

Czystość kotłów parowych jako istotny warunek wydłużenia czasu ich bezawaryjnej eksploatacji

Obecne XI Sympozjum Informacyjno – Szkoleniowe, ma na celu określenie – w gronie kadry inżyniersko-technicznej elektrowni oraz specjalistów firm diagnostyczno-remontowych warunków, które powinny być spełnione, aby można było wydłużyć czas pracy urządzeń ciepłno-mechanicznych powyżej 350 000 godzin.

Jednym z podstawowych urządzeń bloku energetycznego, mających kluczowy wpływ na jego dyspozycyjność, jest kocioł. Złożoność procesów ciepłno-chemicznych zachodzących na powierzchniach ogrzewalnych kotła czy to po stronie wewnętrznej, czy zewnętrznej, stymulowanych warunkami eksploatacji w poszczególnych elektrowniach stawia kocioł na jednym z pierwszych miejsc wśród wariantów przyszłościowej pracy bloków energetycznych. Utrzymywanie prawidłowych reżimów chemicznych w całym układzie wodno-parowym i sukcesywne diagnozowanie stanu wewnętrznych powierzchni rur kotłowych stwarza możliwości pracy kotłów powyżej 300 tys. godzin. Jednakże nawet poprawne chemiczne warunki pracy bloków nie wykluczają potrzeby okresowego chemicznego ich czyszczenia. Osady w kotłach, oprócz pogorszenia wymiany ciepła, stanowią zagrożenie wystąpienia procesów korozyjnych – tzw. korozję podosadową powodującą najczęściej kruchość wodorową metalu.

Obecnie problem korozji rur od strony wewnętrznej jest mniej dostrzegalny z uwagi na to, że w ramach prac remontowych kotła prowadzi się wymianę całych płaszczyzn ekranów w rejonach występowania korozji niskotlenowej. Prace te powodują, że z kotła eliminowane są rury, na których występują również wżery korozyjne od strony wewnętrznej.

W sytuacji, gdy w elektrowniach wprowadza się technologie zabezpieczania powierzchni zewnętrznej kotła powłokami mającymi hamować procesy korozji niskotlenowej problemy, w których powodem odstawiania kotłów będzie korozja wewnętrzna rur staną się problemami podstawowymi. Sposobem najprostszym przeciwdziałania tym zjawiskom korozyjnym są procesy efektywnego chemicznego czyszczenia kotła z osadów eksploatacyjnych. Całkowite usunięcie tych osadów gwarantuje deaktywację wszystkich ognisk korozyjnych i możliwość wytworzenia się na czystych powierzchniach metalu magnetykowej warstewki ochronnej.

Źródła zanieczyszczeń rur ekranowych kotłów wysokoprężnych

Jednym z najważniejszych czynników zapewniających trwałość rur kotłowych w warunkach eksploatacji jest utrzymywanie

odpowiedniej czystości wody zasilającej i kotłowej oraz stosowanie odpowiednio skutecznego dla tych warunków sposobu korekacji chemicznej tych czynników. Eksploatowane w elektrowniach i elektrociepłowniach wysokoprężne kotły są zasilane wodą o bardzo wysokiej jakości, zawierających jednak śladowe ilości żelaza i miedzi oraz innych zanieczyszczeń przedostających się do wody zasilającej przez nieszczelności układu kondensacji bądź z układu ciepłowniczego. Obserwuje się również w ostatnich czasach wzrost zawartości w wodzie zasilającej zanieczyszczeń zdyspergowanych, tak zwanych tlenków wędrujących, które w wyniku procesów erozyjno-korozyjnych zachodzących w urządzeniach układu zasilającego, wraz z wodą, są wnoszone do kotła.

Również niektóre korygenty chemiczne, takie jak aminy, tworzą z miedzią i żelazem związki kompleksowe niemierzalne w podstawowych badaniach laboratoryjnych, które wraz z wodą zasilającą są transportowane do kotła, gdzie łącznie z pozostałymi zanieczyszczeniami osadzają się na wewnętrznych powierzchniach ogrzewalnych kotła. Zanieczyszczenia te tworzą na wewnętrznych powierzchniach rur parowników warstewki osadów – głównie tlenków, które oprócz pogorszenia efektu wymiany ciepła stymulują procesy korozyjne. Osady tlenków metali wydzielają się nierównomiernie na wewnętrznych powierzchniach rur, głównie w miejscach najbardziej obciążonych cieplnie, jak również w miejscach wadliwych spoin, gdzie występuje wrzenie lokalne. Widok tych osadów przedstawiono na rysunku1 (a – d).



