

НТУУ «КПИ» им. Игоря Сикорского

ХТФ, кафедра ТНВ и ОХТ

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НАКИПИ И
КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ СИСТЕМАХ**

к.т.н., доцент **Концевой С.А.**

WATER HARMONY II / ВОДНАЯ ГАРМОНИЯ 2

Киев, 1 июня 2017 года

Индекс Ланжелье - LSI

$$LSI = pH - pH_s$$

LSI > 0 – можливе утворення накипу (корозія не можлива – захист карбонатами);

LSI < 0 – малоймовірне утворення накипу (корозія можлива);

LSI = 0 – система врівноважена.

pH – pH даної системи (вимірюване значення з температурною поправкою до 90 °C);

pH насичення (pH_s) знаходиться з рівняння:

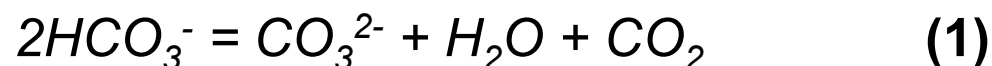
$$\frac{K_s}{[Ca^{2+}]K_2} [H^+]_s^2 + \left(\frac{2K_s}{[Ca^{2+}]} - Alk \right) [H^+]_s + K_w = 0$$

K_s – ДР(CaCO₃), K₂ – друга константа дис. вугільної кислоти, Alk – загальна лужність

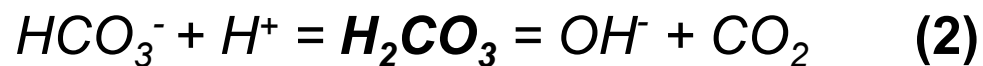
Карбонатный индекс (произведение жёсткости на щёлочность) – производный от Ланжелье при температуре больше 100°C

Гидрокарбонатное равновесие

Загальноприйняте рівняння вуглекислотної рівноваги:



та кислотного розкладання ГКІ (рН 4,2 ÷ 8,35):



Наші рівняння гідрокарбонатної рівноваги

(рН 4,2 – 11,2; рН_{МГР} 8,35):

рН < рН_{мгр}:

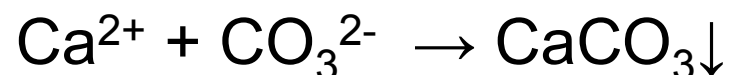


(ОН-механізм)

