

- [3] Instrukcja oceny stanu oraz kwalifikowania do wymiany komór, kolektorów, rurociągów kotłowych i głównych parowych pracujących w warunkach pełzania. MGIE, Warszawa 1986
- [4] Zbroińska-Szczechura E., Dobosiewicz J., Rauszer A.: Warunki pracy niektórych elementów kotłów parowych. *Energetyka* 1992, nr 9
- [5] Zbroińska-Szczechura E.: Niektóre kryteria oceny trwałości elementów ciśnieniowych bloków energetycznych pracujących w warunkach pełzania. *Energetyka* 1997, nr 1
- [6] Zbroińska-Szczechura E.: Trwałość elementów rurociągów parowych. *Energetyka* 1993, nr 7
- [7] Yoshitsu Sud, Matoyuschi Tuaka: Development of non-destructive damage detection and life evaluation technology for Lang term used Boiler Pressure Pats. International Konferense LIVE ASSESSMENT, 1998
- [8] Dobrzański J., Hernas A., Klimas H.: Materiałoznawcze podstawy przedłużania czasu bezpiecznej eksploatacji elementów krytycznych kotła. *Energetyka* 1997, nr 10
- [9] VGB Technisch-wissenschaftliche Berichte. VGB-TW-507, Ausgabe 1992
- [10] Trzeszczyński J., Stachura S.: Przydatność badań niszczących dla oceny stanu technicznego rurociągów parowych pracujących w warunkach pełzania. *Energetyka* 1997, nr 3
- [11] Dobosiewicz J.: Uszkodzenia kolan rurociągów parowych pracujących w warunkach pełzania. *Energetyka* 1991, nr 4
- [12] Szczygielski M., Pizon E.: Diagnostyka kolan rurociągów parowych. *Energetyka* 2002, nr 5
- [13] PD 10-262-98 Tipowaje a instukcyja po kontroluj mietała i prodleniju sroka służby osnownych elementow kotłow turbin i turboprowodow ciepłowych elektrostancyi
- [14] ASME Code for Pressure piping B.31, An American national Standard
- [15] Design of Piping Systems the MW KE1LOGG Company
- [16] Praca zbiorowa IE - Zakład Materiałoznawstwa - Uzgodniona z UDT, System diagnostyki materiałowej podstawowych elementów urządzeń energetycznych
- [17] EN norma obliczania stopnia wyczerpania
- [18] Rentala J. i inni: „Żywotność rurociągów parowych powyżej 200 000 h eksploatacji” – BALTICA VII „Life Management an Maintenance for Plants” vol. 1 – 2007



Alfred Śliwa, Paweł Gawron

Pasywacja rur mosiężnych jako sposób przeciwdziałania procesom korozyjnym na początku ich eksploatacji

Jednym z najczęściej używanych metali do wyrobu kondensatorów turbinowych, podgrzewaczy regeneracyjnych oraz innych wymienników ciepła jest miedź i jej stopy. Najczęściej orurowanie skraplaczy i ww. wymienników ciepła wykonywane jest z mosiądzu typu MC-70 i MA-77. Ostatnio coraz częściej ze względów większej odporności korozyjnej na orurowanie stosuje się stopy miedzioniklowe, stale nierdzewne, kwasoodporne oraz tytan.

Odporność korozyjna miedzi i jej stopów w warunkach ruchowych zależy od stanu i szczelności tlenkowej warstewki ochronnej. Zwiększenie trwałości rur skraplaczy i innych wymienników ciepła wykonanych ze stopów miedzi osiąga się poprzez:

- zmniejszenie agresywności wody chłodzącej,
- stosowanie odpowiednich dodatków stopowych przy produkcji rur,
- stosowanie dodatków do wód inhibitujących procesy korozyjne,
- pokrywanie rur warstewkami ochronnymi. Trwałość rurek zależy również od:
- procesu technologicznego produkcji rur,
- stanu powierzchni rur po procesie produkcji,
- warunków cieplno-chemicznych w początkowym okresie eksploatacji,
- warunków cieplno-chemicznych w czasie dalszej eksploatacji.

