

**POLITECHNIKA OPOLSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY**



Rozprawa Doktorska

na temat:

***Materiałowo – technologiczne uwarunkowania
niszczenia i trwałości elementów
konstrukcyjnych obrotowych podgrzewaczy
powietrza i spalin***

mgr inż. Jarosław Juściński

***Promotor:
Prof. dr hab. inż. Adam HERNAS***

OPOLE 2013

Nie poznamy prawdy, nie znając przyczyny

*Profesorowi Stanisławowi Królowi,
w podziękę za inspirację,
bez której ta praca nigdy by nie powstała*

WPROWADZENIE	3
PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA	5
1. Procesy spalania paliw w kotłach energetycznych.....	5
1.1. Rodzaje kotłów energetycznych.....	8
1.2. Powstawanie składników toksycznych podczas spalania.....	15
2. Urządzenia pomocnicze kotłów i ich rola w procesie produkcji energii.....	21
2.1. Obrotowe podgrzewacze powietrza typu LUVO	21
2.2. Obrotowe podgrzewacze spalin REGAVO	24
3. Proces odsiarczania spalin.....	29
3.1. Sucha i półsucha metoda odsiarczania spalin.....	32
3.2. Mokra metoda odsiarczania spalin	34
4. Charakterystyka instalacji odsiarczania spalin (IOS).....	36
4.1. Materiały stosowane w IOS.....	37
4.2. Emaliowane elementy koszy grzewczych	38
4.3. Trwałość elementów IOS	39
5. Procesy niszczenia elementów podgrzewaczy gazów.....	40
5.1. Korozja podgrzewaczy powietrza	40
5.2. Korozja elementów konstrukcyjnych i eksploatacyjnych IOS.....	43
5.3. Erozja elementów mokrej instalacji odsiarczania spalin MIOS (erozja popiołowa, wodna)	44
6. Podsumowanie części literaturowej	45
BADANIA WŁASNE	47
7. Teza, cel i zakres pracy	47
8. Materiały i program badań	48
9. Badania warunków eksploatacyjnych koszy grzewczych.....	52
9.1. Badania składu spalin oraz pomiar temperatury punktu rosy	52
9.2. Badania jakościowe kondensatu.....	57
10. Badania emaliowanych blach importowanych w stanie dostawy oraz po eksploatacji	59
10.1. Ocena jakości blach importowanych w stanie dostawy	59
10.2. Badania emaliowanych blach importowanych po eksploatacji.....	62
11. Badania eksperymentalne „własnych” powłok emaliowych.....	75
11.1. Opracowanie koncepcji i założeń techniczno – technologicznych wytwarzania blach koszy regeneracyjnych podgrzewaczy spalin oraz powietrza	75
11.2. Czynniki wpływające na trwałość powłok emaliarskich.....	77
11.3. Dobór materiału blach do badań i przygotowanie do emaliowania	78
11.4. Dobór rodzaju emalii oraz wykonanie eksperymentalnych powłok	79
11.5. Ocena jakości blach z emaliami własnymi.....	82
11.6. Badanie korozji w warunkach laboratoryjnych.....	86
11.7. Badanie erozji powłok.....	92
11.8. Badanie wytrzymałości powłoki na pękanie i przyczepności metodą rozciągania.	94
11.9. Dobór i wykonanie powłok malarskich.....	99
12. Badania procesów niszczenia blach po eksploatacji w instalacjach obrotowych podgrzewaczy spalin oraz powietrza.....	105
12.1. Problematyka trwałości blach zimnego końca OPP LUVO.....	105
12.2. Testowanie krajowej produkcji blach emaliowanych w warunkach pracy obrotowych podgrzewaczy spalin oraz powietrza.....	107
12.3. Badania procesów niszczenia blach emaliowanych	111
13 Analiza i podsumowanie wyników badań.....	116
14. Opracowanie Warunków Technicznych Wykonania i Odbioru (WTWiO) blach i koszy grzewczych podgrzewaczy powietrza i spalin – proceduralne podstawy zapewnienia jakości	128
Wnioski.....	134
LITERATURA	136

Wykaz ważniejszych oznaczeń używanych w pracy

IOS - Instalacja Odsiarczania Spalin

MIOS - Mokra Instalacja Odsiarczania Spalin

CCS – (*Carbon Capture and Storage*), technologia wychwytywania i podziemnego składowania ditlenku węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych (sekwestracja CO₂),

CCS READY – urządzenie, instalacja (np. blok energetyczny) przygotowane do zbudowania dodatkowej instalacji do wychwytywania CO₂,

OZE - Odnawialne Źródła Energii

OFA - (*ang. Over Fire Air*) – dodatkowe powietrze dopalające określane jako ponadpłomieniowe . Powietrze doprowadzane do komory spalania przez dysze powietrza (dysze OFA)

ROFA - (*Rotating Opposed Fired Air*) – wysokociśnieniowy system spalania objętościowego, w którym powietrze z dużą prędkością wdmuchiwane jest przez dysze wielootworowe co powoduje silne turbulентne mieszanie gazów spalinowych i paliwa

LNB - *Low NO_x Burner* – palniki niskoemisyjne

ROPP - Regeneracyjny obrotowy podgrzewacz powietrza,

OPP - Obrotowy podgrzewacz powietrza

LUVO – Regeneracyjny obrotowy podgrzewacz powietrza LUVO (*niem. Luft Vorwärmer*)

REGAVO - Regeneracyjny obrotowy podgrzewacz spalin (*niem. Regenerative Gas Vorwärmer*)

SCR – Selective Catalytic Reduction -Selektywna, katalityczna redukcja

SNCR - Selective Non-Catalytic Reduction - Selektywna, niekatalityczna redukcja

LM – mikroskop świetlny (Light Microscope)

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (Scanning Electron Microscope)

BSE – Back Scattered Electron

WPROWADZENIE

Energia jest podstawowym elementem ekonomicznego rozwoju i czynnikiem poprawiającym jakość życia. Niezawodny dostęp do energii jest kluczowym elementem rozwoju gospodarczego i społecznego.

Przemysł energetyczny zawsze spełniał dominującą rolę w rozwoju kraju, ale jego rozwój w ubiegłym wieku stał się przyczyną postępującej degradacji środowiska naturalnego. Obecny krajowy sektor energetyczny w odróżnieniu od tego sektora sprzed dwudziestu kilku lat podlega uwarunkowaniom prawnym zarówno krajowym jak i unijnym, co nakazuje wypełnienie zobowiązania w zakresie ochrony środowiska. Realizacja tych zobowiązań obejmuje wdrażanie działań na rzecz ograniczenia wpływu energetyki na środowisko.

Działania te obejmują m.in.:

- stworzenie systemu zarządzania krajowymi wielkościami emisji gazów cieplarnianych i innych substancji,
- wprowadzenie w wytwarzaniu energii elektrycznej i ciepła dopuszczalnych produktowych wskaźników emisji jako narzędzia pozwalającego zmniejszyć poziomy emisji SO₂ i NO_x, w tym osiągnąć dopuszczalne poziomy ustalony w traktacie akcesyjnym dla Polski,
- realizacja zobowiązań wynikających z nowej Dyrektywy Przemysłowej IED (dawna Dyrektywa ETS) dla elektroenergetyki i ciepłownictwa,
- zmiana struktury wytwarzania energii w kierunku technologii niskoemisyjnych oraz źródeł skojarzonych i rozproszonych [1].

W ostatnich latach przyjęto nowe uwarunkowania prawne dotyczące ograniczenia emisji NO_x do atmosfery. Do niedawna zakładano, że dwukrotnie ostrzejsze od obowiązujących obecnie poziomy emisji NO_x obowiązywać będą po 2015 roku. W grudniu 2012r. Rząd Polski przyjął Przejściowy Plan Krajowy pozwalający przesunąć termin obowiązywania zaostrzonych standardów emisyjnych dotyczących dwutlenku siarki, tlenków azotu oraz pyłu z 2016 r. do połowy 2020 r. Mimo derogacji Dyrektywy dotyczącej ograniczenia emisji substancji szkodliwych do atmosfery, po budowanych w latach dziewięćdziesiątych Instalacjach Mokrego Odsiarczania Spalin, obecnie coraz powszechniej stosuje się instalacje redukcji NO_x.

Zastosowanie nowych rozwiązań technologicznych wpisujących się w kierunek rozwoju energetyki ograniczający emisję substancji szkodliwych do atmosfery, dotyczy także wykorzystania w energetyce w ostatnich latach technologii spalania i współspalania biomasy.

Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych oprócz korzyści takich jak obniżenie emisji CO₂ powoduje czasem powstawanie zjawisk negatywnych w postaci wystąpienia korozji chlorkowej związanej z obecnością chloru w niektórych gatunkach biomasy [1,2].

Zaobserwowane zjawiska niszczenia spowodowane procesami korozji i erozji elementów urządzeń pomocniczych, w tym urządzeń IOS, stały się wyzwaniem do poszukiwania skuteczniejszych rozwiązań polegających na zastosowaniu trwalszych materiałów.

Autor zajmując się przez kilkanaście lat pracy w energetyce nadzorem nad eksploatacją i remontami urządzeń pomocniczych kotłów, zetknął się bezpośrednio w praktyce z procesami, które ograniczały skuteczną pracę urządzeń odpowiedzialnych za sprawność instalacji. Zachodzące na dużą skalę procesy niszczenia w wyniku korozji i erozji niektórych elementów instalacji, w sposób bardzo istotny przyczyniały się do przyśpieszonego zużycia wybranych elementów instalacji, skutecznie ograniczając sprawność, a przez to dyspozycyjność całego bloku energetycznego. Zaobserwowane zjawiska skłoniły autora do podjęcia własnych badań nad procesami zachodzącymi w obrotowych podgrzewaczach spalin i powietrza. Celem badań zjawisk i procesów zachodzących w IOS jest umożliwienie wdrożenia nowych, rodzimych, konkurencyjnych rozwiązań technologicznych po ekonomicznie uzasadnionych kosztach.

PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA

1. Procesy spalania paliw w kotłach energetycznych

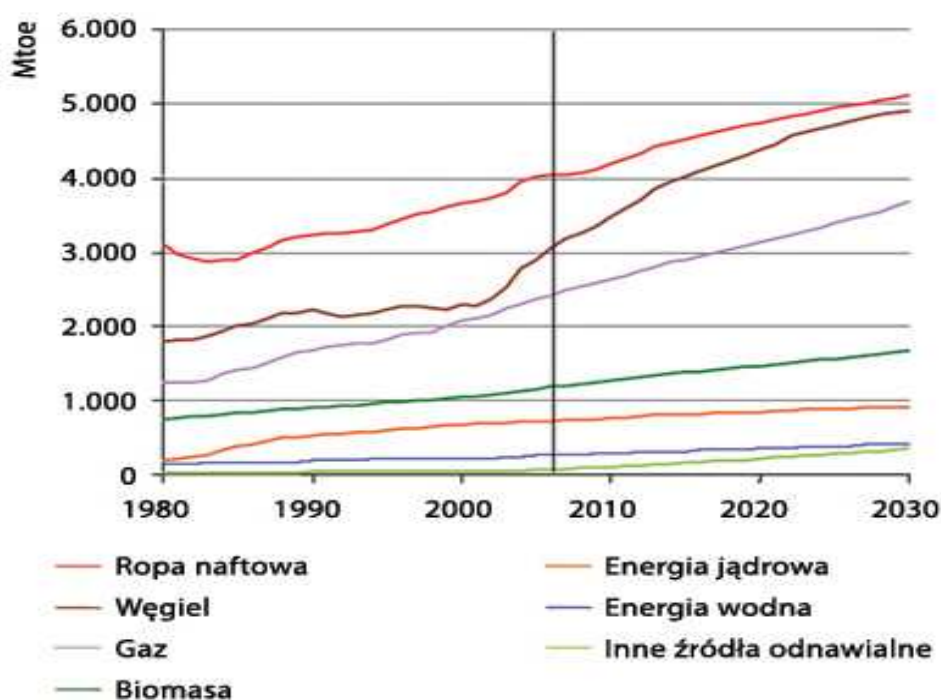
Większość pierwiastków i substancji chemicznych reaguje z tlenem w odpowiednich warunkach. Proces taki nazywamy utlenianiem. W temperaturze pokojowej tlen jest stosunkowo bierny chemicznie i tylko nieliczne substancje reagują z nim. Łączenie się w niskiej temperaturze danej substancji z tlenem przebiega bardzo powoli, w większości przypadków towarzyszy mu wydzielanie się ciepła. Duże ilości wydzielającego się ciepła powodują znaczny wzrost temperatury utlenianej substancji, zwiększają szybkość reakcji utleniania i doprowadzają do stanu, w którym jej przebieg ma charakter gwałtowny i niekontrolowany.

Oprócz efektów cieplnych mamy wówczas do czynienia z rozżarzeniem się utlenianej substancji, emisją promieniowania cieplnego i pojawieniem się płomienia. Taki przebieg procesu utleniania nazywamy spalaniem [3]. Aby proces spalania mógł zaistnieć potrzebny jest w nim udział materiału palnego lub paliwa i utleniacza. Proces spalania znany jest ludziom od tysięcy lat. Rozwój cywilizacji zmieniał cel i zmierzał w kierunku przetwarzania jednego rodzaju energii w inny. Produkcja energii elektrycznej i cieplnej od lat była przedmiotem zainteresowania człowieka. W miarę postępu człowiek rozwijał swą działalność uzyskując dostęp do coraz większej ilości paliw pierwotnych. Obecnie najczęściej stosowanym paliwem są surowce kopalne jak węgiel, gaz ziemny czy ropa naftowa i jej produkty. Udział węgla w procesie wytwarzania energii elektrycznej na świecie wynosi dziś ok. 40 %. Węgiel jest ciągle podstawowym nośnikiem energii pierwotnej wykorzystywanym w świecie do wytwarzania energii elektrycznej i cieplnej. W Polsce, prawie 50% zużywanej energii pierwotnej pochodzi dziś z węgla. Obecne zasoby węgla kamiennego, brunatnego, torfu, ropy naftowej i gazu ziemnego powstawały przez miliony lat. W rzeczywistości paliwa te są wynikiem działania energii słonecznej, która w procesie fotosyntezy doprowadziła do ich utworzenia z odpadów zarówno roślinnych jak i zwierzęcych. Początkowo jako paliwo używana była głównie różnego rodzaju biomasa (drewno, odchody zwierzęce, itp.), a w miarę rozwoju cywilizacyjnego i rozwoju technicznego zaczęto stosować wspólne spalanie biomasy i paliw kopalnych. Rewolucja przemysłowa i związany z nią dynamiczny rozwój potrzeb energetycznych spowodował, że do wysoko sprawnych procesów spalania zaczęto wykorzystywać paliwa kopalne (konwencjonalne, nieodnawialne).

Wielkość zasobów paliw kopalnych jest ograniczona. Stan taki nakazuje prowadzić politykę zrównoważonego rozwoju, co oznacza racjonalne wykorzystanie zasobów paliw kopalnych, uwzględniając potrzeby przyszłych pokoleń.

Przewiduje się, że globalne zapotrzebowanie na energię w roku 2030 będzie wyższe o ok. 50% niż obecnie [7] (rys. 1.1). Na taki stan rzeczy będzie miał niewątpliwie wzrost ludności w krajach rozwijających się, a także przewidywany duży wzrost produkcji energii w krajach Azji i Afryki.

Zwiększające się zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz paliwa, spowodowane dużą dynamiką rozwoju polskiej gospodarki, wymaga podjęcia skutecznych działań zmierzających do ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowisko [6].



Rys.1.1. Zapotrzebowanie na energię pierwotną do 2030r. według nośników energii [7].

Procesy spalania paliw (w tym węgla) są podstawowym źródłem skażenia atmosfery stałymi i gazowymi, toksycznymi i nietoksycznymi produktami spalania. Prawie wszystkie składniki spalin można uznać za zanieczyszczające środowisko przyrodnicze.

Zanieczyszczenia, jakie mogą powstawać podczas spalania spowodowane są obecnością w paliwach niepożądanych domieszek lub występowania procesów ubocznych. Do tych zanieczyszczeń należą:

- tlenek siarki (SO_x),
- tlenek azotu (NO_x),
- tlenek węgla (CO).

W ostatnich latach prowadzi się intensywne badania na całym świecie nad czystymi technikami spalania paliw węglowych. Badania te doprowadziły do powstania wielu czystych technologii spalania tych paliw.

Mianem czystych technologii węglowych – lub technologii czystego węgla (*ang. Clean Coal Technologies*) określa się procesy i technologie prowadzące do zmniejszenia negatywnego wpływu spalania węgla na trzech etapach:

- przed spalaniem,
- w trakcie spalania,
- po spalaniu.

Nie ulega więc wątpliwości, że w nadchodzących latach będzie dokonywany coraz to większy wysiłek w kierunku oszczędnego spalania paliw, a więc spalania z coraz to większą sprawnością. W konwencjonalnych kotłach parowych opalanych pyłem węglowym głównym celem projektanta było uzyskanie dużej sprawności przetwarzania energii. Głównym celem zaawansowanych technik spalania jest zmniejszenie emisji toksycznych składników spalin, przy utrzymaniu dużej sprawności w zmodyfikowanym procesie spalania. Postęp jest dokonywany przez wymianę typów palników na takie, które łączą w sobie dużą sprawność spalania z małą emisją składników toksycznych [5]. Wprowadzenie niskoemisyjnych technik spalania w kotłach energetycznych pociągnęło jednak za sobą powstanie problemów związanych z korozją elementów części ciśnieniowej kotłów, szczególnie w obszarze bezpośrednio sąsiadujących ze strefą spalania.

Jednym ze skutecznych sposobów zmniejszenia emisji substancji szkodliwych do atmosfery jest współspalanie biomasy z węglem. Mimo wad tego rozwiązania (zmniejszenie sprawności kotła, osadzanie się popiołu zawierającego niespalone części biomasy na powierzchniach grzewczych), stosowanie biomasy do współspalania w kotłach energetycznych w dopuszczalnym zakresie ma swoje zalety. Współspalanie biomasy jest jednocześnie elementem dywersyfikacji głównego paliwa w energetyce, jakim jest węgiel oraz powoduje zmniejszenie emisji tlenków siarki, azotu oraz spadek zawartości pyłu w spalinach ze współspalania. Ponadto poprawia bilans emisji CO₂ w ogólnym wolumenie produkcji energii elektrycznej oraz stanowi dodatkowe źródło dochodów ze sprzedaży praw majątkowych z tytułu produkcji energii z OZE (sprzedaż tzw. „zielonych certyfikatów”). Zgodnie z zapisami przyjętych przez Unię Europejską dyrektyw [9,10], wskaźnik emisji CO₂ dla biomasy, do rozliczenia posiadanych uprawnień do tej emisji będzie wynosił zero. Wyznaczona wielkość emisji CO₂ odpowiadająca spalaniu biomasy daje prawo do zwiększenia ilości uprawnień do sprzedaży [11]. Mając na uwadze fakt, że prowadzone dotychczas badania obejmowały jedynie

wielkości emisji towarzyszącej procesowi spalania, celowym wydaje się, podjęcie próby oceny wielkości emisji towarzyszącej wszystkim procesom związanym z pozyskiwaniem biomasy, jej transportem i przygotowaniem. Można przypuszczać, że dobrym narzędziem do tego rodzaju analizy mógłby być tzw. rachunek skumulowany [12], bądź popularna obecnie w Europie analiza pełnego cyklu życia (ang. LCA – *Life Cycle Assessment*). Analizy takie były szeroko prowadzone dla różnych gatunków biomasy, m.in. w Austrii, Danii, Francji, Niemczech, Szwajcarii i Wielkiej Brytanii. Badania prowadzone w tym zakresie wykazały [13], że nawet przy uwzględnieniu skumulowanej energochłonności oraz skumulowanej emisji dla całego łańcucha pozyskania i przetworzenia biomasy, jej energetyczne wykorzystanie w procesie współspalania pociąga za sobą mniejsze zużycie energii na pozyskanie tego paliwa oraz wpływa na zmniejszenie emisji substancji szkodliwych do atmosfery w całym analizowanym okresie.

1.1. Rodzaje kotłów energetycznych

Podziału kotłów można dokonać w zależności od różnych kryteriów, m.in.:

- przeznaczenia (miejsca wykorzystania): energetyczne (elektrownie dużej mocy), przemysłowe (ciepłownie i elektrociepłownie przemysłowe), grzewcze (ciepłownie lokalne);
- postaci wyjściowej czynnika roboczego: wodne, parowe (para nasycona, para przegrzana);
- rodzaju paleniska: warstwowe (z rusztem stałym, z rusztem ruchomym, narzutowe, ze złożem fluidalnym), komorowe (pyłowe, olejowe, gazowe),
- konstrukcji głównej powierzchni ogrzewalnej: płomienicowe, płomienicowo-płomieniówkowe, rurowe;
- liczby ciągów spalin: jednociągowe (wieżowe), dwuciągowe, wielociągowe;
- postaci odprowadzonego żużla: ze stałym lub ciekłym odprowadzeniem żużla;
- obiegu wody: z obiegiem naturalnym, wspomaganym, wymuszonym, przepływowym [6].

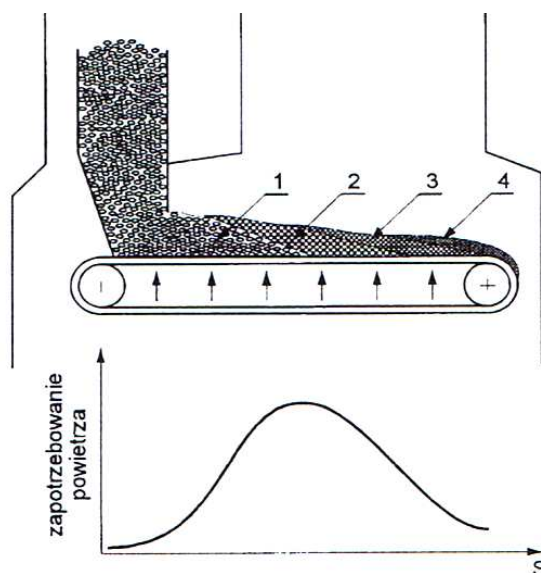
W energetyce zawodowej przeważają elektrownie węglowe z kotłami parowymi. Ze względu na konstrukcję paleniska kotły parowe opalane węglem dzieli się na

- rusztowe,
- pyłowe,
- fluidalne.

Kotły rusztowe

Kotły o wydajności pary do 60t/h mają zwykle paleniska rusztowe [15]. Typowe kotły parowe stosowane w kraju to kotły OR, OKR, OSR, kotły Babcock Steinmüller i inne na parę nasyconą

i przegrzaną o wydajności do 64 Mg/h. Kotły wodne to typoszereg WR od 1,25 do 46 o mocy cieplnej do 55 MW. Kotły te są wyposażone w tradycyjne palenisko warstwowe z mechanicznym rusztem łuskowym [3]. Typ paleniska i rusztu oraz sposób spalania zależą od rodzaju paliwa, tj. od sortymentu, wartości opałowej, ilości części mineralnej, wilgotności oraz temperatury spiekania, mięknięcia i topliwości części mineralnych (popiołu). W paleniskach rusztowych (warstwowych) spalanie paliwa stałego zachodzi w warstwie zalegającej lub przemieszczającej się na ruszcie (rys. 1.2.). Paleniska z mechanicznym rusztem taśmowym należą do najbardziej rozpowszechnionych zmechanizowanych palenisk w kotłach ciepłowniczych, przemysłowych – zarówno wodnych jak i parowych. Ilość spalonego węgla na ruszcie jest regulowana zarówno prędkością rusztu, jak i grubością warstwy węgla ustalonej przez warstwownicę.



Rys. 1.2. Schemat spalanie węgla na ruszcie taśmowym: 1 – suszenie, 2 – odgazowanie, 3 – spalanie, 4 – popiół [14]

Kotły pyłowe

Kotły pyłowe zwane też komorowymi, przystosowane są do spalania paliwa stałego zmielonego i w postaci pyłu wdmuchiwanego za pomocą tzw. powietrza pierwotnego do komory paleniskowej. Są to duże jednostki projektowane na wielkie wydajności, wielokrotnie przekraczające możliwości kotłów rusztowych. Znalazły one zastosowanie głównie w energetyce. Obecnie budowane są kotły o wydajności pary nawet do 2800 t/h (ok. 780 kg/s) w blokach o mocy 1360 MW) [25]. Kotły pyłowe ze względu na dużą różnorodność klasyfikowane są według różnych kryteriów. Różnią się między sobą budową komory paleniskowej, parametrami roboczymi czynnika, sposobem odprowadzenia żużla czy sposobem obiegu czynnika roboczego.

Ze względu na budowę rozróżnia się kotły pyłowe:

- jednociągowe (wieżowe) – w których wszystkie przegrzewacze pary i podgrzewacz wody znajdują się w jednej wieży nad komorą paleniskową, budowane są zazwyczaj o wyższych wydajnościach.
- dwuciągowe – o budowie łamanej, w których przegrzewacze pary i podgrzewacz wody znajdują się w tzw. przewale i drugim ciągu kanału spalin.

Ze względu na parametry robocze rozróżnia się kotły pyłowe:

- niskoprężne i średnioprężne (ciśnienie robocze pary do 8 MPa) rzadko spotykane jako kotły pyłowe, znacznie częściej jako rusztowe,
- wysokoprężne (ciśnienie robocze pary ponad 8 MPa), temp. pary 540 ÷ 570 °C,
- nadkrytyczne (ciśnienie pary przegrzanej ponad 22,5 MPa), temp. pary ponad 600 °C.

Ze względu na sposób usuwania żużla z komory paleniskowej kotły pyłowe dzieli się na:

- kotły z odprowadzeniem żużla w stanie stałym,
- kotły z ciekłym odprowadzeniem żużla.

Obecnie eksploatowane pyłowe kotły energetyczne dużej mocy dzieli się ze względu na obieg czynnika roboczego na trzy zasadnicze grupy:

- kotły walczakowe z naturalną cyrkulacją w układzie parownikowym, gdzie przepływ czynnika niezbędny do chłodzenia rur parownika determinowany jest różnicą ciężarów właściwych wody i pary nasyconej; kotły takie mogą być stosowane w przypadku ciśnienia w walczaku nieprzekraczającego 16 MPa (powyżej którego przepływ cyrkulacyjny w układzie parownikowym jest niewystarczającym do chłodzenia ekranu) w blokach energetycznych do około 240 MW;
- kotły walczakowe lub bezwalczakowe z wymuszoną cyrkulacją, gdzie dodatkowy obieg czynnika w strefie parownika wymuszony jest przez pompę cyrkulacyjną zabudowaną w głównym układzie parownika i pracującą w całym zakresie obciążeń; w takich układach odparowanie wody następuje w walczaku lub pionowej butli wodooddzielacza - separatora;
- kotły przepływowe, bezwalczakowe o nieustalonym punkcie odparowania, które mają tak dobrany system przepływowy parownika, że przepływ wody oraz mieszaniny parowo-wodnej równy chwilowej wydajności kotła jest wystarczający do chłodzenia parownika w zakresie określonych obciążeń kotła [25].

Kotły dwuciągowe walczakowe

Najpopularniejszym rozwiązaniem kotłów pyłowych stosowanych w polskiej energetyce są

kotły walczakowe z naturalną cyrkulacją występujące w typoszeregu: OP-650, OP-430, OP-380, OP-230, OP-140, OP-70 pracujące na węgiel kamienny (elektrownie: Rybnik, Łaziska, Jaworzno III, Dolna Odra, Siersza, Łagisza) oraz OB-660, OB-650 pracujące na węgiel brunatny. Największe z kotłów walczakowych to AP- 1650 ze wspomaganą cyrkulacją, współpracujące z blokami 500 MW pracują w Elektrowni Kozienice.

Kotły jednociągowe przepływowe

Kotły przepływowe bezwalczakowe stosowane dla wymaganych większych wydajności parowych występujące w typoszeregu (dla węgla kamiennego):

- BP-1025 – Elektrownia Taiyuan (Chiny)
- BP-1150 – Elektrownia Opole,

oraz (dla węgla brunatnego):

- BB-2400 Elektrownia Bełchatów (blok 858 MW),
- BB-1880 Elektrownia Nikola Tesla (Jugosławia),
- BB-1345 Elektrownia Pątnów,
- BB-1150 Elektrownia Bełchatów,
- BB-920 Elektrownia Obrenovac (Jugosławia).

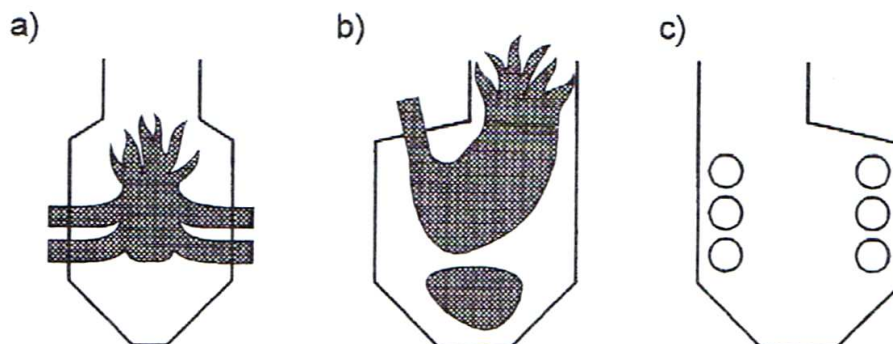
Najczęściej proces spalania pyłu w palenisku kotła komorowego powinien przebiegać efektywnie (spalanie całkowite i zupełne), bez pulsacji, z możliwie małą emisją zanieczyszczeń gazowych. W celu zapewnienia właściwego procesu spalania pyłu węglowego kotłach pyłowych, należy zapewnić intensywne wstępne mieszanie pyłu węglowego z niewielką ilością powietrza, długi okres przebywania w pierwotnej części płomienia charakteryzującej się małą zawartością tlenu i wysoką temperaturą oraz optymalny nadmiar powietrza doprowadzonego do komory paleniskowej z właściwym podziałem na powietrze wtórne i do dysz OFA.

Spalanie mieszanki pyłowo-powietrznej w komorze paleniskowej kotła można podzielić na trzy etapy:

- I. suszenie, odgazowanie i zapłon cząstek węglowych, co trwa $0,2 \div 0,3$ s,
- II. intensywne spalanie mieszanki pyłowo –powietrznej w przeciągu $0,5 \div 1,5$ s na drodze 1-5 m, z wytworzeniem jądra płomienia o temperaturze $1500 \div 1600$ °C,
- III. dopalanie grubych cząstek węgla i schładzanie spalin w czasie $1 \div 3$ s na długości $2/3$ komory spalania.

