повышает ее агрессивность, т.к. удаляются соли жесткости.

При плохо налаженной деаэрации воды и возможных повышениях концентраций кислорода и углекислоты из-за отсутствия дополнительных защитных мероприятий в системах теплоснабжения внутренней коррозии подвержены трубопроводы, теплообменные аппараты, аккумуляторные баки и другое оборудование.

Повышение температуры способствует развитию коррозионных процессов, протекающих как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. С увеличением температуры выше 40 °С кислородная и углекислотная формы коррозии резко усиливаются .

Коррозия трубопроводов и водогрейных котлов



Коррозия трубопроводов и водогрейных котлов

Особый вид подшламовой коррозии протекает в условиях незначительного содержания остаточного кислорода (при выполнении норм ПТЭ) и при количестве окислов железа более 400 мкг/дм^3 (в пересчете на Fe). Этот вид коррозии, ранее известный в практике эксплуатации паровых котлов, был обнаружен в условиях сравнительно слабого подогрева и отсутствия тепловых нагрузок. В этом случае рыхлые продукты коррозии, состоящие в основном из гидратированных трехвалентных окислов железа, являются активными деполяризаторами катодного процесса.

При постоянной подпитке тепловой сети с открытым водозабором деаэрированной водой возможность образования сквозных свищей на трубопроводах полностью исключается только при нормальном гидравлическом режиме, когда во всех точках системы теплоснабжения постоянно поддерживается избыточное давление выше атмосферного.

Возникновение подшламовой коррозии процесса ржавления труб водогрейных котлов связано с их простоями, когда не принимаются должные меры для предупреждения стояночной коррозии.

местная коррозия характеризуется локальными поражениями, оставляющую незатронутой большую часть поверхности



Коррозийно-усталостная трещина



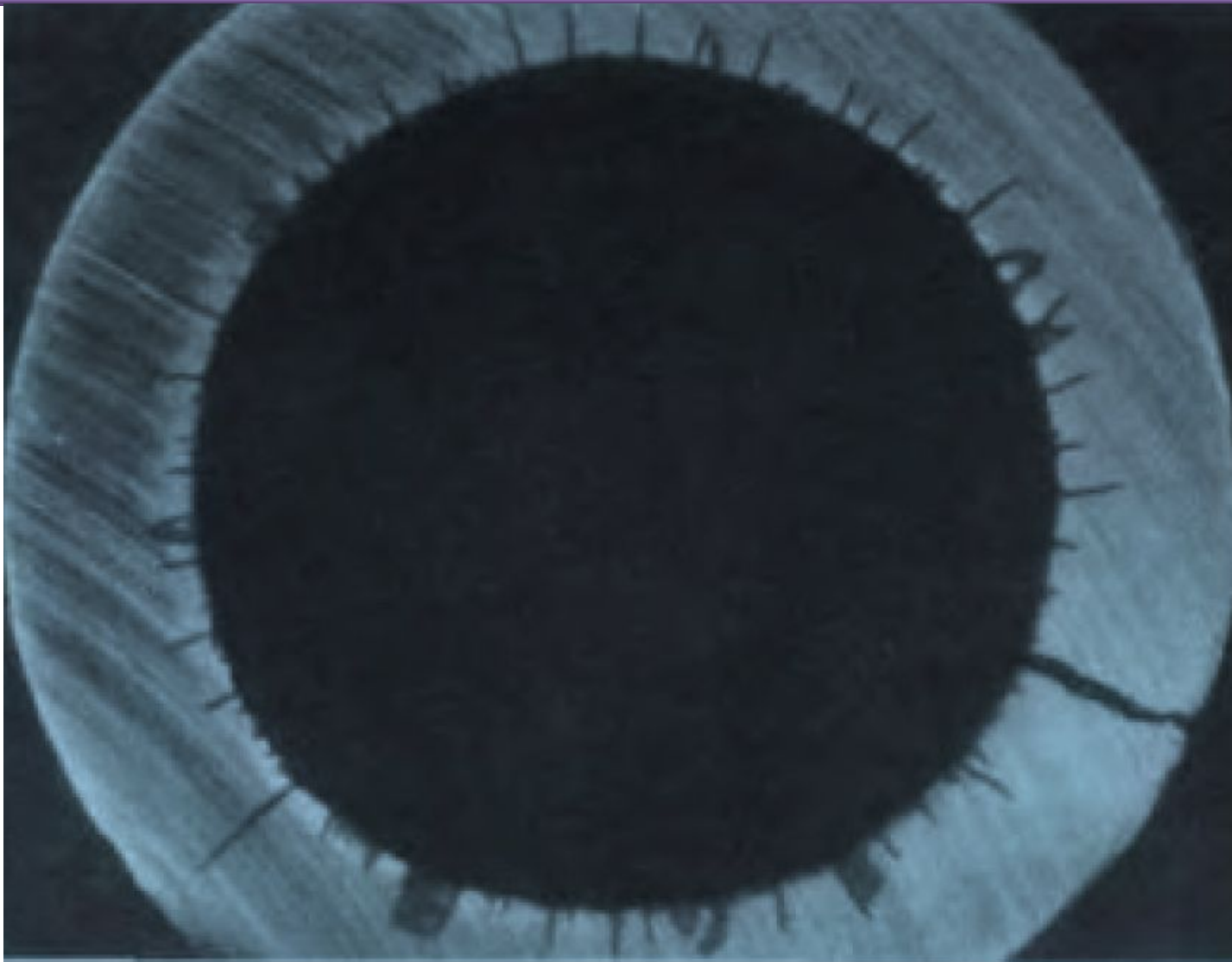
Сформированная коррозионно-усталостная трещина



Грань хрупкого излома в результате коррозионной усталости



Сеть продольных трещин



Поперечные трещины на внутренней поверхности трубы



Трещины в результате термической усталости



Образцы экранной трубы



Повреждения трубы из стали



Кавитационная коррозия продувочного трубопровода



Кавитационная коррозия корпуса насоса



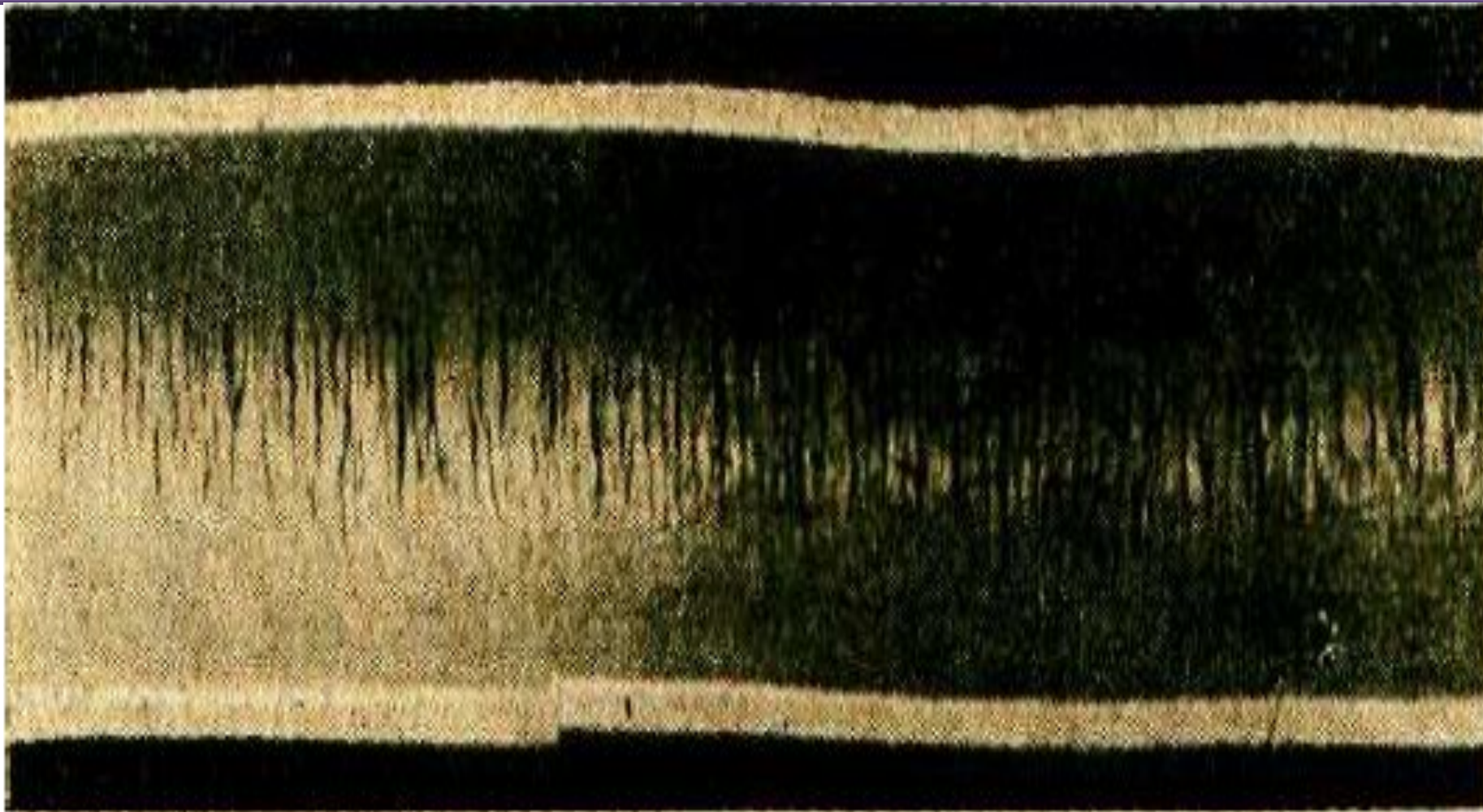
Кавитационная коррозия крыльчатки насоса



