

KOROZIJSKI PROCESI U TERMOENERGETSKIM POSTROJENJIMA USLED NEADEKVATNOG KVALITETA VODE

CORROSION PROCESSES IN THERMAL POWER PLANTS CAUSED BY NONADEQUATE WATER QUALITY

Originalni naučni rad / Original scientific paper
UDK /UDC: 620.193.46: 546.212
Rad primljen / Paper received: 20.04.2007.

Adresa autora / Author's address:
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu,
Karnegijeva 4, Beograd, ljubinka@tmf.bg.ac.yu

Ključne reči

- ultračista industrijska voda
- korozija
- omekšana voda
- hemijska priprema vode
- demineralizacija

Izvod

Rad daje delimičan uvid o značaju kontrole kvaliteta vode u termoenergetskim postrojenjima. Bitno je da se proizvodi voda i para visoke čistoće, ali takođe i da se neprekidno prati prisustvo i kretanje nečistoća svih vrsta. Prisustvo korodirajućih sastojaka u vodi ili pari ima negativan uticaj i pri vrlo malom težinskom nivou. Smanjenjem koncentracije korodirajućih jona u napojnoj vodi kotla i u pari smanjuje se mogućnost korozijskog oštećenja komponenti sistema. Prečišćavanje vode se može izvesti klasičnim postupkom ili tehnologijom membranskog izdvajanja. Neprekidnim merenjem nivoa nečistoća u ukupnom ciklusu voda–para mogu se dobiti dragoceni podaci u pogledu uzroka zagađenja i oceniti verovatni stepen korozije. Da bi se ostvario visok nivo pouzdanosti termoelektrana i postigao njihov očekivani radni vek mora se obezbediti visok kvalitet vode.

UVOD

Voda koja se koristi u termoenergetskim postrojenjima mora biti visokog kvaliteta. Visoki kvalitet može se postići pre svega proizvodnjom kvalitetne vode, a zatim kontrolisanjem i održavanjem propisanih parametara. Primeše u vodi mogu se ukloniti primenom jednog ili više postupaka od klasičnih (taloženje, koagulacija, flokulacija, filtracija) preko jonske izmene do najsavremenijih metoda membranske separacije (ultrafiltracija i reversna osmoza). Ukoliko se pojedini postupci izostave ili ne primene adekvatno, dolazi do negativnog uticaja primesa iz vode, /1–3/. Najznačajnija posledica prisustva primesa u vodi/pari je korozija u delovima sistema, a usled korozije dolazi do lomova, zastoja i ispada sistema. Zbog korozije cevi dolazi do curenja i gubitka vode. Zbog velike potrošnje (gubitaka) demi vode, stalno rastu potrebe za sirovom bunarskom vodom odgovarajućeg kvaliteta, što se kosi sa zahtevom racionalne potrošnje svih prirodnih resursa. Sprečavanjem ili smanjenjem negativnih efekata korozije usled neadekvatnog kvaliteta vode stvaraju se uslovi za pouzdan rad termoenergetskih postrojenja, termoelektrana (TE) i toplana (TO).

Keywords

- ultra-clean industrial water
- corrosion
- softened water
- water chemical treatment
- demineralization

Abstract

The paper offers some insight into the significance of water quality control in thermal-power plants. It is essential to produce water and steam of high purity and also to monitor the presence and flow of all impurity types. The presence of corrosive components in water or steam has negative effects even at low mass level. A minimization of corrosive ion concentration in boiler feed water and in the steam reduces the possible corrosion damage of system components. The purification of water can be accomplished by classical treatment and by membrane separation technology. Measurement of impurities throughout the water–steam cycle can provide valuable information regarding the source of contamination, and probable rates of corrosion. In order to maintain high reliability level and to realize the expected lifetime of thermal-plants, the high quality of water must be assured.

Osnovni cilj u ovom radu je razmatranje uticaja neodgovarajućeg kvaliteta radnog medijuma (vode i pare) u kontaktu sa konstrukcijskim materijalima, što u uslovima povišenog pritiska i temperature izrazito podstiče razvoj korozije.

KVALITET VODE I PARE

Za rad termoelektrana i toplana je neophodno proizvesti dovoljnu količinu kvalitetne vode, a to je moguće primenom razvijenog tehnološkog procesa koji podrazumeva proizvodnju vode, održavanje i kontrolu kvaliteta vode u svim segmentima vodeno-parnog ciklusa, /4/.

U termoelektranama – toplanama voda se pojavljuje kao:
– medijum koji preuzima toplotnu energiju sagorelog goriva (uglja, mazuta ili gasa), i
– para određenih parametara koja predaje energiju lopaticama turbine (TE) ili služi za grejanje (TO).

U postrojenjima za hemijsku obradu vode dobija se voda različitog kvaliteta i namene. To su: demineralizovana voda za napajanje kotlova (DEMI) i dekarbonizovana voda za rashladni sistem (DEKA). Zahtevani kvalitet vode se ostva-

ruje primenom različitih fizičko-hemijskih procesa i tehnoloških postupaka, /5/.

Vrednosti kontrolnih parametara napojne vode na izlazu iz postrojenja za hemijsku pripremu vode u dati su u tab. 1 za TE, a u tab. 2 za TO.

