

Uzroci korozije u termoenergetskim postrojenjima i načini prevencije

Oštećenja i njima izazvani otkazi termoenergetskih postrojenja u velikom broju su izazvani odvijanjem različitih tipova korozionih procesa. Da bi se korozija vitalne opreme termoenergetskih postrojenja, a naročito kotlova, svela na minimum, neophodno je u svakom pojedinačnom slučaju odrediti delujući mehanizam korozije i uzročnike koji ga izazivaju. U radu su prikazani osnovi i vrste korozionih procesa kotlova i drugih komponenata termoenergetskih postrojenja. Posebna pažnja je data pripremi vode, s obzirom na njen značaj za pojavu korozije. Takođe, dat je i opšti prikaz korozionih pojava u termoenergetskim postrojenjima. Obrađena su i koroziona oštećenja cevnog sistema kotla TE „Ugljevik“. Otkriveni su uzročnici korozije i dat je predlog mera za njihovo eliminisanje.

Ključne reči: korozija, kotao, para, termoenergetsko postrojenje, voda, rastvorene primese, kamenac, kotlovski mulj, koagulacija, taloženje, jonska izmena

1. UVOD

Osnovni cilj u proizvodnji električne energije je postizanje što niže cene, što je moguće ostvariti samo ako se obezbede i niski troškovi održavanja. Samim tim pojava "ispada" termoenergetskih postrojenja, usled kompleksnosti njihove strukture i procesa, značajno utiče na porast tih troškova. Iskustva iz eksploatacije pokazuju da je korozija vrlo često odgovorna za pojavu tih "ispada".

Na osnovu podataka Instituta za elektroenergetsku istraživanja u SAD (EPRI) godišnja šteta od korozije termoenergetskih postrojenja u SAD iznosi 3.5 milijarde dolara, od toga oko 600 miliona dolara samo od korozije turbinskih postrojenja. Prema podacima iz 1991. godine iznetim na *Međunarodnoj konferenciji o vodeno-hemijskim režimima termoelektrana*, na 40% termoelektrana u SAD je potrebno unaprediti vodeno-hemijske režime i poboljšati kvalitet pare [1].

Generalno, može da se kaže da korozija, kao nepovratan proces razaranja metala: skraćuje vek trajanja opreme, poskupljuje njeno održavanje, smanjuje proizvodne kapacitete korodirane i s njom povezane opreme, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, odnosno, utiče na smanjenje pouzdanosti postrojenja, što u konačnom utiče i na smanjenje raspoloživosti električnom energijom.

Savremeni razvoj tehnike nameće dobro poznavanje konstrukcionih materijala za industrijske svrhe. Bez poznavanja mehaničkih i korozionih svojstava materijala i njihovog ponašanja tokom rada njihov

pravilan izbor nije moguć. Ovo posebno važi za materijale koji se koriste u energetskom i hemijskom sektoru zbog toga što su tokom rada izloženi ekstremnim uslovima uz istovremeno delovanje agresivne sredine, visokih temperatura i pritisaka, mehaničkih opterećenja i habanja. Međutim, i pored poznavanja korozionih karakteristika većine konstrukcionih materijala u različitim agresivnim sredinama, problemi nastaju kada je materijal izložen konkretnim radnim uslovima. Tada do izražaja dolaze sve moguće kombinacije različitih uticaja, i predvidivih i nepredvidivih, stoga su kod termoenergetskih postrojenja korozioni problemi vitalne opreme stalno prisutni, često veoma izraženi, a ponekad mogu da dovedu do katastrofalnih posledica.

Zadatak ovog rada je da se odrede uzroci koji dovedu do pojave korozije cevnog sistema kotla u termoenergetskim postrojenjima u cilju otklanjanja njene pojave u budućnosti i iznalaženje mogućnosti preventivnog delovanja.

2. OPŠTE O KOROZIJI METALA

Osnovna karakteristika korozije metala je da počinje na površini metala odakle se brže ili sporije širi u dubinu metala pri čemu dolazi do promene sastava metala i njegovih svojstava. U procesu korozije metal se potpuno ili delimično razlaže ili se na površini metala obrazuje opna od produkata korozije. U nekim slučajevima se usled korozije legura razlaže na svoje komponente ili se menjaju njena fizičko – mehanička svojstva.

Pri koroziji metali prelaze u jedinjenja koja se najčešće nalaze u prirodi pa se može reći da je proces korozije suprotan procesu proizvodnje metala iz ruda.

Adrese autora: ¹Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, ²IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, Njegoševa 12, Srbija

Prema mehanizmu odvijanja, korozija metala se deli na hemijsku i elektrohemijsku koroziju. Hemijska korozija metala nastaje prema zakonima hemijske kinetike heterogenih reakcija. Elektrohemijska korozija se odvija po zakonima elektrohemijske kinetike. Spoljna sredina u kojoj se odigrava hemijska korozija metala razlikuje se od spoljne sredine u kojoj nastaje elektrohemijska korozija metala. Prema karakteru razlaganja korozija metala se deli na: opštu (ravnomerna, neravnomerna i selektivna) i mestimičnu [2].

