

Коррозионная активность воды, нагретой в контактном газовом экономайзере

Жихар Г.И., Закревский В.А.

Белорусский национальный технический университет

Одна из причин, сдерживающих широкое внедрение контактных экономайзеров – это опасение в отношении коррозионной активности воды, нагретой в контактных экономайзерах. Выполненные химические анализы воды до и после контактного экономайзера показывает, что увеличение концентрации CO_2 в процессе контактного нагрева воды продуктами сгорания природного газа приводит к снижению рН и тем самым представляет опасность с точки зрения коррозионной активности воды только при малой жесткости и небольшой бикарбонатной щелочности исходной воды. Во всех остальных случаях коррозионная активность воды существенно не меняется. Объясняется это тем, что значение рН воды, содержащей свободную угольную кислоту, зависит от буферных систем, находящихся в воде. Буферными называются растворы, содержащие слабую кислоту или слабое основание и их соли.

В воде, подогретой контактным путем дымовыми газами, буферную систему составляют растворенные в воде слабая угольная кислота (HCO_3^-). Для буферных растворов характерно малое изменение рН при действии на них кислот и оснований [1]. При наличии в воде более 1 мг-экв/л бикарбонатной щелочности слабая угольная кислота, даже при концентрации десятки миллиграммов на 1л, по данным [2], не может снизить рН более чем до 6,8-7,0. Объясняется это, тем, что при добавлении к воде кислоты избыточные ионы водорода H^+ связываются с ионами HCO_3^- в слабодиссоциированную угольную кислоту, а рН остается неизменной либо увеличивается.

Основными факторами коррозии являются кислород, рН среды, угольная кислота и температура.

Проведенные химические анализы воды, подогретой в контактном экономайзере, показали, что содержание кислорода в нагретой воде несколько уменьшается по сравнению с исходной. Таким образом, нет причин для увеличения скорости кислородной коррозии.

Вопрос о влиянии рН на коррозию сводится к определению скорости протекания реакции $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ при различной концентрации ионов водорода. Понижение рН среды увеличивает вероятность коррозии, так как сдвигает равновесие вправо. Скорость коррозии зависит не только от рН, но и от стойкости защитных пленок на поверхности стенок и буферности среды.

По величине рН в нагретой воде можно судить о ее коррозионно-агрессивных свойствах. При рН=7 вода нейтральная, при рН<7 обладает слабокислотными свойствами, а при рН>7 слабощелочными. Например, вода городского водопровода имеет рН от 6,8 до 7,2. на величину рН нагреваемой воды может оказывать влияние свободная углекислота, которая в контактной камере абсорбируется водой из продуктов сгорания. Если водопроводная вода мягкая и бикарбонатная, ее щелочность (содержание ионов HCO_3^-) не превышает 1 мг-экв/л, то углекислота, перешедшая из отходящих газов в воду, снижает величину рН нагретой воды и вода приобретает коррозионно-агрессивные свойства.

Для оценки расчетным путем коррозионных свойств воды или ее стабильности применяется метод Ланжелье, согласно которому показателем стабильности воды является равенство: $J = \text{pH} - \text{pH}_s$,

где рН – фактически измеренная концентрация водородных ионов;

pH_s – концентрация водородных ионов, соответствующая состоянию стабильности воды, т.е. равновесному состоянию углекислых соединений.

Если $\text{pH} > \text{pH}_s$, то $J > 0(+)$ и вода неагрессивна; если $\text{pH} < \text{pH}_s$, то $J < 0(-)$ и вода агрессивна. Соотношением рН и pH_s определяются не все свойства воды, влияющие на коррозию, а лишь те, которые зависят от наличия в воде агрессивной угольной кислоты. Для определения стабильности обычно пользуются методом определения рН равновесного насыщения по содержанию ионов кальция, сухому остатку и щелочности [4].

$$\text{pH}_s = f_1(t) - f_2(\text{CO}_2^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(a_{\text{co}}),$$

где $f_1(t)$, $f_2(\text{CO}_2^{2+})$, $f_3(\text{Щ})$, $f_4(a_{\text{co}})$ – соответственно функции температуры воды, концентрации кальция, щелочности воды, ее общего солесодержания. Стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет осадка карбоната кальция.

