

Zespół redakcyjny: mgr inż. Jerzy Dobosiewicz, dr inż. Jerzy Trzeszczyński

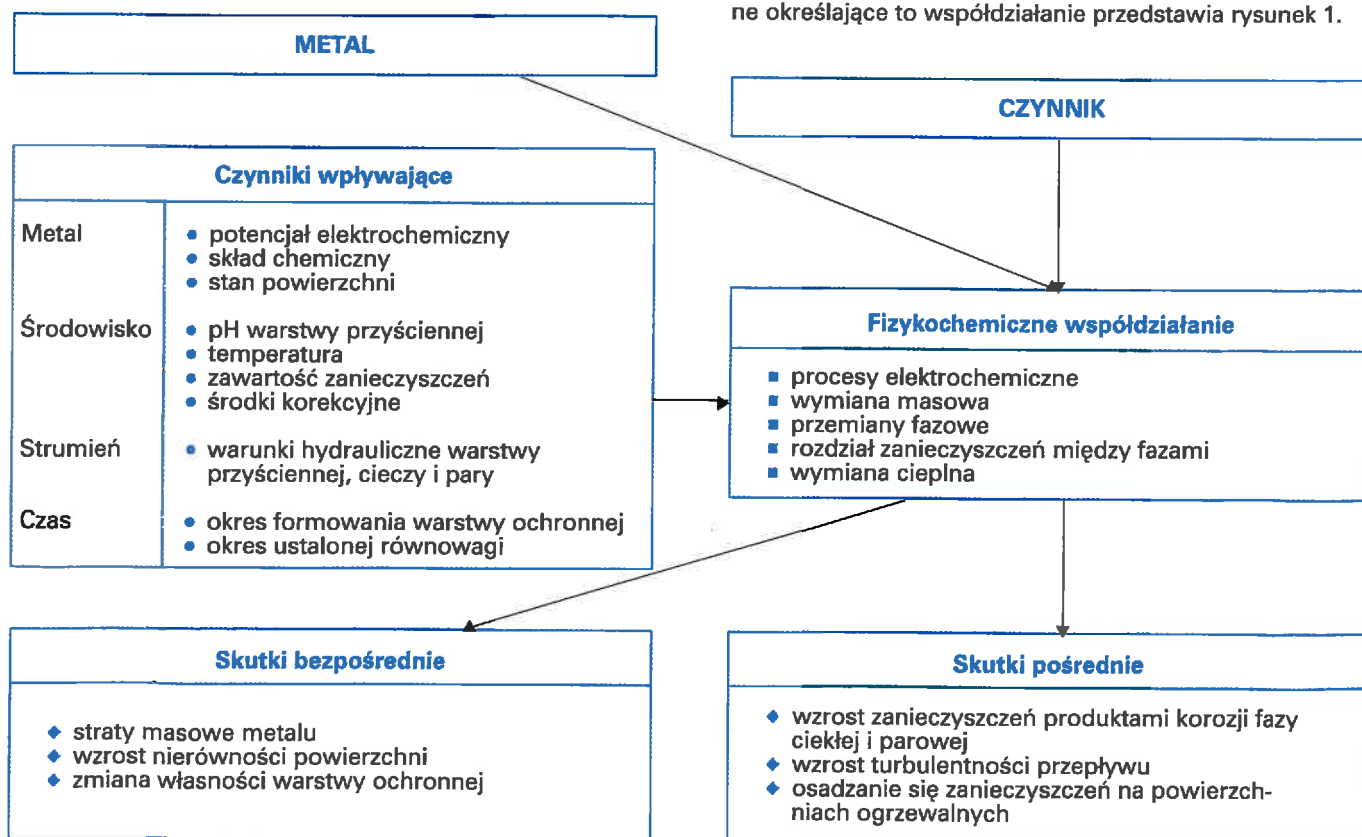
Jerzy Dobosiewicz

Wpływ równowagi międzyfazowej woda kotłowa – metal na stan warstwy ochronnej w rurach ekranowych