Negativni znak promene Gibsove energije pri elektrohemijskoj koroziji metala ukazuje na mogućnost prelaska atoma metala u termodinamički stabilnije jonsko stanje.

$$\Delta G = -nF(E_k - E_a) \quad (2.1)$$

Spontano odigravanje elektrohemijske korozije metala je moguće kada je ravnotežni potencijal metala (E_a) u posmatranoj sredini negativniji od redoks potencijala ma kog oksidacionog sredstva prisutnog u elektrolitu. Pri ovim uslovima je:

$$E_k - E_a > 0 \quad (2.2)$$

$$\Delta G < 0 \quad (2.3)$$

U galvanskim spregovima od elektroda čiji potencijal zavisi od aktivnosti njihovih jona rastvara se elektroda sa negativnijim potencijalom.

U svojstvu agenasa elektrohemijske korozije deluju oksidaciona sredstva čiji je elektroodni potencijal pozitivniji od elektroodnog potencijala metala. To mogu biti joni, neutralni molekuli, nerastvorne opne i određena organska jedinjenja. Pri radu galvanskih spregova nastalih usled elektrohemijskih heterogenosti na površini dodira metal-elektrolit odigrava se mestimična korozija tehničkih metala [2,3].

Elektrohemijska korozija metala je najčešći oblik korozije u praksi i može se podeliti na: koroziju metala sa izdvajanjem vodonika, koroziju metala sa utroškom kiseonika, koroziju metala u zazorima, tačkastu koroziju metala, naponsku koroziju metala, atmosfersku koroziju metala, koroziju metala u vodi, koroziju metala u tlu i koroziju metala u rastopima soli [2,4].

3. KOTLOVI

U izvornom značenju parni kotao predstavlja objekat u kome se toplotna energija, dobijena sagoravanjem goriva, posredstvom grejnih površina prenosi na radni fluid koji u njemu isparava i čija se para pregreva do određene temperature. Zadatak kotlova ogleda se u tome da što efikasnije pretvore vodu u

vodenu paru održenog pritiska i temperature. Kao radni fluid (prijemnik toplote) najčešće se koristi voda koja u kotlu isparava i pregreva se, tako da se kao konačni produkt dobija suvozasićena ili pregrejana para [5].

Zbog veoma teških radnih uslova u kojima se nalaze vitalni elementi kotla, čelici koji se koriste u izradi kotlova podvrgavaju se detaljnim kontrolama ispitivanja kako bi mogli da ispune veoma oštre zahteve za kvalitetom. Delovi parnog kotla koji se nalaze pod pritiskom grade se od ugljeničnih i legiranih čelika sa dodatkom hroma, nikla, mangana i drugih hemijskih elemenata koji bitno menjaju određene osobine kotlovskih čelika.

4. VODA U TERMOENERGETSKIM POSTROJENJIMA

Voda prema svom poreklu može biti: atmosferska, površinska i podzemna [6]. Rastvorene soli u vodi mogu se podeliti u dve osnovne grupe: soli koje čine vodu tvrdom (soli kalcijuma i magnezijuma) i ostale soli. Iz ove druge grupe soli u prirodnoj vodi nalaze se prvenstveno soli natrijuma $NaHCO_3$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaCl$, gvožđa $Fe(HCO_3)_2$, $FeSO_4$, koloidni $Fe(OH)_3$ i organska jedinjenja gvožđa i mangana $Mn(HCO_3)_2$, $MnSO_4$. Od rastvorenih soli u vodi za tehničku primenu od posebnog značaja su soli koje čine vodu tvrdom. Njihovo prisustvo izaziva niz nepoželjnih pojava, između ostalog i pojavu čvrstog taloga, poznatog pod nazivom "kamenac".

Kamenac nastaje složenim fizičko-hemijskim procesom, koji se uglavnom sastoji u izdvajanju (kristalizaciji) rastvorenih soli iz rastvora u čvrstoj fazi. Taloženjem, karbonati kalcijuma i magnezijuma povlače za sobom rastvorene soli, tako da se u sastavu kamenca mogu naći i natrijum-hlorid ($NaCl$), natrijum-nitrat ($NaNO_3$), kalijum-nitrat (KNO_3) i kalijum-sulfat (K_2SO_4). Sadržaj hlorida u kamencu je relativno mali, jer na povišenim temperaturama hloridi disosuju stvarajući hlorovodoničnu kiselinu. Sastav kamenca zavisi od hemijskog sastava vode, kao i od fizičko-hemijskih procesa koje se odvijaju u vodi.

Brzina obrazovanja kamenca zemnoalkalnih metala upravo je proporcionalna koncentracijama Ca i Mg jona i jako zavisi od toplotnog opterećenja grejne površine. Prisustvo kamenca višestruko je štetno i nepoželjno. Kotlovski kamenac izaziva:

- smanjenje prolaza toplote (što ima za posledicu povećanje potrošnje goriva, povišenje temperature kotlovskog čelika – pregrevanje, smanjenje čvrstoće kotlovskog čelika);
- ometanje pravilnog toka vode usled smanjenja poprečnog preseka;

- koroziju;
- smanjenje pogonske bezbednosti;
- povećanje troškova održavanja, i kao posledicu svega
- smanjenje stepena korisnosti i veka trajanja kotlovskeg postrojenja.