Komory paleniskowe kotłów pyłowych mają przekrój kwadratowy, prostokątny, sześć- lub ośmiokątny. Ściany komory paleniskowej są wyłożone ekranami odbierającymi ciepło od płomienia, głównie przez promieniowanie, stąd nazwa *kocioł opromieniowany* [14].

W zależności od usytuowania palników wyróżnia się następujące rodzaje palenisk pyłowych: z palnikami naściennymi, palnikami stropowymi i palnikami narożnymi (rys. 1.3.).



Rys. 1.3. Typy palenisk w kotłach pyłowych: a) z palnikami czołowymi, b) z palnikami stropowymi, c) z palnikami narożnymi [14]

Ze względu na sposób mieszania powietrza wtórnego z pyłem węglowym, palniki pyłowe dzieli się na wirowe i strumieniowe.

Kotły fluidalne

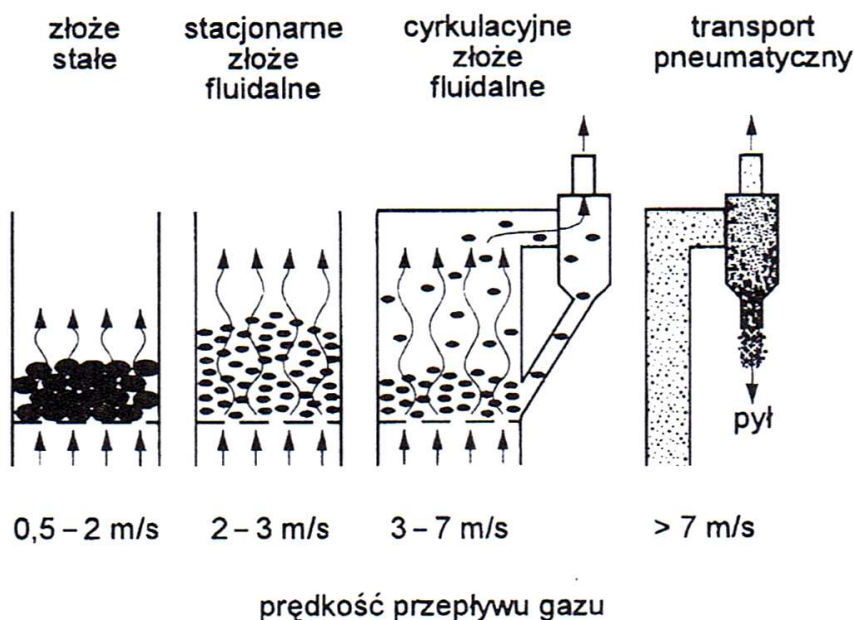
Cyrkulacyjna warstwa fluidalna CWF – (ang. Circulating Fluidized Bed CFB) jest obecnie coraz częściej stosowana w technologii chemicznej, w procesach krakingu, w przemyśle petrochemicznym, reakcjach syntezy, suszarnictwie oraz przede wszystkim w procesach spalania paliw stałych w celach energetycznych. Procesy spalania w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej są obecnie jedną z najszybciej rozwijanych technologii fluidyzacji ze względu na doskonałe wyniki wymiany ciepła w warstwie fluidalnej, możliwości spalania różnych rodzajów paliwa, począwszy od węgla oraz różnych rodzajów biomasy na odpadach kończąc a także niskie emisje ditlenku węgla, ditlenku siarki oraz tlenków azotu. Jest to obecnie jedna z najczystszych technologii spalania węgla [26].

Fluidyzacja jest najszerzej znanym i opisywanym, dwufazowym procesem przepływowym. Prace nad technologią fluidyzacji zostały rozpoczęte 16 grudnia 1921r., kiedy niemiecki naukowiec Fritz Winkler zauważył ruch ziarenek pod wpływem powietrza przypominający ciecz [27]. Ten niewielki eksperyment zapoczątkował rozwój nowego procesu zwanego fluidyzacją.

Pierwszym istotnym zastosowaniem fluidyzacji był proces zgazowania węgla przeprowadzony w 1926 r. przez Winklera [28]. W latach 40-tych XX wieku fluidyzacja została zastosowana w katalitycznym krakingu „Fluid Catalic Cracking”(FCC) [29] przez Warena Lewisa i Edwina Gillarda z MIT przy produkcji wysokooktanowej benzyny lotniczej. Poszukiwanie lepszych i skuteczniejszych rozwiązań umożliwiających spalanie paliw gorszej jakości, nienadających się do tradycyjnych palenisk kotłów spowodowało, że złożem fluidalnym zaczęła interesować się

energetyka [3].

Fluidyzacją nazywamy specjalną metodę zetknięcia się fazy stałej z fazą gazową lub ciekłą w procesach technologicznych [30]. Proces ten polega na zawieszeniu rozdrobnionego ciała stałego w turbulentnym ruchu, w płynącym od dołu strumieniu powietrza (rys. 1.4.). Gazodynamikę złoża fluidalnego można opisać w następujący sposób. Przepuszczając przez nieruchomą warstwę ziaren ciała stałego, w kierunku ku górze, czynnik (płyn lub gaz) z coraz większą prędkością powoduje się jego stopniową ekspansję. Po osiągnięciu pewnej charakterystycznej prędkości przepływu czynnika powoduje rozluźnienie się ziaren, tak, że zaczynają się one poruszać. Powstałe zjawisko nosi nazwę fluidyzacji, zaś prędkość czynnika przy której to następuje nazywa się krytyczną prędkością fluidyzacji [35].

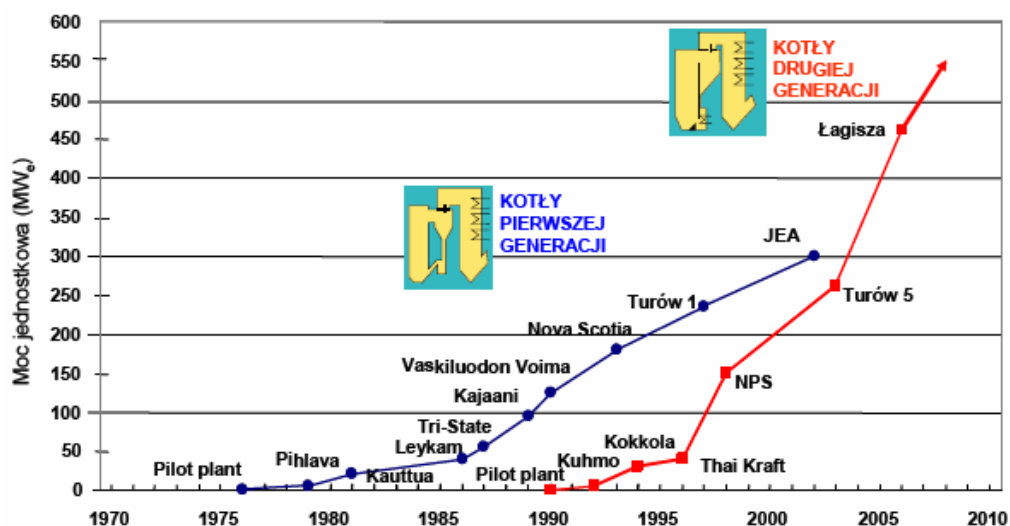


Rys. 1.4. Struktura mieszaniny gaz-ciało stałe w zależności od prędkości przepływu [14]

Pierwsze zastosowanie technologii fluidalnej w przetwarzaniu energii miało miejsce w 1976 roku, gdy w Riversville w USA uruchomiono pierwszy na świecie kocioł fluidalny z warstwą pęcherzową o mocy 108 MW. Punktem zwrotnym w rozwoju fluidalnego spalania był rok 1985 i od tego czasu obserwuje się gwałtowny wzrost liczby uruchamianych kotłów fluidalnych a także moc poszczególnych jednostek (rys. 1.5.). Obecnie ponad 60% całkowitej mocy zainstalowanej na świecie stanowią kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną. W kotle fluidalnym złoże składa się głównie z cząstek inertnego materiału, jak popiół, piasek i ziarna sorbentu. Cząstki węgla stanowią tylko około 3 % całej masy złoża.

W energetyce zawodowej wykorzystywane są przede wszystkim kotły z cyrkulującym złożem fluidalnym, ich zalety to: duża sprawność spalania, mała emisja NO_x i SO_2 , możliwość spalania

paliw odpadowych i zdolność do uzyskania mocy bloku ponad 250 MW_e. Najważniejszymi powodami rozwijania fluidalnej technologii spalania jest konieczność ograniczenia emisji zanieczyszczeń z kotłów węglowych oraz potrzeba spalania węgla coraz gorszej jakości. Ograniczenie emisji NO_x i SO₂ powodują szybki wzrost liczby tego typu kotłów. W kotłach mniejszej mocy stosowane jest pęczerykowe złożo fluidalne [14].



Rys. 1.5. Wzrost liczby uruchamianych kotłów i mocy elektrycznej w instalacjach CFB [30].

Postęp w projektowaniu i budowie kotłów fluidalnych w świecie miał również duży wpływ na rozwój tej technologii w Polsce. Obecnie w polskiej energetyce zainstalowanych jest i pracuje ponad 20 kotłów fluidalnych o łącznej mocy 3100 MW.

Na uwagę zasługuje fakt odnotowania przez „Power Magazine” przejście z klasycznych pyłowych na kotły fluidalne w PGE Elektrowni Turów [32]. Zdaniem „Power Magazine”, po zakończeniu budowy kotłów fluidalnych na wszystkich sześciu blokach, elektrownia stała się największym źródłem mocy na świecie (1 500 MW) opartym na tej technologii [33].

Przegląd technologii fluidalnego spalania w warstwie cyrkulacyjnej

Podstawowego podziału kotłów fluidalnych dokonuje się ze względu na prędkość przepływającego czynnika w komorze spalania, skład frakcyjny materiału stanowiącego warstwę fluidalną oraz ciśnienia panującego w komorze paleniskowej [34].

Pod tymi względami kotły fluidalne dzieli się na:

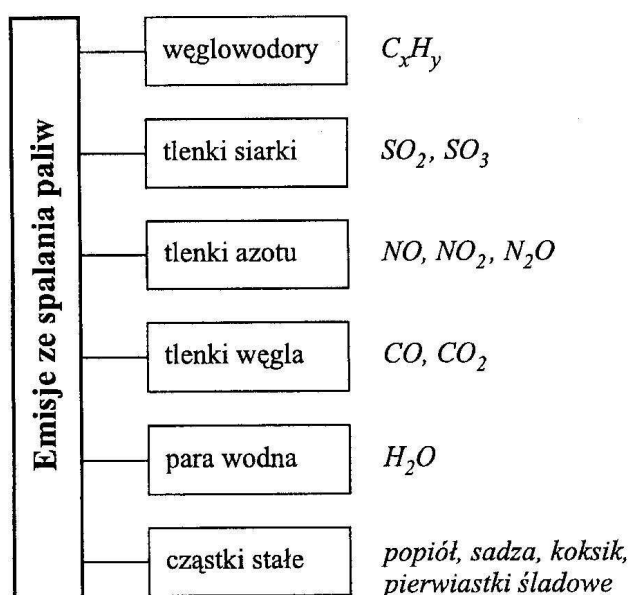
- kotły z pęczerykową warstwą fluidalną (BFBC),
- kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną (CFBC),
- kotły z binarną warstwą fluidalną (MSFB),
- kotły CIRCOFLUID,
- kotły z wewnętrzną warstwą fluidalną (ICFB).

Spalanie w kotłach fluidalnych wykazuje wiele zalet w stosunku do procesu jaki przebiega w kotłach pyłowych. Cechą charakterystyczną paleniska fluidalnego jest to, że w trakcie spalania węgiel jest wymieszany z materiałem inertnym (popiołem, dolomitem), który stanowi 97÷99 % masy warstwy fluidalnej przez co można uzyskać niską temperaturę spalania wynoszącą 780÷870 °C, a więc poniżej temperatury mięknienia popiołu. Oprócz paliwowej elastyczności, kotły fluidalne wyróżniają się zmniejszoną emisją tlenków azotu i związków siarki w porównaniu do kotłów pyłowych lub innych technologii spalania. Dzięki temu technologia CFB została powszechnie zaakceptowana jako jedna z najbardziej zaawansowanych technologii przyjaznych człowiekowi i środowisku.

1.2. Powstawanie składników toksycznych podczas spalania

Spalanie i tworzenie się składników toksycznych są procesami nierozdzielnie ze sobą związanymi (rys.1.6). Ze względu na podstawową rolę, jaką spełniają i jeszcze będą spełniać w niedalekiej przyszłości paliwa kopalne w produkcji energii, w transporcie i w procesach przemysłowych, zmierza się do ograniczenia negatywnych skutków spalania tych paliw dla środowiska. Najbardziej efektywną metodą ograniczania emisji składników toksycznych jest modyfikacja procesów spalania [16].

Zminimalizowanie powstawania składników toksycznych w czasie spalania można zrealizować poprzez odpowiednią organizację procesu spalania tzn. wybór wartości takich parametrów, jak współczynnik nadmiaru powietrza i temperatura lub przez wprowadzenie do obszaru spalania substancji absorbujących toksyny w celu ich neutralizacji w chwili powstawania.



Rys. 1.6. Emisje ze spalania paliw

Tlenki azotu

Powstające podczas spalania tlenki azotu to N_2O , NO i NO_2 , odpowiednio tlenek diazotu, tlenek azotu i ditlenek azotu, według starszej terminologii zwane jako podtlenek, tlenek i dwutlenek azotu [17]. Podtlenek azotu N_2O - zwany jest gazem rozweselającym [8]. Tlenki azotu stanowią w przyrodzie bardzo liczną i zróżnicowaną pod względem budowy oraz właściwości grupę związków chemicznych. Główne rodzaje tlenków azotu powstających w procesie spalania, które wprowadzone są do atmosfery to tlenek azotu (NO) i dwutlenek azotu (NO_2). Tlenki te oznaczone są jako NO_x - mieszanina NO i NO_2 . Podstawowe własności tlenków azotu przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Tlenki azotu wg wzorów chemicznych [8]

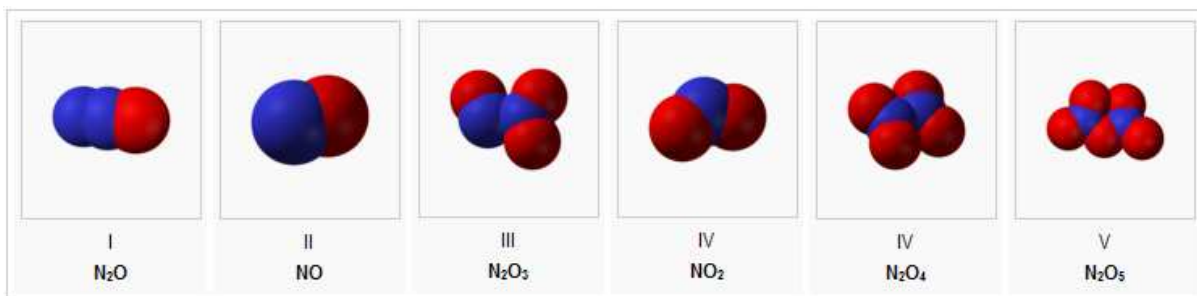
Nazwa tlenku	Stopień utlenienia	Wzór	Barwa
Pięcioletek dwuazotu (pentatlenek diazotu)	V	N_2O_5	Bezbarwny
Czterotlenek dwuazotu	IV	N_2O_4	Bezbarwny
Dwutlenek azotu (ditlenek azotu)	IV	NO_2	Bezbarwny
Trójtlenek dwuazotu	III	N_2O_3	Bezbarwny
Tlenek azotu (monotlenek azotu)	II	NO	Bezbarwny
Podtlenek azotu (tlenek diazotu)	I	N_2O	Bezbarwny

Przy definiowaniu emisji tlenków azotu do środowiska, symbol NO_x oznacza mieszaninę tlenków azotu o niezdefiniowanym składzie [18÷20]. Znaczenie NO_x w technice wynika stąd, że emisję tlenków azotu powstających w procesach spalania określa się jako produkcję NO_x przypadającą na jednostkę paliwa lub udział NO_x w spalinach [21,22].

Zawsze pierwotnym produktem jest NO , natomiast NO_2 jest produktem wtórnym [17]. Źródłem azotu do powstania NO jest N_2 z powietrza oraz związki azotowe zawarte w paliwie. Można wyróżnić trzy najważniejsze mechanizmy powstawania NO_x w procesach spalania [23]:

- a. termiczny,
- b. szybki (zwany także płomieniowym),
- c. paliwowy.

Tlenki azotu powstające z udziałem tych mechanizmów zwykło się odpowiednio nazywać: termiczne, szybkie i paliwowe [24]. Termiczne i szybkie NO_x powstają z azotu z powietrza, natomiast paliwowe NO_x są wynikiem utleniania związków azotowych w paliwie, najczęściej nazywanych azotem paliwowym N_F (ang. *fuel*) Budowę tlenków azotu przedstawia rys.1.7.



Rys.1.7. Budowa tlenków azotu (na podstawie Wikipedia)

Tlenki azotu powstają przy spalaniu wszystkich rodzajów paliw energetycznych. Powstają głównie w rezultacie utleniania azotu zawartego w powietrzu doprowadzonym do spalania (NO_x termiczne) oraz azotu zawartego w paliwie, w którym znajduje się on w paliwie w postaci związanej i dlatego bez trudności wchodzi w reakcję z cząstkami tlenu, tworząc NO, który dalej utlenia się dając NO_x paliwowy [38÷40]. Spośród wymienionych trzech rodzajów NO_x, tzw. NO_x szybkie, są mało istotne w paleniskach kotłów [41,42].

Największy udział w całkowitej emisji tlenków azotu podczas spalania węgla, w przypadku gdy temperatura na wylocie z paleniska wynosi 1100 ÷ 1200 °C mają paliwowe tlenki azotu, powstające w wyniku utleniania azotu zawartego w paliwie. Pozostałe mechanizmy tworzenia NO_x mają znaczenie mniejsze [43]. Jednak w przypadku spalania węgla zwłaszcza kamiennych, kiedy to temperatura na wylocie komory paleniskowej może znacznie przekraczać 1400 °C, udział termicznych tlenków azotu wyraźnie rośnie.

W wyniku prowadzonych prac badawczych opracowano wiele metod ograniczenia emisji tlenków azotu, które podzielić można na dwie zasadnicze grupy:

- metody pierwotne, polegające na ograniczeniu ilości tlenków azotu wytwarzanych w procesie spalania,
- metody wtórne, polegające na usuwaniu tlenków azotu z gazów spalinowych.

Podstawową zaletą metod pierwotnych obniżenia emisji tlenków azotu zwanych również niskoemisyjnymi technikami spalania (ang. *low-NO_x combustion systems*) są o rząd mniejsze koszty inwestycyjne oraz małe koszty eksploatacyjne w porównaniu z kosztami metod wtórnych, do których zalicza się metody z wprowadzeniem dodatkowych czynników redukujących do kotła lub metody katalityczne SCR i niekatalityczne SNCR) [23].

Metody pierwotne

W metodach tych, w których reorganizacji podlega proces spalania w komorze paleniskowej możliwe są do osiągnięcia dwa zasadnicze cele [25]:

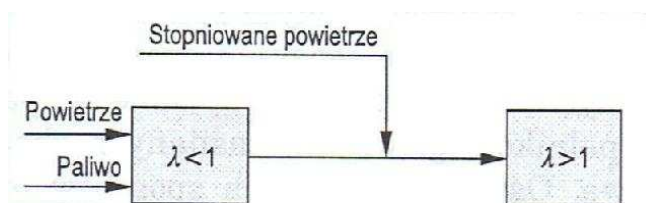
- obniżenie stopnia konwersji azotu (z szeregu związków zawartych w paliwie) na

- paliwowe tlenki azotu w wyniku obniżenia koncentracji tlenu w obszarze spalania,
- ograniczenia powstania termicznych tlenków azotu w wyniku obniżenia temperatury w obszarze spalania.

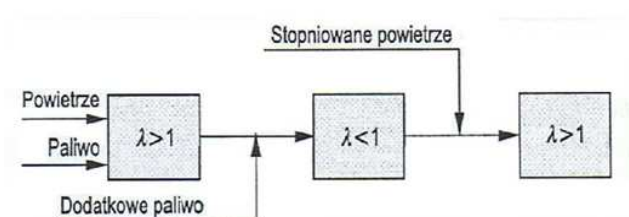
W metodach pierwotnych kontrolowanie emisji NO_x polega na optymalizacji procesu spalania, stopniowaniu powietrza do spalania (przewlekłe lub dwustopniowe spalanie - rys. 1.8a,b.). Optymalizacja procesu spalania polega na odpowiednim dostosowaniu proporcji spalanej paliwa i utleniacza oraz zastosowaniu odpowiedniej konstrukcji komory paleniskowej, która umożliwi dokładne wymieszanie obu tych reagentów. Jednakże należy pamiętać o tym, że zwiększenie współczynnika nadmiaru powietrza zwiększa wprawdzie szybkość utleniania azotu zawartego w paliwie i powietrzu, ograniczając obszary komory paleniskowej, w których następują procesy niezupełnego spalania węgla potrzebnego do redukcji powstałego NO_x .

Selektywna niekatalityczna redukcja NO_x - SNCR polega na iniekcji amoniaku do komory spalania. Proces redukcji tlenków azotu z największą wydajnością przebiega w zakresie temperatur $800\div 1000$ °C. Metoda ta umożliwia obniżenie tlenków azotu o $40\div 60\%$.

a)



b)



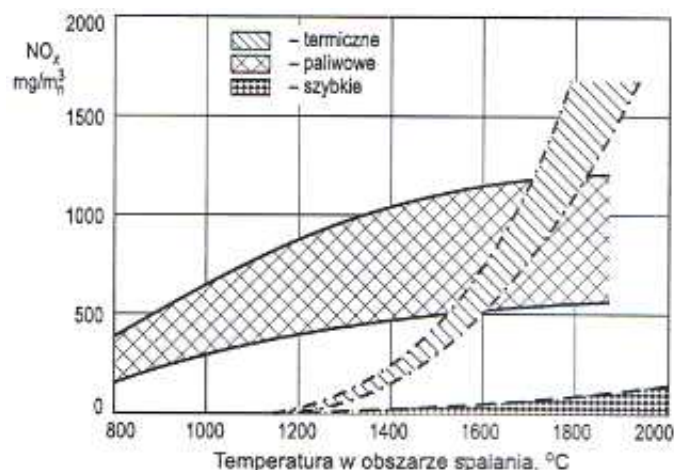
Rys. 1.8. Metody pierwotne redukcji NO_x .

Metody wtórne redukcji tlenków azotu obejmują dwie podstawowe grupy zagadnień:

Grupa pierwsza obejmuje selektywną redukcję katalityczną (SCR), która polega na użyciu amoniaku jako gazu redukcyjnego w obecności katalizatora. Tlenki azotu ulegają przemianie na azot i wodę, a więc obojętne składniki atmosfery. Proces ten wymaga temperatury gazów $150\div 400$ °C, w zależności od aktywności zastosowanego katalizatora [44]. W zakresie tych

temperatur amoniak jest skutecznym reduktorem, zapewniającym przebieg reakcji w obecności tlenu. Stwierdzono, że tlen zawarty w spalinach nawet przyspiesza proces [46]. Zależność koncentracji NO_x w spalinach od temperatury w palenisku przedstawia rys. 1.9. Można zauważyć szybki wzrost termicznych NO_x w miarę wzrostu temperatury – w temperaturach wyższych od ok. 1800°C ilość powstałych w ten sposób tlenków azotu jest większa niż utworzonych z azotu paliwowego. Tłumaczy to fakt występowania największej emisji NO_x w kotłach z ciekłym odprowadzeniem żużla.

Nowym problemem materiałowym znacznie utrudniającym niezawodną eksploatację kotłów, który ujawnił się w ostatnim czasie w elektrowniach i elektrociepłowniach, jest przyspieszone niszczenie korozyjne rur w paleniskach kotłowych z zainstalowanymi niskoemisyjnymi palnikami LNB [44].



Rys. 1.9. Zależność koncentracji NO_x w spalinach od temperatury w palenisku [86]

Obecność NO_x w atmosferze jest szczególnie uciążliwa dla środowiska. Co prawda, takie pojęcia jak *środowisko naturalne* lub *czyste powietrze* są dyskusyjne, jeśli rozpatrywać je w odpowiednio dużej skali czasu, powodowane przez człowieka antropogenne emisje w ostatnim czasie znacząco wpływają na nasze środowisko [17]. Emisja NO_x zachodzi na skutek zjawisk naturalnych, jak i w rezultacie działalności człowieka, jednak ta ostatnia jest bardziej niebezpieczna ze względu na jego wysokie lokalne stężenia. Z kolei podtlenek azotu N_2O , przenika do stratosfery, niszczy warstwę ozonu i przez to przyczynia się do wzrostu efektu cieplarnianego [16].

Polska jest modelowym krajem do wdrażania czystych technologii węglowych. W Polsce aż 93% energii elektrycznej pochodzi z węgla. [7].

Konieczność ograniczenia emisji gazów cieplarnianych wynika m.in. z przyjęcia przez Polskę Dyrektywy Parlamentu Europejskiego nr 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania

energii ze źródeł odnawialnych (3x20) z 23 kwietnia 2009r. Konieczność stosowania ograniczeń emisji przez krajowy system elektro-energetyczny wynika z przyjętych Dyrektyw UE:

- Dyrektyw Rady 96/61/WE z 24 września 1996r. w sprawie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (tzw. dyrektywa IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control)
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2001/80/WE z 23 października 2001r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych źródeł spalania paliw (tzw. dyrektywa LCP)
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2001/80/WE z 23 października 2001r. w sprawie krajowych limitów niektórych zanieczyszczeń do powietrza (tzw. dyrektywa NEC) oraz
- Dyrektywy IED łączącej wymienione powyżej dyrektywy.

2. Urządzenia pomocnicze kotłów i ich rola w procesie produkcji energii

Prawidłowa praca elektrowni wymaga udziału nie tylko głównych urządzeń (kotły, turbozespoły), lecz również wielu urządzeń pomocniczych kotła takich jak młyny węglowe, wentylatory powietrza i spalin, podgrzewacze powietrza i spalin, elektrofiltry, odzūżlacze etc.

2.1. Obrotowe podgrzewacze powietrza typu LUVO

Na zastosowanie podgrzewaczy powietrza złożyły się dwie przyczyny [36]:

- wprowadzenie regeneracyjnego podgrzewu wody zasilającej ($190\div 275^{\circ}\text{C}$); co zmniejszyło wielkość powierzchni ogrzewalnej podgrzewacza wody, a więc ograniczyło możliwość wykorzystania ciepła zawartego w uchodzących spalinach;
- korzyści wynikające z zastosowania w paleniskach i młynach podgrzanego powietrza (wstępne osuszenie paliwa, poprawa warunków zapłonu i spalania paliwa w palenisku), co ma wpływ na zmniejszenie straty wylotowej (zwiększenie sprawności) kotła.

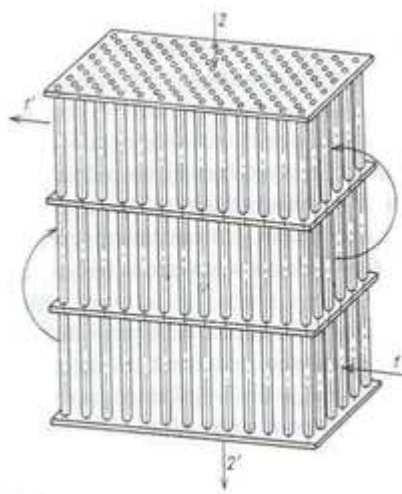
Dzięki zastosowaniu podgrzewacza powietrza zwiększa się sprawność kotła o 1% na każde $15\div 25^{\circ}\text{C}$ przyrostu temperatury powietrza [36].

Podgrzewacze powietrza dzielą się na rekuperacyjne i regeneracyjne. W podgrzewaczach rekuperacyjnych nie ma części ruchomych, a wymiana ciepła odbywa się poprzez powierzchnie metalowe (rury i płyty) z jednej strony omywane spalinami a z drugiej powietrzem. W podgrzewaczach z rur stalowych gładkich, spaliny płyną wewnątrz pionowych rur o średnicach $25\div 51$ mm, zamocowanych na końcach w poziomych ścianach sitowych (rys.2.1.). Powietrze przepływa na zewnątrz rur, poprzecznie do ich osi. Podgrzewacze rekuperacyjne płytowe są wykonane z blach o krawędziach powyginanych tworzących kieszenie (szczeliny), w których na przemian płyną spaliny (pionowo) oraz powietrze (poziomo).

Regeneracyjne obrotowe podgrzewacze powietrza (ROOP) typu Ljungström (od nazwiska szwedzkiego konstruktora Fredrika Ljungströema) są powszechnie stosowane w kotłach energetycznych. Obrotowe podgrzewacze powietrza zwane LUVO (z niem. *Luft Vorwärmer – podgrzewacz powietrza*), służą do podgrzewu powietrza doprowadzanego do komory paleniskowej kotła i niezbędnego dla prawidłowego przebiegu procesu spalania oraz do podgrzewu powietrza transportującego pył węglowy do palników pyłowych kotła.

Od wynalezienia w 1920 roku obrotowego podgrzewacza powietrza, zasada pracy (wymiana ciepła na zasadzie regeneracji) nie uległa zmianie. Masa akumulacyjna

podgrzewacza stanowiąca pakiet odpowiednio pofalowanych blach umieszczonych w wolno obracającym się wirniku, nagrzewa się w strumieniu gorących spalin a następnie oddaje ciepło w przeciwnym strumieniu powietrza [37].