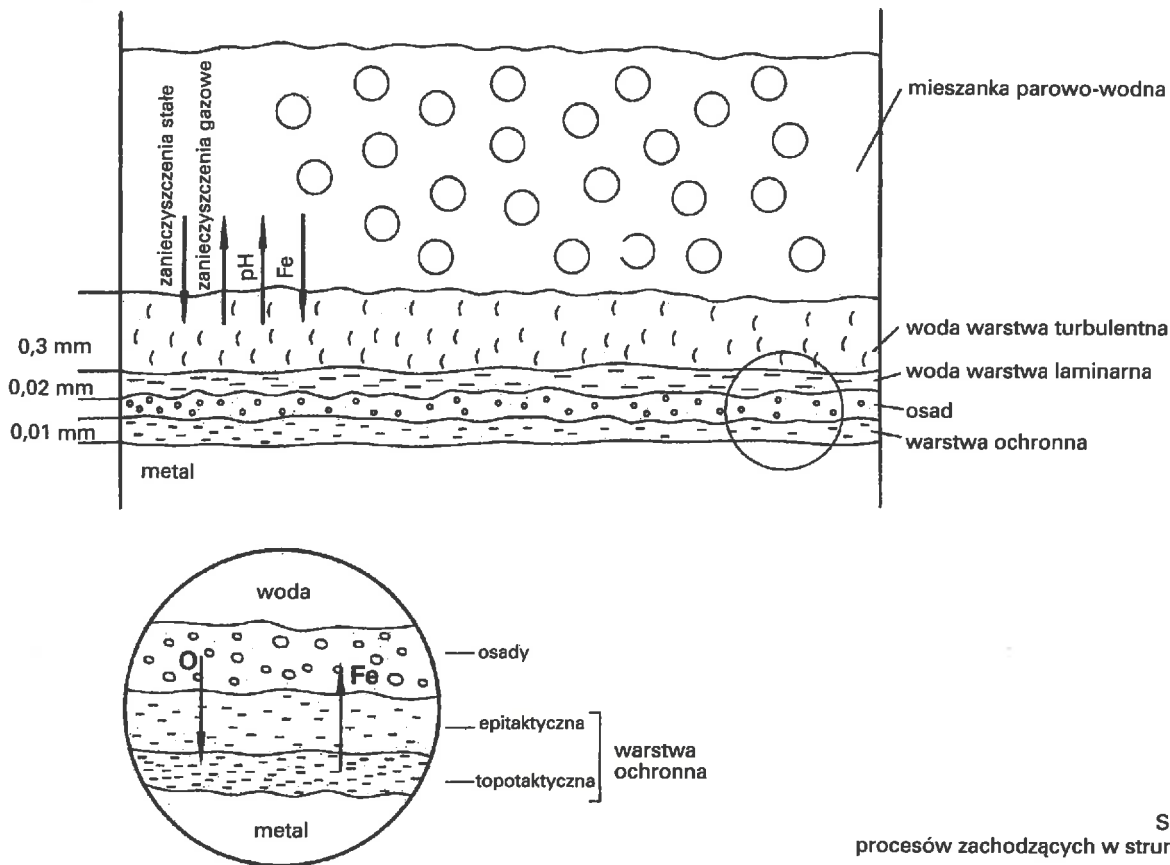
Problem uszkodzeń korozyjnych rur parownika obecny jest w energetyce od lat 60. Odporność korozyjna metalu zależna jest od obecności i stanu wytwarzanej na nim warstwy ochronnej w postaci magnetytu (Fe_3O_4). Jest to produkt korozji stali, który powstaje na stali w środowisku wodnym lub parowym w temperaturach wyższych od 300°C. Jeżeli warstwa ochronna jest nieszczelna lub ulega uszkodzeniu zachodzi korozja metalu tak długo, aż powstaną odpowiednie warunki do jej utworzenia.

Ubytek metalu rur parownika wg danych literaturowych w czasie eksploatacji sięga 10% masy początkowej i powoduje obniżenie ich niezawodności. Powodem tego zjawiska jest negatywny wpływ (wnoszonych do obiegu wodno-parowego) zanieczyszczeń na chemiczne, termodynamiczne, hydrodynamiczne i hydrauliczne własności czynnika.

Dane statystyczne i eksploatacyjne dowodzą, że najczęściej uszkodzenia porażają elementy kotłów, gdzie czynnik występuje jednocześnie w dwóch fazach, tj. woda-para i współdziałają na metal. Podstawowe procesy fizykochemiczne określające to współdziałanie przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Procesy fizykochemiczne zachodzące na granicy faz metal – mieszanka parowo-wodna

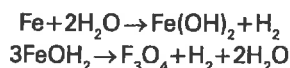


Rys. 2.
Schematyczny model procesów zachodzących w strumieniu dwufazowym

Zjawiska wywołujące skutki bezpośrednie zachodzą w przyściennej ciekłej warstwie i objawiają się ubytkiem masy metalu i zanieczyszczeniem czynnika produktami korozji (rys. 2).

