

Высоцкий С.П., д.т.н.¹, Бут Д.Н.²

1 – АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка;

2 – Технохимреагент, г. Днепропетровск

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ УСТАНОВОК НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ ЗА СЧЕТ СНИЖЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Выполнена количественная оценка факторов, влияющих на развитие коррозионных процессов в установках непрерывного литья стали. Снижение интенсивности коррозии может быть достигнуто за счет удаления кислорода из энергоносителя, установки защитных экранов в баках, удаления из воды соединений железа, а также применения антикоррозионных и антинакипных присадок.

Введение

В течение многих десятилетий в металлургии применяли способ разлива стали в изложницы. Начиная с середины 50-х годов прошлого века во многих странах начали широко внедрять непрерывную разливку стали с использованием машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). При использовании МНЛЗ расход энергии сокращается на 75-80 % по сравнению с обычной технологией, а число человеко-часов на получение единицы товарной продукции сокращается на 20 % [1].

В Украине современные МНЛЗ сооружены на Днепродзержинском металлургическом комбинате, Енакиевском (ЕМЗ) и Донецком (ДМЗ) металлургических заводах. Установки подобного типа сооружаются на предприятиях Кривого Рога, Мариуполя и Алчевска. Предполагается увеличение доли непрерывной разливки стали до 85–90 %, что положительно скажется на эффективности сталеплавильного производства. Учитывая то, что металлургическая отрасль промышленности обеспечивает одну из основных долей валютных поступлений в экономику страны, дальнейшее расширение использования МНЛЗ положительно скажется на общем уровне экономики.

В МНЛЗ формирование слитка заданного сечения и первичное охлаждение заготовки происходит в кристаллизаторах. Кристаллизатор является по существу теплообменником, обеспечивающим интенсивный отвод тепла от жидкого металла. В кристаллизаторе происходит непрерывное формирование внешней оболочки – корочки будущего слитка. Он представляет собой водоохлаждаемую изложницу с медными полыми стенками. Изложница размещена в стальном литом или сварном корпусе.

Учитывая необходимость интенсивного отвода тепла, между корпусом кристаллизатора и медной гильзой выполнен зазор 4–7 мм, по которому движется вода со скоростью не менее 12 м/с. Рабочая поверхность гильз защищена слоем хромированного покрытия толщиной приблизительно 0,1 мм.

Высокие тепловые напряжения вызывают необходимость использования для охлаждения воды с низким карбонатным индексом (произведение концентраций ионов кальция на щелочность воды) во избежание перегрева стенок гильзы [2]. Например, отложения карбоната кальция толщиной всего 0,1 мм увеличивают температуру стенок гильзы почти на 100 °С [3]. Кроме карбоната кальция существенный вклад в образование отложений вносят также железоокисные отложения. Увеличение температуры стенок выше температуры рекристаллизации меди приводит к деформации стенок гильзы и выходу гильзы из строя.

Целью работы является определение факторов, влияющих на интенсивность коррозионных процессов в установках непрерывной разливки стали и путей повышения надежности их эксплуатации с точки зрения водно-химических режимов.

Основная часть

Защита водоохлаждающих систем от коррозии, накипеобразования и биологических обрастаний является комплексной проблемой, которая требует как использования антинакипинов, биоцидов и диспергантов, так и внедрения некоторых конструктивных решений.

Ингибирование охлаждающих систем осуществляется обычно с использованием трех категорий ингибиторов: полифосфатов или фосфонатов, хроматов и цинковых солей. Полифосфаты имеют ряд недостатков: гидролиз при повышении температуры и переход в ортофосфаты, фосфаты, интенсифицирующие биообрастания, создающие самое высокое термическое сопротивление на поверхностях нагрева. Использование хроматов ограничено санитарными нормами. Фосфонаты (ОЭДФК, НТФ и их соли) эффективно ингибируют накипеобразование и коррозионные процессы, однако они токсичны при повышенных концентрациях и имеют достаточно большую стоимость.

В контуре охлаждения кристаллизаторов имеет место контакт нержавеющей стали с медью. В условиях слабоагрессивной среды (мягкая маломинерализованная вода, отсутствие в воде углекислого газа) этот контакт не приводит к коррозии нержавеющей стали.

