

УДК 621.3

Анализ коррозионного состояния оборудования систем теплоснабжения

Ковалёв М.С.

Научный руководитель – к.т.н, доцент ЧИЖ В.А.

На долю процессов внутритрубной коррозии приходится порядка 25% от общего числа повреждений (для отдельных систем до 90%). На сегодняшний день продолжают споры по механизму протекания процесса коррозии, при этом большинство исследователей сходятся во мнении, что причиной является наличие кислорода и углекислоты в теплоносителе.

Даже при надежном, в целом, водно-химическом режиме теплосети часты случаи кратковременного увеличения концентрации кислорода в сетевой воде. Причинами могут являться некачественная работа деаэраторов, кратковременные остановы деаэраторов, присосы водопроводной воды в абонентских подогревателях (для закрытой теплосети), завоздушивание обратных трубопроводов, отсутствие мониторинга коррозионной активности теплоносителя.

Считалось, что повышение концентрации кислорода в сетевой воде на короткое время не представляет опасности с точки зрения коррозии. Однако проведенные электрохимические исследования показали, что даже кратковременные «проскоки» кислорода в сетевую воду приводят к появлению питтингов на поверхности металла труб, развивающиеся в язвы и свищи, в деаэрированной воде после ликвидации «проскока» резко увеличивается повреждаемость трубопроводов систем от внутренней коррозии.

В пределах $\text{pH}=4-10$ скорость коррозии определяется только скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. Основной диффузионный барьер – пленка оксида железа (II) – постоянно обновляется в ходе коррозионного процесса. Независимо от величины pH воды в этих границах поверхность железа всегда контактирует со щелочным раствором, насыщенным гидратированным оксидом железа (pH приблизительно 9,5).

В кислой среде ($\text{pH}<4$) пленка оксида железа растворяется, значение pH на поверхности железа снижается, и металл находится непосредственном контакте с водной средой, при этом увеличение скорости реакции является результатом, как значительной скорости выделения водорода, так и кислородной деполяризации.

Увеличение щелочности среды ($\text{pH}>10$) вызывает возрастание pH на поверхности железа. Скорость коррозии при этом уменьшается, так как железо пассивируется в присутствии щелочей и растворенного кислорода.

Увеличение pH среды является одним из распространенных методов снижения скорости протекания коррозионных процессов наряду с попытками увеличить коррозионную стойкость углеродистых сталей путем улучшения технологии изготовления.

Отложения, накапливающиеся на функциональных поверхностях теплоэнергетического оборудования, классифицируются следующим образом:

- оксидные пленки - результат химического взаимодействия металла теплообменной поверхности с растворенным в воде кислородом;
- отложения кристаллического характера, образовавшиеся в результате роста кристаллов на поверхностях оборудования за счет присоединения ионов из контактирующего с поверхностью перенасыщенного раствора (к этому типу относятся отложения сульфата кальция);
- отложения, образовавшиеся в результате осаждения из потока мелкодисперсных взвесей, часто имеющие шламовидную, рыхлую структуру, уплотняющуюся во времени. К этому типу отложений относятся железистоокисные соединения, карбонат кальция, гидроксид магния и т.д.

За исключением отложений, состоящих из продуктов коррозии, причиной которых является процесс окисления металлических поверхностей, механизм образования отложений состоит из нескольких этапов:

- растворение и кристаллизация солей, перемешивание и коагуляция дисперсных частиц;

- доставка материала отложений к стенке трубы;
- закрепление и формирование отложений;
- удаление, смыв отложений потоком воды;
- процессы, происходящие в отложениях с течением времени (уплотнение, отверждение и т.д.).

Накопление отложений на теплообменных поверхностях оборудования приводит к существенному снижению эффективности, надежности и ресурса работы теплоэнергетического оборудования. Практически все виды накапливающихся отложений имеют весьма низкий коэффициент теплопроводности, для некоторых из его значение в сотни раз меньше аналогичного показателя для сталей. По этой причине многие котлоагрегаты работают со значительным перерасходом («пережогом») топлива и соответствующим дополнительным ухудшением экологической обстановки, например, отложения толщиной в 1 мм увеличивают расход топлива на 7-10% (данные ОАО «ВТИ»).