Rys. 2.1. Segment rurowego podgrzewacza powietrza. 1,1' – wlot i wylot powietrza; 2,2' – wlot i wylot spalin

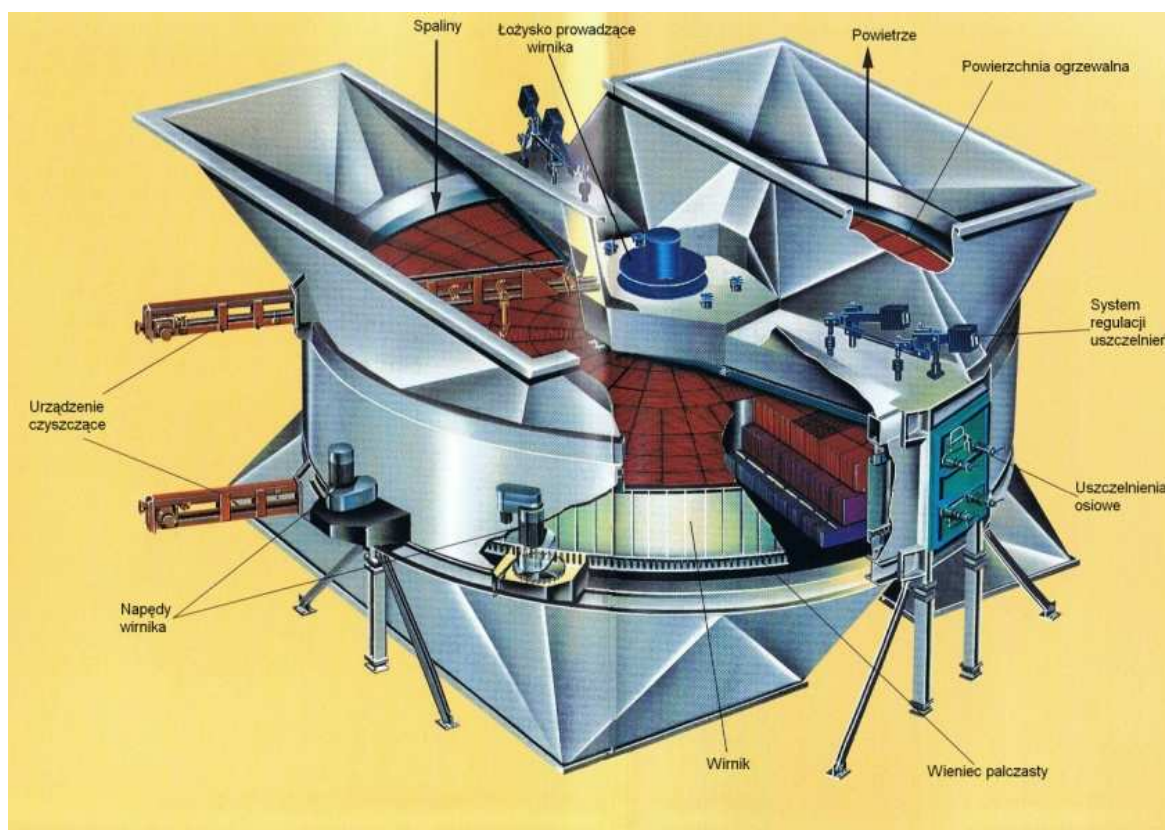
Całość zamknięta jest w obudowie, która dzięki systemowi uszczelnień zapewnia oddzielenie strumienia spalin i powietrza od siebie oraz od otoczenia. Wirnik podgrzewacza osadzony może być na wale o osi pionowej lub poziomej, a jego średnica wynosi od 680÷20 060 mm, co odpowiada numeracji 1 ÷ 36 wg typoszeregu SRM AB. Zależnie od wielkości może zostać on podzielony na 12 lub 24 sektory. Wypełnienie wirnika może składać się z 2, 3 lub 4 warstw elementów grzejnych o łącznej wysokości 800÷1900 mm. Uwzględniając warunki pracy w OPP wyróżnia się podział na gorący i zimny koniec [64]. Cylindryczna obudowa wirnika połączona jest z kanałami spalin i powietrza o prostokątnym przekroju (rys. 2.2.). System uszczelnień podgrzewacza zapewnia oddzielenie strumieni spalin i powietrza od siebie i od otoczenia. Szczególnie narażone na działanie agresywnego środowiska są zimne końce, w których występują procesy niskotemperaturowej korozji powodowane przez agresywne środowisko siarkowe o punkcie rosy rzędu 160°C÷200°C [65]. Kosze grzewcze gorącego końca wykonane są z elementów wysokości 300, 400, 500 mm, a kosze zimnego końca wykonane są z elementów o wysokości 300 mm [82÷84]. Zazwyczaj elementy grzewcze zimnego końca są wykonane z blachy o większej grubości (0,8 ÷ 1,2 mm) lub z ceramiki.

Maksymalne temperatury podgrzewania powietrza wynoszą odpowiednio:

- dla palenisk rusztowych: 150÷180 °C;
- dla palenisk pyłowych: 300÷380 °C.

Wartości wyższe stosowane są dla węgla brunatnych [66].

Powszechność stosowania w energetyce tego typu podgrzewacza wynika z możliwości zabudowania dużej powierzchni wymiany ciepła w stosunkowo niewielkiej przestrzeni oraz ze względu na niskie koszty inwestycyjne w porównaniu z innymi typami podgrzewaczy powietrza (podgrzewacze rurowe, płytowe).



Rys. 2.2. Schemat obrotowego podgrzewacza powietrza (Na podstawie mat. ABB Abgastechnik GmbH).

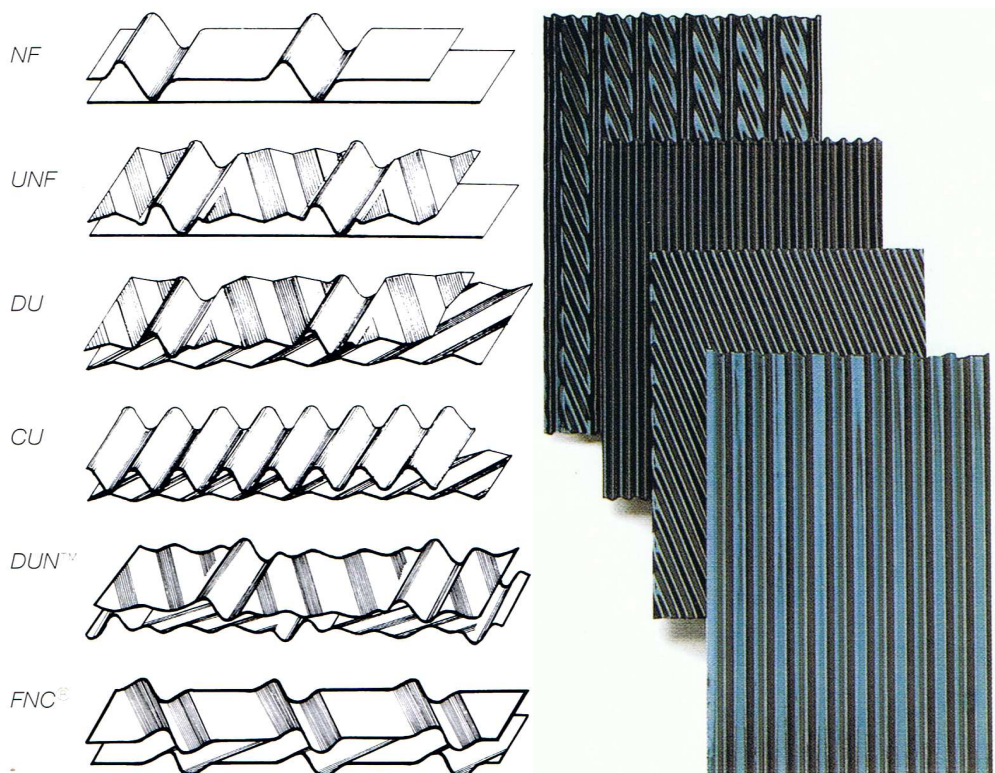
W instalacjach energetycznych obok klasycznych podgrzewaczy dwusektorowych (spaliny – powietrze), mają zastosowanie podgrzewacze wielosektorowe:

- trzysektorowe – trisector (spaliny-powietrze pierwotne-powietrze wtórne),
- czterosektorowe – quadsector (spaliny-powietrze wtórne - powietrze pierwotne - powietrze wtórne),
- czterosektorowe – koncentryk (spaliny-powietrze pierwotne – spaliny - powietrze wtórne).

Wybór typu podgrzewacza powietrza (dwusektorowy, trzysektorowy, czterosektorowy) wiąże się bezpośrednio z konstrukcją paleniska kotła. Od konstrukcji paleniska zależą takie parametry jak ilość powietrza, ilość spalin, agresywność chemiczna spalin, zróżnicowanie ciśnień (wielkość podziału: powietrze pierwotne, powietrze wtórne) [37].

W podgrzewaczach regeneracyjnych jedną z najistotniejszych rzeczy jest trwałość elementów grzewczych oraz ich pojemność cieplna. Ta ostatnia zależy od zastosowanego profilu blach. Najbardziej typowe elementy grzewcze przedstawione zostały na rys. 2.3.

Stosowanie różnych profili blach grzewczych, rzutuje na zmianę powierzchni grzewczej wymienników ciepła. Stosowanie bardziej złożonych profili z jednej strony zwiększa powierzchnię wymiany ciepła, zaś z drugiej powoduje, że kosze o złożonych profilach szybciej ulegają zanieczyszczeniu osadami zawartymi w spalinach. Zanieczyszczone elementy grzewcze powodują zwiększenie oporów przepływu powietrza lub spalin przez podgrzewacz (Δp) oraz wzrost obciążenia silników wentylatorów. Skuteczne usunięcie osadów z powierzchni blach profilowanych jest kłopotliwe i często możliwe dopiero przy użyciu specjalnych wysokociśnieniowych agregatów pompowych podczas postoju instalacji.

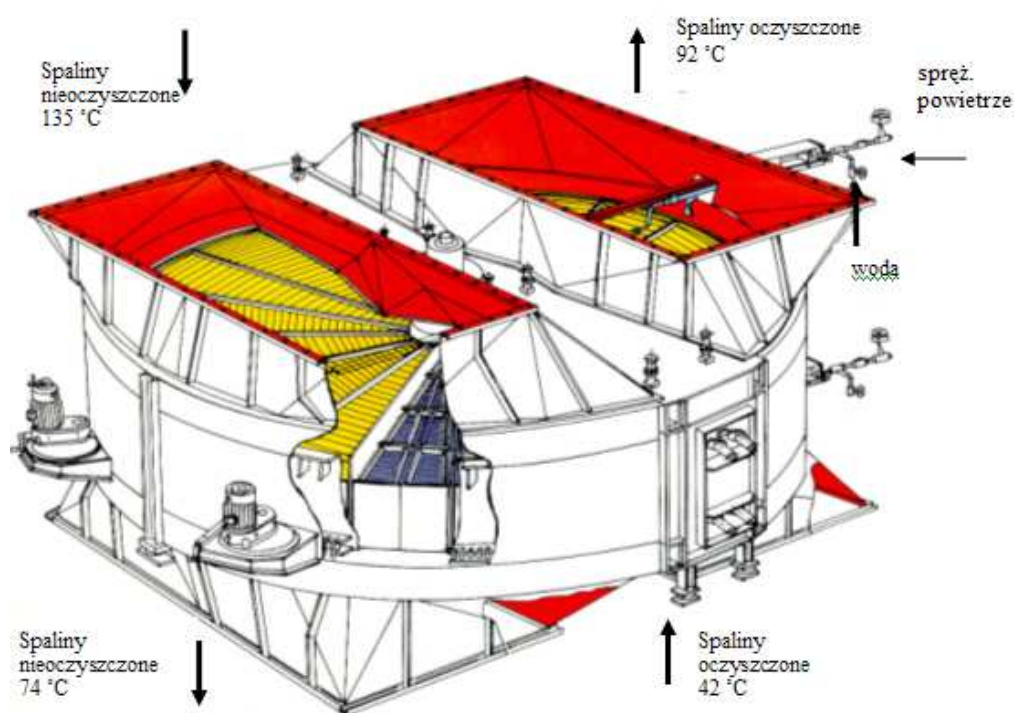


Rys. 2.3. Typowe elementy grzewcze stosowane w podgrzewaczach powietrza LUVO i w podgrzewaczach spalin RAGAVO (Na podstawie mat. ABB Abgastechnik GmbH)

2.2. Obrotowe podgrzewacze spalin REGAVO

Obrotowy, regeneracyjny podgrzewacz spalin REGAVO (z niem. *Regenerative Gas Vorwärmer* – regeneracyjny podgrzewacz spalin) ma za zadanie odebrać ciepło od gorących spalin surowych, a następnie podgrzać spaliny już oczyszczone. Zasada działania podgrzewacza spalin jest taka sama jak zasada działania podgrzewacza powietrza. Różnica polega na tym, że w przypadku podgrzewacza spalin, czynnikiem grzewczym i ogrzewanym

są spaliny. Najpierw gorące surowe spaliny schładzając się podgrzewają elementy (kosze) grzewcze zamontowane w wirniku, następnie po przejściu przez absorber w strefę kanału spalin oczyszczonych, wirnik oddaje ciepło schłodzonym spalinom w celu uzyskania odpowiedniej siły wyporu do komina. Proces podnoszenia temperatury spalin realizowany jest właśnie za pomocą specjalnego systemu regeneracyjnego podgrzewacza spalin GAVO (REGAVO) [70]. W szczególnych warunkach eksploatacji elementy wymiennika ciepła pracują w podwyższonej temperaturze rzędu 300°C. W temperaturze tej nie istnieje niebezpieczeństwo przebiegu korozji elektrochemicznej ze względu na brak elektrolitów. Jednakże wówczas, kiedy część elementów podgrzewacza oddaje ciepło, istnieje możliwość kondensacji pary wodnej i wystąpienia korozji chemicznej. Schemat obrotowego podgrzewacza spalin typu REGAVO pokazuje rys. 2.4.



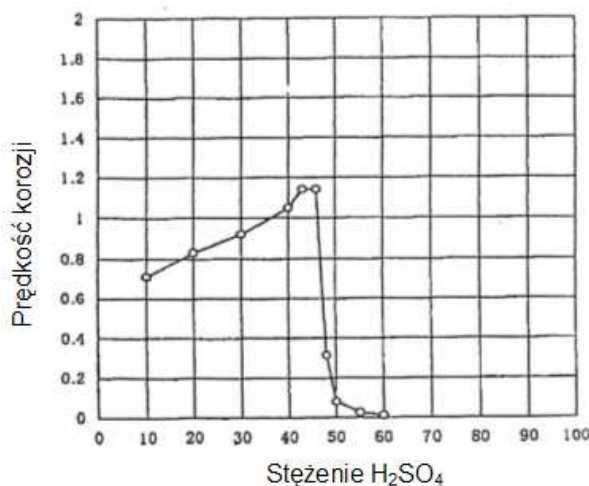
Rys. 2.4 .Podgrzewacz spalin typu REGAVO (Na podstawie mat. ABB Abgastechnik GmbH)

Obecnie stosowane na wypełnienia obrotowych podgrzewaczy powietrza kosze, zbudowane są z blach profilowanych o grubości od 0,5 do 1,5 mm. Gabaryty i masa wymiennika ciepła określane są konieczną powierzchnią podgrzewu oraz rozwiązaniem konstrukcyjnym tej powierzchni w jednostce objętości. W celu zmniejszenia objętości oraz częściowo masy obrotowego podgrzewacza powietrza przy zachowaniu parametrów pracy można zastosować bardziej zwarte rozmieszczenie powierzchni podgrzewacza. Zwiększenie powierzchni właściwej jest możliwe poprzez zmniejszenie grubości blach i szczelin między nimi. Jednakże

wadą tego typu rozwiązania jest złożoność oczyszczania powierzchni nagzewu przy ich nieuniknionym zanieczyszczeniu [80÷81].

Z punktu widzenia redukcji kosztów oraz optymalnego umiejscowienia REGAVO w instalacjach odsiarczania około 70% podgrzewaczy REGAVO zabudowano w układzie z zimnym końcem u góry (wlot spalin surowych od dołu). Rozwiązanie to niesie czasami za sobą niepożądane skutki. W przypadku niewłaściwej pracy IOS istnieje ryzyko związane z dostawaniem się kropeł wody i wilgoci oraz kondensatu ze ścian kanałów spalin odsiarczonych, znajdujących się powyżej REGAVO, bezpośrednio do podgrzewacza, co czasowo może powodować nadmierną korozję w rejonie wlotu spalin odsiarczonych. W przypadku korozji konstrukcji górnych koszy grzewczych, wyeliminowane jest zagrożenie polegające na spadnięciu skorodowanych koszy w dół, więc nie zachodzi obawa, że zakłócona zostanie z tego powodu praca bloku. Elementy grzewcze podgrzewacza są emaliowane, przez co są one odpowiednio chronione przed korozją kwasu siarkowego.

Zasadniczą różnicą, w porównaniu do podgrzewaczy powietrza, jest zjawisko rozcieńczania wodą kwasu siarkowego, który powstaje po stronie spalin surowych i który jest automatycznie, poprzez obrót wirnika, transportowany do kanału spalin odsiarczonych. Rozcieńczony kwas siarkowy jest bardziej agresywny pod kątem korozji (rys. 2.5).



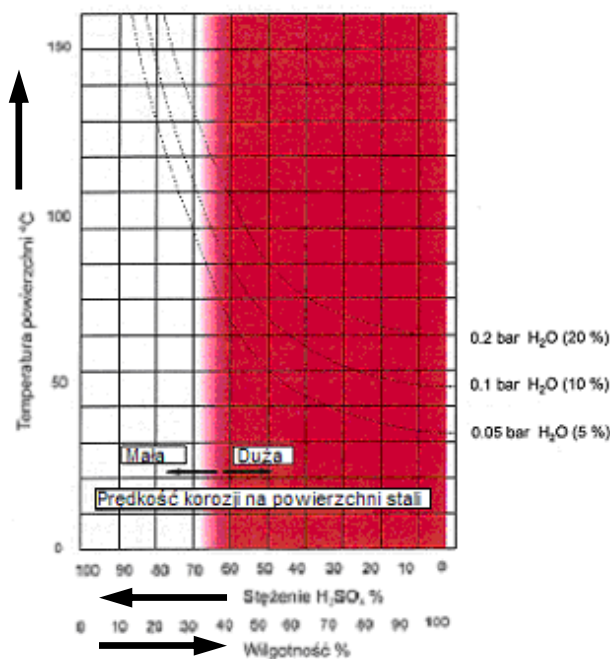
Rys. 2.5. Zależność między korozją Cortenu a koncentracją kwasu siarkowego. (Na podstawie mat. ABB Abgastechnik GmbH)

Z tego względu części REGAVO, na których pojawia się rozcieńczony kwas siarkowy muszą być zabezpieczone odpowiednimi powłokami antykorozyjnymi. Zasadniczo, należy stwierdzić, że na zjawiska korozji bardziej, niż na blokach opalanych węglem kamiennym, narażone są podgrzewacze zainstalowane na blokach opalanych węglem brunatnym i w spalarniach śmieci. Jest to związane z wyższą zawartością wody w spalinach, czego

wynikiem jest wyższa temperatura punktu rosy oraz powstawanie rozcieńczonych, a więc bardzo agresywnych kwasów, które zwiększają i przyspieszają zjawiska korozji (rys. 2.6). Z tego powodu dla podgrzewaczy bloków opalanych węglem brunatnym rekomenduje się zabezpieczenie wirników na zimnym końcu przez położenie wykładzin antykorozyjnych (ok. 300÷350 mm) tzn. w rejonach niższej koncentracji kwasu oraz wykonanie konstrukcji koszy grzewczych ze stali stopowej (np. 1.4539 wg DIN).

Nie są konieczne pokrycia antykorozyjne kanałów wlotowych spalin surowych oraz innych „stref” gorących, gdzie stężenia kwasu siarkowego są wysokie (>70 %), ponieważ korozja na tych powierzchniach jest niewielka, a pokrycia antykorozyjne mogą dodatkowo ulegać negatywnym wpływom utleniania, związanego z panującym tu środowiskiem. Należy jednak zwracać uwagę, żeby nie dochodziło do rozcieńczania kwasu siarkowego w tych strefach poprzez np. opary pochodzące z absorbera, podczas postoju IOS.

Z doświadczeń wiodącego w Europie producenta podgrzewaczy spalin REGAVO, wynika, że jeśli zawartość wody w spalinach odsiarczonych na wlocie do podgrzewacza REGAVO nigdy nie przekroczyła 150 mg/ Nm³, stopień korozji jest nieznacznie wyższy od korozji podgrzewacza powietrza. Wiadomo jednak z doświadczenia kilku polskich elektrowni (m.in. Elektrownia Opole, Elektrownia Dolna Odra), że w rzeczywistych warunkach pracy żywotność elementów grzewczych zapewniająca poprawne warunki eksploatacji instalacji, wynosi 4-5 lat a nawet krócej.



Rys. 2.6. Wykres korozji powierzchni stali w zależności od stężenia kwasu siarkowego i zawartości wilgoci [70].

Badania przeprowadzone na koszach REGAVO w jednej z polskich elektrowni dowodzą, że ramki tych koszy stanowiące płaskownik o grubości 5 mm uległy całkowitemu lokalnemu zużyciu już po roku eksploatacji obrotowego wymiennika ciepła [70,71]. Na badanych podgrzewaczach w Elektrowni Opole z powodzeniem stosowano proponowane przez autora pracy próby podziału koszy grzewczych na dwie warstwy, co powodowało, że w przypadku korozji górnej części blach wymianie podlegały nie całe kosze lecz tylko warstwa uszkodzona zniszczona przez korozję.

Spaliny odsiarczone powinny opuszczać absorber w stanie całkowitego schłodzenia i nasycenia. W przeciwnym wypadku w wodzie unoszonej do podgrzewacza następuje wzrost koncentracji chlorków, powodując korozję chlorkową części podgrzewacza wykonanych ze stali nierdzewnej. Gorsze warunki pracy IOS bloków opalanych węglem brunatnym pogłębia fakt, że pył ze spalania węgla brunatnego ma właściwości podobne do cementu (puzzolanic) mogące powodować zjawiska masowego tworzenia się osadów na demistrze i podgrzewaczu. Dodanie kamienia wapiennego do spalin surowych może zmniejszyć lecz nie wyeliminuje całkowicie ataków korozji. System podgrzewaczy spaliny – spalin typu Ljungström ® jest obecnie najlepszym systemem pod względem technicznym i ekonomicznym. Szczególną uwagę należy jednak zwrócić na demister, którego nieefektywna praca może być powodem szybkiego zatykania się i poważnej korozji podgrzewacza. Bazując na zebranych doświadczeniach z eksploatacji, ilość wody unoszonej do podgrzewacza z absorbera przez demistry ma decydujący wpływ na postępy korozji i warunki eksploatacyjne podgrzewacza. Badania procesów niszczenia emaliowanych blach importowanych po 3 latach eksploatacji wykazały ich katastroficzne niszczenie w strefie zimnego końca. Ustalono, że miejscami krytycznymi rozwoju procesów korozyjnych są krawędzie blach oraz powierzchnie płaskie zawierające liczne pory emalii [67-68].

3. Proces odsiarczania spalin

Członkostwo Polski w Unii Europejskiej zobowiązuje nas do dalszego ograniczania emisji SO₂. Wielkość emisji reguluje dyrektywa LCP (Large Combustion Plant) oraz II Protokół Siarkowy. Według tych dokumentów emisja dwutlenku siarki po roku 2008 ze wszystkich źródeł objętych dyrektywą LCP czyli jednostek większych niż 50 MW nie może być większa niż 265 tys. Mg SO₂. Obecny poziom emisji to około 800 tys. Mg SO₂ [51]. Warto przypomnieć, że na początku lat 80 dwudziestego wieku łączna emisja dwutlenku siarki w Polsce wynosiła ponad 4 000 tys. Mg SO₂, a na początku lat 90 około 2 700 tys. Mg SO₂ [52]. Dyrektywa LCP dodatkowo wprowadza ograniczenia dla jednostek powyżej 500 MW. Nie mogą one posiadać wyższej emisji jednostkowej niż 130 mg/m³ [51]. W myśl dyrektywy LCP w najbliższym czasie trzeba zredukować emisję SO₂ trzykrotnie. Ponadto uzyskanie wyższych skuteczności redukcji SO₂, które będą musiały być osiągnięte, dodatkowo wymagają znacznych nadmiarów wapienia. Taki stan rzeczy może doprowadzić do szybkiego wyczerpania się zasobów wapieni, jak również do degradacji środowiska naturalnego. Szacuje się, że dostępna ilość wapieni w Polsce to około 2 089 000 000 Mg, ale tylko nieznaczna część tej ilości może pełnić rolę znakomitych sorbentów dwutlenku siarki [76].

Powstawanie tlenków siarki

Ilość powstających tlenków siarki zależna jest od zawartości siarki w substratach, od wartości opałowej, temperatury procesu spalania, współczynnika konwersji siarki do SO₂ oraz od stosunku nadmiaru powietrza. Biorąc pod uwagę spalanie stałych paliw kopalnych, siarka w węglach głównie występuje w trzech grupach związków, a mianowicie w pirycie (FeS₂), w związkach organicznych i bardzo nieznacznych ilościach w siarczanach (CaSO₄, FeSO₄, NaSO₄, K₂SO₄). Podczas nagrzewania węgla związki siarki ulegają rozkładowi. Podstawowe reakcje rozkładu związków siarki zawartych w substancji mineralnej przedstawiają kolejne równania w tabeli 3.1,

Siarka organiczna jest wyzwolana w rezultacie złożonych reakcji, głównie w formie dwutlenku siarki SO₂. W czasie spalania węgla konwersja siarki do tlenków siarki dochodzi do 90÷95%. Reszta siarki pozostaje w popiele i jest zatrzymywana w kotle poprzez związanie jej przez CaO zawarte w paliwie [18]. Około 1÷3 ilości powstałego SO₂ podlega dalszemu utlenieniu do SO₃, ze względu na to, że cała siarka ulega utlenieniu z góry możemy przewidzieć ilości powstałych tlenków siarki podczas spalania równowagowego. Proces powstawania SO₃ przebiega według reakcji (3.1):



Tabela 3.1. Reakcje rozkładu związków siarki

	Związek	Reakcja	Temperatura procesu [°C]
<i>Piryty:</i>	FeS ₂	$2\text{FeS}_2 + 11/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	400÷500
<i>Siarczany:</i>	CaSO ₄	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$	1180
	MgSO ₄	$\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_3$	1125
	Fe(SO ₄) ₃	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$	4800
	Na ₂ SO ₄	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{g})$	8840

Zmniejszenie emisji SO₂ z procesów spalania paliw stałych może być realizowane trzema sposobami:

- przez czyszczenie paliwa lub jego wzbogacanie,
- wprowadzenie sorbentów SO₂ do strefy spalania,
- odsiarczanie spalin odlotowych [45].

Klasyczne metody oczyszczania węgla pozwalają na usuwanie ok. 30% siarki przy koszcie \$(2÷3)/t\$. Zmniejszenie zawartości siarki poniżej 0,5% mas. jest nieekonomiczne i nie równoważy premii ok. \$10/t, jaką można uzyskać za węgiel niskosiarkowy. Zresztą, do tego konieczne jest duże rozdrobnienie węgla, który następnie trzeba by brykietować.

Usuwanie siarki w trakcie spalania realizowane jest przez wprowadzenie do strefy spalania kamienia wapiennego lub dolomitu, mniej kosztownych sorbentów w porównaniu z sodowymi. Odsiarczanie spalin odlotowych w dużych kotłach (>100 MW) opalanych węglem lub ropą odbywa się przez usuwanie SO₂ ze spalin w celu zapobieżenia ich emisji do atmosfery. Spośród kilku klasyfikacji, najczęściej stosowany podział wyróżnia następujące metody odsiarczania spalin:

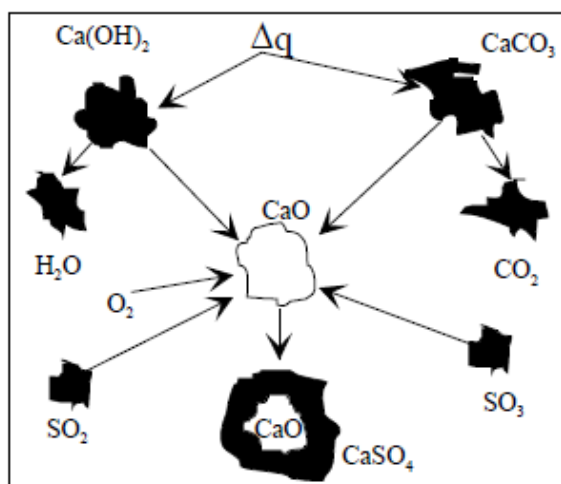
- metoda sucha, w której stosuje się iniekcję suchego sorbentu SO₂ do kanału spalin lub reaktora,
- metoda półsucha polega na iniekcji sorbentu w postaci roztworu lub zawiesiny do kanału spalin odlotowych lub specjalnej konstrukcji reaktora, które w trakcie procesu odsiarczania ulegają wysuszeniu,
- metoda mokra, gdzie sorbent – reagent, jak i produkty odsiarczania są wilgotne.

Przełomowy krokiem w procesach odsiarczania było zainstalowanie skruberów na początku lat 30-tych w zlokalizowanej w Londynie fabryce Batterse'a [50]. Następnie przełom lat 50 i 60-tych przyniósł intensywne poszukiwania i badania metod odsiarczania węgla przy użyciu wapna lub wapiennego kamienia. W 1967 roku opracowano metodę, która polegała na dodaniu CaCO₃ do paleniska. Mieszanina ta przy wysokiej temperaturze reagowała, dając CaSO₃ oraz CaSO₄.

Pomimo tego, że węglan wapnia można opisać prostym wzorem CaSO_3 w przyrodzie występuje on w różnych odmianach polimorficznych. Najbardziej znaną jest kalcyt (od łacińskiej nazwy calx - wapno). Czysty chemicznie kalcyt jest 56% mieszaniną tlenku wapnia i 44% dwutlenku węgla. Czysty kalcyt jest bezbarwny lub mleczno biały, a przeróżne kolory, w których można zobaczyć kalcyt są efektem domieszek. Odmianą polimorficzną kalcytu jest aragonit. Nazwa pochodzi od Aragonii w Hiszpanii, gdzie po raz pierwszy został odkryty i opisany. Podobnie jak kalcyt czysty aragonit jest 56% mieszaniną tlenku wapnia i 44% mieszaniną dwutlenku węgla. Jest twardszy wg skali Mohs'a niż kalcyt, a twardość ta wynosi 3,5÷4 (dla kalcytu 3). Posiada również większą gęstość która wynosi 2,9÷3 g/cm^3 (kalcytu 2,6÷2,8 g/cm^3). Występuje w przyrodzie jeszcze jedna odmiana polimorficzna nazywana waterytem (od nazwiska niemieckiego mineraloga Heinricha Vatera, odkrywcy tej odmiany). Wateryt posiada największą rozpuszczalność ze wszystkich odmian węglanu wapnia. Z punktu widzenia odsiarczania wateryt posiada najlepsze właściwości sorpcyjne dwutlenku siarki jednak jego występowanie w przyrodzie jest śladowe, a przetwarzanie kalcytu w wateryt jest niezwykle trudne [30÷39].

Istnieje w Polsce odmiana wapienia, atrakcyjnego pod względem możliwości stosowania go w odsiarczaniu spalin nazywana trawertynem. Trawertyn jest martwicą wapienną pochodzenia chemicznego, jest skałą jasno zabarwioną, porowatą powstałą w wyniku wytrącania kalcytu z wód źródłanych lub rzecznych, najczęściej w obrębie wodospadów. W Polsce złoża trawertynu występują rejonie Działoszyna, a eksploatowane są w kopalni Raciszyn. Cechuje je bardzo wysoka czystość, wahająca się w granicach nawet 95÷99%. W świecie jak i w Polsce trawertyn używany głównie jest w budownictwie jako materiał zdobniczy [78].

