

KARAKTERIZACIJA KOROZIONIH PRODUKATA CJEVOVODA TERMOELEKTRANE

THE CHARACTERIZATION OF POWER PLANT PIPE LINES CORROSION PRODUCTS

Vjera Novosel - Radović, Nikol Radović, Milka Balen

Pregledni rad

Sažetak: Tijekom vremena zabilježena je pojava korozivnih produkata u eksploataciji cjevovoda termoelektrane. Za određivanje uzroka upotrijebljena je metoda rendgenske difrakcije i pretražne elektronske mikroskopije. Za istraživanje su korišteni uzorci u obliku praha ili pločica. Pripremljeni uzorci su mjereni tehnikom filma (Debye Scherrer kamera) ili brojenja na uređaju za difraktometriju tipa Philips (uz upotrebu CoK_{α} zračenja), te pretražnom elektronskom mikroskopijom i mikroanalizom tipa Joel. Upotrebom metode vanjskog standarda određena je debljina filma. Dobiveni rezultati analize matematički su obrađeni.

Ključne riječi: karakterizacija, produkt korozije, rendgenska difrakcija, pretražna elektronska mikroskopija

Review article

Abstract: Over time, frequent occurrence of corrosion products in the exploitation phase pipe lines power plant were observed. To determine the cause the methods of x – ray diffraction and scanning electron microscopy were used. The samples were separated as powder or plates. The prepared samples were measured with film (Debye Scherrer camera) or counting technique on Philips diffractometer (with use of CoK_{α} radiation) and scanning electron microscope, the Joel type. Using the external method the thickness of film was determined. The obtained results were analysed mathematically.

Key words: characterization, corrosion product, x – ray diffraction, electron probe analysis

1. UVOD

U početnoj fazi eksploatacije cijevi cijevnog sistema čiste se od nečistoća nastalih tijekom izrade konstrukcijskih materijala, transporta i/ili skladištenja. Za njihovo čišćenje Kontić [4] preporuča pranje vodom i/ili odmaščivanje. Unutrašnja površina tako očišćene stijenke cijevi jednoliko je prevučena zaštitnim magnetitnim filmom određene debljine i strukture [2]. Tijekom eksploatacije cijevi mijenja se njihova struktura i debljina filma [3]. Maseni udio Fe (III) > 90 %; Fe (II) i Fe (metalno i/ ili amorfnu) < 10% postepeno se mijenja na 21.9%. Zapaža se pojava nekih novih faza karakterističnih za koroziju: $\alpha FeOOH$ u masenom udjelu 73.6 % i $\gamma FeOOH$ 2.9 % [4].

Nastali produkti korozije izravno utječu na promjenu debljine filma uz pojavu kavitacije. Prema Milobaru [8], debljina filma se mijenja od 0.15 do 0.70 mm te izravno utječe na korozionu tehničku stabilnost osnovnog materijala [3]. Za smanjenje njihova utjecaja stalno se kontrolira pojava i rashladna voda mjerenjem električne vodljivosti, alkaliteta i masenog udjela mulja [2], a u novije vrijeme (pri zamjeni i/ili ugradnji novih cijevi te kontroli cijevnog sistema) mjeri se debljina zaštitnog magnetitnog filma te se promatra promjena njegove morfologije i strukture.

2. EKSPERIMENTALNO

2.1. Opis problema

Tijekom godina ova dodatna mjerenja su iskorištena kod istraživanja velikog broja uzoraka cijevi uzetih unutar cijevnih sistema kod curenja/loma, ugradnje novih cijevi i/ili kod remonta. Tako se pri obavljenom remontu nakon 50 000 sati rada termoelektrane ukazala potreba kvantifikacije zaštitnog magnetitnog filma mjerenjem debljine i određivanjem nastalih promjena u morfologiji i strukturi. Neki od dobivenih rezultata dani su u ovom radu.