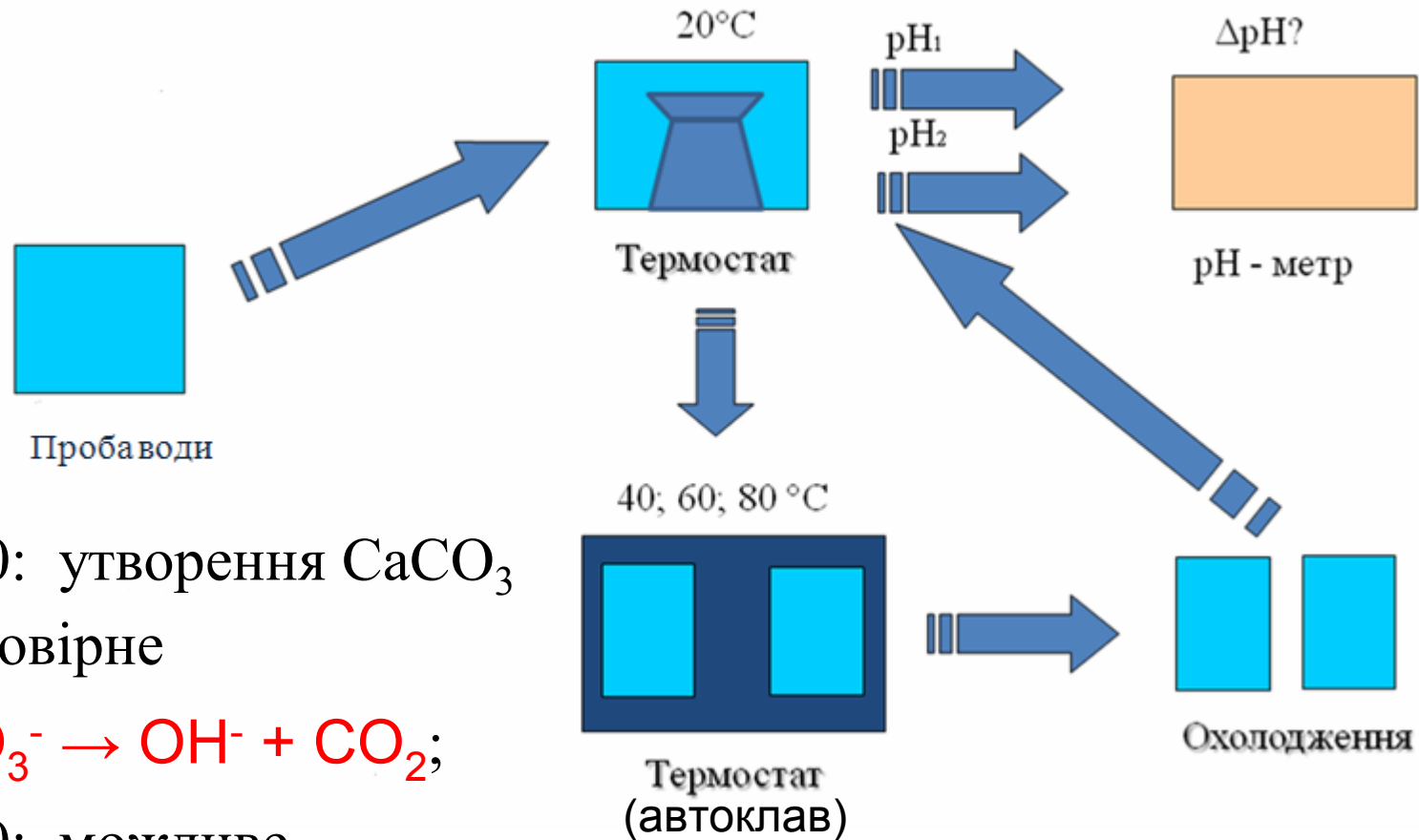
рН > рН_{мгр}:



(Н-механізм)



Методика определения механизма разложения ГКИ в воде, не контактирующей с воздухом



$\Delta pH < 0$: утворення CaCO_3
малоймовірно



$\Delta pH > 0$: можливе
утворення CaCO_3



Експериментальний ПКН:
 $\Delta pH = pH_1 - pH_2$

Рабочие ёмкости



реакторы



“гранаты”

