

# HYDROGEN ROLE ON THE ECOTECHNOLOGY OF AN ENERGETIC EQUIPMENT CLEANING

Starchak V.G. \*, Tcibula S.D., Buyalskaya N. P., Siza O.I.,  
Gumenuk O.L., Martinuk A.G., Kostenko I.A.  
Chernigov State University of Technology,  
st. Schevchenko 95, Chernigov, 14027 Ukraine

## Introduction

Statistics is showed that many of the accidents on the boiler units are connected with a corrosive injury of the economizer and superheater pipes of the boiler shells owing to lack of corrosion protection. The corrosive damages are acquired in particular the acute disposition on the block electric station with the straight-throat boilers. The appearance even of one a corrosive flaw on any their element is led to the stop of all block, to the considerable underproduction electric energy and to the sharp decreasing of the operating economy (the damage is put 150 thousands roubles in the price 1990y. for 1 day at capacity of the block 300MW). The corrosion fractures are increased by the hydrogenation, heat and mechanical loading, by scale- and scumformation. The corrosion cracking, hydrogen embrittlement and corrosion-hydrogen fatigue (including the low-cycle fatigue – LCF) are the basic corrosion-mechanical fractures [1-7].

The acid (mineral and organic acids) and alkali treatments use for the scale and scum cleaning with an addition of the corrosion inhibitors (In): hydrazine, morpholine, biperidine, hexamethylentetramine (HMTA), mercaptobenzthiazole, thiocarbamide (TCA), catapine, a.o.. However, HMTA, TCA – the hydrogenation, hydrogen embrittlement and hydrogen fatigue stimulants. It's introduced the great danger for energetic equipment with point of view of the possible technogenous accidents. The using In are investigated lackly on the low-cycle fatigue. All that is caused a necessary of the research realization on the ecotechnology development of the scale and scum cleaning of energetic equipment. All the more that many from working In do not correspond to the contemporary ecological demands.

This work is devoted to the development and investigation of the synergetic protection compositions (SPC) on secondary raw materials (regional waste ChPO “Chimvolokno” – K, RChP

“Azot” – KUB a.o.) for the chemical and electrochemical treatment of steel (St 20, St45, 16GNMA, 12Ch1MF, Ch18N10T a.o.) with the aim of the scale and scum cleaning and of corrosion losses minimization.

## Results and discussion

SPC on the base KUB, K with the optimum synergists additions - mercaptoderivatives of the imidazole, thiochinazoline – TCh (mono- and biheterocycles) were investigated. Preliminary on the base of the polarization measures (P5827M) have been determined kinetic and thermodynamic parameters of the partial corrosion steel processes in the corrosion (3% NaCl), corrosion-hydrogenating (0,1N HCl, 0,1N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 0,1...1N NaOH, 2N HCl + 0,5g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a.o.) and hydrogenating mediums (3%NaCl,  $i_k=0,05A/sm^2$ ), with In-addition and without them. The efficiency SPC-action is estimated on the complexic-system with a determination of the inhibition indexes on the chemical and electrochemical mechanism ( $\gamma_{ch}$ ,  $\gamma_c$ ) and partial coefficients of the corrosion braking -  $\gamma_i$ :  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  – activating,  $\gamma_3$  – blocking and  $\gamma_4$  – adsorbition (energetic) [6-10]. The optimum synergists in 0,1N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were In 1,2 (MBI):  $\gamma_c=4,0...7,2$ ,  $\gamma_{ch}= 215,5...284,3$ ,  $\gamma = 1137...1551$  (St20); 1326...1911 (St45) – fig.1. It was established, that these In are of blocing-activating and adsorbting- activating action ( $\gamma_1 > \gamma_3$  and  $\gamma_1 > \gamma_4$ ). SPC in a mixture of acid are acted as the activating-blocking In ( $\gamma_3 > \gamma_2 > \gamma_1 > \gamma_4$ ). TCh are acted effectively in alkali mediums. SPC are showed synergism action:  $\gamma_{syn}= 1,9...3,9$ (on  $\gamma$ ), 1,9...2,1(on  $\gamma_2$ ), 1,3(on  $\gamma_3$ ), 1,6...2,3 (on  $\beta$ ), and are decreased  $\beta$ -coefficients of the aggressive medium influence (fig.2) by a low-cycle fatigue steel tests (IP-2).