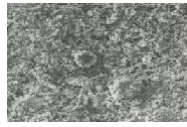




2.2. Metodologija

Za određivanje nastalih promjena unutar zaštitnog magnetitnog filma cjevovoda termoelektrane uzorci su uzimani kao dijelovi cijevi. Svaki uzorak isječen je u trake. Jedna traka isječena je u pločice. S unutrašnje strane druge trake mehanički je skidan nastali talog pod lupom, tipa Zrak. Uzeti uzorci taloga su usitnjeni i homogenizirani ručno u talioniku. Pripremljeni uzorci snimani su tehnikom filma (Debye Scherrer kamera) na uređaju za difraktometriju tipa Philips, uz CoK_{α} zračenje. Dobivene difrakcijske slike su analizirane HRF metodom [5]. Uzorci uzeti u obliku pločica su izravno mjereni

tehnikom brojenja i analizirani metodom vanjskog standarda [9]. Neki od uzoraka istraženi su elektronskim mikroskopom i mikroanalizatorom tipa Joel. Dobiveni rezultati obrađeni su matematički.

3. REZULTATI I RASPRAVA

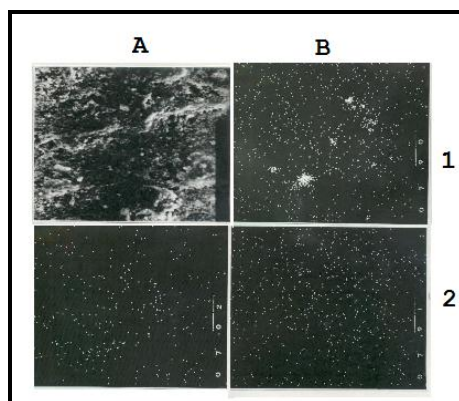
Dobiveni rezultati istraživanja upućuju na promjenu debljine, strukture i homogenosti zaštitnog magnetitnog filma. Tako se na slici 1. Istodobno zapaža promjena u morfologiji i strukturi filma.

	A	B
1		Fe_3O_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, FeO , $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, αFeOOH , $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zn , CaCO_3 ,
2		Fe_3O_4 , Cu , C , CaCO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
3		Fe_3O_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, Cu , $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zn , $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, C , αFeOOH , βFeOOH , δFeOOH , CaCO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
4		Fe_3O_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, FeO , $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Cu , $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zn , C , αFeOOH , βFeOOH , δFeOOH , CaCO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
5		Fe_3O_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, FeO , δFeOOH

Slika 1. Elektronska snimka (COMPO – 300 X) zaštitnog magnetitnog filma termoelektrane – A i B – njemu identificirane faze na mjestu: 1 – donji radijacijski dio, 2 – srednji radijacijski dio, 3 – gornji radijacijski dio, 4 – konvektivni pregrijač pare i 5 - međupregrijač pare

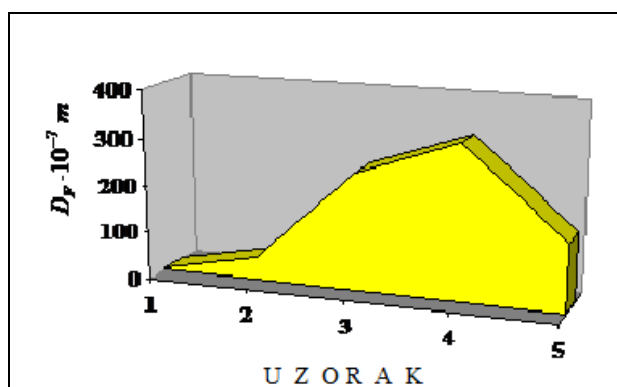
Nastale promjene se bilježe u obliku naljepaka i/ili nakupina različitih boja i oblika (slika 1.A). Njihova prisutnost naročito je izražena na mjestu uzimanja uzorka 3, gornji radijacijski dio i 4, konvektivni pregrijač pare (slika 1.3A i 4A). Prema rezultatima faze analize (slika 1B) identificirane su faze: $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, αFeOOH , βFeOOH i δFeOOH karakteristične za prisutnost korozije. Prema Andrienu i suradnicima [1] one su sastavni dio akumuliranog korozionog materijala unutar stijenke cijevi i izravno utječu na kvalitetu i raspodjelu zaštitnog magnetitnog filma. Prema Maedu i suradnicima [7], naročito je važan maseni udio βFeOOH , koji izravno utječe na veličinu korozije. Identificirane faze CaCO_3 i $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ prema Hallanderu i

suradnicima [6] posljedica su korištene vode koja izravno utječe na pojavu korozije i na kvalitetu stijenke cijevi. Unutar istraženih produkata korozije identificirane su i faze ZnO , Ca i C (slika 2.) kao posljedica korozije neželjenih elemenata unutar promatranog sistema i ostataka ulja upotrijebljenog pri podmazivanju.