Zjawiska wywołujące skutki pośrednie objawiają się nasyceniem fazy ciekłej produktami korozji i wydzielaniem się ich na powierzchni ogrzewalnej, wzrostem turbulencji warstwy granicznej oraz zmianą własności hydrodynamicznych i termodynamicznych warstwy przyściennej.

Odporność korozyjna metalu rur parownika zależna jest od obecności warstwy ochronnej utworzonej przez magnetyt w temperaturach powyżej 250°C, zgodnie z reakcją [2]:



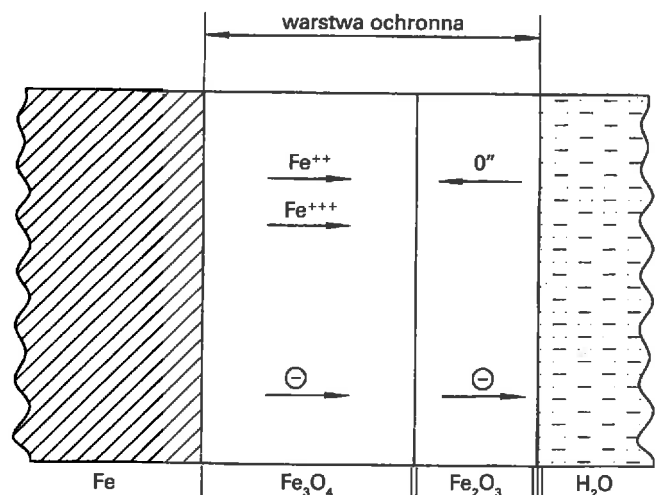
Warstwa magnetytowa dobrze przewodzi elektrony (niektóre atomy Fe^{++} w jej siatce krystalicznej zastąpione są protonami), podobnie hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Maghenit $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ nie przewodzi elektronów (daje warstwę szczelną) powyżej 260°C jest jednak nietruwały i prawdopodobnie przechodzi w magnetyt.

W temperaturze wyższej od 260°C warstwa magnetytu powstaje bezpośrednio na metalu bez pośrednictwa hydrotlenków żelaza i jest mocno związana z podłożem oraz warstwą hematytową przez przenikanie się siatek krystalograficznych. Dyfuzja atomów żelaza i pierwiastków zawartych w stali zachodzi poprzez zdefektowaną kationową część krystaliczną magnetytu. Natomiast dyfuzja atomów tlenu zachodzi poprzez anionową sieć krystaliczną.

Istnieją dwie warstwy tlenków, pierwsza powstaje przez dyfuzję atomów żelaza od metalu (warstwa topotaktyczna), a druga przez dyfuzję jonów żelaza z magnetytu (warstwa epitaktyczna) — rysunek 3.

W warstwie topotaktycznej występują również związki pierwiastków wchodzących w skład stali, jak: Cr, Mo, Mn, a w warstwie epitaktycznej mogą znajdować się pierwiastki i ich związki wchodzące w skład wody kotłowej (Ca, P, Cu, Zn, Mg).

Trwałość warstwy ochronnej zależna jest od wartości pH. Największą odporność na korozję posiada warstwa przy pH utrzymującym się w granicach 9 — 10.



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie powstawania warstwy ochronnej [2]

Stan powierzchni metalu od strony ogrzewanej zależy w dużym stopniu od procesów dyfuzyjnych zachodzących w warstwach przyściennych, na które oprócz zjawisk chemicznych i elektrochemicznych mają również istotny wpływ zjawiska termodynamiczne, hydrauliczne, a nawet mineralogiczne.

Zachodzenie wymienionych procesów powoduje:

- międzyfazowy rozdział związków żelaza i zanieczyszczeń wody (szczególnie lotnych),
 - zmniejszenie pH fazy ciekłej w warstwie przyściennej,
 - wzrost przewodnictwa elektrycznego,
 - obniżenie przewodnictwa cieplnego,
- a tym samym niszczenie warstwy ochronnej oraz wzrost nateżenia procesów dyfuzyjnych przyspieszających korozję metalu; najbardziej złożoną stroną zjawiska korozji są procesy wymiany ciepła i przepływu mieszanki parowodnej.

