

Szanowni Państwo,

Artykuły zamieszczone w niniejszym Biuletynie Pro Novum to, w większości, nieco uzupełnione wersje referatów wygłoszonych podczas zorganizowanej przez Pro Novum, już 14. raz – w maju br – Konferencji naukowo-technicznej: **UDZIAŁ CHEMII ENERGETYCZNEJ WE WZROŚCIE EFEKTYWNOŚCI URZĄDZEŃ - Wpływ warunków pracy na trwałość urządzeń ciepłno-mechanicznych.**

Więcej o Konferencji można przeczytać w relacji z niej zamieszczonej w dalszej części Energetyki. Artykuły z Konferencji uzupełniają tekst przedstawiający rekomendowaną przez Pro Novum metodykę analizy ryzyka wspierającą bezpieczeństwo techniczne urządzeń, których elementy pracują lub mogą w przyszłości pracować w zakresie indywidualnej trwałości oznaczającej często diagnostykę w trybie specjalnego nadzoru.

Jerzy Dobosiewicz & Jerzy Trzeszczyński

Paweł Gawron, Filip Klepacki
Pro Novum

Trwałość wybranych elementów kotłów w warunkach współspalania biomasy

Durability of boiler components in co-firing conditions

Obecnie współspalanie węgla i biomasy w kotłach jest rutynowym podejściem w eksploatacji bloków energetycznych powodowane wymogami ochrony środowiska oraz korzyściami finansowymi z tytułu spalania ekologicznego paliwa. Jednakże zmiana jakości paliwa w stosunku do pierwotnie założonych wartości powoduje, że część elementów kotła jest eksploatowana w zdecydowanie innych warunkach niż projektowe. Dotyczy to głównie powierzchni ogrzewalnych, których warunki pracy znacznie się pogorszyły. Pogorszenie to skutkuje przede wszystkim obniżeniem trwałości oraz wzrostem awaryjności powodowane głównie procesami korozyjnymi, ale również korozyjno-erozyjnymi.

Przyczyny występowania uszkodzeń korozyjnych w jednostkach energetycznych spalających „trudne” paliwa są zawsze wieloparametrowe, mające umocowanie w warunkach: termicznych, chemicznych jak i mechanicznych.

Na warunki te bezpośredni lub pośredni wpływ mają właściwości paliwa, technologia jego spalania oraz parametry charakteryzujące warunki wymiany ciepła w danej jednostce energetycznej.

Czynnikami istotnymi z punktu widzenia zagrożenia korozyjnego w **obszarze własności spalanego paliwa (węgiel i biomasy)**, są m.in.:

- udział biomasy w ogólnej masie paliwa,
- rodzaj ugrupowań chemicznych w których występują wybrane substancje (np. związki chloru, siarki, metali ziem rzadkich),
- wzajemna proporcja wybranych substancji chemicznych,
- kształt i wielkość cząsteczek paliwa,
- wilgotność,
- wartość opałowa (zwykle niższa niż w przypadku paliwa bez udziału biomasy);

w **obszarze technologii spalania**, są m.in.:

- udział stechiometryczny i dystrybucja powietrza pierwotnego i wtórnego,
- wartość współczynnika nadmiaru powietrza ,
- sposób i miejsce dopalania się paliwa ,
- wielkość ładunku szkodliwych substancji stałych i ciekłych w gazach spalinowych,
- parametry geometryczne płomienia,

- obciążenie cieplne wybranych konturów kotła,
- geometria komory spalania;

w obszarze warunków wymiany ciepła, są m.in.:

- temperatura powierzchni ogrzewalnych,
- profil temperaturowy w części radiacyjnej i konwekcyjnej,
- indywidualne rozkłady temperatur w wybranych konturach kotła,
- rozkład przepływu (cyrkulacji) gazów spalinowych w obrębie kotła,
- stosowane procedury ciągłego oczyszczania zewnętrznych powierzchni ogrzewalnych (np. zdmuchiwacze popiołu),
- przeszkody, zawirowania na drodze przepływu spalin,
- prędkość przepływu spalin,
- czas retencji gazów spalinowych przed obszarami konwekcyjnej wymiany ciepła.

Mechanizm korozji

Prowadzenie eksploatacji w warunkach współspalania nierozdzielnie wiąże się z występowaniem procesu korozyjnego, pojmowanego szeroko jako korozja wysokotemperaturowa. Korozja wysokotemperaturowa występuje w kotłach zawsze, ale w normalnych warunkach eksploatacji tempo ubytku metalu (średnio 8 – 10 nm/h) pozwala na długoletnią, bezawaryjną pracę kotła. Praca urządzeń z zastosowaniem niskoemisyjnych technik spalania oraz spalaniem paliw alternatywnych (biomasa) powoduje, że prędkość ubytku grubości metalu wskutek korozji wysokotemperaturowej może znacząco wzrastać, w niekorzystnych warunkach do 1 – 2 mm /1000h, stając się główną przyczyną stwierdzanych w ostatnim okresie czasu uszkodzeń korozyjnych powierzchni ogrzewalnych kotłów.

Mechanizm korozji wysokotemperaturowej jest bardzo złożony i nie we wszystkich obszarach do końca rozpoznany. Generalnie na proces korozyjny wywołany tym typem korozji składają się dwa procesy:

- **termiczny** – utlenianie stali pracujących w wysokich temperaturach,
- **chemiczny** – agresywne oddziaływanie związków chemicznych na tlenkowe warstwy ochronne i metal
 - gazowych zawartych w spalinach (związki siarki, chloru, CO),
 - stałych/ciekłych/gazowych zawartych w osadach odkładających się na powierzchniach wymiany ciepła.

W zależności od miejsca występowania (parownik / przegrzewacze pary), dominacja mechanizmu oraz znaczenie każdego z powyższych procesów ulega zdecydowanym zmianom. Uwzględniając bardzo znaczący wpływ temperatury na mechanizm korozji, to własności paliwa oraz warunki spalania będą miały większy wpływ na korozję rur parownika, natomiast korozja rur przegrzewaczy związana będzie z oddziaływaniem osadów popiołu lotnego oraz wysokiej temperatury.

Na obydwie te procesy korozyjne, choć w zdecydowanie różnym zakresie, ma wpływ współspalanie biomasy.

Utlenianie stali pracującej w wysokich temperaturach

Każdy metal ulega utlenianiu, jednakże w pewnych warunkach proces ten może zachodzić bardzo gwałtownie. Odporność

na utlenianie danego gatunku stali jest określana przez jego żaroodporność determinowaną stabilnością warstwy tlenkowej chroniącej metal przed gwałtownym utlenianiem. Stabilność warstwy ochronnej jest uzależniona przede wszystkim od temperatury, środowiska w którym się znajduje oraz od składu chemicznego stali co ma odzwierciedlenie w składzie chemicznym warstwy.