It is noted the considerable influence of the working medium – pickling solution (2N HCl + 0,5 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) for chemical and electrochemical energetic equipment cleaning to low-cycle durability – LCD of St 20 ( $\epsilon=0,4\%$ ) –  $\beta=8,22$ . LCD – one from basic exploitation criterions of the working capacity of metalconstructions. LCF-tests are

\* Fax (04622)34244 E-mail:mech@barby.stu.cn.ua

modelated the accident and the working overloadings, that very important for the appaures, the details of the machines, which are worked under a pressure.

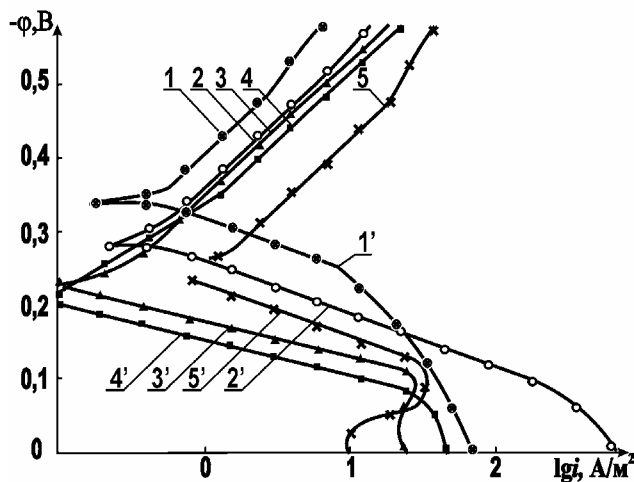


Fig.1. Polarization cathodic (1-5) and anodic (1'-5') curves on St 45 in 0,1 N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1, 1'-KUB, 2,2' - In3, 3,3' - In2, 4,4'-K, 5,5' - without In.

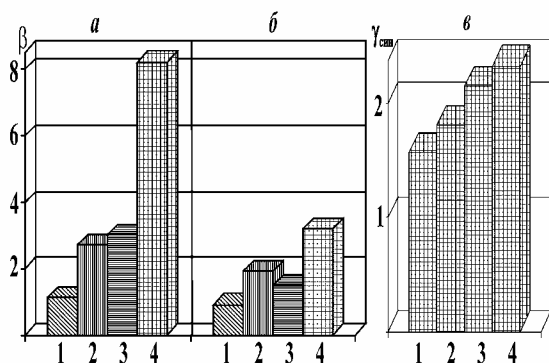


Fig.2. Medium influence coefficients and synergism action (St20,  $\epsilon=0,4\%$ );  
 а,б: 1 - 3% NaCl, 2-0,1N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3 - 0,1N HCl, 4 - acid mixture; а - without In, б - with In2,  
 в - with SPC in acid mixture: 1, 2 - KUB + In 1; 3, 4 - with K (3 - with In2; 4 - with In1).

K, KUB, In 1-3 are braked the cathodic liberation of the hydrogen (the decelerating discharge) to 3...9,6 times, the hydrogenation is decreased for 70...75%. The optimum SPC on the efficiency of low-cycle fatigue decreasing in acid mixture - K+In1, K+In2 (K, 10 g/dm<sup>3</sup>, In1,2 - 5 mM/dm<sup>3</sup>)

and KUB(15 g/dm<sup>3</sup>)+In1(5 mM/dm<sup>3</sup>):  $\beta=1,95$ ; 2,2 and 2,6;  $\gamma_{syn}=2,33, 2,14$  and 1,90.