Rys. 1.

W miarę zanieczyszczania się powierzchni rur osadami tlenków metali pogarsza się proces wymiany ciepła i zwiększa się intensywność procesów korozyjnych, tzw. korozji podosadowej. Zahamowanie tych destrukcyjnych zjawisk zachodzących w kotle i przywrócenie właściwych warunków jego dalszej eksploatacji można uzyskać poprzez chemiczne czyszczenie. W zależności od ilości i składu chemicznego osadów opracowuje się i stosuje skuteczne, a jednocześnie bezpieczne dla materiału, z którego wykonane są rury ekranowe, technologie wykorzystujące:

- zainhibitowane roztwory kwasów nieorganicznych lub organicznych;
- związki kompleksujące, takie jak sól czterosodowa kwasu wersenowego lub sól sodowa kwasu nitylotrójoctowego.

Jako kryterium decydujące o potrzebie chemicznego czyszczenia kotła w energetyce krajowej przyjęto

dopuszczalną ilość osadów na wewnętrznych powierzchniach ogrzewalnych w zależności od ciśnienia roboczego w kotle. Kryteria te wynoszą:

- dla kotłów o ciśnieniu roboczym 4 MPa – 800 g/m²;
- dla kotłów o ciśnieniu roboczym 4 – 11 MPa – 400 g/m²;
- dla kotłów o ciśnieniu roboczym > 11 MPa – 300 g/m².

W ostatnich latach ukazało się szereg publikacji wnioskujących o zaostrzenie tych kryteriów, sugerujących nie tylko obniżenie tych wartości, ale kierowanie się w ocenach ilością zanieczyszczeń występujących na połówce rury od strony ogniowej.

W firmie *Pro Novum* na podstawie długoletnich doświadczeń z oczyszczaniem roztwo rami kwasu kilkuset kotłów preferowane są dwie technologie chemicznego czyszczenia wykorzystujące:

- 1) inhibitowany ok. 20 % roztwór kwasu solnego;
- 2) sól sodową kwasu nitylotrójoctowego.

Wybór technologii uzależniony jest od ilości i rodzaju zanieczyszczeń (osadów) znajdujących się w rurach parownika kotła, stopnia porażenia korozją rur, parametrów pracy i czasu postoju kotła oraz możliwości zrzutu ścieków.

Procesy chemicznego czyszczenia powierzchni ogrzewalnych mają zwykle na celu usunięcie skutków (zanieczyszczeń) lepszej lub gorszej eksploatacji urządzeń. Określenie właściwego w czasie momentu wykonania procesu chemicznego czyszczenia czy też sama świadomość konieczności wykonania takiego procesu w perspektywie czasu wymaga prowadzenia właściwej kontroli parametrów z szeroko pojętej diagnostyki eksploatacyjnej i remontowej, istotnych z punktu widzenia dynamiki przyrostu zanieczyszczeń na powierzchniach ogrzewalnych.

Optymalna z uwagi na kompletności danych wydaje się kontrola wraz z analizą zdarzeń w sposób systemowy, uwzględniający całość zagadnień mogących mieć wpływ na niezawodność pracy urządzeń przy jednoczesnym uwzględnieniu interakcji pomiędzy różnymi danymi wynikającym z kontroli eksploatacji oraz diagnostyki remontowej.