Węglan wapnia CaCO_3 wprowadzony do komory rozpada się na tlenek wapnia CaO i dwutlenek węgla CO_2 . Tlenek wapnia lub jego część ulega reakcji z dwutlenkiem siarki SO_2 , tworząc najpierw siarczyn, a następnie po utlenieniu siarczan wapnia. Natomiast wprowadzony do komory hydrat Ca(OH)_2 ulega dehydratacji rozpadając się na tlenek wapnia i wodę a następnie reaguje z dwutlenkiem siarki. Powyższe reakcje obrazuje rys.3.1.



Rys. 3.1. Schemat wiązania siarki [79]

3.1. Sucha i półsucha metoda odsiarczania spalin

W metodach suchych odsiarczania, do spalin wdmuchiwany jest zmielony sorbent (kamień wapienny, kreda, dolomit, wapno hydratyzowane). Sorbent może być doprowadzany bezpośrednio z węglem, z powietrzem wtórnym lub systemem specjalnych dysz. Proces odsiarczania metodą suchą można opisać następującymi reakcjami chemicznymi:

Kalcynacja rozdrobnionego wapienia, którego główny składnik CaCO_3 ulega rozkładowi zgodnie z reakcją:



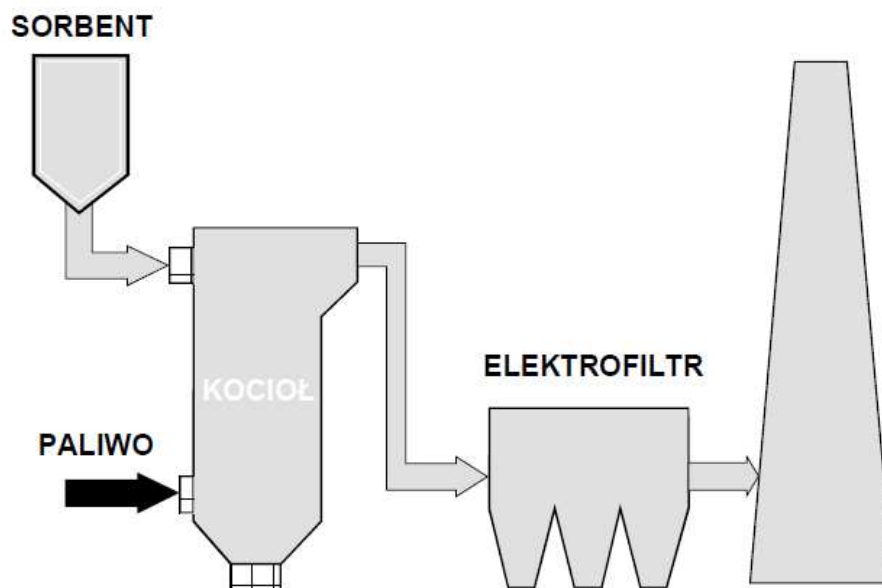
Wskutek wysokiej temperatury panującej w komorze paleniskowej kotła, kamień wapienny rozkłada się i powstaje tlenek wapnia CaO oraz dwutlenek węgla CO_2 . Tlenki siarki SO_2 i SO_3 wiązane są przez tlenek wapnia dając siarczany i siarczyny wapnia. Proces ten przebiega według następujących reakcji:



Efektywnym sorbentem jest również wapno palone lub hydratyzowane w strumieniu spalin schłodzonych do temperatury większej o $10 \div 15^\circ\text{C}$ powyżej temperatury nasycenia parą wodną. Typowe sprawności odsiarczania wynoszą tu $40 \div 80\%$. Metoda jest jednak kłopotliwa w eksploatacji i przewidziana dla dużych, istniejących instalacji kotłowych.

Najbardziej jednak rozpowszechnioną wśród metod suchych odsiarczania spalin jest metoda nazywana (*Furnace Sorbent Injection - FSI*). Polega ona na wdmuchiwaniu sorbentu do komory spalania kotła w obszar optymalnych temperatur umożliwiających szybkie zajście procesu odsiarczania spalin [53÷56]. Jest metodą o najmniejszych nakładach finansowych,

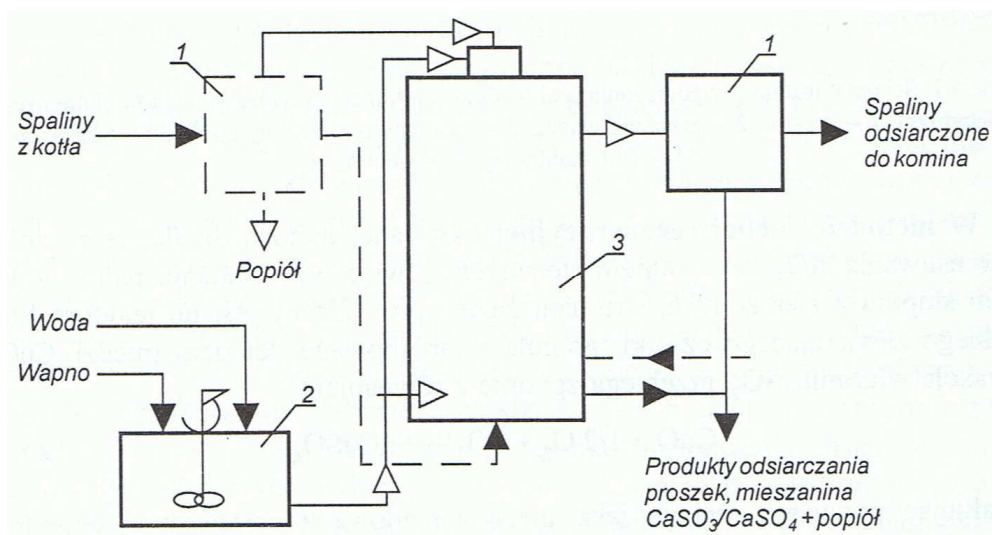
a prowadzenie procesu odsiarczania spalin jest niezwykle proste. Istotę działania suchej metody odsiarczania spalin przedstawiono na rys.3.2.



Rys. 3.2. Schemat suchej metody odsiarczania spalin [45].

Wydaje się, że koniecznym jest stosowanie nie tylko sorbentów wapiennych opartych na wapieniach kopalnych. Znaczne potencjalne zasoby wapnia znajdują się w odpadach paleniskowych np. w tzw. popiołach wysokowapniowych, czy np. produktach po półsuchych metodach odsiarczania spalin. Rocznie mamy do wykorzystania ok. 1 miliona Mg [77]. Koniecznym też wydaje się stosowanie metod aktywacyjnych, które podnoszą właściwości sorpcyjne wapieni względem dwutlenku siarki, tym samym ograniczą ilość potrzebnego wapienia do związania dwutlenku siarki.

W metodach półsuchych odsiarczania spalin, której schemat pokazano na rys. 3.3, używa się sorbentu w postaci zawiesiny mleka wapiennego rozpylanego do kanału spalin lub reaktora procesowego, suszarki rozpyłowej lub fluidalnej. Zanieczyszczenia w pierwszym etapie absorbują się w roztworze lub zawiesinie. Cząstki stałe w zawiesinie stężonej $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do 30% mas. posiadają rozmiary rzędu $5\div 50\ \mu\text{m}$. W trakcie suszenia kropeł zawiesiny zachodzi proces odsiarczania tak, że produkt stanowi suchy proszek siarczynu i siarczanu wapnia, przy różnym udziale popiołu, co wynika ze stopnia odpylenia gazów przed odsiarczaniem. Tego rodzaju postać produktu wymaga stosowania jako odpylacza końcowego elektrofiltrowi lub filtru tkaninowego.



Rys 3.3. Schemat instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą: 1 – odpylacz-elektrofiltr/filtr tkaninowy, 2 – stacja przygotowania mleka wapiennego, 3 – reaktor odsiarczający – suszarka rozpyłowa/fluidalna [45]

3.2. Mokra metoda odsiarczania spalin

Odsiarczanie metodami mokrymi prowadzi się za pomocą sorbentu ciekłego w postaci zawiesiny lub roztworu zwykle w absorberach natryskowych, barbotażowych i w mniejszym stopniu półkowych. Absorbery z reguły umieszczane są po elektrofiltrach [45]. W metodzie mokrej odsiarczania absorbentem może być wodna zawiesina wapnia (tzw. metoda wapieniowa) lub kamień wapienny (metoda wapienna), a produktem końcowym jest siarczan wapnia. Skuteczność procesu zależy od stosunku stechiometrycznego Ca/S. Zastosowanie dodatkowego etapu utleniania powoduje, że produktem procesu jest czysty gips, będący produktem handlowym, co znakomicie poprawia efekt ekonomiczny procesu odsiarczania.

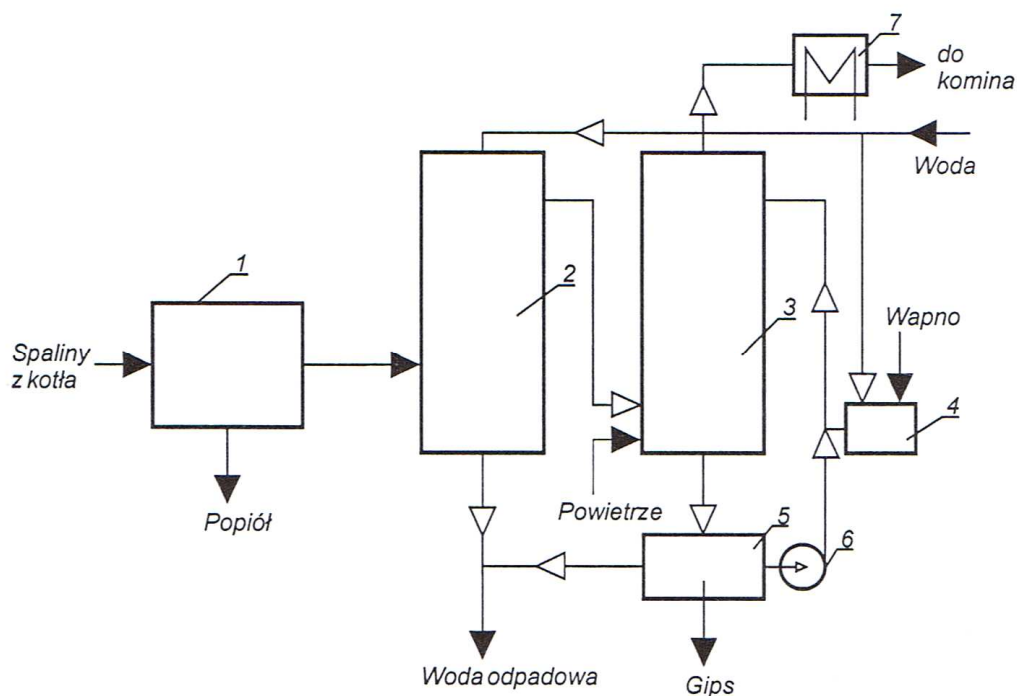
Spośród metod mokrych najszersze zastosowanie znajdują metody mokre wapieniowe, oparte na stosowaniu jako sorbentu SO_2 kamienia wapiennego lub wapieni. Schemat takiej metody pokazano na rys. 3.4.

Wapno hydratyzowane $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest bardziej reaktywne ale kilka razy droższe od kamienia wapiennego. Metody wapieniowe są najlepiej opanowane technicznie i używane w dużych obiektach energetycznych.

Porównanie metod mokrych i suchych

Porównanie mokrych i suchych metod odsiarczania spalin dotyczyć może m.in. zapotrzebowania reagentów i energii, gromadzenia i neutralizacji odpadów, eksploatacji i obsługi, ekonomiki procesu [47÷48]. Metody suche dla osiągnięcia tej samej sprawności η_{SO_2} wymagają nieco większego stosunku stechiometrycznego sorbentu do SO_2 . Stosowane w metodach suchych sorbenty są jednak bardziej kosztowne, lecz zużycie wody jest o

ok. 50% mniejsze lub woda nie jest stosowana. Zapotrzebowanie energii w metodach suchych jest mniejsze w wyniku wyeliminowania operacji z bardzo dużymi objętościami strumieni zawieszin oraz podgrzewania oczyszczonych gazów. W metodzie wapniowo – wapiennej wymienione operacje zużywają 60÷75% całości doprowadzonej energii [49].



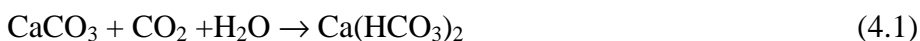
Rys 3.4. Schemat instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapniową: 1 – odpylacz (elektrofiltr/filtr tkaninowy), skruber, schładzanie gazów i usuwanie chlorków, 3 – skruber, reaktor odsiarczający, 4 – węzeł przygotowania sorbentu, 5 – węzeł separacji produktów odsiarczania, 6 – pompy cyrkulacyjne, 7 – podgrzewacz spalin odsiarczonych (GAVO) [45]

4. Charakterystyka instalacji odsiarczania spalin (IOS)

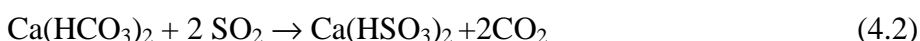
Mokra instalacja odsiarczania spalin (MIOS) pracuje w Elektrowni Opole na wszystkich czterech blokach energetycznych. W wyniku spalania węgla w kotłach BP-1150 powstaje SO_2 , CO_2 , CO , NO_x , i inne. Po odpyleniu w elektrofiltrze spaliny kierowane są kanałami spalin do obrotowego podgrzewacza spalin REGAVO, gdzie są ochładzane z temperatury ok. $135\div 140^\circ\text{C}$ do temperatury ok. $70\div 80^\circ\text{C}$.

Po usunięciu w absorberze SO_2 ze spalin, spaliny z temperatury około 40°C są podgrzewane do temperatury około 100°C i kierowane kanałami spalin czystych do komina. Proces odsiarczania spalin jest typowym procesem chemicznym, który można opisać za pomocą reakcji chemicznych. Procesowi odsiarczania, który całkowicie zachodzi w absorberze towarzyszą reakcje chemiczne opisane poniżej:

Rozpuszczanie w wodzie węglanu wapnia zawartego w kamieniu wapiennym:



Reakcja wodorowęglanu wapnia z dwutlenkiem siarki:



Utlenianie wodorosiarczynu wapnia do siarczanu wapnia, dokonywane jest przez tlen zawarty w spalinach, a częściowo przez tlen z powietrza:



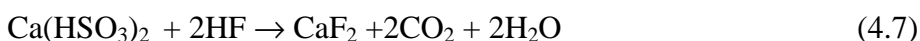
Reakcja tworzenia gipsu:



Reakcja sumaryczna:



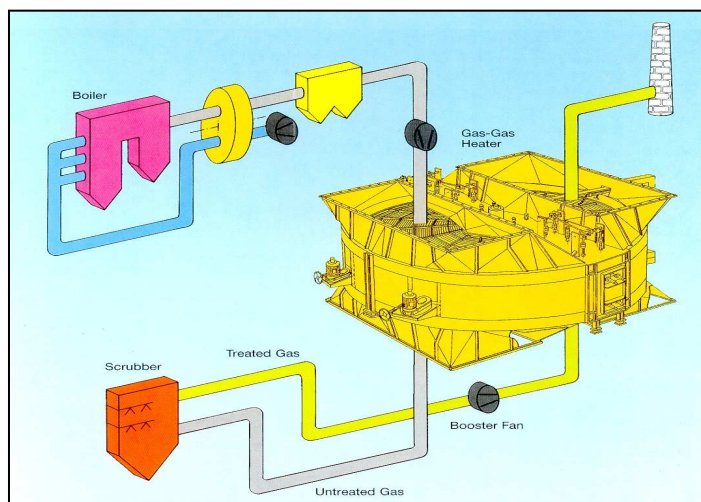
Równocześnie z ww. reakcjami przebiega reakcja wiązania HCL i HF:



Schemat MIOS przedstawia rys. 4.1.

W trakcie odsiarczania mokrego surowe spaliny przechodząc przez absorber ulegają odsiarczaniu ale także ochładzaniu co nie zapewnia im wymaganego wyporu w kominie. Aby ten wypór uzyskać w instalacji odsiarczania zainstalowany jest regeneracyjny podgrzewacz gazu REGAVO [69]. Jest to obrotowy wymiennik ciepła, w którym przez kanał gazu nieoczyszczonego wprowadzane są z kotła surowe spaliny o temperaturze $135\div 140^\circ\text{C}$. Spaliny po przejściu przez tą część wymiennika osiągają temperaturę ok. 75°C i wprowadzane

są do absorbera gdzie przebiega proces odsiarczania. Odsiarczone, opuszczające absorber spaliny mają temperaturę ok. 40°C i aby możliwy był odpowiedni wypór w kominie muszą być podgrzane. Podgrzew spalin realizowany jest w regeneracyjnym obrotowym wymienniku ciepła REGAVO, do którego spaliny kierowane są przez kanał gazu oczyszczonego. Nagrzane uprzednio profilowane elementy grzewcze, podgrzewają spaliny oczyszczone do temperatury min. 92°C [57]. W metodzie mokrej wapiennej, spaliny przemywane są wodną zawiesiną wapnia lub kamienia wapiennego, co powoduje wytworzenie w ostatecznym etapie gipsu.



Rys. 4.1. Schemat MIOS (Na podstawie mat. ABB Abgastechnik GmbH)

4.1. Materiały stosowane w IOS

Instalacje odsiarczania spalin ze względu na środowisko w jakim pracują, budowane są z materiałów o podwyższonej odporności na korozję. Jednym z elementów instalacji najbardziej narażonych na kontakt z mokrą korozyjną atmosferą są podgrzewacze spalin REGAVO. Elementy grzewcze wypełniające wirnik REGAVO, w trakcie pracy znajdują się w ciągłym bezpośrednim kontakcie z korozyjną atmosferą spalin. Spaliny po przejściu przez absorber porywają cząsteczki wody z rozpuszczonymi w nich agresywnymi korozyjnie związkami. Dlatego w celu ochrony przed korozją kanały oraz wewnętrzne powierzchnie obudowy podgrzewacza zabezpieczono tworzywami na bazie żywicy winylo-estrowych z dodatkiem płytek z włókien szklanych, a elementy grzewcze wykonane są z emaliowanych blach ze stali niskostopowej. W celu ochrony przed korozją w budowie IOS stosuje się specjalne gatunki stali i stopów niklu [57,58], bądź też specjalne rodzaje powłok ochronnych. Profilowane elementy grzewcze zabezpiecza się cienką warstwą emalii szklistej o grubości 180÷240 µm. Emalia szklista produkowana jest z naturalnych materiałów nieorganicznych, które nanoszone są różnymi sposobami na podłoże metalowe, głównie:

- metodą mokrą – przez zanurzenie blachy w emalii,
- metodą suchą elektrostatyczną poprzez natrysk sproszkowanej emalii.

4.2. Emaliowane elementy koszy grzewczych

Metoda mokra emaliowania blach grzewczych

Zanurzanie na mokro jest tradycyjną i najszerszej stosowaną metodą nanoszenia powłok emalierskich. W zasadzie polega ona na wykorzystywaniu emaliowania surowca bazowego składającego się z tlenków i krzemianów. Surowiec bazowy jest mieszany w fabryce z wodą oraz wszystkimi niezbędnymi składnikami, takimi jak bentonit, kwarc, azotyny, boraks, glina, itp. Dodatki te tworzą pewnego rodzaju „zanieczyszczenia” wewnątrz struktury emalii, a zwłaszcza w przypadkach, gdy mamy do czynienia z nieregularną granulacją (zdarza się to praktycznie zawsze), zwłaszcza jeżeli chodzi o kwarc. Następnie mieszanina jest poddawana przemiałowi w celu osiągnięcia odpowiedniej gęstości, w zależności od zastosowanej metody. Istnieją dwa rodzaje aplikacji emalii metodą mokrą:

Emaliowanie blach metodą mokrą zanurzeniową - Do chwili obecnej jest to najpowszechniejszy proces i polega na wprowadzeniu elementów przeznaczonych do emaliowania do „kąpeli”. Następnie części są suszone i umieszczane w piecu.

Emaliowanie blach metodą mokrą przez rozpylanie - Technika ta jest udoskonaleniem metody zanurzeniowej i została opracowana w celu przewyciężenia ograniczeń metody mokrej. Opisana powyżej mieszanina nakładana jest na dany element przy użyciu pistoletu rozpylającego (elektrostatycznego lub konwencjonalnego). Następnie części są suszone i umieszczane w piecu jak powyżej.

Metoda sucha natryskowa emaliowania blach grzewczych - Jest to stosunkowo nowy proces (20 lat) i polega na zastosowaniu sproszkowanego surowca bazowego wytwarzanego bezpośrednio przez dostawców i nakładanego bezpośrednio na elementy. Można przypuszczać, że metoda ta daje lepsze efekty z powodu lepszej jakości emalii, homogeniczności, porowatości, pokrycia krawędzi. Proces oparty jest na elektrostatycznym naładowaniu proszku w pistolecie rozpylającym, rozpyleniu „mgły proszkowej” w specjalnej kabinie i przepuszczeniu wszystkich części przez tę mgłę. Wspomniana mgła tworzona jest przez specjalne pistolety, w które wyposażone są programowane roboty.

Zalety suchych powłok emaliowanych obejmują:

- znacznie poprawioną tolerancję grubości powłoki (pozwalającą na cieńsze powłoki oraz wyższe ciśnienie w koszu),

- niższą porowatość w wyniku mniejszej ilości substancji dodatkowych w sproszkowanym surowcu bazowym,
- gładszą powierzchnię emalii,
- brak dużego nagromadzenia emalii w pobliżu krawędzi (brak tzw. „efektu kropli”),
- efektywniejsze pokrycie krawędzi.

Emalia jest topiona na powierzchni w temperaturze około $800 \div 830^{\circ}\text{C}$ i tworzy białą powłokę związaną mechanicznie i chemicznie. Dotrzymanie wysokich wymogów technicznych w procesie aplikacji emalii ma na celu uzyskanie powłoki ściśle przylegającej do podłoża, odznaczającej się takimi cechami jak: właściwe związanie z podłożem metalowym, wysoka odporność na korozję, wysoka odporność na szok termiczny, odporność na ścieranie, szklistą powierzchnię ograniczającą adhezję ciał stałych (popiół, związki wapna, siarki). Dobrze wykonana powłoka z emalii szklistej powinna dawać zabezpieczenie antykorozyjne i umożliwiać łatwe czyszczenie elementów przenoszących ciepło stosowanych w trudnych warunkach spotykanych w niskotemperaturowych warstwach zimnych końców w pogrzewaczach powietrza, a nawet w bardziej agresywnym środowisku panującym w podgrzewaczach gazów. Elementy emaliowane znajdują się również w podgrzewaczach powietrza umiejscowionych po instalacjach selektywnej redukcji katalitycznej DeNox. Grubość emalii musi być dobrana tak, aby zapewnić maksymalną ochronę antykorozyjną przy maksymalnej elastyczności. Ważne jest, aby zapewnić jednakową grubość emalii na powierzchni elementu oraz pełne pokrycie krawędzi. Wybór metody pokrywania ma ogromny wpływ na elastyczność i zabezpieczenie antykorozyjne.

4.3. Trwałość elementów IOS

Zagadnienia trwałości elementów konstrukcyjnych pracujących w IOS, zależą od materiałów stosowanych do ich budowy oraz warunków eksploatacyjnych. Rodzaje materiałów stosowanych do budowy instalacji odsiarczania mimo, iż uwzględniają projektowe warunki pracy instalacji, to są wielokrotnie weryfikowane i ulepszone przez użytkowników w wyniku zdobytych doświadczeń eksploatacyjnych i badań prowadzonych na pracujących instalacjach. Odpowiednia kultura techniczna obsługi instalacji oraz dotrzymywane wysokie standardy technologiczne, są istotnym czynnikiem zwiększającym trwałość elementów składowych instalacji, w tym niewystarczającą trwałość koszy grzewczych, która często w realiach instalacji wynosi $2 \div 4$ lat użytkowania. Wymienione tu czynniki są elementami polepszającymi sprawność końcową instalacji.

5. Procesy niszczenia elementów podgrzewaczy gazów

Instalacje odsiarczania spalin z uwagi na trudne warunki pracy, podlegają procesom niszczenia. Główne procesy niszczące w rejonie obrotowych podgrzewaczy powietrza i spalin to korozja oraz erozja. Intensywność i rozmiary zachodzenia tych procesów są zależne od wielu czynników takich m.in. jak: rodzaj i wielkość instalacji, rodzaj paliwa, zastosowane materiały, częstotliwość wyłączania urządzeń (odstawiania bloku energetycznego), sposób oczyszczania powierzchni grzewczych, techniki i umiejętność prowadzenia eksploatacji kotła i jego urządzeń pomocniczych etc.

5.1. Korozja podgrzewaczy powietrza

Dla osiągnięcia wysokiej sprawności projektuje się kotły z coraz niższą temperaturą wylotową spalin (zmniejszenie straty wylotowej), dochodzącą przy pełnym obciążeniu do 110°C a przy pracy z obciążeniem częściowym temperatura ta może spaść poniżej 100°C. W podgrzewaczach powietrze na wlocie ma temperaturę 20°C gdy pobierane jest z otoczenia. W niskiej temperaturze najgroźniejsza dla kotła jest korozja wywołana przez siarkę. Siarka występuje w spalinach głównie w postaci SO₂ i SO₃, a powstaje przez rozkład siarczanów popiołu i przez utlenianie SO₂:



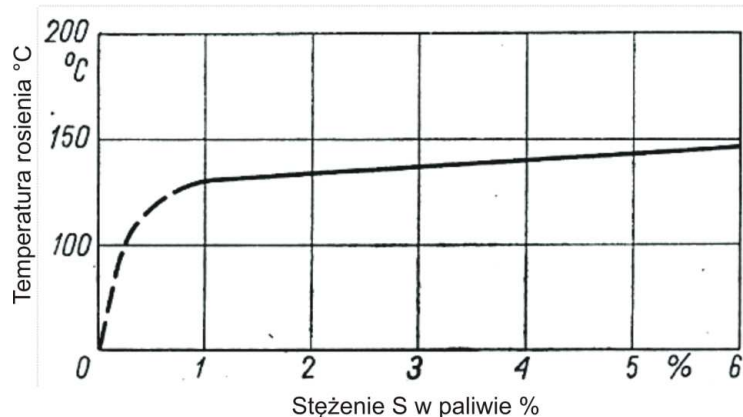
oraz przez przyspieszanie utleniania przez katalizatory takie jak Fe₂O₃, V₂O₅ itp.

W połączeniu z parą wodną otrzymuje się kwas siarkowy:



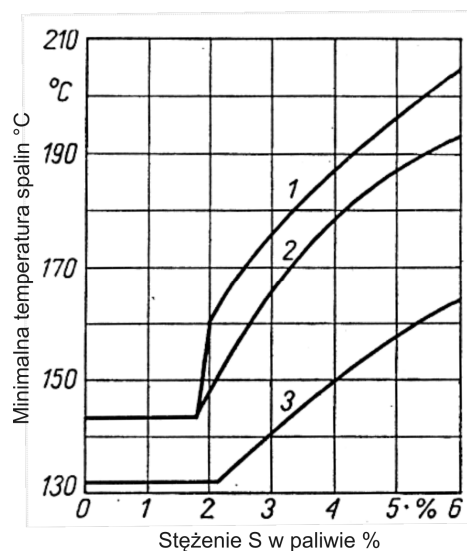
Reakcja ta zachodzi bardzo łatwo przy ciśnieniu atmosferycznym i w zakresie temperatury 450÷550°C, zaczyna się tworzyć kwas siarkowy (H₂SO₄). Koniec tej reakcji następuje w temperaturze pomiędzy 150÷250°C. W niższej temperaturze kwas siarkowy skrapla się na ścianach metalowych konstrukcji podgrzewaczy i kanałów i następuje korozja. Wysoka temperatura i mały nadmiar powietrza wpływają dodatnio na eliminowanie korozji, gdyż czynniki te utrudniają powstawanie korozji.

Duży nadmiar powietrza i niska temperatura występują przy uruchamianiu kotłów. Kotły opalane paliwem z dużą zawartością siarki i często uruchamiane ulegają silnej korozji. Na rys. 5.1 pokazano krzywą punktów rosenia w zależności od zawartości siarki.



Rys. 5.1 Zależność temperatury rosienia od zawartości siarki w paliwie [36]

Widać z wykresu, że niskie wartości punktu rosy występują przy zawartości siarki w paliwie mniej niż 1%. Przy większej niż 1% zawartości siarki, punkt rosy występuje w zakresie temperatury 140÷150°C, tzn. prawie w stałej temperaturze. Korozja najintensywniej występuje w temperaturze 30÷40°C poniżej punktu rosy. Przy określonej zawartości siarki w paliwie należy tak projektować kocioł, aby temperatura powietrza na wlocie do podgrzewacza powietrza była wystarczająco wysoka aby odprowadzić powstającą parę wodną. Na rys. 5.2 pokazano wykres dopuszczalnych, minimalnych temperatur spalin w zależności od zawartości siarki w paliwie



Rys. 5.2 Minimalne zalecane temperatury spalin w zależności od zawartości siarki w paliwie[36] - 1 – palenisko rusztowe, 2 – palenisko olejowe, 3 – palenisko pyłowe.

Aby móc pracować przy niskich temperaturach spalin (wysokie η), aby uniknąć powstawania korozji w niskich temperaturach, należy wyeliminować SO_3 ze spalin jeszcze w komorze paleniskowej, gdyż wówczas zostanie obniżony punkt rosy i nie powstaną warunki

sprzyjające powstawaniu korozji. SO_3 można wyeliminować przez związanie go z innymi składnikami, tworząc związki neutralne.

Próbowano stosować różne składniki, jednak najlepsze rezultaty otrzymano przy dawkowaniu do paliwa dolomitu i amoniaku. Dawkowanie dolomitu lub amoniaku jest jednak kłopotliwe. Prostszy sposób jest podniesienie temperatury powietrza na wlocie do podgrzewacza. Temperaturę ścianki w podgrzewaczu powietrza, przy pominięciu zanieczyszczenia je przez popiół można obliczyć za pomocą wzoru (5.3) [36].

$$t_{sc} = t_{pow} + (t_{sp} - t_p) / (1 + (\alpha_{pow} / \alpha_{sp})) \quad (5.3)$$

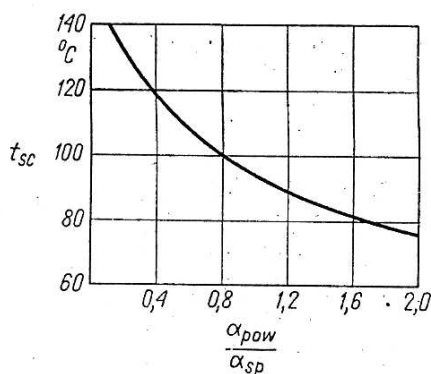
gdzie: α_{pow} - współczynnik wnikania ciepła od ścianki do powietrza (α_2),

α_{sp} - współczynnik wnikania ciepła od spalin do ścianki (α_1).

