

FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE VODENE SREDINE NA TERMOENERGETSKIM OBJEKTIMA I NJEN UTICAJ NA KONSTRUKCIJSKI MATERIJAL

PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF WATER BASED ENVIRONMENT IN THERMAL POWER PLANTS AND ITS EFFECT ON THE STRUCTURAL MATERIAL

Pregledni rad / Preview paper

UDK /UDC: 621.182.11

Rad primljen/ Paper received: 03.05.2007.

Adresa autora / Author's address:

JP Termoelektrana „Nikola Tesla“, Bogoljuba Uroševića
Crnog 44, Obrenovac, sonja66yu@yahoo.com

Ključne reči

- vodno-hemijski ciklus
- fizičko-hemijske karakteristike
- rastvorljivost
- koeficijent raspodele primesa

Izvod

U radu su predstavljene fizičko-hemijske osobine primesa u ciklusu voda/para, značajne za obrazovanje naslaga na površini konstrukcijskih materijala termoelektranih postrojenja. Na primeru natrijum sulfata prikazana je zavisnost rastvorljivosti u pari od temperature i pritiska i predstavljen je „lučni“ dijagram koeficijenta raspodele primesa u vodi i pari.

Dat je kratak opis višestrukog dejstva primesa na metal u ciklusu voda/para.

UTICAJ KOROZIJE I NASLAGA NA POUZDANOST TERMOENERGETSKOG POSTROJENJA

Najvažniji uzroci sniženja stepena iskorišćenja i pouzdanosti u termoelektrani su korozija i obrazovanje naslaga. Statistički podaci svedoče da je više od polovine havarija i veliki broj zastoja u eksploataciji termoelektrana izazvano korozivnim oštećenjima. Ova oštećenja dolaze do izražaja u svim komponentama u kojima se koristi voda i para, a najviše u turbinama, parovodima i kotlovima.

U svetskoj praksi je izrazit problem otkaza i oštećenja turbine koji je povezan sa korozijom i erozijom lopatica, a čiji su glavni uzroci nedostaci vodno-hemijskog režima. Na osnovu podataka Instituta za elektroenergetsku istraživanja u SAD (EPRI) godišnja šteta od korozivnih oštećenja postrojenja termoelektrana SAD iznosi 3,5 milijardi dolara, od toga oko 600 miliona dolara samo od korozije turbinskih postrojenja, /1/. Jedan od osnovnih uzroka korozije i obrazovanja naslaga je kontaminacija vode i pare različitim primesama. Prema podacima iz 1991. godine iznetim na Međunarodnoj konferenciji o vodno-hemijskom režimu (VHR) termoelektrana, na 40% termoelektrana SAD je potrebno unaprediti VHR i poboljšati kvalitet pare, /1/. Za rešenje ovog problema potrebno je više od milijarde dolara.

Keywords

- water-chemical cycle
- physical-chemical characteristics
- solubility
- coefficient of impurities distribution

Abstract

Physical-chemical properties of impurities in the water/steam cycle are presented that are significant for deposit formation on the surface of structural materials in thermal power plants. An example of sodium sulphate is given and shows the solubility in steam dependence on temperature and pressure. The "arc" diagram of coefficient of impurities distribution in water and steam is presented.

A brief description on the multiactive effect of impurities on metal in the water/steam cycle is given.

Turbina je najosetljiviji agregat termoelektranih postrojenja na naslage i koroziju. Naslage primesa u protočnom delu turbine dovode do sniženja stepena iskorišćenja i snage turbine. Znatno sniženje ovih parametara može biti izazvano prisustvom samo nekoliko kilograma naslaga u protočnom delu. Na primer, naslage od 2–3 kg oksida bakra na lopaticama TVP u TE „Ejvon“ (SAD) dovele su do sniženja stepena iskorišćenja bloka za 10–15%. Da bi se dostigla tražena snaga turbine mora se povećati protok pare, a to podrazumeva i povećanje proizvodnje pare u kotlu i količine goriva koje sagoreva.

