ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ЗАЩИТНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ III КОНТУРА РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ БН-800

© 2022 г. Б. А. Гусев^{*a*, *}, А. А. Ефимов^{*a*}, Л. Н. Москвин^{*a*}, А. М. Алешин^{*a*}, В. В. Мартынов^{*a*}, А. Н. Максимова^{*a*}

^аНаучно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, Копорское шоссе, д. 72, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540 Россия *e-mail: gusev@niti.ru

Поступила в редакцию 07.07.2021 г. После доработки 06.08.2021 г. Принята к публикации 25.08.2021 г.

Представлены результаты разработки альтернативных технологий направленного зашитного оксилирования рабочих поверхностей изготовленного из перлитных сталей оборудования испарительного и пароперегревательного модулей вертикального парогенератора (ПГ) H-272 реакторной установки (РУ) БН-800, эксплуатируемого в условиях кислородно-аммиачного водно-химического режима. Формирование защитных оксидных пленок магнетита с заданными свойствами происходит при термолизе водных растворов комплексонатов и комплексов железа с различными лигандами в контакте с поверхностью сталей перлитного класса. Двухстадийные технологии направленного оксидирования основаны на применении растворов ацетата аммония или трилона Б. Установлены химические формы соединений железа в рабочих растворах для формирования качественных защитных пленок. На первой стадии образуются ассоциаты "оксидирующих" комплексов Fe(III) с атомами элементарного железа в активных центрах растворения металла. На второй стадии происходит термическое разложение ассоциатов с образованием зародышей кристаллов магнетита, сохраняющих возникшие в ассоциатах химические связи между атомами металла в кристаллической решетке стали и в растворенном комплексе Fe(III). Установлен интервал температур термического разложения ассоциатов первичных комплексов Fe(III) в контакте с атомами железа на поверхности стали для реализации процесса образования оксидных пленок. Обоснованы составы растворов и параметры процесса защитного оксидирования по ацетатной и комплексонной технологиям, установлены защитные свойства образующихся оксидных пленок. Разработана совмещенная технология комплексонного оксидирования с трансформацией отмывочного раствора в раствор направленного оксидирования, что позволяет резко снизить объемы образующихся жидких отходов. Даны рекомендации для выбора оптимального варианта технологии оксидирования с учетом теплотехнических характеристик оборудования.

Ключевые слова: вертикальный парогенератор, перлитные стали, окислительный водно-химический режим, оксидные пленки, фазовый состав, двухстадийная технология оксидирования, состав растворов, скорость коррозии

DOI: 10.1134/S0040363622040026

Самопроизвольно образующиеся на поверхности сталей при коррозии оборудования в водных растворах оксидные покрытия не обладают необходимыми защитными свойствами, в первую очередь, из-за неоднородности их фазового состава, морфологии и структуры. В результате многочисленных исследований установлено, что наилучшие защитные свойства характерны для сформированных по специальным технологиям пленок магнетита, параметры кристаллической решетки которого наиболее близки параметрам решетки α-железа, составляющего основу перлитных сталей. К настоящему времени определились следующие направления формирования защитных оксидных пленок:

направленное оксидирование в процессе термолиза водных растворов комплексонатов и комплексов железа с различными лигандами при их контакте с поверхностью сталей для формирования пленки магнетита с заданными защитными свойствами [1–5];

частичное окисление поверхности металла солями неорганических кислот с последующей достройкой магнетитной пленки гидратированными ионами железа [6];

окисление поверхности металла на воздухе при повышенных температурах [7].

Опыт разработки технологий направленного оксидирования сталей на объектах тепловой и атомной энергетики и подходы к выбору составов оксидирующих растворов наиболее подробно обобщены и проанализированы в [1, 2]. Предпо-

Оксидирующий агент	t, °C	Морфология пленки			
		слойность	фазовый состав/толщина слоя, мкм		
			топотаксический	эпитаксический	
Ацетат аммония (NH ₄ Ac)	180-220	Двухслойная	Fe ₃ O ₄ /3–5	Fe ₃ O ₄ /5–10	
Трилон Б (Na $_2$ H $_2$ Y)	270-295	Монослойная	Fe ₃ O ₄ /3–5	Отсутствует	

Таблица 1. Морфология и фазовый состав защитных пленок на поверхности сталей при оксидировании различными агентами [5]

Примечание. *t* – температура раствора при обработке поверхности стали.

