Химическая технология и биотехнология

УДК 66.045.1

Н.М. Рябчиков, А.В. Аликин, А.В. Кобелев, Р.О. Трус

ООО «УралПромБезопасность», Пермь, Россия

В.М. Беляев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРУБ ЗМЕЕВИКА ЭКОНОМАЙЗЕРА КОТЛА ДЕ-25-24-250ГМ-0

Приведены результаты исследования условий эксплуатации и материала труб змеевика экономайзера котла ДЕ-25-24-250ГМ-0 с целью выявления причин их частых повреждений, проявляющихся в виде локальной, точечной коррозии. Исследование включало в себя анализ условий эксплуатации котла, визуально-измерительный контроль и химический анализ состава коррозионных отложений, химический анализ и определение твердости металла труб, оптическую и электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, химический анализ питательной воды.

Из результатов анализа химического состава следует, что материал труб змеевика экономайзера соответствует стали 20 и допускается к применению при существующих рабочих параметрах эксплуатации. В районе дефектов и в бездефектных зонах микроструктура и уровень твердости металла труб соответствуют требованиям нормативно-технической документации. По результатам микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа коррозионных отложений установлено, что они состоят из оксидов железа различного состава: магнетита Fe₃O₄ и гематита Fe₂O₃.

В результате химического анализа питательной воды установлено, что показатели питательной воды превышают нормативные требования, особенно по уровню содержания кислорода. Предполагаемая причина высокого содержания кислорода – низкоэффективная деаэрация питательной воды, обусловленная неправильно выбранным местом врезки в деаэратор одного из штуцеров подачи конденсата. Обобщенный анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод, что причиной коррозионных повреждений труб экономайзера котла ДЕ 25-24-250ГМ-0 является кислородная коррозия, обусловленная низким качеством питательной воды.

С целью предотвращения в дальнейшем коррозионного износа труб змеевика экономайзера предприятию рекомендовано осуществлять предварительную химическую очистку всей питательной воды и изменить схему подачи конденсата в деаэратор.

Ключевые слова: коррозия, металлография, визуальноизмерительный контроль, рентгенофазовый анализ, измерение твердости, питательная вода, кислородная коррозия.

N.M. Ryabchikov, A.V. Alikin, A.V. Kobelev, R.O. Trus

LLC «Uralprombezopasnst», Perm, Russian Federation

V.M. Belyaev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

A COMPREHENSIVE STUDY OF THE TUBES OF THE ECONOMIZER OF THE BOILER

The results of investigations of operating conditions and material pipe coil economizer boiler DE-25-24-250GM-0 to identify the reasons for their frequent injuries, manifested in the form of local pitting. The study included an analysis of the operating conditions of the boiler, visual and measuring control and chemical analysis of the composition of corrosion deposits, chemical analysis and hardness test of metal pipes, optical and electron microscopy, x-ray diffraction, chemical analysis of the feed water.

From the results of chemical composition analysis, it follows that the material of the pipe coil economizer meets steel 20 and is allowed for use in existing operating parameters of operation. In the area of defects and defect-free areas of the microstructure and the hardness of the metal of the pipes meet the requirements of normative-technical documentation. According to the results of electron microprobe and x-ray phase analysis of corrosion deposits found that they consist of iron oxides of various composition: magnetite Fe_3O_4 and hematite Fe_2O_3 .

Chemical analysis of the feed water showed that the performance of the feed water in excess of regulatory requirements, especially in the level of oxygen content. The purported reason for the high oxygen content is low efficient deaeration of the feed water, due to an inappropriate choice of tie-in one of the deaerator fittings supply of condensate.

A generalized analysis of the results of the conducted research allows to conclude that the cause of corrosion damage to the tubes of the economizer of the boiler DE-25-24-250GM-0 is oxygen corrosion caused by poor quality feed water.

To prevent further corrosion of the pipes of the coil economizer FMO is recommended to perform preliminary chemical cleaning of all feedwater and change the pattern of flow of the condensate to the deaerator.

Keywords: corrosion, metallography, visual and measuring control, x-ray diffraction, hardness measurement, nutrients, water, oxygen corrosion.