Na osnovu obavljenih ispitivanja, 1 kg naslaga na TVP turbine K-100-90 povećava potrošnju toplote za 0,5%, odnosno, godišnje potrošnje uslovnog goriva za 1500 t.

Obrazovane velike količine naslaga na unutrašnjoj strani cevi su jedan od osnovnih problema i uređaja za razmenu toplote, za čiji se rad koristi voda iz prirodnih vodotokova. Kako ove naslage imaju nisku provodljivost, dolazi do znatnog sniženja ekonomičnosti rada postrojenja. Naslage CaCO₃, debljine 2 mm, smanjuju prenos toplote za 40%. Osim toga, u savremenim uslovima dolazi do tendencije rasta sadržaja soli u vodi za hlađenje, a to dovodi do intenzivne korozije konstrukcijskog materijala. Na primer, pri

koncentraciji hlorida u vodi iznad 350–400 mg/l, brzina korozije cevi može dostići 0,3–0,4 mm/god.

Velike gubitke na termoelektroinama izazivaju korozivna oštećenja i obrazovanje naslaga na kotlovima. Naslage debljine 0,1–0,2 mm izazivaju opasno pregrevanje na pregrejaču i mogu da dovedu do pucanja.

Eksperimentalna ispitivanja prenosa mase pokazala su da je stepen koncentracije primesa, koje se nalaze u tečnosti na unutrašnjoj površini metala, tri do četiri puta veći kada je ona pokrivena naslagama, u poređenju sa čistom površinom, zbog čega je povećana opasnost od razvoja korozije metala, /2/.

OPŠTE O VODAMA

Osnovni uzrok korozije i naslaga su primese koje se nalaze u vodi i pari. Najveći broj ovih primesa nalazi se u prirodnim vodama.

U prirodnim vodama se nalaze sledeći joni:

- katjoni: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+}
- anjoni: Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Ovo su joni koji inače mogu da uđu u parovodni sistem preko usisa rashladne vode u kondenzatoru, ali i iz postrojenja za hemijsku pripremu vode. Sadržaj K u prirodnim vodama je mali, a sadržaj Cu i Fe u parovodnom ciklusu neizbežno se uvećava zbog korozije čelika i mesinga.

U vodama se najčešće sreću sledeća jedinjenja: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 i NaCl , Na_2SiO_3 , H_2SiO_3 , kao i organska jedinjenja. Ređe se sreću: NO_3^{3-} , NO_3^{2-} , NH_3^+ , kao i jedinjenja Si.

Tehnološki pokazatelji kvaliteta vode u termoenergetskim postrojenjima

Fizičko-hemijski pokazatelji vode su koeficijent koncentracije vodonikovih jona pH i specifična električna provodljivost χ .

Fizičko-hemijski pokazatelji vodnog režima ne karakterišu korozivno stanje metala. Za to bi bilo potrebno određivanje njegovih korozivskih karakteristika, što je za vreme eksploatacije otežano. Fizičko-hemijski pokazatelji indirektno pokazuju stanje metala, tako da je njihovim dužim ispitivanjem moguće odrediti njihove optimalne veličine i odnose i održavati ih.

Hemijski pokazatelji vode

Sledeći pokazatelji vode su izuzetno značajni. To su:

- tvrdoća vode je povezana sa prisustvom jona kalcijuma i magnezijuma u vodi i predstavlja njihovu sumarnu koncentraciju;
- bazičnost vode predstavlja koncentraciju anjona slabih kiselina i hidrosilnih jona;
- koncentracija hlorid-jona, koja dolazi do izražaja na nekim mestima parovodnog ciklusa, na primer, na mestima gde se obrazuje para;
- silicijumova kiselina često ulazi u sastav naslaga u kotlovima i u turbinama.

RASTVORLJIVOST PRIMESA U VODI I PARI I NJIHOVE FORME

Veoma je važno poznavati svojstva primesa u parovodnom ciklusu. Time se omogućava pravilno upravljanje

vodno-hemijskim režimom i sprečava pojava korozije i naslaga. Poznavanjem osobina jedinjenja, kao i njihove forme u vodi i pari, moguće je delovati u pravcu smanjenja štetnog dejstva na metal, kao i udaljšavanja tih primesa iz vode ili sa površine metala.