Таблица 2.	Оптимальные	условия образования	оксидных пленок на	поверхности с	тали [5]
------------	-------------	---------------------	--------------------	---------------	----------

Оксидирующий реагент	<i>С</i> , мг/дм ³	t, °C	τ, ч
Ацетат аммония (NH ₄ Ac)	5000-7000	180-220	2.5-5.0
Комплексон (Na ₂ H ₂ Y)	300-5000	250-295	3.0-5.0

Примечание. С – концентрация раствора; т – продолжительность процесса.

сылками этих обобщений явились более ранние публикации [3, 4]. Для успешного оксидирования необходимы наличие определенных химических форм железа в рабочем растворе и соответствующие температуры при реализации процесса. Оптимальными химическими формами железа для образования защитных оксидных пленок на поверхности сталей являются наноразмерные комплексы Fe(III) с оксилигандами начиная с аквагидроксокомплексов и кончая более прочными комплексами с анионами органических оксикислот, включая уксусную и этилендиаминтетрауксусную. Влияние температуры связано с тем, что процесс оксидирования является двустадийным. На первой стадии образуются ассоциаты "оксидирующих" комплексов Fe(III) с атомами элементарного железа в активных центрах растворения металла. На второй стадии происходит термическое разложение ассоциатов с образованием зародышей кристаллов магнетита, сохраняющих возникшие в ассоциатах химические связи между атомами металла в кристаллической решетке стали и в растворенном комплексе Fe(III). Поэтому для протекания процесса образования оксидных пленок необходимо создать условия для термического разложения ассоциатов первичных комплексов Fe(III) в контакте с атомами железа на поверхности стали.

Относительно антикоррозионных защитных свойств из известных оксидирующих растворов наиболее предпочтительными являются ацетатные и комплексонатные растворы. Сведения об оксидных пленках на поверхности стали, образующихся при контакте с этими оксидирующими агентами, приведены в табл. 1. Для образования этих пленок необходимо выполнение условий, указанных в табл. 2. Выбор реагента для осуществления процесса оксидирования на конкретном объекте определяется возможностями поддержания требуемой температуры обрабатываемых поверхностей. Оксидные пленки, образовавшиеся после химической промывки с использованием трилона Б (комплексона III), обладают лучшими защитными свойствами.

Третий контур РУ БН-800 эксплуатируется при кислородно-аммиачном водно-химическом режиме, коррекцию которого осуществляют путем дозирования в теплоноситель раствора NH_4OH и газообразного кислорода. В контуре остановленной РУ допускается поддержание температуры теплоносителя примерно 250°C в течение 3–5 ч. В этом случае возможно реализовать одноэтапную технологию, совмещающую химическую промывку и оксидирование поверхности ПГ, что сократит продолжительность процесса, позволит избежать промежуточной водной промывки контура и существенно снизит количество образующихся отходов.

Для проведения лабораторных исследований по оксидированию поверхности парогенератора РУ БН-800 использовали образцы сталей 10Х2М-ВД и 12Х1МФ в состоянии поставки в виде дисков диаметром 20 мм, толщиной 2 мм и стали 15ГС в виде фрагмента трубы размером 50 × $\times 20 \times 3$ мм. Стали 10Х2М-ВД и 12Х1МФ применяются в качестве конструкционных материалов теплообменных трубок (ТОТ) испарительного и пароперегревательного модулей и горячих коллекторов, сталь 15ГС – в качестве материала коллекторов питательной воды парогенератора H-272. В контрольных опытах исследования проводили на образцах, вырезанных из теплообменных трубок испарительного модуля (ИТ) диаметром 15.5 ×

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА № 4 2022

Сталь	τ, ч	<i>G</i> ₁ , г	<i>G</i> ₂ , г	g, г/(м ² · ч)
10Х2М-ВД	5	4.5386	4.5374	0.0111
12X1MΦ		3.9335	3.9332	0.0028
10Х2М-ВД	18	4.5377	4.5374	0.0028
12X1MΦ		3.9157	3.9147	0.0093

Таблица 3. Результаты химической промывки образцов стали в состоянии поставки

Примечание. *G*₁, *G*₂ – масса образца до и после испытаний; *g* – скорость коррозии.

