

Biuletyn

nr 1/2000

**pronovum**[®]
RESEARCH & TECHNOLOGICAL SERVICES**Zespół redakcyjny: mgr inż. Jerzy Dobosiewicz, dr inż. Jerzy Trzeszczyński**

Jerzy Dobosiewicz

UKD 620:193:621.1

Korozja rur ekranowych w kotłach z palnikami niskoemisyjnymi

Doświadczenia ostatnich lat wskazują, że w większości kotłów pracujących z niskoemisyjnymi palnikami występują nadmierne korozyjne ubytki ścianki rur parownika. Proces korozyjny jest jednoznacznie związany ze sposobem spalania, gdyż w większości przypadków rodzaj spalanego węgla po zastosowaniu palników niskoemisyjnych nie uległ zmianie. Największe ubytki korozyjne porażają rury w środkowych częściach ścian na odcinkach znajdujących się w pasie palników oraz między palnikami a dyszami OFA.

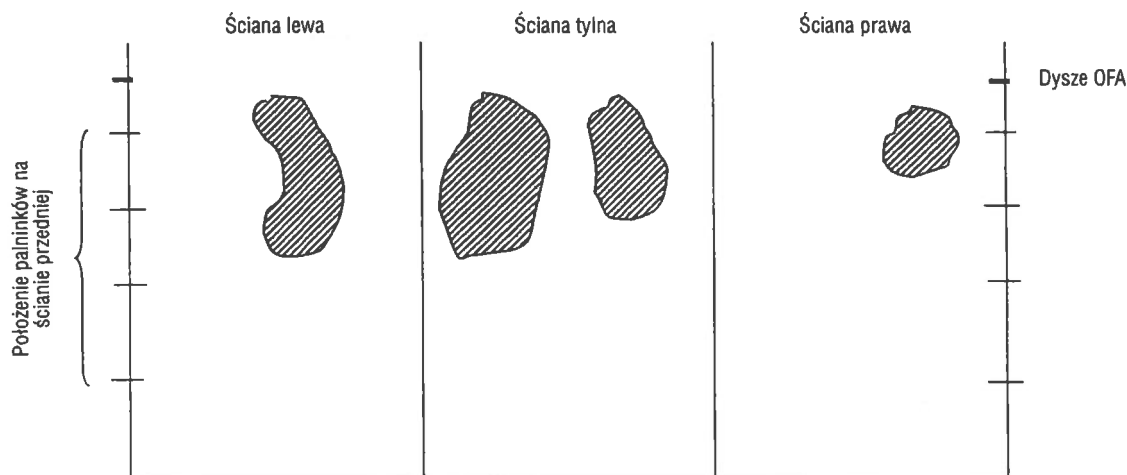
Charakter uszkodzeń

Największe ubytki grubości są umiejscowione na ściankach bocznych i tylnej na wysokości od drugiego rzędu palników do dysz OFA (rys. 1). Uszkodzenia występują w postaci jednostronnego ubytku ścianki od zewnętrznej strony zwróconej do komory paleniskowej (rys. 2). Okolice ubytku są pokryte porowatą, słabo przylegającą do podłoża warstwą produktów korozji koloru czarnego i brunatnego (rys. 3). Pod produktami korozji w strukturze metalu widać czasami nisz-

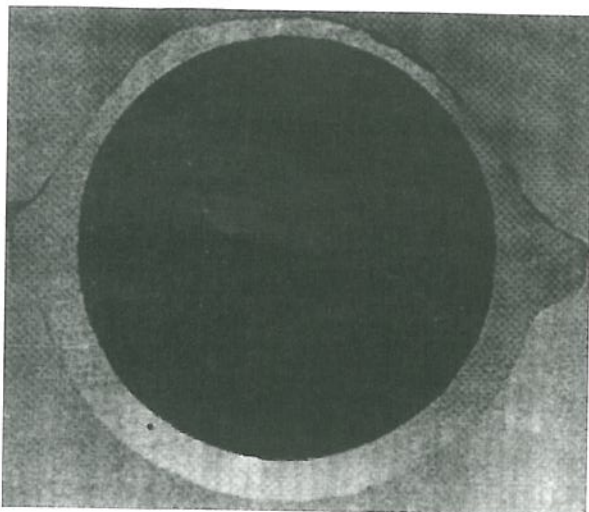
czenie wybiórcze rozprzestrzeniające się po granicach ziarna (rys. 4). W produktach korozji oraz w metalu przy powierzchni próba Baumanna ujawnia obecność siarczków (rys. 5).