Tabela 1. Vrednosti kontrolnih parametara demineralizovane vode za sistem voda-para u termoelektranama

Parametar	Granična vrednost
pH	8,8-9,2
Provodljivost, $\mu\text{S}/\text{dm}^3$	$\leq 0,2$
Sadržaj natrijuma, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	≤ 10
Sadržaj hlorida, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	≤ 10
Sadržaj gvožđa, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	≤ 20
Sadržaj bakra, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	≤ 3
Sadržaj silicijuma, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	≤ 20
Sadržaj mast i ulja, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	≤ 100
Sadržaj organskih materija, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	≤ 3000

Tabela 2. Vrednosti kontrolnih parametara omekšane cirkulacione vode u toplanama

Parametar	Granična vrednost
pH	9,6-10,0
Ukupna tvrdoća, CaCO_3 mg/dm^3 ($^{\circ}\text{dH}$)	$<8,9$ ($<0,5$)
Provodljivost, $\mu\text{S}/\text{dm}^3$	<1500
Sadržaj kiseonika, mg/dm^3	$<0,02$
Sadržaj hlorida, mg/dm^3	<300
Sadržaj gvožđa, mg/dm^3	$<0,1$
Sadržaj bakra, mg/dm^3	$<0,02$
Ulja i masti, mg/dm^3	<1

Kvalitet vode prikazan u tab. 1 i 2 može se postići primenom jednog ili više postupaka hemijske obrade vode. Osnovni postupci hemijske obrade vode su: deferizacija, dekarbonizacija, filtracija, demineralizacija, degazacija i kondicioniranje, /3,6/.

Rezultat uspešno izvedenih prvih pet postupaka je napojna voda visokog kvaliteta, sa izuzetno niskim sadržajem primesa. Ukoliko parametri vode odstupaju od propisanih vrednosti, znači da su u vodi prisutne razne primese u nedozvoljeno visokim koncentracijama i javiče se razni problemi u eksploataciji.

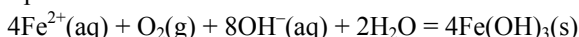
Neadekvatna obrada sirove vode i loš kvalitet radnog medijuma utiču pre svega na korozijske procese.

Posledice neadekvatnog kvaliteta vode u termoenergetskim postrojenjima će biti razmotrene po pojedinim segmentima procesa za hemijsku pripremu vode. Za svaki postupak će biti dat osnovni princip rada, uočeni nedostaci i posledice na koroziju komponenti sistema voda-para, /7/.

Deferizacija

Deferizacija vode se zasniva na različitoj rastvorljivosti jedinjenja gvožđa. Bikarbonat dvovalentnog gvožđa, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, prisutan u podzemnim vodama u većim koncentracijama, predstavlja izraziti korozijski agens zbog velike rastvorljivosti. Jedinjenja trovalentnog gvožđa su, međutim, slabo rastvorna u vodi i lako se uklanjaju taloženjem.

Voda iz bunara se sakuplja u rezervoarima sirove vode. Sirova voda na putu ka peščanom filtru prolazi kroz cevni reaktor u koji se protivstrujno uvodi vazduh pod pritiskom iz kompresora. Kiseonik iz vazduha potpuno oksidiše Fe^{2+} jone prisutne u vodi:

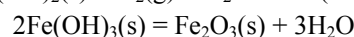
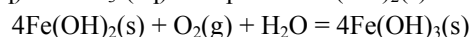
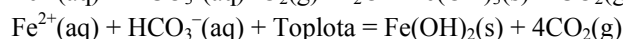
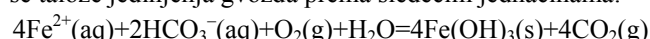


gde je: (aq)–vodeni rastvor; (s)–talog; (g)–gasovit.

Aeracijom se uklanjaju i gasovi rastvoreni u bunarskoj vodi (vodonič-sulfid, H_2S , i agresivni ugljen-dioksid, CO_2). Brzina reakcije Fe^{2+} jona sa kiseonikom se povećava sa povećanjem pH vrednosti. Aeracija je efikasna pri pH vrednostima većim od 7,50. Nakon aeracije, voda prolazi kroz peščani filter i izdvaja se talog gvožđe(III)-hidroksida.

U vodama sa povišenim sadržajem gvožđa uz prisustvo huminske kiseline potrebna je dodatna obrada vode, jer huminske kiseline sa jonima gvožđa grade stabilne rastvorne komplekse. Između faza aeracije i filtracije uvodi se faza bistrenja koja obuhvata tri koraka: (1) oksidaciju uz dodatak oksidacionih sredstava (KMnO_4 ili O_3); (2) koagulaciju (koagulantni su Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ili FeCl_2); (3) flokulaciju.

Sirova voda nakon postupka deferizacije prolazi kroz filtre, jonoizmenjivače i degazator. Joni gvožđa, zaostali u sirovoj vodi nakon procesa deferizacije, se uklanjaju iz vode katjonskim jonoizmenjivačima. Propisani kvalitet napojne vode u termoelektranama dozvoljava prisustvo jona gvožđa u koncentraciji manjoj od $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a u toplanama od $0,1 \text{mg}/\text{dm}^3$. Ako se ove koncentracije premaše, pri zagrevanju vode ili pod dejstvom kiseonika iz vode, iz vode se talože jedinjenja gvožđa prema sledećim jednačinama:



Talozi grade naslage u delu sistema ispred kotla. Kada je koncentracija gvožđa u dodatnoj vodi niska i voda nije izložena dejstvu vazduha, gvožđe se uspešno uklanja katjonskim jonoizmenjivačem.