Jeżeli $\alpha_{sp} = \alpha_{pow}$ to temperatura ścianki równa się

$$t_{sc} = (t_{sp} + t_{pow}) / 2 \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (5.4)$$

Znając jakość paliwa i zawartość w nim siarki można z podanych wykresów zorientować się, jaka powinna być temperatura ścianki, aby nie wystąpiła korozja.



Rys. 5.3 . Temperatura ścianki w zależności od stosunku $\alpha_{pow} / \alpha_{sp}$

Jeżeli podgrzewacz zaprojektuje się tak, że $\alpha_{pow} < \alpha_{sp}$, to wzrośnie temperatura ścianki, co pokazuje wykres na rys. 5.3. Aby to osiągnąć należy stosować mniejsze prędkości przepływu powietrza, a większe spalin. Opisana korozja gazowa, występująca w niskich zakresach temperatury spalin nazywa się w technice korozją niskotemperaturową [62,63]. Szczególnie narażonym na korozję obszarem podgrzewaczy powietrza jest tzw. „zimny koniec” narażony na pracę w warunkach poniżej temperatury punktu rosy, która w kotłach pyłowych wynosi ok. 40 °C.

Ze względów opisanych powyżej wymaga się od elementów grzewczych odpowiedniej odporności na korozję. Rozmiary korozji elementów grzewczych podgrzewaczy typu Ljungströem zależne są od ekspozycji elementów na środowisko korozji niskotemperaturowej zależnej m.in. od rodzaju paliwa. W celu podniesienia odporności na korozję przeprowadzono

próby zastosowania nowych gatunków stali na elementy grzewcze. W jednej z elektrowni opalanych gazem zastosowano materiał ze stali o zawartości 7% chromu (Cr). Po przeprowadzeniu testu trwającego dwadzieścia pięć miesięcy wielkość korozji była o ponad 50% mniejsza niż w przypadku materiału CRLS (Corrosion Resistant Low Alloy Steel) stosowanego dotychczas [72÷74]. Ponadto stwierdzono mniejszą adhezję popiołu co złagodziło blokowanie przepływu przez zanieczyszczone elementy grzewcze. Jednym z rozwiązań stosowanych w celu zwiększenia odporności elementów grzewczych podgrzewaczy powietrza na korozję jest stosowanie elementów emaliowanych. Elementy emaliowane są dobrym rozwiązaniem na środowisko siarkowego kwaśnego punktu rosy lub wodnego punktu rosy [75]. Kosze emaliowane zaczęto stosować w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Zastosowanie warstwy emalii zwiększa żywotność koszy grzewczych.

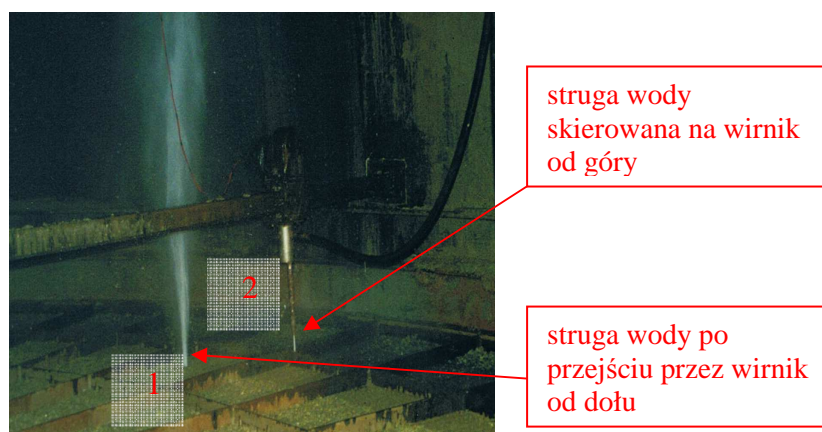
5.2. Korozja elementów konstrukcyjnych i eksploatacyjnych IOS

Eksploatacja IOS związana jest z pracą urządzeń w atmosferze wysoce korozyjnej, ze znaczną tendencją do zanieczyszczania elementów grzewczych. Problematyka korozji urządzeń IOS jest istotna z tego względu, że zarówno spaliny surowe jak też odsiarczone zawierają szereg związków, a głównie jonów SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- i F^- , które rozpuszczone w wodzie stanowią środowisko agresywne dla elementów konstrukcyjnych [58]. Typowe środowisko występujące w IOS wykazuje wartość pH w granicach 3 do 5, obecność Cl^- w zakresie od 0,1 do 0,5% oraz jonów F^- od 0 do 500 ppm [59]. Ryzyko korozji jest zdecydowanie większe gdy szybkość przepływu spalin jest mała lub gdy blok energetyczny jest odstawiony. Wówczas pH spadać może poniżej wartości 1, koncentracja chlorków wzrastać do zakresu 5 do 10%, a fluoru (gdy węgiel zawiera fluorki) wzrastać do kilku tysięcy ppm. W rejonach o dużej szybkości przepływu spalin bądź przy dużych ciśnieniach wody stosowanej np. do okresowego czyszczenia płyt grzewczych regeneracyjnego podgrzewacza spalin, dodatkowym procesem niszczącym jest erozja [57]. Elementami instalacji szczególnie narażonymi na korozję są obrotowe podgrzewacze spalin REGAVO odpowiedzialne za uzyskanie odpowiedniej temperatury spalin wylotowych. Najślabszym ogniwem podgrzewaczy spalin są elementy grzewcze (kosze grzewcze). Ich wrażliwość na korozję i związana z tym niska trwałość rzędu 3÷5 lat (w skrajnych przypadkach 2 lata) jest przyczyną licznych odstawień instalacji, a w konsekwencji całego bloku energetycznego i źródłem generowania kosztów. Trudne warunki pracy podgrzewaczy, zmienność temperatury w zakresie od ok. 40°C do 150°C powodują, że procesy korozyjne materiałów metalicznych są przyczyną powstawania kosztów zarówno z tytułu utraconych zysków ze

sprzedży energii jak również zmiennych kosztów remontowych. W podgrzewaczach spalin szczególnym zagrożeniem jest korozja siarkowa elementów grzewczych dodatkowo wspomagana związkami, chloru, fluoru i popiołu usuwanymi ze spalin podczas odsiarczania [60,61].

5.3. Erozja elementów mokrej instalacji odsiarczania spalin MIOS (erozja popiołowa, wodna)

Niektóre elementy IOS, jak kanały spalin czy obrotowe podgrzewacze spalin REGAVO, narażone są na niszczące działanie erozji. Proces ten zachodzi wskutek działaniu strugi spalin na powierzchnie czołowe blach grzewczych jak również w wyniku działania sprężonego powietrza oraz strugi wody pod wysokim ciśnieniem w trakcie okresowych zabiegów czyszczenia wirnika podgrzewacza. Struga spalin zawierająca związki wapnia oraz popiołu atakuje powierzchnię metalu powodując jej wycieranie. Otwierające się na powierzchni emalii pory powstałe w procesie emaliowania, są miejscem inicjowania korozji co przyspiesza proces niszczenia najpierw powłoki a następnie materiału rodzimego. Woda podawana okresowo przez dysze zdmuchiwalcy pod ciśnieniem 120÷150 atm działa erozyjnie na kosze grzewcze. W postojach instalacji podczas mycia podgrzewacza specjalnym agregatem przemysłowym, ciśnienie strugi wody wynosi nawet powyżej 350 atm. co pozwala usunąć większość osadów z profilowanymi blach koszy grzewczych (rys. 5.7).



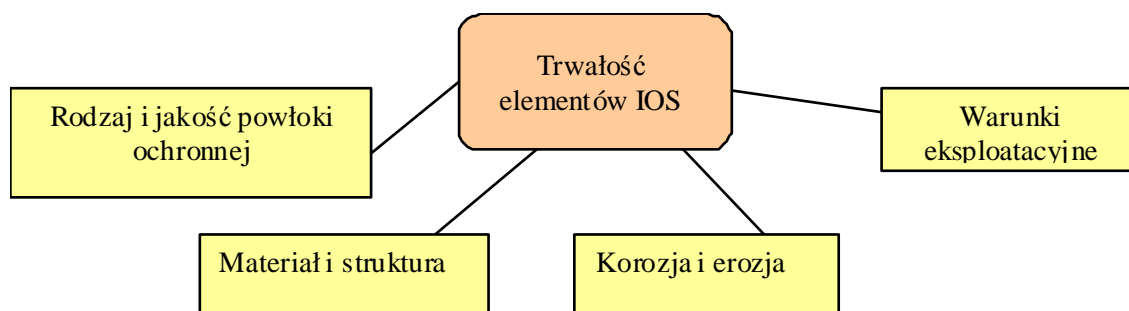
Rys. 5.7. Struga wody o ciśnieniu 350 atm podczas mycia wirnika o wysokości 1100mm: 1 - po przejściu przez wirnik REGAVO; 2 - przed przejściem przez wirnik.

Działanie strugi wody pod wysokim ciśnieniem bezpośrednio na elementy konstrukcyjne sprzyja procesom erozji, co w połączeniu z zachodzącymi procesami korozji przyspiesza niszczenie tych elementów.

6. Podsumowanie części literaturowej

Zjawiska korozji i erozji stopów metali w kotłach energetycznych, znane są od lat i wielokrotnie opisywane były w literaturze. Jednakże procesy niszczenia elementów pomocniczych kotłów, w tym także regeneracyjnych obrotowych podgrzewaczy gazu wywołane zjawiskami korozji i erozji, nie były dotychczas przedmiotem większego zainteresowania i w związku z tym nie są wystarczająco dobrze poznane. Dostępne pozycje literatury technicznej jak i pojawiające się w ostatnich latach publikacje, ze względów komercyjnych traktują wyrywkowo zachodzące podczas eksploatacji procesy niszczenia elementów konstrukcyjnych regeneracyjnych obrotowych wymienników ciepła typu Ljungström. Dostępna literatura wprawdzie sygnalizuje istnienie takich zjawisk, nie opisując szerzej ich przebiegu ani przyczyn powstania, traktując te zjawiska jedynie jako towarzyszące eksploatacji tych instalacji. Krótka historia istnienia MIOS w tym obrotowych podgrzewaczy wykorzystywanych do podgrzewu spalin, prawdopodobnie jest powodem ograniczonej ilości publikacji w literaturze fachowej w tym zakresie w porównaniu choćby z ilością pozycji poświęconych procesom niszczenia elementów ciśnieniowych kotłów. Powszechnie stosowanie MIOS rozpoczęło się w energetyce na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku. Wieloletnie doświadczenia i obserwacje autora zdobyte podczas pracy zawodowej w Wydziale Remontów Urządzeń Kotłowych Elektrowni Opole, były inspiracją do rozpoczęcia szerszych badań nad skutkami ale także przyczynami wówczas jeszcze nieznanymi, a zaobserwowanych zjawisk.

Dzięki nawiązaniu współpracy z Politechniką Opolską a następnie z Politechniką Śląską, stało się możliwe bardziej szczegółowe rozpoznanie przez autora zachodzących zjawisk. Przeprowadzone badania miały na celu rozpoznanie mechanizmów i przyczyn przedwczesnego zużycia wybranych elementów obrotowych podgrzewaczy powietrza i spalin. Początek zbierania doświadczeń z eksploatacji zbiegł się z procesem uruchamiania instalacji mokrego odsiarczania spalin na kolejnych blokach w Elektrowni Opole. MIOS w Elektrowni Opole uruchamiane były jako jedne z pierwszych w krajowej energetyce. Mimo kilkunastu lat zbierania kolejnych doświadczeń i prowadzenia badań z blachami emaliowanymi problem uzyskania powłoki emaliowej o odpowiedniej jakości i wymaganych właściwościach oraz optymalnej trwałości jest nadal aktualny. Obecnie stosowane kosze grzewcze zapewniają skuteczną trwałość eksploatacyjną wynoszącą ok. 4-5 lat co jest okresem niezadowalającym dla użytkowników. Trwałość elementów stosowanych w IOS jest determinowana przez wiele czynników, z których najważniejsze przedstawiono na rys. 6.1.



Rys.6.1. Główne czynniki wpływające na trwałość elementów IOS

Wszystkie te wymogi z punktu widzenia technicznego są bardzo istotne. Jednakże cały łańcuch produkcji energii elektrycznej, jej dystrybucji, przesyłu i sprzedaży odbiorcy końcowemu, podlega mechanizmom rynkowym i oparty jest o rachunek ekonomiczny, który często eliminuje najlepsze rozwiązania techniczne. Postawiony w pracy cel to zaprojektowanie technologii i wykonanie, w warunkach krajowych, wyrobu optymalnego o właściwościach porównywalnych lub lepszych od importowanych, po ekonomicznie akceptowanych kosztach.

W związku z tym celem działań jest określenie techniczno-technologicznych warunków wykonania wymiennych elementów grzewczych o właściwościach i cenie porównywalnych lub konkurencyjnych w stosunku do kupowanych za granicą.

Dzięki przeprowadzonym badaniom osiągnięcie tego celu stało się możliwe i wskazało na potencjalne możliwości wytwórcze krajowego przemysłu. Osiągnięty efekt daje podstawy do obniżenia w przyszłości kosztów eksploatacyjnych i remontowych ponoszonych przez krajowe przedsiębiorstwa energetyczne, umożliwiając jednocześnie utrzymanie odpowiedniej sprawności i dyspozycyjności na konkurencyjnym rynku wytwarzania energii.

BADANIA WŁASNE

7. Teza, cel i zakres pracy

Eksploracja instalacji odsiarczania spalin rodzi szereg złożonych problemów technicznych. Elementami instalacji szczególnie narażonymi na procesy niszczenia są podgrzewacze spalin typu REGAVO, w których problemy eksploatacyjne są podobne, do tych które występują w obrotowych podgrzewaczy powietrza typu LUVVO, ale ich przebieg jest zdecydowanie intensywniejszy. Na powierzchniach koszy grzewczych podgrzewaczy osadzają się substancje niesione przez spaliny surowe z kotła, jak też związki wapnia porywane z absorbera. W procesie oczyszczania, wilgotne spaliny zawierające agresywne związki po przejściu przez absorber kierowane są na elementy grzewcze, powodując przyspieszenie ich niszczenia. Intensywność procesów niszczenia wywołanych głównie przez korozję i erozję profilowanych blach emaliowanych, powoduje, że trwałość koszy grzewczych nie przekracza 5 lat, co z punktu widzenia eksploatacji nie jest wynikiem zadowalającym.

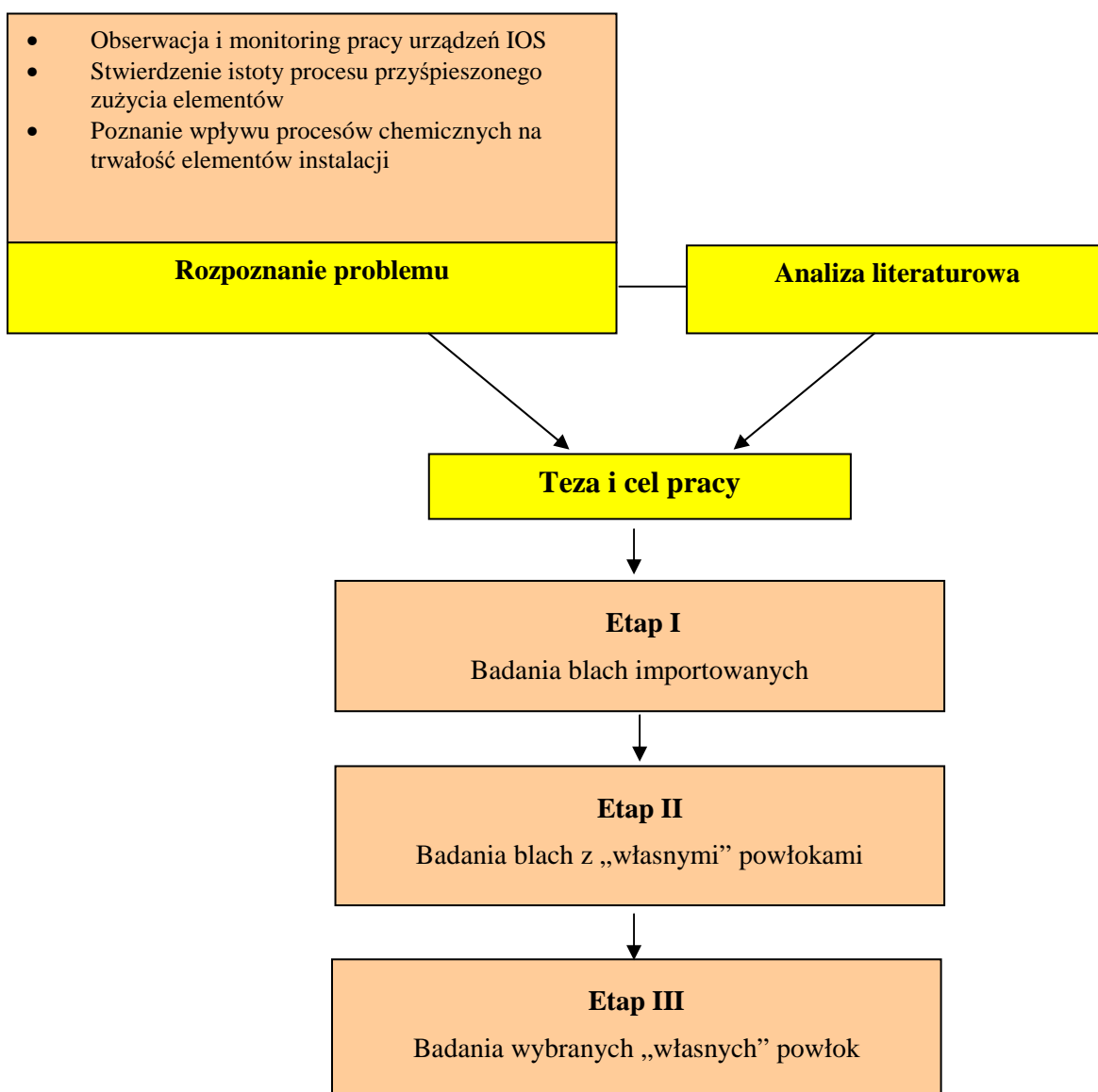
Stan wiedzy i praktyczne potrzeby w tym zakresie pozwoliły na sformułowanie następującej tezy rozprawy doktorskiej:

„Możliwy jest taki dobór materiału konstrukcyjnego i technologii wytworzenia powłoki ochronnej, w warunkach krajowych, które uwzględniając procesy zachodzące w instalacji, zapewnią wymaganą optymalną trwałość materiałów konstrukcyjnych obrotowych podgrzewaczy powietrza i spalin stosowanych w energetyce”.

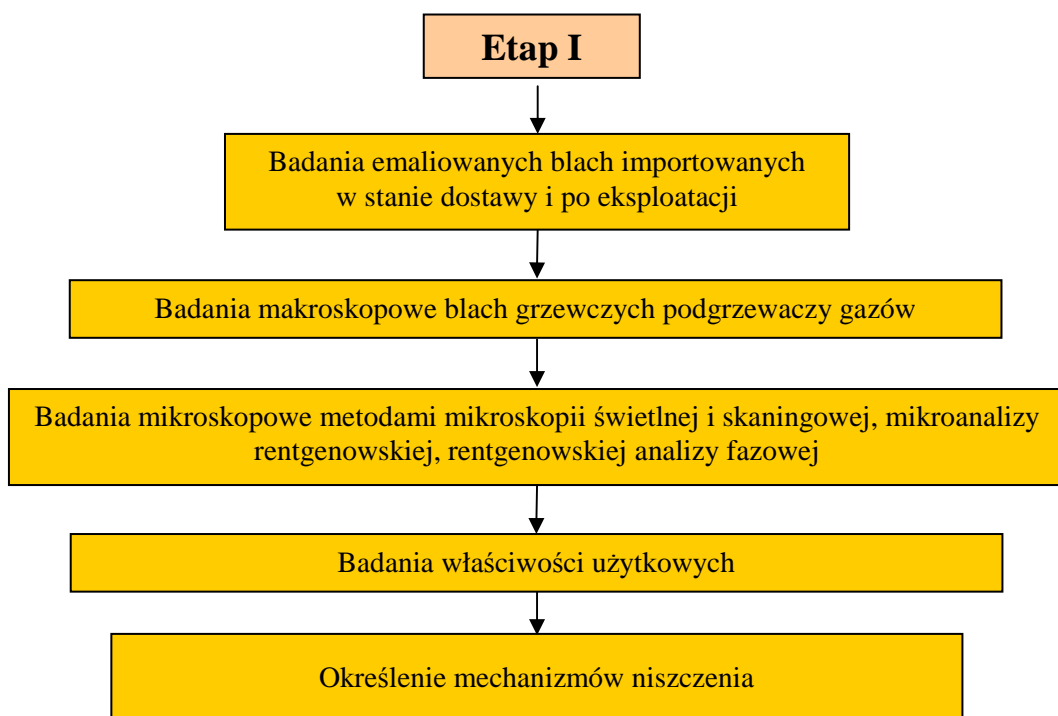
Celem pracy jest analiza procesów niszczenia koszy grzewczych oraz opracowanie założeń techniczno-technologicznych i wdrożenie krajowego rozwiązania emaliowanych elementów grzewczych regeneracyjnych podgrzewaczy gazów o podwyższonej trwałości w stosunku do stanu istniejącego i właściwościach porównywalnych do elementów importowanych dostępnych na rynku.

8. Materiały i program badań

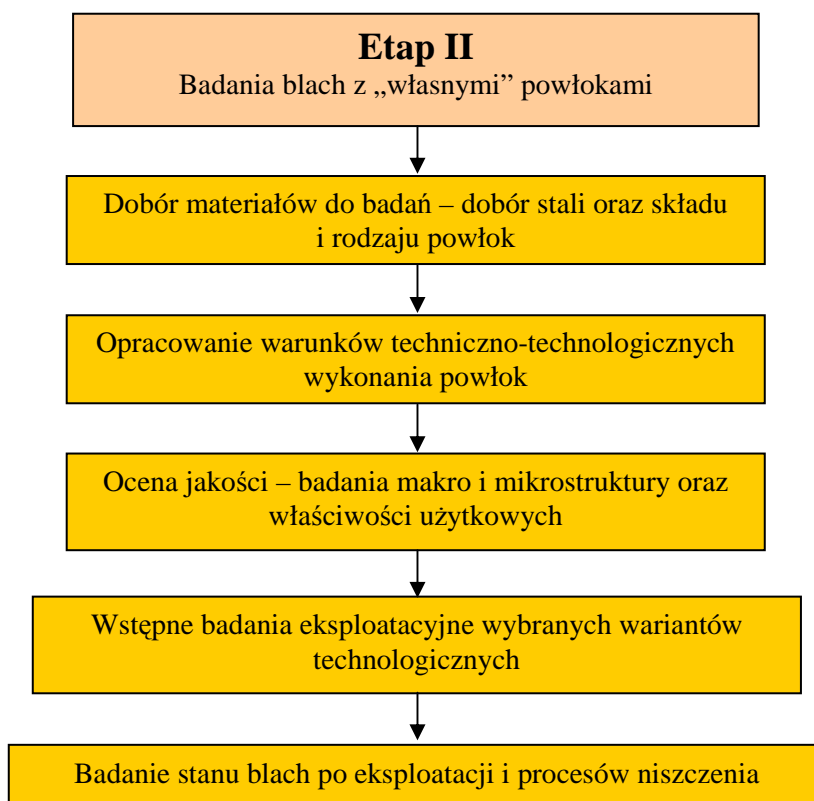
Dla osiągnięcia sformułowanego celu przyjęto dwuetapowy program realizacji pracy, który został przedstawiony na rys. 8.1. W ramach I etapu pracy wykonano badania na elementach importowanych w stanie dostawy oraz po okresie od ok. 1 roku do 3 lat eksploatacji. Na etap II pracy składają się badania własne na eksperymentalnie wykonanych elementach, stąd w dalszej części pracy często używane jest określenie powłoki „własne”.



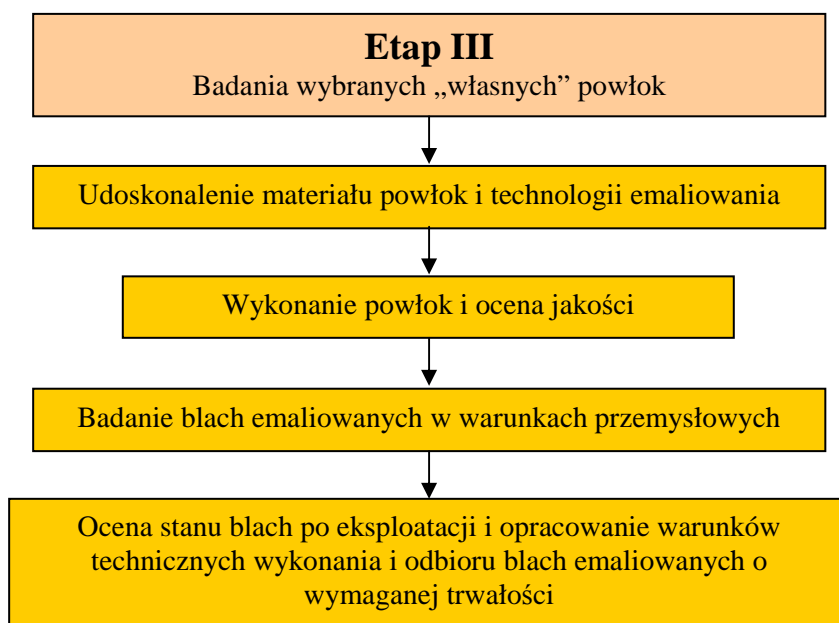
Rys. 8.1. Program realizacji pracy z podziałem na kolejne etapy badań



Rys. 8.2a. Schemat blokowy Etapu I programu badań własnych



Rys. 8.2b. Schemat blokowy Etapu II A programu badań własnych



Rys. 8.3. Schemat blokowy Etapu III programu badań własnych po wstępnej selekcji próbek

Badania prowadzone na elementach koszy grzewczych podzielono na dwa zasadnicze etapy.

➤ **Etap pierwszy** - dotyczący badań elementów importowanych, produkowanych seryjnie i pracujących kilka lat w instalacjach przemysłowych. W etapie tym badaniom poddano:

- profilowane emaliowane blachy koszy,
- ramy koszy,
- blachy osłonowe koszy,

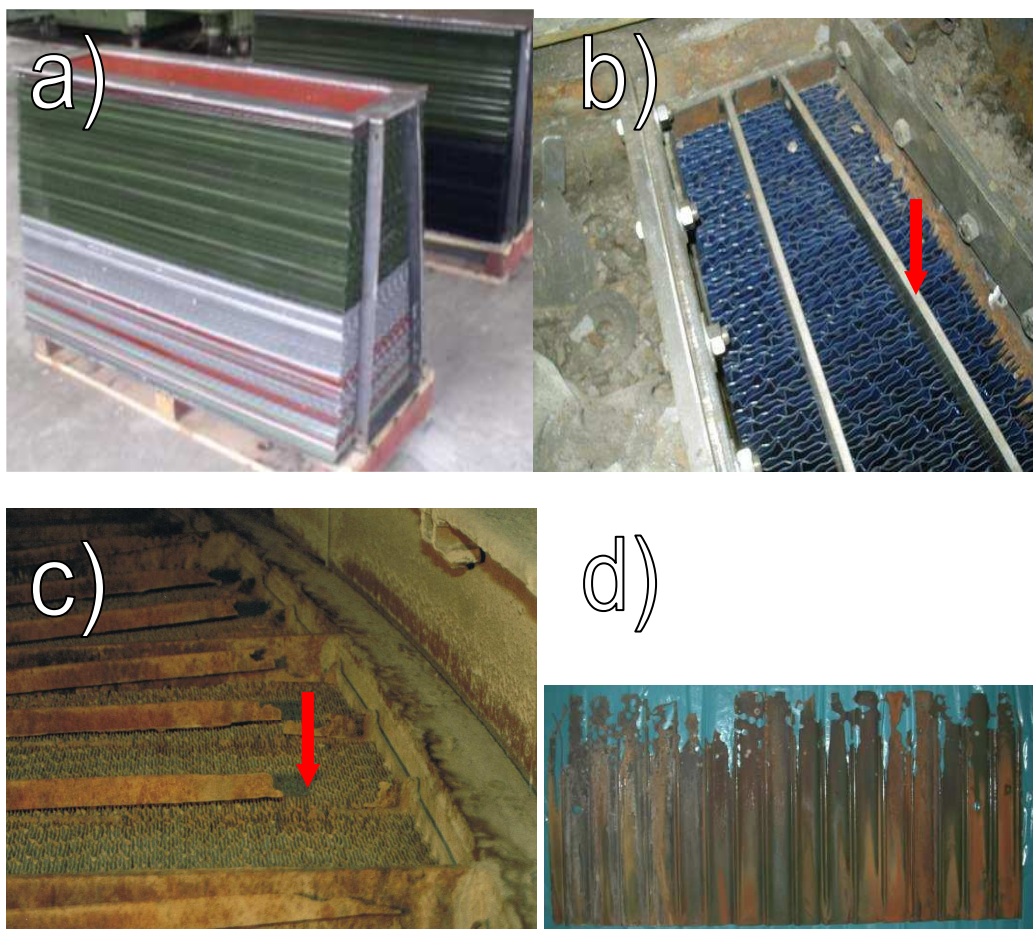
w stanie wyjściowym i po eksploatacji.

➤ **Etap drugi i trzeci** - dotyczące badania próbek płaskich oraz profilowanych elementów wykonanych według zaproponowanych własnych wariantów materiałowo-technologicznych przygotowanych do badań laboratoryjnych w warunkach eksploatacyjnych Elektrowni Opole, PKN ORLEN i Elektrowni Łaziska.

Zakres badań blach z powłokami w stanie dostawy i po eksploatacji obejmował:

- badania makroskopowe oraz badania grubości emalii,
- badania metalograficzne przy użyciu mikroskopii świetlnej oraz skaningowej – ocena porowatości,
- mikroanaliza składu chemicznego powłok, produktów korozji i osadów,
- rentgenowska analiza składu fazowego powłok, produktów korozji i osadów,
- badania właściwości użytkowych - odporność na korozję i erozję,

- badanie własności mechanicznych – przyczepność.