Поперечный разрыв трубы пароперегревателя



Поперечные трещины трубы пароперегревателя



Продольный разрыв трубы пароперегревателя



Гипотезы по определению факторов и механизмов коррозионного растрескивания сталей

Первоначальная гипотеза заключалась в чередующемся действии на сталь сначала химических факторов, после которых наступала стадия хрупких разрушений, за которыми вновь следовала стадия химического воздействия. Однако заключительная стадия коррозии носила вязкий характер, что вызывало сомнения в хрупком характере предыдущих стадий. Кроме того, процесс растрескивания сталей в действительности происходит непрерывно, а не скачкообразно.

Чисто электрохимическая гипотеза, предложенная Хором и Хайнсом в 1958 г., согласно которой анод – пластически деформированный металл перед вершиной трещины, катод – поверхность металла, а катодный деполяризатор - кислород, растворенный в воде. Гипотеза в таком виде не объясняла появления собственно самой трещины в металле, и полагалось, что возникновение трещины носит чисто механическую природу: трещина возникает от питтинга, являющегося концентратором напряжений.

В 1963 г. Birchon D и Booth G.C. показали, что питтинг, имеющий закругленное дно, не может в достаточной для пластической деформации степени концентрировать напряжения.

Гипотезы по определению факторов и механизмов коррозионного растрескивания сталей

В этой связи внимание было уделено гипотезе Ноар Т.Р., Hines J.G. (1956 г.) о роли защитной пленки на поверхности металла, растрескивание или удаление которой приводит к появлению коррозионных трещин, т.к. лишенная иммунитета поверхность металла подвергается избирательному анодному растворению с образованием субмикроскопических щелей. Теория пленочной гипотезы создана Логаном (1963г.). Пленочная гипотеза находит большую поддержку и у многих современных ученых. Механизмы разрушения окисной пленки – химический, механический, пластическая деформация, высокие приложенные напряжения – не дают представления о причинах коррозионного растрескивания в области упругих деформаций при отсутствии пластических деформаций и концентраторов напряжений.

Гипотеза образования квазимартенсита, принадлежащая Edeleanu С.Ј. (1953 г.), в которой полагалось, что при переохлаждении и при деформации аустенита возникают мартенситные иглы, однако сам автор уже в 1956 г. признал, что наличие мартенсита необязательно для возникновения коррозионного растрескивания, которое может происходить при температурах, превышающих температуру мартенситного превращения (300...400 °С). Нельзя объяснить КР в сталях и сплавах с деформационно-стабильным аустенитом (12...20 % Сг более 25...40% Ni; Х20Н25). Здесь следует обратить внимание, что мартенсит часто обнаруживали у стенок и острия трещины, однако и при отсутствии следов мартенсита в зоне трещины она развивалась так же быстро.

Гипотезы по определению факторов и механизмов коррозионного растрескивания сталей

Гипотеза охрупчивания при поглощении водорода принадлежит Эвансу и Эделеану (1956 г.). Она заключается в том, что механизм хрупкого растрескивания объясняется поглощением водорода у вершины развивающейся трещины. Поглощенный водород приводит к хрупкому разрушению, после чего вновь происходит поглощение водорода и т.д. подобно первой «химико-механической» гипотезе. Сама же «химико-механическая» гипотеза Китинга-Форти о наличии быстрого хрупкого чисто механического продвижения трещины в очень пластичном аустените нашла экспериментального подтверждения.

Водород диффундирует из внешней среды, вызывая внутреннее давление. Таким образом, водородное охрупчивание – чисто механическое повреждение. Однако этим механизмом нельзя объяснить устойчивость к водородному охрупчиванию сталей и сплавов со стабильным аустенитом. Тем не менее от водородной гипотезы не отказываются, и возникает ее второй, как бы электрохимический вариант, заключающийся в том, что наводороженный металл становится сильно анодноактивным, поэтому избирательно растворяется у острия трещины.

Гипотезы по определению факторов и механизмов коррозионного растрескивания сталей

Механизм расклинивающего действия твердых продуктов коррозии заключается в том, что возникающие при коррозии металла продукты в виде окислов типа $(Cr, Fe)_3O_4$, $(Cr, Fe)_2O_3$, $NiCr_2O_4$ имеют объем, больший объема металла, из которого они образовались, что и приводит к расклиниванию трещины. Отмечается однако, что это расклинивание существенно мало по сравнению с теми высокими напряжениями, которые испытывает металл.

Гипотеза растворения ступенек скольжения заключается в чисто механическом разрушении защитной окисной пленки дислокациями, выходящими на поверхность металла (Скалли, Стэл и др.). Отсутствует корреляция между склонностью стали к коррозионному растрескиванию и частотой выхода на поверхность ступенек скольжения.

Гипотеза саморегулируемого активированного растворения с обратной связью, предложенная В.Л. Богоявленским, учитывает многофакторность процесса коррозии, объединяя в себе все вышеизложенные механизмы.

Гипотезы по определению факторов и механизмов коррозионного растрескивания сталей

“Теория обеднения” сводится к тому, что хром, вводимый в аустенитные хромоникелевые стали, входит в аустенитное зерно в виде твердого раствора с железом и составляет с углеродом и карбидообразующими металлами (железом, марганцем и т.д.) сложные карбиды типа $(Cr, Fe, Mn)_{23}C_6$. После определенного ресурса работы металла или, например, при сварке участка стали происходит перераспределение хрома между зерном аустенита и карбидами в пользу последних, достигая в карбидах до 60 %. В центре зерна концентрация хрома составляет порядка 17 – 19 %, а по границам зерен она падает до 8 – 10 % (сталь 1X18H10T). Подобные данные приводятся для стали 12X1MФ, имеющей изначально в составе карбидов наряду с другими элементами 10 – 20 % хрома и 25 – 40 % после $1,5 \cdot 10^5$ часов эксплуатации при температуре 545 °С. Выделившийся карбид хрома располагается по границам аустенитных зерен или на границах двойников. Из-за обеднения границ зерна хромом может возникнуть местная коррозия, так как приводятся данные по минимальному содержанию хрома в аустените, обеспечивающему его коррозионную стойкость.

Внешние факторы, влияющие на процесс коррозии

Коррозия – это такой процесс, в котором нет независимых переменных. Все факторы влияют друг на друга. Нельзя недооценивать или переоценивать какой-то один из них.

К ним относят факторы, связанные с коррозионной средой – ее составом, величиной рН, температурой, скоростью движения электролита и облучением.

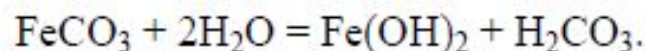
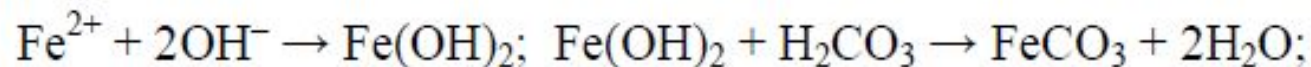
4.3.4.1. Значение рН

Общих правил, позволяющих оценить влияние рН на стойкость всех материалов, не существует. Это влияние нужно оценивать в каждом конкретном случае [1]. В частности, для углеродистых сталей оптимальные значения рН = 9,5 – 11,5. Для аустенитных сталей скорость коррозии в воде высокой чистоты мало зависит от рН в интервале значений рН = 3 – 11.