Характерной проблемой систем теплоснабжения, работающих от водогрейной котельной, расчетная температура которой не превышает 100-120°C, является низкое качество деаэрации подпиточной воды. Использование вакуумных деаэраторов часто не позволяет решить проблему удаления растворенных газов из-за сложности эксплуатации и нестабильности их работы, поэтому даже при качественной предварительной очистке блокировать коррозионные процессы не представляется возможным.

Жесткое соблюдение норм ПТЭ на теплоисточнике не гарантирует надежную и эффективную работу системы теплоснабжения в целом. Большое влияние на содержание примесей и растворенных газов оказывают: «завоздушивание» - присосы воздуха через неплотности оборудования теплосетей в сетевую воду. При уменьшении давления в обратных магистральных ниже атмосферного, происходит аэрация сетевой воды в открытых расширительных баках местных систем отопления и наблюдаются «проскоки» неподготовленной воды, которые могут быть связаны с кратковременным аварийным отключением водоподготовительного оборудования, аварийной подпиткой теплосети «сырой» водой, заполнением местных систем теплоснабжения водопроводной водой в межотопительный период и период пусков и т.д. В теплосети закрытого типа подмес водопроводной воды может происходить в местных абонентских подогревателях при нарушении их герметичности. Исследования, проведенные ОАО «ВТИ», показали, что даже кратковременные «проскоки» неподготовленной воды в сетевую воду приводят к появлению питтингов на поверхности металла труб, которые продолжают развиваться в деаэрированной воде после ликвидации «проскока», и образованию термобарьерных отложений.

В Республике Беларусь протяжённость магистральных трубопроводов составляет более 800 км, а распределительных – более 1600 км. В своей основе это электросварные трубы из углеродистой и низколегированной стали диаметром от 530 до 1420 мм. Аварии трубопроводов из труб такого диаметра приводят к очень тяжёлым последствиям (прекращение подачи тепла в жилые районы и промпредприятия, размытые фундаменты жилых и промышленных зданий и т.д.).

Виды коррозии:

- Язвенная (кислородная);
- Подшламовая;
- Стояночная;
- Микробиологическая.

Кислородная коррозия. Повреждения трубопроводов в основном связано с появлением язв, со временем перерастающих в свищи. Язвы возникают по всему периметру трубы, иногда они выстраиваются в цепочки, объединяющиеся в канавки. Основная причина – кислород.

Даже при надежном в целом ВХР систем теплоснабжения, часты случаи кратковременного увеличения кислорода в сетевой воде. Проскоки O_2 в сетевую воду приводят к появлению питтингов на поверхности металла труб, которые могут развиваться в язвы и свищи даже в деаэрированной воде после ликвидации проскока. Скорость развития

коррозионных процессов зависит от температуры и физико-химических параметров воды: содержания O_2 , CO_2 , сульфатов, хлоридов, значения pH и щелочности.

Подшламовая коррозия чаще всего встречается на нижней образующей труб в виде глубоких пятен и промоин, вытянутых вдоль трубы. Их развитие протекает под слоем отложений и шлама.

Микробиологическая коррозия. К данному виду коррозии относят повреждения металла, в которых участвуют микроорганизмы. Особенность данного вида коррозии – локальный характер. Это объясняется тем, что микроорганизмы обычно занимают не всю поверхность металла, а локализуются на отдельных участках. Большое влияние микроорганизмов на развитие электрохимической коррозии определяется следующим:

-микроорганизмы образуют в процессе своей жизнедеятельности агрессивные соединения (минеральные и органические кислоты);

-они образуют потенциальные центры коррозии на поверхности металла, разрушая защитную пленку.

Микроорганизмы в системах теплоснабжения подразделяют на две группы: аэробные организмы, развивающиеся в присутствии O_2 в воде и анаэробные - не нуждающиеся в свободном кислороде.