Kamenac stvara izolacioni sloj koji otežava prelaz toplote od produkta sagorevanja na zid cevi, s obzirom da je koeficijent toplotne provodljivosti kamenca osetno manji od koeficijenta toplotne provodljivosti čelika (i do 200 puta). Veličina toplotnih gubitaka nastalih postojanjem kamenca zavisi od njegovog sastava, debljine i intenziteta toplotnog protoka. Koeficijent toplotne provodljivosti za kamence zavisi od njihovog sastava kreće se $\lambda = 0,2 - 7 [W / mK]$. Ako je kamenac pretežno karbonatnog sastava (što je u praksi najčešći slučaj), povećanje potrošnje goriva usled povećanja debljine kamenca dato je u Tabeli 1.

Tabela 1 - Uticaj debljine kamenca na potrošnju goriva [6]

Debljina kamenca [mm]	Povećanje potrošnje goriva [%]
1	8
3	20
6	35
20	100

Naravno, ovo su samo okvirni podaci koji se menjaju, ali ne mnogo i zavise od same vrste kamenca.

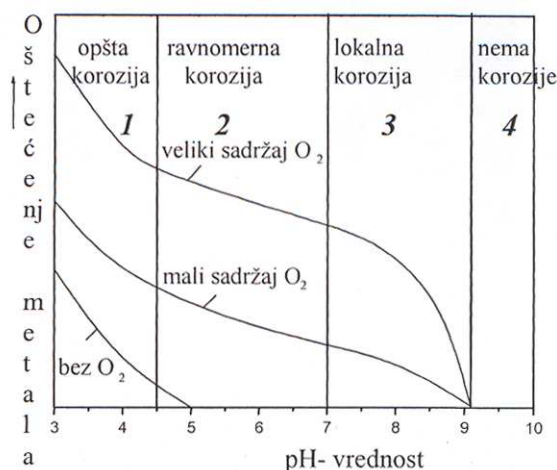
Do korozije metala može doći na onim mestima gde kamenac nije u potpunosti "nalegao" na površinu metala. Na ovim mestima stvaraju se uslovi za mešovitu koncentraciju alkalnih soli i za dodir sa slobodnim kiseonikom što može da izazove intenzivnu koroziju. Konačno, odvojeni delići kotlovskeg kamenca mogu izazvati povećano trošenje pokretnih delova sistema (pumpi, vratila, zaptivki i sl.).

Drugu grupu kotlovskeg taloga čini kotlovski mulj, koji nastaje koagulacijom dela primesa iz vode. U svom sastavu sadrži pretežno kalcijum-karbonat i mehaničke nečistoće. Stvaranje kotlovskeg mulja olakšano je prisustvom koloidnih primesa. U određenim slučajevima može se iz kotlovskeg mulja obrazovati kamenac. Kotlovski mulj se odstranjuje iz kotla odmuljavanjem [6].

Od rastvorenih gasova u vodi koroziono deluju kiseonik, ugljen-dioksid i sumpor-vodonik. Rastvoreni kiseonik u vodi predstavlja najveću opasnost s obzirom da koroziono deluje u svim sredinama: kiseloj, neutralnoj i baznoj. Zavisnost intenziteta korozije čelika od pH vrednosti i sadržaja kiseonika

prikazana je na slici 1 [6].

U oblasti 1, koja odgovara području pH vrednosti 3-4.6, dolazi do korozionog delovanja nezavisno od sadržaja kiseonika. Sa porastom sadržaja kiseonika, raste i intenzitet korozionog delovanja. U oblasti 2 (pH=4.6-7.0) javlja se umerena korozija. Sa slike se može videti da do korozije neće doći pri pH >5 i u nedostatku kiseonika. U oblasti 3 pH =7.0-9.2) dolazi do korozionog delovanja ukoliko je kiseonik prisutan. Sa porastom pH iznad 9.2, nema mogućnosti korozionog delovanja (oblast 4). U prisustvu rastvorenog kiseonika stvara se hematit (Fe_2O_3) umesto zaštitnog sloja magnetita, što dovodi do naglog smanjenja debljine, pa time i veka trajanja čelika. Kiseonik, takođe, deluje kao agens korozije i između slojeva nataložene kamenca i kotlovskeg materijala. Koroziono delovanje kiseonika manifestuje se naročito u uslovima stajanja kotla.



Slika 1 - Zavisnost intenziteta korozije čelika od pH-vrednosti i sadržaja kiseonika u vodi [6]

Posledice prisustva primesa u vodi/pari je korozija delova sistema usled čega dolazi do havarijskih ispada, zastoja i lomova. Zbog toga je neophodno postići visok kvalitet vode koja se koristi u termoenergetskim postrojenjima, a zatim kontrolisati i održavati propisane parametre. Primeše u vodi mogu se ukloniti primenom jednog ili više postupaka od klasičnih (taloženje, koagulacija, flokulacija, filtracija) preko jonske izmene do najsavremenih metoda membranske separacije (ultrafiltracije i reversne osmoze). Ukoliko se pojedini postupci izostave ili ne primene adekvatno, dolazi do negativnog uticaja primesa iz vode [7-11].

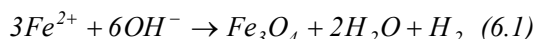
5. MATERIJAL I METOD RADA

U ovom radu je prikazano stanje ekranskih cevi kotla u TE Ugljevik sa stanovišta njihove korozije. Rađeno je vizuelno osmatranje unutrašnje strane cevi, a nakon toga urađena je i analiza vode, mulja i nasla-

ga na unutrašnjoj strani cevi. Takođe, na unutrašnjoj površini ekranskih cevi kotla je izvedeno katodono nagrizanje (uklanjanje) kamenca i oksida gvožđa (produkata korozije metala cevi), da bi se izvršila njihova analiza.