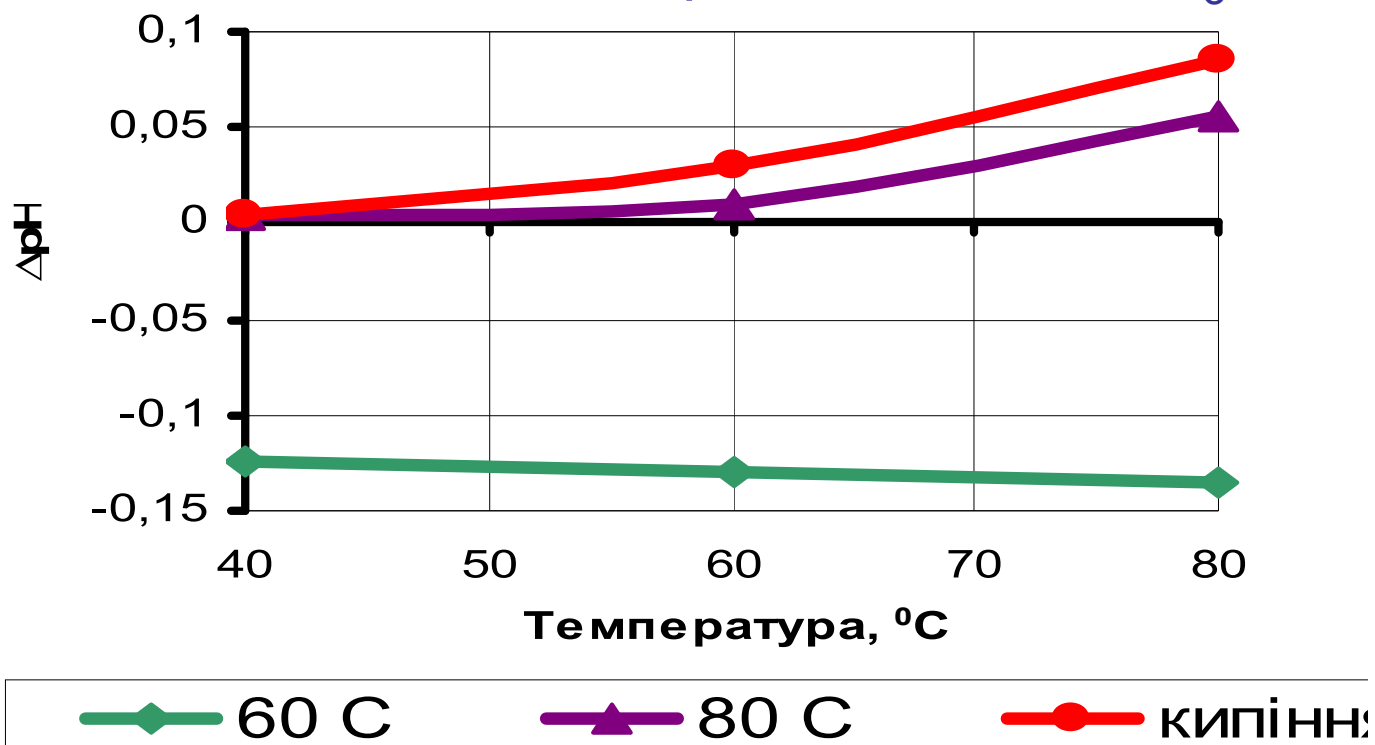
Термостаты



Автоклав



Определение ΔpH проб воды с известными свойствами, по отношению образованию $CaCO_3$