Внешние факторы, влияющие на процесс коррозии

4.3.4.2. Состав среды

Состав и концентрация кислых и основных солей в воде изменяет рН и их влияние определяется этими изменениями. Влияние хлоридов заключается в разрушении защитных окисных пленок, пассивирующих металл, что интенсифицирует коррозионные процессы. Хлорид-ионы вытесняют кислород из оксидов железа, в результате получается хорошо растворимое в воде хлорное железо. Практика эксплуатации АЭС показывает, что глубокое удаление из воды хлорид-иона является обязательным как для углеродистых, так и для нержавеющей сталей. Влияние углекислого газа на коррозию определяется понижением рН и повышением содержания ионов водорода. Углекислый газ в коррозионном отношении более опасен, чем минеральные кислоты (HCl, H₂SO₄), т.к. минеральные кислоты в процессе коррозии железа создают с ним устойчивые соединения и тем самым «срабатываются», углекислый газ вследствие гидролиза его солей в процессе коррозии практически не расходуется:



Внешние факторы, влияющие на процесс коррозии

4.3.4.3. Кислород

Кислород определяет коррозионную агрессивность теплоносителя и его основная роль сводится к деполяризации катодных участков. Кислород имеет двойное действие. С одной стороны, как катодный и очень активный деполяризатор он сначала усиливает коррозию. С другой стороны, при большой концентрации, способствуя созданию окисных защитных пленок, оказывает пассивирующее действие. Учитывая, что в условиях работы ЯЭУ большие концентрации кислорода нереальны, следует рассматривать все же его роль как активного катодного деполяризатора, интенсифицирующего общую коррозию.

Внешние факторы, влияющие на процесс коррозии

4.3.4.5. Скорость среды

Влияние скорости среды обусловлено в целом ускорением доставки коррозионных агентов и коррозионно-эрозионным износом. Характер зависимости скорости общей коррозии от скорости теплоносителя определяется составом среды. При наличии кислорода и депассиваторов (хлор-ион) скорость коррозии сначала растет с увеличением скорости среды из-за интенсивного подвода кислорода, а затем падает (образуются защитные окисные пленки) и в дальнейшем опять растет из-за механического разрушения пленок (коррозионная эрозия). Если депассиваторов много, то скорость коррозии растет с увеличением скорости среды.

4.3.4.6. Ионизирующие излучения

Ионизирующие излучения в результате радиолиза воды изменяют коррозионную агрессивность теплоносителя по отношению к конструкционным материалам. Облучение металла изменяет структуру самого металла и защитных окисных пленок за счет образования дефектов, способствующих развитию коррозии.

Внешние факторы, влияющие на процесс коррозии

4.3.4.7. Температура

Отмечается, что коррозия всех реакторных материалов растет с повышением температуры. Это может быть связано с ползучестью сталей в условиях высоких температур и повреждаемостью металла порами ползучести.

Считается, что при наличии перепадов температур растворимым анодом становится более нагретый участок металла. Из рис. 4.3.25–4.3.27 следует, что в этих условиях (при наличии перепадов температур) разные участки металла будут иметь разные термические расширения, внутренние структурные напряжения и разные свойства, создавая электрохимически неоднородные объемы, приводящие к возникновению и работе микрогальванопар с разрушением металла по электрохимическому механизму.

Внутренние факторы, влияющие на коррозии

К внутренним факторам относят состав и структуру сплава, состояние поверхности, наличие механических напряжений.

Неоднородность структуры стали определяется наличием зерен и границ зерен, где границы зерна могут вести себя как анод. Состав сплава и степень его легирования определяют структуру сплава, наличие в нем интерметаллидов, карбидов, сульфидов и других фаз, обладающих различной структурой, различными электрохимическими и физическими свойствами, различными термическими расширениями, что способствует образованию локальных микрогальванических элементов и интенсифицирует коррозионные процессы.

Молибден и вольфрам вводятся для упрочнения. При легировании хромом наблюдается наиболее существенное повышение кратковременной прочности. Хром также повышает сопротивление окислению. Упрочняющей фазой при легировании хромом является фаза $NbCr_2$.

Внутренние факторы, влияющие на коррозии

Однако при деформированиях, как видно из полученных результатов, наблюдается существенное перераспределение хрома, что приведет к неравномерности свойств. Химическая неоднородность послужит причиной возникновения зональных напряжений в изделии и уменьшению коррозионной стойкости. С другой стороны, при изготовлении технологических каналов применяются режимы термической и термомеханической обработки, такие как обкатка роликами при комнатной температуре с последующим вакуумным отжигом при температуре 550 °С. Т.е на этапе изготовления каналов закладываются предпосылки снижения прочности и коррозионной стойкости изделия.

Механическая неоднородность поверхности может быть устранена полированием, так что полировка снижает коррозионные потери. Неоднородность поверхности может быть вызвана контактом двух разнородных металлов, например, Fe – Cu, локальной деформацией, наклепом, неравномерными полями механических напряжений, где более напряженные участки работают как анод.

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) и межкристаллическая коррозия (МКК) нержавеющей сталей

Коррозионное растрескивание – это разрыв металла, происходящий в результате одновременного воздействия коррозионной среды, статических внешних или внутренних напряжений или возрастающих внешних механических напряжений. КРН имеет следующие основные признаки:

1. Появление трещин от поверхности, соприкасающейся с агрессивной средой.
2. Трещина имеет хрупкий характер без утонения стенки.
3. По месту разрушения в трещине наблюдаются две зоны – одна темного цвета, другая – обычного цвета свежего излома.
4. Трещины носят межкристаллитный, транскристаллитный и смешанный характер, но концентрируются на отдельных участках, перпендикулярных действующему растягивающему напряжению.

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) и межкристаллическая коррозия (МКК) нержавеющей сталей

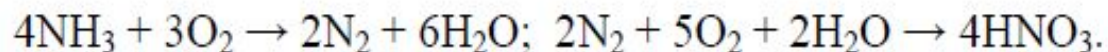
Все эти виды разрушений опасны вследствие мгновенного раскрытия, без видимых причин, первого контура или разрушения трубок парогенератора. В связи с актуальностью проблемы механизмы и причины КРН являются предметом многочисленных исследований, но и до настоящего времени не существует единой общепризнанной теории этого явления. Наиболее распространенными среди множества гипотез являются следующие:

- водородная гипотеза, заключающаяся в механическом или химическом повреждающем действии водорода, диффундирующего по границам зерен металла или в микрополости, в результате чего возрастает внутреннее давление водорода до тысяч атмосфер;
- пленочная гипотеза, заключающаяся в разрушении защитной окисной пленки металла вследствие пластической деформации металла, появляющаяся при этом поверхность быстро корродирует, являясь анодом по отношению к другой поверхности. Этот анодный процесс и приводит к растрескиванию.

Причины склонности нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии сводятся сегодня к основным четырем теориям, наиболее распространенной из которых является «теория обеднения границ зерен хромом» из-за выпадения высокохромистых карбидов или карбонитридов $(Cr,Fe)_{23}(C,N)_6$; $(Cr,Fe)_7(C,N)_3$.

Коррозия циркониевых и алюминиевых сплавов

Циркониевые сплавы являются наиболее распространенным материалом оболочек твэлов (сплав с 1% Nb) и технологических каналов (сплав с 2,5% Nb). Основное их преимущество – малое сечение захвата нейтронов. Они относятся к числу наиболее коррозионно-стойких к общей коррозии материалов и не склонны к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию под напряжением. Коррозия сплавов циркония проявляется в образовании на его поверхности диоксида циркония. Защитная пленка двуокиси циркония имеет хорошее сцепление с основным металлом и сплавы циркония в этой связи легко пассивируются. Снижение защитных свойств пленки происходит в присутствии кислорода, аммиака, карбонатов, гидратов, при этом пленка становится рыхлой и осыпается. При увеличении содержания кислорода с 0,1 до 10 мг/л скорость коррозии возрастает в 10 раз. Аммиак (при pH = 10 и температуре до 300 °C) не влияет на скорость коррозии, но повышение pH до 11 – 13 за счет нелетучих щелочей (LiOH, KOH, NaOH) приводит к интенсивной коррозии сплавов циркония. Весьма отрицательно сказывается на скорости коррозии циркониевых сплавов совместное влияние кислорода и аммиака из-за появления азотной кислоты, разрушающей окисную пленку:



Коррозия циркониевых и алюминиевых сплавов

В то же время подкисление воды первого контура реактора ВВЭР борной кислотой до $\text{pH} = 3$ не влияет на скорость коррозии циркониевых сплавов.

Углекислота усиливает коррозию циркониевых сплавов при ее концентрации более 1 мг/л при температуре до 350 °С.

При принятых нормах качества теплоносителя на скорость коррозии не влияет состав водной среды за исключением хлор-иона и фтор-иона.

По условиям сохранения высокой общей коррозионной стойкости циркониевых сплавов допускаются следующие максимальные температуры среды в активной зоне: 285 °С для кипящих реакторов (отсюда принятое во всем мире давление в этих реакторах, выдающих насыщенный пар, 7 МПа) и 330 °С в реакторах, охлаждаемых водой под давлением. Установлено, что при этих температурах влияние облучения на скорость коррозии не проявляется. При более высоких температурах облучение увеличивает скорость коррозии.

Характерной особенностью циркониевых сплавов является их склонность к насыщению водородом, что вызывает хрупкость сплавов циркония, недопустимую по условиям эксплуатации.