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA

U radu je proučavana pojava korozije ekranskih cevi kotla sa strane vode i pare. Vizuelnim osmatranjem unutrašnjih površina ekranskih cevi kotla izrađenih od ugljeničnog čelika Č1214 hemijskog sastava: C(%-max) 0.17, Si (%) 0.10-0.35, Mn(%-min) 0.40, P(%-max) 0.050 i S(%-max) 0.050, utvrđeno je da je cela površina prekrivena naslagama. Spoljni sloj naslage prema vodi i pari, ukoliko nije sljušten, je beličast, a sloj naslage prema površini cevi je crn. Crni sloj praktično predstavlja produkt korozije čelika. Crni sloj naslage nastaje kao rezultat delovanja galvanskog sprega u kome površina metala na granici sa opnom (naslagom) deluje kao anoda, a površina opne na granici sa vodom deluje kao katoda. Opna ima elektronsko-jonsku provodljivost i kao takva deluje kao provodnik prve i druge vrste pri čijoj kratkoj vezi radi galvanski spreg [3]. U tom spregu ostvaruje se kroz crni sloj difuzija vodonika nastalog redukcijom vodoničnih jona iz vode i dvovalentnih jona gvožđa. Na površini dodira opne sa vodom odigrava se reakcija između dvovalentnih jona gvožđa dospelih na granicu dodira opna-voda i hidroksilnih jona, zaostalih u vodi u količini ekvivalentnoj količini vodoničnih jona, izredukovanih na katodi prema jednačini:

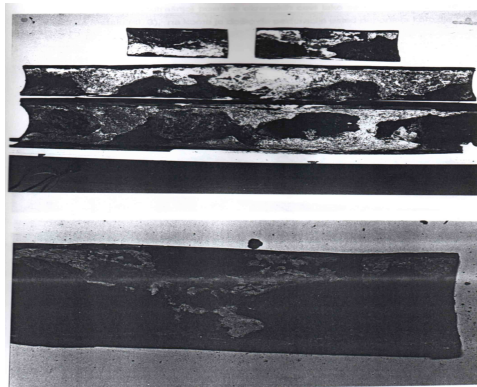


Iz jednačine se zaključuje da čak i u vodi najvećeg stepena čistoće, visoke temperature, nastaje opšta korozija čelika, koja praktično prestaje po pokrivanju cele površine metala magnetitnim slojem. Ova korozija teče bez većih gubitaka metala. Vodonik koji nastaje u reakciji odlazi sa parom, a delom se rastvara u metalu kada može da izazove tzv. vodoničnu krtost koju karakterišu prsline koje su uzrok slabljenja čvrstoće čelika (zida cevi).

Spoljni beličasti sloj naslage na unutrašnjoj površini ekranskih cevi je nastao u procesu kristalizacije soli u vodi kada su centri kristalizacije bili na samoj površini magnetitne opne. Ovaj sloj uglavnom je čvrsto vezan za metal i teško se uklanja. Sa unutrašnje površine ekranskih cevi sa naslagom koja nije glatka, već je hrapava i neravna pri kretanju vode i pare, u kojima je zbog isparavanja došlo do koncentrisanja i kristalizacije soli odnosno do obrazovanja mulja, odvajaju se delovi naslage od cevi usled trenja između čvrste, tečne i gasovite faze odnosno dolazi do erozije.

Erozija je uzrok pojave raznih neravnina i udubljenja na unutrašnjim površinama ekranskih cevi. Unutrašnje površine ekranskih cevi sa kojih je odnet sloj naslage pri erozionom delovanju vode, pare i mulja su u neposrednom kontaktu sa delovima cevi pokrivenih naslagom od oksida gvožđa; u dodiru sa vodom otkriveni deo metala cevi (bez naslage) deluje kao anoda i rastvara se, a delovi metala pokriveni naslagom od oksida gvožđa kao katoda, na kojima teče proces redukcije vodoničnih jona sa otkrivenih delova metala (anode), gradeći magnetit u obliku opne. Ova opna na visokim temperaturama zbog nejednakih termičkih koeficijenata opne i metala prska, a njena adhezija sa metalom slabi, i pri kretanju vode, pare i mulja biva sljuštena i odneta uz stvaranje uslova za nastavljavanje procesa korozije, koja se obično zove eroziona korozija.

Zidovi ekranskih cevi sa unutrašnje strane sa kojih je erozijom odneta naslaga su stanjeni; smanjenje debljine zidova cijevi je posledica erozione korozije. Na slici 2. se jasno uočavaju otkrivene površine metala ekranskih cevi, koje su podlegle erozionoj koroziji.



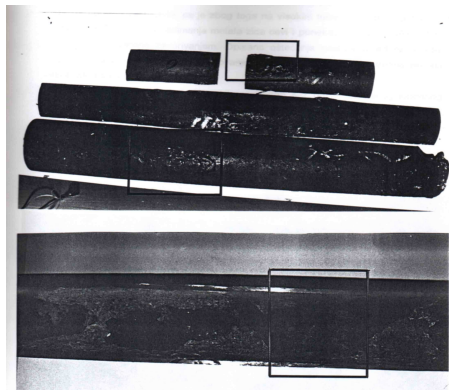
Slika 2 - Otkrivene površine metala ekranskih cevi koje su podlegle erozionoj koroziji

Na spoljnoj i unutrašnjoj površini ekranskih cevi lako se raspoznaju zavarena mesta na metalu (slika 3), na kome je došlo do perforacije usled naponske korozije.