× 2.5 мм, длиной 10 мм и пароперегревательного модуля (ППТ) парогенератора диаметром 16 × 3 мм, длиной 10 мм.

Для стандартизации исходного состояния поверхности перед проведением оксидирования образцы подвергали химической промывке раствором трилона Б [4]. Исследования выполняли в растворе, имитирующем среду III контура ПГ H-272. Эксперименты проводили в автоклавах объемом 68 см³, изготовленных из стали X18H10T, заполненных раствором трилона Б (50 см³), в которые на держателе из нержавеющей стали помещали дватри исследуемых образца. Автоклавы устанавливали в термостатируемый сушильный шкаф и нагревали до необходимой температуры.

Для химической промывки использовали раствор трилона Б (5 г/дм³) при рH \approx 9.8 и $C_{O_2} < < 0.5$ мг/дм³ (здесь C_{O_2} – концентрация кислорода). Промывку продолжали в течение 5–18 ч при температуре 150°С. Результаты коррозионных испытаний образцов стали в состоянии поставки после химической промывки приведены в табл. 3.

Для сталей в состоянии поставки увеличение продолжительности химической промывки растворами на основе трилона Б до 18 ч не привело к заметным изменениям скорости коррозии. Предположение о том, что длительное воздействие промывочного раствора на конструкционные материалы вызовет повышение скорости коррозии оборудования, не подтвердилось.

После химической промывки на поверхности образцов формировался слой отложений в виде тонкой пленки темно-серого цвета и легко удаляемого налета тонкодисперсных соединений железа черного цвета. По результатам визуального осмотра с использованием оптического микроскопа МПБ-2 при 24-кратном увеличении было установлено, что сплошной слой пленки на поверхности образцов отсутствует.

Образцы, обработанные в растворе трилона Б, в дальнейшем были использованы для отработки технологий оксидирования конструкционных материалов в ацетатном и комплексонатном растворах. Интервал температур при ацетатной технологии составлял 180–200°С [1]. Обработка поверхности продолжалась 3–5 ч, $C_{0_2} < 0.5$ мг/дм³. При выполнении исследований использовали растворы NH₄Ac (5 г/дм³), приготовленные на базе растворов HNO₃ концентрацией 10⁻³ моль/дм³ (pH \approx ≈ 6.0) и 5 × 10⁻³ моль/дм³ (pH \approx 5.8).

В качестве критериев работоспособности разрабатываемых технологий использовали данные металлографического анализа и результаты коррозионных испытаний оксидированных образцов.

В табл. 4 приведены исходные данные для выбора оптимальных химико-технологических параметров по отработке ацетатной технологии оксидирования. В экспериментах варьировались составы растворов, продолжительность и температура обработки.

Помимо приведенных в табл. 4 качественных характеристик оксидных пленок образцов были получены микрофотографии и определена структура ацетатных оксидных пленок, образовавшихся на поверхности сталей (рис. 1). Анализ изображений показывает, что на поверхности всех образцов сформировалась сплошная оксидная пленка толщиной от 1 до 5 мкм. В табл. 5 приведены результаты коррозионных испытаний образцов конструкционных материалов после их оксидирования раствором NH₄Ac (5 г/дм³) на базе раствора HNO₃ (10⁻³ моль/дм³) в течение 150 ч при температуре 200°С и $C_{0_2} \approx 8$ мг/дм³. Полученные данные показывают, что после оксидирования растворами ацетата аммония скорость коррозии сталей 10Х2М-ВД, 12Х1МФ и 15ГС меньше заложенной в проект и составляющей 1 мм за 30 лет