W związku z powyższym każdy gatunek stali ma dopuszczalną temperaturę dla długotrwałej pracy po przekroczeniu której następuje utrata własności ochronnych warstwy tlenków i gwałtowne utlenianie (korozja) metalu. Biorąc pod uwagę normalny rozkład temperatur metalu poszczególnych powierzchni ogrzewalnych w kotle to na gwałtowne utlenianie narażone są głównie rury przegrzewaczy pary. Zmiana składu chemicznego paliwa (wprowadzenie biomasy jest właśnie taką zmianą) nie ma wpływu na podwyższenie temperatury spalin w obszarze przegrzewaczy jednakże uwzględniając nie tylko skład chemiczny ale również własności mechaniczne biomasy okazuje się, że w sposób pośredni taki wpływ jest jak najbardziej możliwy. Jego źródłem są własności mechaniczne biomasy, które powodują trudności we właściwym zmieleniu paliwa, co w konsekwencji skutkuje zwiększeniem frakcji gruboziarnistych w paliwie dostarczanym do palników. Ponadto duża zawartość wilgoci w biomacie również wpływa na pogorszenie przemiału. Dostawanie się do komory paleniskowej paliwa o mniejszym rozdrobnieniu powoduje, że czas jego spalania się wydłuża, a tym samym niejednokrotnie ulega dopalaniu w rejonie międzyciągu podwyższając w tym obszarze temperaturę spalin. O procesie dopalania się węgla w rejonie przegrzewaczy może świadczyć obecność niedopalonego węgla w osadach na powierzchniach zewnętrznych węzownic.

Z uwagi na powyższe można mówić o pośrednim wpływie współspalania biomasy na procesy korozyjne przegrzewaczy powodowane gwałtownym utlenianiem się stali pracującej w temperaturach wyższych od dopuszczalnych. Należy pamiętać, że to jest jedyny wpływ biomasy, w którym skład chemiczny paliwa nie ma żadnego udziału.

Agresywne oddziaływanie związków chemicznych na tlenkowe warstwy ochronne i metal

Skład spalin jest zmienny i zależy od rodzaju paliwa oraz warunków jego spalania (podstechiometryczne lub inne). Po wprowadzeniu niskoemisyjnych technik spalania (spalanie podstechiometryczne) oraz współspalania biomasy w spalinach pojawiły się lub radykalnie zwiększyły swoją obecność składniki agresywne: niedopalony węgiel, CO, chlorki, siarczki i siarczany metali alkalicznych (K, Na), których synergiczne, korozyjne oddziaływanie prowadzi do poważnych i szybkich w czasie uszkodzeń korozyjnych powierzchni ogrzewalnych.

Spalanie paliw alternatywnych w głównej mierze poczyniło się do wzrostu zawartości chloru w spalinach oraz osadach na powierzchniach ogrzewalnych, uważanego za szczególnie agresywny w stosunku do metalu oraz warstw ochronnych.

Chlor w biomacie pochodzenia roślinnego występuje w zależności od rodzaju biomasy, w ilości od poniżej 0,05% w przypadku biomasy drzewnej, do ponad 1% w przypadku roślin jednorocznych (traw, słomy zbożowej, rzepakowej itp.).

Chlor występuje głównie w postaci rozpuszczalnych chlorków, głównie sodu, potasu, magnezu i wapnia zaabsorbowanych przez rośliny z gleby.

Źródłem chloru molekularnego (Cl_2) przy powierzchni metalu, odpowiedzialnego za niszczenie metalu i znacznie bardziej agresywnego niż np. obecny w spalinach chlorowódz, może być obecny w spalinach HCl, który w warunkach redukcyjnych ulega rozkładowi (główne źródło chloru w przestrzeni parownika) oraz występujące w osadach chlorki metali alkalicznych (główne źródło chloru na powierzchni rur przegrzewaczy pary).

W warunkach normalnych przy obecności tlenu w spalinach na powierzchni metalu formują się warstwy tlenkowe (tlenki żelaza) stanowiące naturalną warstwę pasywną metalu i barierę dla innych gazowych składników spalin.

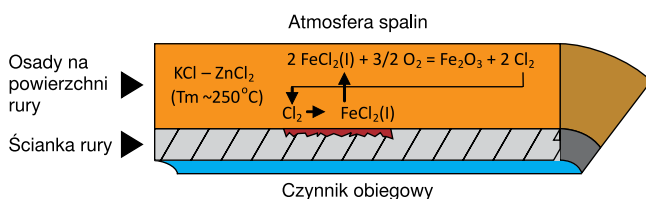
Sytuacja ta ulega zdecydowanej zmianie w warunkach niedoboru tlenu oraz w momencie narastania grubych warstw osadów na powierzchniach rur (jak ma to miejsce przy spalaniu niskoemisyjnym i spalaniu biomasy) – rysunki 1 – 2.



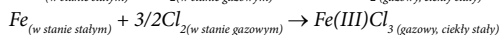
Rys. 1 – 2

Parametry fizykochemiczne pod osadami są zdecydowanie różne od występujących w przepływającym strumieniu spalin i w zależności od składu chemicznego osadów (chlor, metale alkaliczne, siarka) oraz ich morfologii w różnym stopniu mogą agresywnie oddziaływać na metal i warstwy ochronne.

Na poniższym schemacie przedstawiono prawdopodobny mechanizm niszczenia rur na drodze wysokotemperaturowej korozji chlorkowej.

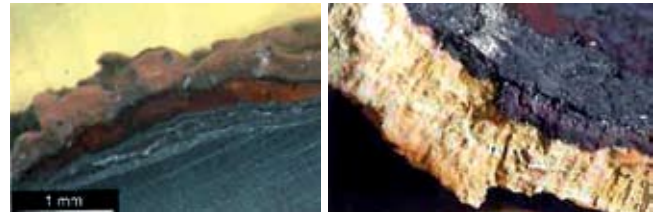


Chlor obecny w osadach reaguje z żelazem i tworząc w zależności od warunków dwu lub trójwartościowe chlorki żelaza.



Związki te odparowując w warunkach temperaturowych panujących w komorze ekranowej przemieszczają się w „górze” poprzez warstwę osadów i dochodząc do zewnętrznej powierzchni ulegają utlenieniu przez tlen zawarty w gazach spalinowych. W wyniku powyższej reakcji powstają tlenki żelaza oraz odtwarzany jest chlor, który wtórnie może ponownie atakować materiał rury, co oznacza, że raz „zużyty” chlor na utworzenie chlorków żelaza może ponownie atakować powierzchnię rur. W niekorzystnych warunkach i braku możliwości „zablokowania” wpływu chloru na

postęp korozji możemy mieć do czynienia z zamkniętym cyklem chlorowym którego efektem będzie bardzo szybki proces „spalania” żelaza w chlorze i degradacji materiału rur, którego szybkość może dochodzić do 2 mm/1000 h. Na rysunkach 3 – 4 przedstawiono widok osadów, produktów wysokotemperaturowej korozji chlorkowej. Patrząc od powierzchni rury widoczne produkty korozji żelaza (chlorki, siarczki żelaza), czerwono-brązowe warstwy tlenkowe (tlenki żelaza) oraz jasna warstwa innych osadów.