Na pojedinim mestima ekranskih cevi (pre zavarivanja) obrazovao se kamenac sa lošim prenosom toplote, pa je zbog toga na visokim temperaturama i pritiscima došlo do pregrevanja i nadimanja metala zida cevi i ponekad prskanja i eksplozije. Prsline su zatvarane zavarivanjem. Opisana oštećenja nastala usled hemijskog, mehaničkog i termomehaničkog delovanja su rezultat naponske korozije metala ekranskih cevi sa prslinama.

Na unutrašnjoj površini ekranskih cevi kotla posle izvedenog katodnog nagrizanja (uklanjanja) kamenca i oksida gvožđa (produkata korozije metala cevi) zapaža se veći broj rupica (slika 4). Ove rupice

su produktat tačkaste korozije koja nastaje pri jednovremenom delovanju kiseonika i jona hlora u kotlovske vode. Slika 4. prikazuje rupice na unutrašnjoj površini ekranskih cevi kotla posle katodnog nagrizanja cevi.



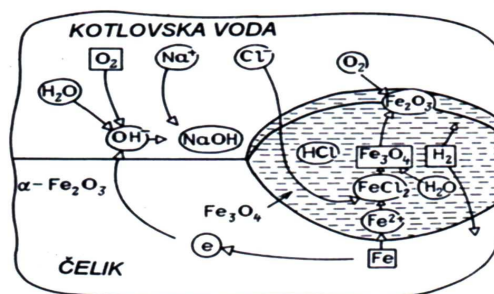
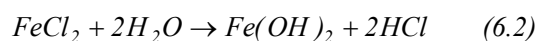
Slika 3 - Zavarena mesta na ekranskim cevima na kojima je došlo do perforacije usled naponske korozije



Slika 4 - Ekranska cev nakon katodnog nagrizanja

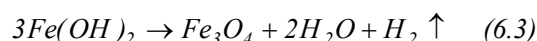
Sadržaj kiseonika u vodi kotla se kreće od 2.7 do 3.0 mg/dm³, a Cl jona od 0.3 do 14.2 mg/dm³ (tabele 2 i 3). Mala udubljenja, prsline, pore, zarezi i ogrebotine na površini metala ili pore u naslagama (oksidi gvožđa, kamenac), takođe na metalu, u koje dospeva elektrolit (voda), deluju kao anode zbog manjeg sadržaja kiseonika u njima nego na površini metala ili naslage koje su bez pora i zazora, a ponašaju se kao katode. Ovu razliku u sadržaju kiseonika u anodnom i katodnom prostoru izaziva slaba izmena elektrolita između anodnog i katodnog prostora. Ta razlika je osnovni uzrok pojave tačkaste korozije. Slika 5 prikazuje nastajanje tačkaste korozije [12].

Sa anodnih mesta u udubljenju gvožđe se oksidiše do fero jona, a na katodnim redukuje kiseonik, rastvoren u vodi, do hidroksilnih jona. Nastali fero-joni reaguju sa Cl jonima, prisutnim u vodi gradeći fero-hlorid koji podleže hidrolizi prema jednačini:



Slika 5 - Šema tačkaste korozije

Reakcija (6.2) neprekidno teče u desno zbog provođenja $Fe(OH)_2$ u rastresiti Fe_3O_4 i H_2 prema reakciji:



Hemijski sastavi vode (napojne i kotlovske) sa kojima su ekranske cevi kotla u kontaktu dati su u tabelama 2 i 3. Kotlovska voda po pravilu sarži veću koncentraciju primesa nego napojna voda, pošto se uparava, pa su prema tome i koncentracije soli koje deluju kao agensi i aktivatori korozije veće, a korozija metala u njima je intenzivnija. Voda sa parom, idealno čista na višim temperaturama je agens korozije i izaziva tzv. *parovodnu koroziju*. Obični čelici su u takvim uslovima termodinamički nepostojani i podležu koroziji.

Kiseonik izaziva koroziju metala sa utroškom kiseonika. Ta korozija je utoliko manja i bezopasnija za čelike ukoliko je njegova koncentracija manja, a što zavisi od pripreme vode (hemijska obrada, degazacija). Slobodna ugljena kiselina odnosno agresivan ugljen-dioksid, prisutan u vodi, može da izazove koroziju sa izdavanjem vodonika koja je utoliko manja ukoliko je taj sadržaj agresivnog ugljen – dioksida u vodi manji, a on zavisi kao i saržaj kiseonika od pripreme vode. Hloridi iz vode deluju kao aktivatori korozije i sprečavaju pasiviranje čelika odnosno omogućuju obrazovanje i obnavljanje pasivnog zaštitnog filma.

Veća tvrdoća vode i veći sadržaj silicijum-dioksida u vodi na povišenoj temperaturi na unutrašnjoj strani cijevi mogu stvarati veći sloj kamenca (tabela 4) [13, 14], koji je čvrsto vezan za metal (teško se skida) i kao takav može naročito na unutrašnjoj strani ekranske cevi sa plamene strane dovesti do smanjenja prenosa toplote, povišenja temperature i plastične deformacije i nadimanja čelika, a na kraju do prskanja cevi. Silicijum-dioksid se smatra kao najnepoželjnija komponenta kotlovske vode [15]. Prema tome u vodi sa debljim slojem kamenca može se pojaviti naponska korozija čelika sa prslinama.