В том случае, когда в контуре имеет место повышенное содержание хлор-ионов (более 100...150 мг/л) медь может интенсифицировать коррозию сплавов железа. При этом медь является катодом, на котором восстанавливаются ионы Mn^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и кислород. Повреждения вследствие непосредственного контакта, как правило, ограничиваются зонами мест соединения.

Коррозия стали с кислородной деполяризацией контролируется диффузией кислорода к катодным участкам коррозионных пор. При этом коррозионный ток, обусловленный полной ионизацией кислорода (предельный диффузионный ток) может быть определен по формуле [4]:

$$i_{\text{кд}} = \frac{D_k \cdot n \cdot F \cdot [O_2] \cdot S_k}{\delta},$$

где $i_{\text{кд}}$ – сила коррозионного тока, обусловленная диффузией и ионизацией кислорода на поверхности катода;

D_k – коэффициент диффузии (по Томашову при 18°C для водных растворов $D_k \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$;

n – число электронов, ассимилирующихся молекулой кислорода (4);

F – Число Фарадея, равное 96500 Кл;

$[O_2]$ – концентрация кислорода в растворе, г·моль/дм³;

S_k – площадь катодных участков, дм²;

δ – толщина диффузионного слоя жидкости, дм.

Согласно В.Г. Левичу [5]

$$\delta = \frac{1}{V^k},$$

где V – скорость движения жидкости; k – изменяется в пределах от 0,5 до 1 в зависимости от характера движения жидкости. При развитом турбулентном движении $k > 1$.

Коррозионный ток электрохимической пары, образованной контактом меди и железа, а также нержавеющей стали и железа, будет пропорционален площади катодов (поверхности меди и ее сплавов и нержавеющей стали) и содержанию кислорода. Для 1 дм² поверхности катодов при содержании кислорода в воде 1 мг/кг или $[O_2] \approx 1/32 \cdot 10^3 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ г·моль/дм}^3$ и при $\delta \approx 0,1 \text{ мм}$ (для скорости потока 1 м/с) и соответственно $7 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$ (для скорости 14 м/с) сила коррозионного тока составляет:

$$i_{\text{кд}} = \frac{96500 \cdot 3,1 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \cdot 4}{7 \cdot 10^{-7}} \approx 3,42 \text{ А.}$$

Соответственно 1 дм^2 поверхности контура охлаждения, изготовленной из нержавеющей стали или меди, за сутки работы при ионизации кислорода на катодных участках переводит в циркулирующую охлаждающую воду следующее количество ионов железа:

$$q = \frac{\mathcal{E} \cdot i_{\text{кд}} \cdot \tau}{F} = \frac{28 \cdot 3,42 \cdot 3600 \cdot 24}{96500} = 85,7 \text{ г},$$

где \mathcal{E} – эквивалентная масса железа (28);

τ – время работы коррозионной пары, час.

Учитывая то, что поверхность катодных участков может исчисляться десятками м^2 , а время работы годами, потери «черного» металла в результате коррозии могут составлять сотни килограмм (например, для поверхности 1 м^2 катодных участков и $\tau = 1 \text{ мес.}$ $q = 257 \text{ кг}$). При этом помимо значительных коррозионных потерь происходит весьма ощутимое загрязнение воды продуктами коррозии, которые являются активными деполяризаторами коррозионных процессов. При отсутствии продувки системы охлаждения при емкости 25 м^3 содержание продуктов железа за одни сутки может повыситься до 3,4 мг/дм^3 .

Поэтому для надежной работы охлаждающей системы требуется подавление кислородной коррозии за счет применения обескислороживания подпиточной воды и создания азотной подушки в баках или за счет использования активных пассиваторов окислительного типа [6, 7].

Учитывая изложенное, скорость коррозионных процессов в местах контакта меди и углеродистой стали, а также последней и нержавеющей стали может быть существенно снижена за счет применения диэлектрических вставок и исключения внешнего контакта деталей через электропроводные материалы. Представляется перспективным выполнение трубопроводов подвода охлаждающей воды из полимерных материалов.

Для предотвращения поглощения кислорода водой, циркулирующей в контуре охлаждения кристаллизаторов, в баках охлаждающей воды возможно также использование плавающих экранов, например, из вспененного полистирола.

Для связывания кислорода и подавления коррозионных процессов с кислородной деполяризацией в настоящее время рядом фирм выпускается достаточно большой перечень реагентов, действующих в широком диапазоне температур. В табл. 1 представлены краткие характеристики реагентов, которые могут быть применены для обработки циркуляционной и подпиточных вод в различных контурах МНЛЗ.