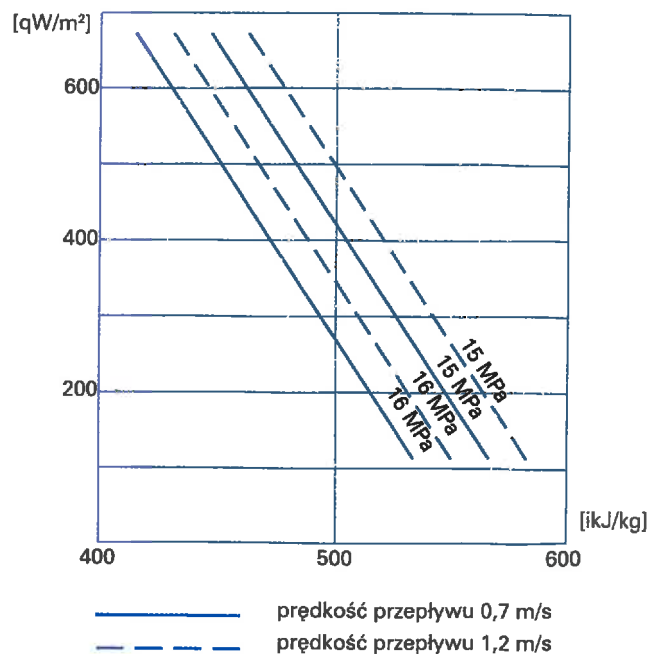
W rurach parownika powstaje para w postaci pęcherzyków zajmujących cały ich przekrój. Liczba pęcherzyków w przekroju wzrasta z wysokością rury w komorze paleniskowej i zależy od procesu wymiany ciepła na styku faz *woda – metal*. W przypadku zaburzenia tego procesu może dojść do okresowego przechodzenia stabilnego pęcherzykowego procesu wrzenia w błonowy. Błonowe wrzenie (przy ściance rury zamiast wody powstaje warstwa – błona pary) powoduje, na skutek spadku wartości współczynnika przyjmowania ciepła (α), wzrost różnicy temperatury (Δt) między metalem a czynnikiem oraz jej wahaniami. Wielkość nateżenia strumienia ciepła (q), po przekroczeniu której dochodzi do wrzenia błonowego, nazywana jest wielkością krytyczną (q_{kr}), a sam proces kryzysem wrzenia.

W stanach krytycznych i powyżej stanów krytycznych rury pracują z niestabilnym wrzeniem i krótkotrwałym przejściem na wrzenie błonowe. Na powierzchni metalu powstaje warstwa pary, która po stosunkowo krótkim czasie może być zmywana strumieniem wody. W obecności warstwy pary (lub osadów) metal rury może osiągać temperaturę znacznie przekraczającą temperaturę nasycenia, a przy zmyciu błony parowej ścianka ulega znacznemu ochłodzeniu. W ten sposób warstwa ochronna na metalu poddawana jest działaniu znacznych naprężeń cieplnych i ulega zniszczeniu.

Występowanie stanu krytycznego zależy od [4]:

- prędkości przepływu czynnika,
 - ciśnienia czynnika,
 - entalpii czynnika,
 - wydajności kotła,
 - stanu powierzchni rury,
 - różnicy między temperaturą wody a temperaturą nasycenia,
- tj. od zjawisk mających wpływ na nateżenie strumienia cieplnego. Przykładowo przy tej samej entalpii i ciśnieniu, ale przy różnych prędkościach przepływu nateżenie strumienia cieplnego może mieć różną wartość (rys. 4).

Jak już wspomniano, w stanach krytycznych w parowniku występuje wrzenie niestabilne z krótkotrwałym



Rys. 4. Wielkość krytycznego nateżenia strumienia cieplnego przy różnych warunkach pracy kotła

przejściem we wrzenie błonowe, a w obecności warstwy pary metal rury może osiągać temperaturę przekraczającą temperaturę nasycenia t_n . W ten sposób, w zależności od panujących w danym odcinku rury warunków cieplnych i hydrodynamicznych, okresowo może wzrastać temperatura ścianki o 20–50°C, co nie ma jeszcze wpływu na wytrzymałość rury, ale przyspiesza procesy korozyjne w wyniku:

- pęknięcia warstwy ochronnej (wahania Δt),
- wzrostu prędkości zjawisk dyfuzyjnych ze wzrostem temperatury.

