

Dostosowanie zakresu badań diagnostycznych wybranych elementów kotłów pracujących w warunkach współspalania biomasy

Changes in the scope of diagnostic tests of selected elements of boilers working in a co-firing conditions

Zobowiązania prawne oraz działania podjęte w obszarze zwiększenia udziału energii pozyskiwanej z odnawialnych źródeł energii (OZE) wpłynęły i w dalszym ciągu wpływają na ciągły wzrost udziału surowców odnawialnych w ogólnej strukturze paliw spalanych w Polsce. Obszar zmian objął również, a w zasadzie przede wszystkim, wytwórców energii elektrycznej i ciepła, gdzie technologie współspalania węgla i biomasy dość skutecznie (w ujęciu finansowym) konkurują z tradycyjnymi systemami spalania opartymi na paliwach konwencjonalnych.

Oprócz oczywistych, wymiernych korzyści finansowych zmiana jakości stosowanego paliwa w stosunku do pierwotnie zakładanego spowodowała, że część elementów urządzeń jest eksploatowana w zdecydowanie innych warunkach niż projektowe, co może powodować i, jak doświadczenia eksploatacyjne wskazują, powoduje szereg problemów eksploatacyjnych. Część z nich jest rozpoznana i z reguły uwzględniana w momencie zmiany paliwa, jak problemy z przemiałem biomasy, z transportem czy z dozowaniem. Drugą stroną medalu to nie do końca rozpoznane procesy skutkujące intensyfikacją złożonych procesów degradacji wybranych elementów w schemacie technologicznym bloku energetycznego. Dotyczy to głównie powierzchni ogrzewalnych, których warunki pracy znacznie się pogorszyły. Pogorszenie to skutkuje przede wszystkim znacznym obniżeniem trwałości oraz wzrostem awaryjności i jest powodowane głównie procesami korozyjnymi, ale również korozyjno-erozyjnymi. Wysoka dynamika procesu niszczenia wybranych elementów, a tym samym skrócenie ich żywotności, wymaga podjęcia szeroko zakrojonych działań diagnostycznych umożliwiających prowadzenie skutecznego monitoringu połączonego z odpowiednią interpretacją zachodzących zjawisk, co w efekcie może przedłużyć resurs ich pracy.

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 (węgla 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 to 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 to 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. zdmuchiwanie popiołu),
- przeszkody, zawirowania na drodze przepływu spalin,
- prędkość przepływu spalin,
- czas retencji gazów spalinowych przed obszarami konwekcyjnej wymiany ciepła.

Szeroka lista wymienionych powyżej czynników, w żadnym razie niewyczerpująca do końca istotnych z punktu widzenia zagrożenia korozyjnego czynników wpływających na efekty (tak negatywne jak i pozytywne) towarzyszące współspalaniu, poka-

zuje wielkość i stopień skomplikowania problemów, jakie stoją przed nie zawsze dostosowanymi w pełni do tego typu pracy urządzeniami wytwórczymi oraz służbami odpowiedzialnymi za ich utrzymanie i codzienną eksploatację.

Mnogość rozwiązań technicznych procesu współspalania nawet w zakresie jednego typoszeregu urządzeń w obrębie danej grupy oraz zmienność parametrów spalanej mieszanki paliwa powoduje, że proces diagnostyczny, w tym program badań diagnostycznych, będący podstawą do postawienia realnej prognozy dalszej pracy urządzeń, staje się bardzo zindywidualizowany i jeżeli ma dawać realną informację o stanie urządzenia to musi integrować w sobie dane z historii eksploatacji, awarii, modernizacji, remontów oraz wyników badań diagnostycznych. Biorąc pod uwagę szerokość zagadnienia nie ma praktycznie innej, prawdziwej alternatywy jak systemowe podejście do planowania i realizacji diagnostyki urządzeń.

Mechanizm korozji

Prowadzenie eksploatacji w warunkach współspalania oprócz niekorzystnych, a charakterystycznych przy spalaniu biomasy zjawisk zwiększonego zużycia erozyjnego powierzchni ogrzewalnych, występowania uszkodzeń w miejscach, w których nie występowały przy spalaniu węgla i to często poza obszarami największego obciążenia cieplnego, nierozzerwalnie 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/1000 h, stając się główną przyczyną stwierdzanych w ostatnim okresie 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 ulegają 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.

Każdy gatunek stali ma dopuszczalną temperaturę dla długotrwałej pracy, po przekroczeniu której następuje utrata własności ochronnych warstwy tlenków i gwałtowne utlenianie (korozja) metalu. W kotle 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. Własności mechaniczne biomasy oraz duża zawartość wilgoci powodują trudności we właściwym zmieleniu paliwa i w konsekwencji skutkują zwiększeniem frakcji gruboziarnistych w paliwie dostarczanym do palników, co wydłuża czas jego spalania, niejednokrotnie dopalając się w rejonie międzyciągu i podwyższając w tym obszarze temperaturę spalin.

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. Wpływ ten należy uwzględnić przy opracowywaniu programu badań diagnostycznych odpowiednio szacując czas do przeprowadzenia badań oraz wybierając miejsca badań reprezentatywne dla danego obiektu (analiza warunków eksploatacji). Wybór miejsc może być znacząco odmienny od miejsc dla urządzeń pracujących w układzie jednopaliwowym.

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 przyczyniło 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 warstewki tlenkowe (tlenki żelaza) stanowiące naturalną warstwę pasywną metalu i barierę dla innych gazowych składników spalin.