Czyszczenie kotłów roztworem kwasu solnego

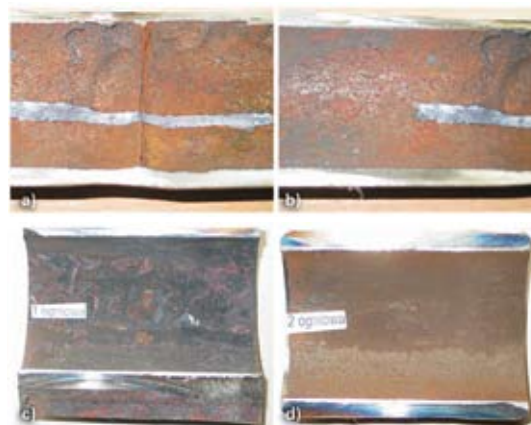
Nie podlega dyskusji, że efekt oczyszczania zależy głównie od rodzaju środka chemicznego zastosowanego w procesie usuwania osadów. Głównymi składnikami osadów występujących w kotłach wysokoprężnych energetyki zawodowej są tlenki żelaza i miedzi. W mniejszych, czasem śladowych ilościach występują w osadach związki wapnia, magnezu, fosforu i krzemionka.

Technologie oparte na zainhibitowanych kwasach mineralnych (głównie kwasie solnym) pozwalają z dużą skutecznością usuwać wszystkie zanieczyszczenia znajdujące się na wewnętrznych powierzchniach rur kotłowych. Ustalenie rodzaju i stężenia kwasu oraz rodzaju i stężenia inhibitorów prowadzi się w laboratoriach na odcinkach rur pobranych z kotła przeznaczonego do chemicznego czyszczenia. Dotyczy to również ustalenia warunków technologii obejmującej proces czyszczenia, płukania, neutralizacji, pasywacji jak również czasu prowadzenia procesu. Właściwie dobrany zestaw inhibitorów ogranicza działanie kwasu do rozpuszczania warstwy osadów pokrywających powierzchnie metali, co w konsekwencji zmniejsza w maksymalnym stopniu jego ubytek w procesie chemicznego czyszczenia.

Usuwanie osadów z kotła zależy od wielu czynników, takich jak:

- stężenie użytego kwasu;
- czas trwania procesu;
- skład chemiczny zanieczyszczeń;
- ilość zanieczyszczeń;
- stan techniczny kotła.

Główne składniki osadów na wewnętrznych powierzchniach, to tlenki żelaza FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, które są w różnym stopniu rozpuszczalne w kwasach – w tym w kwasie solnym. Skuteczność ich rozpuszczania w kwasach mineralnych, takich jak kwas solny, przebiega w następującej kolejności: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄. Szczególnie trudno rozpuszczalny jest magnetyt Fe₃O₄. Szybkość rozpuszczania tlenków żelaza w kwasie 80 XI Sympozjum Informacyjno-Szkoleniowe, Wiśła 2009 r. – referaty solnym jest proporcjonalna do jego stężenia. Szczególnie trudno w procesie czyszczenia kotła usuwa się osad miedzi, który często procentowo jest drugim składnikiem osadów. Dlatego ażeby uzyskać wysoką skuteczność usuwania osadów tlenkowych z rur parownika kotła, gdzie jednym z podstawowych tlenków jest magnetyt i skrócić czas oddziaływania kwasu na metal już pozbawiony osadów, w *Pro Novum* preferowana jest technologia oparta na ok. 20% kwasie solnym. Z doświadczeń własnych wynika, że stosując wysokoprocenowy roztwór kwasu solnego można usunąć z powierzchni rur wszystkie osady, w tym również związki miedzi. Stosując niższe stężenia kwasu – zawarta w osadach miedź nie zostaje usunięta z kotła i wydziela się na powierzchni wewnętrznej oczyszczanych rur jako tak zwana miedź kontaktowa. Z praktyki wiadomo, że usunięcie tej miedzi w procesie chemicznego odmiedziowania jest sprawą bardzo trudną. Wycinki kontrolne rur po chemicznym czyszczeniu kotła niskimi stężeniami kwasu, mimo procesu odmiedziowania wykazują na powierzchni rur oczyszczonych obecność miedzi – rysunek 2 (a – b).



Rys. 2.

W pracach remontowych kotłów, głównie w pracach spawalniczych, miedź ta powoduje kruchość i pękanie połączeń spawanych. Często przy stosowaniu w procesach czyszczeń wysokich stężeń kwasu solnego napotyka się problem występowania nieuszczelnności, głównie na wadliwie wykonanych połączeniach spawanych. Powoduje to pewnego rodzaju niechęć służb remontowych do preferowania procesów chemicznego czyszczenia kotłów wysokimi stężeniami kwasów.