На основе данных химических анализов воды, подогретой в контактных экономайзерах на многих объектах [1] были рассчитаны по методу Ланжелье pH_3 и определен индекс. Индекс Ланжелье оказался положительным (т.е. больше нуля) или равен нулю, т.е. вода, подогретая в контактных экономайзерах на этих объектах, неагрессивна или стабильна. А также установлено, что при малой буферности воды, и в частности при отсутствии или небольшой концентрации в ней бикарбонатов, например в конденсаторе, содержание в воде даже незначительного количества CO_2 резко снижает pH , а индекс стабилизации воды становится отрицательным.

При оценке агрессивности воды наряду с концентрацией агрессивной углекислоты следует учитывать также и солевой состав воды. При увеличении содержания солей в воде количество свободной углекислоты, необходимое для поддержания состояния равновесия, уменьшается. При одном и том же содержании свободной углекислоты вода в присутствии большого количества солей будет более агрессивной.

Агрессивные свойства углекислоты объясняются ее способностью взаимодействовать с карбонатами и переводить их в растворимые в воде бикарбонаты, а также несколько снижать pH среды, в результате чего усиливается электрохимическая коррозия некоторых металлов.

Действия агрессивной углекислоты на металл заключается в растворении бикарбонатов, являющихся составной частью ржаво-карбонатных отложений и исключает возможность образования на стенках стальных и чугунных труб защитной карбонатной пленки. Отсутствие ее обуславливает контакт металла с водой и при наличии в природных водах кислорода тем самым ускоряет коррозию металла.

На контактном экономайзере котла ГМ-50-14 Жодинской ТЭЦ были установлены пластинчатые индикаторы коррозии. Данные индикаторы представляют собой пластины из стали ст.3 размером 100x50x3 мм. Поверхность индикаторов шлифуется и промывается раствором щелочи, спиртом и эфиром. Перед установкой высушенные образцы взвешиваются. Скорость и формы проявления коррозии материалов определяются по состоянию индикаторных пластин, простоявших максимальное время.

После извлечения индикаторов производят их осмотр, отмечая цвет образцов, равномерность отложений, наличие локальной (язвины или бугорки) или щелевой коррозии.

Описание внешнего вида поверхности индикаторов производят и после удаления продуктов коррозии, обращая особое внимание на наличие язв и локализацию коррозии. На основании определения массы индикаторов до установки и после снятия их были определены показатели коррозии по массе:

$$K=(P_1 - P_2)/\tau \cdot F, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$$

и глубине:

$$\Pi=8,76 K/\gamma, \text{ мм/год},$$

где P_1 и P_2 – масса индикаторов до установки и при ревизии (после удаления коррозионного слоя), г;

F – корродирующая площадь поверхности индикатора, м^2 ;

τ – часы работы индикатора;

γ – плотность металла, г/см^3 .

Согласно ГОСТ 5272-50, оценка стойкости металлов делается по глубинному показателю и определяются по десятибалльной шкале [3].

Таблица 1

Оценка стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	<0,001	0
Весьма стойкие	0,001-0,005	1
	0,005-0,01	2
	0,01-0,05	3
Стойкие	0,05-0,1	4
	0,1-0,5	5
Понижено стойкие	0,5-1,0	6
	1-5	7
Малостойкие	5-10	8
	>10	9

Результаты исследования коррозии в контактном газовом экономайзере представлены в таблице 2.

Сырая вода с жесткостью 3,65-5,0 мг-экв/л и щелочностью 2,3-3,1 мг-экв/л.

Таблица 2

Место установки индикатора	К г/м ² ч	П мм/год	балл
Трубопровод горячей воды	0,042	0,046	3
Водяной объем экономайзера	0,112	0,125	5
Газоход уходящих газов	0,017	0,019	3

Выводы

1. Установлено, что стойкость металла трубопровода горячей воды и газохода уходящих газов составляет 3 балла, а металла водяного объема контактного экономайзера – 5 баллов.

2. Возможное увеличение концентрации CO₂ в воде при наличии в ней бикарбонатов в количестве более 2 мг-экв/л не приводит к заметному усилению коррозии металла. Поэтому можно считать, что коррозионная активность воды, нагретой в контактом газовом экономайзере не больше, чем воды, нагретой в бойлерах.

Литература

1. Аронов, И.З. Контактный нагрев воды продуктами сгорания природного газа. Л.: Недра. – 1990. – 280 с.
2. Солодовникова, Е.Н., Аронов, И.З. О коррозионных свойствах воды, нагретой в контактных газовых экономайзерах. // Газовая промышленность. – 1970. – №3. – с. 40-42.
3. Теплотехнический справочник. Т.1. М-Л.: Госэнергоиздат. – 1957. – 724 с.