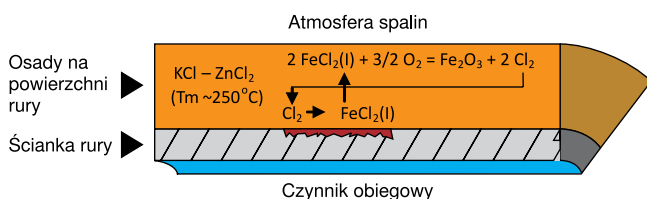
Sytuacja ta ulega zdecydowanej zmianie w warunkach niedoboru tlenu oraz w momencie narastania grubych warstw osadów na powierzchniach rur (jak ma to miejsce przy spalaniu niskoemisyjnym i spalaniu biomasy) – rys. 1 i 2.



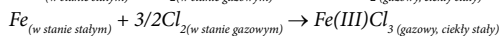
Rys. 1 – 2

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.



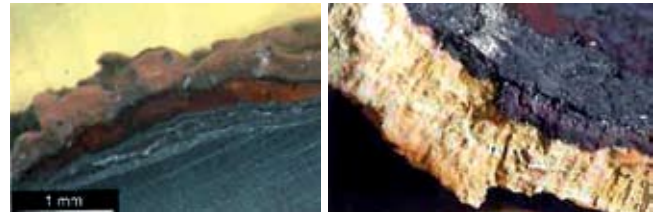
Chlor obecny w osadach reaguje z żelazem tworząc w zależności od warunków dwu- lub trójwartościowe chlorki żelaza.



Związki te odparowując w warunkach temperaturowych panujących w komorze paleniskowej 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 przy 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 i 4 przedstawiono widok osadów, produktów wysokotemperaturowej korozji chlorkowej. Patrząc od powierzchni rury widoczne są 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 i 6.



Rys. 5 – 6

Zmienność parametrów chemicznych biomasy, zwłaszcza biomasy typu agro, w której zawartość związków chloru w porównaniu z innymi rodzajami jest najwyższa, powoduje, że uszkodzenia powodowane korozją chlorkową biorąc pod uwagę intensywność tego procesu mogą występować nagle, mieć charakter incydentalny i być związane ze spalaniem danej partii biomasy. Przy braku pełnego rozeznania co do składu chemicznego spalanej w danym momencie biomasy, diagnostyka eksploatacyjna musi opierać się na pomiarze i analizie parametrów wynikowych, tj. składu chemicznego spalin (O_2 , CO, KCl, HCl, SO_2 , H_2S i in.) w obszarach potencjalnie „wrażliwych” na ten rodzaj korozji. W połączeniu z analizą temperaturowych warunków pracy poszczególnych elementów możliwe jest postawienie prognozy dalszej pracy.

Retrospekcja uszkodzeń

Poniżej przedstawiono cztery przypadki uszkodzeń korozyjnych elementów kotłów energetycznych pracujących w warunkach współspalania, wywołanych złożonym procesem korozji wysokotemperaturowej.

Przypadek A

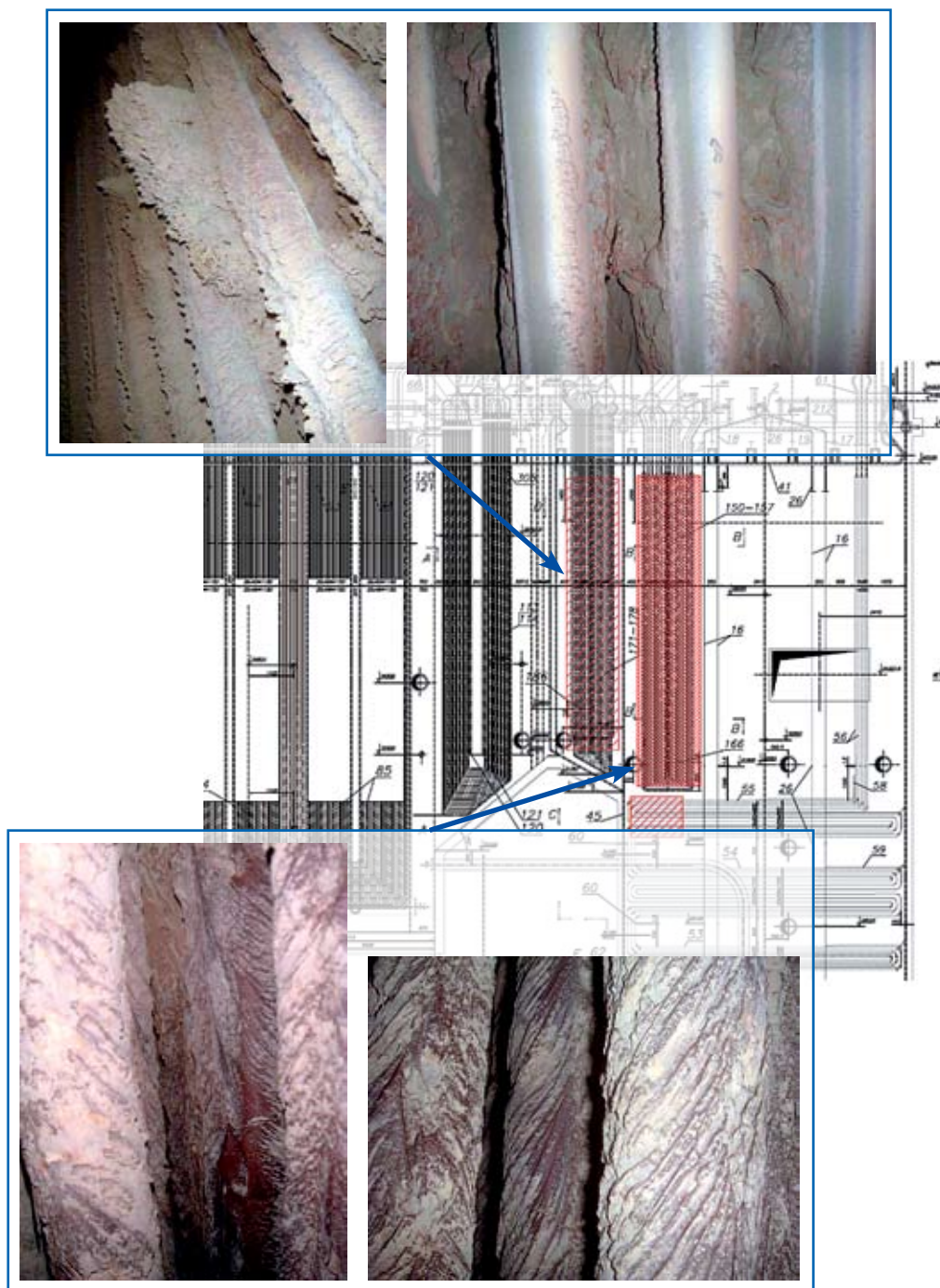
Układ podawania paliwa kotła typu OP-380 został zmodernizowany w celu rozdzielania mieszanki na osobny układ biomasy i węgla, dzięki czemu mieszanie obydwu paliw (biomasa do 40% ilości paliwa) następuje dopiero w komorze paleniskowej. Poza układem podawania paliwa oraz palnikami w kotle nie wykonano 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.