Elementi Ca i Mg obično su u formi soli. Ne obrazuju komplekse ni sa amonijakom ni sa hidrazinom, ali grade jake komplekse sa organskim kiselinama (limunska) i kompleksonima (EDTA). Zato se kompleksna jedinjenja Ca i Mg sreću samo za vreme hemijskog čišćenja. Na i K čak ni sa kompleksonima ne grade komplekse, već soli obične valentnosti. Za razliku od njih, Fe ima veoma izraženu sklonost da obrazuje kompleksna jedinjenja. Svi hidratizirani oksidi Fe su kompleksi, a nehidratizirani oksidi (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) imaju običnu valentnost. Hidratizirani kompleksi Fe mogu da se nalaze u vodi kako u vidu koloidnih i grubo-disperznih čestica, tako i u rastvorenom vidu. Magnetit je nehidratizirana forma oksida Fe. Njegova rastvorljivost zavisi od pH. U rastvorenoj formi mogu biti samo hidratizirane forme Fe. Veoma veliku sklonost da obrazuju komplekse imaju Cu i Zn, čija forma zavisi od pH kao i kod gvožđa. Kompleksi ovih elemenata su veoma stabilni, tako da je manja verovatnoća nalaženja Cu i Zn u vidu prostih oksida. Međutim, termolizom kompleksnih jedinjenja na povišenoj temperaturi u ekonomajzeru dobijaju se oksidi CuO i Cu_2O koji se talože na cevima. Si se nalazi u obliku soli Na_2SiO_3 i silicijumove kiseline.

Rastvorljivost je veoma važno svojstvo primesa u vodi i pari. Neophodno je poznavati stepen rastvorljivosti da bi se moglo prognozirati taloženje primesa u bilo kom delu parovodnog ciklusa i preventivno delovati.

Sva natrijumova jedinjenja su lako rastvorljiva u vodi. Osim toga, to su jedinjenja sa pozitivnim temperaturnim koeficijentom rastvorljivosti, t.j. njihova rastvorljivost raste sa porastom temperature.

Kalcijumova i magnezijumova jedinjenja su teško rastvorna. CaCl_2 i MgCl_2 imaju pozitivni koeficijent rastvorljivosti i to objašnjava činjenicu da u naslagama nema ovih jedinjenja. Međutim, soli kao što je CaCO_3 i CaSO_4 imaju negativni temperaturni koeficijent rastvorljivosti, što je naročito izraženo kod CaSO_4 , gde rastvorljivost skoro vertikalno opada sa porastom temperature. Na temperaturama iznad 300°C rastvorljivost CaSO_4 i CaCO_3 je gotovo jednaka, ali na nižim temperaturama one se razlikuju oko dva puta. Rastvorljivost CaSO_4 na 179°C je 134 mg/kg, a na 100°C dostiže 670 mg/kg. Iz tog razloga, na cevima kondenzatora formiraju se naslage upravo CaCO_3 , a ne CaSO_4 . Sadržaj Ca u prirodnim vodama obično preovladava nad sadržajem Mg. Zbog toga je pri razmatranju teško rastvornih jedinjenja opravdano ograničiti se na kalcijumova jedinjenja.

Gvožđe (II) hidroksid, kao rastvorljiva forma Fe, ima negativni koeficijent rastvorljivosti, što znači da rastvorljivost opada sa porastom temperature. Ovo jedinjenje gvožđa ima tendenciju da formira prezasićene rastvore na temperaturi iznad 200°C. Maksimalna rastvorljivost je na temperaturi oko 150°C, /3/.