Коррозия медных сплавов

Медно-никелевые сплавы используются в качестве материала трубных пучков конденсаторов турбин. Трубные пучки подогревателей низкого давления и других теплообменников системы регенерации конденсата на двухконтурных АЭС изготавливаются также из латуней. На одноконтурных АЭС трубные пучки всех теплообменников изготавливаются из нержавеющей стали.

Существенное значение для медных сплавов имеет их высокая теплопроводность.

Медные сплавы подвержены общей и местной коррозии. Коррозия конденсаторов турбин и трубных пучков теплообменников, выполненных на основе меди, является практически единственным источником загрязнения питательной воды ядерных парогенерирующих установок медью. Из-за общей коррозии медных сплавов и выноса продуктов коррозии медьсодержащие накипи могут образовываться на поверхности твэлов. Существует опасность загрязнения оборудования радиоактивными продуктами коррозии латуней, в частности радиоактивными изотопами цинка. Местная коррозия медных сплавов приводит к разрушению трубок конденсатора и присосам в конденсатор охлаждающей воды.

Коррозия медных сплавов

Коррозия медных сплавов протекает по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией. Увеличение содержания кислорода интенсифицирует коррозию меди и ее сплавов. Поэтому в кипящих реакторах, содержание кислорода в паре которых велико, пучки конденсаторных труб изготавливают из нержавеющей стали.

При наличии в воде аммиака разрушение медных сплавов интенсифицируется. Максимальное значение рН при введении аммиака не должно превышать $\text{pH} = 9,6$. Агрессивное действие аммиака обусловлено образованием растворимых аммиачных комплексов. При более высоких значениях рН трубчатку следует изготавливать из аустенитной нержавеющей стали.

Интенсифицирует коррозию присутствие в воде углекислоты. С уменьшением рН воды ниже $\text{pH} = 7$ скорость коррозии медных сплавов также интенсифицируется.

Существенно снижает скорость коррозии добавление в конденсат гидразина, что реализуется при организации аммиачно-гидразинного водного режима конденсатно-питательного тракта.

Основы электрохимической коррозии

Причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах. В процессе коррозии металлы переходят в окислы, термодинамически более устойчивые по сравнению с металлами (Таблица 1).

Таблица 1. Шкала коррозионной стойкости металлов (ГОСТ 13819-68).

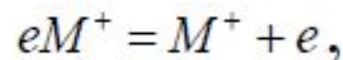
Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1. Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
2. Весьма стойкие	0,001...0,005	2
	0,005...0,01	3
3. Стойкие	0,01...0,05	4
	0,05...0,1	5
4. Понижено стойкие	0,1...0,5	6
	0,5...1,0	7
5. Малостойкие	1,0...5,0	8
	5,0...10,0	9
6. Нестойкие	Более 10	10

Основы электрохимической коррозии

В условиях работы теплосилового оборудования коррозия протекает в основном как электрохимическая.

Основным необходимым условием протекания электрохимического процесса на границе раздела металл – электролит является наличие на поверхности металла макро- или микрогальванических элементов, т. е. участков с электрохимической неоднородностью, выражающейся в различной величине электродного потенциала.

В этом процессе приобретают важное значение так называемые обратимые электродные потенциалы. Это – равновесные потенциалы между металлическим электродом и ионами того же самого металла, находящимися в растворе, например меди в растворе медных солей, цинка в растворе цинковых солей. Каждому обратимому электродному потенциалу соответствует определенное состояние подвижного равновесия между металлом и его ионами, выражаемое уравнением



здесь e – электрон; eM^+ – атом одновалентного металла; M^+ – ион-атом одно валентного металла.

Основы электрохимической коррозии

Величина возникающего потенциала может быть определена из уравнения Нернста:

$$V = V_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

где V – потенциал металла при концентрации (активности) собственных ионов в растворе, равной C ; V_0 – то же для концентрации собственных ионов, равной единице (т. е. нормальный или стандартный потенциал данного металла); F – константа Фарадея, равняется 96 500; n – валентность ионов металла в данной равновесной электродной реакции, устанавливающей потенциал; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/град.

Разность потенциалов двух электродов, составляющих гальваническую ячейку, т.е. значение э.д.с. равно: $\text{ЭДС} = E_k + E_a$.

В области коррозионных процессов чаще всего приходится иметь дело с поведением металла в растворе чужеродных ионов, например железа в растворе натриевых солей, меди и медных сплавов в растворе бикарбоната кальция и магния и т. д. **Эти обстоятельства мешают установлению равновесного потенциала.**

Реально устанавливающийся в этих условиях электродный потенциал называют **стационарным.**

Основы электрохимической коррозии

Два электрода (медный и цинковый) в электролите CuSO_4 составляют гальванический элемент (Таблица 2).

Таблица 2. Электродные потенциалы металлов при 25С.

Металл	Потенциал, В	Металл	Потенциал, В
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$	-3,02	$\text{In} \rightarrow \text{In}^{3+} + 3e$	-0,340
$\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + e$	-3,02	$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ + e$	-0,336
$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + e$	-2,99	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e$	-0,277
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e$	-2,92	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0,250
$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr} + e$	-2,89	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0,136
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e$	-2,87	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0,126
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$	-2,71	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e$	-0,036
$\text{La} \rightarrow \text{La}^{3+} + 3e$	-2,37	$\text{D} \rightarrow 2\text{D}^+ + 2e$	-0,0034
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2,34	$\text{H} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$	-0,000
$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2e$	-1,75	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$	0,345
$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2e$	-1,70	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$	0,522
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$	-1,67	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	0,7985
$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1,05	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$	0,7995
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0,762	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2e$	0,83
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0,71	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e$	0,854
$\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 3e$	-0,52	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e$	1,2
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,440	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{2+} + 2e$	1,42
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0,402	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + e$	1,68

Основы электрохимической коррозии

При соединении двух проводников тока в гальваническую пару более отрицательный из них будет растворимым анодом коррозионного элемента, а более положительный – катодом, т.е. каждый предыдущий элемент табл. 2 анод, каждый последующий – катод.

В данном случае анод – Zn (цинк), катод – Cu (медь).

Анодная реакция: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ (окисление).

Катодная реакция:

Электроны ассимилируются на катоде ионами диссоциированного электролита $CuSO_4$: $CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$, т.е.

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (восстановление)

Продукт коррозии цинка:

$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow ZnSO_4$.

Схематическое изображение гальванического элемента можно представить так :



Здесь каждая граница раздела фаз изображается вертикальной чертой, граница между двумя жидкими фазами – двойной вертикальной чертой.

Основы электрохимической коррозии

Для этого гальванического элемента потенциалы отдельных электродов выразятся уравнениями:

$$V_{\text{Cu}/\text{Cu}^+} = V_{0\text{Cu}/\text{Cu}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}};$$
$$V_{\text{Zn}/\text{Zn}^+} = V_{0\text{Zn}/\text{Zn}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}},$$

а э.д.с. элемента их разностью:

$$E = V_{0\text{Cu}/\text{Cu}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}} - V_{0\text{Zn}/\text{Zn}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}} = \Delta V^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Zn}}}$$

В общем случае, обозначая ΔV^0 через E^0 , получим:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

E^0 – стандартная э.д.с., которая может быть найдена как разность стандартных потенциалов отдельных электродов.

Основы электрохимической коррозии

Для этого гальванического элемента потенциалы отдельных электродов выразятся уравнениями:

$$V_{\text{Cu}/\text{Cu}^+} = V_{0\text{Cu}/\text{Cu}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}};$$
$$V_{\text{Zn}/\text{Zn}^+} = V_{0\text{Zn}/\text{Zn}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}},$$

а э.д.с. элемента их разностью:

$$E = V_{0\text{Cu}/\text{Cu}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}} - V_{0\text{Zn}/\text{Zn}^+} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}} = \Delta V^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Zn}}}$$

В общем случае, обозначая ΔV^0 через E^0 , получим:

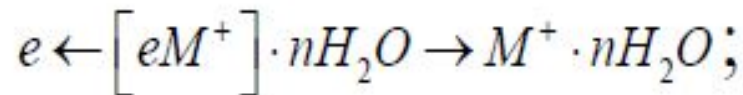
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

E^0 – стандартная э.д.с., которая может быть найдена как разность стандартных потенциалов отдельных электродов.

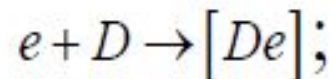
Основы электрохимической коррозии

Таким образом, коррозия металла определяется рядом совместно действующих факторов, главными из которых являются:

а) **анодный процесс** перехода ионов металла в раствор, протекающий в основном за счет энергии гидратации, который можно схематически изобразить следующим образом:



б) **катодный процесс** ассимиляции электронов на катоде ионами или молекулами, способными к восстановлению, в частности ионами водорода:



в) **омическое сопротивление металла и раствора.** Чем больше их омическое сопротивление, т.е. меньше их удельная электрическая проводимость, тем менее интенсивен коррозионный ток.