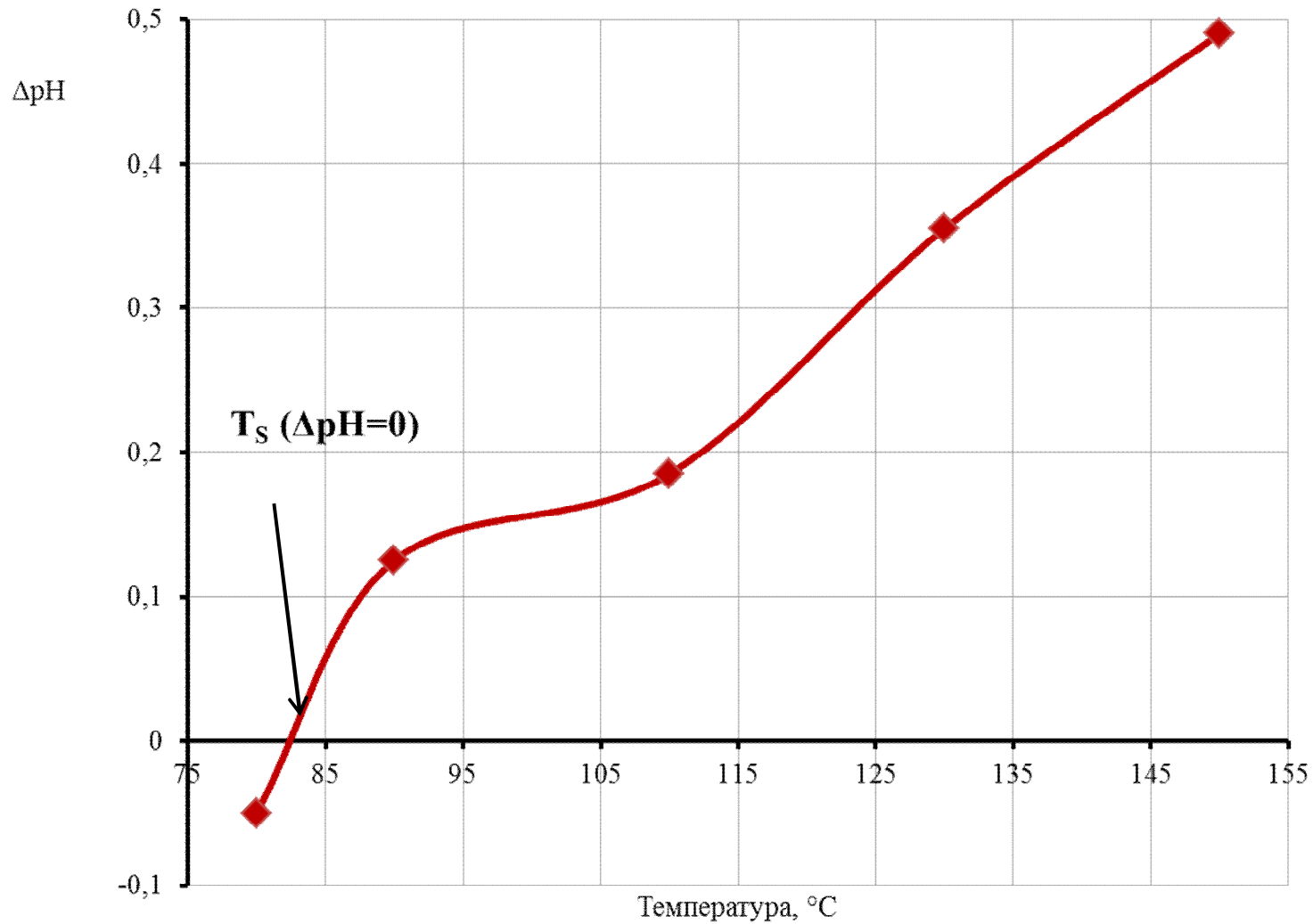
Попереднє нагрівання водопровідної води ($T_v=5$ ммоль/дм³, $L=3,5$ ммоль/дм³, $pH=7,2$) у контакті з повітрям до температури:

60 °C – імітує охолоджувальну систему (pH близько 7,5);

80 °C – імітує вакуумну деаерацію (pH близько 8,5);

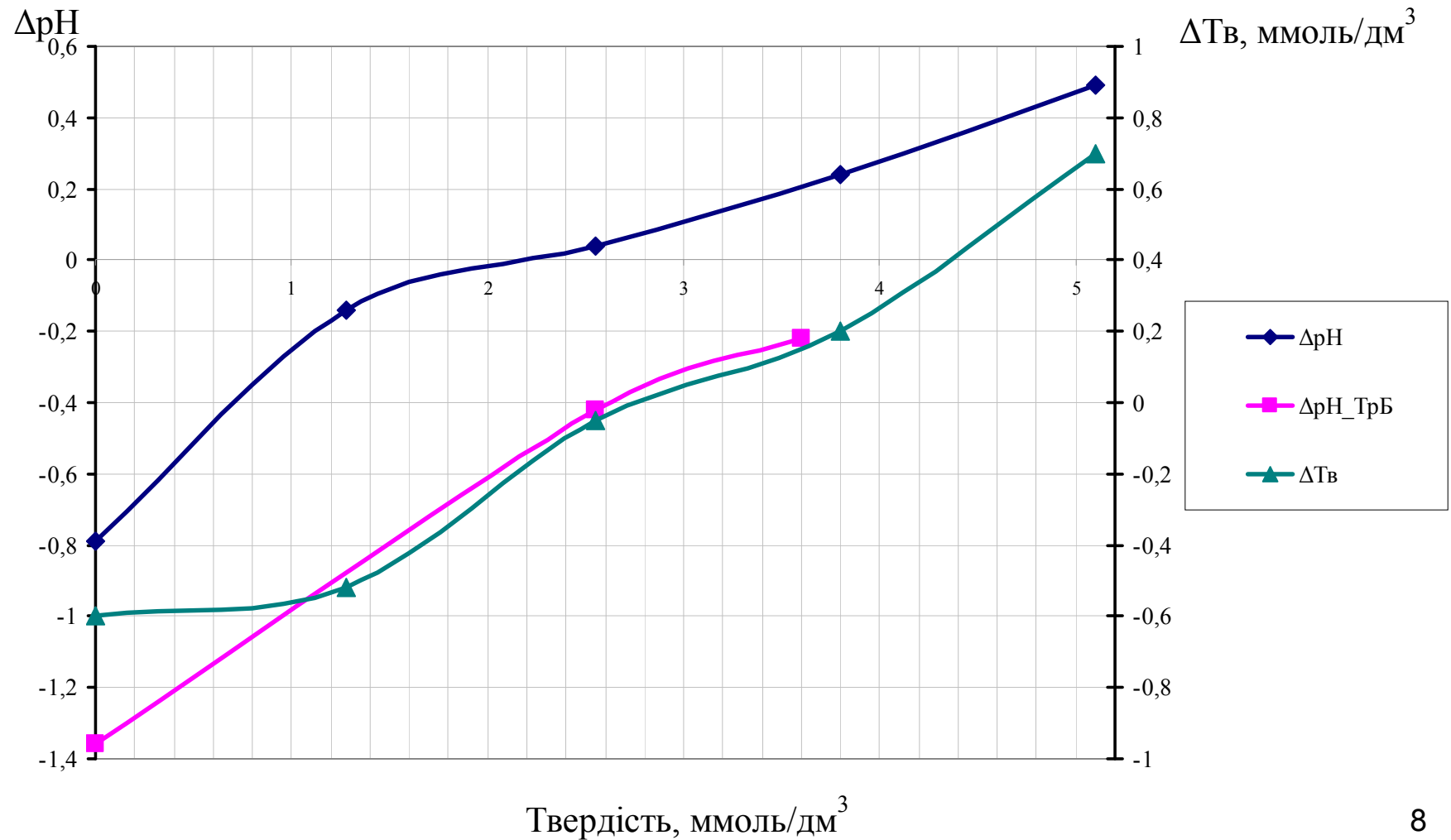
100 °C – вода з гарантованим карбонатним накипоутворюванням (pH близько 9,0).

Определение условной температуры насыщения воды (с водопровода г. Киева) - T_S



Апроксимація: $T_S = 82 \text{ °C}$

Определение допустимой жёсткости воды при температуре 150 °С и рН 7,6



Комплексная оценка ПКН

$\Delta T_v = T_{v1} - T_{v2}$ - утворення $\text{CaCO}_3 \rightarrow$ зменшення $[\text{Ca}^{2+}]$

- 1) $\Delta T_v \neq 0, \Delta pH < 0$ - негерметичність реактору (ОН-механізм – первинний, Н-механізм – вторинний);
- 2) $\Delta T_v \neq 0, \Delta pH > 0$ - утворюється карбонат кальцію (Н-механізм);
- 3) $\Delta T_v = 0, \Delta pH > 0$ - перехідна зона (Н-механізм);
- 4) $\Delta T_v = 0, \Delta pH < 0$ - утворення карбонату кальцію малоімовірно (ОН-механізм).

Осад $\text{CaCO}_3 \downarrow$ зазвичай не утворюється ($\downarrow pH$)

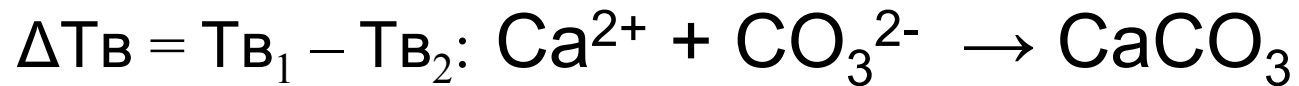
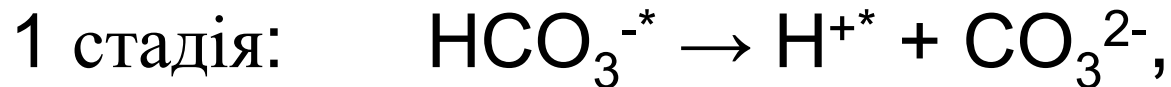
190 °C: $pH_1=7,6$, $pH_2=6,05$,
 $\Delta pH=1,55$ (в/в)

