

Na rynku usług serwisowych, remontowych i diagnostycznych działa bardzo wiele firm, w większości są to jednak firmy związane z elektrownią. Serwisy dostawców są sporadyczne, często ograniczające się do nadzoru i dostawy części zamiennych. Ich wadą jest wykluczenie lub istotne ograniczenie klienta w zakresie dostępu do szczegółowej wiedzy, która powstaje w trakcie remontu lub/i monitorowania warunków pracy. Niesymetrycznie dostępna wiedza implikuje niesymetryczne warunki biznesu. To najczęściej pomijany ...choć najważniejszy fakt wpływający na możliwość zabezpieczenia interesu użytkownika.

Rozwiązanie znacznej części problemów może zapewnić pogwarancyjny serwis PGS realizowany wg opisanego wyżej modelu. Ma bardzo istotne – z punktu widzenia użytkownika urządzeń energetycznych – zalety:

- możliwość dostosowania się do aktualnej organizacji utrzymania majątku produkcyjnego elektrowni, bez ograniczenia jego istotnych cech, w tym technicznego poziomu,
- uzależnienie czasu trwania serwisu od rzeczywistych efektów jego realizacji,
- integrację całej wiedzy remontowej w zakresie wszystkich typów remontów,
- integrację informacji dotyczącej stanu technicznego urządzenia z badań i monitorowania eksploatacji-kreowanie wiedzy i pełne jej udostępnianie użytkownikowi wg zasady: „wiem tyle co Ty”,
- możliwość racjonalnego wydłużania okresów międzyremontowych oraz resursu urządzeń długo eksploatowanych z zachowaniem zasady dobrze zdefiniowanej odpowiedzialności za rezultat podejmowanych działań,
- konkurencyjną cenę w stosunku do długoterminowych serwisów dostawców urządzeń,
- uproszczenie formalnoprawnej części współpracy m.in. poprzez obniżenie poziomu ryzyk i możliwość prostszego zdefiniowania zasad odpowiedzialności.

Trudności z wdrożeniem wyżej opisanego podejścia do długoterminowego serwisu majątku produkcyjnego elektrowni mają charakter organizacyjny i mentalny.

Bariera organizacyjna ma właściwie charakter polityczny i wiąże się z ciągle niezakończonymi procesami restrukturyzacji zatrudnienia oraz integracji służb utrzymania technicznego w organizacjach energetycznych. Bariera mentalna dotyczy w ogólności zapłaty za wiedzę, w szczególności do rozwiązania dylematu: ile należy zapłacić za wydłużenie okresu międzyremontowego i racjonalne ograniczenie jego zakres?

Na razie wszyscy jesteśmy zainteresowani tym, żeby zwiększać zakres prac i koszt remontu. Czy uda się wykreować postępowanie, że także celowe i techniczno-ekonomicznie skuteczne działania pozwalające na uniknięcie niepotrzebnych prac będzie wiązało się z atrakcyjną zapłatą, ...oto jest pytanie?

Znacznie mniejszych problemów należy oczekiwać podczas wdrażania części diagnostycznej serwisu. Próby wdrażania takiego serwisu podejmowane są od paru lat, na szczęście – w tym przypadku – bariery mają charakter prawie wyłącznie organizacyjny, co dobrze rokuje możliwości jego kolejnych aplikacji oraz stanowi optymistyczną przesłankę do wdrożenia serwisu PGS.

#### Literatura

- [1] Benzel F., Kopstein H.: Marktengpasse bei der Beschaffung von Instand-haltungsleistungen – eine ausweglose Situation?. *VGB PowerTech* 7/2008
- [2] Dobosiewicz J.: Badania diagnostyczne urządzeń ciepłno-mechanicznych w energetyce. Część I i II. Biuro Gamma. Warszawa 1998
- [3] Trzeczcyński J.: Diagnostyka materiałowa on-line urządzeń ciepłno-mechanicznych elektrowni. *Biuletyn Pro Novum* Nr 1/2008. *Energetyka* 2008, nr 4
- [4] Trzeczcyński J.: Kiedy diagnostyka przynosi korzyści? *Biuletyn Pro Novum* Nr 3/2007. *Energetyka* 2007, nr 12
- [5] Sturm F. A.: Efficient Operations. Intelligent Diagnosis and Maintenance. *VGB Power Tech*. 2003



Ewa Zbroińska-Szczuchura

## Uszkodzenia erozyjno-korozyjne elementów w obiegu wody zasilającej

W układzie wody zasilającej kotłów energetycznych często występującym procesem, od strony przepływającego czynnika, jest erozjo-korozja.