Интенсивность коррозии зависит также от процессов водородной диполяризации. Эти процессы определяются в основном концентрацией угольной кислоты в циркулирующей воде.

Скорость коррозии железа и его сплавов, а также меди зависит от pH воды таким образом, что с повышением pH скорость коррозии стали уменьшается, в то же время скорость коррозии меди минимальная в диапазоне pH от 8,5 до 9,15. Поэтому диапазон pH, при котором должна эксплуатироваться оборотная система с кристаллизаторами, составляет 8,5–9,15, а для остальных контуров возможно повышение pH до 9,5–10,0.

Показатель коррозионной активности среды или же интенсивности накипеобразования оценивается с помощью индекса Ланжелье. По ГОСТ 3313–46 стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет карбонат кальция. Индекс стабильности (Ланжелье) равен:

$$I = pH_0 - pH_s,$$

где pH_0 – pH воды в естественном состоянии;

pH_s – pH насыщения воды карбонатом кальция.

Значение pH_s определяется графическим или расчетным путем. При $I = 0$ вода стабильна, при $I < 0$ вода агрессивна, а при $I > 0$ вода склонна к отложению карбоната кальция.

$$pH_s = pCa + pЩ + C,$$

где pCa – отрицательный логарифм концентрации ионов кальция, $\text{г}\cdot\text{моль/л}$;

$pЩ$ – отрицательный логарифм концентрации бикарбонат-ионов, $\text{г}\cdot\text{моль/л}$;

C – коэффициент, зависящий от солесодержания воды и ее температуры.

Таблица 1

Комплексные реагенты для обработки воды

Наименование	pH	Удельный вес, г/мл	Состав	Описание	Дозировка
1	2	3	4	5	6
PuroTech Multitreat 1F	5-7	1,05-1,15	Смесь диоксидантов, полимерных дисперсантов и полифосфатов	Комплексный реагент, обладающий следующими свойствами: – связывает кислород в питательной воде; – регулирует щелочность в пределах, вызывающих наименьшую коррозию; – связывает имеющиеся в питательной воде соли жесткости, предотвращая образование твердой кальциевой накипи; – препятствует образованию осадков в виде хлопьев или илистой массы благодаря высокоэффективному дисперсанту. Накопившиеся в контуре соли выпадают в виде мягкого, мелкодисперсного шлама, легко удаляющегося во время продувок; – способствует условиям создания и поддержания защитной магнетитовой пленки на поверхности металла	Доза реагента зависит от концентрации кислорода в питательной воде 62 мг/л на $\text{мг/л O}_2 + 384 \text{ мг/л/С}$; при использовании питательной воды с низкой щелочностью дозировать щелочь
PuroTech Multitreat 2	>11,5	1,10-1,20	Смесь диоксидантов и полимерных дисперсантов	Комплексный реагент, обладающий следующими свойствами: – связывает кислород в питательной воде; – связывает углекислоту в питательной воде, регулируя pH; – препятствует образованию осадков в виде хлопьев или илистой массы благодаря высокоэффективному дисперсанту. Накопившиеся в контуре соли выпадают в виде мягкого, мелкодисперсного шлама, легко удаляющегося во время продувок; – способствует условиям создания и поддержания защитной магнетитовой пленки на поверхности металла	77 мг/л на $\text{мг/л O}_2 + 480 \text{ мг/л/С}$

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
PuroTech Multitreat 2 PLUS	>11,5	1,11-1,21	Смесь диоксидантов, полимерных дисперсантов и полифосфатов	Комплексный реагент, обладающий следующими свойствами: – связывает кислород в питательной воде; – связывает уголекислоту в питательной воде, регулируя pH; – связывает имеющиеся в питательной воде соли жесткости, предотвращая образование твердой кальциевой накипи; – препятствует образованию осадков в виде хлопьев или илистой массы благодаря высокоэффективному дисперсанту. Накопившиеся в контуре соли выпадают в виде мягкого, мелкодисперсного шлама, легко удаляющегося во время продувок; – способствует условиям создания и поддержания защитной магнетитовой пленки на поверхности металла	77 мг/л на мг/л O ₂ + 480 мг/л/С
PuroTech Multitreat 25	4,5-7,5	1,17-1,27	Смесь диоксидантов, полимерных дисперсантов и полифосфатов	Комплексный реагент, обладающий следующими свойствами: – связывает кислород в питательной воде; – связывает имеющиеся в питательной воде соли жесткости, предотвращая образование твердой кальциевой накипи; – препятствует образованию осадков в виде хлопьев или илистой массы благодаря высокоэффективному дисперсанту. Накопившиеся в контуре соли выпадают в виде мягкого, мелкодисперсного шлама, легко удаляющегося во время продувок; – способствует условиям создания и поддержания защитной магнетитовой пленки на поверхности металла	28 мг/л на мг/л O ₂ + 176 мг/л/С при использовании питательной воды с низкой щелочностью дозировать щелочь