Основы электрохимической коррозии



Действие коррозионного элемента может быть пояснено на примере гальванической пары, состоящей из стального и медного электродов, погруженных в электролит (например, $NaCl$). До замыкания этих электродов внешним проводником на поверхности раздела металл-электролит создается равновесный двойной электрический слой (рисунок 3)

Рисунок 3. Схема коррозионного элемента.

Основы электрохимической коррозии

Причиной образования такого слоя на поверхности стального электрода является гидратация ион-атомов железа молекулами воды. Энергия гидратации превышает энергию связи ион-атомов с электронами. Поэтому молекулы воды «извлекают» с поверхности стального электрода ионы в слой электролита, граничащий с металлом. Эквивалентное этим ионам железа количество отрицательных зарядов (электронов) остается в металле, образуя отрицательно заряженный слой, электростатически удерживающий гидратированные ионы металла на границе раздела металл – жидкость.

По причине выхода части ион-атомов железа за пределы электрода с образованием ионов и скопления свободных электронов на поверхности металла потенциал последнего сдвигается в отрицательную сторону. Подобным образом ведут себя все неблагородные металлы, являющиеся анодами коррозионных элементов.

Основы электрохимической коррозии

Возникновение скачка потенциала на благородных металлах, к которым относится медь, существенно отличается от описанного выше. Для этой группы металлов характерно **превышение энергии связи между ионом и электроном над энергией гидратации ион-атома молекулами воды**. Образование двойного электрического слоя на поверхности медного электрода является следствием адсорбции поверхностью металла находящихся в электролите катионов. В результате потенциал этого металла сдвигается в область положительных значений. Такие металлы, как правило, являются катодами в коррозионных элементах.

Таким образом, когда электроды не замкнуты внешним проводником, взаимодействие между электролитом и металлом ограничивается возникновением на поверхности последнего двойного электрического слоя, что практически не связано с заметным растворением металла.

Основы электрохимической коррозии

При замыкании электродов внешним проводником отмечается:

1) прохождение тока по этому проводнику, обусловленное перемещением электронов от стального электрода (анода) к медному, являющемуся «приемщиком» электронов, т. е. катодом.

Отвод электронов от стального электрода вызывает освобождение соответствующего им (по количеству зарядов) числа ионов-атомов железа с переходом последних в раствор. Эти ион-атомы ранее удерживались у поверхности металла электронами, входящими в состав отрицательно заряженного слоя. Таким образом,

2) вторым следствием замыкания электродов является переход железа в раствор или, иными словами, коррозия этого металла.

3) третьим следствием является усвоение (ассимиляция) поступающих к катоду электронов находящимися в электролите ионами или молекулами.

Основы электрохимической коррозии

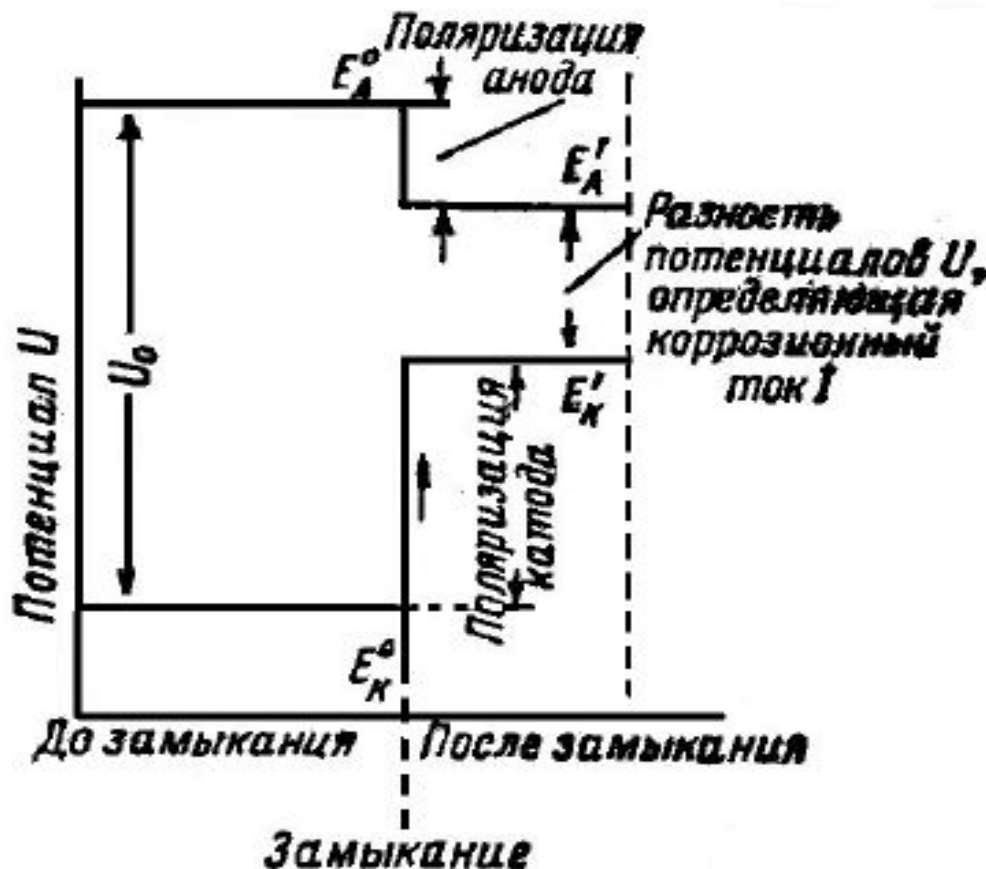


Рисунок 4. Схема изменения потенциалов катодов, анодов и

Описанная модель коррозионного элемента в основном воспроизводит характер действия на металл или сплав коррозионной среды – электролита. При погружении такого металла в водный раствор вся поверхность его разделяется на большое количество анодных и катодных участков – микрогальванопар, создающих условия для протекания коррозионного процесса. Коррозионный элемент не остается постоянным в процессе своей работы. По ряду причин значения потенциалов как анодной, так и катодной

Основы электрохимической коррозии

На рисунке 4 изображена поляризация электродов. Факторами поляризации являются кислородное и водородное перенапряжение.

Так например, при коррозии теплосилового оборудования, в том случае если в воде, контактирующей с металлом, имеется молекулярный кислород, независимо от качества катодных участков скачок потенциала может определяться появлением так называемого «кислородного» электрода; значение потенциала этого электрода может быть подсчитано по следующей формуле:

$$V_{O_2} = 1,229 + \frac{RT}{nF} \ln C_{H_2} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2}$$

где C_{H_2} – концентрация ионов водорода, грамм-ионы; P_{O_2} – давление кислорода, атм.

При повышенных концентрациях ионов водорода величина потенциалов катодных участков может быть определена по следующей формуле, действительной для «водородного» электрода (V_{H_2}):

$$V_{H_2} = -0,058 pH$$

Основы электрохимической коррозии

Появление на поверхности металла этих «газовых» электродов является результатом адсорбции катодными составляющими кислорода или водорода, появляющегося в воде в результате коррозии. Разница между значением потенциала для электрода, через который течет ток, и равновесным потенциалом для того же электрода в отсутствие тока в тех же условиях и носит название перенапряжения.

Таким образом, перенапряжение есть некоторая мера отклонения электродного процесса от состояния равновесия. При работе кислородного и водородного электродов оно также появляется и существенно зависит от материала катодных участков.

Чем выше перенапряжение реакций восстановления кислорода или разряда ионов водорода, тем менее эффективно работают катоды, тем коррозия протекает менее интенсивно. При малом перенапряжении указанных реакций коррозия металла при прочих равных условиях протекает интенсивно.

Основы электрохимической коррозии

Величина перенапряжения в зависимости от плотности тока определяется выражением Тафеля:

$$\eta = a + b \lg I,$$

где η – величина перенапряжения; I – плотность тока (сила тока в амперах на 1 см^2 поверхности электрода); a и b – константы. Постоянная b для всех металлов одинакова и равна $\sim 0,12$ при 20°C . С ростом температуры она увеличивается на $0,0004$ на один градус. Величина a зависит от природы металла, состояния поверхности, загрязнений. Формула Тафеля применима также к перенапряжению кислорода и хлора.