Таблица 4. Исходные данные для выбора химико-технологических параметров ацетатной технологии оксидирования

t, °C	τ, ч	Внешний вид образцов
180	5	Области
200	4	Ооразцы сталей 12ХТМФ, 10Х2М-ВД и 151 С покрыты полупрозрачной пленкой чер-
220	5	
180	3	Образцы сталей 12Х1МФ, 10Х2М-ВД покрыты плотной пленкой черного цвета.
		Пленка на поверхности образца стали 15ГС не сплошная, есть пятна чистого металла



Рис. 1. Оксидная пленка на поверхности образца стали 10X2M-ВД (a), $12X1M\Phi$ (δ), 15Γ С (s) после ацетатной обработки, увеличение 2000 крат

(0.03 г/(м² · ч), а скорость коррозии неоксидированных образцов выше проектной.

По результатам проведенных исследований были установлены оптимальные значения химико-технологических параметров ацетатной технологии оксидирования: $t = 200^{\circ}$ C, $\tau = 4-5$ ч. К числу достоинств ацетатной технологии помимо вполне удовлетворительных антикоррозионных свойств образующейся на поверхности сталей оксидной пленки относится рабочая температура, которая легко поддерживается штатными средствами РУ БН-800. Но в то же время, как уже отмечалось выше, необходима водная отмывка контура после комплексонной химической промывки от продуктов коррозии. Поэтому наряду с ацетатной технологией оксидирования была рассмотрена возможность адаптировать к условиям РУ БН-800 комплексонную технологию оксидирования, лимитирующим параметром которой является тем-

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний образцов конструкционных материалов

Марка стали	<i>G</i> ₁ , г	<i>G</i> ₂ , г	$g, \Gamma/(M^2 \cdot \Psi)$		
(Эксидированн	ые образцы			
10Х2М-ВД	4.2219	4.2216	0.0026		
	4.7756	4.7758	0.0019		
12X1MΦ	4.7435	4.7419	0.0141		
	4.0395	4.0354	0.0363		
15ГС	23.3923	23.3840	0.0235		
	24.2573	24.2565	0.0023		
Неоксидированные образцы					
10Х2М-ВД	4.8497	4.8449	0.0424		
12X1MΦ	4.1456	4.1421	0.0309		
15ГС	24.6978	24.6444	0.1515		



Рис. 2. Оксидная пленка на поверхности образца стали 12X1МФ после комплексонной обработки, увеличение 500 крат

пературный диапазон осуществления процесса 250-295°С. Главной задачей при разработке такой технологии являлось обоснование возможности оксидирования конструкционных материалов ПГ H-272 при температуре 250°С — максимальной температуре, которую могут обеспечить штатные средства расхоложенной РУ БН-800. Для испытаний с учетом имеющегося опыта комплексонного оксидирования при более высоких температурах [1] были выбраны следующие растворы: трилон Б (5 г/дм³) + N₂H₄ (2 г/дм³) и трилон Б $(10 \ г/дм^3) + N_2 H_4 (2 \ г/дм^3)$. Оксидирование проводили при pH = 9.8–10.2, *t* = 250°C, продолжительность процесса составляла 5 ч. В табл. 6 приведены результаты коррозионных испытаний перлитных сталей при $t = 200^{\circ}$ C, $C_{O_{2}} < 0.5$ мг/дм³ после комплексонного оксидирования. На рис. 2 показан характерный вид оксилной пленки для образца стали 12X1МФ после комплексонной обработки.

Данные, представленные в табл. 6, свидетельствуют о том, что после комплексонного оксидирования скорость коррозии конструкционных материалов ниже проектных значений.

Результаты применения комплексонной технологии пассивации показали, что, несмотря на пониженную температуру обработки ($t = 250^{\circ}$ C), на рабочей поверхности образцов испарительного и пароперегревательного модулей ПГ образуется качественная защитная оксидная пленка из магнетита. Это подтверждают изображение поперечного шлифа на рис. 3 и данные коррозионных испытаний реальных образцов при $t = 200^{\circ}$ C, $\tau =$