Для жизнедеятельности бактерий необходимо создание определенных условий: наличие воды, определенные температура, показатель pH и т.д.

По *типу питания* микроорганизмы подразделяются на:

-автотрофные, усваивающие из неорганических соединений (CO_3^{2-} , HCO_3^-) углерод;

-гетеротрофные, использующие органические соединения.

Сетевая вода, как правило, содержит все эти соединения. Наиболее опасными являются три группы бактерий:

-железобактерии, которые поглощают железо в ионном состоянии и выделяют его в виде нерастворимых соединений;

-бактерии, участвующие в преобразовании соединений серы: тионовые (сероокисляющие) сульфатвосстанавливающие. Сульфатвосстанавливающие бактерии восстанавливают ионы SO_4^{2-} до сероводорода H_2S и сульфидов SO_3^{2-} . Для их жизнедеятельности необходимо наличие в воде сульфатов (а их при подготовке подпиточной воды не удаляют, а наоборот добавляют с коагулянтами $Al_2(SO_4)_3$ и $FeSO_4$).

Влияние сульфатвосстанавливающих бактерий на процессы коррозии связано с выделением сероводорода, который реагирует с продуктами коррозии, образуя сульфид железа $FeSO_4$.

Тионовые (сероокисляющие) бактерии могут существовать и при очень малых содержаниях в виде O_2 . Их жизнедеятельность обеспечивается за счет окисления серы и серосодержащих соединений до сульфат-ионов и серной кислоты (до 10%-ой концентрации).

-нитрифицирующие бактерии в процессе своей жизнедеятельности используют аммиак, преобразуя его в азотистую кислоту HNO_2 .

Любой вид микроорганизмов существенно ускоряет процесс коррозии металла. Эффективный способ борьбы с биокоррозией – промывка не реже одного раза в год участков трубопроводов водой со скоростью 4 – 6 м/с с последующей осушкой воздухом.

Стояночная коррозия систем теплоснабжения. Работа систем теплоснабжения сезонна, поэтому для теплообменного оборудования и трубопроводов большие проблемы создает коррозия во время простоев. Воду на неотапливаемый период из теплосетей дренируют, большая часть периметра трубы высыхает, но на нижней образующей существует вероятность сохранения влаги. Иногда там даже течет слабый поток воды. Во время простоя возможно появление локальных коррозионных повреждений именно в этих местах. В процессе стояночной коррозии принимают участие также аэробные бактерии, т.к. для них это оптимальные условия по температуре и высокому содержанию кислорода.

Для предотвращения стояночной коррозии в период длительного простоя все теплофикационное оборудование, включая пиковые водогрейные котлы, должно быть законсервировано.

Способ консервации выбирается в зависимости от характера и длительности простоя, а также от типа и конструкционных особенностей оборудования.

Для малых котлов способы консервации упрощены. Различают следующие способы:

1. Высушивание – полное удаление из агрегатов воды и размещении в них влагопоглотителей (прокалённого CaCl_2 – хороший поглотитель влаги, негашёной извести CaO – хуже при взаимодействии с CO_2 CaCO_3 покрывает коркой, ухудшая свойства, силикагеля из расчёта 1 – 2 кг на 1 м³ объёма);

2. Заполнение их щелочными растворами (NaOH , Na_3PO_4 , Na_2SiO_3), обеспечивающими полную устойчивость защитной плёнки на поверхности металла;

3. Заполнение азотом (но необходимы меры для создания плотности системы и безопасных условий для обслуживания оборудования).

4. При кратковременных простоях удобнее использовать консервацию способом заполнения деаэрированной водой с поддержанием $P_{\text{изб.}}$;

5. В настоящее время разработана технология окислительной очистки и пассивации водогрейных котлов. Для обеспечения водокислородной обработки необходим пар от парового котла с температурой 300 – 400 °С, обогащённый O_2 , время обработки – несколько суток. Коррозионная стойкость оксидных плёнок очень высокого качества.