Zjawisko erozyjno-korozyjnego niszczenia metalu jest szczególnym przypadkiem, kiedy oprócz niszczenia mechanicznego zachodzą intensywne procesy korozyjne.

Korozja i jej rozwój podczas przepływu czynnika następuje w określonych warunkach chemicznych i temperaturowych środowiska. Korozyjne, intensywne, niszczenie metalu towarzyszące przepływowi jest opisywane w światowej literaturze

technicznej jako FAC (Flow Assisted Corrosion). Korozja podczas przepływu czynnika rozwija się w obszarach, w których wzrasta rozpuszczalność magnetytu, a wzrost prędkości przepływu powoduje turbulencje, co prowadzi do:

- miejscowego usuwania ochronnej warstwy magnetytu,
- zwiększania prędkości usuwania metalu pod tą warstwą,
- miejscowego pocienienia ścianki elementu aż do perforacji włącznie.

FAC może rozwijać się w wielu elementach urządzeń energetycznych i znane są już przypadki uszkodzeń nawet

ze skutkiem śmiertelnym, tak jak miało to miejsce w Japońskiej elektrowni atomowej, kiedy uszkodzeniu uległy rury wody zasilającej [1].

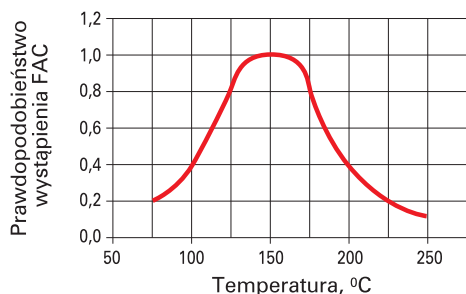
Proces niszczenia erozyjno-korozyjnego różni się znacznie od procesu czysto korozyjnego, jest to bowiem sposób fizykochemicznego niszczenia metalu, w którym rola korozji jest znaczna, a w wielu przypadkach jest czynnikiem przeważającym – szczególnie gdy energia działania wilgotnej pary lub wody jest nieznaczna i nie jest w stanie zniszczyć warstwy ochronnej magnetytu.

Jak wiadomo, korozja na granicy kontaktu metalu z wodą ma charakter elektrochemiczny z miejscowymi procesami anodowo-katodowymi. Można powyższy mechanizm przedstawić następująco: na powierzchni metalu powstają mikroogniwa składające się z anodowych i katodowych elementów, które umożliwiają zachodzenie reakcji korozyjnych. W środowisku utleniającym na powierzchni metalu wytwarza warstwę ochronną, którą stanowią tlenki metalu (0,01mm), tj. topotaktyczną warstwę magnetytową, a z nią związaną (przenikanie się siatek krystalicznych) hematytową warstwę epitaktyczną [2].

Mechanizm niszczenia warstwy ochronnej magnetytu:

- dyfuzyjny proces niszczenia żelaza, poprzez pory w zewnętrznej warstwie magnetytu (przy projektowych, niezaburzonych prędkościach przepływu czynnika),
- przy wysokim przepływie czynnika (znaczące prędkości) proces niszczenia kontrolowany dyfuzyjnie przechodzi w proces erozyjno-korozyjny.

Przy pewnych prędkościach wody i/lub pary wzrasta siła mechanicznego oddziaływania na metal aż do zniszczenia warstwy ochronnej. Natężenie erozyjno-korozyjnego procesu zależy jednocześnie od czynnika mechanicznego i chemicznego; ten mechanizm niszczenia metalu jest określany hydromechaniką strumienia i własnościami elektrochemicznymi przepływającego czynnika. Podwyższona temperatura środowiska oraz jego charakter chemiczny powodują wzrost rozpuszczalności warstwy ochronnej magnetytu. Skutkuje to mniejszą skutecznością ochronną odnawianej się warstwy tlenkowej i większym prawdopodobieństwem powstania FAC (rys. 1).

