

KOROZYJNA DEGRADACJA STANU POWIERZCHNI WYMIANY CIEPŁA OKRĘTOWYCH KOTŁÓW PAROWYCH

Andrzej Adamkiewicz, Zbigniew Matuszak

Instytut Technicznej Eksploatacji Siłowni Okrętowych, Akademia Morska w Szczecinie,
Wały Chrobrego 1-2, 70-500 Szczecin
e-mail: andrzej.adamkiewicz@am.szczecin.pl, zbimat@am.szczecin.pl

Streszczenie. Przedstawiono fizykę i konsekwencje eksploatacyjnej degradacji stanu powierzchni ogrzewalnych okrętowych kotłów parowych. Przeprowadzono identyfikację procesów fizyko-chemicznych powstawania produktów procesów korozyjnych. Związano je z własnościami paliwa stosowanego do opalania kotła i warunkami tworzenia mieszaniny palnej. Zaproponowano postępowania profilaktyczne dotyczące zagrożeń powstawania uszkodzeń kotłów.

Słowa kluczowe: kocioł parowy, okręt, spalanie, osady, korozja, degradacja powierzchni.

WPROWADZENIE

Okrętowe kotły parowe wytwarzają na statkach parę służącą do zasilania napędu głównego jak i dla celów ogólnookrętowych i technologicznych. Instalowane są na statkach z napędem parowym w charakterze kotłów głównych, jak i z napędem spalinowym jako kotły pomocnicze. Mogą być opalane paliwami płynnymi: olejem napędowym MDO i pozostałościowym destylacji ropy naftowej HDO oraz paliwami gazowymi. W składzie okrętowego paliwa kotłowego występują: węgiel < (85 – 90)%, wodór (10 – 12)%, siarka < (0,6 – 2)%, tlen i azot 0,5% oraz inne domieszki. W procesie spalania zupełnego następuje utlenianie części palnych, a w rezultacie reakcji egzotermicznej emitowane są w postaci gazowej: z węgla – CO_2 , wodoru – H_2O , siarki – SO_2 (dwutlenek siarki) i w postaci dymu. Reszta pozostaje w mniejszym lub większym stopniu w przestrzeniach kotła w postaci osadów, które są lub nie są korodujące oraz mogą, ale nie muszą, hamować przenikania ciepła. Azot i tlen w spalinach pochodzi z powietrza podawanego do komory spalania, a także w niewielkiej ilości z paliwa.

Podczas niezupełnego spalania paliwa, przy niedostatecznej ilości podawanego powietrza, w spalinach znajdują się oprócz CO_2 również CO oraz nie spalone węglowodory, które mogłyby podlegać dalszemu spalaniu. Jednakże spalanie to poza komorą spalania jest wysoce utrudnione ze względu na zbyt niskie temperatury, zbyt małą ilość tlenu lub/ oraz niedostateczną ilość palnych składników w mieszaninie.

Niektóre z produktów spalania paliwa w kotłach powodują w określonych warunkach niepożądane skutki. Podstawowym jest degradacja stanu powierzchni wymiany ciepła kotłów, tak

od strony spalin jak i wody. Jest to konsekwencja zachodzących procesów korozyjnych oraz tworzenia osadów na elementach metalowych kotłów, stykających się bezpośrednio z produktami spalania i z wodą kotłową.

OSADY I KOROZJA W KOTŁACH PO STRONIE SPALIN

Ze względu na właściwości, w kotłach można rozróżnić dwa rodzaje osadów od strony spalin. Są to osady lepkie, o niskiej temperaturze topnienia i trudne do usunięcia oraz osady suche i kruche, łatwo usuwalne. W zależności od zakresu temperatur, w których pojawia się korozja oraz składu spalin ją powodujących w kotłach rozróżniamy korozję:

- niskotemperaturową, siarkową, występującą przy temperaturach poniżej 240°C w podgrzewaczach powietrza, kominach, itp. oraz,
- wysokotemperaturową, wanadową lub sodowo-wanadową, powstającą przy temperaturach powyżej 540°C w przegrzewaczach, podgrzewaczach wtórnych, ekonomizerach.