Badania rentgenostrukturalne

Badania metalograficzne i rentgenostrukturalne dowodzą, że produkty korozji składają się z trzech warstw o grubości ca 1,00 mm (rys. 6). Skład chemiczny i struktura poszczególnych warstw są różne.



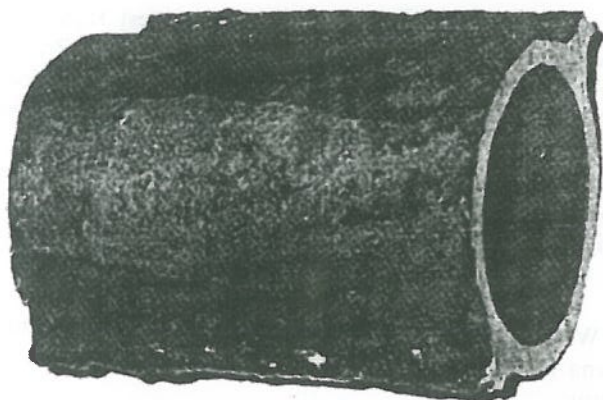
Rys. 1. Umiejscowienie maksymalnych ubytków grubości na ściankach kotła



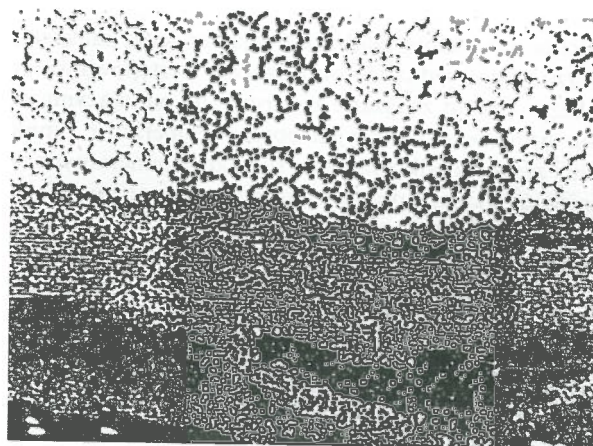
Rys. 2. Przekrój poprzeczny rury parownika porażonej korozją od strony ogniowej



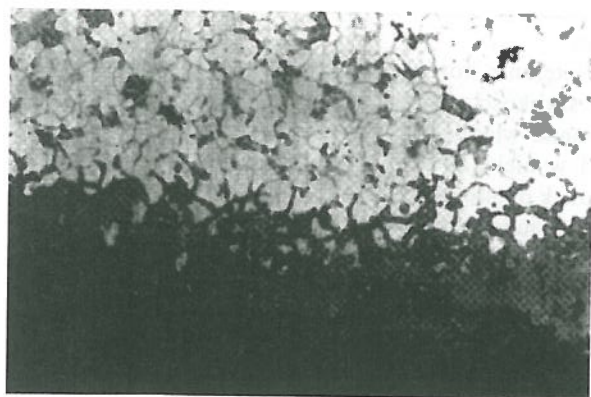
Rys. 5. Przekrój poprzeczny rury – próba Baumanna (w produktach korozji przylegających do metalu rury widoczna obecność siarki)



Rys. 3. Powierzchnia zewnętrzna pokryta warstwą produktów korozji



Rys. 6. Trójwarstwowe produkty korozji, pow. 100 x



Rys. 4. Zaatakowane granice ziarna metalu pod warstwą produktów korozji, pow. 250 x

Pierwsza warstwa wewnętrzna, miejscami uszkodzona, przylegająca ściśle do metalu rury jest szczelna, a jej grubość nie przekracza 0,01 mm; w jej skład wchodzi głównie tlenki żelaza oraz nieznaczne ilości krzemu, siarki i chlorków.

Druga warstwa, porowata i splekana o grubości ca 0,08 mm, w głównej mierze składa się z tlenków i siarczków żelaza; te ostatnie najczęściej zagęszczają się w odległości ca 0,060—0,080 mm od powierzchni metalu; w warstwie tej występują również związki chloru, których natężenie wzrasta w miarę oddalania się od warstwy pierwszej oraz węgla.