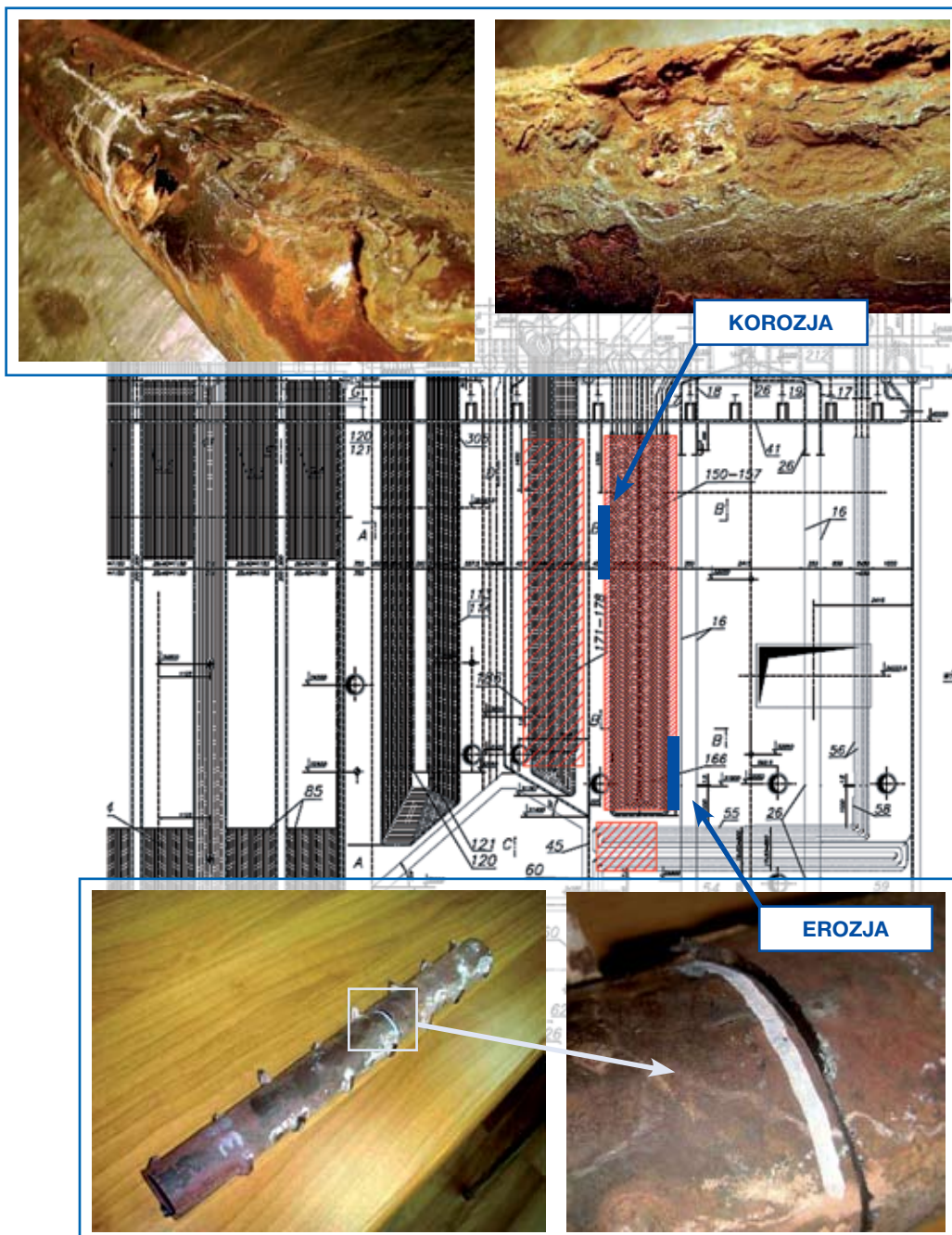
Wszystkie problemy z prowadzeniem kotła, takie jak intensyfikacja procesów erozyjno-korozyjnych oraz nieosiągnięcie dostatecznych przegrzewów pary, były powiązane z nadmiernym szlakowaniem powierzchni ogrzewalnych.