U kotlovskim naslagama nalaze se i silikati gvožđa. Oni su čvrsti, adherentni i vrlo problematični za uklanjanje. Naslage kotlovskog kamenca uzrokuju pucanje kotlovskih cevi usled izolatorskog dejstva naslaga i stvaranja zona visokog prenosa toplote.

Izvor kotlovskih naslaga su proizvodi korozije kao što su magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), bakar(I)-oksid i bakar (II)-oksid. Kod protočnih kotlova nagomilavanje metalnih oksida dovodi ne samo do brže korozije u kotlu i taloženja u turbini, već i do većeg pada pritiska u kotlu. Ovo dovodi do češćih zastoja radi čišćenja kotla. Kontinualno praćenje ukupnog sadržaja gvožđa i bakra u vodi može da ukaže na intenzitet korozije u sistemu voda-para, /8/.

Dekarbonizacija

Dekarbonizacija je postupak uklanjanja karbonatne tvrdoće iz vode. Tvrdoća vode predstavlja ukupni sadržaj Ca^{2+} i Mg^{2+} jona rastvorenih u vodi. U tab. 3 dat je pregled rastvorenih soli koje čine karbonatnu i nekarbonatnu tvrdoću vode.

Voda koja se uzima iz reka prvo ide na proces dekarbonizacije. U termoelektranama dekarbonizacija se izvodi hemijskim putem, taloženjem pomoću kalcijum-hidroksida, koji je pogodan jer reguliše pH vrednost vode i istovremeno taloži karbonate, hidrokside i koloidno dispergovane čestice. Pored kalcijum-hidroksida za taloženje i regulaciju pH vrednosti vode može se koristiti i natrijum-hidroksid, NaOH, ali je kalcijum-hidroksid jeftinije taložno sredstvo.

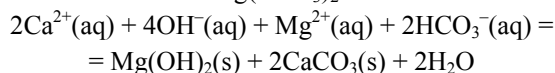
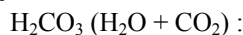
Tabela 3 Pregled rastvornih kalcijumovih i magnezijumovih soli koje čine tvrdoće vode

Vrsta soli	Hemijska formula
<i>Prolazna-karbonatna tvrdoća</i>	
Kalcijum-bikarbonat	Ca(HCO ₃) ₂
Magnezijum-bikarbonat	Mg(HCO ₃) ₂
<i>Stalna-karbonatna tvrdoća</i>	
Kalcijum-karbonat	CaCO ₃
Magnezijum-karbonat	MgCO ₃
<i>Stalna-nekarbonatna tvrdoća</i>	
Kalcijum-hlorid	CaCl ₂
Magnezijum-sulfat	MgCl ₂
Kalcijum-nitrat	CaSO ₄
Magnezijum-sulfat	MgSO ₄
Kalcijum-nitrat	Ca(NO ₃) ₂
Magnezijum-nitrat	Mg(NO ₃) ₂
Kalcijum-silikat	CaSiO ₃
Magnezijum-silikat	MgSiO ₃

Postrojenje za dekarbonizaciju sastoji se od: reaktora (izbistrivača), opreme za pripremu i doziranje kalcijum-hidroksida, i opreme za pripremu i doziranje sredstava za flokulaciju.

U reaktor, u zonu intenzivnog mehaničkog mešanja, uvodi se sirova voda kojoj se dodaju kalcijum-hidroksid i sredstvo za flokulaciju, gvožđe(III)-hlorid. Vreme zadržavanja vode u reaktoru je 15–60 sekundi. Kalcijum-hidroksid reaguje sa ugljenom kiselinom, H₂CO₃ (H₂O + CO₂), koja se neutrališe uz izdvajanje taloga kalcijum-karbonata, CaCO₃. Rastvorne kalcijumove i magnezijumove soli se prevode u najmanje rastvorne oblike.

Karakteristične reakcije neutralizacije i taloženja pomoću kalcijum-hidroksida, Ca(OH)₂ ili Ca²⁺(aq) + 2OH⁻(aq), mogu se prikazati jednačinama:



Pomoću koagulant, FeCl₃, suspendovane mehaničke primese i talog nastao procesom dekarbonizacije (CaCO₃, MgCO₃, Mg(OH)₂) brzo se sedimentira i taloži iz vode. Teorijska efikasnost omeškavanja vode sa kalcijum-hidroksidom određena je rastvorljivošću kalcijum-karbonata, CaCO₃, i magnezijum-hidroksida, Mg(OH)₂. Talozenje magnezijum-hidroksida postiže se pri pH vrednosti 10,5, dok se najbolji efekti uklanjanja kalcijuma u vidu karbonata postižu pri pH vrednosti 9,4. Shodno tome, zavisno od sadržaja Ca²⁺ i Mg²⁺ jona procenjuje se i pH vrednost pri kojoj dekarbonizacija daje optimalne rezultate. Kada su u rastvoru magnezijumove soli prisutne u većoj koncentraciji, proces se vodi na optimalnoj pH vrednosti od 10,1.

