



Doświadczenia związane z utrzymaniem kotła na parametry nadkrytyczne

Paweł Gawron

Przedsiębiorstwo Usług Naukowo-Technicznych
Pro Novum sp. z o.o.

Streszczenie

Utrzymanie dobrego stanu technicznego powierzchni wymiany ciepła w kotłach energetycznych, w tym wysokiej czystości powierzchni wewnętrznej rur kotłowych, jest istotnym czynnikiem wpływającym na dyspozycyjność pracy urządzeń ciepłno-mechanicznych elektrowni. Zagadnienie to nabiera szczególnego znaczenia dla kotłów pracujących przy parametrach nadkrytycznych, gdzie ciepłno-chemiczne i hydrauliczne warunki pracy oraz rozwiązania konstrukcyjne parowników wymuszają konieczność zapewnienia wysokiej czystości powierzchni rur pracujących na styku z fazą nadkrytyczną. W referacie opisane są doświadczenia Zakładu Chemii Energetycznej Pro Novum sp. z o.o. związane z kompleksowym podejściem do utrzymania czystości układu wodno-parowego kotłów na parametry nadkrytyczne.

Wstęp

Obniżanie kosztów wytwarzania energii elektrycznej i dostosowanie technologii do norm środowiskowych to motor rozwoju technologii ukierunkowanej na jednostki energetyczne pracujące przy parametrach nadkrytycznych. Rozwój ten jest podyktowany głównie wzrostem sprawności bloku kondensacyjnego, na który wpływ ma wiele parametrów, jednak najważniejszymi pozostają ciśnienie i temperatura pary świeżej - rys. 1. Praca urządzeń w warunkach obecności fazy nadkrytycznej, której właściwości fizy-

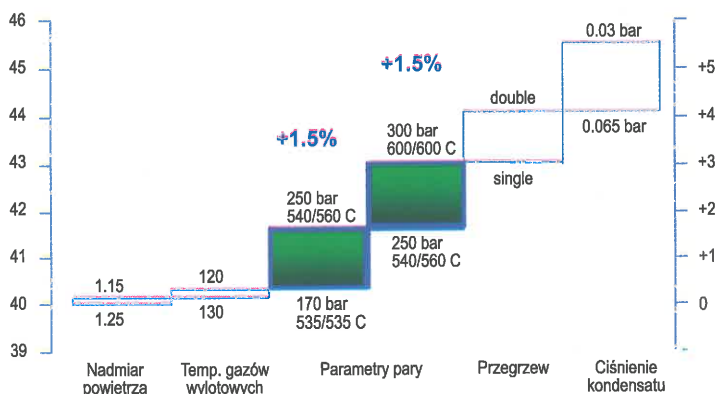
kochemiczne mogą być różne od tych w warunkach podkrytycznych, wiąże się ze zmianą podejścia do oceny warunków fizykochemicznych analizowanych na podstawie badań poszczególnych czynników do realnie panujących w układzie wodno-parowym pracującym przy parametrach nadkrytycznych.

Charakterystyczne warunki pracy w obszarze nadkrytycznym (okresowo także podkrytycznym) w istotnym stopniu wpływają na stan powierzchni ogrzewalnych na styku z fazą nadkrytyczną i proces przyrostu ilości zanieczyszczeń na powierzchni wewnętrznej rur. Podobnie jak w układach konwencjonalnych, duże znaczenie na skalę przyrostu ilości zanieczyszczeń na powierzchniach ogrzewalnych ma układ dokotłowy (kondensacji i zasilania), który w niekorzystnych warunkach może być głównym źródłem zanieczyszczeń wprowadzanych do układu kotłowego. Osobnymi zagadnieniami, wynikowo wpływającymi na czystość powierzchni ogrzewalnych, są te związane z rozwiązaniami konstrukcyjnymi kotłów nadkrytycznych, które należy uwzględnić w ogólnym obrazie procesu przyrostu ilości zanieczyszczeń.

