

ANTO S. GAJIĆ¹, MILORAD V. TOMIĆ²,
LJUBICA J. PAVLOVIĆ³, MIOMIR G. PAVLOVIĆ²

Originalni naučni rad
UDC:620.193.2:620.48

Kvalitet vode kao jedan od mogućih uzročnika korozije u termoenergetskim postrojenjima

Oštećenja i njima izazvani otkazi termoenergetskih postrojenja u velikom broju su izazvani usled neadekvatnog kvaliteta napojne vode, usled čega se odvijaju različiti tipovi korozionih procesa. Voda je dobar rastvarač i u svom hemijskom sastavu sadrži i veliki broj primesa koje joj daju veoma složen hemijski sastav. Upravo zbog toga sirova voda pruža mogućnost odvijanja niza kompleksnih i različitih korozionih procesa. Zbog toga je vodu, kao osnovni fluid u termoenergetskim postrojenjima, potrebno podvrgnuti adekvatnoj pripremi kako bi se korozioni procesi sveli na minimum i mogli kontrolisati. Neophodno je u svakom pojedinačnom slučaju odrediti delujućim mehanizam korozije i uzročnike koji ga izazivaju. U radu su prikazani osnovni uzroci koji dovode do korozije termoenergetskih postrojenja. Da bi se ostvario visok nivo pouzdanosti rada termoelektrana i postigao njihov očekivani radni vek mora se obezbediti visok kvalitet vode, s obzirom na njen značaj za pojavu korozije.

Ključne reči: kvalitet vode, korozija, kotao, para, termoenergetsko postrojenje, kamenac, kotlovski mulj, koagulacija, taloženje

1. UVOD

Korozija je danas jedan od važnih faktora svjetske krize materijala i energije i uzrok je znatnih gubitaka u privredi svake zemlje. Prema istraživanjima 2003. godine u SAD-u direktni troškovi od korozije iznose: 3.1% BDP-a, 276 milijardi US \$, 1000 US \$ godišnje po stanovniku [1].

Na osnovu podataka Instituta za elektroenergetsku istraživanja u SAD (EPRI), godišnja šteta od korozije termoenergetskih postrojenja u 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 [2].

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".

Adrese autora: ¹Rudnik i termoelektrana Ugljevik, RiTE, R, Srpska, ²Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, R. Srpska, ³Univerzitet u Beogradu, IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, Njegoševa 12, Srbija

Hemijski čista voda predstavlja, kao što je poznato, jedinjenje vodonika i kiseonika, koji se u vodi mogu naći kako u obliku molekula (prvenstveno), tako i u obliku disosovanih vodonokovih i hidrosilnih jona. Mada se nalazi u ogromnim količinama, potpuno čiste vode u prirodi nema. Prirodna voda sadrži uvek izvesnu količinu primesa, koje se, u zavisnosti od namene moraju u većoj ili manjoj meri ukloniti.

Kako je svaka prirodna voda slab rastvor soli, baza, kiselina i dr., disosovanih u većoj ili manjoj meri na jone, rastvorene primese određuju njenu aktivnu reakciju. U zavisnosti od odnosa količine katjona i anjona, voda može biti kisela, neutralna ili bazna. I u čistoj vodi postoji deo disosovanih jona (H^+ i OH^-). Odnos disosovanih i nedisosovanih jona pri određenoj temperaturi je stalan. Voda prema svom poreklu može biti: atmosferska, površinska i podzemna [3].

2. PRIMESE U VODI

Prime se u vodi se mogu razvrstati u tri grupe i to: mehaničke, koloidne i rastvorene [4]:

Mehaničkim primesama smatraju se čestice čija je veličina veća od $1 \cdot 10^{-7}$ m. Prvenstveno se nalaze u vodi u lebdećem stanju. Tokom vremena, ukoliko im je gustina veća od gustine vode, grube mehaničke primese se talože. Mehaničke primese čine vodu mutnom, a sastoje se u osnovi iz peska, gline i drugih čestica mineralnog ili organskog porekla. U vodu doprevaju spiranjem tla od strane atmosferskih padavina,

otopljenim snegom i ledom ili erozijom rečnih korita. Ukolikoliko je koncentracija lebdećih čestica manja od 5 mg/dm^3 , prirodna voda se smatra prozirnoma.