Таблица 6. Результаты коррозионных испытаний оксидированных сталей

· · .				
Марка стали	τ, ч	<i>G</i> ₁ , г	<i>G</i> ₂ , г	$g, \Gamma/(M^2 \cdot \Psi)$
15ГС	150	24.0407	24.0306	Менее 0.002
12X1MΦ		4.0290	4.0266	0.0241
15ГС	500	22.8048	22.8039	0.0008
		24.4454	24.4395	0.0050
10У2М РП	500	4.1493	4.1451	0.0012
10А2101-ВД		4.0089	4.0045	0.0012
12V1MA	500	4.7758	4.7712	0.0013
$12\Lambda 11 vI \Psi$		4.8053	4.8013	0.0011



Рис. 3. Оксидная пленка на поверхности образца ИТ после комплексонной обработки, увеличение 2000 крат

= 150 ч, $C_{O_2} < 0.5$ мг/дм³, вырезанных из различных по высоте участков ТОТ после комплексонной пассивации (табл. 7).

Как следует из табл. 7, скорость коррозии образцов ТОТ испарительного и пароперегревательного модулей, обработанных растворами трилона Б, находится на уровне и ниже проектных значений.

Полученные данные по коррозионной стойкости защитных оксидных пленок послужили основанием для последующей проверки возможности реализации совмещенной технологии комплексонного оксидирования. Для этого после химической отмывки образцов раствором трилона Б исключается этап водной промывки, а промывочный раствор трансформируется в оксидирующий путем дополнительного ввода концентрата раствора трилона Б до достижения установленной ранее концентрации. Для имитации подобного процесса в лабораторных условиях в автоклав

Таблица 7. Результаты коррозионных испытаний образцов ТОТ после комплексонной пассивации

Образец	<i>G</i> ₁ , г	<i>G</i> ₂ , г	g, г/(м ² · ч)
ИТ	10.1378	10.1335	0.0312
	10.1581	10.1555	0.0189
	8.8446	8.8446	Менее 0.002
	8.9101	8.9102	Менее 0.002
ППТ	9.0129	9.0091	0.0276
	8.8396	8.8383	0.0094
	10.2105	10.2107	Менее 0.002
	8.9636	8.9636	Менее 0.002

Таблица 8. Результаты коррозионных испытаний образцов ТОТ после химической промывки, совмещенной с пассивацией

Образец	<i>G</i> ₁ , г	<i>G</i> ₂ , г	$g, \Gamma/(M^2 \cdot \Psi)$
ИТ	10.1325	10.1317	0.0058
	10.0773	10.0770	0.0022
	10.1561	10.1540	0.0152
ППТ	9.0037	9.0033	0.0029
	8.7398	8.7394	0.0029
	9.2158	9.2153	0.0036

дополнительно вводили 5 см³ концентрата промывочного раствора, состоявшего из трилона Б (50 г/дм³) и NH₄OH, и проводили оксидирование образцов при $t = 250^{\circ}$ C, pH ≈ 9.6 , $\tau = 150$ ч и $C_{O_2} < 5$ мг/дм³. Результаты экспериментов представленные в табл. 8.

Данные табл. 8 подтверждают возможность реализации совмещенной технологии оксидирования, поскольку для всех образцов после оксидирования скорость коррозии ниже проектного значения. Использование совмещенной технологии промывки и пассивации растворами на основе трилона Б позволяет резко снизить объемы образующихся жидких отходов.

выводы

1. Предложены два варианта технологии пассивации рабочих поверхностей оборудования III контура реакторной установки БН-800, изготовленного из перлитных сталей:

ацетатная технология растворами NH_4Ac (5 г/дм³) + HNO_3 (5 × 10⁻³ моль/дм³) при pH \approx 6.0, температуре 200°С, продолжительности 3–5 ч;

комплексонная технология раствором трилона Б (5 г/дм³) при рH \approx 10.0, температуре 250°С, продолжительности 3–5 ч.

Обе технологии обеспечивают снижение скорости коррозии на порядок относительно проектных значений $-0.003 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч})$ вместо допустимых 0.03 г/(м² · ч).

2. Ацетатная технология более привлекательна, поскольку более проста в обеспечении необходимого температурного диапазона осуществления процесса, комплексонная имеет преимущество изза минимизации объема жидких отходов.