Podstawową przyczyną generującą procesy korozyjne i tworzenie osadów jest obecność w paliwie przede wszystkim siarki, wanadu, sodu i potasu. Podczas spalania, pierwiastki te przekształcają się w złożone związki o niskiej temperaturze topnienia w niskiej temperaturze. Te lepkie osady wchłaniają popiół, sadzę i koks. Obecność osadów utrudnia przenikanie ciepła i powoduje korozję. Obecność sodu i wanadu prowadzi do korozji wysokotemperaturowej, w którą zaangażowane są ich złożone związki w postaci siarczanów.

FIZYKA KOROZJI W OBSZARACH NISKIEJ TEMPERATURY

Korozja niskotemperaturowa związana jest z punktem rosy spalin oraz z zawartością siarki w spalonym paliwie. W uchodzących z kotła spalinach jednym ze składników jest również para wodna, będąca efektem spalania wodoru obecnego w paliwie, pozostałością wody znajdującej się niekiedy w paliwie oraz wilgoci w dostarczonym do spalania powietrzu. Do tego dochodzi para wspomagająca rozpylanie paliwa w przypadku stosowania takiego sposobu wspomagania tworzenie mieszaniny palnej.

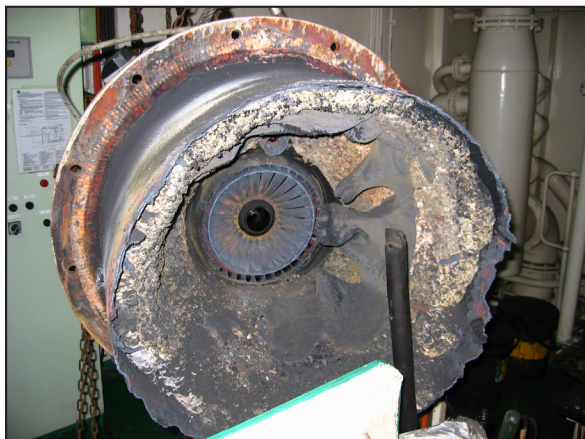
W przypadku paliwa nie zawierającego siarki temperatura punktu rosy spalin, przy której następuje skraplanie się pary wodnej zawartej w paliwie odpowiada temperaturze nasycenia dla ciśnienia cząstkowego pary wodnej w spalinach. Wówczas ciśnienie całkowite spalin opuszczających kocioł jest bliskie ciśnieniu atmosferycznemu, a ciśnienie cząstkowe pary wodnej zależne jest od jej udziału objętościowego w spalinach. Ze względu na niewielką objętość pary temperatura nasycenia pary wodnej, a więc i temperatura punktu rosy spalin wynosi 30 – 50°C. Do tak niskich temperatur spaliny nie są schładzane, nawet w warstwach przyściennych przewodów kominowych i dlatego w przypadku spalania „paliwa bezsiarkowego” nie ma obaw wytrącania się cząstek siarki ze spalin i kondensatu pary wodnej. Mogłyby one powodować powstawanie środowiska sprzyjającego korozji natury elektrochemicznej [1].

Jednakże w praktyce nie spotyka się paliw bezsiarkowych. Zgodnie z Prawidłem 14 Aneksu VI Konwencji MARPOL 73/78 (Międzynarodowej Konwencji o Zapobieganiu Zanieczyszczenia Morza przez Statki) zawartość siarki nie może być większa niż 4,5%, a w specjalnych obszarach kontroli emisji siarki SECA (SOx Emission Control Areas) nie może ona przekraczać 1,5%. W takim przypadku temperatura punktu rosy spalin zmienia się radykalnie z uwagi na istnienie w spalinach dwutlenku siarki. W obecności katalizatorów, takich jak tlenek żelazowy Fe_2O_3 , pięciotlenek wanadu V_2O_5 i innych związków wchodzących w skład paliwa, część dwutlenku siarki

w ilości kilku procent jego zawartości w spalinach podczas przepływu przez przestrzeń kotła zamienia się w trójtlenek siarki SO_3 . Lotny trójtlenek siarki łączy się z parą wodną tworząc w efekcie kwas siarkowy. W odpowiednio wysokiej temperaturze kwas ten występuje w spalinach jako lotny ich składnik wraz z resztą wolnej pary wodnej, a która nie związała się z trójtlenkiem siarki. W takich warunkach, w miarę obniżania się temperatury, w spalinach znajdują się dwa skraplające się składniki, co w zdecydowany sposób zmienia temperaturę punktu rosy spalin i powoduje procesy korozyjne.