## Conclusions

1.The developing optimum SPC are decreased on condition arising LCF, the danger corrosion-hydrogenation action of the working pickling solutions under the chemical and electrochemical treatment energetic equipment - to 3,2...4,2 times, degree of the protection corrosion  $Z=99,9\%$ , from hydrogenation  $\beta_n=75\%$ .

2. SPC are corresponded to the contemporary ecological demands on the prognosis estimation of sanhygiene indexes, social-ecological and technoeconomical efficiency.

## References

1. Акользин П.А. Предупреждение коррозии металла паровых котлов.-М.:Энергия,1975.-296с.
2. Годт Ф. Коррозия и защита от коррозии. - М.: Химия, 1977. - 709с.
3. Маргулова Т.Х. Химические очистки ТЭО.- М.:Энергия,1978.-175с.
4. Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. Водные режимы ТЭС, АЭС. - М.:Выш.шк.,1987.-319с.
5. Гончарук В.В., Страхов Е.Б., Волошинова А.М. Водно-хімічна технологія ядерних енергетичних установок та екологія. - К.: Наук. думка, 1993. - 447с.
6. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей.-К.:Наук.думка,1977.-264с.
7. Бабей Ю.И., Сопрунок Н.Г. Защита стали от коррозионно-механического разрушения.- К.:Техника, 1981. - 126 с.
8. Малоцикловая усталость стали в рабочих средах /Г.В. Карпенко, К.Б. Кацов, И.В. Кокотайло и др. - К.: Наук. думка, 1977. - 109с.
9. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. -Чернигов: ВСНТО, 1983. - 69с.
10. Старчак В.Г., Кузіна Н.О., Багін В.К. Про ефективність утилізації відходів для протикорозійного захисту//Фіз.-хім.механіка матеріалів - 1997.-Т.33, №2.-С.112-114.

# РОЛЬ ВОДОРОДА В ЭКОТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Старчак В.Г.\* , Цыбуля С.Д., Буяльская Н.П., Сизая О.И.,  
Гуменюк О.Л., Мартынюк А.Г., Костенко И.А.

Черниговский государственный технологический университет,  
ул. Шевченка 95, Чернигов, 14027 Украина

## Введение

Статистика показывает, что из большого числа аварийных остановок котельных агрегатов значительная доля приходится на сквозные коррозионные поражения экранных экономайзерных и пароперегревательных труб барабанов котлов, вызванные ненадежной противокоррозионной защитой. Особо острый характер коррозионные повреждения приобрели на блочных электростанциях с прямоточными котлами. Появление даже одного коррозионного свища в любом их элементе приводит к остановке всего блока, к значительной недовыработке электроэнергии, резкому снижению экономичности (за 1 сутки при мощности блока 300 МВт, убыток составляет 150 тыс. руб. в ценах 90г.). Коррозионные разрушения усиливаются наводороживанием, тепловыми и механическими нагрузками, окалино- и накипеобразованием. Основными коррозионно-механическими разрушениями энергетического оборудования (ЭО) являются коррозионное растрескивание, водородная хрупкость и коррозионно-водородная усталость, в том числе малоцикловая усталость – МЦУ [1-7].

Для очистки от накипи и окалины применяют кислотные (минеральные, органические кислоты) и щелочные обработки с добавлением ингибиторов (Ин) коррозии: гидразина, морфолина, пиперидина, уротропина, каптакса, тиомочевина, катапина и др.. Однако, уротропин, тиомочевина – стимуляторы наводороживания, а значит и водородной хрупкости и усталости, что представляет большую опасность для энергетического оборудования с точки зрения возможных техногенных аварий. Применяющиеся Ин недостаточно исследованы

при малоцикловых нагрузках. Все это обуславливает необходимость проведения исследований по разработке экотехнологии очистки энергетического оборудования от окалины, накипи, солейотложений. Тем более, что некоторые из промышленных Ин не отвечают современным экологическим требованиям.