Właściwości wody w stanie nadkrytycznym

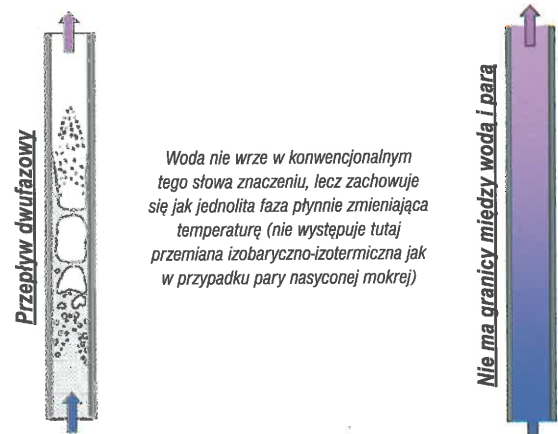
Dla wody warunki nadkrytyczne określone są przez punkt krytyczny i wynoszą: $T_k = 374 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_k = 22,1 \text{ MPa}$. Gęstość obu faz wynosi 322 kg/m^3 . W miarę podnoszenia ciśnienia obiegu i zbliżania się do ciśnienia krytycznego następuje stopniowy zanik różnicy między fazą ciekłą a parową - rys. 2.

Manipulując temperaturą i ciśnieniem wody w stanie nadkrytycznym, można zmieniać jej właściwości, np. gęstość, lepkość czy iloczyn jonowy - rys. 3. Manipulacja ta może być zamierzona lub - w trakcie eksploatacji kotłów - związana np. ze zmianą obciążenia. Charakterystyczną cechą wody



- przyrost temperatury pary świeżej o 20K powoduje wzrost sprawności obiegu o 1 proc.
- przyrost ciśnienia o 5MPa to ok. 1 proc. przyrostu sprawności obiegu

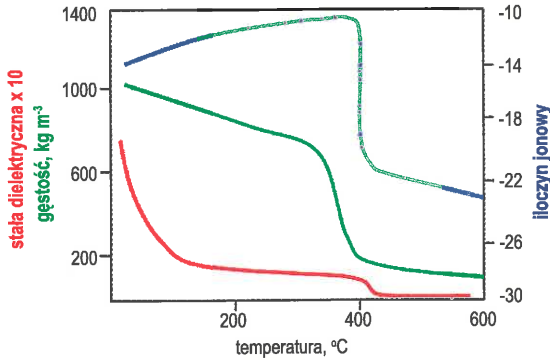
Rys. 1 Wpływ parametrów na sprawność obiegu



Rys. 2 Właściwości wody w stanie nadkrytycznym a procesy przepływowe w kotle

czystości układu wodno-parowego

w pobliżu punktu krytycznego są fluktuacje gęstości. Ostra zmiana gęstości w niewielkim przedziale zmian ciśnienia i temperatury może prowadzić do zaburzeń w przepływie czynnika, a w efekcie do lokalnych przegrzań materiału powierzchni ogrzewalnych i przyrostu zanieczyszczeń – rys. 4.

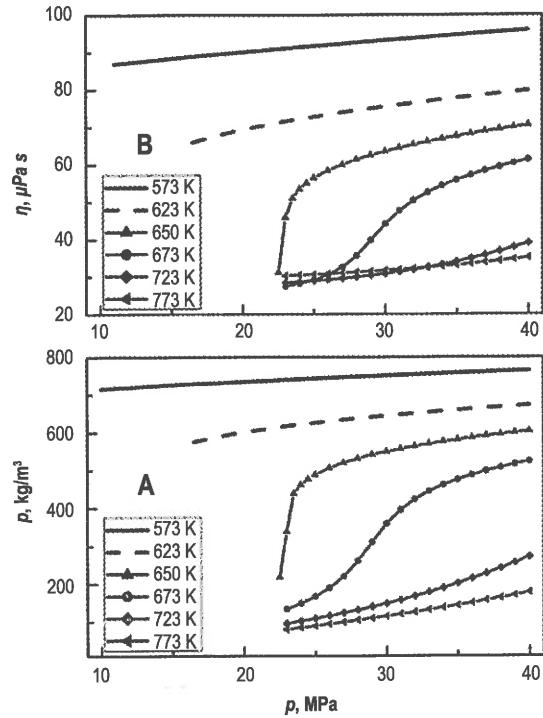


parametr	woda w warunkach normalnych	woda w stanie podkrytycznym	woda w stanie nadkrytycznym	
temperatura [°C]	25	250	400	400
ciśnienie [MPa]	0,1	5	25	50
gęstość [g/cm³]	0,997	0,8	0,17	0,58
stała dielektryczna	78,5	27,1	5,9	10,5
iloczyn jonowy wody [pKw]	14	11,2	19,4	11,9
lepkość dynamiczna	0,89	0,11	0,03	0,07