FIZYKA KOROZJI W OBSZARACH WYSOKIEJ TEMPERATURY

Korozja wysokotemperaturowa występuje głównie w kotłach o bardzo wysokich parametrach pary (temperatura pary przegrzanej powyżej $515\text{--}520^\circ\text{C}$), atakując przede wszystkim nagrzane do wysokich temperatur elementy konstrukcji kotłów. Związki wanadu, sodu, potasu oraz siarki tworzą łatwo topliwe popioły, które osiadają na elementach kotłów rozgrzanych do temperatury zbliżonej do temperatury ich topnienia, a następnie reagują z żelazem, intensyfikując proces utleniania wysokotemperaturowego. Na rysunku 1 przedstawiono widok palnika kotła zanieczyszczonego produktami korozji wysokotemperaturowej [6].



Rys. 1. Zanieczyszczenie palnika kotła produktami korozji wysokotemperaturowej

Fig 1. Contamination of a boiler burner with the products of high temperature corrosion

Korozyjne niszczenie materiału metalicznego występuje pod wpływem równoczesnych oddziaływań gazowych, ciekłych oraz stałych produktów spalania paliwa. Produkty spalania reagują niszcząc zarówno metale jak i ochronne warstwy tlenkowe powstałe na powierzchniach metalowych elementów kotłów, a szczególnie komory spalania [9]. Hernas i Dobrzański [8], szacują prędkość ubywania metalu w warunkach normalnych komory spalania jako $8\text{--}10\text{ nm/h}$, natomiast w warunkach niekorzystnych może przekroczyć 600 nm/h . Korozja ekranów kotłów może powodować ubytki materiału z prędkością około 1 mm/rok , kiedy ich prędkość utleniania w powietrzu w tej samej temperaturze wynosi do $0,1\text{ mm/rok}$ [12]. Na rysunku 2 przedstawiono skorodowaną ścianę komory spalania i rur konwekcyjnych kotła [6].



Rys. 2. Skorodowana ściana komory spalania i rur konwekcyjnych kotła

Fig. 2. A corroded boiler wall and boiler convection tubes

Korozja wysokotemperaturowa pojawiła się w wyniku stosowania niskoemisyjnych technik spalania w celu obniżenia emisji NO_x i wiąże się z występowaniem w części paleniska stref redukcyjnych, będących przyczyną tzw. korozji niskotlenowej. Szczególnie występuje ona w parownikach i przegrzewaczach.

Rozpowszechnianie się efektywnych metod obniżania emisji NO_x sprzyja występowaniu korozji niskotlenowej lub inaczej niskoemisyjnej [11]. Zasadniczą przyczyną intensyfikacji korozji płomieniowej w kotłach opalanych jest redukcyjna atmosfera płomienia. Atmosfera występująca w warstwie przypowierzchniowej rur ekranów, charakteryzuje się niską koncentracją tlenu, zwiększonym poziomem CO, obecnością H_2S i nie spalonych cząstek węgla obserwowanych często w osadach naściennych [12]. Na rysunku 3 przedstawiono rezultaty korozji tlenowej na powierzchni rury kotłowej [2].



Rys.3. Korozja tlenowa rury kotłowej

Fig. 3. Oxygen corrosion of a tube boiler

Osadzanie się osadów na gorących powierzchniach następuje z chwilą topnienia produktów reakcji, szczególnie intensywnie w obszarze przegrzewacza kotła. Sole wanadu nadzwyczaj intensywnie sprzyjają korozji, mogą rozkładać ochronną warstwę tlenków na powierzchni metalowej przegrzewacza i dostarczając tlen do nieosłoniętych powierzchni powodują ich przyspieszoną korozję. Na rysunku 4 pokazano fragmenty przegrzewacza pokryte osadami i produktami korozji wysokotemperaturowej [6].



Rys. 4. Fragmenty przegrzewacza pokryte osadami i produktami korozji wysokotemperaturowej

Fig. 4. Parts of a superheater covered by deposits and products of high temperature corrosion

CZYNNIKI NISZCZENIA KOROZYJNEGO

Ubytki metalu w wyniku korozji wysokotemperaturowej są wynikiem działania wielu czynników korozyjnych [8, 13]. Czynniki korozyjnymi są niektóre składniki gazowe spalin (O_2 , SO_2 , H_2S , i CO) oraz osady na rurach zawierające metale alkaliczne K i Na.

