

Повышение надежности абсорбционных бромисто-литиевых преобразователей теплоты путем применения ингибиторов коррозии

Канд. техн. наук
О.В. ВОЛКОВА
СПбГУНиПТ

Отечественные абсорбционные бромисто-литиевые преобразователи теплоты (АБПТ) первого поколения, разработанные ВНИИхолодмашем в 60-х годах, изготавливались из углеродистой стали [13]. Высокая коррозионная активность рабочего раствора, недостаточная эффективность ингибиторов коррозии определили значительную металлоемкость агрегатов, усложнили эксплуатацию и сократили срок службы до 7 лет.

Основные зарубежные производители АБПТ — фирмы США, Японии, Китая — изготавливают теплообменные поверхности аппаратов из медных и медно-никелевых сплавов. Такие аппараты имеют значительно меньшие массу и габаритные размеры. При использовании ингибиторов коррозии срок их службы составляет 20–25 лет.

В 90-х годах в Институте теплофизики СО РАН при участии СПб ГУНиПТ созданы АБПТ нового поколения, соответствующие мировым образцам. Этому способствовали новые конструкторские и технологические решения, а также применение коррозионно-устойчивых конструкционных материалов, эффективных ингибиторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 2, 5]

Один из основных факторов, определяющих технико-экономическую и эксплуатационную надежность АБПТ, — величина коррозионной активности рабочего раствора.

В абсорбере, генераторе и теплообменнике АБПТ циркулирует водный раствор бромида лития, а в испарителе и конденсаторе — вода. Температура раствора в генераторе составляет 90...160 °С, в абсорбере — 35...50 °С.

В водном растворе бромида лития происходит электрохимическая коррозия металлов. Скорость любого электрохимического коррозионного процесса зависит от скорости двух сопряженных реакций, идущих на поверхности металла: анодной — перехода ион-атомов металла из кристаллической решетки в раствор, и катодной — ассимиляции освобождающихся при анодной реакции электронов каким-нибудь деполаризатором [10].

Based on literature data analysis with the consideration of the requirements to the inhibitors under operational conditions of absorption lithium bromide heat transformers (ABPT) the corrosion inhibitors are determined which have good prospects for use in ABPT. According to experimental investigations carried out at SPbUNT and PT the effective inhibitory compositions for protection of ABPT manufactured both from carbon steels and using copper-nickel alloys are proposed.

Ингибиторы изменяют кинетику электрохимических реакций. По механизму действия все ингибиторы делятся на два класса: пассиваторы и адсорбирующиеся ингибиторы [9]. К пассиваторам относятся, как правило, неорганические вещества, образующие с ионами металлов нерастворимые продукты и формирующие пленку. Адсорбирующиеся ингибиторы — это органические соединения, действие которых заключается в образовании адсорбционной пленки на поверхности металла (физической или химической). Пассиваторы влияют на анодный процесс, адсорбирующиеся ингибиторы — на кинетику катодной реакции.

Для защиты АБПТ от коррозии у нас в стране и за рубежом в основном используют ингибиторную композицию, состоящую из хромата лития и гидроксида лития, в связи с высокой эффективностью хроматов и широким кругом защищаемых ими металлов и сплавов. Являясь ингибиторами смешанного типа, хроматы тормозят анодную реакцию окисления металла и катодную реакцию восстановления кислорода. Гидроксид лития добавляют для создания щелочной среды, поскольку максимальный защитный эффект хроматов в растворе бромида лития достигается при pH 11...13.

Наряду с хроматом лития многие зарубежные фирмы используют менее токсичные нитрат и молибдат лития, являющиеся ингибиторами анодного типа. Их защитные свойства проявляются в области значений pH 12,5...13,5.

Из других неорганических ингибиторов для применения в АБПТ предлагаются фосфаты, соединения свинца, мышьяковистый ангидрид, трехокись сурьмы, соли бора и кремния [15, 16, 17, 19, 20]. Однако по разным причинам эти ингибиторы не используются.