Koloidne primese su reda veličine $(1 - 100) \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Ne talože se ni u toku veoma dugog vremenskog intervala. U prirodnim vodama u koloidnom stanju nalaze se neorganske materije (jedinjenja silicijuma, aluminijuma, gvožđa, i dr.), a takođe i organske materije, nastale raspadanjem životinjskih i biljnih organizama.

Rastvorene primese u vodi čine molekuli i joni rastvorenih soli, gasova, kiselina i baza. Rastvorene primese su veličine manje od $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Ove primese bitno utiču na osobine vode i uslovljavaju i usmeravaju odgovarajuću njenu pripremu.

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 - $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, FeSO_4 , koloidni $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i organska jedinjenja gvožđa i mangana $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$, MnSO_4 . Od rastvorenih soli u vodi za tehničku primenu od posebnog značaja su soli koje čine vodu tvrdom. Prisustvo rastvorenih soli kalcijuma i magnezijuma u napojnoj kotlovske vode ima za posledicu nastajanje taloga u kotlovske postrojenju. Nastali talozi mogu se razvrstati u dve grupe: na kristalni talog, koji se javlja uglavnom na zagrejanim površinama i poznat je pod imenom "**kamenac**", i nepostojan rastresit talog, koji se obično naziva "**kotlovski mulj**". Osnovna razlika između kamenca i kotlovske mulja je u načinu njihovog kontakta sa metalom. Kamenac je čvrsto vezan za metal, dok se mulj nalazi u dispregovanom stanju u vodi ili u vidu taloga, koji se lako može ukloniti.

Kamenac nastaje složenim fizičko-hemijskim procesom, koji se uglavnom sastoji u izdvajanju (kristalizaciji) rastvorenih soli iz rastvora u čvrstoj fazi. Zavisno od temperature rastvorene soli u vodi mogu biti soli sa pozitivnim i negativnim koeficijentom rastvorljivosti. Do izdvajanja kamenca dolazi usled prezasićenja vode rastvorenim solima. Do prezasićenja rastvora dolazi bilo usled povećanja koncentracije rastvorenih soli, kao posledica isparavanja vode u kotlu, ili usled porasta temperature, kao posledica prisustva soli sa negativnim koeficijentom rastvorljivosti [4].

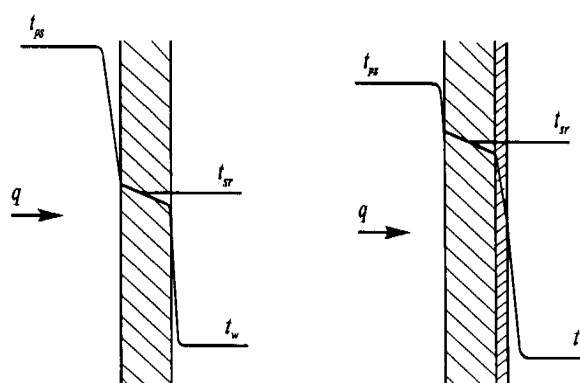
Taloženjem, karbonati kalcijuma i magnezijuma povlače za sobom rastvorene soli, tako da se u sastavu kamenca mogu naći i natrijum-hlorid (NaCl), natrijum-nitrat (NaNO_3), kalijum-nitrat (KNO_3), i kalijum-sulfat (K_2SO_4). Sadržaj hlorida u kamencu je

relativno mali, jer na povišenim temperaturama hloridi disosuju stvarajući hlorovodoničnu kiselinu. Sastav kamenca zavisi od hemijskog sastava vode, kao i od fizičko-hemijskih procesa koji se odvijaju u vodi.

Brzina obrazovanja kamenca zemno-alkalnih 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 [4, 5]:

- ◆ smanjenje prolaza toplote (što ima za posledicu povećanje potrošnje goriva, povišenje temperature kotlovske čelika – pregrevanje, smanjenje čvrstoće kotlovske čelika),
- ◆ ometanje pravilnog toka vode usled smanjenja poprečnog preseka,
- ◆ koroziju (eroziju, naponsku, jamastu i dr.) usled čega se smanjuje pogonska bezbednost, povećavaju troškovi održavanja, smanjenje stepena korisnosti kao i vek trajanja kotlovske postrojenja.