Rys. 3 Zmiany własności fizykochemicznych wody w pobliżu punktu krytycznego

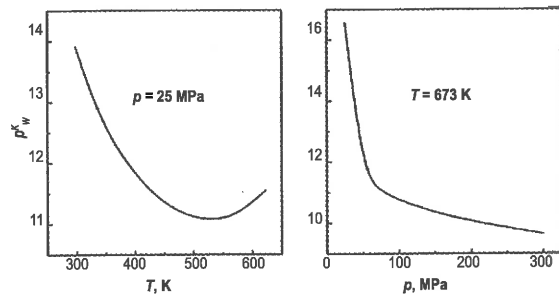
Zmiana gęstości jest skorelowana ze zmianami większości parametrów wody. Część z nich ma niewielkie znaczenie dla przyrostu zanieczyszczeń, jednak, jak iloczyn jonowy – rys. 5 czy zmiana polarności – rys. 6, decydująca o rozpuszczalności wielu substancji, mają istotny wpływ na utrzymanie wysokiej czystości układu wodno-parowego kotła nadkrytycznego. W warunkach pokojowych iloczyn jonowy wody Kw ma wartość 10^{-14} (skala pH 1-14), ale dla parametrów nadkrytycznych przyjmowane wartości są o kilka rzędów większe. Zwiększenie iloczynu jonowego np. do wartości 10^{-8} oznacza wzrost stężenia jonów H^+ i OH^- do 0,1 mmol/kg.

Przy zmianach wartości stałej dielektrycznej, która początkowo maleje ze wzrostem temperatury, a rośnie ze wzrostem ciśnienia, woda z polarnego rozpuszczalnika staje się niepolarna. W pobliżu i powyżej punktu krytycznego



Rys. 4 Zmiany własności fizykochemicznych wody w pobliżu punktu krytycznego

rozpuszczają się w niej związki niepolarne i gazy (tlen), natomiast rozpuszczalność związków nieorganicznych maleje (rozpuszczalność NaCl w wodzie w temp. 300 °C wynosi 40% wag., a w temp. 450 °C – 100 ppm), a niektóre z nich stają się nierozpuszczalne – rys. 6. Szczególne właściwości wody w warunkach nadkrytycznych pozwalają na pełnie-



Rys. 5 Zmiany własności fizykochemicznych wody w pobliżu punktu krytycznego

nie funkcji rozpuszczalnika, katalizatora i utleniacza. Węgiel zawarty w substancjach organicznych utleniany jest do zakwaszającego środowiska ditlenku węgla, wodór do wody, azot związany do wolnego lub do tlenku azotu, a z pozostałych heteroatomów (fluorowce, siarka) otrzymywane są odpowiednie kwasy lub sole, np.:

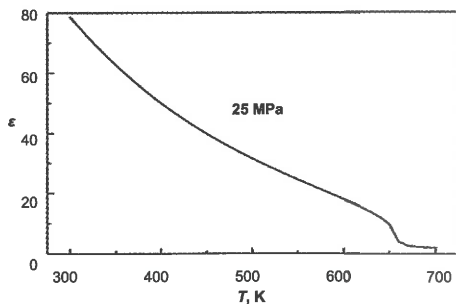


- benzen: $C_6H_6 + 7,5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$,
- dioksyny (PCDD):
 $Cl_6-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11O_2 \rightarrow 12CO_2 + 4HCl$,
- chloroform: $CHCl_3 + 0,5O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 3HCl$.

Awaryjność kotłów – problemy konstrukcyjne

Analiza statystyczna pracy kotłów energetycznych nie różni się wiele od tej dla kotłów pracujących przy parametrach podkrytycznych, przepływowych. Zwykle najbardziej awaryjnym elementem są rury ekranowe komory paleniskowej. W następnej kolejności są przegrzewacze pary świeżej.

Zwykły poziom temperatury ścianki metalu parowników nie przekracza $420^\circ C$ (przy dopuszczalnej $435^\circ C$ dla rur z materiału 13Mo3 lub 13CrMo44), przy czym wraz z czasem eksploatacji i przyrostem osadów na powierzchni wewnętrznej rur dochodzi ona do $455^\circ C$ (po ok. 100 000 h). Czas ten dotyczy procesów normalnego przyrostu ilości za-



Rys. 6 Zmiany współczynnika fizykochemicznych wody w pobliżu punktu krytycznego

nieczyszczeń wynikającego z utleniania powierzchni. Może on ulec skróceniu w przypadku obecności osadów wnoszonych do parownika z układów dokotłowych. Kontrola stanu powierzchni wewnętrznej rur parowników kotłów nadkrytycznych jest równie ważna co w kotłach konwencjonalnych, a na pewno trudniejsza ze względu na brak dokładnie określonej strefy końca odparowania – rys. 7.