При отсутствии на металле защитных окисных пленок может приобрести значение действие микропар, образованных телом зерна и его границами, по которым расположены атомы, находящиеся в менее упорядоченном состоянии, чем в самих кристаллитах. В силу этого границы зерен могут выполнять роль анода, катодом же будут являться сами зерна. Этим свойством зерен металла всегда пользуются при металлографических исследованиях для выявления микроструктуры металла путем травления соответствующими реагентами. Локализация коррозии по границам зерен еще больше усиливается при наличии загрязнений металла различными примесями, выпадающими между кристаллитами при затверждении металла,

Основы электрохимической коррозии

Возникновение коррозионного элемента следует рассматривать как неперенное, но далеко не единственное условие протекания коррозионного процесса. Электрохимическая возможность последнего может быть реализована лишь тогда, когда он в состоянии удовлетворить ряду дополнительных требований, к числу которых относится в первую очередь необходимость деполаризации катодных и анодных участков. Это можно пояснить на примере работы вышеуказанной пары со стальным и медным электродами, погруженными в раствор NaCl. До замыкания электродов устанавливаются стационарные потенциалы: на более положительном металле (катоде – Cu) $-V_k$, на более отрицательном (аноде – Fe) $-V_a$.

Очевидно, в первый момент непосредственно после замыкания электродов образовавшийся элемент Fe | NaCl Cu выдаст ток:

$$I_{нач} = \frac{V_k^0 - V_a^0}{R},$$

где V_k^0, V_a^0 – начальная разность потенциалов между катодом и анодом; R – сумма внутреннего и внешнего сопротивлений коррозионного элемента.

Основы электрохимической коррозии

Опыт показывает, что через некоторое время после замыкания электродов этой пары сила тока снизится до сравнительно устойчивой величины I , во много раз меньшей $I_{нач}$. В ряде случаев ток может принимать даже нулевое значение. Это резкое снижение силы тока, несомненно, является результатом изменения потенциалов электродов.

Описанное явление уменьшения начальной разности потенциалов электродов гальванического элемента при прохождении через него тока, следствием чего является уменьшение силы этого тока, называется **поляризацией**. Различают анодную поляризацию – смещение потенциала анода в положительную сторону при прохождении тока – и катодную поляризацию – смещение потенциала катода в отрицательную сторону при прохождении тока.

Поляризация тормозит работу коррозионного элемента; при ее наличии скорость коррозии может резко уменьшиться. Если бы не было явления поляризации, то электрохимическая коррозия – результат деятельности системы короткозамкнутых элементов протекала бы с огромной скоростью.

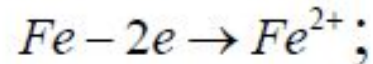
Основы электрохимической коррозии

Сущность явления поляризации сводится к тому, что перемещение электронов (отток от анода и приток к катоду) совершается быстрее, чем анодные и катодные реакции или вторичные процессы на электродах. Анодная поляризация наступает, во-первых, вследствие отставания перехода ион-атомов металла раствор от процесса отвода электронов от анода, т. е. за счет торможения скорости ионизации металла; во-вторых, по причине повышения концентрации собственных ионов металла непосредственно у поверхности ввиду малой скорости диффузии ионов металла в глубь раствора (концентрационная поляризация). По указанным причинам в электроде скапливается избыток положительных зарядов и, следовательно, потенциал анода смещается в положительную сторону.

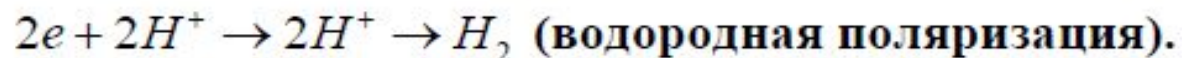
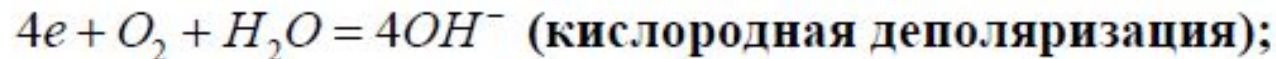
Основы электрохимической коррозии

Поляризация уменьшается при наличии в электролите особых веществ **деполяризаторов**. В условиях протекания процесса коррозии стали особое значение имеет деполяризация катодных участков, которая обеспечивается находящимися в электролите окислителями (например, растворенным кислородом или ионами водорода). Таким образом, согласно изложенной теории коррозия стали обуславливается протеканием следующих процессов:

а) анодного, характеризуемого переходом металла в раствор, с освобождением электронов



б) катодного, характеризуемого поляризацией, обеспечивающей прием освобожденных на аноде электронов, например:

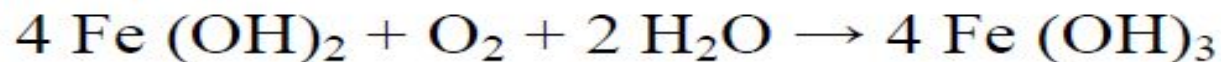


Основы электрохимической коррозии

Состав электролита у анодных и катодных участков при работе коррозионных пар претерпевает определенные изменения. У анодных участков создается повышенная концентрация ионов металла, а у катодных вследствие разряда ионов водорода или восстановления содержащегося в воде молекулярного кислорода накапливаются гидроксильные группы OH^- . Там, где встречаются продукты катодной и анодной реакций (группы OH^- и катионы), образуется гидрат окиси корродирующего металла. В случае коррозии стали этот процесс характеризуется следующей реакцией:



Важно отметить, что образование осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, обычно происходит не непосредственно на корродирующей поверхности металла, а в толще раствора, где встречаются диффундирующие продукты катодной и анодной реакций коррозионного процесса. Полученный при этом рыхлый осадок не изолирует металл от доступа электролита и не может поэтому прекращать коррозию металла. Только в тех случаях, когда катод и анод находятся в непосредственной близости, можно ожидать образования на корродирующей поверхности пленки гидроокиси, способной защищать металл от коррозии. В некоторых случаях продукты коррозии могут претерпевать дальнейшие, более сложные изменения, вступая во взаимодействие, например, с растворенным в воде кислородом:



или с концентрированной щелочью, которая приводит к образованию ферритов.

Основы электрохимической коррозии

Анодный процесс практической роли не играет при этой коррозии. Омический контроль дает о себе знать лишь при работе микропар, например, пар неравномерной аэрации, появляющихся при омывании участков металла водой с различной концентрацией кислорода или другого окислителя. Это явление лежит в основе локализации коррозии. При разрушениях металла вследствие микропар омический контроль практически отсутствует, коррозия равномерна. В качестве примера такой коррозии может служить разрушение стали под действием воды с низким значением рН или при высоком ее нагреве.

Путем катодной поляризации металла или сплава, т.е. присоединением его к отрицательному полюсу постоянного тока, можно полностью прекратить действие микропар. В этом случае на всех точках поверхности металла, служивших ранее как катодами, так и анодами, будет наблюдаться разряд ионов водорода – процесс, присущий поведению катодных участков. Такое свойство катодного тока «подавлять» коррозионный процесс («катодная защита») широко используется для предупреждения коррозии металла многих технических конструкций.

Основы электрохимической коррозии

При поляризации металла анодным током могут наблюдаться повышенные весовые потери металла вследствие так называемого анодного растворения; однако по достижении определенной плотности поляризующего анодного тока на ряде металлов (в том числе и на стали) возможно образование защитных (пассивных) пленок, резко снижающих интенсивность процесса коррозии или даже полностью его приостанавливающих.

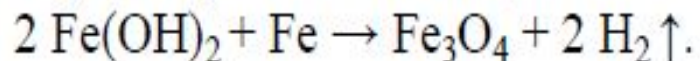
Этим методом анодного пассивирования также широко пользуются в качестве способа противокоррозионной защиты металла. Пассивное состояние можно получать также действием на сталь окислителей.

Основы электрохимической коррозии

Таким образом, для протекания электрохимической коррозии необходимо одновременное выполнение следующих условий:

1. Наличие разнородных проводников тока с различными электродными потенциалами.
2. Наличие деполяризатора или коррозионного агента, т.е. элемента, поглощающего электроны.
3. Наличие электролита, как проводника тока, в котором анионы движутся к аноду, а катионы – к катоду.
4. Наличие хорошего контакта между металлом и электролитом.

В процессе работы микрогальванопар может наблюдаться резкое торможение растворения металла, что называют пассивностью:



Коррозия трубок теплообменных аппаратов

Коррозионное поведение медных сплавов существенно зависит от температуры и определяется наличием кислорода в воде. В табл. 1 приведены скорости перехода продуктов коррозии медно-никелевых сплавов и латуни в воду при высоком (200 мкг/дм^3) и низком (3 мкг/дм^3) содержании кислорода. Эта скорость приблизительно пропорциональна соответствующей скорости коррозии. Она значительно возрастает при увеличении концентрации кислорода и солесодержания воды.

Таблица 2. Скорость перехода продуктов коррозии в воду с поверхности медно-никелевых сплавов и латуни в нейтральной среде, $10^{-4} \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$.