Rys. 3 – 4

Oprócz bezpośredniej reakcji żelaza z gazowym chlorem, w przypadku obecności w osadach bezpośrednio przylegających do powierzchni rur związków tworzących z żelazem niskotopliwe eutektyki (np., $ZnCl_2$ -KCl 250 – 262°C; $ZnCl_2$ -KCl-PbCl₂ 275°C; KCl-ZnCl₄-K₂SO₄-ZnSO₄ 292°C), proces korozyjny może ulegać dalszej, znacznej intensyfikacji (rys. 5 – 6).



Rys. 5 – 6

Retrospekcja uszkodzeń

Poniżej przedstawiono cztery przypadki uszkodzeń korozyjnych wywołanych złożonym procesem korozji wysokotemperaturowej.

Przypadek A

Układ podawania paliwa kotła typu OP-380 został zmodernizowany w celu rozdzielenia mieszanki na osobny układ biomasy i węgla dzięki czemu mieszanie obydwu paliw następuje dopiero w komorze paleniskowej. Ponadto takie rozwiązanie spowodowało możliwość zwiększenia do 40% ilości spalanej biomasy. Poza układem podawania paliwa oraz palnikami w kotle nie wykonano żadnych dodatkowych prac adaptacyjnych.

W czasie dwóch lat od modernizacji stwierdzono szereg nieprawidłowości prowadzących początkowo do niedotrzymywania temperatur pary na wylocie z kotła (zwłaszcza pary wtórnej) oraz spadku sprawności bloku, a ostatecznie do zwiększenia awaryjności i czasu postojów awaryjnych.

Wszystkie problemy z prowadzeniem kotła, takie jak intensyfikacja procesów erozyjno-korozyjnych oraz nie osiągnięcie dostatecznych przegrzewów pary, były powiązane z nadmiernym szlakowaniem powierzchni ogrzewalnych. W dalszej części artykułu przedstawiono krótki opis wspomnianych problemów.

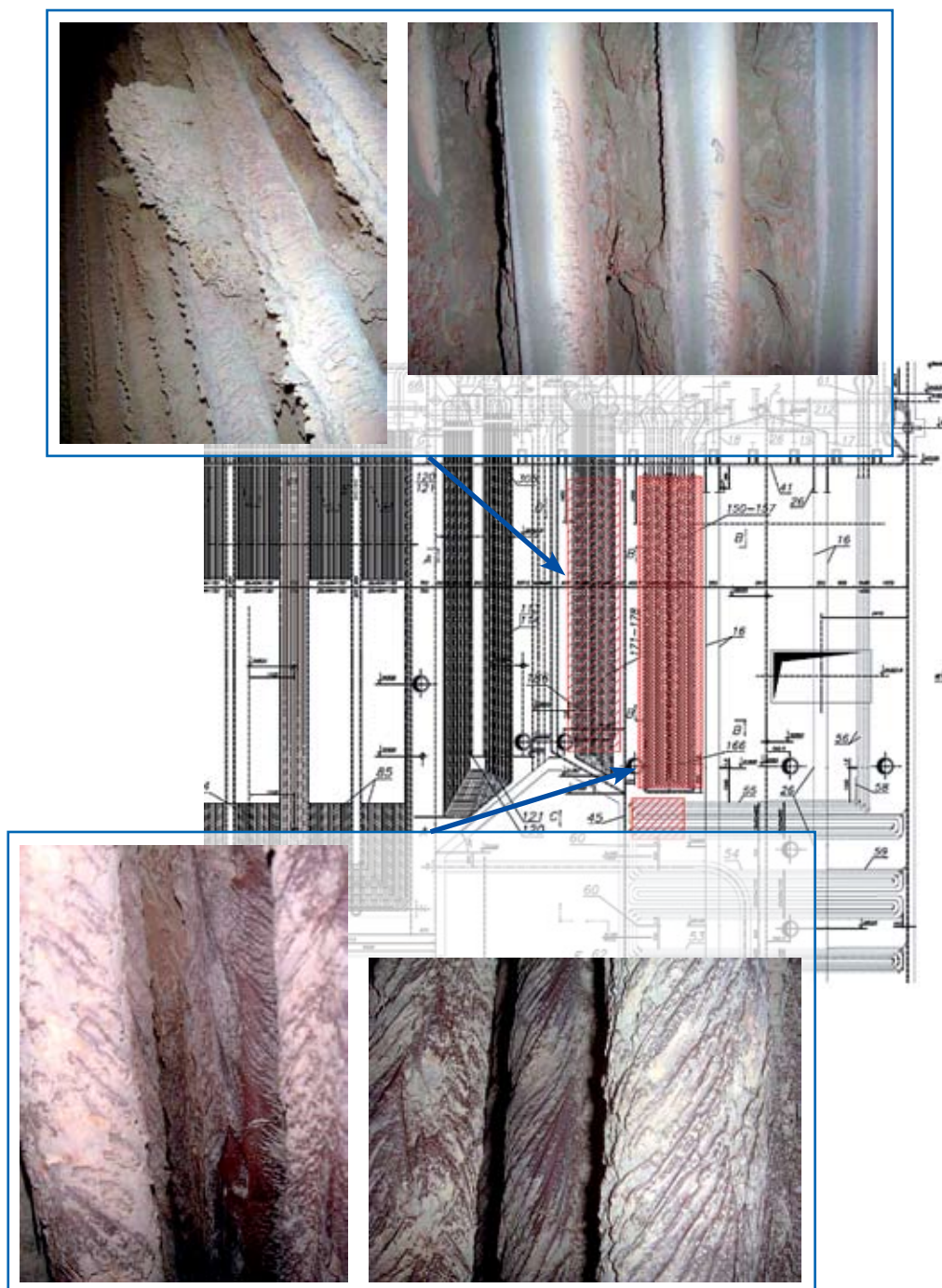
Szlakowanie

Nadmierne szlakowanie dotyczyło głównie końcowego i pośredniego przegrzewacza pary wtórnej. Na rysunku 7 przedstawiono powierzchnie ulegające nadmiernemu szlakowaniu. Gęstość zakreskowania oznacza intensywność szlakowania. Największe zanieczyszczenie powierzchni prowadzące niemal do całkowitego ograniczenia przepływu spalin dotyczyło przegrzewacza pośredniego. Wynikało to z małej podziałki ustawienia wężownic przegrzewacza wynoszącej 75 mm co powoduje, że prześwit pomiędzy rurami wynosił zaledwie 37 mm. Dodatkowo stwierdzono