Jeżeli w elektrowni nie ma odpowiedniej instalacji pomocniczej, do której można wyczołować kwas z kotła w celu jego doszczelnienia, istnieje problem, co robić z kwasem znajdującym się w kotle. Jeżeli nieuszczelnność jest duża pozostaje tylko decyzja opróżnienia kotła, co skutkuje jego niedoczyszczeniem. Niecałkowite usunięcie osadów z kotła uniemożliwia wytworzenie się na powierzchniach rur warstewki magnetytowej i w sposób oczywisty powoduje przyspieszenie procesów korozyjnych powierzchni wewnętrznych rur kotła eksploatowanego.

Pro Novum rozwiązuje problem braku stałej instalacji pomocniczej na terenie elektrowni stosując tzw. instalację mobilną, składającą się z system kolejowych lub samochodowych, pomp i specjalnego panelu sterującego. Wygląd takiej instalacji przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3

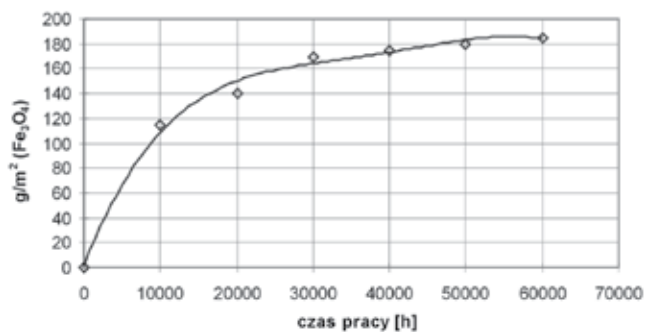
Wysokie stężenia kwasu, stosowane w technologiach Pro Novum, powodujące ewentualne rozszczelnienia kotła uważamy za pozytywne, ponieważ kwas ujawnia tylko miejsca osłabione, które i tak potencjalnie pokazałyby się przy próbie wodnej lub – co gorsze – w czasie dalszej eksploatacji (konieczność odstawienia). Podsumowując, stosowanie wysokich stężeń kwasu solnego daje gwarancję pełnego oczyszczenia kotła z osadów, w tym związków miedzi, jak również pozwala na ujawnienie osłabionych korozyjnie rur kotłowych.

Chemiczne czyszczenie kotłów walczkowych roztworami związków kompleksujących

Technologia oparta na związkach kompleksujących jest w Pro Novum określana jako technologia chemicznego doczyszczania kotła, ponieważ pozwala ona na usunięcie około 30% osadów znajdujących się na wewnętrznych powierzchniach parownika kotła. Jest to technologia proekologiczna, pozwalająca na częściowe wyeliminowanie metod opartych na mocnych kwasach, niosących ze sobą znaczne ilości ścieków potekologicznych. Tego typu technologie popularne

są również w krajach zachodnich, gdzie przepisy proekologiczne wymuszają stosowanie takich metod. Stosowanie tej metody przez Pro Novum jest zalecane, gdy ilość zanieczyszczeń eksploatacyjnych na powierzchni wewnętrznej rur wynosi 150 – 200 g/m².

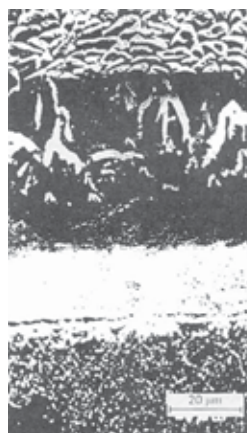
W pierwszym okresie eksploatacji kotła po procesie chemicznego czyszczenia na powierzchniach czystych wytwarza się magnetytowa warstewka ochronna, która jest najlepszym sposobem ochrony przed korozją rur ekranowych. Szybkość tworzenia się magnetytowej warstewki ochronnej w rurach kotłowych przedstawia rysunek 4.



Rys. 4

Jednakże w czasie eksploatacji kotła na warstewce tej tworzy się następna warstwa osadów o dużej porowatości, w skład której wchodzi mieszanina tlenków żelaza, głównie Fe₂O₃ i innych metali, jak również związki twardościowe i zanieczyszczenia pochodzące z korekacji wody kotłowej.