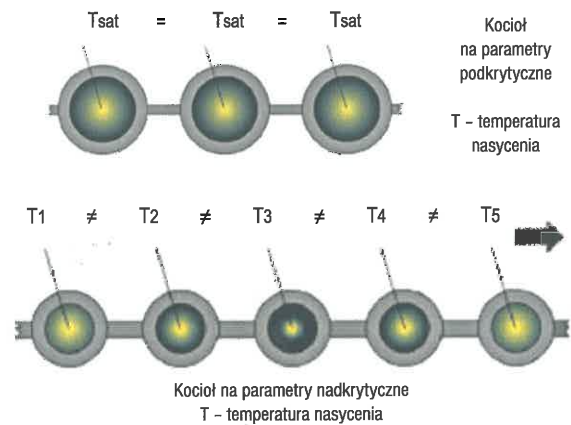
Specjalnego potraktowania wymaga problem pracy kotłów nadkrytycznych w obszarze podkrytycznym. Głównym zagrożeniem jest wystąpienie kryzysu wrzenia przy gwałtownym spadku współczynnika wnikania ciepła od ścianki rury parownika do mieszanki parowo-wodnej i zmiany mechanizmu wrzenia z pęcherzykowego na błonowy – rys. 8. Zjawisko jest znane z kotłów konwencjonalnych i pociąga za sobą wzrost temperatury metalu do przegrzania włącznie.

Korekcja chemiczna

Liczba rozwiązań systemów korekcji chemicznej czynnika w układach wodno-parowych bloków nadkrytycznych jest ograniczona. Są z definicji trudne i wymagają dobrego po-

ziomu obsługi układów dozujących oraz właściwej kontroli i interpretacji wyników kontroli eksploatacyjnej w zakresie fizykochemicznych parametrów czynnika obiegowego. Kontrola powinna być prowadzona w ścisłym połączeniu w pozostałymi parametrami (termicznymi, hydraulicznymi) charakteryzującymi pracę bloku – rys. 9. Na blokach nadkrytycznych stosowane są dwa reżimy:

- AVT (alkaliczny) – dawkanie amoniaku do kondensatu. Reżim ten pracuje w chwili uruchomienia i odstawienia bloku oraz w sytuacjach przekroczeń przewodnictwa elektrolitycznego.
- OT (kombi) – po uzyskaniu odpowiednio niskiego poziomu przewodnictwa elektrolitycznego zmniejsza się dawkę amoniaku i rozpoczyna dawkanie tlenu.



Rys. 7 Rozkład temperatur w rurach parownika

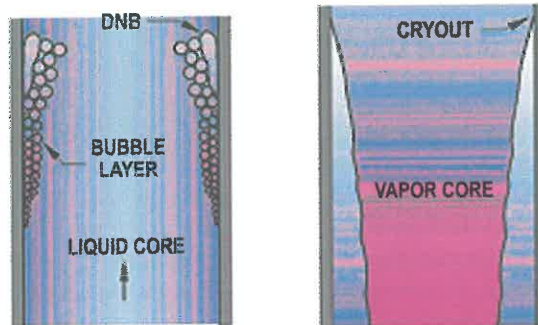
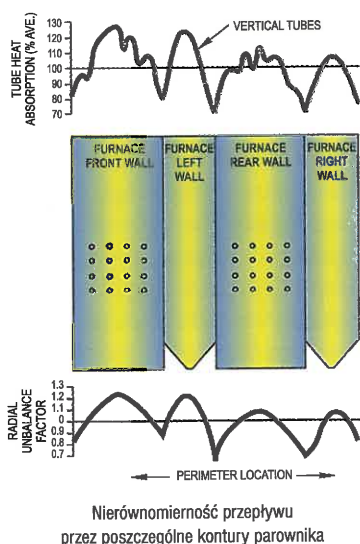
Korekcja oparta jest na pomiarach online, a jej właściwe prowadzenie jest możliwe tylko w sposób automatyczny.

Kluczową sprawą w zapobieganiu korozji przy reżimie tlenowym (OT) pozostaje prawidłowa i ciągła praca Stacji Oczyszczania Kondensatu, której działanie pozwala na:

- skrócenie czasu osiągnięcia parametrów fizykochemicznych czynnika obiegowego w czasie rozruchu bloku, a tym samym zmniejszenie ilości paliwa rozruchowego,
- usuwanie tlenków wędrujących, ograniczenie ich ilości osadów na ściankach rur, a tym samym poprawę warunków wymiany ciepła,
- wytworzenie trwałych i szczelnych warstewek pasywnych poprawiających niezawodność i sprawność urządzeń,
- ograniczenie erozyjnych uszkodzeń armatury układu.