Rys. 8.1. Typ obiektu badań: a) przykładowe „własne” elementy grzewcze przed montażem w podgrzewaczu, b) „własny” element grzewczy zamontowany w wirniku podgrzewacza, c) uszkodzone ramki koszy importowanych po eksploatacji, d) przykład zniszczonej blachy emaliowanej. Strzałkami pokazano materiał płaskowników łączących obudowę kosza grzewczego w stanie nowym i po eksploatacji

Przeprowadzenie prób eksploatacyjnych, umożliwiło osiągnięcie wytyczonych celów pośrednich pracy, takich m.in. jak identyfikacja procesów i czynników wpływających na niszczenie i trwałość koszy grzewczych.

9. Badania warunków eksploatacyjnych koszy grzewczych

Uszkodzenia powierzchni ogrzewalnych wymienników ciepła są efektem agresywnego oddziaływania środowiska pracy podgrzewaczy. Agresywność środowiska potęgowana jest wskutek kondensacji pary wodnej, a także występowania podwyższonej temperatury oraz higroskopijnych zanieczyszczeń stałych na powierzchniach roboczych. Zanieczyszczenia te oraz produkty korozji ograniczają przekrój czynny kanałów przelotowych między profilami elementów grzewczych podgrzewacza, prowadząc często do ich całkowitego zatkania. Pogarsza to w znacznym stopniu sprawność energetyczną wymiennika. Temperatura spalin wylotowych wynosząca w niektórych przypadkach pracy poniżej 100°C stwarza takie warunki pracy, że najbardziej narażoną częścią na niskotemperaturową korozję siarkową jest tzw. zimny koniec podgrzewacza.

9.1. Badania składu spalin oraz pomiar temperatury punktu rosy

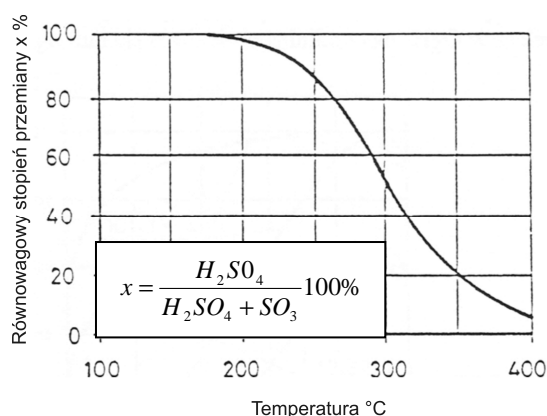
Środowisko eksploatacyjne koszy grzewczych podgrzewaczy spalin i powietrza charakteryzuje się znaczną agresywnością głównie z uwagi na zawartość siarki, która pochodzi ze spalanej paliwa. Podczas spalania zasiarzonych paliw siarka utlenia się do SO₂. Niewielka część dwutlenku siarki, wobec nadmiaru tlenu w stosunku do ilości stechiometrycznej ulega podczas schładzania spalin dalszemu utlenianiu do SO₃. Szczególnie intensywnie proces ten zachodzi w zakresie temperatury 400÷600°C. Wytworzony trójtlenek siarki reagując z parą wodną zawartą w spalinach tworzy pary kwasu siarkowego [87,88]. Badania wykazały, że przy temperaturze poniżej ok. 200°C reakcja między SO₃ i parą wodną przebiega w sposób natychmiastowy, zatem jeśli w mieszaninie gazowej występuje trójtlenek siarki, to mieszanina ta nie może zawierać pary wodnej. Reakcja odwracalna występuje dopiero w temperaturze powyżej 200°C [89] – (rys. 9.1). Przy dalszym, schładzaniu mieszanina H₂SO₄ i H₂O ulega kondensacji. Temperaturę tej przemiany fazowej nazywa się punktem rosy. Spotyka się dwie definicje kwasowego punktu rosy spalin:

- fizyczny punkt rosy - θ_r , czyli temperatura spalin, przy której występuje równowaga faz: gazowej i ciekłej; może być określona za pomocą prób laboratoryjnych,
- praktyczny punkt rosy t_r , czyli temperatura spalin, przy której na umieszczonej w strumieniu spalin powierzchni (czujniku pomiarowym) rozpoczyna się kondensacja par kwasu.

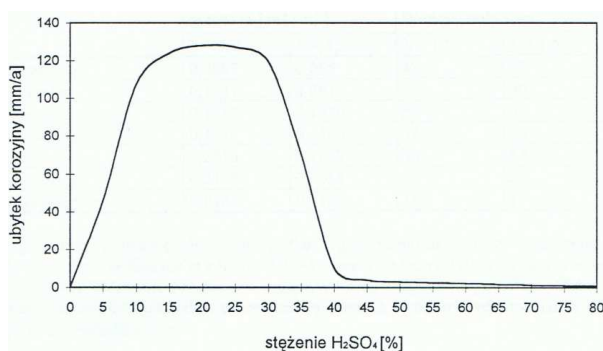
W praktyce mierzony za pomocą czujników przewodnościowych punkt rosy kwasu leży o 2÷8°C niżej od fizycznego, co spowodowane jest zapotrzebowaniem energii do tworzenia się zarodków kondensacji.

Przeciętnie koncentracja kwasu w rosie wykroplonej na powierzchni, w obszarze temperatury od 70 do 120°C, wynosi 20÷30%, co jest stężeniem odpowiadającym maksymalnej intensywności korozji stali węglowej (rys. 9.2).

W miarę spadku zawartości H₂SO₄ w spalinach kwasowy punkt rosy obniża się, aby przy braku kwasu siarkowego osiągnąć wartość t_{wr} – wodnego punktu rosy, zdeterminowanego przez koncentrację pary wodnej w spalinach. Elementy układu narażone na działanie spalin o temperaturze niższej od t_r (lub gdy temperatura powierzchni jest niższa od t_r) są zagrożone korozją. Dotyczy to zarówno podgrzewaczy powietrza, podgrzewaczy spalin czy kanałów spalin wraz z kominem. Intensywność korozji jest zależna od strumienia wykroplonego kwasu, który jest funkcją różnicy temperatur między spalinami i powierzchnią oraz od stężenia H₂SO₄.



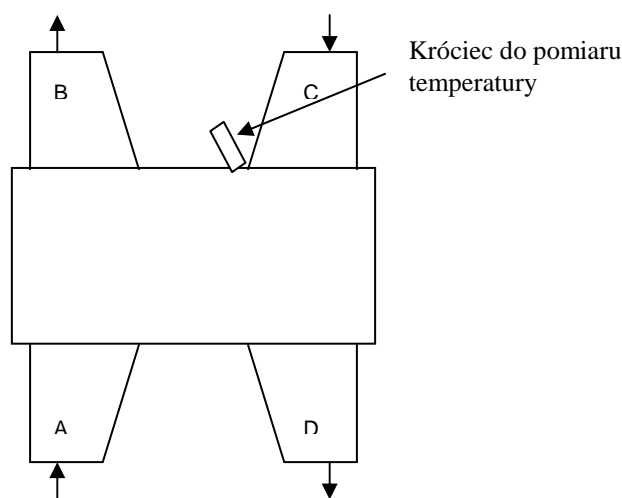
Rys. 9.1. Równowagowy stopień przemiany SO₃ w H₂SO₄ dla gazów zawierających 8% (obj.) pary wodnej[88]



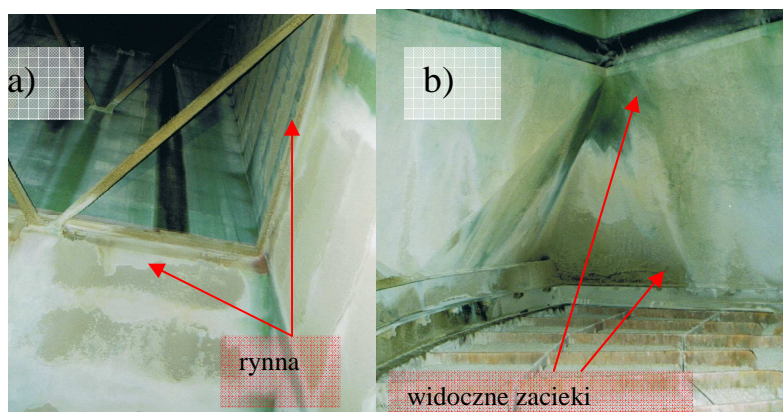
Rys. 9.2. Zależność ubytku korozyjnego stali węglowej od stężenia H₂SO₄ (w temp. 90 °C) [88]

Ze względu na charakter prowadzonych badań, niezbędną informacją jest wartość punktu rosy w zależności od temperatury spalin w analizowanych instalacjach podgrzewaczy REGAVO. Pomiar punktu rosy wykonano metodą przewodnościową za pomocą przyrządu ADM 220 firmy Land. Pomiar przeprowadzony był w kanałach spalin surowych oraz oczyszczonych na wlocie i wylocie z podgrzewacza spalin REGAVO. W celu pomiaru temperatury koszy wewnątrz wirnika REGAVO zabudowano specjalnie przygotowany króciec pomiarowy

zlokalizowany na kanale dopływu spalin oczyszczonych z absorbera do podgrzewacza – tzw. czyste zimne spaliny. Pomiar wykonano pirometrem przemysłowym typu SOLO 3 firmy LAND poprzez specjalnie zabudowany króciec. Lokalizację króćca pomiarowego do pomiaru temperatury przedstawiono schematycznie na rys.9.3. Temperaturę spalin w rejonie pomiaru temperatury koszy mierzono termoparami NiAl (typ K) w połączeniu z miernikiem typu THERM 3280-8B firmy Ahlborn Mess und Regelungstechnik. Próbki skroplin do analizy pobrano z odprowadzenia rynny pełniącej rolę „łapacza skroplin”, zabudowanej w kanale spalin czystych za REGAVO (rys. 9.4). Rynna ta zamontowana jest nad wirnikiem REGAVO i zabezpiecza wirnik REGAVO przed spływającym po ścianach kanałów spalin kondensatem. Istnieją jednak miejsca poniżej rynny, w których po ściankach spływa kondensat (rys. 9.4b)



Rys. 9.3 Schemat lokalizacji punktów pomiarowych REGAVO



Rys. 9.4. a) fotografia rynny odprowadzającej kondensat;
b) widoczne ślady zacieków na ścianie kanału nad wirnikiem REGAVO

Uzyskane wyniki pomiaru punktu rosy oraz analizy składu chemicznego pobranych skroplin przedstawione zostały w tabeli 9.1 i 9.2.

Tabela 9.1 Przykładowy pomiar temperatury kwasowego punktu rosy spalin w kanałach regeneracyjnego podgrzewacza spalin REGAVO.

Miejsce pomiaru	Temperatura spalin [°C]	Punkt rosy spalin [°C]	Nadciśnienie spalin [kPa]
A - pomiar 1	135	38	3,40
A - pomiar 2	136	38	
A - pomiar 3	135	40	
B - pomiar 1	82	39	2,55
B - pomiar 2	84	40	
B - pomiar 3	83	39	
C - pomiar 1	44	43	1,58
C - pomiar 2	44	44	
C - pomiar 3	44	43	
D - pomiar 1	102	44	0,65
D - pomiar 2	101	43	
D - pomiar 3	102	44	

Tabela 9.2 Wyniki analiz skroplin z REGAVO

Lp.	Oznaczenie próbki	Zawartość H ₂ SO ₄ [g/dm ³]	Stężenie H ₂ SO ₄ [%]	Odczyn pH
1	Skropliny - próbka 1	12,2	1,24	1,36
2	Skropliny - próbka 2	14,41	1,43	1,28
3	Skropliny - próbka 3	12,79	1,27	1,34

Powyższe wyniki wskazują na silnie kwasowy odczyn powstających skroplin, a należy pamiętać, że już niewielkie stężenie jest wystarczające do powstania korozji [91]. Pomiar składu chemicznego spalin wykonano w kanałach na wlocie i wylocie z podgrzewacza spalin REGAVO w punktach przedstawionych A,B,C,D jak na rys. 9.3. Skład spalin określono przy pomocy analizatora MADUR GA – 60 firmy ELJACK działającym w oparciu o cele elektrochemiczne i określającym zawartość O₂,CO, SO₂, NO, NO₂ oraz CO₂ i temperaturę. Wyniki pomiaru składu spalin wyznaczone bezpośrednio w kanałach przed i za podgrzewaczem spalin zawarto w tabeli 9.3, a wyniki pomiarów wilgotności w tabeli 9.4.

Tabela 9.3 Wyniki pomiaru składu spalin wyznaczone bezpośrednio w kanałach przed i za REGAVO.

Lp.	Wyszczególnienie	Jednostka	Pomiar 1	Pomiar 2	Średnia
1	2	3	4	5	6
Kanał A. Wlot spalin surowych z elektrofiltra do REGAVO					
1	zawartość O ₂	%	5,71	5,76	5,74
2	zawartość CO	ppm	26	11	18,5
		mg/m ³	32	13	22,5
3	zawartość SO ₂	ppm	693	754	723,5
		mg/m ³	2031	2221	2121,5
4	zawartość NO	ppm	190	193	191,5
		mg/m ³	254	258	256
5	zawartość NO ₂	ppm	0	0	0
		mg/m ³	0	0	0
6	temp. spalin	°C	138,2	137,8	138
7	ciśnienie spalin	kPa	305	3,5	3,5

Tabela 9.3cd. Wyniki pomiaru składu spalin wyznaczone bezpośrednio w kanałach przed i za REGAVO.

Kanał B. Wlot spalin surowych do absorbera					
8	zawartość O ₂	%	5,98	5,90	5,94
9	zawartość CO	ppm	8	5	6,5
		mg/m ³	7	5	5
10	zawartość SO ₂	ppm	610	707	658,5
		mg/m ³	1817	2066	1941,5
11	zawartość NO	ppm	195	204	199,5
		mg/m ³	263	273	268
12	zawartość NO ₂	ppm	0	0	0
		mg/m ³	0	0	0
13	temp. spalin	°C	88	87,4	87,7
14	ciśnienie spalin	kPa	2,3	2,3	2,3
Kanał C. Wlot spalin oczyszczonych do REGAVO					
15	zawartość O ₂	%	5,81	5,77	5,79
16	zawartość CO	ppm	10	9	9,5
		mg/m ³	12	11	11,5
17	zawartość SO ₂	ppm	17	17	17
		mg/m ³	49	49	49
18	zawartość NO	ppm	185	196	190,5
		mg/m ³	247	262	254,5
19	zawartość NO ₂	ppm	0	0	0
		mg/m ³	0	0	0
20	temp. spalin	°C	46,5	46,5	46,5
21	ciśnienie spalin	kPa	1,7	1,7	1,7
Kanał D. Wylot podgrzanych oczyszczonych spalin z REGAVO					
22	zawartość O ₂	%	6,07	6,22	6,15
23	zawartość CO	ppm	0	0	0
		mg/m ³	0	0	0
24	zawartość SO ₂	ppm	48	50	49
		mg/m ³	143	146	144,5
25	zawartość NO	ppm	191	191	191
		mg/m ³	255	255	255
26	zawartość NO ₂	ppm	0	0	0
		mg/m ³	0	0	0
27	temp. spalin	°C	103,3	100	101,65
28	ciśnienie spalin	kPa	0,63	0,63	0,63

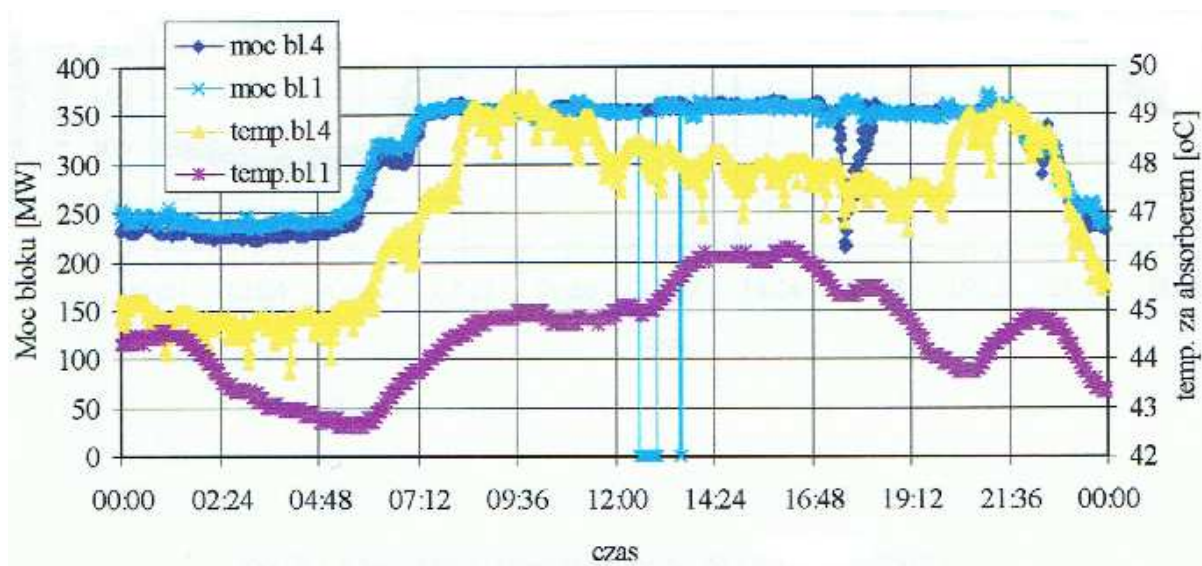
Tabela 9.4 Wilgotność gazu w mierzonych punktach.

Lp.	Wielkość	Jednostka	Wartość
1	2	3	4
Kanał A. Wlot spalin surowych z elektrofiltra do REGAVO			
1	Średnia temperatura spalin	°C	138
2	Zawartość O ₂	%	5,74
3	Ciśnienie spalin	kPa	3,5
4	Temperatura punktu rosy t _r	°C	39
5	Stopień zawilżenia	kg/kg	0,0460
6	Ciśnienie nasycenia	Pa	6991,16
Kanał B. Wlot spalin surowych do absorbera			
1	Średnia temperatura spalin	°C	87,7
2	Zawartość O ₂	%	5,87
3	Ciśnienie spalin	kPa	2,3
4	Temperatura punktu rosy t _r	°C	39,3
5	Stopień zawilżenia	kg/kg	0,0460
6	Ciśnienie nasycenia w t _r	Pa	6991,16
7	Wilgotność względna	%	10,76

Tabela 9.4cd. Wilgotność gazu w mierzonych punktach.

Kanał C. Wlot spalin oczyszczonych do REGAVO			
1	Średnia temperatura spalin	°C	46,5
2	Zawartość O ₂	%	5,79
3	Ciśnienie spalin	kPa	1,7
4	Temperatura punktu rosy t _r	°C	43
5	Stopień zawilżenia	kg/kg	0,0580
6	Ciśnienie nasycenia w t _r	Pa	8638,68
7	Wilgotność względna	%	85,66
Kanał D. Wylot podgrzanych oczyszczonych spalin z REGAVO			
1	Średnia temperatura spalin	°C	101,65
2	Zawartość O ₂	%	6,15
3	Ciśnienie spalin	kPa	0,63
4	Temperatura punktu rosy t _r	°C	43,7
5	Stopień zawilżenia	kg/kg	0,0613
6	Ciśnienie nasycenia w t _r	Pa	9099,6,
7	Wilgotność względna	%	8,98

Przeprowadzone badania pokazują, że w rejonie podgrzewacza, temperatura spalin znajduje się w pobliżu granicy punktu rosy, co oznacza, że panują tam warunki sprzyjające do rozwoju korozji. Przy określonych warunkach pracy podgrzewacza, np. praca kotła z niższą mocą, uruchamianie, odstawianie kotła, temperatura spalin obniża się poniżej temperatury punktu rosy, co sprzyja korozji elementów konstrukcyjnych (rys. 9.5).



Rys. 9.5 Wykres rozkładu temperatury spalin i mocy bloku

9.2. Badania jakościowe kondensatu

Badaniom poddano próbkę kondensatu ze ścian kanałów spalin odsiarczonych pobranego z MIOS kotła BP 1150 w Elektrowni Opole. Oznaczenie pH σ , SO_4^{2-} , Cl⁻ w kondensacie przeprowadzono w następujący sposób:

- pobrano ok. 200g kondensatu po jego uprzednim wymieszaniu;
- kondensat poddano sedymentacji (24 godz.);

- wykonano pomiary pH, σ , SO_4^{2-} , Cl^- .

Wyniki pomiarów pH i σ oraz udziału SO_4^{2-} , Cl^- przedstawiono w tab. 9.5.

Tab. 9.5. Odczyn (pH) i przewodnictwo elektrolityczne (σ) kondensatu.

Lp.	Badanie	Wynik badania kondensatu
1	Odczyn pH	1,2
2	Przewodnictwo σ [μScm^{-1}]	53000
3	Siarczany SO_4^{2-} [%]	24,9
4	Chlorki Cl^- [%]	6,4

Badania przeprowadzono w celu zidentyfikowania środowiska jakie panuje w podgrzewaczu spalin. Wyniki badań potwierdzają, że spalin zarówno oczyszczone jak i surowe zawierają m.in. związki SO_4^{2-} , Cl^- , które rozpuszczone w wodzie stanowią środowisko agresywne zarówno dla elementów konstrukcyjnych jak i koszy grzewczych. Typowe środowisko występujące w IOS wykazuje wartość pH w granicach 3 do 5, obecność Cl^- w zakresie 0,1 do 0,5 % oraz jonów F^- od 0 do 500 ppm [57].

10. Badania emaliowanych blach importowanych w stanie dostawy oraz po eksploatacji

W podgrzewaczach spalin najsłabszym ogniwem, decydującym o niezawodności i trwałości, są elementy grzewcze, których stosunkowo niska trwałość (w skrajnie niekorzystnych warunkach 2÷3 lat) jest główną przyczyną licznych odstawień i źródłem generowania kosztów związanych z utrzymaniem wymaganej sprawności. Uogólniając, problematykę trwałości sprowadzić należy do uwarunkowań związanych jakością powłok w stanie dostawy oraz z warunkami eksploatacji koszy grzewczych.

10.1. Ocena jakości blach importowanych w stanie dostawy

W ramach etapu I badaniom poddano blachy emaliowane koszy importowanych w stanie dostawy oraz po eksploatacji. Przykładowy widok blachy profilowanej z emalią „granatową” przedstawiono na rys. 10.1. Według producenta w tym przypadku warstwa emalierska charakteryzuje się grubością w zakresie $g = 150 \div 200 \mu\text{m}$.



Rys. 10.1 Ogólny widok fragmentu blachy emaliowanej koszy grzewczych z importu.

Na blachy przeznaczone do emaliowania zalecane są stale bezkrzemowe w gat. 05XA lub w drugiej kolejności 08XA o grubości $0,75 \div 0,85$ mm. (max. 1,0 mm) w stanie po wyżarzaniu odwęglającym (wg DIN DC 03 ED lub DC 04 ED), których skład chemiczny przedstawiono w tab.10.1 oraz mikrostrukturę na rys. 10.2.

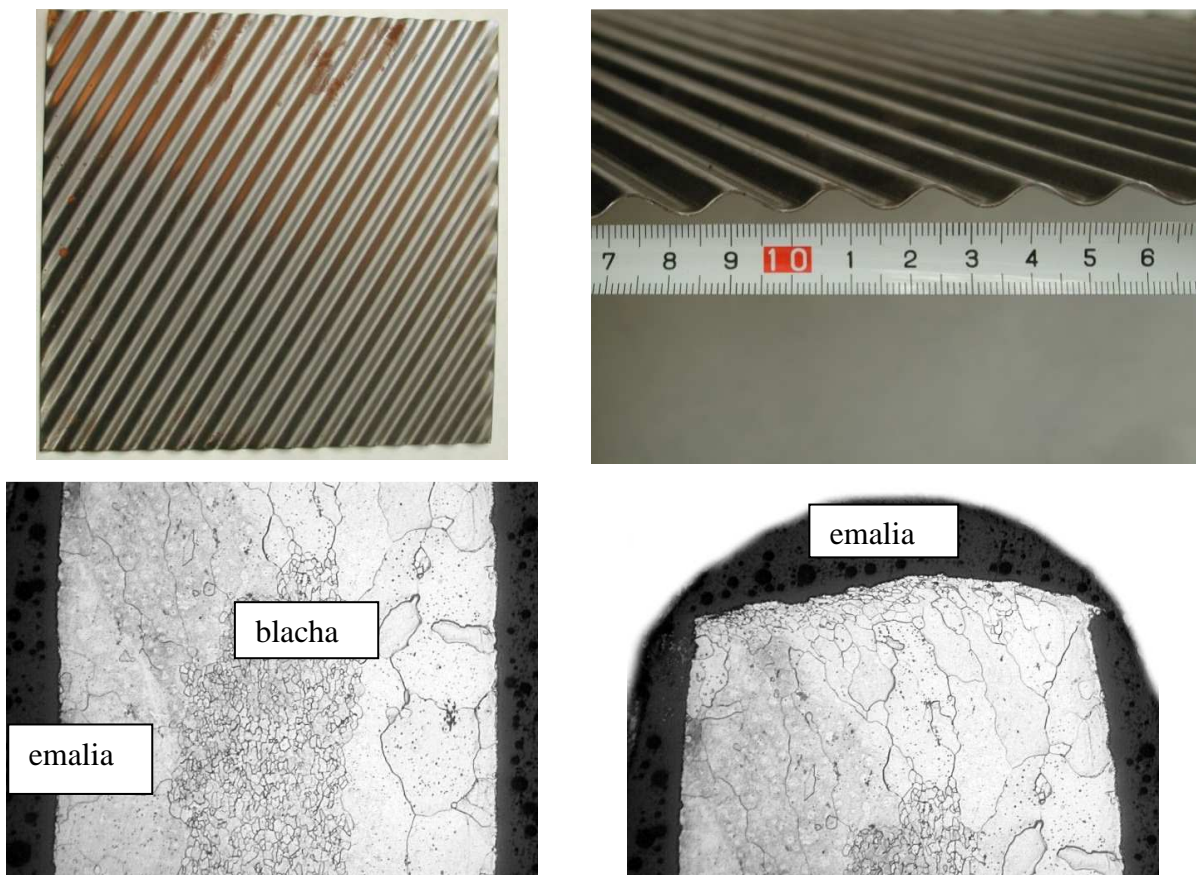
Tab. 10.1 Nominalny skład chemiczny blach importowanych oraz stosowanych stali krajowych (1 i 2)

Produkcja	C %	Mn %	Si %	P %	S %	inne
Materiał import.	0,04	0,44	0,03	0,027	0,028	
Krajowa 1	0,05	0,26	0,03	0,025	0,028	Ni
Krajowa 2	0,07	0,25	0,03	0,027	0,030	Ni 0,1

Grubość blachy nie ma istotnego wpływu na trwałość, a jedynie na masę, wymiary i sztywność pakietu – kosza grzewczego. Wymagania na blachy podłoża obejmują również:

- granicę plastyczności w stanie zimnowalcowanym min. 160 MPa, natomiast po wyżarzaniu odwęglającym min. 130 MPa;
- odporność na złuszczenie określoną przepuszczaniem wodoru (min. TH \geq 120 wg DIN EN 10 209);
- kształtowanie profilu należy tak przeprowadzać aby powstały możliwie małe naprężenia własne (np. profilowanie-falowanie skośne, zaokrąglanie krawędzi).

Przeprowadzone badania materiału blachy (rys. 10.2) wykazały, że posiada ona strukturę ferrytyczną i wykonana jest ze stali niskowęglowej. Przy powierzchni zewnętrznej stwierdzono strukturę gruboziarnistego ferrytu z czego można wnioskować, że przed emaliowaniem blachy poddawane są wyżarzaniu poprawiającemu podatność do emaliowania.



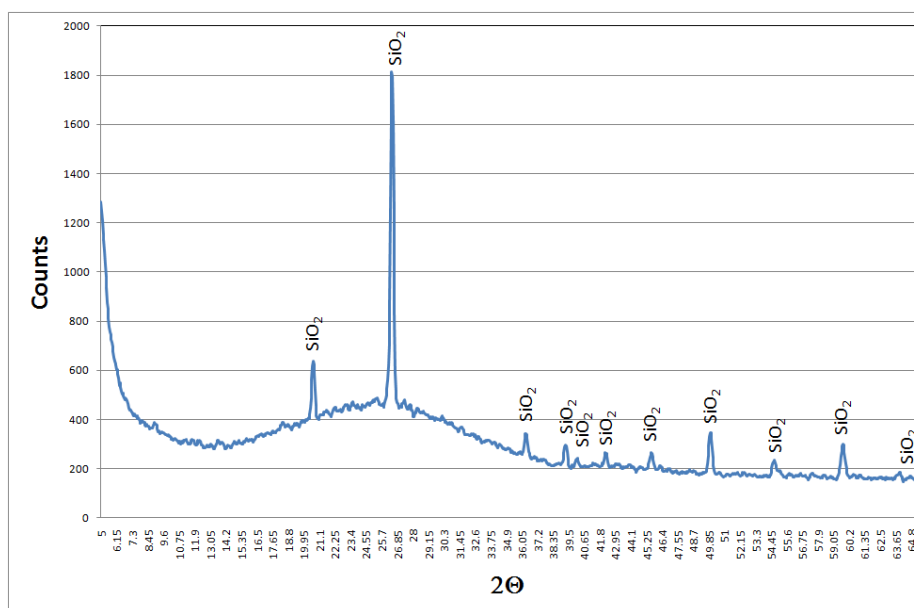
Rys. 10.2 Ogólny widok fragmentu blachy wymiennika wraz z obrazem mikrostruktury. Widoczna ferrytyczna mikrostruktura stali 08XA z cemenytem i wtrąceniami niemetalicznymi.

Stwierdzono ponadto, że:

- powierzchnia blachy jest gładka i błyszcząca
- pomiar chropowatości wykazał wartość R_a dla blachy profilowanej równolegle $1,9 \mu\text{m}$ i dla profilowanej ukośnie $1,85 \mu\text{m}$ i odpowiada wymogom blach zimnowalcowanych przeznaczonych do tłoczenia;

- grubość blach na dnie lub wierzchołku profilu w obu przypadkach był zbliżony ok. 0,75 mm,
- grubość emalii jest jednorodna szczególnie dotyczy to krawędzi blach i mieści się w granicach 160÷190 μm , a porowatość mała,
- twardość blachy o profilu równoległym wynosiła ok. 145 HV1 a blachy profilowanej ukośnie odpowiednio 124 HV1. Wynika to ze zwiększonego stopnia odkształcenia pierwszego typu blach.

Badania dyfrakcyjne składu fazowego wykazały, że warstwa emalii importowanej to częściowo amorficzna krzemionka – rys. 10.3.



Rys. 10.3 Dyfrakcja rentgenowska warstwy emalierskiej importowanej.

Badania chemoodporności wg normy PN-73/M-77300 wykazały, że płyta importowana charakteryzuje się odpornością korozyjną na poziomie 0,022 $\text{g/m}^2\text{h}$. Stan warstwy emalierskiej po testach był bardzo dobry, co widoczne jest na rys. 10.4.