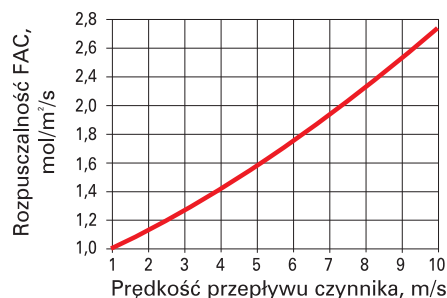


Rys. 1. Prawdopodobieństwo wystąpienia FAC w zależności od temperatury [2]

Kiedy warunki w obiegu wodnym sprzyjają rozpuszczalności magnetytu to, w warstwie tlenkowej, powstają pory, przez które dyfundują jony żelaza do roztworu, a proces się nasila szczególnie przy dużej prędkości strumienia czynnika. Istotny wpływ na stan warstwy ochronnej mają związki

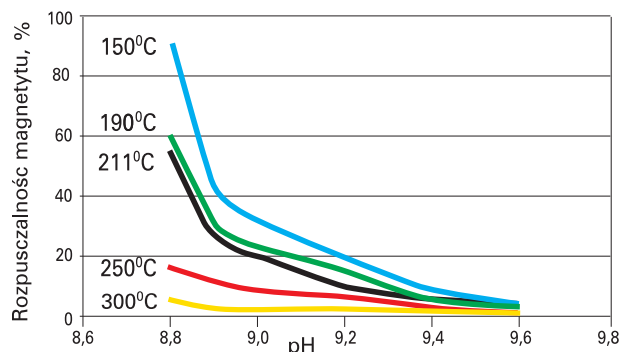
redukcyjne niszczące magnetyt. Podobny wpływ mają związki dające połączenia kompleksowe z jonami żelaza, które ze względu na ich nieznaczną dysocjację zubożają roztwór w jony żelaza i naruszają równowagę dynamiczną powodując ubytek metalu. Mechanizm ciągłego fizycznego niszczenia warstwy ochronnej (turbulencja), następnie odbudowywania magnetytu i ponownego niszczenia mechanicznego oraz kolejnej odbudowy jest charakterystyczny dla jednofazowej FAC.

Proces odnawiania magnetytu, w układzie wody zasilającej, jest ściśle związany z warunkami środowiska, na co ogromny wpływ ma chemiczne środowisko, czyli jakość wody jak również prędkości jej przepływu (rys. 2).



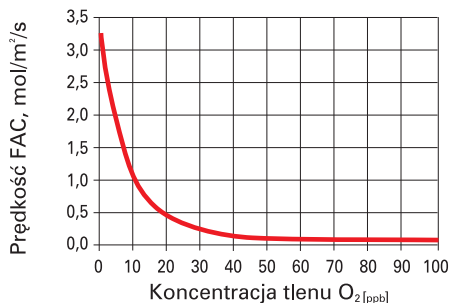
Rys. 2. Zależność rozwoju FAC w zależności od prędkości strumienia [2]

Powyższy proces był rozpoznawany na przykładzie reżimów w kotłach odzysknicowych (HRSG – heat recovery steam generator), gdzie jedną z sugerowanych przyczyn pośrednich, tj. czynników wywołujących i/lub stwarzających warunki rozwoju omawianego mechanizmu niszczenia był skład chemiczny wody zasilającej. Chemiczny reżim wodny, w tego typu urządzeniach, musi być utrzymywany na stałym poziomie projektowym, co, przy stosowaniu kilku różnych cykli ciśnieniowych w pracy tych kotłów, jest prawie niemożliwe, bo nie można idealnie dobrać optymalnych warunków dla każdego, konkretnego cyklu. Jest udokumentowane, że problem FAC powstaje głównie w zakresie względnie niskich temperatur (temperatura czynnika 100 – 200°C). W wodzie odtlenionej i przy pH 9,4 rozpuszczalność magnetytu jest funkcją pH, i to jest zrozumiałe, a wskaźnik ten jest kontrolowany w wielu elektrowniach (rys. 3).