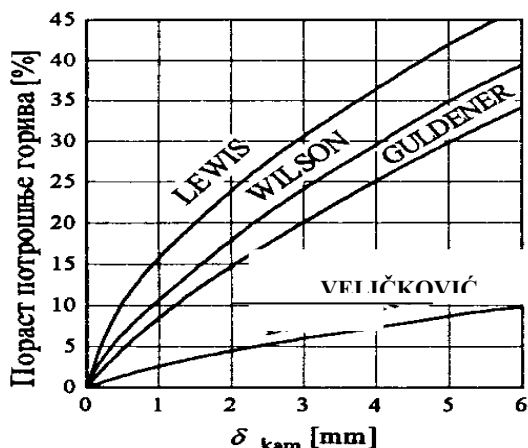
Slika 1 - Uticaj kamenca na temperaturu kotlovske materijala [4]

Kamenac stvara izolacioni sloj koji otežava prelaz toplote od produkta sagorijevanja na zid cevi, s obzirom da je koeficijent toplotne provodljivosti kamenca osetno manji od koeficijenta toplotne provodljivosti čelika (slika 1) [4]. Ako je kamenac silikatnog sastava, već pri njegovoj debljini od nekoliko μm , temperatura metala dostiže vrednost od $400\text{-}450^\circ\text{C}$, koja je za ugljenične čelike kritična. Već na ovim temperaturama dolazi do slabljenja materijala, povećanja brzine korozije i do potencijalne opasnosti od deformacija pa i eksplozije. Takođe, sa porastom debljine naslaga kamenca povećava se i potrošnja goriva (slika 2) [4].

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 [5].

Konačno, odvojeni delići kotlovske kamenca mogu izazvati povećano trošenje pokretnih delova sistema (pumpi, vratila, zaptivki i sl.) [5].



Slika 2 - Povećanje potrošnje goriva u zavisnosti od debljine kamenca [4]

U vodi se dakle pored nerastvornih primesa koje se talože u oblikum kamenca nalaze i rastvorne primese koje imaju negativan uticaj na funkcionisanje sistema voda/para u termoenergetskim postrojenjima. Prime se uklanjaju primenom jedne ili više klasičnih postupaka (taloženje, flokulacija, koagulacija, filtracija), jonskom izmenom i membranskom separacijom (ultrafiltracija i reversna osmoza). U tabeli 1. dat je pregled negativnih uticaja rastvorenih primesa u vodi na rad termoenergetskih postrojenja kada prečišćavanjem nije dobijen adekvatan kvalitet vode. Negativni uticaji mogu nastati i usled prisustva samo tragova primesa (dovoljno je npr. da u sistemu sa bakarnim cevima ima amonijaka u tragovima i da dođe do rastvaranja bakarnih cevi što se može utvrditi povećanjem koncentracije bakra u vodi [6,7].

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

Tabela 1 - Pregled uticaja rastvorenih primesa u vodi na termoenergetske sisteme [7]

Prime se u vodi	Negativni uticaji	Postupak	Posledice u termoenergetskom sistemu ako postupak nije adekvatan
<u>Katjoni</u> Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , H^+ i NH_4^+ <u>Anjoni</u> Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HSiO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , NO_2^- i F^-	Tvrdća 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 gubitka omekšane/demi vode.
Organske materije	Toksičnost i potrošnja rastvorenog kiseonika	Taloženje Koagulacija Flokulacija Separacija	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_2S , NH_3 , N_2	Redoks svojstva, kiselost, alkalnost i korozivnost	Degazacija	Kiseonična, kaustična i amonijačna korozija. Dolazi do pucanja cevi, otkaza, zastoja.

3. POTREBAN KVALITET VODE ZA TERMOENERGETSKA POSTOJENJA

Za rad termoenergetskih postrojenja neophodno je proizvesti dovoljne količine kvalitetne vode, a to je moguće primenom razvijenog tehnološkog procesa koji podrazumeva proizvodnju vode, održavanje i kontrolu kvaliteta vode u svim segmentima vodenoparnog ciklusa [2,4-6].

Voda za parne kotlove ne sme da sadrži materije koje: izazivaju koroziju metala (mineralne i organske kiseline, agresivne gasove, suviše veliki alkalitet); stvaraju taloge; negativno deluju na stabilnost isparavanja kotlovske vode (sve koloidne primese organskog i neorganskog porekla) i oštećuju priključna postrojenja. Npr., ulje prisutno u vodi prenosi toplotu 20 puta manje nego kamenac i kao takvo olakšava pojavu naponske korozije čelika sa prslinama [6].