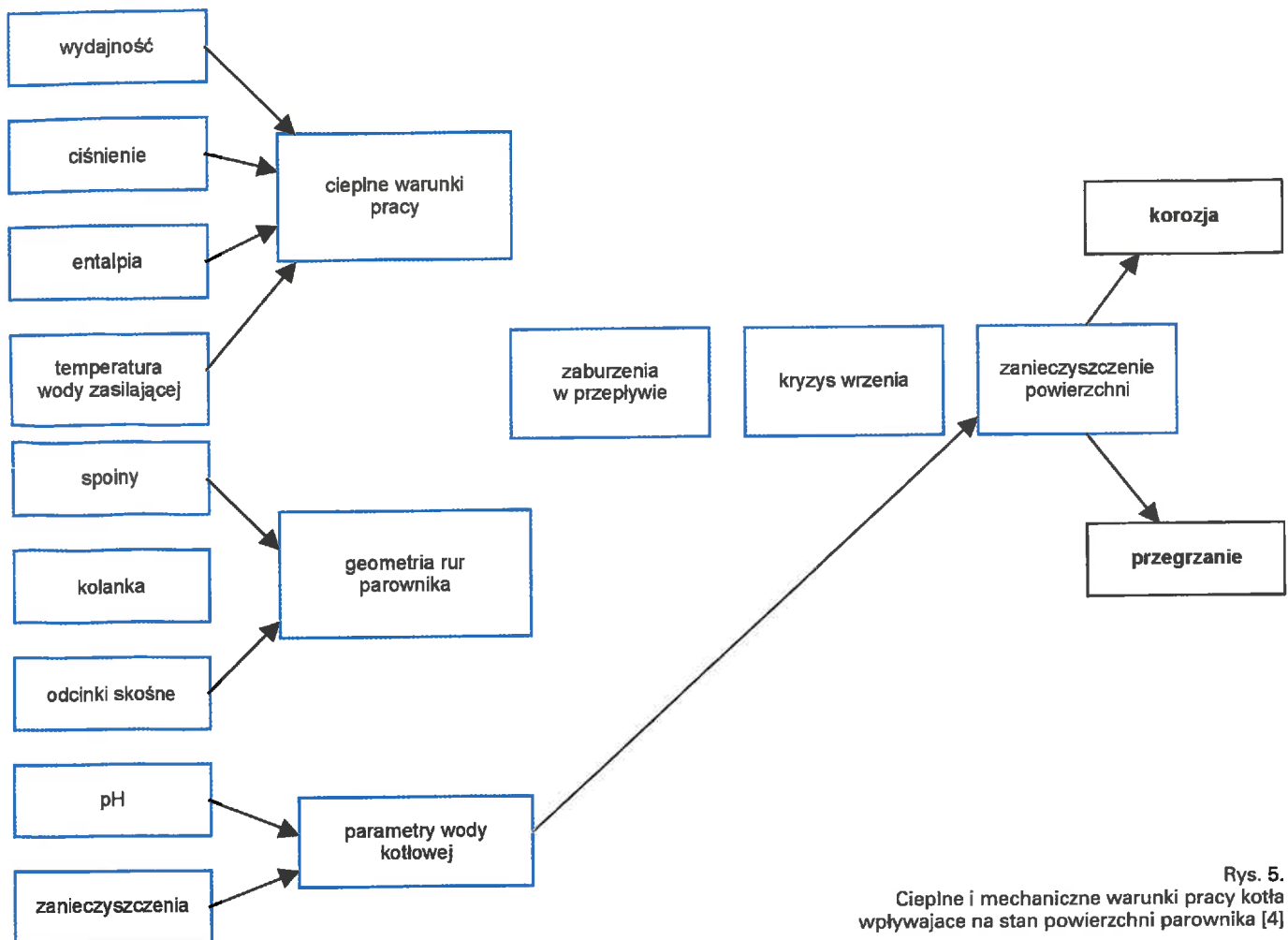
Ponadto w miejscu występowania kryzysu wrzenia, na skutek nagłego odparowywania wody, zachodzi intensywne wytrącanie się zanieczyszczeń w postaci osadów stałych.