Povećanje efikasnosti taloženja karbonata i hidroksida (CaCO₃, Mg(OH)₂) iz vode posle dekarbonizacije postiže se koagulacijom i flokulacijom. Pored gvožđe(III)-hlorida kao koagulant koriste se polielektroliti i soli aluminijuma (Al₂(SO₄)₃, AlCl₃, Al(PO₄)₃). Nedostatak soli aluminijuma

je povećana rastvorljivost koja raste sa povećanjem pH vrednosti, a izrazita je iznad 9,0. Time je praktično onemogućena primena soli aluminijuma za koagulaciju i flokulaciju vode pri dekarbonizaciji.

U nekim industrijskim postrojenjima dekarbonizacija se izvodi fizičkim metodama. Proces se zasniva na smanjenju rastvorljivosti ugljen-dioksida u vodi i prenosu gasa iz vodene u gasovitu fazu. Smanjenje rastvorljivosti ugljen-dioksida se postiže povišenjem temperature vode, a zatim se izvodi aeracija vode pod sniženim pritiskom. Dekarbonizaciju prati i deaeracija uopšte, tj. smanjenje koncentracije drugih gasova rastvorenih u vodi.

Voda za napajanje kotlova mora, dakle, da bude oslobođena rastvornih soli kalcijuma i magnezijuma, jer se pri otparavanju vode ove soli talože na unutrašnjim grejnim površinama kotla gradeći kamenac. Usled stvaranja kamenca otežan je prenos toplote od ložišta preko kotlovskog lima na kotlovsku vodu, a stepen iskorišćenja kotla je smanjen. Zbog slabe toplotne provodljivosti kamenca može doći do pregrevanja površina kotla i pucanja kotlovskih cevi.

Taloženje supstanci u kotlu pospešuju visoka temperatura u kotlu i gradijentno koncentrisanje kotlovske vode uz grejne površine (lokalno se premašuje maksimum rastvorljivosti teško rastvornih jedinjenja).

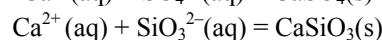
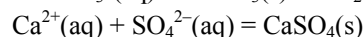
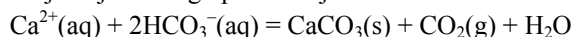
Taloženje produkata korozije može da bude u obliku kamenca ili mulja. Kamenac je čvrsta i prijanjajuća naslaga, dok je mulj mekši i manje adherentan.

Razvoj kotlovskog kamenca odvija se rastom kristala na vodenoj strani površine za razmenu toplote i izražen je u oblastima najvećeg prenosa toplote.

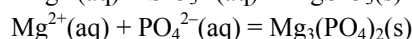
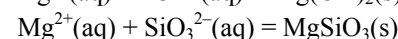
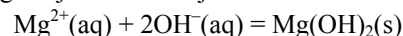
Mulj se taloži direktno iz kotlovske vode kada koncentracija jona prekorači proizvod rastvorljivosti teško rastvornih soli. Razvoj muljnih naslaga se obično odvija lokalno na „vrelim tačkama“, gde se mulj peče na metalnim površinama, pri cirkulaciji vode koja omogućava sleganje mulja.

Proticanjem kotlovske vode preko zagrejanih metalnih površina kotla voda hladi metal. Površinska temperatura metala je mnogo viša od temperature vode. Ovaj temperaturni gradijent može izazvati formiranje mehurića pare direktno uz metalnu površinu. Rastvorljivost soli je veća u tečnoj fazi nego u parnoj fazi, pri izdvajanju pare soli mogu zaostati u kotlovskoj vodi i koncentrisati se. Koncentrisanje soli je najveće u vodi koja je neposredno u kontaktu sa mehurićima pare, soli se talože direktno na metalnu površinu. Na taj način dolazi do taloženja iako glavni vodeni tok u kotlu sadrži soli u koncentracijama ispod tačke zasićenja. Ako se ne obezbedi dodatna kotlovska voda za razblaživanje soli ili za ispiranje metalnih površina, soli će ostati na površini metala.

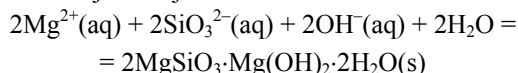
U kotlovskoj vodi joni kalcijuma učestvuju u reakcijama taloženja koje se mogu prikazati jednačinama:



Joni magnezijuma učestvuju u sledećim reakcijama:



Magnezijum-hidroksid je karakterističan kotlovski mulj. Ako su u vodi prisutni silikati nagradiće se dvojni talog prema sledećoj reakciji:



Proizvod je vrlo mekan, neadherentan kotlovski mulj. Magnezijum-silikat se ne nalazi često u sastavu kotlovskog mulja, jer se u prisustvu hidroksid-jona taloži magneziju-hidroksid koji ima niži proizvod rastvorljivosti. Silikati se, međutim, nalaze gotovo redovno u obliku kalcijuma, formiraju čvrst kamenac, jer je kalcijum-hidroksid više rastvorljiv. Osnovni istaloženi kalcijum-silikati ($2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) su vrlo čvrsti i slabi su provodnici.