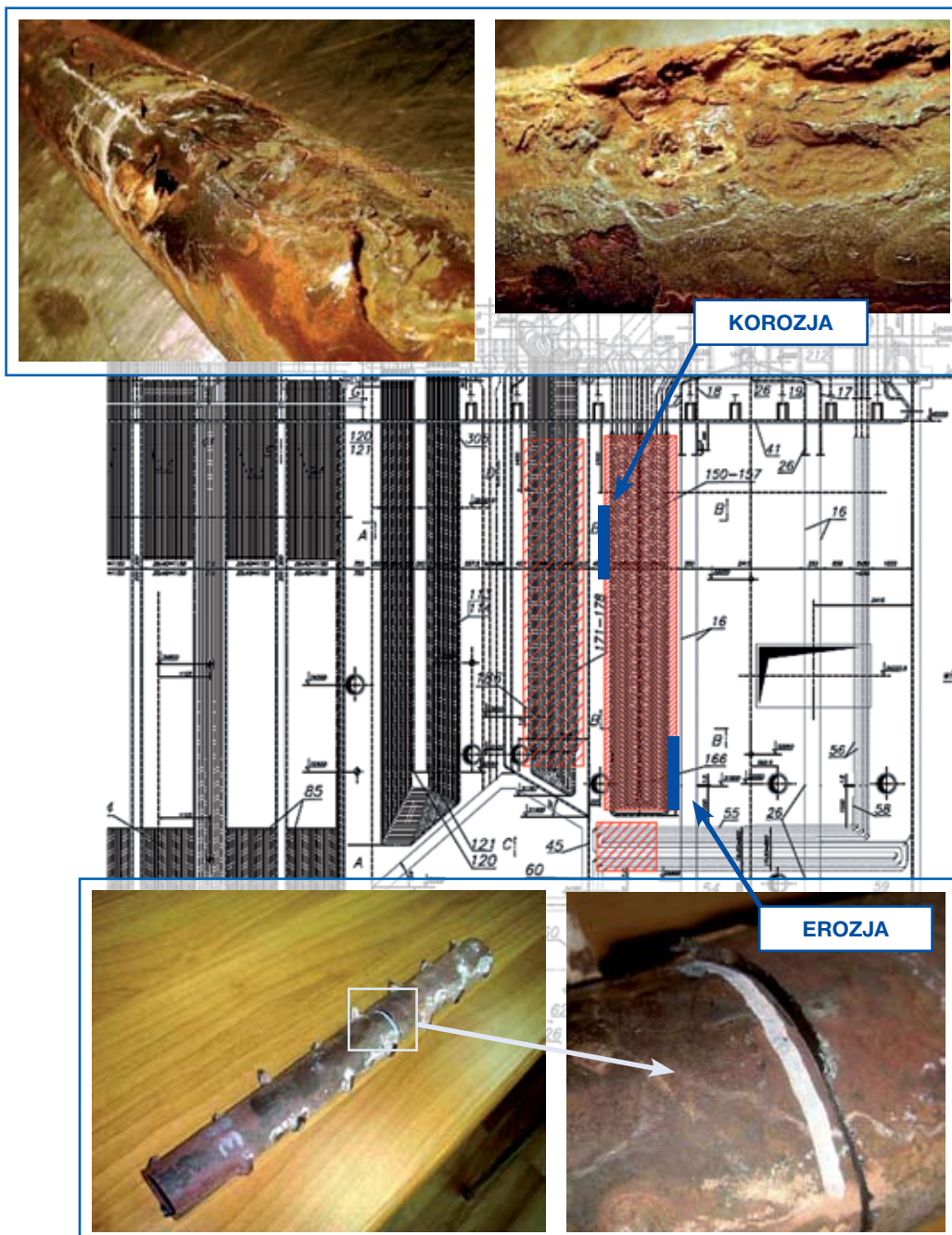
w osadach znaczne ilości glinokrzemianów związanych z sodem i potasem, które obniżają temperaturę mięknienia tych związków powodując wzrost aglomeracji kolejnych warstw osadów.

Procesy erozyjne i korozyjne (rys. 8)

Erozja związana jest ze zwiększeniem prędkości przepływu spalin oraz przekierowaniem głównego strumienia spalin na elementy, które do tej pory nie pracowały w warunkach erozyjnych. Takim elementem w rozpatrywanym przypadku są rury wieszakowe podgrzewacza wody.



Rys. 7. Powierzchnie ulegające największemu szlakowaniu



Rys. 8. Przykłady erozji i korozji

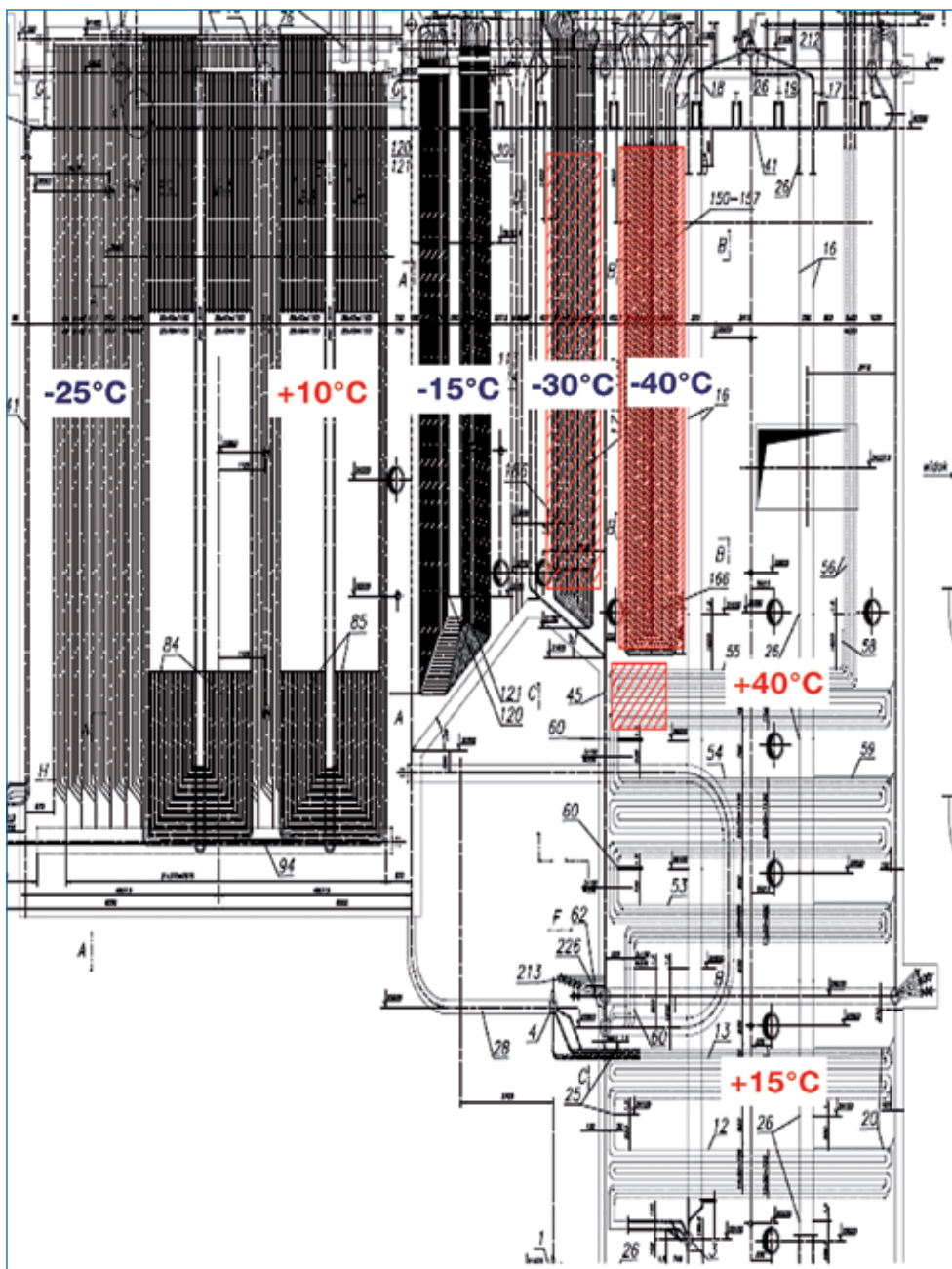
Uszkodzenia korozyjne odnotowane w tym przypadku są zbliżone do siebie i wykazują rozległe ubytki metalu o charakterze wytopionego metalu przebiegające wzdłuż głównej osi rury. Ubytki te są umiejscowione na obwodzie rury pod kątem 30–45° do kierunku napływu spalin. Analiza osadów z powierzchni zewnętrznej wykazała znaczne ilości siarki i potasu osadzone w granicach 10% dla każdego pierwiastka.