Jeżeli osady są porowate, to pod nimi dochodzi również do odparowywania wody i w ten sposób ich grubość wzrasta. Zjawisko to ma negatywny wpływ na stan metalu z dwóch powodów (rys. 5):

- wystąpienia przegrzania oraz
- niszczenia warstwy ochronnej.

Przegrzanie (krótkotrwałe — temp. powyżej 700°C, umiarkowane — temp. powyżej 600°C, długotrwałe — temperatura powyżej 500°C) zależy od oporu cieplnego osadów i oczywiście od ich grubości. Opór cieplny osadów zależy od:

- ilości i charakteru wydzielonych osadów,
- entalpii czynnika (ze wzrostem entalpii rośnie Δt),
- ilości czynnika, który znajduje się w osadach (woda lub para), a tym samym współczynnika przewodzenia ciepła λ [W/(mK)].



Rys. 5. Ciepne i mechaniczne warunki pracy kotła wpływające na stan powierzchni parownika [4]

Podsumowanie

Stan warstwy ochronnej na powierzchni wewnętrznej rur parownika (rys. 6) decydujący o ich niezawodności zależy od:

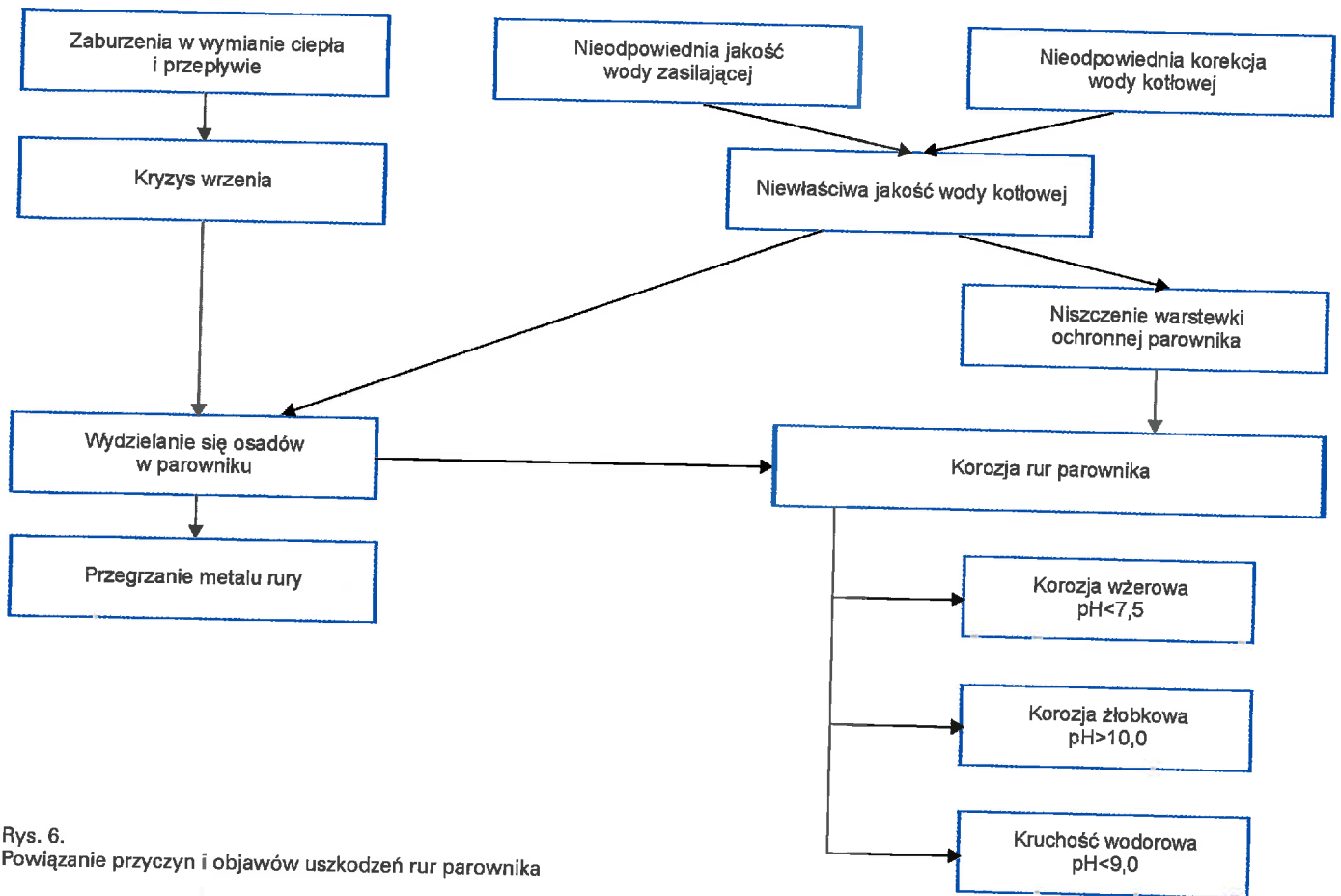
- jakości wody kotłowej,
- prawidłowości procesów cieplno-hydraulicznych zachodzących w warstwach przyściennych.