В условиях производства экономическая рентабельность нефтехимических предприятий в значительной мере определяется техническим состоянием технологического оборудования. Поэтому при низкоэффективной работе или потере работоспособности сосудов и аппаратов очень важно не только в кратчайшие сроки выполнить восстановительный ремонт, но также выявить и устранить причину их перехода в неудовлетворительное состояние. Высокая сложность нефтехимических производств и многокомпонентный состав рабочих сред обусловливают большое количество факторов, существенно затрудняющих выявление таких причин.

В частности, на одном из нефтехимических предприятий в период с 2008 по 2014 г. систематически выходил из строя котел типа ДЕ-25-24-250ГМ-0, предназначенный для производства тепловой энергии в виде пара для технологических нужд. Котел ДЕ-25-24-250ГМ-0 является вертикально-водотрубным с естественной циркуляцией, работает на топливном газе, поступающем с технологических установок и производит до 25 т/ч перегретого пара давлением 23 кгс/см² и температурой 250 °C. Пуск котла в эксплуатацию осуществлен в 2001 г.

Во всех случаях причиной выхода из строя котла являлись повреждения труб змеевика экономайзера. Стальной экономайзер котла типа БВЭС-V-1 представляет собой три секции змеевиков, изготовленных из труб Ø27×3 мм, материал труб – сталь 20 по ГОСТ 1050–88. Температура питательной воды после экономайзера составляет от 137 до 145 °C. Повреждения проявлялись в виде точечной коррозии (полусферических раковин) и преимущественно располагались на прямых участках змеевиков (рис. 1 и 2). В течение указанного выше периода времени змеевик подвергался многократным ремонтам, в процессе которых была полностью заменена его нижняя секция и заглушены восемь труб в верхних секциях.



Рис. 1. Вид повреждения с наружной стороны труб змеевика экономайзера



Рис. 2. Вид повреждения с внутренней стороны труб змеевика экономайзера (после химической очистки)

По инициативе предприятия во время планового ремонта в 2014 г. было проведено комплексное исследование змеевика экономайзера с целью установления и последующего устранения причин повреждения его труб. Наработка котла на момент исследований составляла 98 235 ч.

На первом этапе был выполнен анализ условий эксплуатации котла. В процессе анализа установлено, что источником питательной воды являются химически очищенная вода и конденсат, поступающие с различных производств завода и не подвергаемые предварительной химической очистке. Непосредственно перед котлом очищенная вода и конденсат подвергаются деаэрации с добавлением комплекса реагентов. Однако часть конденсата подается в деаэратор после барботажного устройства до успокоительного листа и процессу деаэрации не подвергается.

В результате анализа условий эксплуатации котла ДЕ-25-24-250ГМ-0 было установлено, что возможными причинами повреждений труб могут быть:

• нарушения технологического режима;

 несоответствие химического состава питательной воды требованиям технологического регламента;

• нарушение технологии изготовления змеевика;

• нарушения технологии подготовки или вывода оборудования из ремонта;

• нарушение регламента при пуске оборудования в эксплуатацию;

• некачественный материал труб.

С учетом указанных возможных причин повреждений были поставлены следующие задачи исследования:

• определить химический состав металла труб;

• выполнить визуально-измерительный контроль коррозионных повреждений;

• измерить твердость металла труб;

• определить химический состав коррозионных отложений;

• выполнить металлографические исследования материала дефектных участков змеевика;

• провести рентгенофазовый анализ материала дефектных участ-ков змеевика;

• определить химический состав питательной воды.

Для обеспечения запланированных исследований из труб змеевика экономайзера были вырезаны четыре дефектных фрагмента. Из вырезанных фрагментов готовились: металлографические шлифы, пробы для электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Перечень использованных в работе методов и оборудования приведен в табл. 1.

Таблица 1

Вид исследования	Методика	Оборудование
Визуально-	РД 03-606-03. Инструкция по визуальному	Оптический
измерительный	и измерительному контролю	микроскоп МЕТАМ
контроль		PB-34
Анализ	ГОСТ 18895–97. Сталь. Метод	Оптико-
химического	фотоэлектрического спектрального анализа	эмиссионный
состава		спектрометр PMI-
		MASTER Plus.
		Электронный
		микроскоп S-3400N
Металлографи-	ГОСТ 5639–82. Стали и сплавы. Методы	Оптический
ческие исследова-	выявления и определения величины зерна.	микроскоп МЕТАМ
ния	ГОСТ 5640-68. Металлографический метод	РВ-34. Электронный
	оценки микроструктуры листов и ленты.	микроскоп S-3400N
	ГОСТ 1778–70. Сталь. Металлографические	
	методы определения неметаллических	
	включений	