Filtracija

Filtracija predstavlja fizički postupak kojim se čvrste, nerastvorne, grubo dispergovane materije izdvajaju iz vode prolaskom kroz porozan materijal. Filtracijom se uklanjaju čestice veličine preko 10^{-4} cm. Filtracijom se iz vode uklanjaju koloidno dispergovane čestice i talozi iz prethodnih postupaka hemijske pripreme vode: talozi nastali u dekarbonizaciji vode (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) i hidroksidi gvožđa i mangana istaloženi deferizacijom vode. Najčešći materijal za filtraciju je pesak različite granulacije.

Filtracioni sloj se sastoji od dva ili više materijala, različite specifične težine i različite krupnoće. Osnovna karakteristika ovakvog filtra je da se prostori između čestica filtracionog materijala postepeno smanjuju u pravcu filtracije, tako da se zadržani materijal raspoređuje po čitavoj dubini sloja, a ne samo pri njegovom vrhu, što je slučaj kod običnih filtera. Na taj način se u velikoj meri produžava radni vek filtra između dva pranja.

Kao filtracioni materijal kod ovakvih filtera najčešće se koriste: aktivni ugalj, kvarcni pesak (veća gustina, sitnije čestice), antracit (veće čestice, krupnije pore) i granit.

Perioda rada filtra se određuje na bazi eksperimentalnih podataka o gubitku pada pritiska na filtru i povećanju hidrauličkih otpora. Nakon zasićenja filtracionog sloja (utvrđuje se razlikom pritiska na ulazu i izlazu filtera) isti se izbacuje iz pogona i podvrgava pranju u protivstruji sa dekarbonizovanom nefiltriranim vodom. Nakon filtracije, ukupan sadržaj rastvorenih čvrstih materija u vodi je manji od 1 mg/dm^3 . Filtrirana voda se odvodi na linije za demineralizaciju vode.

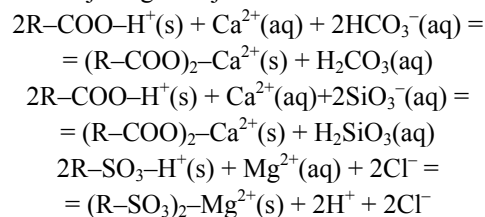
Demineralizacija vode

Demineralizacija vode je postupak uklanjanja svih mineralnih komponenata iz vode. To se postiže primenom odgovarajuće kombinacije različitih vrsta jonskih izmenjivača. Jonski izmenjivači su polivalentni materijali, nerastvorni u vodi, koji sadrže vezane funkcionalne grupe i sposobni su da razmenjuju jone iz rastvora. Mada postoje prirodni jonski izmenjivači (zeoliti), danas se jonski izmenjivači uglavnom dobijaju sintetički. Jedan tipičan jonski izmenjivač se sastoji od dve osnovne komponente: porozne matrice i naelektrisanih, kovalentno vezanih funkcionalnih grupa.

Katjonski jonoizmenjivači sadrže neku od sledećih aktivnih grupa: SO_3H^- , COOH^- , OH^- , $\text{PO}(\text{OH})_2^-$ i SH^- .

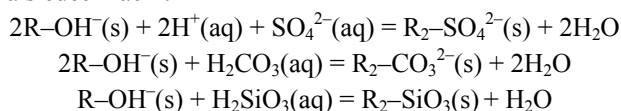
Sveže regenerisani katjonski izmenjivač je zasićen H^+ jonima. Ukoliko se u vodi nalaze rastvorne potpuno diso-

sovane kalcijumove i magnezijumove soli dolazi do izmene jona uz stvaranje odgovarajućih kiselina:



gde R označava organsku rešetku izmenjivača.

Anjonski jonoizmenjivači sadrže neku od sledećih aktivnih grupa: NH_2 , NHR , NR_2 i NR_3^+OH^- , gde R označava organsku rešetku jonoizmenjivača. Izmena anjona se izvodi na sledeći način:



Hlorid- i sulfat-joni se iz sirove vode uklanjaju procesom demineralizacije. Sadržaj hlorid- i sulfat-jona u radnom medijumu se kontinualno prati merenjem elektroprovodnosti vode. Radni pritisak kotla i alkalnost vode određuju granicu dozvoljenog sadržaja hlorida i sulfata u vodi. Ova granica se smanjuje sa porastom radnog pritiska.

Elementarni hlor, ukoliko se nađe u vodi, hidrolizuje do hipohloraste i hlorovodonične kiseline. Na taj način se snižava pH vrednost recirkulacione vode i ubrzava korozija. Hlorid-jon je vrlo reaktivan i može da potisne slabije vezan kiseonik u zaštitnom sloju oksida magnetita, pospešujući na taj način koroziju metala. Na mestima gde postoji mogućnost zagađivanja hlorom, mora se održavati alkalna sredina da bi se sprečilo formiranje hlorovodonične kiseline. Pored hlorid-jona koji potiču iz sirove vode, hloridi dospevaju u sistem i kao posledica upotrebe hlorovodonične kiseline koja se koristi za hemijsko čišćenje kotla i ulaska rashladne vode u sistem zbog propuštanja u kondenzatoru.

Sulfat-jon (SO_4^{2-}) ima korozijsko dejstvo slično (ali manje agresivno) kao hlorid-jon. U sistemu voda-para razara pasivne zaštitne slojeve čelika. Iz sirove vode sulfat-jon se uklanja demineralizacijom, ali u sistem dospeva i prodiranjem sulfatne kiseline koja se koristi za regeneraciju jonskih izmenjivača u linijama za demineralizaciju.