Влияние предварительной очистки на
увеличение жёсткости воды после
термостатирования (60°C)

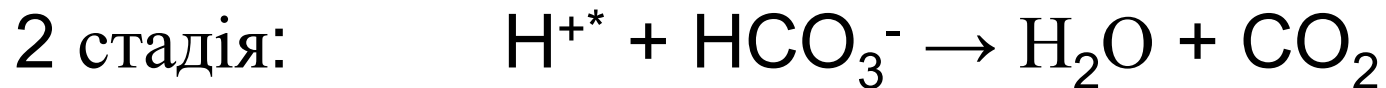
№	Проба воды (мкмоль/л)	$\Delta T_{в} = T_{в1} - T_{в2}$, мкмоль/дм ³
1	1 ст. Na-катион. ДТЕЦ (60)	-20
2	Вода після деаератора ДТЕЦ	40
3	1 ст. Na-катион. СТ-1 (50)	-320
4	2 ст. Na-катион. СТ-1 (20)	-120
5	Вода після деаератора СТ-1	-30

Фактический потенциал карбонатного накипеобразования

H-механизм розкладання ГКІ:



(осад не утворюється)



$$K_{2\text{гк}} = \frac{K_W}{K_1} = \frac{[\text{OH}^-]_1 \cdot [\text{CO}_2]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1} = \frac{[\text{OH}^-]_2 \cdot ([\text{CO}_2]_1 + \Delta[\text{H}^+])}{[\text{HCO}_3^-]_1 - 2 \cdot \Delta[\text{H}^+]}$$

$$\Delta[\text{CO}_3^{2-}] = \Delta[\text{H}^+] = \frac{K_{2\text{гк}} \cdot [\text{HCO}_3^-]_1 \cdot ([\text{H}^+]_2 - [\text{H}^+]_1)}{2 \cdot K_{2\text{гк}} \cdot [\text{H}^+]_2 + K_W}$$

Расчёт фактического ПКН - $\Delta[H^+]$

При термостатуванні води за температури 150 °С рН зменшилось від 7,22 до 6,48, в той час як твердість зменшилась від 4,9 до 3,6 ммоль/дм³; лужність вихідної води становила 4,6 ммоль/дм³.

$$\Delta[H^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-8} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-6,48} - 10^{-7,22})}{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-6,48} + 6,47 \cdot 10^{-15}} \cdot 10^3 = 1,16831$$

$$\Delta Tв = (Tв_1 - Tв_2) / 2 = (4,9 - 3,6) / 2 = 1,3 / 2 = 0,65$$

$$\Delta[Tв] / \Delta[H^+] = 0,56$$

Средняя концентрация кислорода в фактической подпитке тепловых сетей

- уровень присосов необработанной воды:

$$d = G_{\text{необр}} / G_{\text{обр}} = (Ж_{\text{сет}} - Ж_{\text{обр}}) / (Ж_{\text{необр}} - Ж_{\text{сет}}), \quad (1)$$

где, $G_{\text{необр}}$ - расход необработанной воды, м³/час; $G_{\text{обр}}$ - расход обработанной воды, м³/час; $Ж_{\text{сет}}$ - жёсткость сетевой воды, мкг-экв/дм³; $Ж_{\text{обр}}$ - жёсткость обработанной воды, мкг-экв/дм³; $Ж_{\text{необр}}$ - жёсткость необработанной воды, мкг-экв/дм³.

- Средняя концентрация кислорода в фактической подпитке (смесь обработанной и необработанной воды), мкг/дм³:

$$C(O_2)_{\text{факт}} = (C(O_2)_{\text{обр}} + d \cdot C(O_2)_{\text{необр}}) / (1 + d). \quad (2)$$

- Значения $Ж_{\text{сет}}$ в диапазоне (285÷500) мкг-экв/дм³ соответствует значению d в диапазоне (0,05÷0,10) и $C(O_2)_{\text{факт}}$ в диапазоне (400÷800)мкг/дм³ при $C(O_2)_{\text{обр}}=50$ мкг/дм³ и $C(O_2)_{\text{необр}}=8000$ мкг/дм³.