Warunki cieplne pracy powierzchni ogrzewalnych

Wymiana ciepła na powierzchniach ogrzewalnych, które są w znacznym stopniu zanieczyszczone, jest bardzo ograniczona. Żeby sprawność kotła była niewiele niższa od sprawności przed

modernizacją konieczne jest aby energia spalin odbierana była również na innych powierzchniach ogrzewalnych. W tym przypadku zwiększono temperatury przegrzewu na przegrzewaczu konwekcyjnym oraz podgrzewaczu wody. Średnia temperatura pracy węzownic przegrzewacza konwekcyjnego wzrosła o 40°C ale niejednokrotnie można odnotować wzrost nawet o 70°C. Taka sama sytuacja, tylko w stronę odwrotną, dotyczy, zaszlakowanego, przegrzewacza pary wtórnej.

Takie warunki pracy powodują, że trwałość węzownic przegrzewacza konwekcyjnego znacznie spada prowadząc do jego przedwczesnej wymiany. Orientacyjne zmiany temperatur metalu węzownic po modernizacji przedstawia rysunek 9.



Rys. 9. Zmiany temperatur metalu węzownic po modernizacji

Przypadek B

W czasie eksploatacji uległ awarii przegrzewacz konwekcyjny pary pierwotnej kotła typu OP-430. W kotle tym spalane jest od ok. 3 lat 12% biomasy poprzez „węglowy” układ podawania paliwa.

Nieszczelności były umiejscowione na kolanach, po stronie ściskanej, skrajnego płata (rys. 10). Powierzchnia zewnętrzna w okolicach perforacji oraz przy pocienieniu ścianki jest pokryta osadami i dodatkowo wykazuje znaczną nieregularność (rys. 11 – 12).

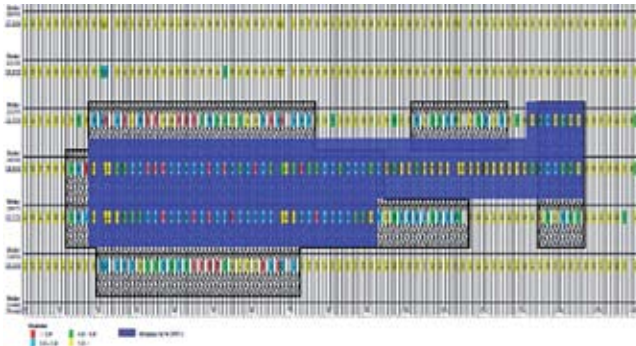
Podczas oględzin wykonanych bezpośrednio po awarii stwierdzono znaczne zanieczyszczenie środkowej części powierzchni ogrzewalnej przegrzewacza konwekcyjnego prowadzące nawet do ograniczenia przepływu (rys. 13).

W oględzinach również wykazano, że kolana na pierwszych czterech płytach od strony prawej kotła posiadają podobne ubytki grubości ścianki (w tym rejonie nie stwierdzono nieszczelności).

Przyczyną uszkodzenia kolan przegrzewacza konwekcyjnego było jednoczesne oddziaływanie czynników korozyjnych oraz erozyjnych. Obydwa procesy wiążą się z zanieczyszczeniem powierzchni przegrzewacza konwekcyjnego prowadzące do częściowego ograniczenia przepływu spalin przez część środkową przegrzewacza i skierowanie głównego strumienia spalin na skrajne płyty. Doprowadziło to do koncentracji agresywnych związków w rejonie skrajnych płyt (w osadach stwierdzono ponad 10% siarki z której część była związana z żelazem w postaci siarczku żelaza FeS) oraz niszczenia warstwy ochronnej stali w skutek dużej prędkości przepływu zanieczyszczonych spalin.



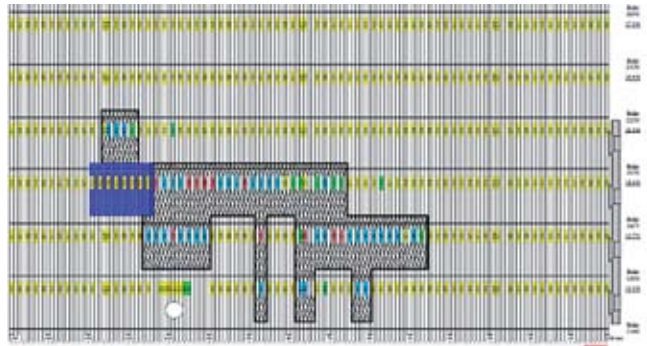
Rys. 14. Uszkodzona rura parownika



Rys. 15. Obraz ekranu tylnego
(niebieskie pole – obszar wymiany w 2008 r.,
czarne zakreskowanie – obszar wymiany w 2011 r.)



Rys. 16. Obraz ekranu lewego
(niebieskie pole – obszar wymiany w 2008 r.,
czarne zakreskowanie – obszar wymiany w 2011 r.)



Rys. 17. Obraz ekranu prawego
(niebieskie pole – obszar wymiany w 2008 r.,
czarne zakreskowanie – obszar wymiany w 2011 r.)

Ponadto wykonane analizy wyników pomiarów grubości i zakresu wymian rur ekranowych z poprzednich lat oraz z remontu w 2011 roku (rys. 15 – 17) wykazują znaczny wzrost tempa ubytku grubości ścianek rur w ostatnim okresie. Średnie tempo ubytku grubości ścianki przed 2008 rokiem wynosiło $\Delta g \approx 0,4 \text{ mm}/10\,000 \text{ h}$, natomiast w okresie od 2008 roku do 2011 roku wyniosło $\Delta g \approx 1,2 \text{ mm}/10\,000 \text{ h}$. Skutkiem przyspieszonej korozji był wzrost zakresu wymian rur ekranowych o ok. 35% w stosunku do remontu w 2008 roku (w 2011 roku częściowo wymieniono nawet te które były wymieniane w 2008 roku – rys. 17).