Warunki te mają wpływ na procesy niszczenia korozyjnego materiału rur, które mogą mieć charakter niszczenia równomiernego lub lokalnego.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów niszczenia rur jest korozja selektywna (odcynkowanie, odniklowanie). O jej występowaniu świadczy obecność na powierzchni mosiądzu gąbczastej miedzi w postaci korków. Procesom odcynkowania sprzyja zawartość tlenu w wodzie, brak lub uszkodzenie warstewek ochronnych lub miejscowe zanieczyszczenia mechaniczne i chemiczne (chlorki, siarczany, azotany). Wpływ na procesy korozyjne ma również niewłaściwa prędkość przepływu wody (nadmierna uniemożliwia utworzenie się warstewki ochronnej) oraz obecność substancji organicznych. Hamujący wpływ na przebieg procesów korozyjnych ma obecność szczelnych warstewek ochronnych, naturalnych lub celowo wytworzonych.

Odporność korozyjna rurek mosiężnych

Jak już wspomniano odporność korozyjna rur skraplaczy i wymienników ciepła wykonanych ze stopów miedzi zależna jest w istotnym stopniu od trwałości tlenkowych warstewek ochronnych.

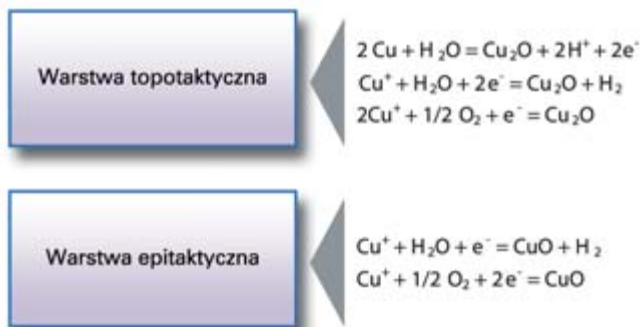
Nowe rurki, spełniające wymogi norm, wykonane ze stopów miedzi mogą przetrwać około 20 lat w dobrym stanie. Doświadczenia eksploatacyjne wykazują jednak, że nie musi to być regułą.

W zależności od procesu technologicznego u producenta oraz od pierwszej fazy eksploatacji obserwuje się szybsze, a często bardzo szybkie procesy niszczenia korozyjnego rur miedziowych. Naturalna warstewka ochronna mosiądzów powstająca w czasie produkcji jest często spękana, o różnej grubości i różnym stopniu przylegania do powierzchni metalu rur.

W czasie początkowej eksploatacji, szczególnie przy zwiększonej agresywności środowiska (temperatura, sole, organika) istniejące defekty miejscowe oraz nowo powstałe na skutek działania czynników mechanicznych i chemicznych stwarzają warunki do intensyfikacji procesów korozyjnych.

Poprawa warunków eksploatacji rur miedziowych poprzez zmniejszenie agresywności wody lub wytworzenie na powierzchni rur warstwy ochronnej przed wprowadzeniem do eksploatacji stwarza możliwość samorzutnego wytworzenia się warstewki ochronnej tlenków miedzi Cu_2O – CuO .

Tworzenie warstewek ochronnych na mosiądzu przebiega zgodnie z poniższymi reakcjami:



Warstewki te w zależności od stopnia agresywności czynnika i prędkości jego przepływu chronią mniej lub bardziej skutecznie metal rur przed korozją selektywną.

Jeżeli woda działa agresywnie na mosiądz wtedy możliwość samorzutnego wytworzenia się szczelnej warstewki tlenków na nowo zainstalowanych rurach jest znikoma i powierzchnie takie są silnie atakowane korozyjnie. W celu ograniczenia tych procesów stosowane są metody chemicznego nakładania powłok ochronnych (pasywnych) na miedziowych rurach skraplaczy pary i innych wymienników ciepła.

Pasywacja powierzchni rur miedziowych

Proces ten ma celu wytworzenie kilku do kilkunastomikronowej ochronnej warstewki pasywnej o wysokim potencjale, ściśle przylegającej do powierzchni metalu.