Материал	Содержание O_2 , мкг/дм^3	Температура, °C				
		38	66	93	121	149
МН 70-30	3	-	3,8	4,3	3,2	4,5
	200	16,5	60,6	181	378	693
МН 90-10	3	-	0,7	2,0	1,4	1,8
	200	20,2	100	165	276	-
ЛО-70-1	3	-	1,8	1,8	3,5	6,4
	200	30,4	135	511	1357	-

Коррозия трубок теплообменных аппаратов



Коррозия трубок теплообменных аппаратов

Значительное влияние на коррозионное разрушение трубок оказывают образующиеся на поверхности твердые и мягкие отложения. Если отложения способны фильтровать воду и в то же время могут задерживать на поверхности трубок медьсодержащие продукты коррозии, локальный процесс разрушения трубок усиливается. Отложения с пористой структурой неблагоприятно сказываются на течении коррозионных процессов. С увеличением рН воды проницаемость карбонатных пленок возрастает, а с ростом ее жесткости – резко уменьшается.

Сокращению срока службы трубок способствует также загрязнение их поверхности продуктами коррозии и другими отложениями, приводящее к образованию язв под отложениями. При своевременном удалении загрязнений можно существенно понизить локальную коррозию трубок. Ускоренный выход из строя подогревателей с латунными трубками наблюдается при повышенном солесодержании воды – более 300 мг/дм³, а концентрации хлоридов – более 20 мг/дм³.

Средний срок эксплуатации трубок (3–4 года) увеличивается при изготовлении их из коррозионно-стойких материалов. Трубки из нержавеющей стали 1Х18Н9Т, установленные в подпиточном тракте на ряде ТЭЦ с маломинерализованной водой, эксплуатируются более 7 лет без признаков

Коррозия трубок теплообменных аппаратов

Металл трубок в подпиточном и сетевом трактах ТЭЦ должен выбираться в зависимости от схемы водоподготовки в соответствии с данными табл. 2.

При солесодержании выше 200 мг/дм^3 и хлор-ионов выше 10 мг/дм^3 не используется латунь Л-68 в тракте до деаэратора. При наличии углекислоты (свыше 1 мг/дм^3) скорость движения потока в аппаратах с трубной системой из латуни должна превышать $1,2 \text{ м/с}$.

Таблица 2. Металл трубок теплообменных аппаратов в зависимости от схемы обработки подпиточной воды теплосети.

Схема обработки подпиточной воды	Металл трубок теплообменников в тракте до деаэратора	Металл трубок сетевых теплообменников
Известкование	Л-68, ЛА-77-2	Л-68
Na-катионирование	ЛА-77-2, МНЖ-5-1	Л-68
H-катионирование с голодной регенерацией фильтров	ЛА-77-2, МНЖ-5-1	Л-68
Подкисление	ЛА-77-2, МНЖ-5-1	Л-68
Мягкая вода без обработки $J_0 = 0,5 \div 0,6 \text{ ммоль/дм}^3$, $\text{Щ}_0 = 0,2 \div 0,5 \text{ ммоль/дм}^3$,	ЛА-77-2, МНЖ-5-1	Л-68

Оценка коррозионного состояния горячего водоснабжения

Системы горячего водоснабжения по сравнению с другими инженерными сооружениями (системами отопления, холодного водоснабжения и канализации) являются наименее надежными и долговечными. Если установленный и фактический сроки службы зданий оцениваются в 50–100 лет, а систем отопления, холодного водоснабжения и канализации в 20–25 лет, то для систем горячего водоснабжения при закрытой схеме теплоснабжения и выполнении коммуникаций из стальных труб без покрытий фактический срок службы не превышает 10 лет, а в отдельных случаях 2–3 года.

Трубопроводы горячего водоснабжения без защитных покрытий подвержены внутренней коррозии и значительному загрязнению ее продуктами. Это приводит к снижению пропускной способности коммуникаций, росту гидравлических потерь и нарушениям в подаче горячей воды, особенно на верхние этажи зданий при недостаточных напорах городского водопровода.

Из-за интенсивной коррозии, особенно внешних сетей горячего водоснабжения от ЦТП, возрастают объемы текущих и капитальных ремонтов. Коррозионные повреждения трубопроводов горячего водоснабжения от ЦТП приводят к затоплению сети горячей водой и их интенсивной внешней

Оценка коррозионного состояния горячего водоснабжения



Оценка коррозионного состояния горячего водоснабжения

Коррозия систем горячего водоснабжения и защита от нее приобретают особо важное значение в связи с размахом жилищного строительства. Тенденция укрупнения мощностей единичных установок приводит к разветвлению сети трубопроводов горячего водоснабжения, выполняемых, как правило, из обычных стальных труб без защитных покрытий. Все возрастающий дефицит воды питьевого качества обуславливает использование новых источников воды с высокой коррозионной активностью.

Одной из основных причин, влияющих на состояние систем горячего водоснабжения, является высокая коррозионная активность нагретой водопроводной воды. Коррозионная активность воды независимо от источника водоснабжения характеризуется тремя основными показателями: индексом равновесного насыщения воды карбонатом кальция, содержанием растворенного кислорода и суммарной концентрацией хлоридов и сульфатов.

При отсутствии защитных карбонатных пленок на металле кислород выступает как катодный деполяризатор, и высокие его концентрации приводят к усилению коррозии. Оценка коррозионной активности нагретой воды должна учитывать совместное воздействие растворенного кислорода и углекислых

Оценка коррозионного состояния горячего водоснабжения

Действующие системы горячего водоснабжения в водопроводной воде имеют хлориды и сульфаты, влияющие на коррозию трубопроводов. Вода с положительным индексом насыщения, но содержащая хлориды и сульфаты в концентрациях свыше 50 мг/дм^3 , является коррозионно-активной, что обусловлено нарушением сплошности карбонатных пленок и снижением их защитного действия под влиянием хлоридов и сульфатов, которые усиливают коррозию стали под действием кислорода.

Анализ основных показателей водопроводной воды в ряде городов позволяет отнести большинство вод к типу сильнокоррозионных и коррозионных и только незначительную часть к типу слабокоррозионных и некоррозионных. Для большей доли источников характерна повышенная концентрация хлоридов и сульфатов (более 50 мг/дм^3), и есть примеры, когда эти концентрации в сумме достигают $400\text{--}450 \text{ мг/дм}^3$.

При оценке коррозионной активности поверхностных вод необходимо учитывать непостоянство их состава в течение года. Для более надежной оценки следует пользоваться данными не единичных, а возможно большего числа анализов воды, выполненных в разные сезоны за один – два последних

Оценка коррозионного состояния горячего водоснабжения

Существенное влияние на размеры коррозионных повреждений в системе горячего водоснабжения оказывает высокая централизация установок по нагреву воды на центральных тепловых пунктах или теплораспределительных станциях (ТРС). Централизованная противокоррозионная обработка воды на ЦТП не получила широкого распространения из-за сложности установок, высоких начальных и эксплуатационных затрат и отсутствия стандартного оборудования (вакуумная деаэрация).

В условиях, когда для систем горячего водоснабжения применяются преимущественно стальные трубы без защитных покрытий, при высокой коррозионной активности водопроводных вод и отсутствии на ЦТП противокоррозионной обработки воды дальнейшее строительство только ЦТП, по-видимому, нецелесообразно.

Строительство в последние годы домов новых серий с подвальными помещениями и производство бесшумных центробежных насосов будут способствовать переходу во многих случаях к проектированию индивидуальных тепловых пунктов (ИТП) и повышению надежности горячего водоснабжения.

Консервация теплоэнергетического оборудования

Консервация котлов и турбоустановок для предотвращения коррозии металла внутренних поверхностей осуществляется при режимных остановках и выводе в резерв на определенный и неопределенный сроки: вывод – в текущий, средний, капитальный ремонт; аварийные остановки, в продолжительный резерв или ремонт, на реконструкцию на срок выше 6 месяцев. На основе производственной инструкции на каждой электростанции, котельной должно быть разработано и утверждено техническое решение по организации консервации конкретного оборудования.

При разработке технологической схемы консервации целесообразно максимально использовать штатные установки коррекционной обработки питательной и котловой воды, установки химической очистки оборудования, баковое хозяйство электростанции. Технологическая схема консервации должна быть по возможности стационарной, надежно отключаться от

При подготовке и проведении работ по консервации и расконсервации необходимо соблюдать требования Правил техники безопасности. Нейтрализация и очистка отработанных консервирующих растворов химических реагентов должна осуществляться в соответствии с директивными

Консервация теплоэнергетического оборудования



Способы консервации барабанных котлов

1. «Сухой» останов котла.

Сухой останов применяется для котлов любых давлений при отсутствии в них вальцовочных соединений труб с барабаном, проводится при плановом останове в резерв или ремонт на срок до 30 суток, а также при аварийном останове. После останова котла в процессе его естественного остывания или расхолаживания дренирование начинается при давлении 0,8 – 1,0 МПа. Промежуточный пароперегреватель обеспаривают на конденсатор.

2. Поддержание в котле избыточного давления.