Методы исследования труб

Вид исследования	Методика	Оборудование
Рентгенофазовый	Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.	Дифрактометр XRD-
анализ	Рентгенографический и электронно-	7000
	оптический анализ. М.: Металлургия, 1970;	
	Качественный рентгенофазовый анализ:	
	метод. указ. / Иркут. гос. ун-т, 2005	
Определение	ГОСТ 22761–77. Металлы и сплавы. Метод	Твердомер INATEST
твердости	измерения твердости по Бринеллю	
	переносными твердомерами статического	
	действия	

Окончание табл. 1

Результаты исследования химического состава металла вырезанных фрагментов труб приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер	Массовая доля элементов, %							
фрагмента	С	Р	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
1	0,190	0,025	0,026	0,34	0,62	0,16	0,18	0,14
2	0,195	0,024	0,024	0,32	0,46	0,09	0,13	0,14
3	0,211	0,022	0,022	0,31	0,48	0,03	0,09	_
4	0,222	0,022	0,022	0,33	0,60	0,14	0,16	0,15
Требования ГОСТ 1050-88	0,17–0,24	≤0,035	≤0,040	0,17–0,37	0,35–0,65	≤0,25	≤0,30	≤0,30

Химический состав металла исследуемых фрагментов труб

Из результатов анализа химического состава следует, что материал труб змеевика экономайзера соответствует требованиям ГОСТ 1050–88 для стали 20. По требованиям нормативного документа [1], сталь 20 допускается для изготовления труб экономайзера при существующих рабочих параметрах эксплуатации и соответствует марке стали, приведенной в паспорте котла.

При *визуально-измерительном контроле* с помощью оптического микроскопа на наружной поверхности труб обнаружен коррозионный слой бурого цвета толщиной до 0,1 мм, поверх которого располагается слой черного цвета толщиной до 0,3 мм (рис. 3).

На внутренней поверхности обнаружен слой отложений красного цвета толщиной до 0,1 мм. Поверх этого слоя имеются отдельные участки в виде бугорков толщиной до 2,0 мм, покрывающих места точечной коррозии в виде полусферических раковин глубиной до 1,5 мм и диаметром до 2,6 мм (рис. 4).





Рис. 4. Внутренняя поверхность фрагмента трубы № 2

Результаты измерения твердости металла труб приведены в табл. 3.

Таблица 3

Твердость металла исследуемых труб

Номер фрагмента	Твердость, НВ	Твердость согласно требованиям [1], НВ
1	121-129	
2	125-129	110, 190
3	117-120	110–180
4	128-132	

Полученные значения твердости (см. табл. 3) соответствуют требованиям нормативного документа [1], предъявляемым к материалу труб змеевиков с существующими рабочими параметрами процесса.

Определение химического состава коррозионных отложений осуществлялось посредством микрорентгеноспектрального анализа, проведенного с помощью электронного микроскопа. Места проведения микрорентгеноспектрального анализа химического состава показаны на рис. 3 и 4, результаты анализа приведены в табл. 4.

Таблица 4

Maata unanananug ananuaa	Массовая доля элементов, %							
место проведения анализа	Fe	Р	S	Si	0	Al	Со	Cu
1	59,67	_	1,97	0,22	37,84	0,30	_	_
2	52,03	0,46	0,75	0,86	40,39	0,45	5,06	_
3	57,22	0,49	0,22	_	41,12	-	-	0,95

Химический состав коррозионных отложений

Анализ результатов исследования химического состава (см. табл. 4) выявил в коррозионных отложениях высокое содержание кислорода, что косвенно свидетельствует о наличии большого количества оксидов железа. Обнаруженная в верхнем (черном) слое отложений на наружной поверхности трубы достаточно высокая концентрация Со обусловлена тем, что основным топливом для котла является газ, поступающий с технологических установок, который содержит этот химический элемент в большом количестве.

Результаты исследования микроструктуры фрагментов труб. Для определения возможных изменений в микроструктуре металла труб змеевика экономайзера, связанных с нарушением технологического режима работы котла, были проведены металлографические исследования.