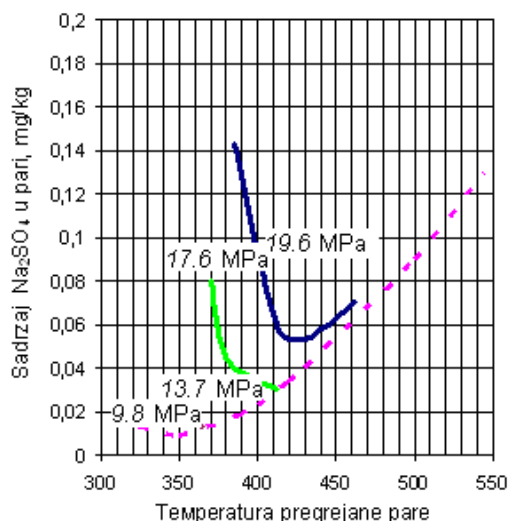
Prisustvo primesa u vodi i pari može drastično da pogorša rad energetskog postrojenja. Zbog toga je neophodno

imati podatke o sadržaju primesa, naročito korozivno aktivnih (hloridi, sulfati) u radnoj sredini, i obezbediti mogućnost predviđanja i uticanja na njihovo ponašanje u uslovima rada termoenergetskog postrojenja. U grupu takvih primesa spadaju sulfati. Njih karakteriše sposobnost da obrazuju naslage na površini metala i dovedu do korozivnih oštećenja konstrukcijskih materijala. Od sulfatnih jedinjenja koja obrazuju naslage i izazivaju koroziju najčešće se javlja natrijum sulfat (Na_2SO_4), pa će rastvorljivost i koeficijent raspodele biti objašnjeni na njegovom primeru.

Sa povišenjem pregrevanja, para se po svojim svojstvima približava gasu. Svojstva vodene pare su bliska idealnom gasu na niskim pritiscima i visokim temperaturama. Sa rastom pritiska gustina vodene pare se povećava, dok se gustina vode smanjuje, pa se smanjuje i razlika između njih. Na visokim i superkritičnim pritiscima vodena para se po svojstvima približava više tečnosti nego gasu. Približavanje svojstava vodene pare na visokim pritiscima svojstvima vode stvara pretpostavku da se primeše rastvaraju i u pari.

Osnovni izvori natrijum sulfata su usis vode za hlađenje, postrojenje za hemijsku pripremu vode, postrojenje za hemijsku pripremu kondenzata, a takođe i proizvodi razgradnje jonoizmenjivačkih smola. Za prognoziranje obrazovanja naslaga natrijum sulfata u uslovima rada termoenergetskih postrojenja neophodno je da se poznaje rastvorljivost datog jedinjenja u pregrejanj pari i njegova raspodela između ključale vode i zasićene pare koja je s njom u ravnoteži za različite vodno-hemijske režime.

Na sl. 1 predstavljene su izobare rastvorljivosti Na_2SO_4 u pregrejanj pari u zavisnosti od temperature, [4]. Ispitivanja su pokazala da je zavisnost rastvorljivosti natrijum sulfata od temperature jednoznačna. Na primer, na pritisku 17,6 MPa i sa povećanjem temperature od 370 do 410°C rastvorljivost Na_2SO_4 snižava se od 0,08 do 0,03 mg/kg. Dalji rast temperature od 410 do 550°C izaziva povećanje rastvorljivosti do 0,13 mg/kg.



Slika 1. Rastvorljivost Na_2SO_4 u pregrejanj pari

Na pritisku od 19,6 MPa zavisnost rastvorljivosti natrijum sulfata od temperature je analogna. Moguće je utvrditi da rastvorljivost natrijum sulfata u pregrejanj vodenoj pari na konstantnom pritisku u oblasti slabog pregrevanja ima

negativni koeficijent rastvorljivosti, a u oblasti visokog pregrevanja ima pozitivan koeficijent rastvorljivosti. Osim toga, dijagram pokazuje da se sa sniženjem pritiska minimalna rastvorljivost premešta u područje nižih temperatura. Tako, na pritisku 19,6 MPa minimalna rastvorljivost odgovara temperaturi 420°C, a na 17,6 MPa odgovara 400°C. Na pritisku od 9,8 MPa ona se nalazi u oblasti temperatura ispod 350°C.