Szlakowanie

Nadmierne szlakowanie dotyczyło głównie końcowego i pośredniego przegrzewacza pary wtórnej (rys. 7). Gęstość zakreskowania oznacza intensywność szlakowania. Największe zanieczyszczenie powierzchni prowadzące niemal do całkowitego ograniczenia przepływu spalin dotyczyło przegrzewacza pośredniego. Wynikało to z małej podziałki ustawienia węzownic przegrzewacza wynoszącej 75 mm, co powoduje, że prześwit pomiędzy rurami wynosił zaledwie 37 mm.



Rys. 7. Powierzchnie ulegające największemu szlakowaniu



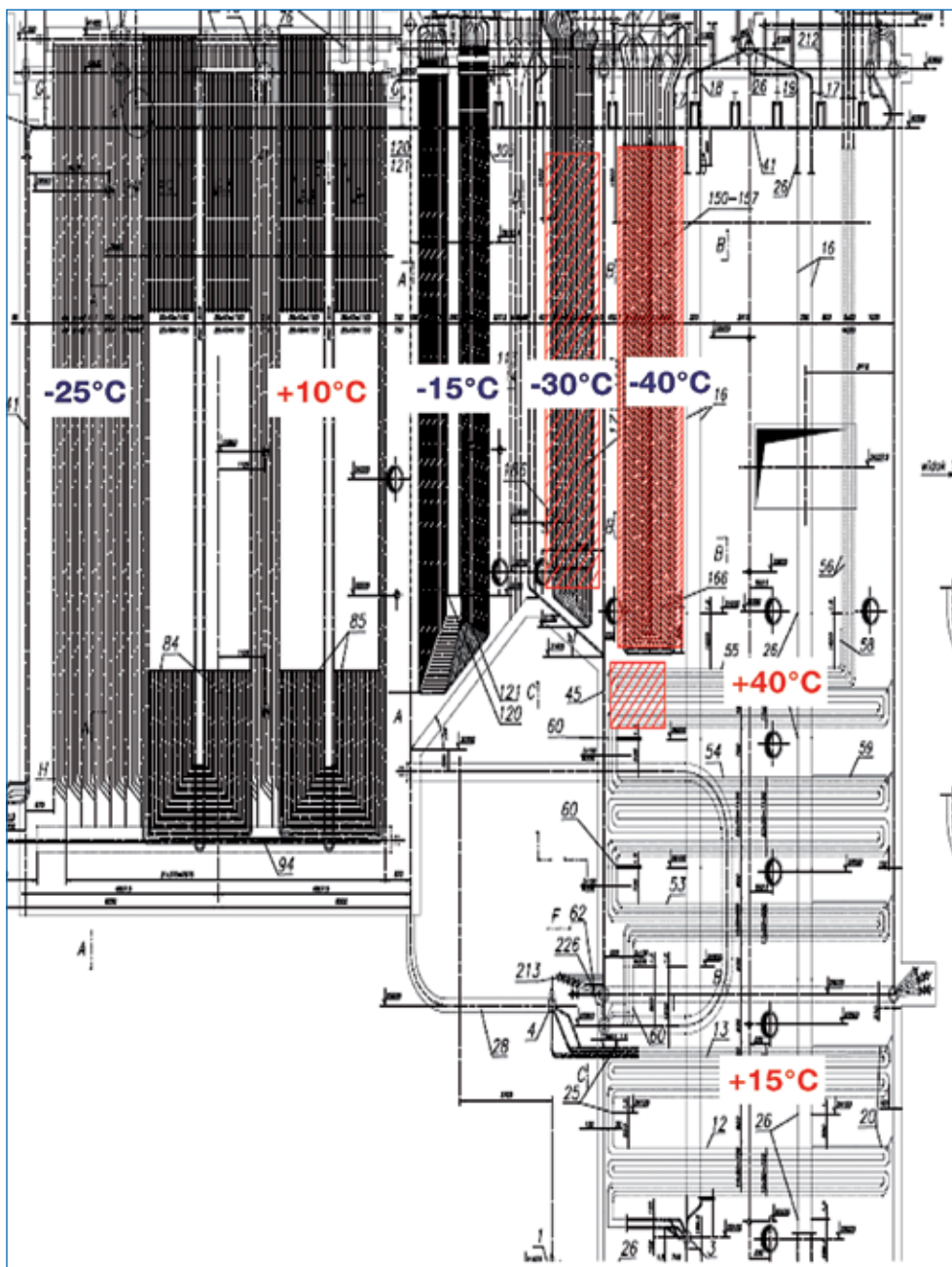
Rys. 8. Przykłady erozji i korozji

Procesy erozyjne i korozyjne (rys. 8)

Erozja związana była ze zwiększeniem prędkości przepływu spalin oraz przekierowaniem głównego strumienia na elementy, które do tej pory nie pracowały w warunkach erozyjnych. Takim elementem w rozpatrywanym przypadku były rury wieszakowe podgrzewacza wody. Obraz uszkodzeń korozyjnych odnotowanych w tym przypadku miał charakter rozległych ubytków o wyglądzie wytopionego metalu, przebiegających 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 oszylujące w granicach 10% dla każdego pierwiastka.

Warunki cieplne pracy powierzchni ogrzewalnych

Szlakowanie powierzchni wymiany ciepła pogarsza znacznie warunki wymiany ciepła. Utrzymanie sprawności kotła na poziomie podobnym jak przed modernizacją wymagało „przeniesienia” miejsc odbioru energii ciepła na inne powierzchnie ogrzewalne. 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. Orientacyjne zmiany temperatur metalu węzownic po modernizacji przedstawia rysunek 9.