Trzecia warstwa, porowata, zaczyna się w odległości ca 0,100 mm od powierzchni metalu; w jej skład wchodzi tlenki, krzemiany, siarczany, chlorki, związki glinu, węgiel.

Zawartość niektórych pierwiastków w poszczególnych warstwach oznaczona metodą analizy rentgenowskiej jest różna. W pierwszej warstwie ponad 80% stanowią: żelazo (głównie Fe_3O_4), krzem oraz nieznaczne ilości chloru i siarki (tab. 1).

Tabela 1

Wartości	Zawartość pierwiastków, %								
	O	Fe	S	Cl	Al	Na	Ca	Si	C
Wewnętrzne	10-20	80-90	0,5-0,7	0,5-0,6	—	—	—	—	—
Środkowe	28-30	65-70	1,5-2,5	—	—	—	—	—	2-3
Zewnętrzne	13-15	29-31	12-15	—	—	1-2	0,5-3	9-13	4-6

W warstwie środkowej 60% stanowią: żelazo (głównie Fe_2O_3), siarka (ponad 28%) oraz tlen (5%) i węgiel (2—3%). W warstwie wewnętrznej znajdują się oprócz Fe, O, S również Al, Si, Ca, K, C.

Ograniczenie tlenków azotu jest możliwe w procesie spalania części lotnych ze znacznym niedomiarem powietrza. Powoduje to zahamowanie reakcji utleniających, w wyniku których powstaje NO_x , oraz intensyfikację procesów redukcji NO_x do azotu. Jeżeli w określonych strefach płomienia znajdują się gazy redukcyjne (CO , H_2 , H_2S , CH_4), następuje dodatkowa redukcja już powstałego NO_x do azotu.

Przypuszczalny przebieg procesu niszczenia

Mechanizmy, które rządzą korozją rur ścian paleniska nie są dobrze znane, jednakże okoliczności występowania korozji są bezpośrednio związane z warunkami panującymi w palenisku. Atmosfera redukcyjna obniża temperaturę topnienia popiołu i zwiększa odkładanie się substancji mineralnych (szlakowanie), co z kolei wpływa na stymulację procesów korozyjnych.

Zmiana parametrów roboczych (wydajność) zmienia warunki spalania, a tym samym wpływa na natężenie korozji. Niektóre większe cząstki węgla częściowo spalone uderzają o ścianki, a złe ustawienie palników może sprzyjać kontaktowi płomienia z rurami parownika, co powoduje miejscowy wzrost natężenia strumienia ciepła; podobny efekt daje zdmuchiwanie popiołu. Niskie stężenia tlenu, podwyższone stężenie CO oraz obecność H_2S w spalinach występują w rejonach komory paleniskowej, gdzie tempo korozji paleniskowej jest największe; obecność substancji palnych na rurach (nie spalone cząstki węgla) również wpływa przyspieszająco na natężenie korozji (pogłębianie atmosfery redukcyjnej).

Redukcyjna atmosfera gazów spalinowych zmienia skład chemiczny i strukturę warstwy ochronnej utworzonej z Fe_3O_4 (magnetyt) i Fe_2O_3 (hematyt warstwa zewnętrzna) oraz przyspiesza ubytek metalu. Wydaje się, że siarczek żelaza jest ważnym produktem reakcji i że natężenie korozji może zależeć od ilości i postaci siarczków obecnych w tlenkowej zgorzelinie na rurach. Potwierdza to obecność wysepek FeS w wewnętrznej warstwie tlenków utworzonych z Fe_3O_4 oraz korozję międzykrystaliczną pod nimi. Drugą warstwę porowatą stanowi Fe_2O_3 zmieszany z FeS i popiołem. Warstwa FeS jest znacznie mniej ochronna niż tlenkowa z powodu zwiększonej gęstości defektów sieciowych i tym samym zwiększonego tempa dyfuzji przez nią agresywnych jonów.

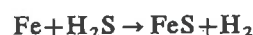
Odkładanie się popiołu na powierzchni rur może wpływać na reakcje w fazie gazowej (w której najprawdopodobniej zachodzi cały proces niszczenia). Porowaty osad popiołu — żużla na powierzchni rury obniża potencjał utleniania i sprzyja tworzeniu się siarczków.