Rys. 3. Zależność rozpuszczalności magnetytu od pH w danej temperaturze [1]

Przy dodawaniu odtleniaczy do wody zasilającej sytuacja pogarsza się sprzyjając powstawaniu FAC. Standardowe warunki prowadzenia kotła wymagają poziomu rozpuszczonego tlenu mniej niż 10 ppb, a niektóre, niekrajowe elektrownie zgłaszają wartości nawet niższe niż 1 ppb przy prowadzeniu stałej kontroli dodatków odtleniających. Najmniejsze (wg badań) prędkości FAC mają miejsce powyżej 30 ppb i wzrastają znacząco poniżej tej wartości (rys. 4).



Rys. 4. Zależność rozwoju FAC w zależności od koncentracji tlenu [2]

Ostatnie badania EPRI nad mechanizmem FAC wskazują, że jest to ciągły proces rozpuszczania i formowania na nowo magnetytu w miejscach narażonych na turbulencje (rys. 5). Niektóre, wcześniejsze, wskazują na to, że to może być pewien kolejno następujący (naprzemienny) mechanizm, kiedy tlenki są usuwane przez turbulencje, a później uformowane na nowo. Jednofazowa korozja, zasadniczo, może być hamowana w chemicznych warunkach utrzymywanych tak, że faworyzują one tworzenie hematytu, a nie magnetytu. Rozpuszczalność hematytu jest dużo mniejsza niż magnetytu.



Rys. 5. Miejsca występowania FAC w zależności od wartości liczby Reynoldsa [2]

Powstawanie trwałego hematytu wymaga dodatniego, utleniającego/redukcyjnego potencjału (ORP) utrzymywanego przez cały czas eksploatacji, a każdy z użytych, nawet okresowo przy uruchomieniach/odstawieniach, odtleniaczy daje w rezultacie pogorszenie trwałości hematytowej warstwy ochronnej i ponowne przekształcanie jej w magnetyt.

Odtleniacze w kotle są odczynnikami redukującymi, co daje w rezultacie spadek jakości (degradację) ochronnej warstwy hematytowej i poprawę warstwy magnetytowej, skutkiem czego powstają warunki aktywizujące mechanizm FAC w miejscach uprzywilejowanych, t. j. o zaburzonym przepływie.

Należy mieć na uwadze, że wahania pomiędzy dodatnim lub ujemnym ORP (utleniająco/redukcyjnym potencjałem) środowiska, przez nieregularnie używane odtleniacze, powoduje wzrost prawdopodobieństwa powstawania FAC. Jeżeli jednak zasilająca kotły woda konsekwentnie odpowiada dzisiaj zalecanym (bez domieszek) wymaganiom kocioł, niewątpliwie, można eksploatować z poziomem tlenu współdziałającym z dodatnim ORP.

Dwufazowa korozja w czasie przepływu (druga faza FAC) może pojawić się w reżimach kotłowych przy stosowaniu amin alkalicznych i nawet wtedy, kiedy jest utrzymywany dodatni ORP.

Ten mechanizm uszkodzenia ma miejsce przy obniżeniu pH i spadku ORP, co jest wynikiem przechodzenia amin do pary i w konsekwencji prowadzi do powstawania bardzo drobnych kroplel wody nasyconych aminami. Te agresywne kroplel wywołują, w miejscach uprzywilejowanych (geometria, materiał), powstawanie dwufazowej erozjo-korozji (FAC). Zapobieganie powstawania drugiej fazy niszczenia to wprowadzanie do obiegu stałych związków alkalicznych.