Ustanovljeno je takođe da rastvorljivost Na_2SO_4 u pregrejanj pari zavisi ne samo od temperature već i od pritiska: uticaj pritiska na rastvorljivost Na_2SO_4 u pregrejanj pari je značajniji što je temperatura niža. Zavisnost rastvorljivosti Na_2SO_4 u pregrejanj pari od pritiska je uglavnom karakteristična kada su temperature bliske temperaturi zasićenja; na visokim temperaturama uticaj pritiska na rastvorljivost natrijum sulfata se brzo snižava.

Karakter zavisnosti rastvorljivosti soli u pari određuju svojstva samog rastvarača. Tako, u oblasti visokog pritiska na temperaturi bliskoj zasićenju, mnoga svojstva pare (viskoznost, toplotna provodljivost) zavise od pritiska.

Uticaj pritiska na fizičke konstante pare se smanjuje i njihove vrednosti zavise uglavnom od temperature.

Svakako, jednoznačna je zavisnost fizičkih konstanti para i rastvorljivosti soli koje ona sadrži od njenih parametara pare, pritiska i temperature.

Poznato je da se naslage obrazuju u slučaju kada je koncentracija primeše viša od njene rastvorljivosti. Iz podataka na sl. 1 sledi da je na pritisku 17,6 MPa minimalna rastvorljivost natrijum sulfata u pregrejanj pari 0,03 mg/kg. Na ovom pritisku neće doći do obrazovanja naslaga u pregrejanj paru ukoliko srednji sadržaj Na_2SO_4 ne bude veći od navedene rastvorljivosti.

Kako sadržaj nekog jedinjenja koje se može rastvoriti u vodi na određenoj temperaturi, kao i karakter promene rastvorljivosti sa temperaturom, zavise od svojstava datog jedinjenja, može se očekivati da i u vodenoj pari rastvorljivost različitih jedinjenja bude različita.

Odnos koncentracija primeše u pari (C_{para}) i vodi (C_{voda}) predstavlja ukupni koeficijent raspodele:

$$K_{ras} = \frac{C_{para}}{C_{voda}} \quad (1)$$

ili kao odnos gustina pare (ρ_{para}) i vode (ρ_{voda}) na stepen n ,

$$K_{ras} = \left(\frac{\rho_{voda}}{\rho_{para}} \right)^n \quad (2)$$

gde je n – koordinacijski broj.

Na „lučnom“ dijagramu (sl. 2) praktično za sve ispitivane zavisnosti, izrazi predstavljeni jednačinama predstavljaju se pravom linijom, a tangens ugla nagiba prema ordinati predstavlja koordinacijski broj n .

UTICAJ PRIMESA U VODI

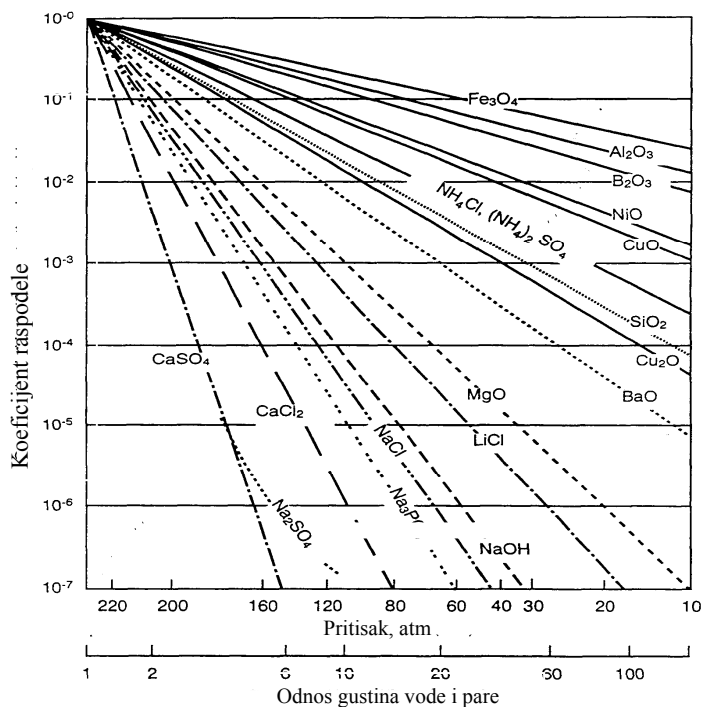
Osnovni mehanizam dejstva primeše na konstrukcijski materijal sastoji se u tome što se nerastvorni suspendovani produkti korozije čelika unose u kotao, formiraju depozit i tako deluju na izmenu toplote izazivajući pregrevanje i pucanje cevi. S druge strane, elektroliti rastvoreni u vodi