Tabela 2 - Hemijski sastav napojne vode za kotlove (na ulazu u kotao)

Red. br.	Parametar	Napojna voda 1. merenje	Napojna voda 2. merenje
1.	pH vrednost	10.4	9.70
2.	Električna provodljivost, $\mu S/cm$	33	45
3.	Utrošak $KMnO_4$, $mg O_2/dm^3$	2.5	3.5
4.	Na^+ , mg/dm^3	1.6	1.8
5.	Ca^{+2} , mg/dm^3	0.46	0.40
6.	Mg^{+2} , mg/dm^3	0.14	0.10
7.	Ukupna tvrdoća u nemačkim stepenima	1.06	0.78
8.	SiO_2 , mg/dm^3	0,5	<1.0
9.	Rastvoreni O_2 , mg/dm^3	-	3.0
10.	Slobodni CO_2 , mg/dm^3	0	0
11.	Agresivni CO_2 , mg/dm^3	0	0
12.	Ukupni CO_2 , mg/dm^3	0	0
13.	Hidrazin, mg/dm^3	<0.1	<0.1
14.	NH_3 , mg/dm^3	0.12	0.30
15.	Fe^{+2} , mg/dm^3	0	0.01
16.	Fe^{+3} , mg/dm^3	0.02	0.02
17.	Fe ukupno, mg/dm^3	0.02	0.03
18.	Cu^{+2} , mg/dm^3	0.013	0.003
19.	NO_2^- , mg/dm^3	0.010	0.015
20.	NO_3^- , mg/dm^3	<0.5	<0.5
21.	Cl^- , mg/dm^3	1.5	<0.3
22.	SO_4^{2-} , mg/dm^3	<1.0	<1.0

Čestice čvrstih soli (jedinjenja) izdvojenih u vodi u procesu isparavanja deluju erozivno na zaštitnu opnu i metal, odnosno te čestice koje predstavljaju mulj (tabela 6), izazivaju eroziju koroziju.

Veća tvrdoća vode i veći sadržaj u njoj silikata i drugih soli čini vodu električno provodljivom i povoljnijom sredinom za odigravanje korozije metala, pošto je brzina korozije veća pri manjem omskom otporu spoljne korozione sredine. Bakar prisutan u vodi u jonskom obliku može izazvati kontaktnu (galvansku) koroziju čelika. Jedinjenja bakra i gvožđa u vodi čija je pH vrednost veća od 7, mogu biti kom-

ponente kamenca i mogu da olakšavaju pojavu naponske korozije sa prslinama. Ulje prisutno u vodi prenosi toplotu 20 puta manje nego kamenac i kao takvo olakšava pojavu naponske korozije čelika sa prslinama [16].

U tabeli 4 dati su normativi napojne vode koja se preporučuje za kotlove [13, 14]. poređivanjem sadržaja primesa u napojnoj vodi kotla (tabela 1) i normiranog sadržaja primesa u napojnoj vodi za kotlove (tabela 4) zaključuje se da su u napojnoj vodi za kotao električna provodljivost, silicijumova kiselina, kiseonik, ukupna suma nitrita i nitrata, ukupnog gvožđa, bakra, hidrazina i tvrdoća, višestruko veći nego u normiranim vodama za kotlove. Sadržaj amonijaka je u napojnoj vodi kotla nešto manji, a pH vrednost nešto veća nego u normiranim vodama.

Tabela 3 - Hemijski sastav kotlovske vode (na izlazu iz kotla)

Red. br.	Parametar	Kotlovska voda 1. merenje	Kotlovska voda 2. merenje
1.	pH vrednost	11.0	11.4
2.	Električna provodljivost, $\mu S/cm$	155	930
3.	Utrošak $KMnO_4$, mgO_2/dm^3	5.8	6.6
4.	Na^+ , mg/dm^3	27.8	127.5
5.	Ca^{+2} , mg/dm^3	0.30	0.06
6.	Mg^{2+} , mg/dm^3	0.05	0.28
7.	Ukupna tvrdoća u nemačkim stepenima	0.45	0.73
8.	SiO_2 , mg/dm^3	2.4	80.3
9.	Rastvoreni O_2 , mg/dm^3	-	2.7
10.	Slobodni CO_2 , mg/dm^3	0	0
11.	Agresivni CO_2 , mg/dm^3	0	0
12.	Ukupni CO_2 , mg/dm^3	0	0
13.	Hidrazin, mg/dm^3	<0.1	<0.1
14.	NH_3 , mg/dm^3	0.06	<0.04
15.	Fe^{2+} , mg/dm^3	0	0.02
16.	Fe^{3+} , mg/dm^3	0.023	0.10
17.	Fe ukupno, mg/dm^3	0.023	0.12
18.	Cu^{2+} , mg/dm^3	0.014	0.094
19.	NO_2^- , mg/dm^3	<0.005	<0.005
20.	NO_3^- , mg/dm^3	0.8	2.0
21.	Cl^- , mg/dm^3	4.3	14.2
22.	SO_4^{2-} , mg/dm^3	<1.0	2.3