Rys. 10.4 Stan warstwy emalierskiej importowanej po testach korozyjnych.

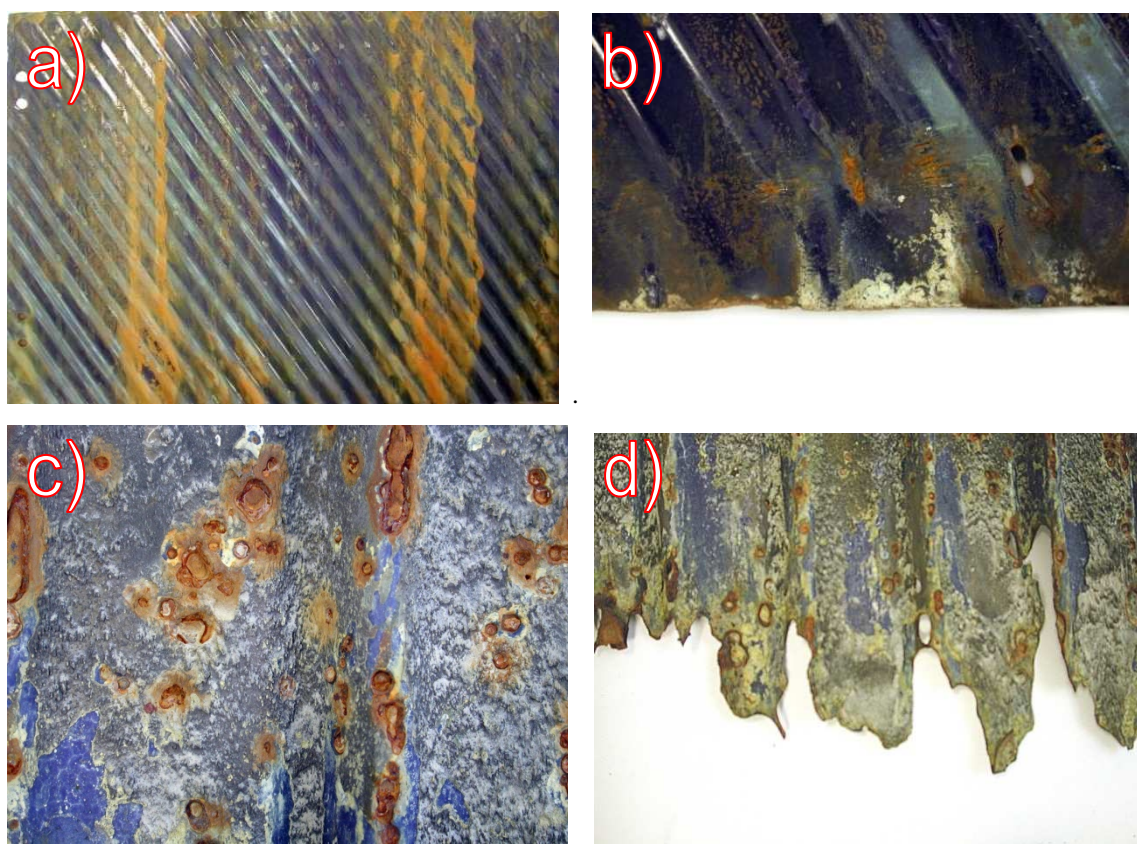
10.2. Badania emaliowanych blach importowanych po eksploatacji

Z eksploatowanych instalacji odsiarczania spalin (przez okres 2 do 4 lat) pobrano do badań materiałowych profilowane blachy faliste stanowiące wkłady koszy grzewczych. Ustalono na podstawie obserwacji, że miejscami krytycznymi rozwoju procesów korozyjnych są krawędzie blach oraz powierzchnie płaskie zawierające liczne pory w powłoce emaliarskiej. Badaniom poddano elementy grzewcze podgrzewacza spalin REGAVO z pracujących bloków Elektrowni Opole, będące falistą lub płaską blachą pokrytą emalią szklistą, które podlegały intensywnej korozji lokalnej. Pobrane próbki pochodzące z fragmentów koszy grzewczych poddane były kilku cyklom badań w następującej kolejności:

- a) badania makroskopowe,
- b) badania mikroskopowe LM i SEM,
- c) mikroanaliza rentgenowska,
- d) dyfrakcja rentgenowska

Badania makroskopowe

Typowe efekty procesów niszczenia o charakterze korozyjno–erozyjnym blach po 2÷4 latach eksploatacji blach zimnego końca przedstawiono na rys. 10.5.



Rys. 10.5. a i b) Przykłady stanu nieznacznej degradacji blach po 2 latach eksploatacji oraz zniszczonych blach po 3-4 latach eksploatacji.

Po dwóch latach eksploatacji zauważalne były jedynie początki niszczenia na krawędziach blach (rys. 10.5a,b). Stan warstwy emalierskiej nie wykazuje istotnych uszkodzeń mechanicznych, czy też spowodowanych korozją. Na powierzchni występowała cienka warstwa przylegających osadów korozyjnych po obu stronach blachy. Zdecydowane przyspieszenie procesów niszczenia stwierdzono po 3 latach eksploatacji. Głównym objawem uszkodzeń są wżery o charakterze zlokalizowanych ogniw korozyjnych oraz ubytki materiału o charakterze erozyjnym, wspomaganym korozją równomierną (rys.10.5c,d).

Badania metodą mikroskopii świetlnej i skaningowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej

Szczegółowej analizie mikrostrukturalnej poddano blachy emaliowane importowane po dwóch i trzech latach eksploatacji:

- emaliowana blacha zimnego końca koszy OPP (fioletowa, falowana równolegle do otworów), 3L1 - blacha importowana (oraz 3M1 po 3 latach eksploatacji),
- emaliowana blacha zimnego końca koszy OPP (fioletowa, falowana ukośnie) 3L2- blacha importowana.

Wyniki pomiarów geometrycznych warstwy emalierskiej obu blach w stanie wyjściowym przedstawione zostały w tab.10.2. Z dokonanych pomiarów wynika, że grubość warstwy emalierskiej mieściła się w zakresie 150÷210 µm, natomiast na krawędziach grubość emalii była dość zróżnicowana w granicach 145÷225 µm wynosiła do 0,99 mm.

Tab.10.2. Wyniki pomiarów geometrycznych warstw emalierskich.

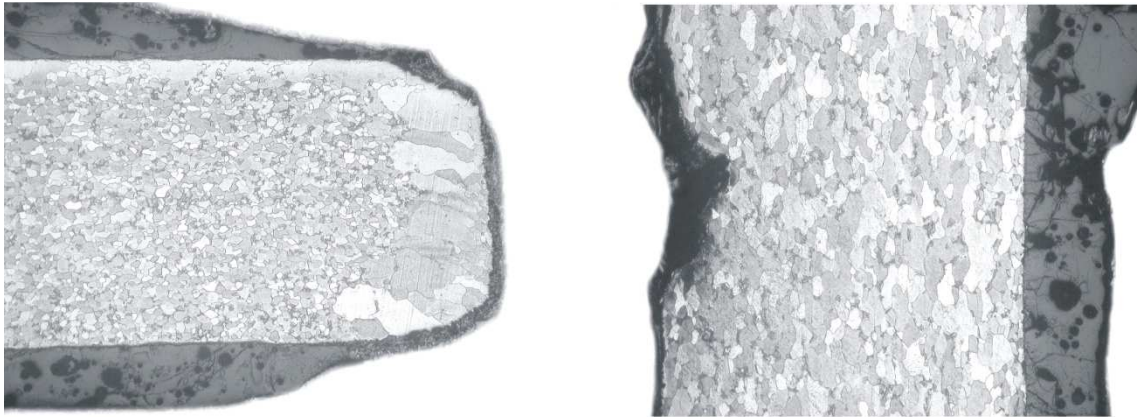
Próbka	Grubość emalii [µm] g_{max}/g_{min}	Zróżnicowanie grubości przy brzegu [µm] g_{max}/g_{min}
3L1/1	210/170	225/160
3L1/2	175/150	180-165
3L1/3	190/165	200/145
3L2/5	160/145	165/150

Do badań strukturalnych powierzchni blach koszy grzewczych wykonano próbki w kilku wariantach:

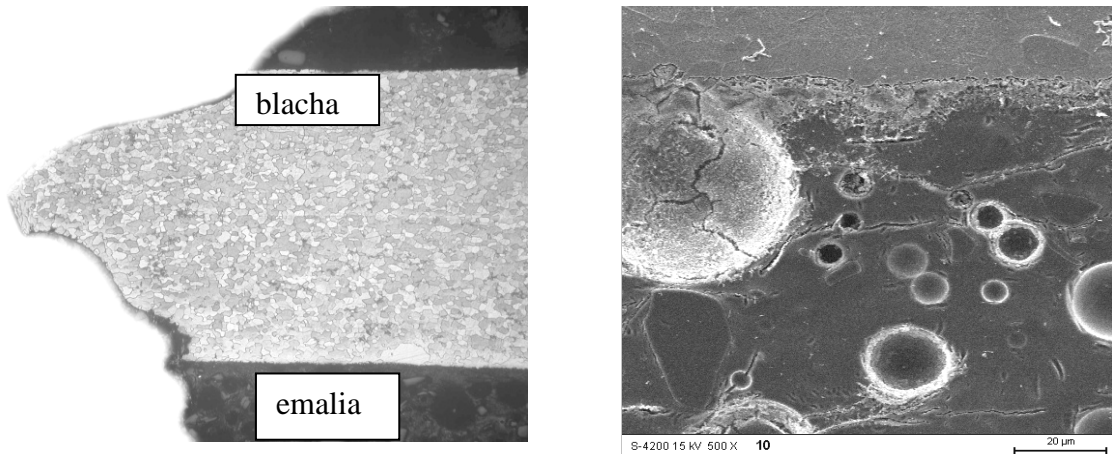
- preparaty w formie zglądów metalograficznych na przekroju poprzecznym wycinków z warstwy emalii, osadów, produktów korozji oraz metalicznego podłoża,
- w formie przełomu do badań na przekroju poprzecznym blachy przez osady i emalię ,
- luźne fragmenty ze strefy zniszczenia zimnego końca

Badania strukturalne przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) oraz skaningowego (SEM) w odniesieniu do blach po 2 latach eksploatacji ujawniły niezauważalne makroskopowo efekty niszczenia korozyjno-erozyjnego.

Typowe przykłady występujących stadiów zniszczenia emalii po 2÷3 latach eksploatacji przedstawiono na rys.10.6÷10.10.



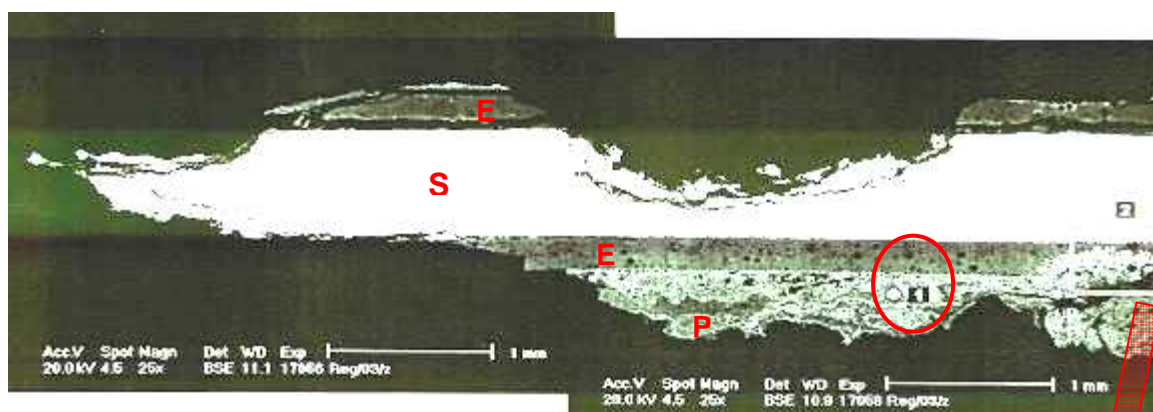
Rys.10.6. Mikrostruktura pokrycia i blachy w obszarze krawędzi po 2 latach eksploatacji – widoczne pocienienie emalii przy krawędzi oraz na powierzchni swobodnej LM. Pow. 80×



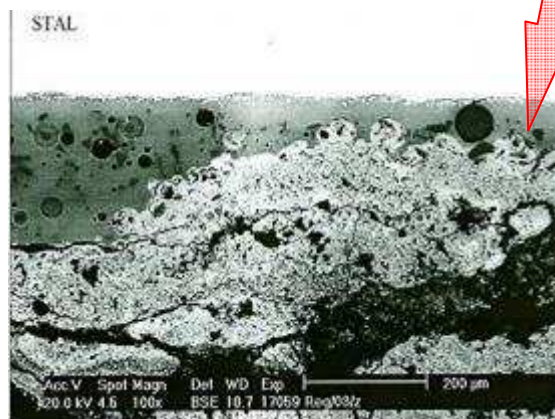
Rys.10.7.a-c) Mikrostruktura zimnego końca blach emaliowanych po 3 latach eksploatacji – 3L2. (LM) oraz przykład pęknięcia powłoki przez pory (SEM) Pow. 50×

W okresie eksploatacji koszy grzewczych podgrzewaczy regeneracyjnych miejscem zapoczątkowania procesów degradacji powłoki emalierskiej są krawędzie blach zimnego końca. Następuje stopniowe pocienianie powłoki, otwieranie się porów i wskutek naprężeń eksploatacyjnych i związanych z gromadzeniem się osadów w porach występuje pęknięcie powłoki poprzez pory ułatwiając penetrację agresywnego środowiska do podłoża stalowego blach (rys.10.6÷7) i wytwarzanie ogniw korozji wżerowej i następnie równomiernej wskutek odsłaniania materiału podłoża. Z przedłużaniem czasu eksploatacji procesy niszczenia mają przebieg bardziej intensywny i rozwijają się od krawędzi do powierzchni swobodnej blach prowadzący do perforacji i odrywania się fragmentów blachy. Zatem w obszarze oddalonym od krawędzi obserwuje się uszkodzenia dwojakiego typu (rys. 10. 8, 9 i 10). Pierwszy z nich związany jest z utratą szczelności przez warstwę emalierską z powodu porowatości

technologicznej i wystąpienia siatki pęknięć podczas eksploatacji. Inicjacja uszkodzenia następuje w miejscu pocienienia warstwy emalierskiej, które w połączeniu z pęknięciami powoduje odsłonięcie materiału podłoża i przyspieszoną korozję materiału metalicznego prowadzącą do odpadania dużych fragmentów emalii. Drugi typ uszkodzenia związany jest z procesami korozji mającymi miejsce pod warstwą osadów technologicznych. Wyraźnie widoczny jest efekt emalierskiej warstwy ochronnej, która w pewnym obszarze stanowi szczelną barierę przeciwko agresywnym osadom. Jej ochronną rolę widać również w obszarze ubytku emalii w wyniku jej spękania i wykruszania. Pozostałość warstwy emalierskiej nadal chroni materiał podłoża i zapobiega procesom korozyjnym.

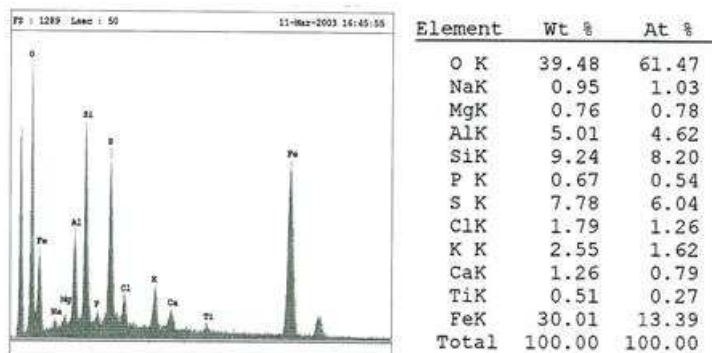


Rys. 10.8a. Stan degradacji materiału blachy w strefie nieco oddalony od krawędzi blachy zimnego końca. W punkcie 1 wykonano mikroanalizę osadów A5. SEM. Pow. 25x. S- stal; E- emalia; P- produkty korozji i osady

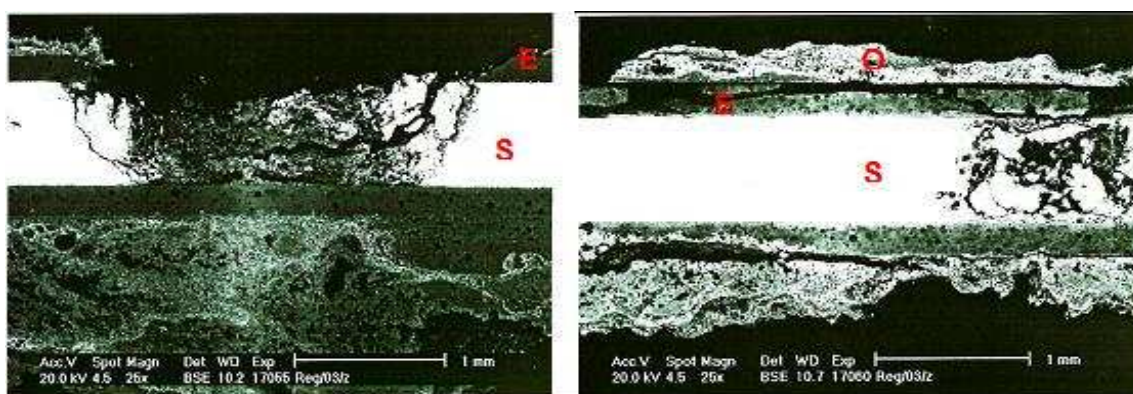


Rys. 10.8b. Korozyjne uszkodzenia emalii w miejscu osadów

Wykonana analiza A5 w punkcie 1 (rys. 10.9) wskazuje, że osady zawierają dużą ilość różnorodnych pierwiastków głównie żelaza ($Fe > 30\%$), aluminium ($Al > 5\%$), krzemu ($Si > 9\%$) i siarki ($S > 7\%$). Tak więc, obok krzemianów i glinokrzemianów, w skład osadów wchodzić mogą siarczany żelaza $FeSO_4$, węglan żelaza $FeCO_3$, a także chlorki i inne związki tytanu, wapnia, potasu, fluoru, sodu i magnezu.

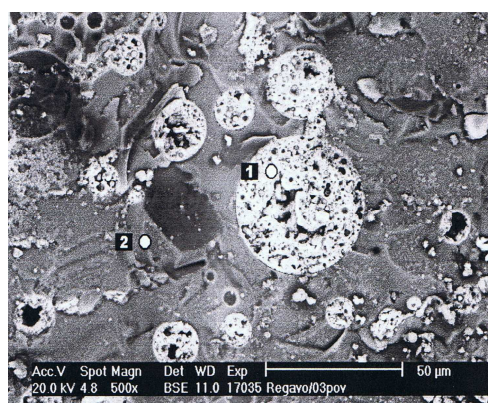


Rys. 10.9. Analiza A5: Spektrum i skład chemiczny osadów na warstwie emalii w punkcie 1 wg rys. 10.8a.



Rys. 10.10. Korozja i perforacja blachy po jednostronnym uszkodzeniu emalii Pow. 25x.

Więcej szczegółowych informacji na temat zjawisk zachodzących w trakcie degradacji omawianych warstw przynoszą dane uzyskane w trakcie badań na mikroskopie skaningowym. Ocenie poddano w pierwszej kolejności powierzchnię uszkodzonej warstwy emalierskiej, której obraz przedstawiono na rys. 10.10. ujawniający kołowe pory zawierające produkty korozji i osady.

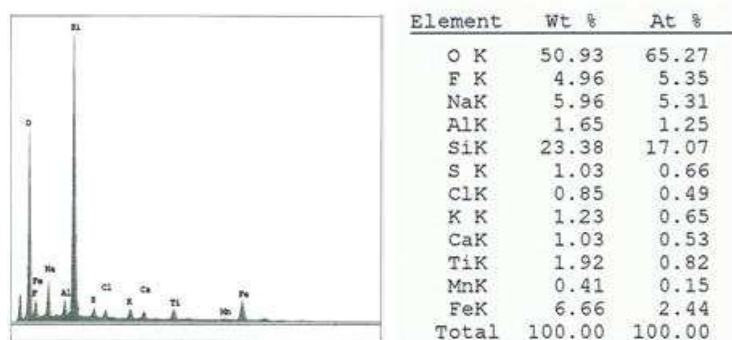


Rys. 10.11. Powierzchnia warstwy emalierskiej z uszkodzeniami korozyjnymi - w punktach 1 i 2 wykonano mikroanalizy rentgenowskie A1 do A2. Pow. 500 x

Wykonana powierzchniowa mikroanaliza składu chemicznego z obszaru na rys. 10.11 wskazuje, że w składzie dominuje krzem, a także duża ilość innych pierwiastków wchodzących w skład emalii takich m.in. jak mangan, tytan czy potas ale także siarka i fluor,

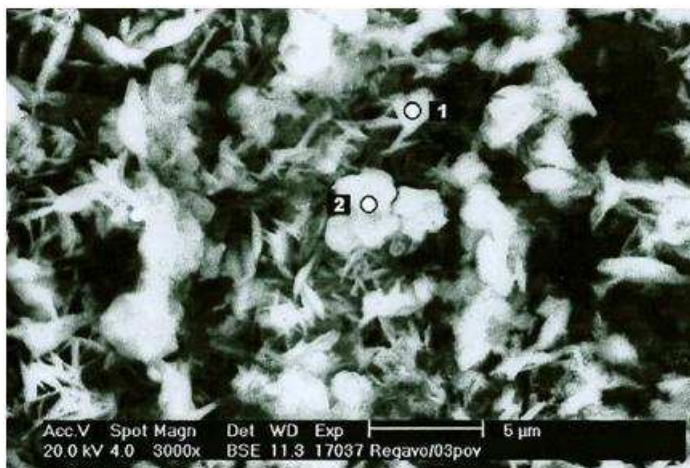
(rys 10.12). Szczególną uwagę należy zwrócić na fakt, iż na powierzchni badanej emalii na bazie SiO₂ stwierdzono obecność fluoru szczególnie intensywnie wpływającego na przyspieszenie korozji [80].

Szczegółowe badania SEM z obszaru analiz A1 wykazały, że ziarniste fragmenty struktury to krystaliczny SiO₂. Z uwagi na szczególnie ważną rolę jaką spełnia ta podwarstwa, zostały przeanalizowane szczegółowo produkty jej budowy (rys. 10.13).

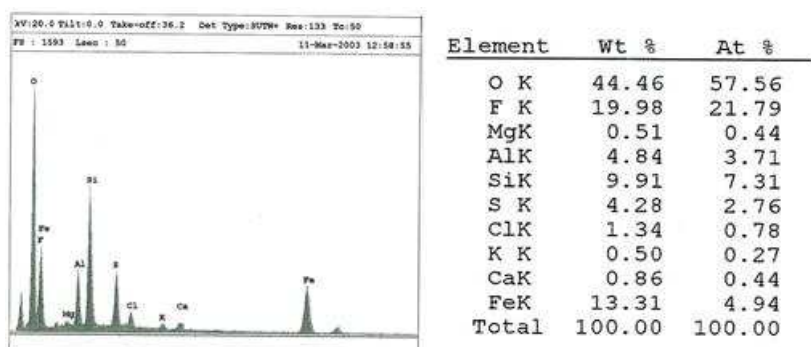


Rys. 10.12. Analiza A1. Widmo i skład chemiczny powierzchni warstwy emalii po jej odstąpieniu z pokrywających osadów.

Analiza widocznych krystalitów i ich otoczenia ujawniła obecność szeregu pierwiastków, wśród których uwagę należy zwrócić na krzem, siarkę i fluor ze względu na znaczny udział % tych pierwiastków - punkt 2 na rys. 10.13a oraz analiza A4, gdyż lokalnie udział fluoru zbliża się do 20% (rys. 10.13b).

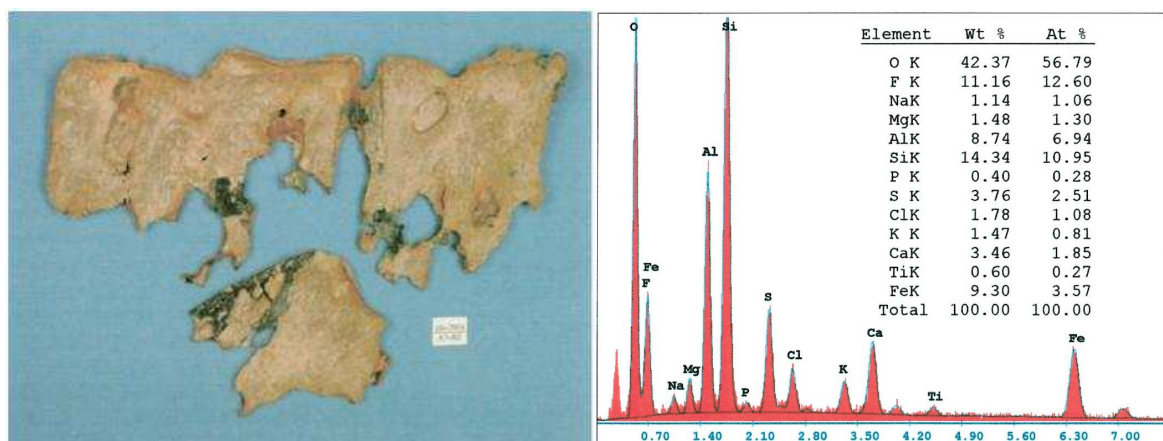


Rys.10.13a. Struktura produktów i osadów z podobszaru 1 wg rys 10.11; w punktach 1 i 2 wykonano mikroanalizy A3 i A4. Pow. 3000x



Rys. 10.13b. Analiza A4. Spektrum i skład chemiczny w podwarstwie produktów i osadów częściowo zagłębionych w emalii; analiza w punkcie 2 wg Rys.10.13a

Wyniki badań składu chemicznego osadów występujących na oderwanych fragmentach zniszczonych blach przedstawiono na rys. 10.14. Wykazały one obecność agresywnych pierwiastków fluoru (11,6%), siarki (3,76%) oraz chloru (1,78%). Stwierdzono również obecność składników warstwy emalierskiej.

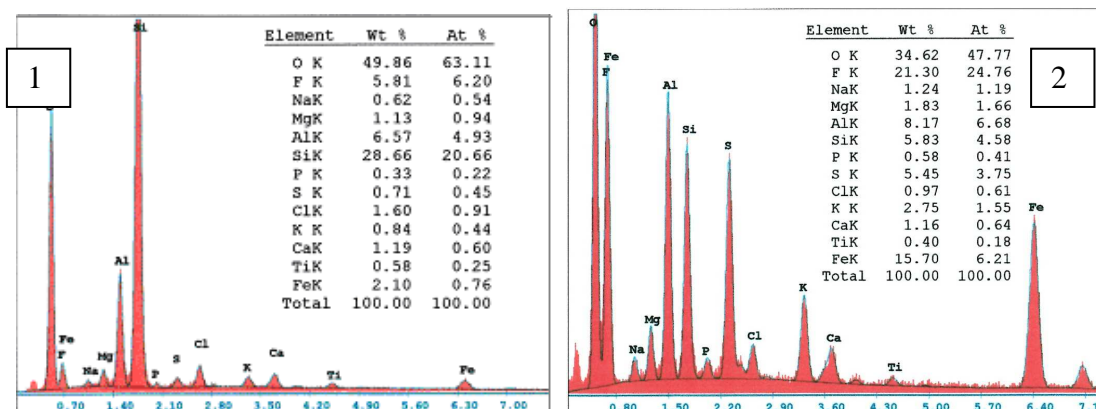
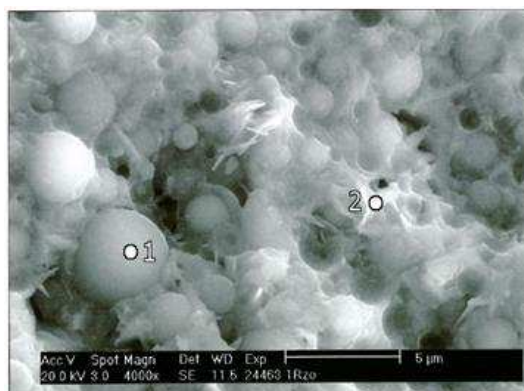


Rys. 10.14. Makrofotografia oderwanych fragmentów (blach) oraz wyniki mikroanalizy składu chemicznego.

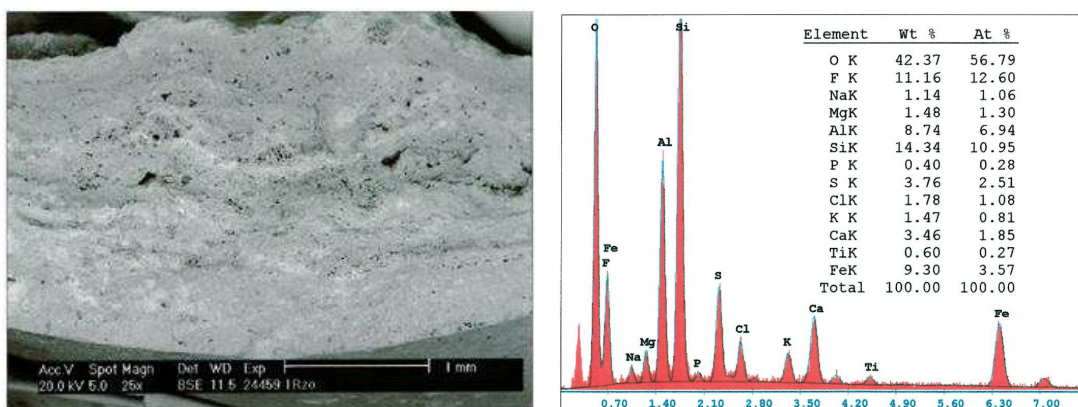
Analiza osadów technologicznych na powierzchni blach wymienników ciepła i ich rola w degradacji warstwy emalierskiej

Osady technologiczne pomimo stosowania zdmuchiwozcy oraz różnych profili blach są nieodłącznym składnikiem środowiska pracy koszy grzewczych obrotowych podgrzewaczy zarówno spalin jak i powietrza. Ich skład chemiczny i fazowy oraz właściwości fizyczne (m.in. ziarnistość, wilgotność czy przyczepność) mają decydujący wpływ na skuteczność funkcjonowania regeneracyjnych koszy grzewczych jak i na procesy ich niszczenia i trwałość. Badania osadów przeprowadzono wykorzystując mikroskopię skaningową oraz mikroanalizę rentgenowską. Próbkę pobrano z blach po dwóch i trzech latach eksploatacji w dwóch różnych elektrowniach. Wyniki badań morfologii osadów oraz ich składu chemicznego po dwóch latach eksploatacji przedstawiono na rys.10.15÷10.17.