К основным недостаткам неоргани-

ческих ингибиторов следует отнести: снижение защитного действия при повышении температуры, возможность защиты металлов только в жидкой фазе рабочего раствора, стимулирование коррозии при недостаточной концентрации, необходимость поддержания постоянного уровня pH.

Для защиты конструкционных материалов на границе раздела фаз и в паровой фазе рабочего раствора в АБПТ используют органические ингибиторы. Из них предпочтительно применять адсорбирующие ингибиторы, формирующие на поверхности металла устойчивые химические соединения, поскольку образующаяся при физической адсорбции защитная пленка менее устойчива и будет смываться движущимся раствором.

К адсорбирующимся ингибиторам относятся и летучие ингибиторы, что особенно важно для защиты металла в паровой фазе АБПТ. В этом случае пары ингибитора растворяются в тонком слое воды, образующемся на поверхности металла с появлением на ней защитной пленки.

Механизм возникновения защитной пленки подчиняется законам адсорбции. Пленка образуется как на анодных, так и на катодных участках при условии, что скорость адсорбции на анодной поверхности периодически становится более высокой, чем на катодной [9].

На ингибирующие свойства органических соединений особое влияние оказывает их молекулярная структура. Основные положения адсорбционной теории органических ингибиторов сформулированы в [14]. Согласно этой теории ингибирующие свойства многих соединений определяются электронной плотностью на атоме, являющемся основным реакционным центром. С увеличением электронной плотности у реакционного центра хе-

мосорбционные связи между ингибитором и металлом усиливаются. Мерой электронной плотности может служить ионизационный потенциал. Чем меньше ионизационный потенциал, тем лучше должно адсорбироваться вещество и, следовательно, тем сильнее проявляются его защитные свойства.

Исследования адсорбционной способности органических веществ показывают, что в пределах одного гомологического ряда при условии одинаковой концентрации органических веществ в растворе адсорбция возрастает по мере увеличения длины цепи соединения. Ингибирующее действие органических веществ имеет ярко выраженный максимум у соединений с углеродистой цепью, состоящей из 9–10 атомов углерода. Циклические соединения при этом обладают большей активностью, чем алифатические [7].

Как показано в [11], на адсорбцию органических молекул или ионов значительное влияние оказывают функциональные группы.

Установлено, что бензоат-ион и его сочетание с нитрогруппой, а также ароматические соединения, содержащие окси- и нитрогруппу, замедляют коррозию стали в нейтральных средах [12]. Расположение активных функциональных групп в молекуле ингибитора должно быть таким, чтобы его соединение с металлом было устойчивым.

В работе [8] показано, что эффективность органических ингибиторов с одинаковым радикалом увеличивается в ряду: спирты–кислоты–амины–амиды. Азотсодержащие ингибиторы типа аминов применяются в нейтральных растворах для защиты в основном черных металлов. Высшие амины и их производные эффективны в самых жестких коррозионных условиях. К органическим ингибиторам относятся и комплексообразователи, образующие с ионами защищаемого металла комплексные соединения, чаще всего нерастворимые в коррозионной среде.

Для предотвращения коррозии в контуре циркуляции абсорбирующего раствора и в контуре циркуляции хладагента АБПТ предложено [18] использовать ингибиторную композицию, состоящую из ингибитора, температура кипения которого превышает температуру раствора в генераторе, и ингибитора, температура кипения которого ниже, чем температура в генераторе. Поскольку температура раствора в генераторе зависит от количества ступеней в машине, предлагается высококи-

пящий ингибитор выбирать с учетом схемы АБПТ. В качестве низко- и высококипящих ингибиторов рекомендуются использовать известные ранее неорганические и органические ингибиторы, такие как хроматы, молибдаты, нитраты, нитриты, бораты, силикаты, фосфаты, бензотриазол и его производные, морфолин, органические кислоты и т.д. Однако не представлены данные, позволяющие оценить эффективность действия перечисленных ингибиторов.