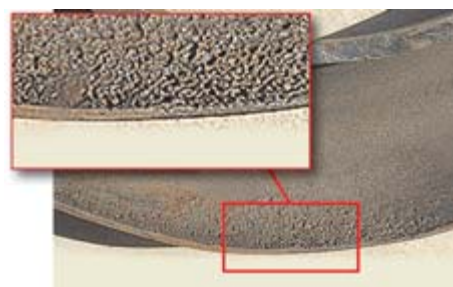
Doświadczenia z FAC w elektrowni konwencjonalnych:

- FAC występuje prawie w 60% w raportach z badań diagnostycznych/uszkodzeń,
- odnotowuje się obie fazy niszczenia erozyjno-korozyjnego (FAC).

Elementami najczęściej ulegającymi uszkodzeniom są:

- rurociągi kondensatu i wody zasilającej,
- rurociągi w obiegu regeneracji,
- podgrzewacz wody, węzownice, komora wlotowa, rurociągi dolotowe,
- odpowietrzenia,
- ogrzewania kadłubów,
- wylot pary z turbiny,
- odgazowywacze,
- gardziel turbiny.

Poniżej przedstawiono charakterystyczny wygląd obszaru porażonego procesem erozjo-korozyjnym: łagodne wżery wypełnione są produktami korozji (rys. 6). Na przedstawionym rysunku uszkodzenie miało miejsce na łuku kolanka odwodnienia w miejscu zakłóconego przepływu czynnika (turbulencja), tuż za połączeniem rury z komorą [4].



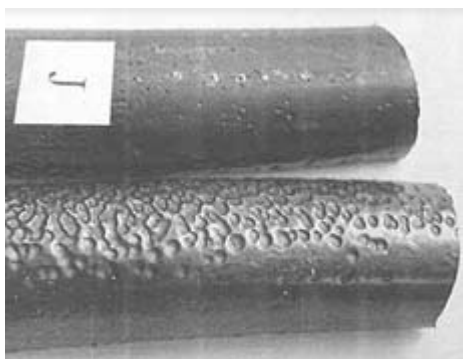
Rys. 6. Erozyjno-korozyjne uszkodzenia po łukach odwodnień

Powierzchnia ubytku jest pokryta drobnymi wżerami o łagodnym charakterze bez ostrych krawędzi. Maksymalny ubytek stwierdzono w miejscu, gdzie strumień wody wpada na ściankę pod kątem 30 – 40°.

Przyczyną uszkodzenia było:

- znaczna prędkość strumienia oraz ruch turbulentny,
- mały promień gięcia rury i umieszczenie kolanka w bezpośrednim sąsiedztwie odwadniającej komory,
- obecność w wodzie agresywnych związków chemicznych.

Na rurach podgrzewacza regeneracyjnego odnotowano uszkodzenie w wyniku jednofazowej korozji przy zakłóconym przepływie. Powierzchnia zewnętrzna była pokryta łagodnymi wżerami i zregenerowaną warstwą magnetytu (rys. 7). Przyczyną uszkodzenia był ruch turbulentny kondensatu w czasie odwadniania dolnej części wymiennika. Zapobiegać można np. poprzez wykonanie wkładu rurowego z metalu odpornego na erozję (stal nierdzewna z dodatkiem Mo).



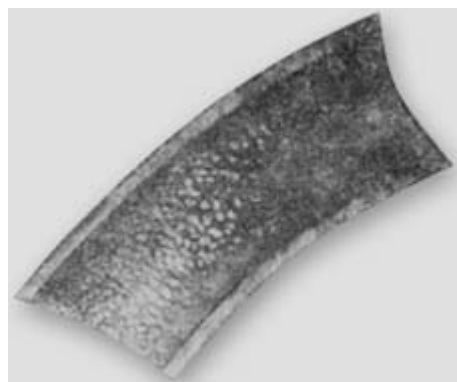
Rys. 7. Erozja – czynnikiem (para grzewcza) na powierzchni zewnętrznej

Podobną przyczyną uszkodzeń, ale od powierzchni wewnętrznej, niskoprężnego podgrzewacza regeneracyjnego był proces korozji w warunkach zakłóconego przepływu. Erozyjno-korozyjne uszkodzenia wystąpiły na powierzchni kolan rurek o małych promieniach gięcia (rys. 8). Główną przyczyną wystąpienia tego typu uszkodzeń są niekorzystne kąty padania strugi cieczy na wewnętrzną powierzchnię łuków rurek o najmniejszych promieniach gięcia. Zapobiegać w istniejącym urządzeniu można jedynie poprzez zastąpienie aktualnie zastosowanego materiału (stopu miedzi z niklem) stalą nierdzewną, co powinno mocno ograniczyć procesy erozyjno-korozyjne.