Rys. 9. Zmiany temperatur metalu węzownic po modernizacji

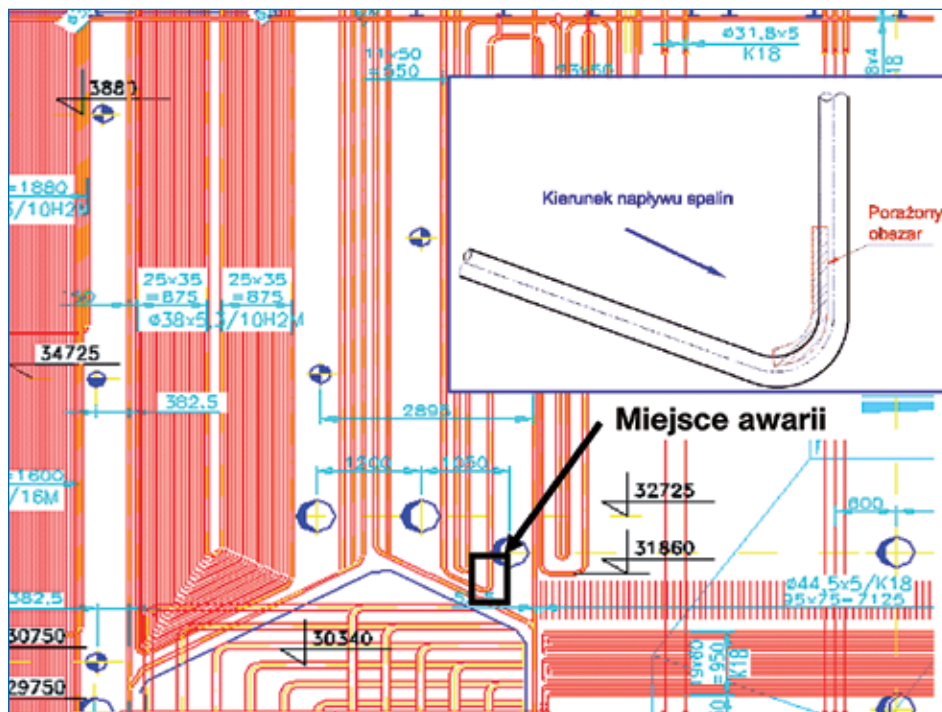
Program badań diagnostycznych musi uwzględniać wynikowa zmianę warunków pracy (rozkładu temperatur), a przyczyny tę zmianę wywołującą muszą być brane pod uwagę przy opracowywaniu prognozy dalszej pracy.

Przypadek B

W kotle OP-430 od ok. trzech lat spalane jest 12% biomasy poprzez „węglowy” układ podawania paliwa. W czasie eksploatacji uległy awarii kolana skrajnych płytów przegrzewacza konwekcyjnego pary pierwotnej (rys. 10). Powierzchnia zewnętrzna w okolicach perforacji oraz przy pocienieniu ścianki była pokryta osadami i dodatkowo wykazywała znaczną nieregularność (rys. 11, 12).

Ogłędziny bezpośrednio po awarii wykazały znaczne zanieczyszczenie środkowej części powierzchni ogrzewalnej przegrzewacza konwekcyjnego (rys. 13).

Przyczyną uszkodzenia kolana przegrzewacza konwekcyjnego było jednoczesne oddziaływanie czynników korozyjnych (koncentracja agresywnych związków w rejonie skrajnych płytów – ponad 10% siarki w osadach w części związana z żelazem w postaci FeS) 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.



Rys. 10. Umiejscowienie nieszczelności



Rys. 11 – 12



Rys. 13

Przypadek C

Komora paleniskowa kotła OP-650 została zmodernizowana przez zabudowanie w roku 1997 palników niskoemisyjnych. Pod koniec 2009 roku kotłownia została wyposażona w instalację bezpośredniego podawania biomasy do komory paleniskowej za pomocą czterech dysz umiejscowionych na ekranie tylnym poz. 14,2 m. Wągowa ilość spalanej biomasy w kotłowni wynosi obecnie ok. 25%, w tym ok. 10% biomasy jest podawane przez układ podawania węgla, natomiast pozostałe 15% biomasy jest dostarczane przez instalację bezpośredniego podawania biomasy. Pod koniec 2011 roku stwierdzono wzmożoną intensyfikację nieszczelności ekranów komory paleniskowej. Wszystkie awarie są zbliżone do siebie. Ubytek korozyjny jest umiejscowiony asymetrycznie, pod kątem $\sim 30^\circ$ – licząc od tworzącej rury zwróconej do paleniska (rys. 14).

Analiza chemiczna wykazała, że osady z powierzchni zewnętrznej zawierają znaczne ilości węgla ($C = 10 - 20,3\%$), siarki ($S = 1,15 - 5,3\%$) i chloru ($Cl = 0,20 - 3,6\%$). Z uwagi na charakter uszkodzeń oraz obecność siarczków i niespalonego węgla stwierdzono, że przyczyną uszkodzeń była korozja związana z agresywnym oddziaływaniem siarczków na metal rur oraz ich warstwę pasywną pogłębioną obecnością atmosfery redukcyjnej. Pomimo braku znaczących różnic w składzie osadów w okresie używania tylko palników niskoemisyjnych w stosunku do chwili obecnej to wzrost ilości awarii wykazuje, że dodatek biomasy do paliwa miał negatywny wpływ na trwałość rur parownika. 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 do 2011 roku już $\approx 1,2 \text{ mm}/10\,000 \text{ h}$. Skutkiem przyspieszonej korozji był wzrost zakresu wymian rur ekranowych o ok. 35% w stosunku do remontu w 2008 roku.