Neefikasnim ispiranjem hlorovodonične kiseline i prodorom sulfatne kiseline u cevi sistema, pH vrednost naglo pada i stvaraju se uslovi za pojavu vodonične korozije.

Hlorid-, sulfat- i hidroksid-joni predstavljaju agense naponske korozije. Posledica naponske korozije je krti lom cevi. Do loma cevi dolazi pri znatno manjim opterećenjima u odnosu na naprezanja koja dovode do krtog loma u nekorozijskoj sredini. Najosetljiviji delovi na naponsku koroziju su lopatice turbina u oblastima niskog pritiska jer su one u kontaktu sa zasićenom ili vlažnom parom. Od konstrukcijskih materijala to su najčešće kaljeni martenzitni ili feritni nerđajući čelici. Naprezanja u metalima mogu nastati usled unutrašnjih površinskih naprezanja metala zaostalih nakon kaljenja, zavarivanja, termičke ili mehaničke obrade, ili nekoliko uticaja zajedno, /8–10/.

Hlorid-, sulfat- i hidroksid-joni dospevaju u turbinu prenosom sa kotlovskom vodom, razlaganjem sulfita ili usled hlađenja raspršivanjem zagađenom vodom.

Prirodne vode koje se koriste u TE mogu da sadrže i do 40 mg/dm^3 SiO_2 . Iako silicijum-dioksid ne učestvuje u mehanizmu korozije, od velikog je značaja jer formira izuzetno tvrde, guste i termički slabo provodljive naslage u kotlovskom sistemu i turbini, što dovodi do gubitka u termodinamičkoj i mehaničkoj efikasnosti postrojenja.

Jedinjenja silicijuma u vodi mogu da se podele na reaktivna (rastvorena) i nereaktivna (nerastvorena). Koncentracije nereaktivnih jedinjenja moraju značajno da se smanje u procesu hemijske pripreme vode pre demineralizacije, dok se reaktivna jedinjenja otklanjaju anjonskim izmenjivačima i mešanim filterima. Obradena voda treba da sadrži manje od 20 mg/dm^3 SiO_2 da bi se ostvario primarni cilj od 200 mg/dm^3 u kotlovskoj vodi. Silicijum-dioksid može vrlo brzo da se koncentriše, naročito u kotlovima visokog pritiska. Nečistoća koja ulazi sa koncentracijom od 2 mg/dm^3 u kotlu sa produkcijom 1500 tona pare na čas će se sakupljati u količini od 2 tone mesečno. Zbog toga je neophodno pratiti kotlovsku vodu, a takođe i paru pre turbina. Naslage SiO_2 imaju izraženi izolatorski uticaj i vrlo se teško uklanjaju. Stvaranje ovih naslaga se izbegava kontrolom koncentracije silikata u kotlovskoj vodi.

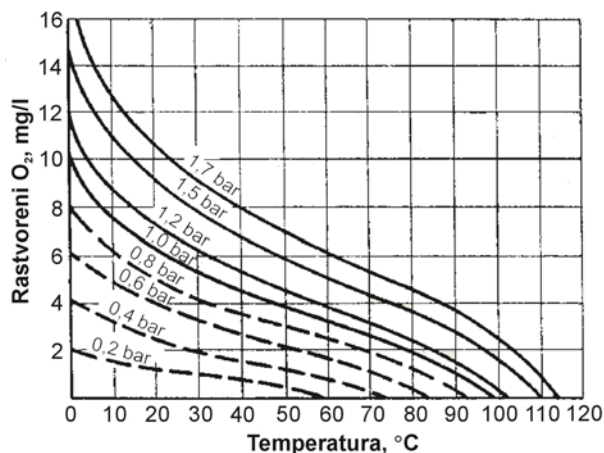
Termička obrada vode (degazacija)

Termička degazacija predstavlja tehnološki postupak kojim se iz napojne vode eliminiše rastvoreni kiseonik i ugljendioksid u cilju zaštite od korozije komponenti sistema voda-para. Ovaj proces se odvija u napojnom rezervoaru.

Osnove procesa termičke degazacije vode su dva fundamentalna zakona koja govore o rastvorljivosti gasova. Prvi, Henrijev zakon, tvrdi da je na datoj temperaturi koncentracija rastvorenog gasa u jednoj tečnosti proporcionalna parcijalnom pritisku tog gasa u atmosferi iznad tečnosti. Prema drugom zakonu, rastvorljivost jednog gasa u vodi je opadajuća, neeksplicitna funkcija temperature (opada sa porastom temperature).

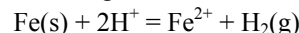
Kiseonik u sistem dospeva na više načina: otkazivanjem degazatora; otkazom doziranja hidrazin-hidrata (Levoksina); pridranjem rashladne vode u kondenzator.

Kiseonik rastvoren u vodi se ponaša kao katodni depolarizator i pospešuje koroziju. Oblasti gde je pristup kiseonika ograničen postaju anodne i dolazi do stvaranja diferencijalno aerisane korozione ćelije. Najpoznatiji vid kiseonične korozije jeste piting.