В качестве ингибитора коррозии водного раствора бромида лития предлага-

ется использовать смесь хромата лития, гидроксида лития и ПАВ[6]. Результаты промышленных испытаний показали, что в этом случае скорость коррозии углеродистой стали в присутствии ПАВ снижается в 4–10 раз. Поверхность стали покрывается сплошной защитной пленкой. Однако состав и концентрация ПАВ не указаны.

В целях определения наиболее эффективных ингибиторов для АБПТ в СПбГУНиПТ были исследованы защитные свойства порядка 30 ингибиторов и их композиций, относящихся

Таблица 1
Контактная и щелевая коррозия конструкционных материалов в 64%-ном водном растворе бромида лития при 160 °С за 1000 ч

Материал образца	Скорость коррозии K , г/(м ² ·ч)		
	Жидкая фаза	Граница раздела фаз	Паровая фаза
В Ст.3 Сп	1,71 _п	1,28 _п	0,16 _п
МНЖ 5-1	0,058	0,073 _т	0,076 _п
МНЖ Мц30-1-1	0,028	0,027	0,004 _т
Контакт В Ст.3 Сп МНЖ 5-1	1,92 0,022	1,68 0,023	1,06 0,029
Контакт В Ст.3 Сп МНЖ Мц30-1-1	0,89 0,002	1,98 0,001	2,16 0,006
Щелевая коррозия В Ст.3 Сп МНЖ 5-1	2,67 0,18	2,54 0,67	2,47 0,15
В Ст.3 Сп МНЖ Мц30-1-1	2,30 0,013	2,81 0,013	3,19 0,015

Примечание. Индексы: п – питтинговая коррозия; я – язвенная коррозия; т – точечная коррозия.

Таблица 2
Коррозионная стойкость конструкционных материалов в 64%-ном водном растворе бромида лития с различными ингибиторами при 160 °С за 1000 ч

Материал образца	Состав ингибирующей добавки	Жидкая фаза		Граница раздела фаз		Паровая фаза	
		K , г/(м ² ·ч)	Z , %	K , г/(м ² ·ч)	Z , %	K , г/(м ² ·ч)	Z , %
МНЖ 5-1	Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%)	0,004	93,1	0,179 _п	–	0,075	–
	Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор	0,0015	97,4	0,0018	97,5	0,0025	96,7
	Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор – ПАВ	–	100	0,0004	99,5	0,0028	6,3
МНЖ Мц30-1-1	Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%)	0,001	96,4	0,006	–	0,0007 _т	–
	Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор	–	100	0,0004	98,5	0,0003	92,5
	Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор – ПАВ	–	100	–	100	–	100
В Ст.3 Сп	Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор – ПАВ	–	100	–	100	–	100

Примечание. Z – степень защиты.

Таблица 3
Влияние ингибиторов коррозии на контактную и щелевую коррозию конструкционных материалов в 64%-ном водном растворе бромида лития при 160 °С за 1000 ч

Материал образца	Состав раствора	Жидкая фаза		Граница раздела фаз		Паровая фаза	
		K , г/(м ² ·ч)	Z , %	K , г/(м ² ·ч)	Z , %	K , г/(м ² ·ч)	Z , %
Контакт В Ст.3 Сп МНЖ 5-1	LiBr – H ₂ O – Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор – ПАВ	–	100	–	100	–	100
		0,003	94,8	0,002	97,3	0,001	98,7
Контакт В Ст.3 Сп МНЖ Мц30-1-1	LiBr – H ₂ O – Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор – ПАВ	–	100	–	100	–	100
		–	100	–	100	–	100
Щелевая коррозия В Ст.3 Сп МНЖ 5-1	LiBr – H ₂ O – Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор – ПАВ	–	100	–	100	–	100
		–	100	0,0006	99,9	–	100
Щелевая коррозия В Ст.3 Сп МНЖ Мц30-1-1	LiBr – H ₂ O – Li ₂ CrO ₄ (0,18%) – LiOH(0,1%) – К-ингибитор – ПАВ	0,15	93,5	–	100	–	100
		–	100	–	100	–	100

к группам комплексообразователей, и азотосодержащих ингибиторов типа аминов. Исследования проводили в условиях испарения раствора — конденсации пара.