Rys. 14. Uszkodzona rura parownika

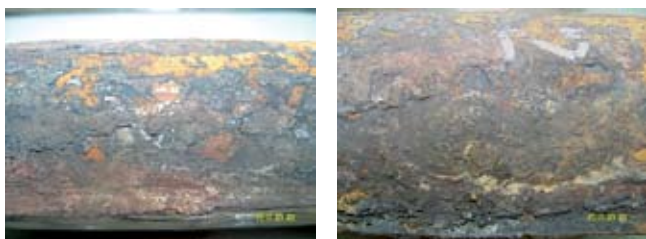
Przypadek D

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 udział biomasy w całej ilości spalanego paliwa na kotle bloku nr 1 jest znacząco wyższy niż na kotle bloku nr 2.

Z uwagi na pracę kotłów w warunkach spalania niskoemisyjnego część powierzchni rur ekranowych w wybranych pasach pokryta jest hybrydową powłoką antykorozyjną.

W czasie eksploatacji w komorach paleniskowych obu kotłów wystąpiły dwie podobne awarie rur parowników 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 (rys. 15, 16). 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.



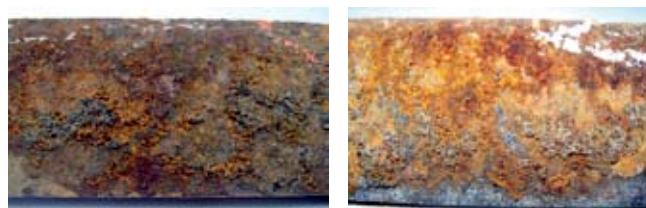
Rys. 15 – 16

W pasach ekranów pokrywających się z miejscami uszkodzeń stwierdzono również występowanie charakterystycznych spieków pokrywających w wybranych obszarach powierzchnie rur ekranowych, o grubości dochodzącej do 3 cm, dość gładkich na powierzchni zewnętrznej, silnie porowatych w obrazie przekroju poprzecznego i wielobarwnej o złożonej morfologii bezpośrednio przy powierzchni rur (rys. 17, 18).



Rys. 17 – 18

Powierzchnia rur z kotła nr 2 pokryta była 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 (rys. 19, 20)



Rys. 19 – 20

Próba Baumanna wykazała obecność zróżnicowanej, w zależności od miejsca dokonanego przekroju rury, ilości siarczków (atmosfera redukcyjna) na pograniczu osad-metal od strony komory paleniskowej. Asymetryczny charakter uszkodzenia (ubytku grubości) bardziej widoczny na rurach z kotła nr 1 (rys. 21 – 22).



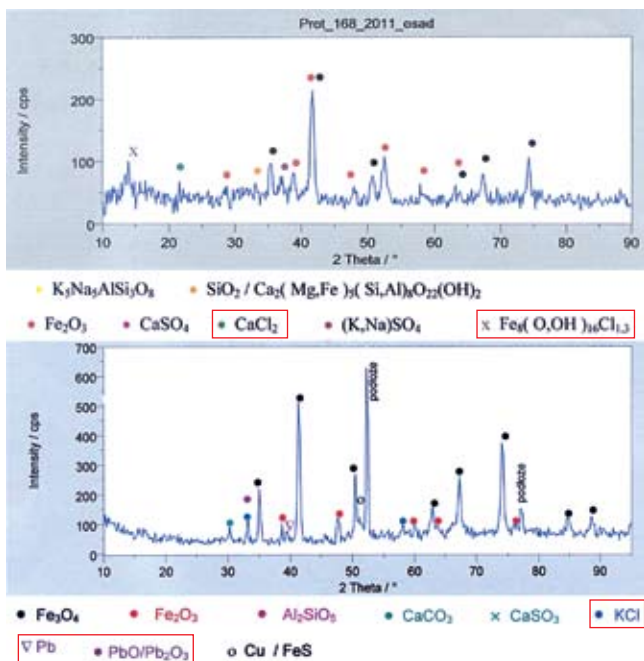
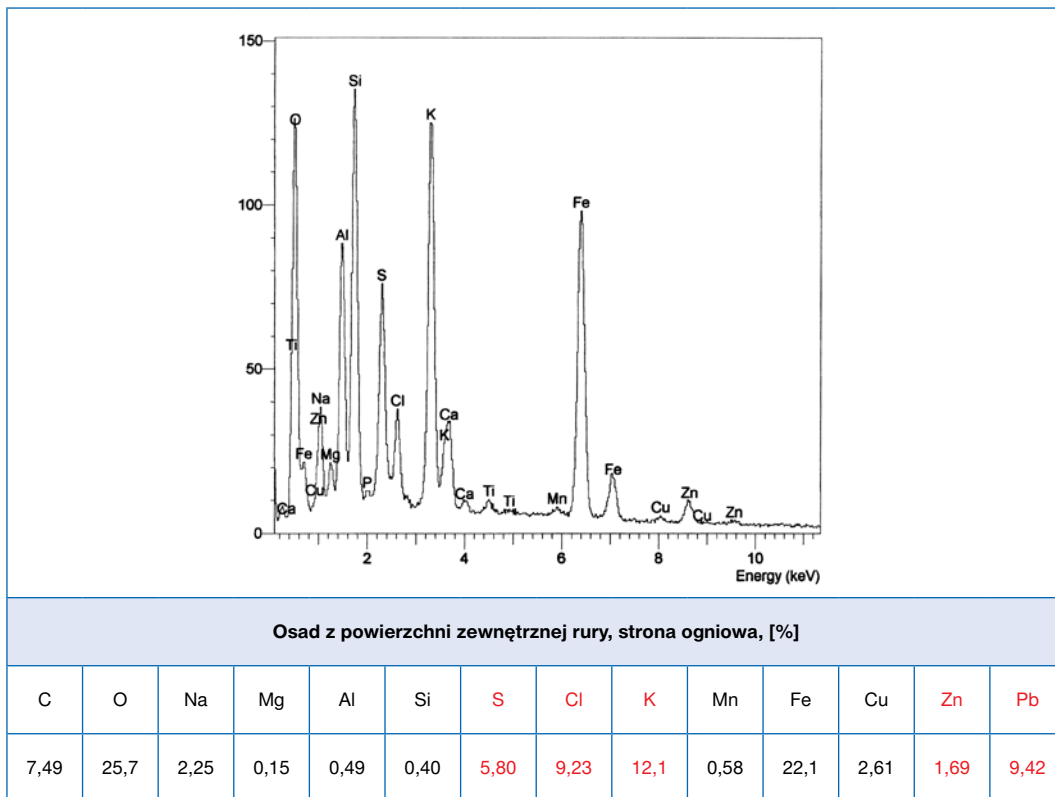
Rys. 21 – 22