Tabela 4 - Norme napojne vode za kotlove [13,14]

Sadržaj natrijuma, $\mu\text{g} / \text{kg}$	<5.0
SiO_2 , $\mu\text{g} / \text{kg}$	<15.0
Kiseonik, $\mu\text{g} / \text{kg}$	<10.0
Vodonik, $\mu\text{g} / \text{kg}$	<2.0
Električna provodljivost, $\mu\text{S} / \text{cm}$	<0.2
pH-vrednost	9.1 ± 0.1
NH_3 , $\mu\text{g} / \text{kg}$	<500
Višak N_2H_4 , $\mu\text{g} / \text{kg}$	od 30 do 60
Fe^{3+} , $\mu\text{g} / \text{kg}$	<10.0
Ulja, $\mu\text{g} / \text{kg}$	tragovi

Ovakve karakteristike napojne vode za kotao čine je nedopustivom za upotrebu, tj. jako električno provodnom i korozionom. Karakteristike napojne vode kotla pokazuju da priprema vode nije bila na odgovarajućoj visini. Na osnovu sastava napojne vode zaključuje se da su se mogle odigravati sledeće vrste korozije:

1. parovodna (pod dejstvom vode i pare);
2. naponska korozija sa prslinama (zbog velike tvrdoće napojne vode);
3. tačkasta korozija (zbog visokog sadržaja O_2 i Cl i jona u kotlu);
4. vodonična krtost (zbog difuzije vodonika u masu čelika od kojeg su izrađene ekranske cevi).

Talog (kamenac sa produktima korozije) sa unutrašnje strane ekranskih cevi kotla sadrži više od 66% silikata kalcijuma i magnezijuma, odnosno 30.0% SiO_2 , 20.2% CaO i 16.2% MgO (tabela 5).

Tabela 5 - Sastav taloga (kamenca i produkata korozije) na unutrašnjoj površini ekranskih cevi kotla

Komponenta	Sadržaj, %
SiO_2	30.0
Fe^{+2}	3.4
Fe , ukupno	18.4
CuO	0.043
CaO	20.2
MgO	16.2
ZnO	0.026
SO_3	<0.5

Prema tome, kamenac na unutrašnjoj površini cevi se sastoji od silikata zemnoalkalnih metala koji su najloši prenosioci toplote od cevi ka vodi izazivajući pregrevanje cevi, najviše sa plamene strane, uz jednovremeno nadimanje i prskanje cevi, odnosno izazivajući koroziju sa prslinama.

Tabela 6 - Sastav mulja iz ekranskih cevi kotla

Komponenta	Sadržaj, %
SiO_2	1.75
Fe^{+2}	8.4
Fe , ukupno	68.2
CuO	0.035
CaO	1.16
MgO	0.40
ZnO	0.040
SO_3	<0.5

Sadržaj gvožđa od 68.2% u mulju (tabela 6), koji je jedan od uzročnika erozione korozije pokazuje da čelik u cevnom sistemu kotla podleže ozbiljnoj koroziji.

7. ZAKLJUČCI

Vizuelnim pregledom su utvrđene sledeće vrste korozije na ekranskim cevima kotla sa strane vode i pare: eroziona, jamasta i naponska sa prslinama. Unutrašnje površine ekranskih cevi sa kojih je odnet (sljušten) sloj kamenca ukazuju da je usled erozije dolazilo do odnošenja kamenca i produkata korozije odnosno erozione korozije uz stanjivanje zidova cijevi. Prsline (perforacije) na ekranskim cevima koje su zavarene, pokazuju da se odigrala naponska korozija cevi sa obrazovanjem prsline odnosno da je došlo do pucanja cevi. Rupice (udubljenja) na unutrašnjoj površini ekranskih cijevi, vidljive nakon uklanjanja kamenca i produkata korozije su dokaz da se odigrala tačkasta korozija.

Na osnovu analize napojne i kotlovske vode, kamenca i mulja u kotlu utvrđene su:

- Opšta (parovodna) korozija cevi koja nastaje pod dejstvom vode i pare na visokim temperaturama i pritiscima;
- Naponska korozija cevi koja nastaje u prisustvu jedinjenja silicijuma u vodi za kotlove kada se obrazuje silikatni kamenac. Toplotna provodljivost silikatnog kamenca na ekranskim cevima je toliko loša da kotao slabije radi kada je debljina sloja kamenca manja čak od 0.0051 cm. Pri pritisku od $3 \cdot 10^5$ Pa, cevi mogu popustiti već pri debljini silikatnog kamenca od 0.0038 cm [17,18]. Pored silicijuma i ostale komponente vode (joni gvožđa, bakra, magnezijuma, cinka i sulfata) su potpomogle obrazovanje kamenca. Ako je unutrašnja površina cevi pokrivena slojem kamenca, temperaturna razlika između zagrijavane površine i vode znatno se povećava. Silicijum-dioksid je najnepoželjnija primesa u napojnoj vodi za kotlove. Kiseonik i hloridi prisutni u vodi kotla su prouzrokovali tačkastu koroziju ekranskih cevi. Nitrati i nitriti kao

agensi korozije čelika su samo ubrzali parovodnu koroziju čelika. Uzročnici korozije ekranskih cevi kotla pripremom vode svedeni su na mali broj. Naponsku koroziju ekranskih cijevi kotla može potpomoći vodonik koji nastaje pri obrazovanju magnetita pod dejstvom vode i pare (vodonična krtost).