Na rysunku 5 [4] przedstawiono przekrój przez typową warstwę osadów znajdujących się na wewnętrznej powierzchni rury kotłowej.



3

2

1

Rys. 5. Przekrój przez warstwę magnetytu na powierzchni wewnętrznej materiału rury

- 1) stal
- 2) warstwa topotaktyczna
- 3) warstwa epitaktyczna

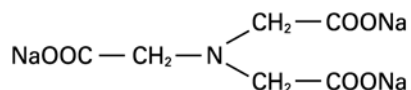
Dolną warstwę na rysunku stanowi materiał rury. Następną warstwą ściśle przylegającą do podłoża jest ochronna warstwa tlenków żelaza, składająca się głównie z magnetytu. Warstwę tę nazywamy często warstwą topotaktyczną. Kolejna zewnętrzna warstwa osadów, znana jako powłoka epitaktyczna, mocno porowata, wpływa niekorzystnie na przewodnictwo cieplne.

Porowatość tej warstewki, wyrażona ilorazem objętości porów do całkowitej objętości osadów, wynosi przeciętnie od 0,75 do 0,85. Dla porównania, porowatość warstewki topotaktycznej (ochronnej magnetytowej) bezpośrednio przylegającej do metalu wynosi przeciętnie 0,15 – 0,25. Z literatury wiadomo, że grubość warstewki porowatej stanowi zwykle 2 – 5-krotną wartość grubości warstewki niskoporowatej.

Taki rodzaj osadów nie tylko utrudnia przewodzenie ciepła, ale również sprzyja powstawaniu procesów korozyjnych w kotle. Dlatego też wskazane jest, ażeby grubość warstwy epitaktycznej (porowatej) była jak najmniejsza.

Stosowana przez *Pro Novum* technologia oczyszczania – lub jak często mówimy – doczyszczania kotła za pomocą związków kompleksujących, pozwala na usunięcie z powierzchni ogrzewalnej znacznych ilości osadów tworzących warstwę epitaktyczną, nie naruszając warstwy topotaktycznej.

Na podstawie danych literaturowych oraz uzyskanych wyników badań i doświadczeń eksploatacyjnych stwierdzono, że najkorzystniejsze w procesie takiego oczyszczania jest stosowanie soli sodowej kwasu nitylotrójowego o umownym uproszczonym wzorze Na_3NTO i o następującym wzorze strukturalnym:



W zależności od ilości i składu chemicznego zanieczyszczeń na wewnętrznych powierzchniach rur dokonuje się wyboru technologii (stężenie i czas oddziaływania roztworu kompleksującego).

Proces oczyszczania kotła prowadzony jest przy obojętnym i alkalicznym odczynie pH oraz temperaturach nieprzekraczających 180°C .

Ponieważ wiązanie jonów żelaza Fe^{2+} zachodzi w odpowiednim obszarze $\text{pH} \leq 9$, natomiast reakcja z jonami Fe^{3+} zachodzi w obszarach kwaśnych, dlatego też w procesie oczyszczania stosuje się silne środki redukujące Fe^{3+} do Fe^{2+} . W wyniku rozpuszczania się związków żelaza następuje usunięcie również innych składników warstwy porowatej, które w postaci luźnych zanieczyszczeń są usuwane z kotła.

Wykonane za granicą badania nad agresywnością korozyjną roztworów Na_3NTO wykazały dla stali zwykłej i niskostopowej oraz chromowej i chromo-niklowej znikome ubytki niewpływające nawet po kilkunastu oczyszczaniach w najmniejszym stopniu na trwałość rur.

Poprzednio Wydział Chemiczny *ZIAD Katowice* i obecnie *Zakład Chemii Energetycznej Pro Novum* doczyścił tą metodą około:

- 50 kotłów OP-650;
- 5 kotłów OP-430
- 41 kotłów OP-380;
- 4 kotły OP-230;
- 5 kotłów OP-215
- 3 kotły OP-210.

Metoda ta jest wygodna w stosowaniu, gdyż nie wymaga dodatkowych instalacji pomocniczych. Główne jej zalety to: jest przyjazna ekologicznie i nie tworzy dużych ilości kłopotliwych ścieków, jakie powstają przy stosowaniu technologii opartych na kwasach mineralnych. Można ją stosować bezpośrednio przed oddaniem kotła do eksploatacji i może być zamiennikiem alkalicznego gotowania kotła ze zdecydowanie większym efektem usunięcia niepożądanych osadów.