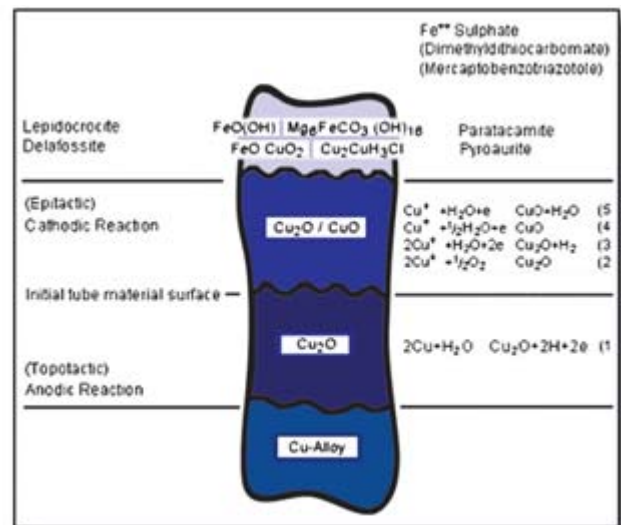
Możliwe jest stosowanie procesów ciągłej pasywacji powierzchni rur poprzez:

- ciągłe dozowanie środków pasywujących do wody,
- nanoszenie czynnika pasywującego na wewnętrzną powierzchnię rurek skraplacza za pomocą kulek do ciągłego oczyszczania tych rurek z osadów,
- proces pasywacji nowych rurek miedziowych na okres początkowej fazy eksploatacji.

Warstwa pasywna na nowych rurkach ma chronić czasowo powierzchnie wewnętrzne przed korozją selektywną i umożliwić wytworzenie naturalnej eksploatacyjnej warstewki tlenków miedzi CuO – Cu_2O .

W *Pro Novum* opracowano metodę pasywacji wewnętrznych powierzchni rurek miedziowych w skraplaczach turbin parowych posiadających urządzenia do ciągłego mechanicznego czyszczenia rurek (Patent nr 183583) oraz metodę czasowej pasywacji rur miedziowych – nowo zabudowanych w skraplaczach i wymiennikach ciepła.

Na rysunku 1 przedstawiono przekrój poprzeczny przez warstewki ochronne na stopach miedzi.



Rys. 1.

Przyjęto następujące założenia do technologii wytwarzania warstewki pasywnej chroniącej nowe rurki:

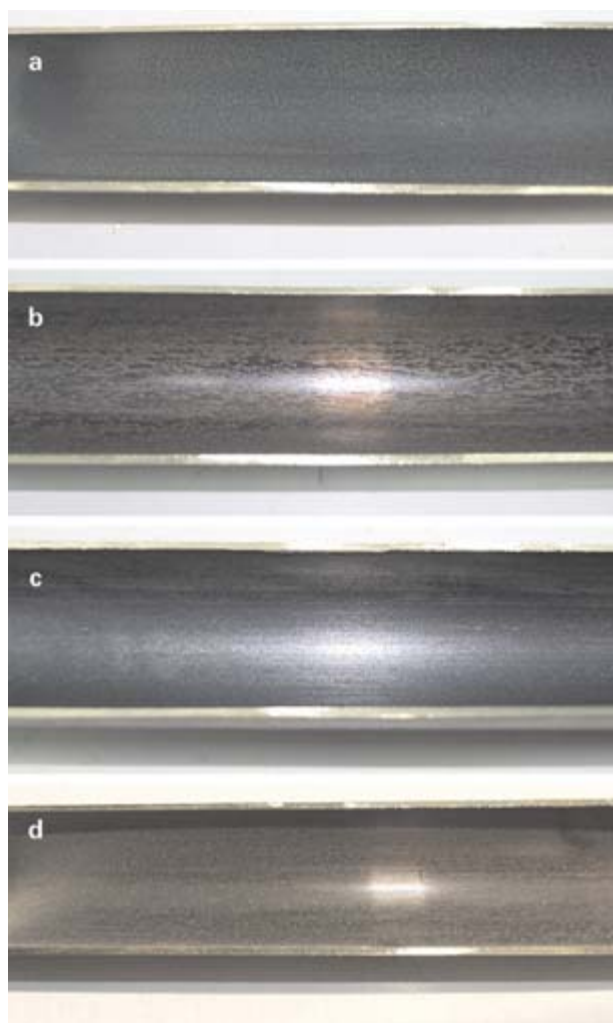
- zabezpieczenie powierzchni nowych rurek miedziowych przed uszkodzeniami korozyjnymi w początkowym okresie eksploatacji,
- umożliwienie wytworzenia się w czasie eksploatacji właściwej warstewki ochronnej Cu_2O – CuO ,
- przeprowadzenie procesu zabezpieczenia na zmontowanym wymienniku z wykorzystaniem prostej instalacji pomocniczej,
- możliwość wprowadzenia wymiennika do ruchu po zakończonym procesie bez operacji dodatkowych,
- możliwość przeprowadzenia procesu dla typowych materiałów stosowanych do produkcji rurek: MC70, MA77, MNŻ101 itd.,
- uwzględnienie ograniczeń gwarancyjnych producentów rurek i nieingerowanie w strukturę materiału rurek,
- niewielka uciążliwość procesu dla środowiska naturalnego.