Wpływ chloru dotyczy głównie węgla, które zawierają znaczne ilości jego związków. Gdy zawartość chloru w węglach jest duża, można znaleźć znaczne ilości HCl w spalinach, a związki chloru na powierzchni metalu. Dotychczas nie obserwowano korozji międzykrystalicznej przy dużych stężeniach chloru w metalu rur atakowanych przez korozję. Można założyć, że gazowy chlor niszczy ciągłość warstwy tlenków składających się z Fe_2O_3 jak i Fe_3O_4 , co pozwala związkom zawierającym siarkę penetrować warstwę ochronną. Jednak mechanizm, w wyniku którego zgorzelina odpada pod wpływem związków chloru, nie jest jasny. Należy podkreślić, że związki chloru niezależnie od rodzaju atmosfery występują zawsze w gazach spalinowych w postaci HCl . Natomiast związki siarki tylko w atmosferze redukcyjnej występują w postaci H_2S .

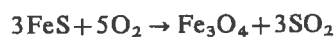
Powstawaniu przysięnnego niszczenia korozyjnego sprzyjają:

- ♦ atmosfera redukcyjna, niepełne spalanie, bezpośrednie omywanie rur płomieniowych,
- ♦ zawartość siarki w paliwie,
- ♦ wysoka temperatura ścianki (zaburzenia w przepływie wody kotłowej, osady na powierzchni wewnętrznej, duże natężenie strumienia ciepłego w ściankach rur itp.)

Agresywny składnik spalin — którym jest H_2S — powstaje i występuje tylko w atmosferze redukcyjnej. Przy pojawieniu się tlenu siarkowodoru szybko utlenia się do tlenku siarki SO_2 . W spalinach H_2S występuje jedynie wtedy, gdy współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda < 1,0$. Przy zawartości w płomieniu 0,12—0,14% H_2S korozja rur parownika może zachodzić z prędkością 2—5 mm/rok. Wynikiem współdziałania Fe i H_2S jest powstawanie FeS , zgodnie z reakcją.



Warstwa siarczków ma nieznaczną wytrzymałość mechaniczną i jest nieuszczelną; ponadto bardzo szybko ulega utlenieniu:



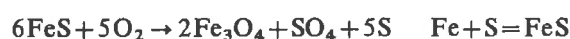
Przy niedomiarze tlenu reakcja może przebiegać następująco:



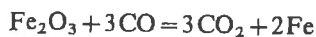
W ten sposób na powierzchni metalu powstaje krucha, łatwo pękająca warstwa składająca się z tlenków i siarczków żelaza.

Natężenie korozji przy tego rodzaju warstwie jest określone szybkością reakcji chemicznej między Fe i H_2S . Niskie ochronne właściwości warstwy siarczkowej wynikają z obecności w niej naprężeń wewnętrznych, ze względu na wysoki stosunek objętości cząsteczkowych siarczku i metalu (2,5—4,0). Dlatego już przy grubości powyżej 0,25 mm warstwa ta pęka i odpada od powierzchni metalu.

W przypadku występowania grubej warstwy FeS na powierzchni rury metal prawdopodobnie może korodować bez dopływu H_2S z zewnątrz, lecz tylko pod działaniem siarki wydzielającej się w warstwie produktów korozji przez utlenianie FeS , na przykład:



Również CO i koksik mogą w podwyższonych temperaturach reagować z tlenkami żelaza



$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ (dopalenie węgla na rurach).

Badania laboratoryjne składu gazów spalinowych płomienia wykazały, że przy niedomiarze powietrza $\lambda = 0,75 \dots 1,08$ zawartość H_2S w jądrze oraz przy powierzchni rur parownika osiąga 0,15–0,09%, co może powodować intensywną korozję. Korozja rur zachodzi szybko powyżej temperatury 300°C. Oczywiście natężenie korozji rośnie ze wzrostem stężenia H_2S , co jest związane z ilością siarki w spalonym węglu oraz niedomiarem powietrza w płomieniu; to ostatnie znajduje potwierdzenie w nasilonej korozji niektórych kotłów z palnikami niskoemisyjnymi NO_x .