Rys. 8. FAC na powierzchni wewnętrznej rur miedzioniklowych o małym promieniu gięcia

Innym przykładem jest uszkodzenie wężownicy wysoko-średniego podgrzewacza regeneracyjnego na powierzchni wewnętrznej w odległości ok. 150 mm od komory rozdzielczej. Ubytki grubości wystąpiły na kolankach po ich stronie wewnętrznej, miały charakter łagodnych wżerów niewypełnionych produktami korozji (rys. 9).



Rys. 9. Korozyjno-erozyjne ubytki na powierzchni wewnętrznej wężownicy spiralnej

Ubytek obejmował obszar ok. 100 – 120 mm (przykładowo 4 – 5  $d_w$ ). W czasie kilkuletniej eksploatacji nastąpił ubytek grubości rzędu 70 – 80%; powstały również ubytki, o podobnym charakterze, na krawędziach otworów w komorach. W wyniku uszkodzeń doszło do zerwania wężownicy. Należy zwrócić uwagę, że do podobnych uszkodzeń dochodzi również na podgrzewaczach NP.

Przyczyny uszkodzenia to:

- warunki hydrodynamiczne czynnika na wlocie do wężownicy (turbulentny przepływ strumienia wody połączony z obecnością znacznych gradientów ciśnienia i niedograniem do temperatury nasycenia),
- niszczenie warstwy ochronnej powodujące intensyfikację korozji (obecność reduktorów w wodzie zasilającej). W tym przypadku zapobieganie może polegać na:
  - zaokrągłaniu otworów w kolektorach (komorach) promieniem  $r$  5 mm,
  - zmniejszeniu średnicy wewnętrznej wężownicy,
  - obniżeniu zawartości reduktorów oraz związków chemicznych powodujących wzrost rozpuszczalności magnetytu.

FAC można zapobiegać stwarzając warunki chemiczne w obiegu sprzyjające powstawaniu hematytu. Środki odtleniające, dodawane do wody, mają charakter redukcyjny, co powoduje niszczenie hematytowej warstwy ochronnej i przetwarzanie jej w magnetyt, stąd stwarzanie możliwości zachodzenia procesu FAC w miejscach uprzywilejowanych, czyli tam, gdzie pojawia się turbulencja przepływu. Słusznym byłoby utrzymywanie wody zasilającej w wysokim standardzie czystości i unikanie stosowania jakichkolwiek odtleniaczy.

Kiedy konsekwentnie działa się przy dodatnim ORP kontrola diagnostyczna musi być informowana, że pożądany wygląd, z punktu widzenia jakości wody zasilającej, powierzchni wewnętrznej elementów parownika będzie

różowy (łososiowy), a nie szary. Jeśli tlenek ma kolor szary lub czarny z połyskiem (Iśniący- czarnym) w obszarach zlokalizowanych w części parowej walczaka lub wewnątrz rur zasilających, to jest to wskazówka, że mamy aktywną dwufazową FAC. Przy stosowaniu związków aminowych należy dozować stale związki alkaliczne, np. fosforany, co pozwoli na unikanie dwufazowego procesu erozji-korozi.

### Podsumowanie

- Pojedyncze stadium rozwoju FAC może być, w gruncie rzeczy, eliminowane, jeśli są utrzymywane chemiczne warunki bardziej sprzyjające powstawaniu hematytu niż budowie magnetytu.
- Rozpuszczalność hematytu jest o wiele mniejsza niż rozpuszczalność magnetytu.
- Powstawanie trwałego magnetytu wymaga dodatniego utleniająco/redukcyjnego potencjału (ORP) utrzymywanego przez cały czas eksploatacji.
- Każdy z odtleniaczy stosowany nawet okresowo, przy uruchomieniach/odstawieniach, daje w rezultacie niszczenie hematytowej warstwy ochronnej i ponowne jej przekształcanie w magnetyt.