В качестве ингибитора коррозии углеродистых сталей в водном растворе бромида лития был выбран А-ингибитор, относящийся к группе комплексообразователей [4]. Он малорастворим в воде, но легколетуч с парами воды, что позволяет защищать металлы в паровой фазе. При взаимодействии с металлами А-ингибитор образует устойчивые пятичленные хелатные циклы, которые формируют на поверхности металлов защитные пленки, препятствующие коррозионным процессам.

Хелат железа образуется в довольно широком интервале значений рН (2,0...10,0). Он практически нерастворим в воде и не разлагается на воздухе.

При введении А-ингибитора в водный раствор бромида лития формируются комплексы типа $LiOX$ и галогенозамещенные соединения. Состав и свойства раствора в этом случае меняются. Поэтому было признано целесообразным предварительно обрабатывать поверхность металла в водном растворе А-ингибитора без последующего его введения в рабочий раствор.

Установлено, что наиболее эффективна 0,5%-ная концентрация А-ингибитора при времени образования пленки 100 ч. В этом случае достигается максимальная защита углеродистой стали во всех фазах раствора. Степень защиты составляет примерно 95 % и выше, а абсолютная величина скорости коррозии не превышает $0,13 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При этом характер коррозии равномерный.

Состав и природа пленок, сформированных на стали Ст.3, изучены в ГИПХе методами фотоэлектрической поляризации, спектроскопии, рентгеноструктурным и элементным анализом. Проведенные исследования подтвердили, что защитный эффект связан с образованием внутрикомплексного практически нерастворимого в водосолевых растворах соединения, ведущего к появлению «хелатной» пассивности, и показали отсутствие оксидов железа в составе защитной пленки.

Для эффективной защиты углеродистых сталей во всех фазах раствора бромида лития и интенсификации процессов тепломассопереноса в абсорбере и конденсаторе АБПТ предложена ингибиторная композиция, состоящая из 0,18 % хромата лития, 0,1 % гидроксида лития, 0,5 % амина и 0,03 % ПАВ [3].

Хроматы в сочетании с амином обеспечивают 90%-ную защиту углеродистой стали. Добавка ПАВ синергетически усиливает защитное действие ингибиторов до 100%.

В АБПТ нового поколения для изготовления обечаек и трубных решеток применяют углеродистую сталь марки В Ст.3 Сп, а теплообменных труб — медные сплавы марок МНЖ 5-1 и МНЖ Мц30-1-1.

Результаты испытаний на контактную и щелевую коррозию конструкционных материалов, а также их комбинаций в 64%-ном водном растворе бромида лития при температуре 160°C за 1000 ч представлены в табл. 1.

Наибольшей коррозионной устойчивостью из исследованных материалов обладает сплав марки МНЖ Мц30-1-1.

Коррозионная стойкость сплава МНЖ 5-1 невысока, в паровой фазе и на границе раздела фаз встречаются язвенные и точечные разрушения.

При контакте углеродистой стали марки В Ст. 3 Сп с медными сплавами МНЖ 5-1 и МНЖМц 30-1-1 скорость коррозии последних уменьшается в несколько раз во всех фазах рабочего раствора. Коррозия углеродистой стали в паровой фазе и на границе раздела фаз увеличивается в несколько раз при равномерном характере коррозионных разрушений.

Наиболее опасным видом для данных пар конструкционных материалов является щелевая коррозия, при которой значительно увеличивается скорость коррозии углеродистой стали и медного сплава МНЖ 5-1.