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
PuroTech Multitreat 25F	5-7	1,17-1,27	Смесь диоксидантов, полимерных дисперсантов и полифосфатов	Комплексный реагент, обладающий следующими свойствами: – связывает кислород в питательной воде; – связывает имеющиеся в питательной воде соли жесткости, предотвращая образование твердой кальциевой накипи; – препятствует образованию осадков в виде хлопьев или илистой массы благодаря высокоэффективному дисперсанту. Накопившиеся в контуре соли выпадают в виде мягкого, мелкодисперсного шлама, легко удаляющегося во время продувок; – способствует условиям создания и поддержания защитной магнетитовой пленки на поверхности металла	28 мг/л на мг/л O ₂ +176 мг/л/С при использовании питательной воды с низкой щелочностью дозировать щелочь
PuroTech Multitreat 15	7,0-8,0	1,15-1,25	Смесь диоксидантов, полимерных дисперсантов и полифосфатов	Комплексный реагент, обладающий следующими свойствами: – связывает кислород в питательной воде; – связывает имеющиеся в питательной воде соли жесткости, предотвращая образование твердой кальциевой накипи; – препятствует образованию осадков в виде хлопьев или илистой массы благодаря высокоэффективному дисперсанту. Накопившиеся в контуре соли выпадают в виде мягкого, мелкодисперсного шлама, легко удаляющегося во время продувок; – способствует условиям создания и поддержания защитной магнетитовой пленки на поверхности металла	49 мг/л на мг/л O ₂ +307 мг/л/С

1	2	3	4	5	6
PuroTech Multitreat 15F	7,0-8,0	1,15-1,25	Смесь диоксидантов, полимерных дисперсантов и полифосфатов	Комплексный реагент, обладающий следующими свойствами: – связывает кислород в питательной воде; – связывает имеющиеся в питательной воде соли жесткости, предотвращая образование твердой кальциевой накипи; – препятствует образованию осадков в виде хлопьев или илистой массы благодаря высокоэффективному дисперсанту. Накопившиеся в контуре соли выпадают в виде мягкого, мелкодисперсного шлама, легко удаляющегося во время продувок; – способствует условиям создания и поддержания защитной магнетитовой пленки на поверхности металла	49 мг/л на мг/л O ₂ + 307 мг/л/С
PuroTech Multitreat TB	9,5-11,0	1,05-1,15	Смесь диоксидантов и азолов	Комплексный реагент с повышенным содержанием диоксиданта, применяемый при нестабильной работе деаэрата, либо при его отсутствии; не увеличивает солесодержание питательной воды, связывает растворенный кислород, способствует созданию плотной магнетитовой защитной пленки на поверхностях нагрева, используется в системах с давлением до 20 бар. Может использоваться в тепловых сетях или в закрытых системах охлаждения, где есть медные поверхности	500-600 мг/л, избыток танина в воде должен быть не менее 100 мг/л
PuroTech Multitreat VAA	>10,0	1,00-1,10	Смесь диоксидантов и азолов	Комплексный реагент с повышенным содержанием диоксиданта, применяемый при нестабильной работе деаэрата, ингибитор коррозии питательных трубопроводов, не увеличивает солесодержание питательной воды, способствует созданию плотной магнетитовой защитной пленки на поверхностях нагрева, используется в системах с давлением до 20 бар. Может использоваться в тепловых сетях или в закрытых системах охлаждения, где есть медные поверхности	200 мг/л, избыток ДЕНА в питательной воде 0,1-0,25 мг/л, в системах охлаждения 1-3 мг/л

Индекс Ланжелье для всех оборотных систем устанавливается в пределах $0 \div 0,25$. Карбонатный индекс, регламентирующий интенсивность карбонаткальциевого накипеобразования, устанавливается для кристаллизаторов на уровне $0,95 \text{ (мг·экв/л)}^2$.