Wygląd powierzchni wewnętrznej nowej rurki z mosiądzu MC-70 używanej w badaniach testowych przedstawiono na rysunku 2.



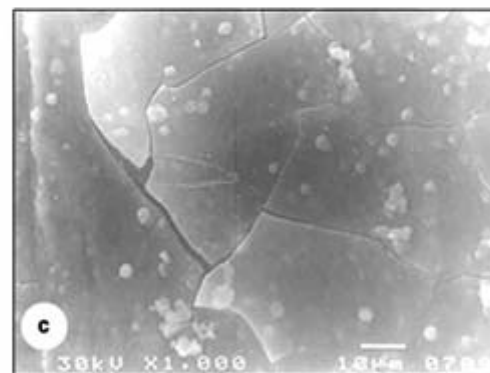
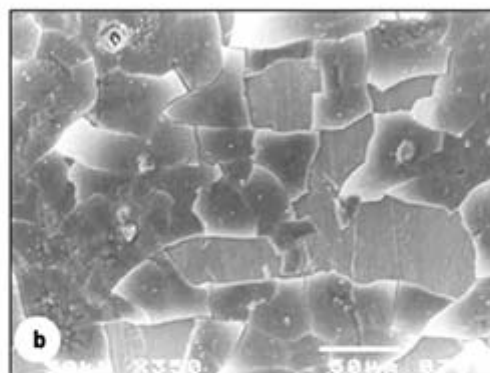
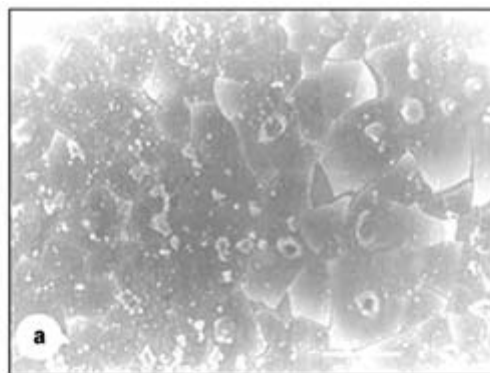
Rys. 2.

Wygląd powierzchni wewnętrznej rurek mosiężnych z wytworzoną warstwą ochronną (przy różnych parametrach procesu pasywacji) przedstawiono na rysunku 3 a – d.



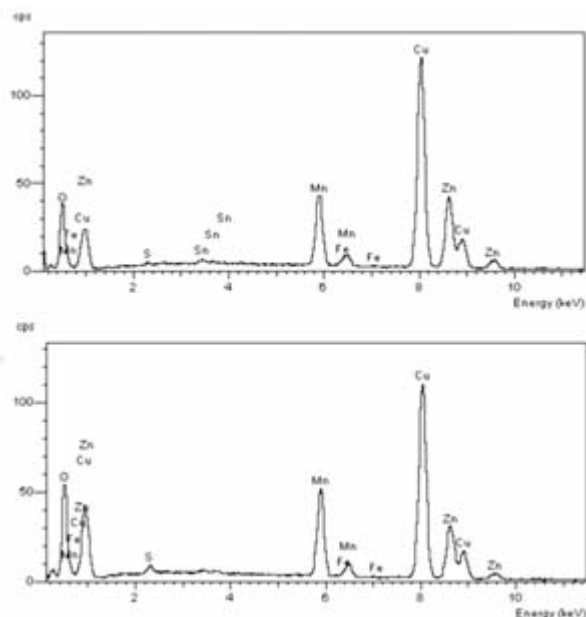
Rys. 3.