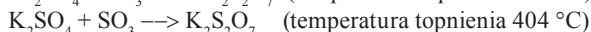
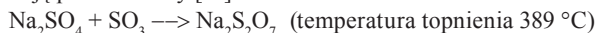
Związki siarki w paliwach ulegają podczas spalania utlenieniu głównie do SO_2 , gdyż SO_3 występuje w niewielkim stężeniu (około 35 ppm). W warunkach niedoboru tlenu pojawia się H_2S (0,1÷0,15%). Na stalowe elementy kotła działają korozyjnie ponadto: siarka (S), dwusiarczek żelaza (FeS_2) oraz siarczek żelaza (FeS). Najważniejsza jest jednak korozja siarczanowa, która jest rezultatem obecności w osadach siarczanów potasu i sodu [11].

W wysokiej temperaturze szczególnie korozyjny względem stali jest chlor (Cl_2). Powoduje on tzw. *aktywne utlenianie* metalu niszczące ochronną warstwę tlenków. Źródłem chloru molekularnego (Cl_2) przy powierzchni metalu jest obecny w spalinach chlorowódor (HCl) oraz występujący w osadach chlorki metali alkalicznych (K i Na).

Dla szybkości korozji w palenisku szczególne znaczenie ma atmosfera utleniająca (współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda > 1$) lub redukująca ($\lambda < 1$). W atmosferze utleniającej występuje ochronne działanie tlenków metali, natomiast atmosfera redukcyjna sprzyja intensyfikacji korozji. Najbardziej znaczący dla kotłów opalanych paliwem płynnym jest mechanizm korozji wysokotemperaturowej, wywołany obecnością siarki w paliwie [7].

Prędkość ubywania metalu spowodowane tą korozją jest o kilka rzędów większe od prędkości utleniania metalu [13]. Podczas normalnej pracy kotła powierzchnię rur szczelnie pokrywa ochronna warstwa magnetytu Fe_3O_4 i na niej hematytu Fe_2O_3 . Warstwę tlenków pokrywa warstwa osadów popiołowych. Korozja siarczanowa ma związek z występowaniem w substancji mineralnej metali alkalicznych K i Na, które z siarką tworzą w palenisku siarczany Na_2SO_4 i K_2SO_4 .

kondensujące na powierzchni rur [3]. Nie są one bezpośrednio korozyjne ze względu na wysoką temperaturę topnienia ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - 884\text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{K}_2\text{SO}_4 - 1069\text{ }^\circ\text{C}$), ale w obecności SO_3 w pobliżu powierzchni rur powstają pirosiarczany [13]:



W przedstawionym mechanizmie najważniejszy jest SO_3 , którego udział w spalinach jest bardzo mały (~35 ppm), ale na powierzchni rur może być o kilka rzędów większy. Prawdopodobnie źródłem SO_3 przy powierzchni jest topnienie zewnętrznej warstwy osadu z wydzielaniem SO_3 oraz katalityczne utlenianie SO_2 na Fe_2O_3 [10]. Na rysunku 5 przedstawiono skorodowane rury ekranu [4].



Rys. 5. Skorodowane rury ekranu kotła

Fig. 5. Corroded tubes of a boiler screen

Mechanizm korozji wysokotemperaturowej w kotłach nie jest w pełni poznany, głównie z uwagi na złożony mechanizm procesów cząstkowych. Są one ściśle związane z warunkami panującymi w kotle, gdzie występują zarówno składniki mineralne jak i gazowe (H_2S , SO_2) [9].

PODSUMOWANIE

Konsekwencją wysokiej temperatury oraz osadzania się produktów korozji i tworzenia osadów są pęknięcia elementów kotłów będące jedną z najczęstszych przyczyn uszkodzeń i przerw w pracy wszystkich rodzajów kotłów okrętowych. Uszkodzenia te można sklasyfikować w zależności od przyczyny ich powstawania, dzieląc je na te, które są spowodowane przez korozję i na te, które są od niej niezależne [5]:

- rozděcia spowodowane zmęczeniem materiału z udziałem korozji i naprężeń przez nią wywołanych, również w środowisku alkalicznym,
- rozsądzenia w wyniku krótkotrwałego przegrzania (rys. 6),
- pęknięcia w wyniku długotrwałego przegrzania (rys. 7),
- pęknięcia w wyniku szoku termicznego.