1. Pojawienie się kryzysu wrzenia zależy od masy szybkości przepływu mieszanki, stanu powierzchni rury, ciśnienia i zawartości pary w mieszance (przy małych i średnich zawartościach pary, natężenie strumienia cieplnego „q” rośnie ze wzrostem prędkości przepływu, a przy dużych jest odwrotnie). Zjawisko to można tłumaczyć następująco: wzrost zawartości pary „x” w mieszance powoduje wzrost liniowej szybkości mieszanki, co w początkowym okresie utrudnia powstawanie na ściankach laminarnej warstewki wodnej i powoduje wzrost „q” (natężenie strumienia ciepła). Jednak przy dalszym wzroście „x” powstaje tzw. pierścieniowa struktura

strumienia mieszanki, przyspieszająca zrywanie wody ze ścianek. Ze wzrostem ciśnienia zjawisko to potęguje się, na co mają wpływ malejące ciężary właściwe wody i pary, napięcie powierzchniowe i krotność krążenia.

Strefa kryzysu wrzenia może powstać również na ograniczonej powierzchni i powodować znaczne wahania temperatur ścianki rury, a także intensywne wytrącanie się osadów soli, nawet łatwo rozpuszczalnych (hide out), przy małych ciśnieniach i temperaturach.

Występowanie zjawiska hide out jest potwierdzeniem istnienia zakłóceń w procesie odparowania (kryzys wrzenia), a tym samym skłonności danego kotła do korozji. W odróżnieniu od przypadku, gdy woda kotłowa zawiera rozpuszczone ciała stałe, a przegrzana powierzchnia rury jest w równowadze z fazą ciekłą, w warunkach czystej wody fazą równoważną jest para, tj. ośrodek o małym współczynniku przewodzenia ciepła, co może sprzyjać, w szczególnych przypadkach, powstawaniu przestrzeni parowych oraz przyklepaniu się do ścianek rur trudno



Rys. 6. Powiązanie przyczyn i objawów uszkodzeń rur parownika

rozpuszczalnych ciał stałych, zawieszonych w wodzie (tlenki żelaza i miedzi). Brak rozpuszczonych stałych substancji w wodzie, wskutek zakłócenia w równowadze między ścianką a roztworem, może więc spowodować wzrost temperatury ścianki.

Osady na powierzchniach rur mogą powstać również wskutek naruszania termodynamiki odparowania. Doświadczenia wykazują, że przy prawidłowych warunkach hydrodynamicznych osady nie występują nawet przy znacznych natężeniach strumienia cieplnego. Jeżeli natomiast obciążenie cieplne jest nierównomierne, to osady wypadają szybciej. Natężenie odparowywania dla każdego kotła zależy od krotności krążenia.

Możliwość powstawania strug ze zwiększonymi stężeniami soli oraz osadów jest tym większa, im mniejsza jest krotność krążenia i mniejsze ciepło parowania, tzn. czym większe jest ciśnienie w kotle. Przy tym samym ciśnieniu szybkość wypadania osadów jest proporcjonalna do obciążenia cieplnego.

- Nadmierne ilości osadów wydzielają się z wody kotłowej w miejscach o dużym natężeniu strumienia cieplnego lub z występującymi zaburzeniami przepływu wody kotłowej (często za spoinami i na odcinkach pochyłych). W tych miejscach przy pH wody kotłowej $< 9,3$ zachodzą procesy korozyjne

szczególnie intensywnie w przypadku braku stałego alkalizatora w wodzie. Procesy te inicjowane są przez niszczenie warstwy ochronnej.