В СПбГУНиПТ был определен ингибитор-комплексообразователь, обеспечивающий высокую степень защиты как медных сплавов, так и углеродистых сталей в паровой фазе и на границе раздела фаз (К-ингибитор). Хромат лития (0,18 %) в сочетании с гидроксидом лития (0,1 %) обеспечивает 93–96%-ную защиту медных сплавов в жидкой фазе раствора бромида лития (табл. 2).

Совместное использование К-ингибитора с хроматом и гидроксидом лития позволяет обеспечить 97%-ную защиту сплава МНЖ 5-1 во всех фазах рабочего раствора. Степень защиты сплава МНЖМц 30-1-1 в жидкой фазе и на границе раздела фаз составляет 98–100 % при 92,5%-ной защите сплава в паровой фазе.

Добавка ПАВ усиливает действие указанных ингибиторов, обеспечивая 100%-ную защиту сплава МНЖМц

30-1-1 и углеродистой стали В Ст.3Сп во всех фазах рабочего раствора, а также сплава МНЖ 5-1 в жидкой фазе и на границе раздела фаз, не изменяя степени защиты МНЖ 5-1 в паровой фазе.

Кроме того, проведенные исследования (табл. 3) показали, что ингибиторная композиция, состоящая из хромата лития, гидроксида лития, К-ингибитора и ПАВ, обеспечивает эффективную защиту медных сплавов и углеродистой стали от контактной и щелевой коррозии во всех фазах 64%-ного раствора бромида лития при температуре 160°C .

Промышленные испытания подтвердили высокую эффективность ингибиторов, предложенных в СПбГУНиПТ для защиты АБПТ, выполненных как из углеродистых сталей, так и с использованием медно-никелевых сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 663990 СССР.
2. А. с. 826163 СССР.
3. А. с. 1685970 СССР.
4. Волкова О.В., Бараненко А.В., Орехов И.И., Будневич А.П. Ингибиторы для защиты от коррозии сталей в водо-солевых растворах // Холодильная техника. 1988. № 8.
5. Волкова О.В., Бараненко А.В., Тимофеевский Л.С. Повышение эксплуатационной надежности абсорбционных бромистолитиевых холодильных машин и термотрансформаторов // Холодильная техника. 2000. № 11.
6. Дудкина О.М., Ковган Л.Н., Федорчук Т.Я., Гончарова Т.П. Промышленные испытания ингибиторов коррозии в системе абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины АБХМД-2500 // Холодильная техника. 1986. № 11.
7. Исследование соединений нафталинового ряда в качестве ингибиторов коррозии стали, цинка и меди в нейтральной среде / И. Л. Розенфельд и др. // Ингибиторы коррозии. 1970.
8. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии металлов в нейтральных водных растворах // Коррозия и защита от коррозии. 1978. № 7.
9. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. — М.: Мир, 1982.
10. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. — М.: Химия, 1977.
11. Розенфельд И.Л., Перманцева В.П., Труфанова Л.И. Ингибирующие свойства оксинитросоединений ароматического ряда // Ингибиторы коррозии. 1970.
12. Шехтман Р. И., Труфанова Л.И. Соли ароматических аминокислот — ингибиторы коррозии стали в нейтральных средах // Ингибиторы коррозии. 1970.
13. Шмуилов Н.Г. Разработка и внедрение абсорбционных бромистолитиевых холодильных машин и тепловых насосов // Холодильная техника. 2000. № 9.
14. Annand R.R., Hurd R.M., Hakerman N.I. / Electrochem. Soc. 1965, vol.112., № 2.
15. Пат. 3200604 США, МКИ F 25 C 09
16. Пат. 3535841 США, МКИ F 25 C 09
17. Пат. 3968045 США, МКИ F 25 C 09
18. Пат. 4470272 США, МКИ F 25 C 09
19. Пат. 5547600 США, МКИ F 25 C 09
20. Пат. 45-1771 Япония, МКИ F 25 C 09