Микроструктура стали была исследована на травленых шлифах (4%-ный раствор азотной кислоты в этаноле). Каких-либо изменений в микроструктуре металла, связанных с нарушением температурного режима, не обнаружено. Металл труб в районе дефектов и в бездефектных зонах имеет мелкозернистую ферритоперлитную структуру, соответствующую горячекатаному состоянию (рис. 5). Величина феррита составляет 9–10 баллов по ГОСТ 5639–82, полосчатость структуры – 0 баллов по ГОСТ 5640–68. Степень сфероидизации перлита – 1 балл (СТО 70238424.27.100.005–2008). Загрязненность неметаллическими включениями металла труб составляет 1 балл по ГОСТ 1778–70. Вид неметаллических включений – точечные оксиды, расположенные равномерно по телу трубы [2].

При исследовании микроструктуры металла в месте точечной коррозии обезуглероживание вокруг полости дефекта практически отсутствует (рис. 6). Раковины заполнены отложениями в виде оксидов железа Fe₃O₄ (магнетит).

Для определения фазового состава коррозионных отложений на внутренней поверхности трубы был проведен рентгенофазовый анализ с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000. Результаты проведенного анализа показали, что отложения содержат оксиды железа различного состава: магнетит Fe₃O₄, содержащиеся на внутренней поверхности трубы и гематит Fe₂O₃, находящийся поверх слоя магнетита.



Рис. 5. Микроструктура металла трубы № 4, ×500



Рис. 6. Коррозионные повреждения на внутренней поверхности трубы № 4, ×100

Результаты анализа химического состава питательной воды, выполненного в соответствии с методикой [3], приведены в табл. 5.

Таблица 5

Наименование показателя	ГОСТ 20995-75	Максимальные значения		
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	15	22		
Содержание соединений Fe, мкг/дм ³	200	258		
Содержание растворенного кислорода, мкг/дм ³	50	171		
Значение рН	8,5–10,5	6,7		

Химический состав питательной воды

Из табл. 5 видно, что все представленные в ней показатели питательной воды не соответствуют нормативным требованиям. Наиболее опасным является превышение нормативного содержания кислорода. Предполагаемая причина высокого содержания кислорода – низкоэффективная деаэрация питательной воды [4], обусловленная неправильно выбранным местом врезки в деаэратор одного из штуцеров подачи конденсата.

Выводы. Обобщенный анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод, что причиной коррозионных повреждений труб экономайзера котла ДЕ 25-24-250ГМ-0 является кислородная коррозия, происходящая вследствие контакта металла труб с растворенным в воде кислородом. Механизм протекания коррозии следующий. На участках с поврежденным из-за механических или термических напряжений оксидным слоем магнетита образовались анодные участки. На анодных участках содержащийся в питательной воде избыточный кислород реагирует с незащищенным металлом, в результате чего образуются глубокие полусферические раковины, покрытые слоем отложений («бугорков») оксида железа – гематита характерного кирпично-красного цвета [5, 6]. Возникновению кислородной коррозии и образованию поверхностного слоя гематита благоприятствовали относительно низкие температуры и превышение норм содержания кислорода и железа в питательной воде.

Продолжение эксплуатации труб экономайзера в существующих условиях неизбежно приведет не только к образованию сквозных отверстий, но и к появлению коррозионно-усталостных трещин в местах локации кислородных раковин, выступающих в роли концентраторов напряжений.

С целью предотвращения в дальнейшем коррозионного износа труб экономайзера предприятию рекомендовано осуществлять предварительную химическую очистку всей питательной воды и изменить врезку штуцеров в деаэратор для обеспечения деаэрации всего подаваемого конденсата [7, 8].

Список литературы

1. СТО 70238424.27.100.005–2008. Основные элементы котлов, турбин и трубопроводов ТЭС. Контроль состояния металла. Нормы и требования: утв. приказом НП «ИНВЭЛ» от 01.07.2008 № 12/5. – М., 2008.

2. Гуляев А.П. Металловедение: учеб. для вузов. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

3. РД 24.032.01–91. Методические указания. Нормы качества питательной воды и пара, организация водно-химического режима: утв. приказом Минтяжмаш СССР от 01.07.1991. – М., 1992.

4. Оликер И.И., Пермяков В.А. Термическая деаэрация воды на тепловых электростанциях. – М.: Энергия, 1971. – 185 с.

5. Порт Р.Д., Херроу Х.М. Практическое руководство компании НАЛКО по анализу причин повреждения котлов. – McGraw-Hill Inc, 1991. – 293 с.

6. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1982. – 304 с.

7. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.