- Tvrdća vode u kotlu je 0.73 nemačkih stepeni, odnosno veća od najveće tvrdoće normirane vode (0.14 nemačkih stepeni, tabela 3). Pri većoj tvrdoći vode povećava se debljina sloja kamenca, nastaju nepovoljniji uslovi za prenos toplote, bolji su uslovi za pregrevanje, nadimanje i prskanje cevi odnosno intenzivira se naponska korozija cevi u kotlu.
- Mulj prisutan u ekranskim cevima kotla, koji se sastoji od teško rastvornih jedinjenja u vodi, pri svom kretanju sa vodom tare naslagu od kamenca i oksida gvožđa odvajajući je od metala i stvara povoljne uslove za koroziju otkrivenog metala uz jednovremeno obrazovanje kamenca. Nastali produkti korozije čelika i kamenac mogu da budu sljuštteni pod dejstvom mulja i vode odnosno produžava se eroziona korozija.
- Neblagovremeno uklanjanje kamenca i odmuljivanje mogu pojačati koroziju ekranskih cevi kotla. Prema sadržaju kiseonika u napojnoj vodi (3 mg/dm³) ekranske cevi kotla podležu i koroziji sa utroškom kiseonika odnosno tačkastoj koroziji. Joni jedinjenja rastvornih u vodi (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Na^+) povećavaju specifičnu električnu provodljivost, a u vezi sa time potpomažu razvoj korozije metala u kotlu, naročito ako je njihova ukupna specifična električna provodljivost veća od propisane 0.2 μS/cm.
- Adekvatna priprema napojne kotlovske vode i održavanje svih parametara u normiranim granicama je osnovni uslov za smanjenje korozije kotlovskih postrojenja i dug životni vek termoenergetskih postrojenja.

7. LITERATURA

- [1] S. Vidojković, Integritet i vek konstrukcija, Vol. 7, br.2 (2007), str.105-108.
- [2] "Hemijsko-tehnološki priručnik", Korozija i zaštita materijala, IV knjiga, "Rad", Beograd, 1985.
- [3] S.Mladenović, "Korozija materijala", TMF, Beograd, 1990.
- [4] V. Šijački Žeravčić, G. Bakić, M. Đukić, "Korozija termoenergetskih postrojenja", Monografija – TMF, Mašinski fakultet, NI Vinca, EPS, Beograd, 2002.
- [5] M. Gulić, L.J. Brkić, P. Perunović, "Pami kotlovi", Mašinski fakultet, Beograd, 1988.
- [6] M. Radovanović, "Industrijska voda", Mašinski fakultet, Beograd, 1996.
- [7] E.A.Urlich, "Kesselsterin und korrosionen", Buderus-Lolar Handbuch, Wetzlar, 1965.
- [8] L.J.V. Rajaković, Integritet i vek konstrukcija, br.2(2007), str.83-88.
- [9] F.N., Kemmer, The Nalko Water Handbook, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1988).
- [10] Degremont, Water Tretment Handbook, (1979).
- [11] L.J.V. Rajaković, „Obezbeđenje i osavremenjavanje postojećih režima voda-para i mogućnosti uvođenja novih tehnologija u termoenergetskim objektima EPS-a", TMF/EPS, Beograd (1990,1994).
- [12] M. Iovchev, "Korroziya teploenergeticheskogo i yadernoenenergeticheskogo oborudovaniya", "Energoatomizdat", Moskva, 1988.
- [13] V. Korać, "Tehnologija vode za potrebe industrije", Beograd, 1975.
- [14] A.F. Belokonova, "Vodnokimicheskie reyhimy teplovynkh elektrostantsii", "Energoatomizdat", Moskva, 1985.
- [15] N.P.Subotina, "Vodnyi rezhim khimicheskii kontrolov na tes", "Energoatomizdat", Moskva, 1985.
- [16] P.A.Alkozin, "Korroziya i zaschita metalla teploenergeticheskogo oborudovaniya", "Energoatomizdat", Moskva, 1982.
- [17] O.I. Martinova, M.L. Zhivilova, B.S. Rogatskin, N.P. Subotina, "Khimicheskii kontrol na teplovynkh i atomnykh elektrostants iyakh", "Energya", Moskva, 1980.
- [18] Lojd A.Manro, "Hemija u tehici", prevod na srpski, "Vuk Karadžić", Beograd, 1968.

ABSTRACT

CORROSION CAUSES IN THERMAL POWER PLANTS AND WAYS OF PREVENTION

Corrosion damages often exert considerable influence on outages number and hence on the loss of thermal power plant availability. In order to accomplish the aim of reducing the corrosion to its minimum and prevent main thermal power plant corrosion, particularly of steam boilers, it is important to determine corrosion mechanisms and main causes in each particular case. The paper presents corrosion's basics and its various types, the materials used for steam boilers and other parts of thermal power plants. Special attention is given to water preparation, in consideration of its significance for corrosion. There is given general review of corrosion types in thermal power plant facilities also. There were also elaborated corrosion damages of boiler tubing system in TPP "Ugljevik". Main causes of corrosion damages have been discovered with recommendations for its reduction.

Key words: corrosion, boiler, steam, thermal power plant, water, dissolved ingredients, gall-stone, boiler-mud, coagulation, precipitation, ionic substitution