Większość uszkodzeń w postaci pęknięć powstaje w dolnej części przestrzeni wodnej,

wzdłuż dolnego szwu walczaka górnego, w rurach opadowych kotłów stromorurkowych, w miejscach montażu palników i w kanałach dymowych. Pęknięcia są wynikiem zmęczenia korozyjnego, w czasie którego niszczący efekt działania środowiska korodującego jest wspomagany przez naprężenia zmęczeniowe.

Naprężenia takie oraz utlenianie prowadzą do powstawania wewnątrz materiałowych włóskowatych pęknięć, zapoczątkowujących postępującą w głąb materiału korozję, a ta do uszkodzeń, niekiedy do poważnych awarii.



Rys. 6. Zniszczenie rury kotłowej w wyniku krótkotrwałego przegrzania

Fig. 6. Destruction of a boiler tube being the result of a short term overheating



Rys. 7. Ściana sitowa kotła pęknięta pod wpływem długotrwałego przegrzania

Fig. 7. Boiler tube plate cracked as a result of a long term over heating

Niezależnie od parametrów pracy wszystkie kotły okrętowe są objęte nadzorem Towarzystw Klasyfikacyjnych. Przegląd wewnętrzny kotła jest przeprowadzany tylko po jego oczyszczeniu zarówno od strony spalin jak i od strony wody. Wyniki przeglądów wewnętrznych kotłów parowych zalecanych przez Towarzystwa klasyfikacyjne wskazują na istnienie związków pomiędzy jakością procesu spalania i jego produktami a korozyjną degradacją stanu powierzchni ogrzewalnych kotła [1].

Jednym ze sposobów zapobiegania uszkodzeniom korozyjnym kotłów jest stosowanie substancji modyfikujących właściwości paliwa, opartych na bazie magnezu. Również dodatki żelaza oraz wapnia współdziałając z magnezem powodują korzystniejsze spalanie i redukują nadmiar powietrza.

LITERATURA

1. Adamkiewicz A., Kołwzan K.: Influence Of Combustion Products On Faults In Ship Auxiliary Boilers. Wpływ produktów spalania na uszkodzenia okrętowych kotłów pomocniczych. Materiały XXVIII Sympozjum Siłowni Okrętowych. Akademia Morska w Gdyni. Wydział Mechaniczny. Katedra Siłowni Okrętowych, Gdynia 2007, s. 13 – 18.
2. Boiler Tube Failures, STEPHEN M. McIntyre, Ashland Water Technologies, Division of Ashland Inc. One Drew Plaza, 2006.
3. Bryers R.W.: Factors critically affecting fireside deposits in steam generators, Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion (eds. R.P. Gupta, T.F. Wall, L. Baxter), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999.
4. Corrosion and Deposits in Boilers and Gas-Turbines. http://www.bycosin.se/Deposits_more.htm.
5. Cracks in boiler plants, Aalborg Solutions, No. 8, June 2005
6. Deposits and Corrosion in High Temperature Areas. http://www.bycosin.se/Deposits_high.htm.
7. Harb J.N., Smith E.E.: Fireside corrosion in PC-fired boilers. Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 16, 1990.
8. Hernas A., Dobrzański J.: Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
9. Liu, S. i Zhu Z.: Case of Waterwall-Fire-Side Corrosion. Corros. Sci. Prot. Techn., 11, 1999, 189.
10. Mrowec S., Weber T.: Korozja gazowa metali. Wyd. „Śląsk”, Katowice 1975.
11. Pronobis M.: Modernizacja kotłów energetycznych. WNT, Warszawa 2002.
12. Pronobis M.: Teoretyczne podstawy zjawiska wysokotemperaturowej korozji rur ekranowych. Sympozjum naukowo-techniczne, Jaworzno, 28 maja 2003.
13. Srivastava S.C., Godiwalla K.M.: Fuel ash corrosion of boiler and superheater tubes. J. Material Science, Vol. 32, 1997.

CORROSIVE DEGRADATION OF HEAT EXCHANGE SURFACE CONDITIONS IN SHIP BOILERS

Summary. This paper presents the physics and the consequences of degradation condition of heated surfaces in steam boilers. Identification of physicochemical processes responsible for formation of corrosive products has been carried out. They were linked with the properties of the fuel used in boilers and with the condition of formation of combustible mixture. Preventive measures against boiler defects occurrence have been suggested.

Key words: steam boiler, ship, combustion, deposits, corrosion, surface degradation.