

Лебедев Л. Л., соискатель

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РАЗРАБОТКА ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ПРОМКОНТУРОВ ТЕПЛОСЕТЕЙ

kafnx@mail.ru

Проанализированы методы защиты от коррозии промконтуров АЭС, используемые в настоящее время на действующих объектах, а также перспективные методы, которые могли бы быть использованы.

Показано, что предварительное оксидирование образцов стали 20 раствором нитрата алюминия с азотной кислотой (95 °С, 5ч) с последующим введением в систему октадециламина позволяет повысить коррозионную стойкость конструкционных сталей при 80 °С с 0,2 до 0,01-0,02 г/м² сут., с последующим снижением концентрации ингибитора с 30–50 мг/л на два порядка.

Ключевые слова: коррозия металлов, оксидирование, пассивация, ингибитор.

Одной из причин снижения надежности эксплуатации промконтуров теплосетей АЭС является коррозия теплообменного оборудования. Основными конструкционными материалами теплосетей являются малостойкие к коррозии углеродистые стали марки 20 и железоникелевые сплавы. При относительно большом объеме контуров 300-550 м³ большими являются и протечки – от 5 м³/сут для планируемого 5-го энергоблока Курской АС до 24 м³/сут на действующих блоках, вследствие чего производить очистку воды на ионообменных фильтрах становится нерациональным. Регламентируемый водно-химический режим (рН = 6,0 ÷ 10,0; [Cl] ≤ 50 мкг/дм³, α ≤ 3 мкСм/см; [Fe] ≤ 2000 мкг/дм³) поддерживается за счет водообмена или за счет периодического дозирования ингибитора – силиката натрия, 15-30 мг/дм³ в пересчете на диоксид кремния.

Нейтральный бескислородный режим не является в ряде случаев оптимальным, так как продукты коррозии конструкционных материалов в нейтральной среде находятся в накипных формах и могут выпадать на поверхностях нагрева теплопередающих установок [1]. Силикат натрия при концентрациях 15-30 мг/дм³ является замедлителем коррозии углеродистых сталей только при комнатных температурах и при достаточно высоком качестве воды. В противном случае, как ингибитор анодного типа, он способен вызвать местную коррозию [2]. При повышенных температурах силикат натрия подвергается необратимому гидролизу по реакции $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{SiO}_2$ с образованием коллоидной формы SiO₂ и свободной щелочи и может привести к появлению такой концентрации гидроксида натрия, которая в состоянии вызвать межкристаллитную коррозию металла [2]. Кроме того, силикат-ионы способны искажать кристаллическую решетку магнетита – оксида железа (способного образовывать защитные

пленки при температурах эксплуатации промконтуров 80 ÷ 160 °С), образуя малозащитные рыхлые оксиды (шлам). Шлам снижает теплопередающие свойства теплообменных трубок и инициирует подшламовую коррозию. Эти повреждения могут принимать вид сквозных отверстий, приводя к выводу из строя сетевых подогревателей.

Таким образом, действующий водно-химический режим промконтуров теплосетей является далеко не оптимальным. Задачей настоящих исследований является рассмотрение альтернативных водно-химических режимов, обеспечивающих подавление негативных процессов коррозии и накопление железоокисного шлама.

Предварительное оксидирование поверхностей сталей позволяет на порядки снизить защитную концентрацию некоторых ингибиторов и повысить эффективность защиты при повышенных температурах [3]. Установлено, что оптимальными оксидирующими растворами являются растворы на основе нитрата алюминия, например раствор, содержащий 30-50 мг/дм³ нитрата алюминия и 30-50 мг/дм³ азотной кислоты.

Особенностями пассивации сталей в растворах азотнокислого алюминия являются следующие обстоятельства:

– обычно при обработке сталей оксидирующими реагентами рост оксидной пленки начинается на пассивных участках и задерживается на активных. В растворах азотнокислого алюминия наблюдается обратная картина – в первую очередь оксидная пленка появляется на активных участках поверхности металла, в том числе на легированных сталях, прошедших кислотную обработку или в местах развития межкристаллитной коррозии. Все это говорит об активном участии ионов алюминия в подавлении местных очагов коррозии;

– образование прочносцепленных с металлом оксидных покрытий наблюдается при обработке сталей в воде низкого качества, даже в условиях, когда образование магнетита в других оксидирующих растворах вообще невозможно;

– оксидные покрытия, полученные в растворах азотнокислого алюминия, обладают наивысшими защитными свойствами по сравнению с покрытиями, полученными любым из известных способов [4].