moгу da se koncentrišu ispod depozita, gde izazivaju hemijsku reakciju sa metalom i sa pasiviziranim slojem.

I ostali elementi, kao što je bakar, koji potiče od razgradnje mesinganih cevi i taloži se na turbini i u kotlu, inicira korozijske procese, zatim kalcijum, magnezijum, silicijum, na isti način deluju na metal.

Prisustvo natrijuma dovodi do pojave kaustične korozije, a njegova jedinjenja doprinose pojavi naponske korozije.

Prisustvo hlorida u rastvoru dovodi do depasivizacije metala i povećanja brzine korozije zbog razaranja zaštitnog sloja. Smatra se da Cl⁻ prodire kroz pasivizirani sloj i dovodi do njegove lokalne razgradnje i kao posledica toga javlja se piting ili neki drugi vid korozije.

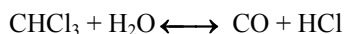


Slika 2. „Lučni“ dijagram za različita jedinjenja

Sulfati su takođe korozijski aktivna jedinjenja. Sulfatni jon, kao i hloridni, stimuliše razvoj opšte i lokalne korozije. Sulfati i hloridi su često u formi kiselina, a kiselinska korozija ravnomerno uklanja zaštitni sloj i napada metal.

Proizvodi razlaganja organskih jedinjenja, kao što su neke neorganske kiseline ili CO₂, su takođe korozijski aktivni. Kao proizvodi termolize organskih jedinjenja nastaju, između ostalog, organske kiseline kao što su mravlja, mlečna i sirćetna, koje direktno deluju na metal.

Mnogobrojna istraživanja su pokazala da u najopasnija organska jedinjenja u pogledu korozije spadaju hlororganska jedinjenja. Hloroform, kao i druga jedinjenja hlora izložena termičkom dejstvu, razlažu se na korozijski agresivne hloride prema sledećim reakcijama:



ili



Izvori organskih jedinjenja koja ulaze u parovodni ciklus su: dodatna voda, prodor vode za hlađenje usled nedovoljne zaptivenosti kondenzatora, proizvodi nepotpune polimerizacije koji se ispiraju iz jonskih izmenjivača, izlaz razgradnih delova jonskog izmenjivača u filtrat, povratni kondenzat.

ZAKLJUČAK

Da bi se naslage i korozija termoenergetskih objekata sveli na minimum, potrebno je sve primese u vodi koje izazivaju koroziju i naslage normirati, kontrolisati, optimizirati vodno-hemijski režim i održavati optimalne vrednosti.

Potrebno je redovno izvoditi kvantitativnu i kvalitativnu analizu naslaga na svim delovima u ciklusu voda/para.

LITERATURA

1. Turbine Steam Chemistry and Corrosion. EPRI TR-103738, Palo Alto, CA, USA, 1994.
2. Стырикович, М.А., Мартынова, О.И., Миропольский, З.Л., Полонский, В.С., Безруков, Е.К., Курмаз, В.Ф., *Экспериментальное исследование массообмена в парогенерирующих каналах с пористыми отложениями*, Теплофизика высоких температур, 1977, т. 15, №2, с. 353-35.
3. Guidelines for Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants, Industrial Plants, Second Edition 2004, VGB PowerTeck.
4. Стырикович, М.А., Хайбуллин, И.Х., Чвирашвили, Д.Г. *Исследование растворимости солей в водяном паре высокого давления*, Доклады АН СССР, 1955, т. 100, №6, с. 1123-1126.