- Druga faza korozi może pojawić się w kotłach stosujących aminy lotne nawet wtedy, kiedy jest utrzymywany dodatni potencjał utleniająco-redukcyjny (ORP).
- Fosforan lub substancje alkaliczne są konieczne, aby wyeliminować drugą fazę FAC.

### Literatura

- [1] Power Plant Boilers Maintenance, Inspection and Monitoring. London 2006
- [2] Dobosiwicz J.: Niektóre procesy fizykochemiczne zachodzące na powierzchni kotłów walczakowych. IX konferencja W-T, Szczyrk 2003
- [3] McIntyre S. M.: Boiler tube failures. Boonton. New Jersey Ashland 2006
- [4] Zbrońska-Szczuchura E., Dobosiwicz J.: Uszkodzenia erozyjno-korozyjne urządzeń pracujących w układzie wodno-parowym bloków energetycznych. „Chemia i diagnostyka dla energetyki”, Szczyrk 2007
- [5] Sprawozdanie *Pro Novum* – niepublikowane
- [6] Sprawozdanie *Pro Novum* 102.2061/2007 – niepublikowane



Paweł Gawron, Alfred Śliwa

## Miedź w osadach w urządzeniach energetycznych – problem eksploatacyjny i remontowy

W ostatnich latach coraz szerzej sygnalizowane są problemy z występowaniem znacznych ilości związków miedzi, tak w osadach na powierzchniach wewnętrznych rur ekranowych, jak również w całym układzie wodno-parowym. Stwierdza się obecność miedzi w osadach pobranych z kondensatorów, zbiorników wody zasilającej, walczaków, jak również coraz częściej w przegrzewaczach (szczególnie pierwotnych), zaworach szybkozamykających oraz w układzie przepływowym turbin (głównie na łopatkach i pod bandażami). Na stan taki wpływ ma szereg parametrów i czynników, które przy słabym rozpoznaniu w trakcie badań i braku reakcji ze strony eksploatorów urządzeń powodują, że miedź i jej związki uwalniają i osadzają się na różnych elementach urządzeń powodując okresowe problemy eksploatacyjne i remontowe.

Analiza uszkodzeń korozyjnych elementów urządzeń energetycznych (przede wszystkim kotłów) prawie zawsze wskazuje na mniejszą lub większą obecność związków miedzi w uszkodzonych obszarach.

Istnieje szereg teorii różnych autorów o roli miedzi w przebiegu procesów korozyjnych. Analizując poszczególne można wywnioskować, iż rola miedzi w procesach fizyko-

chemicznych zachodzących np. w kotle nie jest jednoznacznie wyjaśniona i uzasadniona. Tym niemniej szereg instytucji i jednostek naukowo-badawczych opracowuje wytyczne, w których stężenia związków miedzi w wodach i parach ustala się na bardzo niskich wartościach  $< 3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Co prawda no-woczesne wysokoprężne kotły parowe są zasilane wodą o bardzo wysokiej jakości, jednak w wyniku postępujących procesów erozyjno-korozyjnych w układach zasilania i kondensacji wody te są wzbogacane w śladowe ilości związków miedzi. Szczególnie niekorzystne pod tym względem są stany nieustalone pracy urządzeń, w czasie których ilość miedzi przechodzącej do czynnika obiegowego może sięgać ppm. Postęp procesów korozyjnych, a co za tym idzie ilość związków miedzi w czynniku obiegowym można co prawda ograniczać utrzymując właściwe warunki reżimowe i optymalnie dobrany do warunków pracy kotła sposób korekcji wód i par, jednak prawie zawsze pewne ilości miedzi będą wraz z wodą wnoszone do kotła.

Niezwykle istotnym jest, ażeby ilości te były ograniczone do minimum i w odpowiedniej chwili usuwane z kotła poprzez właściwie dobraną technologię chemicznego czyszczenia. Ograniczenia analityczne (przy obecnym stanie