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. 19, 20) 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.

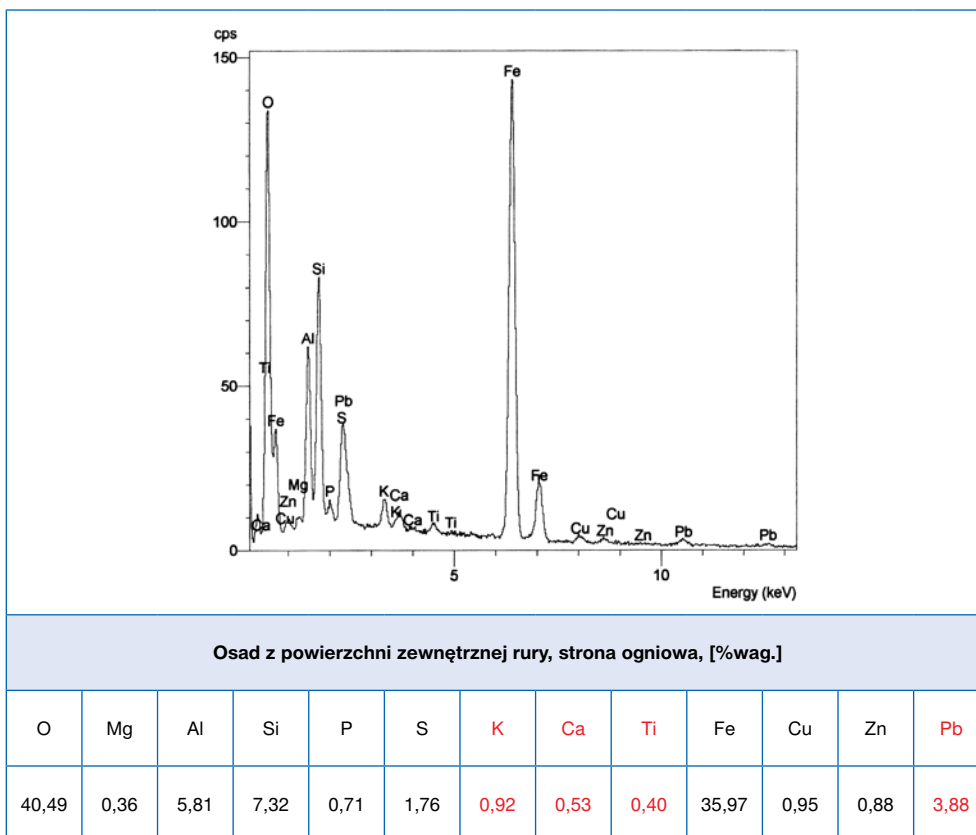


Stwierdzona we wszystkich powyższych osadach obecność związków chloru (do 9,23% w osadach w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią metalu) oraz jego związków z metalami typu K, Ca, Zn tworzącymi liczne eutektyki w temperaturach bliskich 250°C (np. ZnCl₂-KCl 250 – 262°C; ZnCl₂-KCl-PbCl₂ 275°C; KCl-ZnCl₂-K₂SO₄-ZnSO₄ 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 zwiększa 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.

Strategia diagnostyczna w zakresie elementów urządzeń narażonych na negatywny wpływ współspalania biomasy w konwencjonalnych jednostkach wytwórczych powinna integrować:

- diagnostykę eksploatacyjną
 - pomiar składu spalin w wybranych obszarach kotła,
 - pomiar rozkładu temperatur powierzchni ogrzewalnych,
 - analiza zużycia wody kierowanej do układów wtryskowego schładzania pary,
 - okresowe analizy chemiczne składu żużla i popiołu,
 - okresowe badania składu chemicznego biomasy;
- diagnostykę remontową
 - pomiar, wizualizacja i analiza grubości ścianek rur z powierzchni ogrzewalnych,
 - badania składu chemicznego osadów z zewnętrznych powierzchni ogrzewalnych,
 - badania metaloznawcze wycinków kontrolnych rur (awaryjne i celowe).

Wszystkie powyższe działania powinny być indywidualnie dobrane dla danej jednostki wytwórczej przy uwzględnieniu informacji z historii eksploatacji oraz realnych warunków pracy.

Przy zwiększonym tempie degradacji materiału rur od strony zewnętrznej związanego z obecnością biomasy w paliwie, większego niż normalnie znaczenia nabiera kwestia zapewnienia optymalnych warunków fizykochemicznych w układach wodno – parowych i utrzymania dobrego stanu technicznego powierzchni wewnętrznych rur.