8. Климов Г.М. Коррозия в пароводяном тракте котельной установки и методы ее предотвращения. – Нижний Новгород, 2008. – 56 с.

9. Горицкий В.М. Диагностика металлов. – М.: Металлургиздат, 2004. – 408 с.

References

1. STO 70238424.27.100.005–2008. Osnovnye elementy kotlov, turbin i truboprovodov TES. Kontrol sostoyaniya metalla. Normy i trebovaniya [Main elements of boilers, turbines and pipelines of TPPs. The control state of the metal. Regulations and requirements]. Utverzhdeny prikazom NP «INVJeL» 01.07.2008 № 12/5. Moscow, 2008.

2. Gulyaev A.P. Metallovedenie [Metallography]. Moscow: Metallurgiya, 1986. 544 p.

3. RD 24.032.01–91. Metodicheskie ukazaniya. Normy kachestva pitatelnoj vody i para, organizatsiya vodno-khimicheskogo rezhima [Me-thodical instructions. Norms of quality of feed water and steam, the organization of water-chemical mode]. Utverzhdeny Mintyazhmash SSSR 01.07.1991. Moscow, 1992.

4. Oliker I.I., Permyakov V.A. Termicheskaya deaeratsiya vody na teplovykh elektrostantsiyakh [Thermal deaeration of water in thermal power plants]. Moscow: Energiya, 1971. 185 p.

5. Port R.D., Herrou H.M. Prakticheskoe rukovodstvo kompanii NALKO po analizu prichin povrezhdeniya kotlov [Practical management of NALCO on the analysis of the causes of damage to boilers]. McGraw-Hill Inc, 1991. 293 p.

6. Akolzin P.A. Korroziya i zashchita metalla teploenergeticheskogo oborudovaniya [Corrosion and protection of metal power equipment]. Moscow: Energoizdat, 1982. 304 p.

7. Semenova I.V., Florianovich G.M., Horoshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Moscow: Fizmatlit, 2002. 336 p.

8. Klimov G.M. Korroziya v parovodyanom trakte kotelnoj ustanovki i metody ee predotvrashcheniya [Corrosion in the steam and water tract of the boiler plant and the methods of its prevention]. Nizhnij Novgorod, 2008. 56 p.

9. Goritskij V.M. Diagnostika metallov [Diagnostics of metals]. Moscow: Metallurgizdat, 2004. 408 p.

Получено 14.10.2015

Об авторах

Рябчиков Николай Михайлович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры машин и аппаратов производственных процессов Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, д. 9, e-mail: expertiza@uralpb.ru).

Аликин Алексей Владимирович (Пермь, Россия) – инженерметалловед лаборатории неразрушающего контроля ООО «УралПромБезопасность» (614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 4; e-mail: alikin_av@mail.ru).

Кобелев Андрей Валерьевич (Пермь, Россия) – начальник лаборатории неразрушающего контроля ООО «УралПромБезопасность» (614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 4; e-mail: kav@uralpb.ru).

Трус Роман Олегович (Пермь, Россия) – инженер-дефектоскопист ООО «УралПром-Безопасность» (614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 4; e-mail: tro@uralpb.ru).

Беляев Владимир Михайлович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры машин и аппаратов производственных процессов Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, д. 9, е-mail: erm@pstu.ru).

About the authors

Nikolaj M. Ryabchikov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of machines and apparatus of manufacturing processes, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: expertiza@uralpb.ru).

Aleksej V. Alikin (Perm, Russian Federation) – Engineer-metallurgist, laboratory of non-destructive control, Ltd «UralPromBezopasnost» (Professor Pozdeeva str., 9, Perm, 614013, Russian Federation; e-mail: alikin_av@mail.ru).

Andrej V. Kobelev (Perm, Russian Federation) – Head of the laboratory of non-destructive control, Ltd «UralPromBezopasnost» (Professor Pozdeeva str., 9, Perm, 614013, Russian Federation; e-mail: kav@uralpb.ru).

Roman O. Trus (Perm, Russian Federation) – Engineer, NDT inspector, Ltd «UralPromBezopasnost» (Professor Pozdeeva str., 9, Perm, 614013, Russian Federation; e-mail: tro@uralpb.ru).

Vladimir M. Belyaev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of machines and apparatus of manufacturing processes, Perm National Research Polytechnic University (Professor Pozdeeva str., 9, Perm, 614013, Russian Federation; e-mail: erm@pstu.ru).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