Podsumowanie

Przyczyną korozji parownika jest atmosfera redukcyjna spalin, charakteryzująca się: niskim stężeniem tlenu, podwyższoną zawartością CO, obecnością H_2S i niezupełnie spalonych cząstek węgla w osadach na rurach. Nie wyklucza się również wpływu warunków pracy kotła, a zwłaszcza procesów spalania (stopnia przemiana, stabilności pracy młynów i wentylatorów, nierównomiernego obciążenia palników zasilanych z tego samego młyna itp.).

Strefami najbardziej zagrożonymi niszczeniem korozyjnym są:

- ☞ pas palnikowy,
- ☞ pas między palnikami a dyszami OFA.

Wystąpienie objawów korozyjnych można stwierdzić na podstawie:

- pomiaru zawartości CO, H_2S w spalinach (w komorze paleniskowej),
- rozmieszczenia rur uszkodzonych na poszczególnych ścianach,
- analizy produktów korozji pokrywających miejsca uszkodzone,
- badań metalograficznych uszkodzonych rur.

Objawy zużycia mogą świadczyć o warunkach sprzyjających korozji.

Doświadczenia zebrane w energetyce światowej jednoznacznie dowodzą, że jedynie wprowadzenie atmosfery utleniającej zapobiega korozji niskotlenowej rur parownika. Wzrost zawartości tlenu w przysięciennych spalinach decyduje o zaniku obszarów korozyjnych, co można uzyskać dzięki:

- zwiększeniu nadmiaru powietrza w całej komorze (wzrost NO_x w pobliżu wartości dopuszczalnej),
- zwiększeniu nadmiaru powietrza w warstwie przysięciennej spalin -- powietrze osłonowe.

LITERATURA

- [1] Hernas A. i inni: Sprawozdanie nr P/IX3/98. Politechnika Śląska, Gliwice 1998 (nie publ.)
- [2] Ōwiek J., Łabanowski J.: Ekspertyza materiałowa 7/EC/98. Gdańskie Centrum Innowacyjne 1998 (nie publ.)
- [3] Dobosiewicz J.: Korozja rur parownika od strony ogniowej. *Energetyka* 1998, nr 10
- [4] Korrosion und korrosionsschutz i Kraftwerkstechnik. VGB Konferenz Essen, November 1995
- [5] Kamiński W. P.: O mechanizmie obrazowania i wozdziejstwa na mietal trub topocznych ekranow kotlow niekotorych komponientow lopocznoego faktieta pri zżiganiji ASZ. *Tieploenergetika* 1996, nr 6
- [6] Buchholz E.: Ausere korozion durch Schwefelverbindungen an Siederohren von Dampferzeugern ohne Schnalzfueerung. *Der Maschinenschaden* 1961, nr 34
- [7] Reichel H. H.: Rauchgasseitge Korrozion in Fossilbefeuereten deutschen Kraftwerken. *VGB Kraftwerkstechnik* 1988, nr 2
- [8] Harb I. N., Smith S. S.: Fire — side corrosion in PC-fired boilers. *Prog. Energy Combustion Science* 1990, vol. 16
- [9] Charzyński W., Florkiewicz E.: Zagrozenia korozyjne ekranow w niskotlenowych warunkach pracy paleniska — na przykladzie kotlow OP-650-050 w Elektrowni Dolna Odra. *Prace IMiUE Politchniki Slaskiej* 1998, z. 2. VIII Konferencja Kotlowa '98 „Aktualne problemy budowy i eksploatacji kotlow”

pro.vum

Ewa Zbroińska-Szczuchura, Ewald Grzesiczek

UKD 621.1:62-1/-8.004

Wytyczne modernizacji króćców centralnych rur opadowych oraz tulei włazowych walczaków

W niektórych walczakach kotłów bloków 120 i 200 MW w okolicach króćców centralnych rur opadowych (c.r.o.) wykryto w strefie spoin serię powtarzających się pęknięć. Uszkodzenia w postaci pęknięć obwodowych (rzadziej poprzecznych) występowały w strefie przejścia spoiny w płaszcz. Pęknięcia te usuwano przez szlifowanie, a w przypadkach uzasadnionych pozostałe ubytki naprawiano przez spawanie.

Należy podkreślić, że króćce od strony wewnętrznej wystają około 170 mm ponad powierzchnię walczaka (dolna tworząca), a spoiny łączące króćciec z płaszczem mają nagle ostre przejście w ściankę króćca i płaszcz (rys. 1).