Podjęcie szerokiego zakresu działań związanych z doбором i przygotowaniem biomasy do spalania oraz optymalizacji samego procesu spalania w kotle, przy odpowiednim zabezpieczeniu niewrażliwych z uwagi na postęp korozji obszarów/elementów, pozwala na prowadzenie procesu współspalania biomasy w sposób minimalizujący 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] Gawron P., Klepacki F.: Trwałość wybranych elementów kotłów w warunkach współspalania biomasy. Materiały XIV Konferencji naukowo-technicznej, „Udział chemii energetycznej we wdrożeniu efektywności urządzeń”. Wista, 14–16 maja 2012, s. 238-264
- [3] Klepacki F.: Korozja wysokotemperaturowa węzownic przegrzewaczy kotłów, *Energetyka* 2006, nr 3
- [4] Zbroińska-Szczuchura E., Dobosiewicz J.: Wpływ warunków eksploatacji kotła na trwałość węzownic przegrzewaczy pary wtórnej, *Energetyka* 2006, nr 12
- [5] Turna S., Yli-Olli S., Holmström S., Heikinheimo L.: High temperature oxidation and corrosion of boilers material, Konferencja Baltica VII, 2007

- [6] Effertz P.-H., Wieme D.: Mechanismen und Schadenformen der Hochtemperaturkorrosion an Überhitzerrohren steinkohlenbefeuerter Großkessel, *Der Maschinenschaden* 50 (1977), H.3
- [7] Tomaszow N.D.: Teoria korozji i ochrony metali, PWN, Warszawa 1962
- [8] Mrowiec S., Werber T.: Korozja gazowa tworzyw metalicznych, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1965
- [9] Uhlig. H.H.: Ochrona przed korozją, WNT, Warszawa 1976
- [10] Klepacki F., Wywrot. D.: „Trwałość węzownic przegrzewaczy wtórnych w warunkach niskoemisyjnego spalania” XII Sympozjum Informacyjno-Szkoleniowe, Wiśła, 2010
- [11] Mroczek K.: Analiza pracy młynów w elektrowni przy mieleniu węgla z biomasą, Sympozjum informacyjno – szkoleniowe pt.: „Wpływ współspalania różnych paliw, a w szczególności biomasy, na bezpieczeństwo elektrowni”, Szczyrk 2010
- [12] Zuwała J.: Wielkoskalowe współspalanie biomasy w energetyce”, Seminarium „Biomasa, spalanie tlenowe, wychwytywanie i składowanie CO₂ – korzyści i zagrożenia”, Gliwice 2011
- [13] Praca pod redakcją W. Kordylewskiego.: „Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce”, Wrocław 2000
- [14] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 116.2075/2007 – niepublikowane
- [15] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 124.1932/2006 – niepublikowane
- [16] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 60.2019/2007 – niepublikowane
- [17] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 93.2217/2008 – niepublikowane
- [18] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 23.2751/2012 – niepublikowane
- [19] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 110.2702/2011 – niepublikowane
- [20] Klepacki F., Panaś K., Wojtkiewicz R.: Korozja przegrzewaczy kotłów współpalających biomasę, XIII Sympozjum Informacyjno-Szkoleniowe, Katowice, 2011
- [21] Tomeczek J., Waclawiak K.: Modelowanie powstawania osadów na powierzchniach konwekcyjnych przegrzewaczy kotłowych i ich wpływ na współczynnik przenikania ciepła, *Energetyka* 2008, nr 1
- [22] 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.
- [23] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 9.1816/2006 – niepublikowane
- [24] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 50.2642/2011 – niepublikowane
- [25] Sprawozdanie *Pro Novum* nr 21.2453/2010 – niepublikowane
- [26] Hardy T., Kordylewski W., Mościcki K.: Zagrożenie korozją chłorową w wyniku spalania i współspalania biomasy w kotłach

Ewald Grzesiczek, Sławomir Rajca
Przedsiębiorstwo Usług Naukowo-Technicznych „Pro Novum” Sp. z o.o.

Rewitalizacja stalowych elementów turbin parowych – technologia bez mankamentów

Revitalization of cast-steel elements of steam turbines – no fault technology

Po przeprowadzeniu przez turbiny 150 – 200 tys. godzin pojawiają się na stalowych elementach turbin parowych uszkodzenia i nieprawidłowości, które utrudniają, a w niektórych przypadkach uniemożliwiają, w czasie remontów, poprawny montaż turbiny. Do takich nieprawidłowości można zaliczyć:

- deformacje kadłubów,
- nieprostotałości wytoczeń do osi turbiny,
- uszkodzenia gwintów pod śruby szpilkowe,
- liczne pęknięcia wymagające naprawy przez spawanie,
- zmiany w strukturze metalu wynikające z długiego czasu pracy w wysokiej temperaturze, świadczące o obniżeniu wytrzymałości oraz udarność.

Stan elementów różni się na poszczególnych turbinach i zależy w znacznej mierze od przebiegu eksploatacji, tj. liczby uruchomień, szybkości zmian temperatur oraz stanów awaryjnych (np. „podłań”). Niekiedy ma także związek z jakością naprawy elementów oraz ich montażu.

Duży wpływ na stan elementów mają warunki wyjściowe metalu kadłubów i komór zaworowych. Do oceny stanu przed podjęciem decyzji odnośnie do rewitalizacji oprócz poboru próbek z miejsc najbardziej wytężonych (naprężenia i temperatura) pobierane są próbki metalu z „zimnego końca”, tj. z miejsca, w którym metal w czasie eksploatacji nie zmienił istotnie własności.