U tabeli 2. dati su kontrolni pokazivači vodno – hemijskog režima bloka 300MW, u termoelektrani Ugljevik, R. Srpska. Kvalitet vode potrebno je pratiti u toku samog procesa.

Iz table 3. se može videti srednji kvalitet vode u TE „Ugljevik“ u toku procesa za prethodne četiri godine od 2005-2009 godine i potreba za kontinuiranim korigovanjem određenih parametara, tj. konstantnim praćenjem i pripremom vode. Iz table 3 se takođe može videti da je u napojnom rezervoaru ispred kotla, kao i u svim drugim uređajima (mernim tačkama) povećana električna provodljivost i sadržaj kiseonika. Primećuje se i odstupanje pH vrednosti

kondenzata.

U skladu sa literaturnim podacima, slobodnog O₂ u napojnoj vodi na 20°C je 9.09 mg/kg dok je npr. na 80°C, 2.81 mg/kg, što ukazuje da se koncentracija O₂ menja u zavisnosti od temperature. Koncentracija kiseonika je ≈ 3.5 puta veća u vodi za vreme stajanja kotlovskih postrojenja nego u toku rada postrojenja, te je i korozija takođe intenzivnija [4]. Zbog toga je potrebno za vreme stajanja termoenergetskih postrojenja izvršiti njihovo konzerviranje. U toku rada potrebno je iz vode izdvojiti u dearatorima slobodni kiseonik kao i druge gasove (npr. ugljen dioksid).

Tabela 2 - Kontrolni pokazivači vodno – hemijskog režima bloka 300MW

Normalni pokazivači	Napojna voda		Kondenzat turbine		Paraiza kotla	Demi voda
	Ispred dearatora	Ispred kotla	Ispred PPK	Iza ZNP		
Na, ne više µg/kg	-	5,0	-	-	-	10,0
SiO ₂ , ne više µg/kg	-	15	-	-	15,0	15,0
O ₂ , ne više µg/kg	10,0	-	20,0	30,0	-	-
H ₂ , ne više µg/kg	-	2,0	-	-	10,0	-
Provodljivost, µS/cm	-	0,3	-	-	-	0,3
UT, ne više	-	0,2	0,5	-	-	-
pH, ne više	-	9,1±0,1	-	-	-	7,0
NH ₃ , ne više µg/kg	-	500	-	-	-	-
N ₂ H ₄ , ne više µg/kg	-	30-60	-	-	-	-
Fe, ne više µg/kg	-	10	-	10	10	10
Cu, ne više µg/kg	-	-	-	5,0	-	5,0
Uljni, naftni derivati, µg/kg	-	tragovi	-	-	-	-

Tabela 3 - Pregled kvaliteta vode u TE „Ugljevik“ za period 2005-2009. godina

		Godina				
		2005	2006	2007	2008	2009
Postrojenje	Parametri	MW/h	239	232	248	246
Napojna voda ispred kotla	UT (°d)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	H (µS/cm)	3.42*	3.57*	3.41*	3.57*	3.50*
	pH-vrednost	9.13	9.13	9.11	9.13	9.11
	N ₂ H ₂ (µg)	48.50	47.12	46	46	47
	NH ₃ (µg)	380	365	365	361	359
	Fe (µg)	<10	<10	<10	<10	<10
	SiO ₂ (µg)	<10	<10	<10	<10	<10
Napojna voda posle deaeracije	O ₂ (µg/kg)	34.8*	36*	38*	33*	34*
Kondenzat iza PPK-a	pH	7.08*	7.08*	7.11*	7.11*	7.11*
	H (µS/cm)	0.16	0.17	0.18	0.175	0.18
	SiO ₂ (µg)	<10	<10	<10	<10	<10