Фактическая эффективность «защитной» плёнки

- фактическая концентрация кислорода в сетевой воде (400÷800 мкг/дм³) в десятки раз превышает наблюдаемую в обратной сетевой воде (20 мкг/дм³), т.к. большая часть кислорода (от 400÷800 до 20 мкг/дм³) расходуется на коррозию поверхности стальных трубопроводов.
- Степень восстановления кислорода железом стали составляет (95÷97,5)% по формуле:

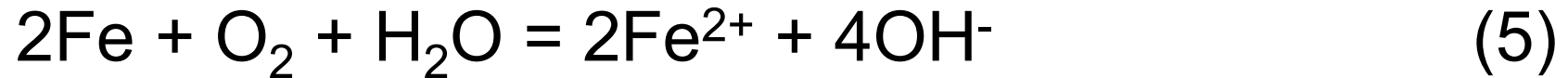
$$X_{\text{red}} = (C(\text{O}_2)_{\text{факт}} - C(\text{O}_2)_{\text{сет}}) / C(\text{O}_2)_{\text{факт}} \cdot 100 \quad (3)$$

- Фактическая эффективность «защитной» карбонатной и железистоокисной плёнки составляет (5÷2,5)%:

$$\Phi Э = 100 - X_{\text{red}} \quad (4)$$

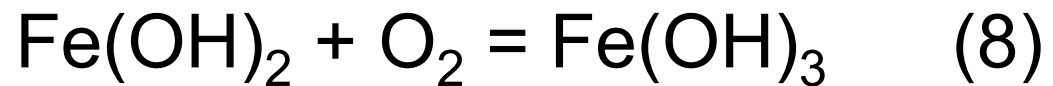
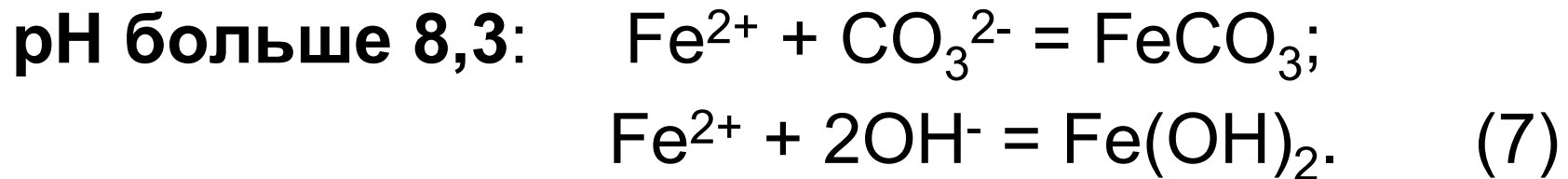
Анализ факторов коррозии

- *первичная реакция коррозии:*



- *pH меньше 8,3: $\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$* (6)

- *Следующие реакции не рассматриваются
вовсе:*



Эффективность восстановителей кислорода

Герметичный
реактор с:

Образцами стали

+

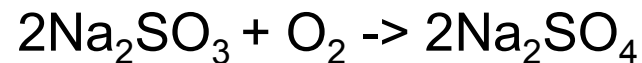


+

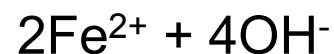
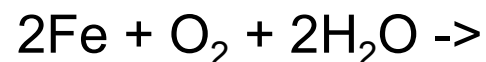
катализатор

Cu^+ (0,1 мг/л) или

Co^{2+} (0,01 мг/л)



Конкурирующие реакции



$$\text{ЭВК}_t = \Delta C(\text{OR})_1 / \Delta C(\text{OR})_0 * 100,$$

где индекс t - заданная температура термостатирования;

$\Delta C(\text{BK})_1$ - изменение концентрации сульфита натрия в присутствии стальных образцов;

$\Delta C(\text{BK})_2$ – то же без стальных образцов.

ЭВК_{60} стали 20 при pH = 7,6

без кат. 90%, с кат. 99%