Chemiczne czyszczenie

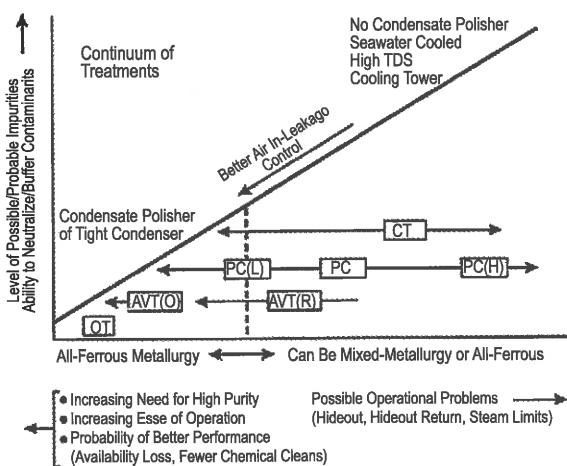
Chemiczne czyszczenie powierzchni ogrzewalnych kotłów nadkrytycznych jest skomplikowane z uwagi na duże gabaryty i pojemność układu. Dochodzi do tego ograniczona odporność materiałów konstrukcyjnych na agresywne



Kryzys wrzenia
Odparowanie błonkowe/praca na sucho

Rys. 8 Kryzys wrzenia w warunkach nadkrytycznych

działanie typowych kapieli czyszczących. Nie ma jednak alternatywy dla chemicznego czyszczenia, nawet na hipotetycznie idealnych jednostkach, gdzie przyrost zanieczyszczeń na powierzchniach ogrzewalnych wynikałby jedynie z procesów utleniania stali parą wodną. Z czasem ich ilość zbliży się do granicy, przy której dalsza eksploatacja będzie obciążona ryzykiem wystąpienia uszkodzeń powierzchni ogrzewalnych.



OT - oxygenated treatment (reżim kombi),
AVT(O), AVT(R) - oxidizing/reducing all-volatile treatment (korekcja amoniakiem **AVT(O)**) lub amoniakiem z dodatkiem środka redukującego **AVT(R)**),
PC - phosphate continuum (korekcja fosforanami),
PC(L), PC(H) - phosphate treatment with low/high level of phosphate,
CT - caustic treatment (korekcja wodorotlenkiem sodu).

Rys. 9 Systemy korekcji chemicznej czynnika

Podsumowanie

Charakterystyczne zmiany właściwości fizykochemicznych wody w stanie nadkrytycznym są powodem jej wysokiej korozyjności, za którą idzie przyrost ilości zanieczyszczeń na powierzchniach ogrzewalnych. Właściwości wody w stanie nadkrytycznym jako rozpuszczalnika i zdolność do utleniania związków organicznych wymagają utrzymania bardzo wysokiej jakości wody uzupełniającej oraz zagwarantowania odpowiednio wysokiego poziomu korekcji chemicznej obiegu.

Z uwagi na bardzo realne ryzyko wystąpienia kryzysu wrzenia w rurach parowników kotłów energetycznych, na które między innymi ma wpływ stopień zanieczyszczenia powierzchni, powinny być one objęte dobrze zorganizowanym monitoringiem diagnostycznym tak w eksploatacji, jak i w remoncie. Każdą z jednostek należy rozpatrywać indywidualnie, biorąc pod uwagę właściwości fazy nadkrytycznej, tak aby zachować maksymalną dyspozycyjność przy uzyskaniu maksymalnej sprawności obiegu.

LITERATURA

- [1] Sprawozdanie Pro Novum nr 73.2953/2013.
- [2] Sprawozdanie Pro Novum nr 70.2950/2013.
- [3] Dane TAURON Wytwarzanie SA Oddział Elektrownia Łagisza, Oddział Analiz Chemicznych.
- [4] D. Świątła-Wójcik, *Właściwości i zastosowania wody pod- i nadkrytycznej* [w:] „Wiadomości Chemiczne” 2010.
- [5] J. Mlonka, *Technologie nadkrytyczne w energetyce – jeden ze sposobów wzrostu sprawności wytwarzania energii elektrycznej i ograniczania emisji CO₂* [w:] numer projektu POKL.04.01.01-00-059/08.
- [6] H. Pińkowska, *Woda w stanie pod- i nadkrytycznym jako nowe medium reakcyjne*.
- [7] Ł. Grela, *Problemy związane z wprowadzeniem i eksploatacją kotłów nadkrytycznych*, Konferencja Naukowo-Techniczna Eksploatacja Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Szczryk 1999 r.