Slika 2. Elektronska snimka produkata korozije zaštitnog magnetitnog filma 1A (SEI – 1000 X) karakterističnog rendgenskog zračenja 2A - CuK_α , 1B - ZnK_α i 2B - CK_α

Istodobno izmjerena debljina zaštitnog magnetitnog filma uzduž cijevnog sistema mijenjala se od $5.27 \cdot 10^{-7}$ do $324 \cdot 10^{-7}$ m. Najmanja vrijednost je izmjerena na uzorku uzetom u donjem radijacijskom dijelu - ulaz, a najveća na konvektivnom pregrijaču pare $324 \cdot 10^{-7}$ m.



Slika 3. Promjena debljine zaštitnog magnetitnog filma D_F uzduž cijevnog sistema termoelektrane: 1 – donji radijacijski dio, 2 – srednji radijacijski dio, 3 – gornji radijacijski dio, 4 – konvektivni pregrijač pare i 5 - međupregrijač pare

Nastale promjene, prema Milobaru [8], upućuju na potrebu čišćenja cijevi cjevnog sistema termoelektrane jednim od uobičajenih postupaka [4].

4. ZAKLJUČAK

Upotrebom rendgenske difrakcije i pretražne elektronske mikroskopije izvršena je karakterizacija produkata korozije izlučenih unutar cjevovoda termoelektrane. Uz osnovnu fazu zaštitnog magnetitnog filma Fe_3O_4 , identificirane su i faze željeznih

oksidhidroksida formula: α Fe₂O₃ · H₂O, β Fe₂O₃ · H₂O, γ Fe₂O₃ · H₂O, α FeOOH, β FeOOH i δ FeOOH. Njihovom prisutnošću magnetitni film poprima crno-smeđu boju i mijenja debljinu od 5.27 do $324 \cdot 10^{-7}$ m, gubi svojstvo homogenog prekrivanja unutrašnje površine cijevi uz pojavu pucanja i kavitacije. Unutar filma otkrivene su faze Cu, ZnO, kao posljedica korozije prisutnih neželjelih dijelova u sistemu, te CaCO₃ i CaO · SiO₂ (upotrijebljene pojne vode).

5. LITERATURA

- [1] Andrin R., Ellaway M., Lin J.; (2001.), *Study of corrosion material accumulated on the inner wall steel water pipe*. Corrosion Sci. 43. 11, 2065 – 2081
- [2] Becon H. E.; (1978.), *Corrosion Problems in Steam Generating Enginners*, Mac Grow Hill, New York
- [3] Belinec P.; (1998.), *Oštećenje i analiza oštećenja isparivačke cijevi visokotlačnog generatora pare*, EGE, 1. 97 – 98
- [4] Kontić J.; (1996.), *Mjere zaštite od korozije generatora pare nakon ugradnje novih cijevi bez primjene kiselog ispiranja*. Zbornih radova Energetika i Procesna postrojenja, Dubrovnik '96, Zagreb, Energetika i marketing, 448 – 457
- [5] Klug H. P., Alexander L. E.; (1979.), *X – Ray Diffraction Procedures*, Wiley – Interscience, New York
- [6] Hallander O., Krager R., Stephenson E.; (1999.) *Oxygen control in boiler circuits*. Ultrapure Water, 16. 3. 49 – 50; 52 – 54
- [7] Maeda A., Uchida M., Yamashita T., Kawimura T., Miyuki J.; (2001.), *Crystalline rust compositions and weathering properties of steel exposed in natin – wide atmospheres for 17 years*. Jap. Inst. Mat. 65. 11. 967 – 971
- [8] Milobara Ž.; (1986.), *Sigurnost pogona plameno dimnocijevnih blok kotlova obzirom na talog na strani vode*. 28, 2, 117 – 121
- [9] Radović N., Novosel – Radović V. Iharoš A.; (1999), *Debljina zaštitnog magnetitnog filma cijevnog sustava termoelektrane*. MATRIB'99, Trogir, HDMT, Zagreb, 319 – 327

Kontakt autora:

prof.dr.sc. Vjera Novosel-Radović

Željezara Sisak
Ulica Božidara Adžije 2
44000 Sisak

Milka Balen

Željezara Sisak
Ulica Božidara Adžije 2
44000 Sisak

mr.sc. Nikol Radović, viši predavač

Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Kačićeva 26
10000 Zagreb
01/4639-365
nradovic@geof.hr