Для систем вторичного охлаждения, а также охлаждения оборудования карбонатный индекс устанавливается на уровне $3 \div 4 \text{ (мг·экв/л)}^2$. Приведенные значения по карбонатному индексу, индексу Ланжелье, рН воды являются основными. Показатели качества воды по электропроводности, солесодержанию, содержанию хлор-иона, содержания ионов железа и меди устанавливаются на основании данных качества исходной воды и типа принятой коррекционной обработки воды в оборотных циклах.

Солесодержание воды в контуре охлаждения кристаллизаторов, учитывая бóльшую интенсивность тепловых потоков и бóльшую вероятность развития коррозионных процессов, особенно, при наличии хлоридов и сульфатов необходимо ограничить величиной 200–260 мг/л, а в контурах охлаждения оборудования и вторичного охлаждения солесодержание может быть ограничено величиной $900 \div 1000 \text{ мг/л}$.

При этом контроль солесодержания может быть ограничен измерением электропроводности. Соответственно, электропроводность воды в контуре охлаждения кристаллизаторов не должна превышать 500 мкСм/см , а в контурах охлаждения оборудования и вторичного охлаждения – 2000 мкСм/см .

Соединения меди, поступившие с подпиточной водой в контур циркуляции также могут значительно интенсифицировать коррозию железа и его сплавов. Так, в воде, содержащей $4,1 \text{ мг/л}$ углекислого газа, обнаруживается $0,3 \text{ мг/л}$ ионов меди. Это количество уже является опасным: оно может вызвать осаждение меди на железе и резко усилить коррозию последнего.

Эксплуатация оборотных систем на металлургических предприятиях осложняется также высоким содержанием частиц окалина и соединений трехвалентного железа в циркулирующей воде. Крупные частицы окалина действуют как абразив, разрушающий защитные пленки, а высокодисперсные частицы, включая ионные формы трехвалентного железа, выступают в роли деполаризатора коррозии. Это увеличивает интенсивность коррозионных процессов.

Для снижения интенсивности коррозионных процессов целесообразно включение в контур циркуляции в контурах вторичного охлаждения и кристаллизаторов фильтров обезжелезивания воды, например, на основе материалов типа зеленого песка. В контурах охлаждения оборудования очистка воды от соединений железа может быть ограничена использованием самопромывающихся сетчатых фильтров. Имеется положительный опыт их эксплуатации на ряде предприятий металлургической отрасли.

Выводы

Выполнена количественная оценка факторов, влияющих на развитие коррозионных процессов в установках непрерывной разливки стали.

Наличие контакта «черного» металла с медью и нержавеющей сталью в контурах кристаллизаторов установок непрерывной разливки стали интенсифицирует процессы кислородной и углекислотной коррозии. Для снижения интенсивности коррозионных процессов необходимо применять меры по обескислороживанию охлаждающей воды, установке защитных экранов, применению трубопроводов из полимерных материалов, полноточных или диэлектрических вставок и фильтров для обезжелезивания охлаждающей воды.

Список литературы

1. Евтеев А.П. Непрерывное литье стали / А.П. Евтеев, И.Н. Колыбалов. – М.: Metallurgy, 1984. – 199 с.
2. Висоцький С.П. Накипоутворення в теплофікаційних системах / С.П. Висоцький, Г.В. Фаткуліна // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Збірник наукових праць. Вип. 2009-2 (76). Інженерні системи та техногенна безпека. – Макіївка, 2009. – С. 99–105.
3. Куберский С.В. Непрерывная разливка стали / С.В. Куберский. – Алчевск, ДГМИ, 2004. – 361 с.
4. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования / П.А. Акользин. – М.: Энергоиздат. – 1982.
5. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М.: Изд. АН СССР, 1952. – 538 с.
6. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс. – М.: Гос. научно-техн. изд-во машиностроительной литературы, 1962. – 856 с.
7. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии / Ф. Тодт. – М.: Химия. – 848 с.

Рецензент: к.т.н., проф. Є.О. Вороб'єв, АДІ ДВНЗ «ДонНТУ».

Стаття надійшла до редакції 20.05.11

© Висоцький С.П., Бут Д.М., 2011