Поддержание в котле давления выше атмосферного предотвращает доступ в него кислорода, воздуха. Избыточное давление поддерживается при протоке через котел деаэрированной воды. Консервация при поддержании избыточного давления применяется для котлов любых типов и давлений.

3. Другие виды консервации: гидразинная обработка поверхностей нагрева; гидразинная «выварка» поверхностей нагрева котла; трилонная обработка поверхностей нагрева котла; фосфатно-аммиачная «выварка»; заполнение поверхностей нагрева котла защитными щелочными растворами; заполнение поверхностей нагрева котла азотом; консервация котла контактным

ингибитором

Способы консервации барабанных котлов



Консервация тепловых сетей

При силикатной обработке подпиточной воды образуется защитная пленка от воздействия CO_2 и O_2 . При этом с непосредственным разбором горячей воды содержание силиката в подпиточной воде должно быть не более 50 мг/дм^3 в пересчете на SiO_2 .

При силикатной обработке подпиточной воды предельная концентрация кальция должна определяться с учетом суммарной концентрации не только сульфатов (для предотвращения выпадения CaSO_4), но и кремниевой кислоты (для предотвращения выпадения CaSiO_3) для заданной температуры нагрева сетевой воды с учетом труб котла $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

При закрытой системе теплоснабжения рабочая концентрация SiO_2 в консервирующем растворе может быть $1,5 - 2 \text{ г/дм}^3$.

Если не производить консервацию раствором силиката натрия, то тепловые сети в летний период должны быть всегда заполнены сетевой водой, отвечающей требованиям ПТЭ 4.8.40.

Водный раствор гидразингидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$

Раствор гидразингидрата – бесцветная жидкость, легко поглощающая из воздуха воду, углекислоту и кислород. Гидразингидрат является сильным восстановителем. Токсичность (класс опасности) гидразина – 1.

Водные растворы гидразина концентрацией до 30% не огнеопасны – перевозить и хранить их можно в сосудах из углеродистой стали.

При работе с растворами гидразингидрата необходимо исключить попадание в них пористых веществ, органических соединений.

К местам приготовления и хранения растворов гидразина должны быть подведены шланги для смыва водой пролитого раствора с оборудования. Для нейтрализации и обезвреживания должна быть приготовлена хлорная известь.

Попавший на пол раствор гидразина следует засыпать хлорной известью и смыть большим количеством воды.

Водные растворы гидразина могут вызывать дерматит кожи и раздражать дыхательные пути и глаза. Соединения гидразина попадая в организм, вызывают изменения в печени и крови.

Трилон Б

Товарный трилон Б – порошкообразное вещество белого цвета.

Раствор трилона стоек, не разлагается при длительном кипячении.

Растворимость трилона Б при температуре 20–40 °С составляет 108–137 г/дм³.

Значение рН этих растворов около 5,5.

Товарный трилон Б поставляется в бумажных мешках с полиэтиленовым вкладышем. Храниться реагент должен в закрытом сухом помещении.

Заметного физиологического воздействия на организм человека трилон Б не оказывает.

При работе с товарным трилоном необходимо применять респиратор, рукавицы и защитные очки.

Тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Тринатрийфосфат – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

В кристаллическом виде специфического действия на организм не оказывает. В пылевидном состоянии, попадая в дыхательные пути или глаза раздражает слизистые оболочки.

Горячие растворы фосфата опасны при попадании брызг в глаза.

При проведении работ, сопровождающихся пылением, необходимо использовать респиратор и защитные очки. При работе с горячим раствором фосфата применять защитные очки.

При попадании на кожу или в глаза надо смыть большим количеством воды.

Едкий натр NaOH

Едкий натр – белое, твердое, гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде (при температуре 20 °С растворимость составляет 1070 г/дм³).

Раствор едкого натра – бесцветная жидкость тяжелее воды. Температура замерзания 6-процентного раствора минус 5 °С, 41,8-процентного – 0 °С.

Едкий натр в твердом кристаллическом виде перевозится и хранится в стальных барабанах, а жидкая щелочь – в стальных емкостях.

Попавший на пол едкий натр (кристаллический или жидкий) следует смыть водой.

При необходимости ремонта оборудования, используемого для приготовления и дозирования щелочи, его следует промыть водой.

Твердый едкий натр и его растворы вызывают сильные ожоги, особенно при попадании в глаза.

Индивидуальные средства защиты при работе с едким натром – хлопчатобумажный костюм, защитные очки, прорезиненный фартук, резиновые сапоги, резиновые перчатки. При попадании щелочи на кожу ее необходимо удалить ватой, промыть пораженное место уксусной кислотой. При попадании щелочи в глаза необходимо промыть их струей воды, а затем раствором борной кислоты и обратиться в медпункт.

Силикат натрия (жидкое стекло натриевоe)

Товарное жидкое стекло представляет собой густой раствор желтого или серого цвета, содержание SiO_2 в нем 31 – 33 %.

Силикат натрия поступает в стальных бочках или цистернах. Жидкое стекло следует хранить в сухих закрытых помещениях при температуре не ниже плюс 5 °С.

Силикат натрия – щелочной продукт, хорошо растворяется в воде при температуре 20 - 40 °С.

При попадании на кожу раствора жидкого стекла его следует смыть водой.

Гидроксид кальция (известковый раствор) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Известковый раствор – прозрачная жидкость без цвета и запаха, нетоксична и обладает слабой щелочной реакцией.

Раствор гидроксида кальция получается при отстаивании известкового молока. Растворимость гидроксида кальция мала – не более $1,4 \text{ г/дм}^3$ при 25°C .

При работе с известковым раствором людям с чувствительной кожей рекомендуется работать в резиновых перчатках.

При попадании раствора на кожу или в глаза необходимо смыть его водой.

Контактный ингибитор

Ингибитор М-1 является солью циклогексиламина (ТУ 113-03-13-10-86) и синтетических жирных кислот фракции C_{10-13} (ГОСТ 23279-78). В товарном виде представляет собой пастообразное или твердое вещество от темно-желтого до коричневого цвета. Температура плавления ингибитора выше $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, массовая доля циклогексиламина 31–34 %, рН спиртоводного раствора с массовой долей основного вещества 1 % равен 7,5–8,5; плотность водного раствора 3-процентного при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $0,995 - 0,996\text{ г/дм}^3$. Товарный ингибитор относится к горючим веществам и должен храниться на складе в соответствии с правилами хранения горючих веществ. Водный раствор ингибитора не огнеопасен. Попавший на пол раствор ингибитора необходимо смыть большим количеством воды.

Ингибитор химически устойчив, не образует токсичных соединений в воздухе и сточных водах в присутствии других веществ или факторов производственной сферы. Лица, занятые на работах с ингибитором, должны иметь хлопчатобумажный костюм или халат, рукавицы, головной убор.

По окончании работ с ингибитором необходимо вымыть руки теплой водой с мылом.

Летучие ингибиторы

Летучий ингибитор атмосферной коррозии ИФХАН-1 (1-диэтиламино-2-метилбутанон-3) представляет собой прозрачную жидкость желтоватого цвета с резким специфическим запахом.

Жидкий ингибитор ИФХАН-1 по степени воздействия относится к высокоопасным веществам. ПДК паров ингибитора в воздухе рабочей зоны не должна превышать $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Ингибитор ИФХАН-1 в высоких дозах вызывает возбуждение центральной нервной системы, раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, верхних дыхательных путей. Жидкий ингибитор ИФХАН-1 относится к легковоспламеняющимся жидкостям. Температура воспламенения жидкого ингибитора $47 \text{ }^\circ\text{C}$, температура самовоспламенения $315 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ингибитор ИФХАН-100, также являющийся производным аминов, менее токсичен. Относительно безопасный уровень воздействия – 10 мг/дм^3 ; температура воспламенения $114 \text{ }^\circ\text{C}$, самовоспламенения $241 \text{ }^\circ\text{C}$.

Меры безопасности при работе с ингибитором ИФХАН-100 те же, что и при работе с ингибитором ИФХАН-1. При высоких концентрациях ингибитора в воздухе или при необходимости работы внутри оборудования после его расконсервации следует применять противогаз марки А с коробкой фильтрующей марки А.

Контрольные вопросы

1. Виды коррозионных процессов.
2. Охарактеризуйте химическую и электрохимическую коррозию.
3. Влияние внешних и внутренних факторов на коррозию металла.
4. Коррозия конденсатно-питательного тракта котлоагрегатов и тепловых сетей.
5. Коррозия паровых турбин.
6. Коррозия оборудования подпиточного и сетевого трактов теплосети.
7. Основные способы обработки воды для снижения интенсивности коррозии теплосети.
8. Цель консервации теплоэнергетического оборудования.
9. Перечислите способы консервации:
 - а) паровых котлов;
 - б) водогрейных котлов;
 - в) турбоустановок;
 - г) тепловых сетей.
10. Дайте краткую характеристику применяемых химических реагентов.