Настоящая работа посвящена разработке и исследованию синергичных защитных композиций (СЗК) на вторичном сырье (региональные отходы ЧПО «Химволокно» - К, РХП «Азот» - КУБ и др.) для химической и электрохимической обработки стали (Ст20, Ст45, 16ГНМА, 12Х1МФ, Х18Н10Т и др.) с целью удаления накипи, окалины и минимизации коррозионных потерь.

## Результаты и их обсуждение

Исследовали СЗК на основе КУБ и К с оптимальными добавками синергистов – меркаптопроизводных имидазола, тиохиназолина (моно- и бигетероциклы). Предварительно на основе поляризационных измерений (П5827М) определены кинетические и термодинамические параметры парциальных процессов коррозии стали в коррозионных (3 % NaCl), коррозионно-наводороживающих (0,1N HCl, 0,1N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 0,1...1N NaOH, 2N HCl + 0,5г/л H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и др.) и наводороживающих средах (3 % NaCl, с  $i_k=0,05A/cm^2$ ) с добавкой Ин и без них. Эффективность действия СЗК оценивали по комплексной системе с определением показателей ингибирования по химическому и электрохимическому механизмам: ( $\gamma_x, \gamma_c$ ) и парциальных коэффициентов торможения коррозии -  $\gamma_i$  ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – активационных,  $\gamma_3$  – блокировочного и адсорбционного (двойнослойного) -  $\gamma_4$ )[6-10]. В 0,1N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> оптимальными синергистами были (рис.1) Ин 1,2 (МБИ):  $\gamma_c=4,0...7,2$ ,  $\gamma_x=215,5...284,3$ ,  $\gamma=1137...1551$  (Ст20) и 1326...1911 (Ст45). Установлено, что это Ин блокировочно-активационного и адсорбционно-активационного типа ( $\gamma_1 > \gamma_3$  и  $\gamma_1 > \gamma_4$ ). В смеси кислот СЗК проявили себя как активационно-блокировочные Ин ( $\gamma_3 > \gamma_2 > \gamma_1 >$

\* Факс: (04622) 34244 E-mail: mech@barby.stu.cn.ua

$\gamma_4$ ). Тиохиназолины эффективно действуют в щелочных средах. По ряду показателей СЗК проявляют синергизм действия:  $\gamma_{\text{син}} = 1,9 \dots 3,9$  (по  $\gamma$ ),  $1,9 \dots 2,1$  (по  $\gamma_2$ ),  $1,3$  (по  $\gamma_3$ ),  $1,60 \dots 2,33$  (по  $\beta$ ), заметно снижая  $\beta$  – коэффициенты влияния агрессивной среды (рис.2), по испытаниям стали 20 на малоцикловую усталость(ИП-2).

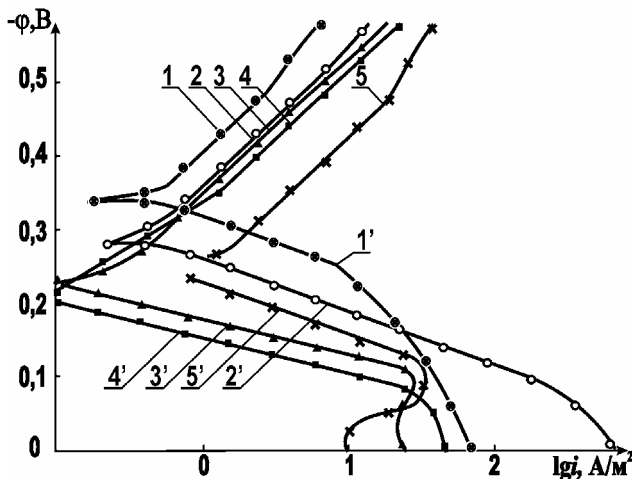


Рис.1. Поляризационные катодные (1-5) и анодные (1'-5') кривые на стали 45 в 0,1N  $H_2C_2O_4$ : 1, 1'-КУБ, 2, 2' – Ин3, 3, 3' – Ин2, 4, 4' – К, 5, 5' – без Ин.