Podsumowanie

Długoletnie doświadczenia pracowników *Pro Novum* w chemicznym czyszczeniu kotłów zainstalowanych w elektrowniach i elektrociepłowniach upoważniają do następujących stwierdzeń:

- stosowanie technologii chemicznego czyszczenia kotłów przy pomocy wysokoprocentowych roztworów kwasu solnego gwarantuje całkowite usunięcie osadów, w tym związków miedzi, znajdujących się na wewnętrznych powierzchniach rur ekranowych;
- ewentualne wystąpienie nieszczelności w kotle oczyszczanym chemicznie roztworami o wysokim stężeniu kwasu solnego należy traktować jako pozytywne, ponieważ inhibitowany roztwór kwasu ujawnia tylko miejsca wadliwych spoin lub głębokich wżerów korozyjnych;
- elementem negatywnym technologii chemicznego czyszczenia opartej na wysokich stężeniach kwasu solnego są ścieki i ewentualna potrzeba ich neutralizacji; jeżeli istnieje możliwość zrzutu tych ścieków na składowisko popiołu przy okazji ścieki te mają wpływ na oczyszczanie rurociągów zrzutu popiołów i żuźla oraz rurociągów wody powrotnej;
- w elektrowniach, w których istnieje problem zrzutu lub neutralizacji ścieków *Pro Novum* zaleca stosowanie metody okresowego (co 2 – 3 lata) doczyszczania kotłów przy pomocy związków kompleksujących; przy stosowaniu tej technologii nie jest wymagana skomplikowana instalacja pomocnicza, jak w technologiach opartych na kwasach mineralnych;
- zalecana metoda doczyszczania kotła związkami kompleksującymi jest technologią proekologiczną; oczyszczanie kotła przebiega w środowisku alkalicznym i dlatego nie wymaga ona zatwierdzenia i nadzorowania przez Urząd Dozoru Technicznego; powstające w tym procesie ścieki są łatwe do użycia;
- proces chemicznego doczyszczania kotła prowadzony na krótko przed uruchomieniem kotła eliminuje potrzebę ewentualnego jego rozkonserwowania oraz konieczność wykonania alkalicznego gotowania;
- dotychczasowa praktyka zdobyta przy doczyszczaniu związkami kompleksującymi dużej liczby kotłów wskazuje na słusność takich kierunków działania, które w określonych okolicznościach ograniczają konieczność wykorzystania technologii czyszczenia kotłów roztworami kwasów mineralnych;
- zintegrowana w jednym miejscu wiedza diagnostyczna wynikająca z historii eksploatacji, bieżącej kontroli eksploatacyjnej oraz diagnostyki remontowej, zbierana w sposób systemowy np. z wykorzystaniem systemu informatycznego LM System Pro, pozwala z odpowiednim wyprzedzeniem zaplanować konieczność wykonania chemicznego czyszczenia urządzeń wytwórczych przy wykorzystaniu optymalnej technologii w danych uwarunkowaniach technologicznych.

LITERATURA

- [1] Twardowski S.: ZPBE Energopomiar sp. z o.o. Gliwice. VII Konferencja Naukowo-Techniczna, Szczyrk 20 – 23 maja 1998
- [2] Plant Service Bulletin, Babcock & Wilcox 2000
- [3] Maciejewski H.: Wzrost efektywności warstewek magnetytowych w wyniku oczyszczania kotłów roztworami soli sodowej kwasu nitylotrójowego. VI Konferencja Naukowo-Techniczna, Bielsko-Biała 23 – 25 maja 1996
- [4] Maciejewski H.: Chemiczne oczyszczanie wewnętrznych powierzchni ogrzewalnych kotłów roztworem soli sodowej kwasu nitylotrójowego. V Konferencja Naukowo-Techniczna, Bielsko-Biała, 26 – 27 maja 1994
- [5] Śliwa A., Robok H.: Chemiczne oczyszczanie kotłów walczakowych roztworami związków kompleksujących. *Energetyka* 2002, nr 5