При осуществлении любого из перечисленных способов консервации, кроме последнего, необходимо:

-предварительное удаление (промывка) отложений легкорастворимых солей;

-перед длительной консервацией необходимо удаление всех видов нерастворённых отложений;

-при ненадёжной арматуре необходимо отключение от работающего оборудования с помощью заглушек.

Внутренняя коррозия почти всегда *локальная, язвенная*. Основными водно-химическими параметрами, влияющими на развитие язв являются показатель среды pH, концентрация растворенного в теплоносителе кислорода O_2 , содержание агрессивных ионов-депассиваторов (SO_4^{2-} , Cl^-). В настоящее время предлагается увеличить показатель pH сетевой воды и для открытых систем поддерживать его на уровне $\text{pH} \approx 9$, а для закрытых систем, которые в коррозионном отношении более опасны, поддерживать $\text{pH} = 9 - 10,5$ (методом подщелачивания NaOH). В то же время, при выборе величины pH, необходимо учитывать, что система теплоснабжения состоит из множества различных материалов: сталь, медь, латунь, нержавеющая сталь и пластик. Иными словами, значение pH должно быть таким, чтобы обеспечить условия отсутствия коррозии материалов, составляющих систему. Для систем, полностью состоящих из стали pH должен быть в диапазоне 8,8 – 9,5. Для систем, включающих в себя медь и сталь pH должен быть в диапазоне 8,6 – 9,2, что обеспечивает минимальную скорость коррозии для этой пары материалов. Если в системе присутствуют алюминий и сталь – pH следует держать в диапазоне 8,2 – 8,4. Значение pH в системе никогда не должно быть выше 10,0. Выше этого уровня начинается вымывание цинка из латуни и разрушение этого материала, а следовательно, частей системы, изготовленных из него. Таким образом, водородный показатель воды в системе должен постоянно контролироваться.

Тип системы теплоснабжения (открытая – закрытая) не может не оказывать влияния на протекающие там процессы и виды коррозии.

В закрытых системах теплоснабжения типичным является нарушение гидравлической плотности теплообменников горячего водоснабжения. Присосы в систему водопроводной воды приводят к повышению концентрации O_2 в сетевой воде и увеличению ее жесткости. Повышение содержания O_2 приводит к ускорению процесса внутренней коррозии в трубопроводах теплосети, а рост жесткости сетевой воды увеличивает опасность накипеобразования в теплообменном оборудовании.

В открытых системах теплоснабжения соотношение подпиточной и циркуляционной воды значительно больше, чем в закрытых, и, поэтому, при том же качестве деаэрации подпиточной воды в открытые сети попадает большее количество коррозионно-агрессивных газов (O_2 , CO_2). Кроме того, для открытых систем характерны резкие изменения расхода подпиточной воды по несколько раз в сутки, что не наблюдается в закрытой системе теплоснабжения.

По приведенным выше причинам, определяющих более высокую скорость коррозии металла в открытых системах, а соответственно и большее накопление соединений железа в сетевой воде, интенсивность железистоокисного накипеобразования в водогрейных котлах, работающих в открытых системах, будет выше.

Системы горячего водоснабжения по сравнению с системами теплоснабжения, водоснабжения и канализации являются наименее надёжными и долговечными. При их эксплуатации возникают те же проблемы, что и в тепловых сетях. Так, появление в трубах накипных отложений приводит к снижению пропускной способности труб, увеличению гидравлических потерь, что нарушает режим подачи горячей воды потребителю. Коррозионные разрушения металла труб (чаще всего это малоуглеродистая сталь) горячего водоснабжения протекают достаточно интенсивно. Этому способствует высокая коррозионная активность горячей водопроводной воды, содержащей растворённые агрессивные газы (O_2 , CO_2), а также хлориды и сульфиты и другие примеси. Коррозионные повреждения трубопроводов горячей воды при их совместной прокладке с тепловыми сетями приводят к затоплению их горячей водой и, как следствие, к активизации внешней коррозии. Коррозия способствует образованию свищей в трубопроводах, что вызывает утечку воды, возрастание коррозионных расходов, связанных с ремонтом и частой заменой элементов систем водоснабжения.