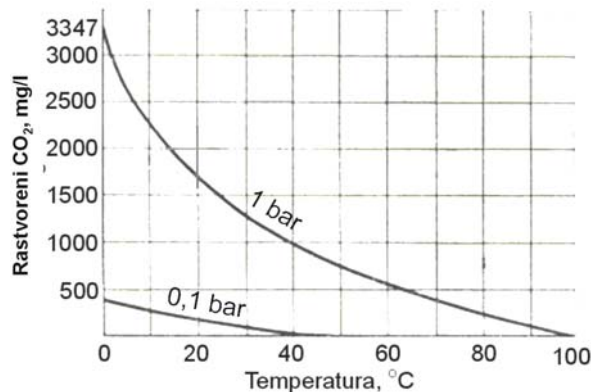


Slika 2. Rastvorljivost kiseonika u vodi

Rastvoreni ugljen-dioksid ubrzava koroziju tako što: ugljena kiseline snižava pH vrednost- vodonična korozija; ugljena kiselina rastvara gvožđe:

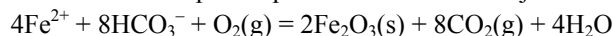


Korozija prouzrokovana ugljenom kiselinom se manifestuje smanjenjem debljine metala što može dovesti do loma metala na kritičnim lokacijama gde je metal već istanjen.

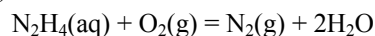


Slika 3. Rastvorljivost ugljendioksida u vodi

Kada su prisutni i kiseonik i ugljen-dioksid korozija brže napreduje. Ukoliko se ne zaustavi reakcija stvaranja ugljendioksida korozioni proces prelazi u samo-održavajući:

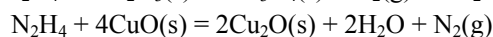
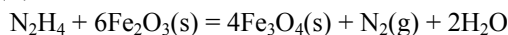


Hidrazin, odnosno Levoksin (aktivirani hidrazin-hidrat firme „Bayer“) je univerzalno sredstvo za kondicioniranje vode i jedino hemijsko sredstvo koje vezuje kiseonik, a da pri tom ne rastvara druge soli. Trenutno reaguje sa kiseonikom prema jednačini:



Proizvodi reakcije su inertni i ne doprinose stvaranju rastvorenih čvrstih materija u vodi.

Hidrazin će takođe reagovati sa gvožđe(III)-oksidom i bakar(II)-oksidom:



Hidrazin redukuje koroziju na tri načina:

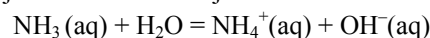
- reaguje sa kiseonikom i stvara azot i vodu;
- na visokim temperaturama i pritisccima prelazi u amonijak, čime se povećava pH vrednost vode i time smanjuje rizik od kiseonične korozije; i
- reaguje sa mekšim hematitskim slojevima na kotlovskim cevima i transformiše ih u znatno tvrđe slojeve magnetita.

Kondicioniranje napojne vode

Kondicioniranjem se hemijski poboljšava kvalitet pripremljene vode sniženjem rastvorenog kiseonika na manje od $0,02 \text{ mg/dm}^3$ i povećanjem alkaliteta napojne vode.

Amonijak dospeva u vodu kao rezultat zagađenja vode i neadekvatnog doziranja hidrazina pri kondicioniranju vode.

Amonijak u vodi hidrolizuje:

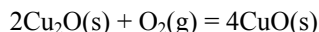


Bakar je otporniji prema koroziji od čelika. Korozija bakra se mora izbeći jer proizvodi korozije (rastvorljivi bakarni kompleksi) dospevaju u kotao gde se bakar taloži redukujući gvožđe iz oksida. Bakar se taloži kao: Cu_2O , CuO , ili u vidu finih

kristala između slojeva magnetita. Bakar ne igra bitnu ulogu pri koroziji cevnog sistema kotla, ali njegovo prisustvo u kotlu utiče na izbor sredstva za hemijsko čišćenje kotla.

Mehanizam amonijačne korozije čiji su agensi kiseonik i bakar može se prikazati u dva stupnja:

1. kiseonik razara zaštitni oksidni film metala:



2. amonijak dalje reaguje sa CuO:



U skladu sa odigranim reakcijama i vrednosti elektrodnog potencijala bakra pri različitim uslovima, očigledno je da amonijak u odsustvu kiseonika neće izazvati koroziju bakarnih delova opreme. To znači da je najbolja metoda zaštite bakarnih delova od korozije odstranjivanje kiseonika iz sistema. Ako je to nemoguće, koncentracija amonijaka se mora održavati na vrednostima manjim od 0,5 ppm.

U vodi se, dakle, nalaze rastvorne primese koje imaju negativan uticaj na funkcionisanje sistema voda/para u termoenergetskim objektima. Primese se uklanjaju primenom jednog ili više klasičnih postupaka (taloženje, koagulacija, flokulacija, filtracija), jonskom izmenom i membranskom separacijom (ultrafiltracija i reversna osmoza).