Przypadek D

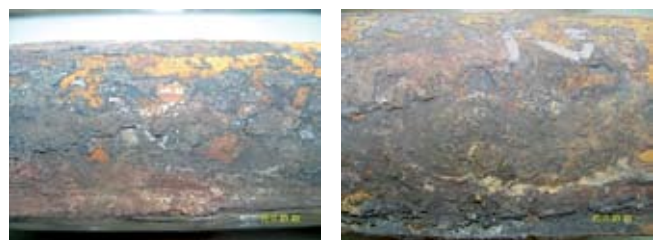
Kotły OP-430 bloków nr 1 i 2, pracują w warunkach spalania niskoemisyjnego przy dodatkowym udziale biomasy pochodzenia roślinnego dodawanej do węgla poprzez normalny układ zasilania kotłów w paliwo, tj. przez młyny węglowe, w przypadku obu kotłów oraz dodatkowo na kotle bloku nr 1 poprzez dysze zrzutowe do bezpośredniego podawania biomasy. Z uwagi na powyższe udziały biomasy w całej ilości spalanego paliwa na kotle bloku nr 1 jest znacząco wyższy niż na kotle bloku nr 2. Komory paleniskowe obu kotłów wyposażone są w ekrany szczelne z rurami $\phi 57 \times 5,0 \text{ mm}$ z palnikami narożnymi. Kierunek wiru przeciwny do ruchu wskazówek zegara.

Z uwagi na pracę kotłów w warunkach spalania niskoemisyjnego część powierzchni rur ekranowych w wybranych

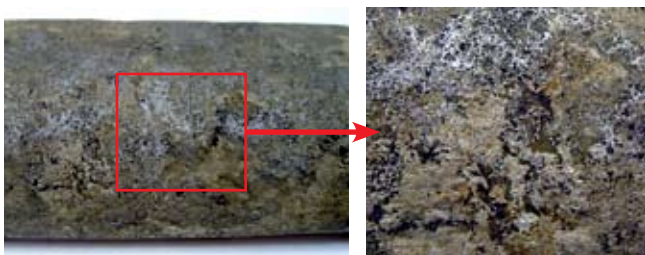
pasach (największego niedoboru tlenu) pokryta jest hybrydową powłoką antykorozyjną.

W czasie eksploatacji w komorach paleniskowych obu kotłów, krótko po sobie wystąpiły dwie podobne awarie (nieszczelności rur parownika) w pasie palnikowym. W obu przypadkach bezpośrednią przyczyną uszkodzenia było pocienienie ścianki rury od strony zewnętrznej zwróconej do komory paleniskowej.

Powierzchnia rur od strony ogniowej z kotła nr 1 pokryta była warstwą łuskowatych osadów o zróżnicowanej barwie od żółtego do ciemno – brązowego. Osady dość luźno związane z materiałem rury, odpadające pod lekkim naciskiem mechanicznym (rys. 18 – 19). Powierzchnia pod osadami pokryta gęstą siatką ubytków korozyjnych o zróżnicowanej powierzchni i głębokości. Z uwagi na ilość wskazań korozyjnych, wzajemnie się przenikających, uszkodzenie miało charakter powierzchniowy (rys. 20 – 21).



Rys. 18 – 19



Rys. 20 – 21

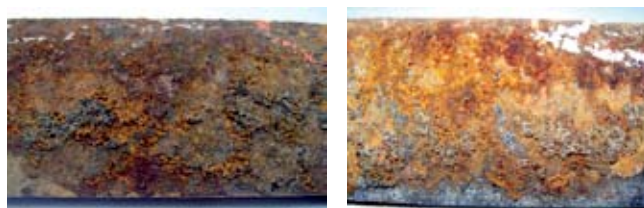
W pasach ekranów pokrywających się z miejscami uszkodzeń stwierdzono również występowanie charakterystycznych osadów – spieków pokrywających w wybranych obszarach powierzchnie rur ekranowych. Osady miały postać bardzo grubych łusek, o grubości dochodzącej do 3 cm, dość gładkich na powierzchni zewnętrznej, silnie porowatych w obrazie przekroju poprzecznego i wielobarwnych o złożonej morfologii bezpośrednio przy powierzchni rur (rys. 22 – 23).



Rys. 22 – 23

Na rysunkach 24 – 25 przedstawiono stan powierzchni zewnętrznej rur z kotła nr 2. Powierzchnia rur pokryta warstwą porowatych osadów o zróżnicowanej barwie. Osady o zdecydowanie mniejszej grubości i większej spójności z podłożem niż w przypadku rur z kotła bloku nr 1. Pod osadami siatka przenikających się ubytków korozyjnych o zmiennej głębokości.

Próba Baumanna wykazała obecność zróżnicowanej, w zależności od miejsca dokonanego przekroju rury, ilości siarczków



Rys. 24 – 25

(atmosfera redukcyjna) na pograniczu osad-metal od strony komory paleniskowej. Fotografia stykowa pokazuje asymetryczny układ ubytków grubości ścianki – większy stopień pocienienia po stronie przeciwnej do kierunku wiru palnikowego. Asymetryczny charakter uszkodzenia (ubytku grubości) bardziej widoczny na rurach z kotła nr 1 (rys. 26 – 27).