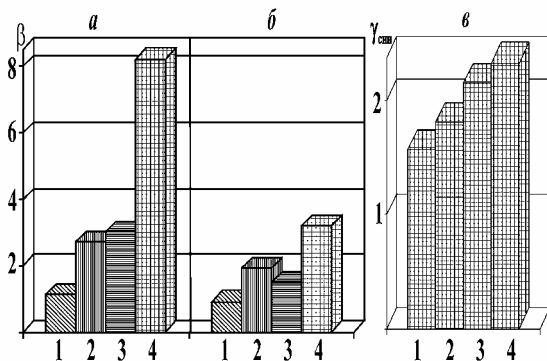


Рис.2. Коэффициенты влияния среды и синергизма действия (Ст20,  $\epsilon=0,4\%$ ); а,б: 1–3% NaCl, 2–0,1N  $H_2C_2O_4$ , 3 –0,1N HCl, 4 – смесь кислот; а – без Ин; б – с Ин2; в – с СЗК в смеси кислот: 1 и 2 – КУБ + Ин1, 3 и 4 – с К (3 – с Ин2; 4 – с Ин1).

Обращает на себя внимание значительное влияние рабочей среды травильного раствора (2N HCl + 0,5г/л  $H_2C_2O_4$ ) для химической и электрохимической очистки ЭО на малоцикловую выносливость (МЦВ) стали 20 ( $\epsilon=0,4\%$ ) –  $\beta=8,22$ . МЦВ – это один из основных эксплуатационных критериев работоспособности металлоконструкций. Испытания на МЦУ моделируют аварийные и

рабочие перегрузки, что особенно важно для аппаратов, деталей машин, работающих под давлением.

К, КУБ, Ин 1-3 подавляют катодное выделение водорода (замедленный разряд) в 3...9,6 раз, уменьшая наводороживание на 70...75%. Оптимальные СЗК по эффективности снижения малоцикловой усталости в смеси кислот: К+Ин1, К+Ин2 (К, 10 г/л, Ин1, 2 – по 5 ммоль/л) и КУБ(15г/л)+Ин1(5ммоль/л):  $\beta=1,95$ ; 2,2 и 2,6;  $\gamma_{\text{син}} = 2,33, 2,14$  и 1,90.

## Выводы

1. Разработанные оптимальные СЗК понижают в условиях возникновения МЦУ опасное коррозионно-наводороживающее действие рабочих травильных растворов при химической и электрохимической обработке ЭО в 3,2...4,2 раза, обеспечивая степень защиты от коррозии  $Z=99,9\%$ , а от наводороживания  $\beta_n=75\%$ .

2. По прогнозной оценке санитарно-гигиенических показателей, социально-экологической и техникоэкономической эффективности СЗК отвечают современным экологическим требованиям.

## Литература

1. Акользин П.А. Предупреждение коррозии металла паровых котлов.-М.:Энергия,1975.-296с.
2. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. –М.: Химия, 1977. – 709с.
3. Маргулова Т.Х. Химические очистки ТЭО.- М.:Энергия,1978.-175с.
4. Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. Водные режимы ТЭС, АЭС. - М.:Выш.шк.,1987.-319с.
5. Гончарук В.В., Страхов Е.Б., Волошинова А.М. Водно-хімічна технологія ядерних енергетичних установок та екологія. – К.: Наук. думка, 1993. – 447с.
6. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей.-К.:Наук.думка,1977.-264с.
7. Бабей Ю.И., Сопрунюк Н.Г. Защита стали от коррозионно-механического разрушения.- К.:Техника, 1981. – 126 с.
8. Малоцикловая усталость стали в рабочих средах /Г.В. Карпенко, К.Б. Кацов, И.В. Кокотайло и др. – К.: Наук. думка, 1977. – 109с.
9. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. –Чернигов: ВСНТО, 1983. – 69с.
10. Старчак В.Г., Кузіна Н.О., Багін В.К. Про ефективність утилізації відходів для протикорозійного захисту//Фіз.-хім.механіка матеріалів – 1997.-Т.33, №2.-С.112-114