U tab. 4 dat je pregled negativnih uticaja rastvorenih primesa u vodi s naglaskom na rad termoenergetskih sistema kada prečišćavanjem nije dobijen adekvatan kvalitet vode,

što može da se dogodi ako se neki postupci izostave ili neadekvatno primene. Negativni uticaji nastaju i usled prisustva samo tragova primesa (dovoljno je da u sistemu sa bakarnim cevima ima tragova amonijaka da dođe do rastvaranja bakarnih cevi što se može utvrditi povećanom koncentracijom jona bakra u vodi, većom od 3 µg/L bakra).

Najznačajnija posledica prisustva primesa u vodi i pari je korozija svih delova sistema, a usled korozije dolazi do lomova, havarija, zastoja i ispada sistema. Zbog radnih fluida i do gubitka vode, /7/.

Povećanu potrošnju demineralizovane vode najčešće prouzrokuju korozija i curenje cevnog sistema, propuštanje armature (ventila), zaustavljanje bloka zbog sanacije curenja, ispadi blokova zbog zaštite, potrošnja za vreme otklanjanja nedostataka, kretanje bloka, ispiranje jonskih masa u postrojenju hemijske pripreme kondenzata (HPK) zbog čestih regeneracija zbog prodora rashladne vode u kondenzat, povećane potrošnje pomoćne pare čiji se kondenzat ne vraća, nekontrolisani prelivi rezervoara. Zbog velike potrošnje demineralizovane vode stalno raste potreba za sirovom bunarskom vodom odgovarajućeg kvaliteta.

Drastičan primer je potrošnja demineralizovane vode u TE Kostolac B pre rekonstrukcije. Projektovana potrošnja je bila 7 440 m³/mesec, blok B1 je trošio 37 830 m³, a blok B2 28 690 m³. Cena jednog m³ demineralizovane vode 2 EUR. Šteta je očigledna, /7/.

Tabela 4. Pregled uticaja rastvorenih primesa u vodi na termoenergetski sistem

Primeše u vodi	Negativni uticaji	Postupak	Posledice u termoenergetskom sistemu ako postupak nije adekvatan
Kationi: Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , H ⁺ i NH ₄ ⁺ Anjoni: Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , HSiO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , OH ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ i F ⁻	Tvrdoća Kiselost Alkalnost Kamenac Mulj Korozivnost	Taloženje Koagulacija Flokulacija Deferizacija Dekarbonizacija Jonska izmena Membranska separacija	Ispred kotla i u kotlu se talože teško rastvorna jedinjenja Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ (hidroksidi, oksidi, karbonati, silikati). Dolazi do pregrevanja, pucanja i otkaza. Voda/para ima neadekvatan pH, provodljivost što utiče na kiselinsku, kaustičnu i hloridnu tačkastu koroziju u delovima sistema voda/para. Dolazi do curenja, pucanja cevi i gubitaka omekšane/demi vode.
Organske materije	Toksičnost i potrošnja rastvorenog kiseonika	Taloženje Koagulacija Flokulacija Sorpcija	Ispred kotla i u kotlu talože se teško rastvorna kompleksna jedinjenja sa organskim ligandima. Dolazi do izdvajanja CO ₂ i pojave kiselinske korozije.
Rastvoreni gasovi O ₂ , CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , N ₂	Redoks svojstva, kiselost, alkalnost i korozivnost	Degazacija	Kiseonična, kaustična i amonijačna korozija. Dolazi do pucanja cevi, otkaza, zastoja.

ZAKLJUČAK

Korozijske procese nije moguće zaustaviti već samo usporiti i smanjiti posledice. U sistemu voda-para teško je

LITERATURA

- Kemmer, F.N., The Nalko Water Handbook, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1988).
- Degremont, Water treatment handbook (1979).
- Rajaković, Lj.V., *Obezbeđenje i osavremenjivanje postojećih režima voda-para i mogućnosti uvođenja novih tehnologija u termoenergetskim objektima EPS-a*, TMF/EPK, Beograd (1990, 1994).
- Rajaković, Lj.V., Priručnik za kontrolu kvaliteta vode u sistemu voda-para u termoenergetskim objektima EPS-a, TMF-EPK, Beograd (1994).
- Rajaković, V.N., Rajaković, Lj.V., *Sprega konvencionalnih i savremenih metoda za obradu vode od ultra čistih do otpadnih*, Hem. Ind., 7-8, str. 307-317 (2003).
- Rajaković, Lj.V., Kerečki, J., *Razvoj analitičke kontrole u sistemu voda-para u termoenergetskim postrojenjima sprega*, Hem. Ind., 7-8, str. 318-325 (2003).
- Rajaković, Lj.V., Šijački-Žeravčić, V., Stefanović, P., *Korozioni potencijal vode*, Knjiga 2, Codex, Beograd (2002).
- Čičkarić, D., Marković, J., Rajaković, Lj.V., *Određivanje tragova jona gvožđa u ultra čistim vodama metodom GF-AAS*, Kvalitet voda, 2, str. 14-16 (2004).
- Čičkarić, D., Čučković, J., Rajaković, Lj.V., *Analiza tragova anjona u sistemu voda-para u termoenergetskim postrojenjima*, Hemijska industrija, 59 (1-2) (2005).
- Čičkarić, D., Deršek, I., Onjia, A., Rajaković, Lj.V., *Development of ion chromatography methods for the determination of trace anions in ultra pure water from power plants*, J. Serb. Chem. Soc., 70, 7 (2005), pp.995-10.