Kondenzar ispred PPK-a	UT ($^{\circ}$ d)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	H (μ S/cm)	3.05	2.91	2.78	2.85	2.91
	Fe (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	SiO ₂ (μ g)	11.6	<10	<10	<10	<10
Drenažni rezervoar	UT ($^{\circ}$ d)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Fe (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	SiO ₂ (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	H (μ S/cm)	0.82*	0.86*	0.92*	1.00*	0.82*
ENP ₁	H (μ S/cm)	3.4*	3.42*	3.47*	3.4*	3.4*
	UT ($^{\circ}$ d)	0.05	0.02	0.02	0.05	0.05
	Fe (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	SiO ₂ (μ g)	14.18	<10	<10	14.18	14.18
ENP ₂	H (μ S/cm)	3.56*	3.36*	3.52*	3.77*	3.71*
	UT ($^{\circ}$ d)	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02
	Fe (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	SiO ₂ (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
T-25	H (μ S/cm)	0.49*	0.50*	0.47*	0.46*	0.45*
	UT ($^{\circ}$ d)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fe (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	SiO ₂ (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	Cu (μ g)	36.40*	36.82*	35.60*	24.04*	22.2*
T - 58	O ₂ (μ g)	>280*	>280*	>280*	60*	58*
	Fe (μ g)	<10	<10	<10	<10	<10
	SiO ₂ (μ g)	<10	<10	<10	14.18	14.18

PPK – postrojenje prečišćavanja kondenzata; ENP – elektro napojna pumpa; T - turbina

* - vednosti koje prelaze dozvoljenu nominalnu granicu

4. ZAKLJUČAK

Poznato je da se korozioni procesi ne mogu u potpunosti zaustaviti, ali se mogu usporiti i smanjiti štete koje nastaju ujed korozije: lomovi, havarije, zastoji, ispadi sistema, gubici vode itd. Poznavanje negativnih posledica dejstva primesa u vodi je veoma značajno, jer svaka od njih primarno može značajno da poremeti i smanji stepen korisnosti sistema u kome se koristi, a konačno i da dovede do korozije i zastoja, pa čak i do opasnosti po rukovaoce. Sprečavanje ovih posledica moguće je u svakoj fazi sistema (projektovanje, izrada i eksploatacija).

Posledice prisustva rastvorenih primesa u vodi usled neadekvatne pripreme vode su: nastajanje korozije, kamenca, mulja i penušanja. Prisustvo kamenca, mulja i pene doprinosi pospešivanju procesa korozije, skraćanju radnog veka i pouzdanosti termoenergetskog postrojenja, kao i smanjenju stepena iskorišćenja postrojenja. Zbog toga je priprema vode veoma važna (krucijalna) za rad termoenergetskih postrojenja.

Očigledno je na osnovu podataka (tabele 2 i 3) da se priprema vode u TE Ugljevik mora podići na veći nivo, jer je povećana električna provodljivost vode u celom sistemu, kao i sadržaj kiseonika. Očigledno je da je kvalitet vode u zadnje dve godine popravljen, ali da i dalje svi parametri nisu u propisanim granicama.

5. LITERATURA

- [1] www.fsb.hr/korozija
- [2] S. Vidojković, *Integritet i vek konstrukcija*, Vol. 7, br. 2 (2007), str.105-108.
- [3] V. Korać, *Tehnologija vode za potrebe industrije*, Beograd, 1975.
- [4] M. Radovanović, *Industrijska voda*, Mašinski fakultet, Beograd, 1996.
- [5] M. V. Tomić, M. G. Pavlović, G. Tadić, Lj. J. Pavlović, *Zaštita materijala*, 50(2009)1.
- [6] Lojd A. Manro, *Hemija u tehnici*, prevod na srpski, "Vuk Karadžić", Beograd, 1968.
- [7] Lj. V. Rajaković, *Integritet i vek konstrukcija*, br.2 (2007), str.83-88.

ABSTRACT**WATER QUALITY AS ONE OF THE POSSIBLE CAUSATIVE AGENTS OF CORROSION IN THERMAL POWER PLANTS**

Damage and cancellations of thermal power plants in large numbers are caused due to an unadequate quality of feed water, which occur due to different types of corrosion processes. Water is a good solvent and its chemical composition contains a large number of ingredients which provide its very complex chemical composition. That is the reason why raw water provides possibilities of complex and different corrosion processes. Since water is a basic fluid in power plants, it needs adequate preparation in order to minimize corrosion processes and to control them. It is necessary in each particular case to determine the acting mechanism of corrosion and sources that cause it. This paper presents the basic causes that lead to corrosion in thermal power plants. To achieve a high level of reliability of power plants and achieve their expected lifetime it is necessary to provide high quality water, due to its importance for the occurrence of corrosion.

Key words: *water quality, corrosion, boiler, steam, thermal power plants, scale, boiler sludge, coagulation, deposition*