Kocioł nr 1

Kocioł nr 2

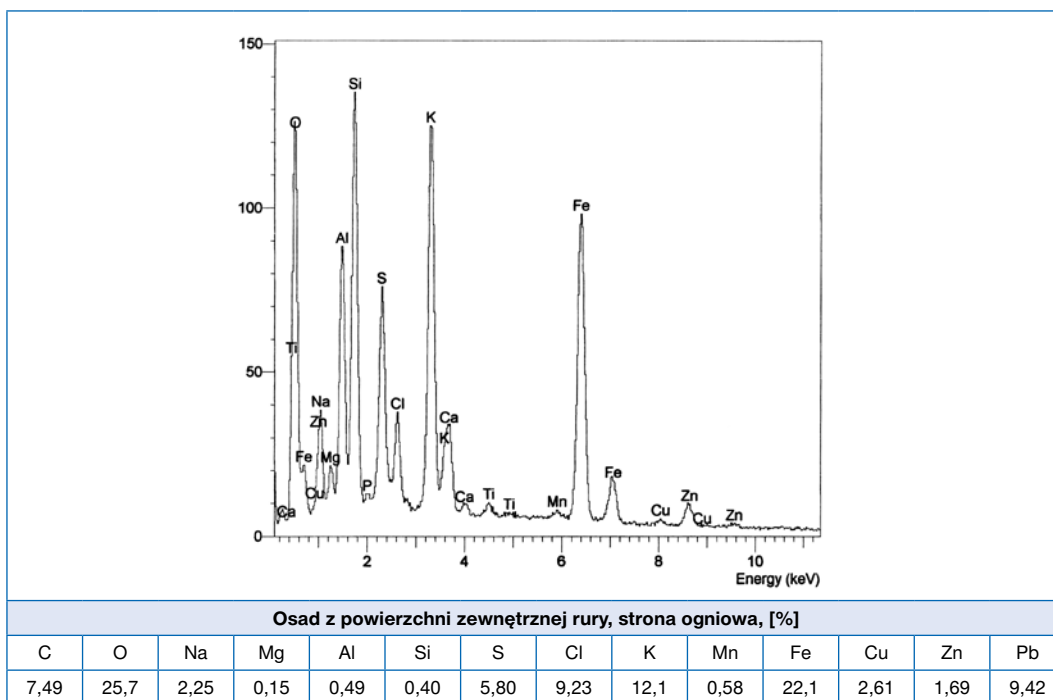


Rys. 26 – 27

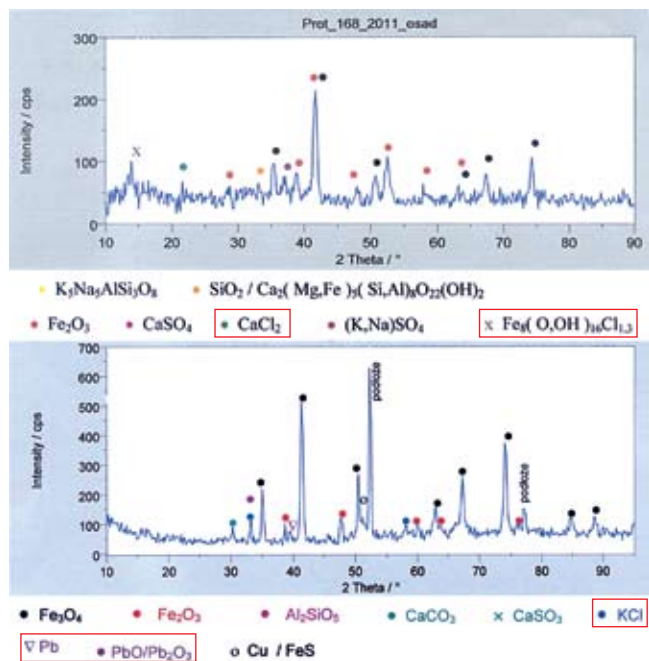
Skład chemiczny osadów

Głównym składnikiem osadów na zewnętrznej powierzchni rur ekranowych z kotła nr 1 były związki żelaza przy znaczącym udziale związków siarki oraz niewielkiej domieszce metali ziem rzadkich.

Głównym składnikiem spieku (jak na rys. 22 – 23) były związki krzemu, żelaza oraz wapnia z domieszką fosforu i siarki. Pomimo barwy spieku wskazującej na obecność węgla (przeważający kolor czarny) to jego zawartość w osadzie była niewielka.



W wyciągach wodnych sporządzonych z osadów pobranych z rur oraz ze spieku stwierdzono zawartość związków chloru przy czym ich zawartość w osadach przyległych bezpośrednio do ścianki rur była o rząd większa (17,7 mg/dm³) niż w strukturze spieku. Obecność związków chloru w bliskim kontakcie z powierzchnią rur potwierdziły wyniki badań mikroanalizy rentgenowskiej oraz dyfrakcyjnej.

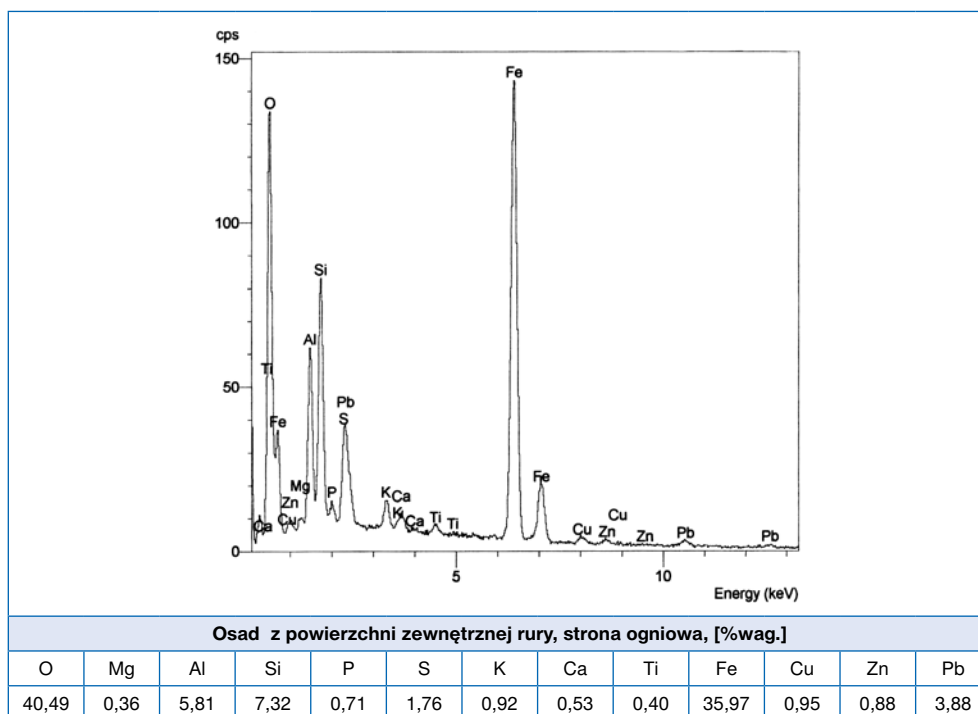


Na podstawie powyższych badań stwierdzono, że osady zbudowane są ze złożonych glinokrzemianów, krzemionki i tlenków żelaza. W osadzie bezpośrednio z powierzchni rury ekranowej dominował tlenek Fe_3O_4 , natomiast w spieku tlenek Fe_2O_3 . We wszystkich osadach wykryto również niewielkie ilości chlorków, siarczanów wapnia i żelaza.

Stwierdzona we wszystkich powyższych osadach obecność związków chloru (do 9,23% w osadach w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią metalu) oraz jego związków z metalami typu K, Ca, Zn tworzącymi liczne eutektyki w temperaturach bliskich 250°C (np., $ZnCl_2-KCl$ 250 – 262°C; $ZnCl_2-KCl-PbCl_2$ 275°C; $KCl-ZnCl_4-K_2SO_4-ZnSO_4$ 292°C) czyli temperaturach zbliżonych do temperatury ścianek rur ekranowych w warunkach normalnej pracy może wskazywać na ich znaczący negatywny wpływ na szybkość postępu ubytku grubości materiału rur. W osadach stwierdzono również obecność różnego rodzaju chlorków żelaza będących produktem „spalania” – korozji żelaza w gazowym chlorze, którego źródłem może być gazowy chlor zawarty w spalinach jak również chlor uwalniany się w warunkach redukcyjnych z nagromadzonych osadów (zawierających chlorki) na powierzchni rur. Obecność gazowego chloru w kontakcie z powierzchnią rur w połączeniu z oddziaływaniem stopionych soli tworzących eutektyki bardzo znacząco podnosi szybkość postępu korozji żelaza i ubytku grubości rur.