Наиболее эффективными ингибиторами по отношению к оксидированным сталям являются нитриты и растворимые гидроксиды. Недостатком нитритов является их термическая нестойкость при повышенных температурах (выше 150 °С). При разложении нитритов по реакции $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaOH} + 1/2\text{O}_2 + \text{N}_2$ образуется гидроксид натрия, являющийся ингибитором коррозии, однако высвободившийся кислород при относительно низком качестве воды является активатором коррозии. Наиболее эффективными ингибиторами в этих условиях являются амины, которые при гидролизе образуют слабощелочную среду [3]. Из них по многообразию положительных свойств можно выделить октадециламин (ОДА), который кроме подщелачивания хорошо адсорбируется на твердых поверхностях, термостоек, обладает минимальной токсичностью, дешев, является диспергатором и существенно снижает поверхностное натяжение. Этот ингибитор зарекомендовал себя при консервации оборудования ТЭС и АЭС [5-6]. Формула ОДА $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{NH}_2$. Наличие ОДА в среде приводит к очистке поверхности нагрева и снижению локальной коррозии, особенно при одновременном присутствии в воде кислорода и хлорид-ионов. Для создания адсорбционного равновесия ОДА на поверхности металла требуется предварительная обработка в среде с содержанием ОДА 30÷50 мг/л, потом концентрацию ОДА можно снизить на 2 порядка [7].

Проведенные нами эксперименты показали, что предварительное оксидирование образцов стали 20 раствором нитрата алюминия с азотной кислотой (95 °С, 5ч) дополнительно позволяет повысить их коррозионную стойкость в обессоленной воде с добавкой ОДА – при 80 °С с 0,2 до 0,01-0,02 г/м² сут.

Согласно данным ИФХ РАН [8], после оксидирования стали 3 в растворах 10 г/л нитрата аммония очень эффективен ингибитор ОЭДФ Zn при концентрации 10 мг/л и более. Причем, если в оксидирующий раствор нитрата аммония добавить комплекс алюминия с ОЭДФ, то эффект защиты многократно повышается даже при снижении концентрации ОЭДФ Zn до 5 мг/л. Эти результаты получены на воде, содержащей

30 мг/л NaCl + 70 мг/л Na₂SO₄. Требуется проверка эффективности защитного действия ингибитора ОЭДФ Zn на образцах стали, оксидированных в растворе, содержащем нитрат алюминия, в условиях эксплуатации промконтуров теплосетей.

Фирмой «Колтроникс» С-Пб предложено защищать от коррозии теплообменное оборудование с помощью коллоидного углерода (графит). Повреждаемость котельного оборудования при этом снижается в 2–3 раза. Концентрация этого ингибитора составляла всего 20–50 мкг/л.

Для выбора конкретного метода защиты промконтуров теплосетей от коррозии, после проведения лабораторных экспериментов, желательно провести их апробации на реальном оборудовании и после этого уже выбрать наиболее эффективный из них.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Манькина, Н.Н. Физико-химические процессы в пароводяном цикле электростанций / Н.Н. Манькина. – М.: «Энергоиздат», 1977. – 128 с.
2. Акользин, П.А. Предупреждение коррозии металла паровых котлов / П.А. Акользин. – М.: «Энергия», 1975. – 47 с.
3. Прозоров, В.В. Защита от коррозии перлитной стали в стояночных и переходных режимах ЯЭУ / П.А. Акользин П.А. // Атомная энергия. – 1985. – т. 58, вып. 3. – С. 162–165.
4. Прозоров, В.В. Особенности пассивации перлитных сталей в растворах, содержащих ионы алюминия / В.В. Прозоров, М.А. Сергиенко, В.И. Гусаров и др. // Защита металлов. – 2003, т. 39. – № 5. – С. 552–554.
5. Павленко, В.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы/ В.И. Павленко, О.Д. Едаменко, Р.Н. Ястребинский и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3 – С. 113 –116.
6. Громов Е.Б. Консервация КПП и парогенераторов энергоблоков с применением октадециламина / Е.Б. Громов// Изв. вузов «Ядерная энергия». – 2001. – № 3. – С. 31–36.
7. Кукушкин, А.Н. Оработка технологии использования ОДА для повышения надежности оборудования 2-го контура АЭС с реакторами типа ВВЭР-440/ А.Н. Кукушкин и др. // Отчет ВНИИАМ, 1986. – 234 с.
8. Кузнецов, Ю.И. Повышение защитных свойств магнетитовых покрытий фосфонатами металлов / Ю.И. Кузнецов, Д.Б. Вершок, Т.И. Бардашева // Защита металлов. – 1996, т. 32. – № 1. – С. 5–9.