3. При принятии окончательного решения о выборе того или иного варианта технологии необходимо провести экономические расчеты при сопоставлении стоимости реагентов и затрат на переработку отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Маргулова Т.Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- Пыхтеев О.Ю., Ефимов А.А., Москвин Л.Н. Направленное регулирование структуры и защитных свойств оксидных пленок, образующихся на поверхности сталей при контакте с водными средами // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок: Период. рецензируемый науч.-техн. сб. 2017. № 3 (9). С. 26–43.
- Механизм термохимического оксидирования сталей в условиях комплексонного режима / А.В. Лавров, А.А. Ефимов, Л.Н. Москвин, Б.А. Гусев // Теплоэнергетика. 1994. № 7. С. 14–19.

- 4. Ефимов А.А., Москвин Л.Н. Совершенствование технологий химических промывок и оксидирования внутренних поверхностей контуров энергоблоков // Теплоэнергетика. 2009. № 7. С. 7–12.
- Химические проблемы атомной энергетики. Т. 3: Химические технологии продления ресурса и повышения радиационной безопасности ЯЭУ. Коррозионные процессы в контурах ЯЭУ / Л.Н. Москвин, А.А. Ефимов, О.Ю. Пыхтеев, Б.А. Гусев; под ред. Л.Н. Москвина. СПб.: BBM, 2016.
- Влияние способа обработки на защитные свойства оксидных покрытий / Б.К. Кутычкин, В.В. Прозоров, В.И. Павленко, Ю.И. Слепоконь // Вестник Белгор. ГТУ. 2012. № 4. С. 152–153.
- 7. Юркинский В.П., Фирсова Е.Г., Оковитый В.В. Влияние способа оксидирования сталей 20 и 12Х18Н10Т на пористость оксидных покрытий // Науч.-техн. ведомости Санкт-Петербург. гос. политехн. ун-та. Металлургия и материаловедение. 2013. Вып. 2. № 171. С. 133–136.

Developing Technologies for Protective Oxidation of Equipment in the Third Circuit of a BN-800 Reactor Unit

B. A. Gusev^a, *, A. A. Efimov^a, L. N. Moskvin^a, A. M. Aleshin^a, V. V. Martynov^a, and A. N. Maksimova^a

^a Alexandrov Scientific Research Technological Institute, Sosnovy Bor, Leningrad oblast, 188540 Russia *e-mail: gusev@niti.ru

Abstract—The results of the development of alternative technologies for directional protective oxidation of working surfaces of equipment made of pearlitic steels for the evaporating and superheating modules of the N-272 vertical steam generator (SG) of the BN-800 reactor unit (RU), operated under the conditions of an oxygen-ammonia water-chemical regime, are presented. The formation of protective oxide films of magnetite with desired properties occurs during the thermolysis of aqueous solutions of complexonates and iron complexes with various ligands in contact with the surface of pearlite-class steels. Two-stage technologies of directional oxidation are based on the use of solutions of ammonium acetate or Trilon B. The chemical forms of iron compounds in working solutions for the formation of high-quality protective films have been established. At the first stage, associates of "oxidizing" Fe(III) complexes with elemental iron atoms in active centers of metal dissolution are formed. At the second stage, the thermal decomposition of the associates occurs with the formation of nuclei of magnetite crystals, which retain the chemical bonds that have arisen in the associates between the metal atoms in the crystal lattice of steel and in the dissolved Fe(III) complex. The temperature range of thermal decomposition of associates of primary Fe(III) complexes in contact with iron atoms on the steel surface for the implementation of the formation of oxide films has been established. The compositions of the solutions and the parameters of the protective oxidation process by acetate and complex technologies have been substantiated, and the protective properties of the formed oxide films have been established. A combined technology of complex oxidation with the transformation of the washing solution into a solution of directional oxidation has been developed, which makes it possible to drastically reduce the volume of generated liquid waste. Recommendations are given for choosing the optimal variant of the oxidation technology, taking into account the thermal characteristics of the equipment.

Keywords: vertical steam generator, pearlite steels, oxidizing water-chemical regime, oxide films, phase composition, two-stage oxidation technology, composition of solutions, corrosion rate