Głównym składnikiem osadów z zewnętrznej powierzchni rur z kotła nr 2 były związki żelaza (<95%) przy niewielkiej domieszce związków krzemu, siarki i fosforu. Ilość osadów na powierzchni zewnętrznej praktycznie 3-krotnie niższa niż na rurach z kotła bloku nr 1. W wyciągu wodnym sporządzonych z osadów pobranych z rur stwierdzono zawartość związków chloru przy czym jego zawartość nie przekraczała 2,5 mg/dm³ przy stwierdzonej dla kotła nr 1 ilości ok. 17,7 mg/dm³. Analiza pierwiastkowa wykazała obecność m.in. siarki (do ok. 4,0% wag.), ołowiu (do ok. 3,8% wag.) i cynku (do ok. 2,0% wag.).

W odróżnieniu od osadów z rur kotła nr 1 nie stwierdzono występowania w osadach chloru i jego związków oraz produktów reakcji chloru z żelazem. Biorąc pod uwagę fakt większego w porównaniu z kotłem nr 2 udziału spalanej biomasy w ogólnej masie paliwa na kotle nr 1 to wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że źródłem chloru i jego związków w szkodliwych stężeniach jest dodatkowa „porcja” spalanej biomasy. Za powyższym przemawia także ocena obrazu makroskopowego wycinków od strony



ogniowej i charakterystyczne dla wysokotemperaturowej korozji chlorkowej złogi ciemnych, łuskowatych osadów na powierzchni odcinków rur z kotła nr 1.

Podsumowanie

Współspalanie węgla i biomasy powoduje pogorszenie warunków pracy powierzchni ogrzewalnych.

Zagrożenie korozją wysokotemperaturową powierzchni ogrzewalnych kotłów wzrasta w warunkach niskoemisyjnego spalania z udziałem paliw alternatywnych.

Mechanizm korozji wysokotemperaturowej jest bardzo złożony, zależny od warunków termicznych i chemicznych panujących w obszarze spalania.

Typowe powłoki ochronne stosowane do zabezpieczenia rur kotłowych przed wpływem korozji niskotlenowej są z reguły nieskuteczne w przypadkach występowania wysokotemperaturowej korozji chlorkowej.

Podjęcie szerokiego zakresu działań związanych z doborem i przygotowaniem biomasy do spalania oraz optymalizacji samego procesu spalania w kotłach, przy odpowiednim zabezpieczeniu neutralizacyjnych z uwagi na postęp korozji obszarów/elementów, pozwala na prowadzenie procesu współspalania biomasy w sposób minimalizującym skutki jej obecności w paliwie.

LITERATURA

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009
- [2] Klepacki F.: „Korozja wysokotemperaturowa węzownic przegrzewaczy kotłów” *Energetyka* 2006, nr 3
- [3] Zbroińska-Szczechura E., Dobosiewicz J.: „Wpływ warunków eksploatacji kotła na trwałość węzownic przegrzewaczy pary wtórnej” *Energetyka* 2006, nr 12
- [4] Turna S., Yli-Olli S., Holmström S., Heikinheimo L.: „High temperature oxidation and corrosion of boilers materials” Konferencja Baltica VII, 2007

- [5] Effertz P.-H. i Wieme D.: „Mechanismen und Schadenformen der Hochtemperaturkorrosion an Überhitzerrohren steinkohlenbefeuerter Großkessel“ *Der Maschinenschaden* 50 (1977) H.3
- [6] Tomaszow N.D.: „Teoria korozji i ochrony metali” PWN, Warszawa, 1962
- [7] Mrowiec S., Werber T.: „Korozja gazowa tworzyw metalicznych” Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1965
- [8] Uhlig H.H.: „Ochrona przed korozją” WNT, Warszawa, 1976
- [9] Klepacki F., Wywrot D.: „Trwałość węzownic przegrzewaczy wtórnych w warunkach niskoemisyjnego spalania” XII Sympozjum Informatyko-Szkoleniowe, Wiśła 2010
- [10] Mroczek K.: „Analiza pracy młynów w elektrowni przy mieleniu węgla z biomasą” Symposium informatyko – szkoleniowe pn.: Wpływ współspalania różnych paliw a w szczególności biomasy na bezpieczeństwo elektrowni, Szczyrk 2010
- [11] Zuwała J.: „Wielkoskalowe współspalanie biomasy w energetyce” Seminarium Biomasa, spalanie tlenowe, wychwytywanie i składowanie CO₂ – korzyści i zagrożenia, Gliwice 2011
- [12] Praca pod redakcją Kordylewskiego W.: „Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce” Wrocław 2000
- [13] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 116.2075/2007 – niepubl.
- [14] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 124.1932/2006 – niepubl.
- [15] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 60.2019/2007 – niepubl.
- [16] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 93.2217/2008 – niepubl.
- [17] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 23.2751/2012 – niepubl.
- [18] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 110.2702/2011 – niepubl.
- [19] Klepacki F., Panaś K., Wojtkiewicz R.: „Korozja przegrzewaczy kotłów współspalających biomasę”, XIII Sympozjum Informatyko-Szkoleniowe, Katowice 2011
- [20] Tomeczek J., Waclawiak K.: „Modelowanie powstawania osadów na powierzchniach konwekcyjnych przegrzewaczy kotłowych i ich wpływ na współczynnik przenikania ciepła” *Energetyka* 2008, nr 1
- [21] Labuda E.M., Cline D.A., Shields K.J.: Fireside corrosion in coal – and oil-fired units: failure mechanisms and methods of prevention” Paper No. 00234, Corrosion 2000
- [22] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 9.1816/2006 – niepubl.
- [23] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 50.2642/2011 – niepubl.
- [24] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 21.2453/2010 – niepubl.
- [25] Hardy T., Kordylewski W., Mościcki K.: „Zagrożenie korozją chlorkową w wyniku spalania i współspalania biomasy w kotłach”

Paweł Gawron
Pro Novum

Zabezpieczenie nowych rur mosiężnych wymienników ciepła na okres początkowej eksploatacji – 5 lat doświadczeń wdrożeniowych

Protection of new brass tubes in a heat exchanger for the initial operation time – 5 years of implementation experience

Normalny okres trwałości rurek mosiężnych stosowanych do rurowania wymienników ciepła eksploatowanych w elektrowniach i elektrociepłowniach (skraplacze pary, wymienniki regeneracyjne, wymienniki ciepłownicze, chłodnice itd.) chłodzonych wodą

z obiegów zamkniętych i otwartych (jeziora, rzeki) wynosi od 20 do 30 lat. W niektórych przypadkach, już po kilku latach eksploatacji, stwierdza się znaczne zużycie rurek, aż do nieszczelności włącznie, co też nie zawsze jest regułą. W niesprzyjających wa-