- Procesy korozyjne o charakterze elektrochemicznym mają miejsce wtedy, gdy w roztworze – elektrolicie nie ma jonów metalu, np. na skutek wiązania ich w związki kompleksowe o bardzo małej stałej dysocjacji takie związki dają jony żelaza i miedzi z pochodnymi amoniaku i amin.

W ten sposób z powodu braku równowagi między roztworem a warstwą ochronną (jony metalu są stale usuwane) następuje powolne rozpuszczanie metalu, a jego związki w postaci „kompleksów” zostają przenoszone do kotła, gdzie na skutek działania podwyższonej temperatury ulegają rozkładowi i w postaci tlenków wydzielają się w miejscach uprzywilejowanych (zaburzenie cieplne i hydrauliczne).

Korozja może wystąpić prawdopodobnie przy przekroczeniu jakiegoś progu, np. grubości lub ilości osadów, które systematycznie poprzez rozkład związków kompleksowych przy jednoczesnym braku środków szlamotwórczych (fosforan) wydzielają się na ogrzewanych ściankach rur aż do momentu, gdy została przekroczona dopuszczalna progowa warstwa osadów.

Załącznik

Związki żelaza występujące w układzie zasilającym i w parowniku

Związki	Kolor	Uwagi
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	biały	—
αFeOOH	żółty do brązowo-czarnego	—
γFeOOH	rubinowy do żółtego	—
σFeOOH	żółty	ferromagnetyczny
FeO	czarny	rozpuszczalny w kwasach
Fe_3O_4	czarny do czarno-niebieskiego	ferromagnetyczny względnie dobrze rozpuszczalny w kwasie fluorowodorowym
$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	czerwony do fioletowo-czarnego	dobrze rozpuszczalny w kwasie fluorowodorowym
$\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$	jasnobrązowy do ciemnobrązowego	ferromagnetyczny dobrze rozpuszczalny w kwasach

Wnioski

- Ochronne własności warstwy tlenków na powierzchni wewnętrznej rur parownika zależą od dynamicznej równowagi między tą warstwą a wodą kotłową.
- Równowaga dynamiczna zależy od procesów fizykochemicznych, termodynamicznych i hydrodynamicznych zachodzących w przyściennej warstwie wody.
- Zaburzenia w równowadze przyspieszają powstawanie procesów korozyjnych zachodzących na powierzchniach wewnętrznych rur parownika.
- Nagłe zmiany cieplnych, chemicznych i hydraulicznych warunków pracy kotła przyczyniają się do powodowania zaburzeń w równowadze.

LITERATURA

- [1] Tomaszow G. W.: Fizyko-chemiczne procesy i zakonomiornosci erozji-korozji nieetatta energetycznego oborudowanija w dwuchfaznom potokie. *Tiepłoeniergetika* 2001, nr 9
- [2] Hömig H. E.: Physikochemische Grundlagen der Speisewasser-chemie 2 Auflage Vulkan Verlag
- [3] Bohnsack G.: Der Einfluss des Sauerstoffs auf das System Eisen/Wasser. *VGB* 1973, nr 6
- [4] Dobosiewicz J.: Uszkodzenia rur parowników od strony wewnętrznej. *Energetyka* 2000, nr 12

pronovum[®]
RESEARCH & TECHNOLOGICAL SERVICES

www.pronovum.com.pl
45-534 Katowice,
ul. Czajek 41

pronovum
RESEARCH & TECHNOLOGICAL SERVICES

przy współpracy z



organizuje

X KONFERENCJĘ NAUKOWO-TECHNICZNA

pn

UDZIAŁ CHEMII ENERGETYCZNEJ WE WZROŚCIE EFEKTYWNOŚCI URZĄDZEŃ

która odbędzie się
w dniach 26–28 maja 2004 r.
w Szczyrku, Hotel „Orle Gniazdo”

TEMATYKA KONFERENCJI:

- problemy wodno-chemiczne,
- reżimy chemiczne w układach wodno-parowych bloków energetycznych,
- problemy korozji i zabezpieczeń antykorozyjnych urządzeń energetycznych,
- nowe technologie i usługi z zakresu chemii energetycznej.

Konferencji towarzyszyć będzie wystawa i sesja plakatowa, na której firmy krajowe i zagraniczne mogą zaprezentować swoje wyroby, technologie i usługi związane z tematyką konferencji.

Patronat medialny:

Energetyka



PRZEGLĄD
ENERGETYCZNY

KONCERN

Dodatkowe informacje: www.pronovum.com.pl