Na zdjęciach mikroskopowych (rys. 4 a – d) przedstawiono struktury uzyskanych warstw ochronnych.



Rys. 4.

Skład chemiczny uzyskanych wybranych warstwek ochronnych przedstawiono na rentgenogramach (rys. 5) i w tabeli 1.



Rys. 5.

Tabela 1

Rurka	Skład pierwiastkowy, % _{wag}						
	Cu	Zn	Mn	Sn	S	Fe	O
Rurka nr I	52,97	18,54	10,41	0,46	0,45	0,24	16,94
Rurka nr II	55,21	23,86	8,23	0,60	0,13	0,38	11,59

W bieżącym roku proces pasywacji nowych rur mosiężnych zastosowano praktycznie przy pasywacji orurowania trzech wymienników ciepła (woda – woda) typu CW-2400. Przykładową charakterystykę techniczną jednego z wymienników przedstawiono poniżej.

Charakterystyka techniczna wymiennika 2WW-1

Typ:	CW-2400
Producent:	Zakłady Urządzeń Przemysłowych Nysa
Rok produkcji:	1986
Powierzchnia wymiany ciepła:	2400 m ²
Masowy przepływ wody chłodzącej:	5785 t/h
Masowy przepływ wody sieciowej:	2350 t/h
Temperatura wody sieciowej na wejściu:	63/110°C
Temperatura wody sieciowej na wyjściu:	31°C
Temperatura wody chłodzącej na wlocie:	18°C
Temperatura wody chłodzącej na wylocie:	31/50°C
Ciśnienie robocze wody sieciowej:	1,2 MPa
Ciśnienie robocze wody chłodzącej:	0,3 MPa
Objętość przestrzeni wody sieciowej:	30 m ³
Objętość wody chłodzącej:	24 m ³
Liczba rurek 24x1:	4698
Długość rurek:	7133 mm
Materiał rurek:	MC70

Procesy pasywacji wykonano za pomocą prostej instalacji pomocniczej (rys. 6). Czas wykonania procesu pasywacji wynosił ok. 8 godzin.



Rys. 6.

W czasie prowadzenia procesów pasywacji kontrolowano w sposób ciągły:

- przepływ,
- temperaturę roztworu,
- odczynu pH roztworu,
- przewodnictwo elektrolityczne roztworu, oraz okresowo stężenie poszczególnych składników roztworu pasywującego.

Po zakończeniu procesu i spuszczeniu roztworu pasywującego przeprowadzono kontrolę stanu wewnętrznej powierzchni rurek, stwierdzając obecność prawidłowo wytworzonej na ich powierzchni warstewki ochronnej.

Podsumowanie

W początkowym okresie eksploatacji nowych lub przerurowanych wymienników ciepła wyposażonych w rury mosiężne stwierdza się wzrost ilości uszkodzeń korozyjnych rur.

Odporność korozyjna rur mosiężnych w środowisku wodnym związana jest z obecnością na powierzchniach rur tlenkowych warstwek ochronnych.

Opracowana technologia zabezpieczenia powierzchni rur mosiężnych na czas początkowej eksploatacji pozwala na skuteczną ochronę rur przed procesami korozyjnymi do czasu wytworzenia się właściwych warstwek pasywnych.

Poprzez zmianę parametrów procesu możliwe jest wytworzenie warstwy ochronnej na różnego rodzaju stopach stosowanych do produkcji rur.

Całkowity czas realizacji procesu dla typowych wymienników ciepła nie powinien przekroczyć 24 godzin. Ładunek zanieczyszczeń poprocesowych jest niewielki i możliwy do utylizacji w układach technologicznych elektrowni/elektrociepłowni.

Literatura

- [1] Jakubik A.: Uszkodzenia niemechaniczne urządzeń cieplnych elektrowni, WNT, Warszawa 1974
- [2] Jasner M., Hecht M., Beckmann W.: Heat exchangers and piping systems from copper alloys – commissioning operating and shutdown
- [3] Stubbe J., Briquet J.: Ermittlung der Parameter für die Eisen (II) – sulfatdosierung an Wärmeaustauschern