Na blachach po eksploatacji 2 lat osad jest zwarty i drobnodispersyjny o małej porowatości. Widoczne są sferyczne, mikrometrowej wielkości cząsteczki zapewne krzemionki lub glinokrzemianu i skaleni otoczone substancją, która stanowi dla nich lepiszcze. W skład osadów wchodzi głównie: tlen, krzem, aluminium, żelazo, wapń oraz agresywne pierwiastki fluor, siarka i niewielkie stężenie chloru. Badania przekroju osadu wykazały, że poszczególne cząsteczki są ze sobą zespolone tworząc dobrze zwartą masę warstwowo osadzaną z wydłużaniem czasu eksploatacji (rys. 10.16).

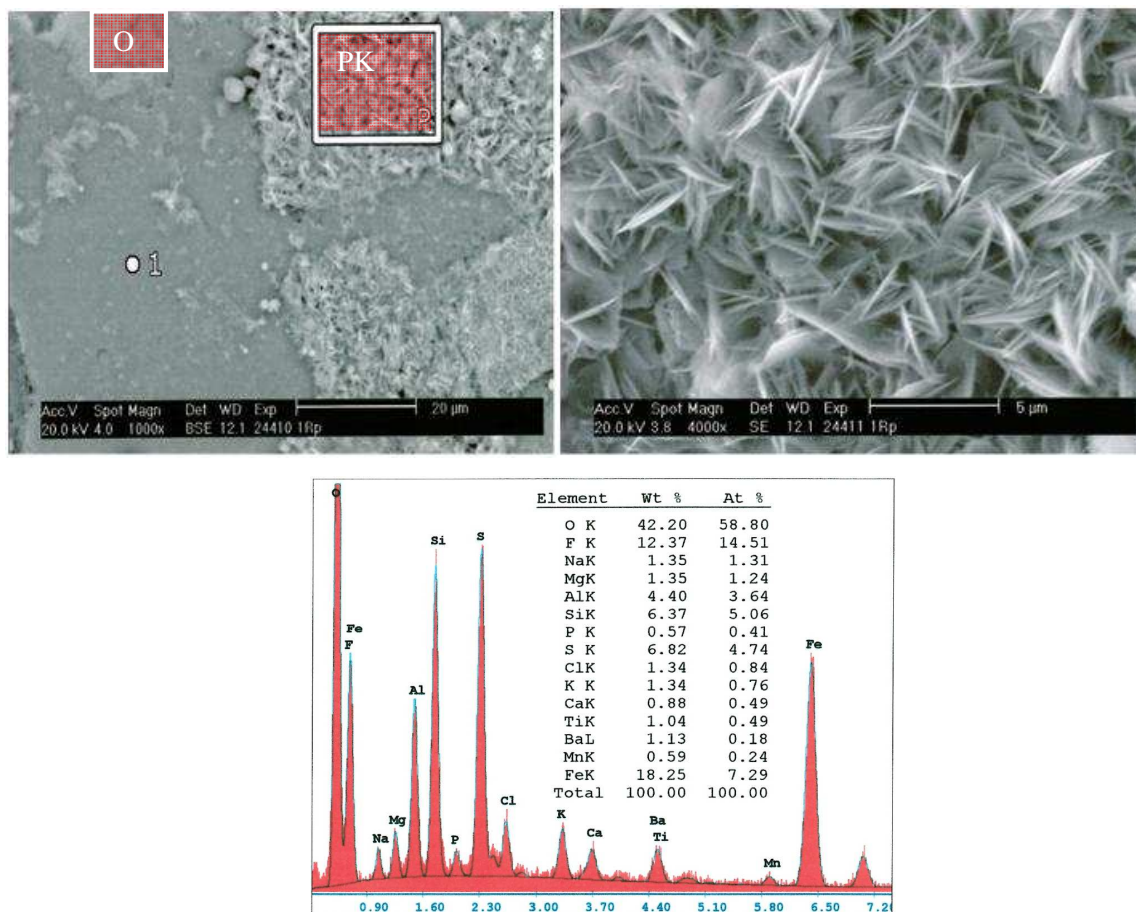


Rys. 10.15. Obraz skaningowy (SE) powierzchni osadu z REGAVO; oraz skład chemiczny w punktach 1 i 2. Pow. 4000x



Rys. 10.16. Obraz z mikroskopu skaningowego (BSE) przekroju poprzecznego osadu i wyniki mikroanalizy składu chemicznego.

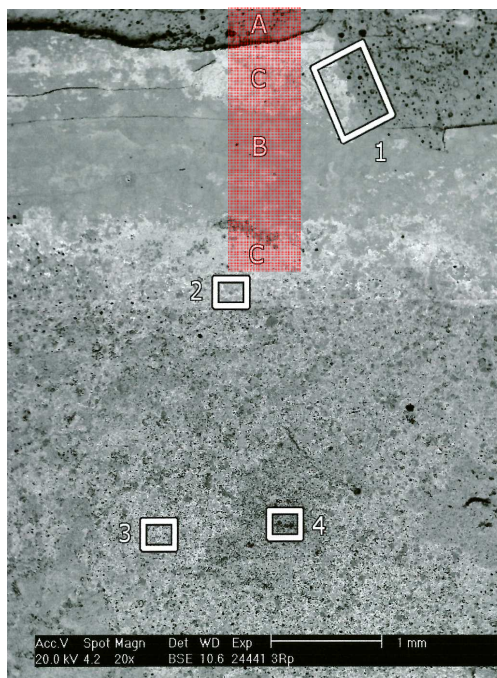
Przyczepność osadów do produktów korozji tworzących się na powierzchni emaliowanych płyt grzewczych obrotowego podgrzewacza spalin jest stosunkowo duża. Przykładowe badania przeprowadzone na powierzchni zewnętrznej cienkiej warstwy osadów, czyli powierzchni swobodnej, na którą osady są наносzone w czasie przepływu spalin surowych bądź oczyszczonych (odsiarczonych) wykazały jej dobrą przyczepność. Budowę takiego rejonu przedstawia rys.10.17; lewa strona odpowiada obszarowi „czystej” emalii.



Rys. 10.17. a) Obraz skaningowy (BSE) powierzchni: osad (O) i produkty korozji (PK), pow. 50x oraz powiększony szczegół morfologii krystalitów z wynikami analizy składu chemicznego. Pow. 4000x

W skład tworzących się płytkowych krystalitów, oprócz tlenu, którego wartość w analizie jest względna, wchodzi głównie żelazo, fluor, siarka oraz krzem i aluminium. O ile udział krzemu w emalii sięga 28,5%, o tyle w płytkach drastycznie spada do ok. 6,5%. Potwierdza się wcześniejsza obserwacja, że płytki te zawierają dużo żelaza (ok. 18%) i siarki (ok. 7%), a także glinu, krzemu i siarki. Występujący w strefach przypowierzchniowych fluor rozpuszcza krzemionkę zawartą w emalii, a inne składniki emalii w postaci tlenków częściowo przechodzą do osadu.. Uwzględniając budowę i skład analizowanej podwarstwy można zauważyć, że zachodzące przy powierzchni emalii reakcje i wpływ wilgotności zmieniają morfologię osadów.

Z punktu widzenia eksploatacyjnego i trwałości blach ważna jest wiedza na temat długotrwałego wpływu osadów technologicznych na procesy niszczenia i funkcjonowanie koszy grzewczych. Nie ma przekonującego stanowiska czy przyczepność, oczywiście zależnie również od grubości osadów, jest niekorzystna zarówno z punktu widzenia wymiany ciepła jak i niszczenia korozyjno-erozyjnego. W tym celu wykonano badania na blachach płyt grzewczych po 4 latach eksploatacji. Szczegółowe badania wykonano dla płaskiej części płyty grzewczej z dobrze przylegającymi osadami oraz z warstwami zewnętrznymi osadów. Widok powierzchni emalii po 4 latach ekspozycji przedstawiono na rys. 10.18.



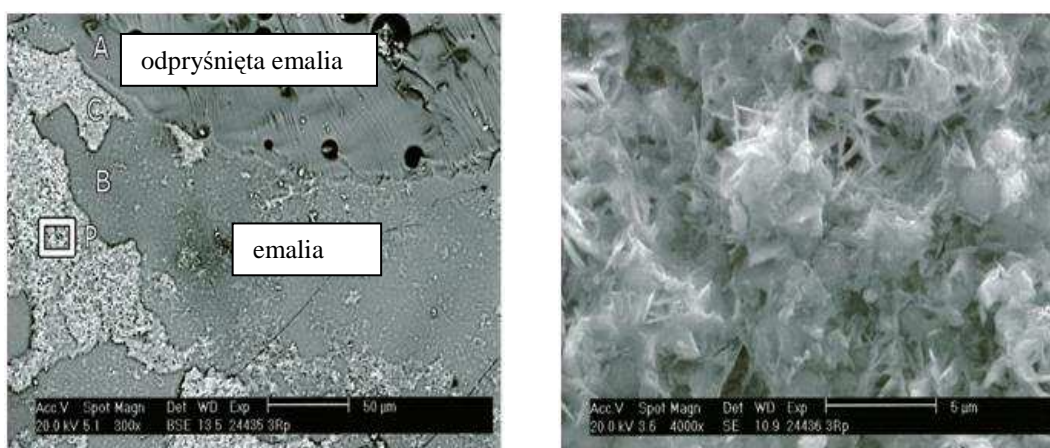
Rys. 10.18. Obraz skaningowy (BSE) powierzchni płaskiej części blachy z odsoniętą emalią (u góry) oraz miejscami po częściowym usunięciu osadów: A – emalia, B – pierwotna powierzchnia emalii, C – warstewka reakcji osadów z emalią. Pow. 20x

W trakcie badań wyróżniono podobszary obejmujące:

- emalię (u góry), spękaną w procesie przygotowywania preparatu do badań (podobszar A);
- powierzchnię pierwotną emalii (podobszar B), częściowo pokrytą warstewką reaktywną (osadów z emalią);
- powierzchnię z warstewką reakcji osadów z emalią (podobszar C);
- powierzchnię z warstewką osadów i produktów reakcji osadów ze składnikami emalii (reprezentowaną przez pole 2);
- powierzchnię osadów zwartych (reprezentowaną przez pole 3);
- powierzchnię osadów zewnętrznych (reprezentowaną przez pole 4).

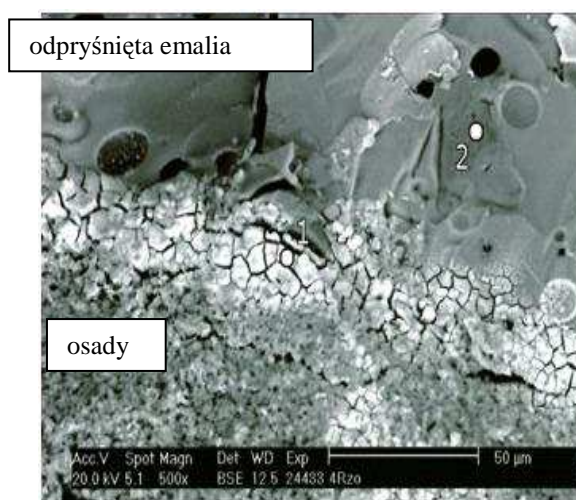
Szczegóły z obszaru 1 przedstawiono na rys. 10.19. Jest to obszar występowania cienkiej warstwy osadów reaktywnych z emalią o dobrej przyczepności do podłoża, której mechanizm tworzenia opisano wcześniej.

Budowę warstwy osadu oddalonej od granicy fazowej emalia-osad (z próbki pobranej z okolic preparatu jak na rys. 10.19) przedstawiono na rys. 10.20. Na przekroju poprzecznym preparatu na granicy styku z emalią widoczna jest ziarnista struktura osadu związanego zarówno z emalią jak i osadami zewnętrznymi. Warstwy zewnętrzne zawierają osady zbudowane z cząstek kulistych, a także z płytkowych krystalitów gipsu, zwiększających porowatość osadu. Warstwowa budowa osadów jest morfologicznie zbliżona do obserwowanej w początkowych okresach eksploatacji blach wymienników ciepła.

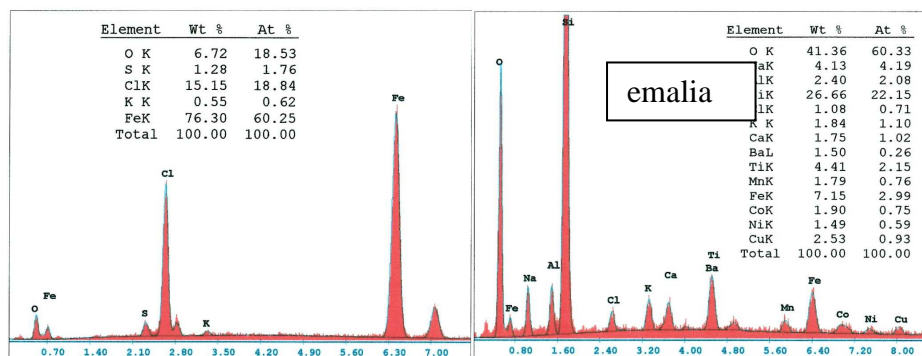


Rys. 10.19. Morfologia preparatu z osadami i emalią, oraz powiększony obraz pola P z krystalitami gipsu lub glinokrzemianów Pow. 4000x

Mikroanaliza składu chemicznego silnie kontrastującego obszaru na granicy osad-emalia wykazała występowanie prawdopodobnie przede wszystkim chlorku żelaza z niewielką ilością tlenków i siarczków (rys. 10.20 i 10.21).



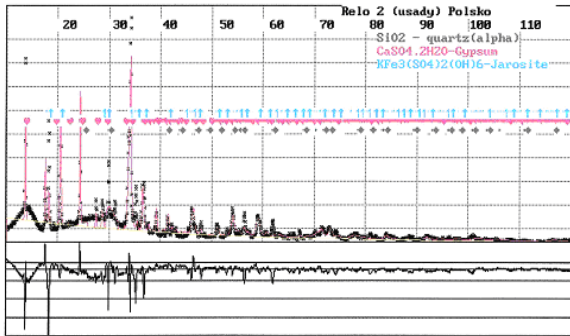
Rys. 10.20. Obraz skaningowy (BSE) granicy fazowej; punkty 1 i 2 to miejsca wykonania analiz składu chemicznego. Pow. 500x



Rys. 10.21 Spektrum i skład chemiczny produktów korozji znajdujących się lokalnie na granicy emalia-osad; mikroanaliza w punkcie 1 i 2.

Dla pełnej charakterystyki osadów przeprowadzono rentgenowską analizę składu fazowego osadów. Badania zrealizowano w automatycznym dyfraktometrze rentgenowskim D500 f-my Siemens oraz dyfraktometrze X'Pert f-my Philips. Stosowano promieniowanie lampy kobaltowej $CoK\alpha$ z krystalicznym monochromatorem przed detektorem. Pomiary na dyfraktometrze X'Pert wykonano w zakresie kątowym $2\Theta = 10^\circ$ do 150° , a na dyfraktometrze D500 w zakresie $2\Theta = 20^\circ$ do 120° . Szczegółowe analizy wykonywano w dwóch fazach. W pierwszej fazie dokonano konfrontacji pomierzonych intensywności z bazą danych proszkowych dyfrakcyjnych wzorów, a więc PDF3 w przypadku dyfraktometru X'Pert, bądź PDF1 w przypadku D500. Ponieważ zidentyfikowane fazy należały do bazy danych ICSD, dlatego też ilościową ocenę faz krystalicznych obecnych w badanych próbkach wykonano przy użyciu programu DBW4.1 autorstwa BJE Willes'a, J.S.Howarda z algorytmem wg Rietvelda [85].

Wykres przedstawiający analizę dyfrakcyjną oraz wyniki ilościowej analizy fazowej dla osadu pobranego z dwóch różnych podgrzewaczy przedstawiono na rys. 10.22 i 10.23. Analiza dyfraktogramu wykazała, że fazami krystalicznymi w osadzie są α -kwarc (SiO_2), gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) oraz jarosit $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Ilościowo największy udział mają uwodniony siarczan żelazowo-potasowy (ponad 46%) oraz gips (ponad 34%), a najmniejszy α -kwarc ponad 19%). W osadach pobranych z płyt grzewczych dwóch podgrzewaczy stwierdzono obecność tych samych faz krystalicznych. Udziały jarositu, gipsu i α -kwarcu były proporcjonalnie zbliżone. W obu badaniach podstawowa różnica pomiędzy składem osadów z obu podgrzewaczy REGAVO polegała na wyraźnym wzroście udziału jarositu - czyli uwodnionego siarcznanu potasu i żelaza, powstającego głównie z utlenienia siarczku żelaza, którego większy udział stwierdzono w osadach z podgrzewacza 1. Można to tłumaczyć większymi rozmiarami uszkodzeń korozyjnych niż na podgrzewaczu 2 co potwierdzały obserwacje obu obiektów.

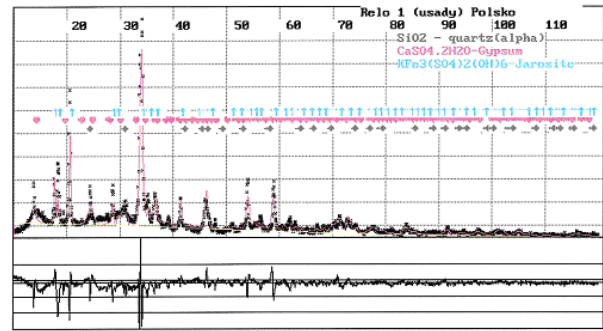


QUANTITATIVE ANALYSIS OF COMPONENTS:

The following results assume the sample consists only of the input phases. The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.0.

Phase 1: SiO ₂ - QUARTZ	Weight percent: 19.72
Phase 2: CaSO ₄ ·2H ₂ O-Gypsum	Weight percent: 34.15
Phase 3: KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ -Jarosite	Weight percent: 46.14

Rys. 10.22. Dyfraktogram oraz wyniki ilościowej analizy fazowej z badania 2



QUANTITATIVE ANALYSIS OF COMPONENTS:

The following results assume the sample consists only of the input phases. The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.0.

Phase 1: SiO ₂ - QUARTZ	Weight percent: 14.78
Phase 2: CaSO ₄ ·2H ₂ O-Gypsum	Weight percent: 25.57
Phase 3: KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ -Jarosite	Weight percent: 59.65

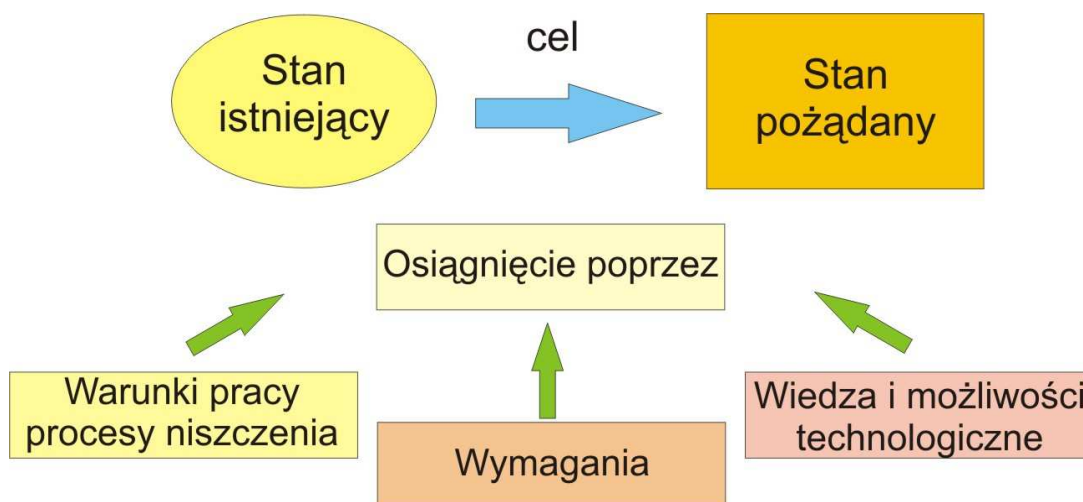
Rys. 10.23. Dyfraktogram oraz wyniki ilościowej analizy fazowej z badania 1

11. Badania eksperymentalne „własnych” powłok emaliowych

11.1. Opracowanie koncepcji i założeń techniczno – technologicznych wytwarzania blach koszy regeneracyjnych podgrzewaczy spalin oraz powietrza

Nabyte doświadczenie podczas eksploatacji MIOS oraz wyniki badań blach importowanych pozwoliły na podjęcie II etapu działań zmierzających do doboru i wytworzenia „własnych” powłok emaliarskich o porównywalnych bądź lepszych właściwościach użytkowych w odniesieniu do rozwiązań importowanych.

Rozprawa doktorska dotyczy opracowania i wdrożenia technologii wytwarzania pokrywanych elementów grzewczych regeneracyjnego podgrzewacza spalin oraz powietrza, które pracują w zbliżonych warunkach środowiskowych. Spełnienie wymagań jakościowych elementów profilowanych koszy grzewczych zapewni skuteczną i niezawodną pracę instalacji w wymaganym okresie ok. 5 lat eksploatacji. Do realizacji rozprawy zastosowano metodologię zakładającą kompleksowe podejście, które uwzględnia aktualny stan wiedzy w tym zakresie oraz stan pożądany (rys.11.1÷11.3).

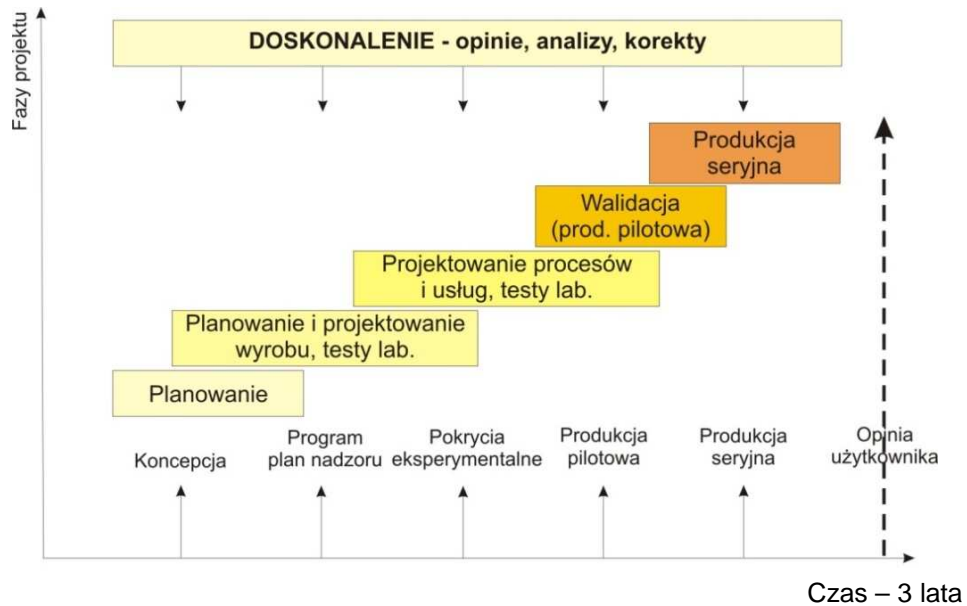


Rys. 11.1. Filozofia podejścia do rozwiązania problemu

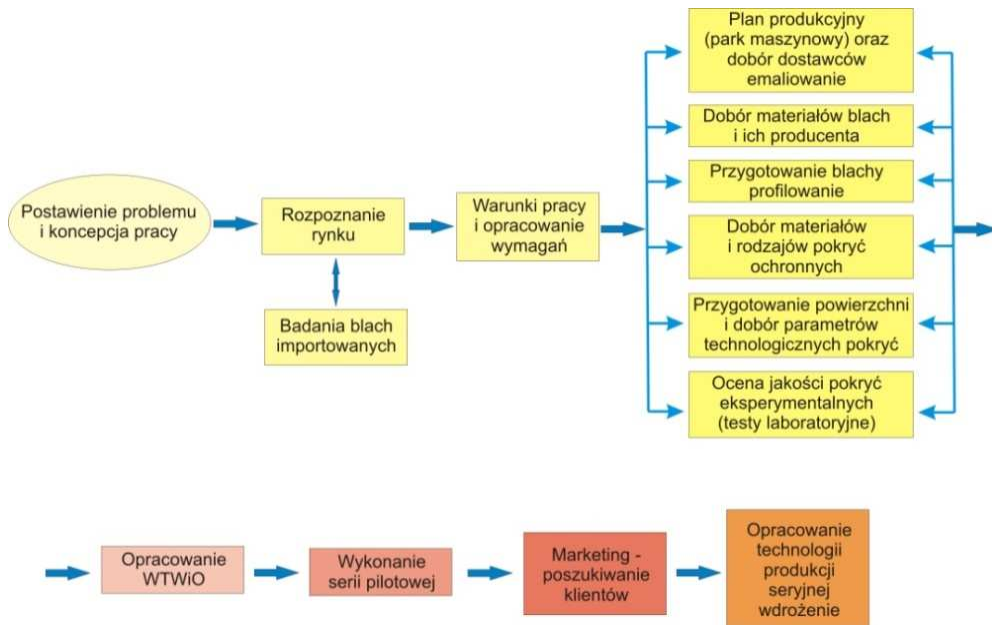
Stan istniejący w chwili otwarcia przewodu doktorskiego

Na elementy grzejne regeneracyjnych podgrzewaczy spalin stosuje się importowane blachy profilowane z ochronnymi pokryciami emaliowanymi. W dostępnych materiałach źródłowych brak jest informacji na temat ich parametrów technologicznych i metod wytwarzania ze względu na ochronę *know-how* rozwiązań stosowanych przez zachodnich producentów. W zakresie stosowanych elementów grzejnych dominuje import z Hiszpanii, Belgii i Niemiec.

W pracy przyjęto przeprowadzenie eksperymentów również z innymi, niż emalie, rodzajami pokryć antykorozyjnych.



Rys. 11.2 Strategia realizacji pracy

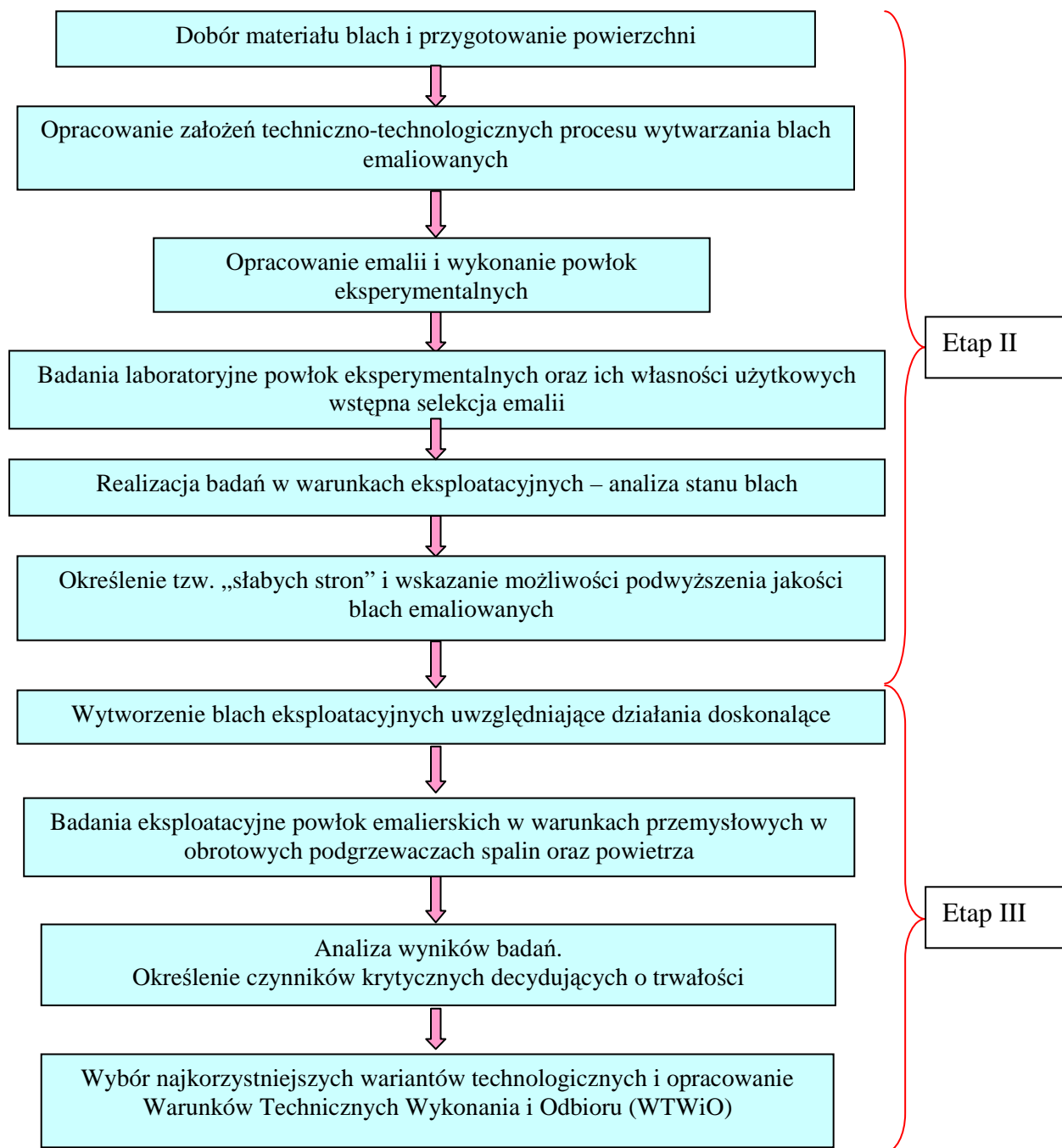


Rys. 11.3. Plan jakości pozwalający osiągnąć postawiony cel pracy

Stan pożądaný

Uruchomienie krajowej produkcji pokrywanych elementów grzewczych, których trwałość w warunkach przemysłowych wyniesie docelowo około 5 lat eksploatacji. Na podstawie wykonanych badań laboratoryjnych i eksperymentów pilotowych dokonany zostanie dobór najlepszych rozwiązań i ich weryfikacja w instalacjach pracujących w rzeczywistych warunkach. Po pozytywnych wynikach przeprowadzonych prób nastąpi etap wdrożenia

zapropionowanych rozwiązań umożliwiajacy produkcje seryjną. Pełne wdrozenie produkcji seryjnej uzaleznione jest od zainteresowania uzytkownikow i wlasciwej akcji marketingowej. Szczegolowy przebieg realizacji badan w ramach II i III etapu przedstawiono na rys.11.4.



Rys. 11.4. Szczegółowy zakres prac Etapu II i III programu badań własnych.

11.2. Czynniki wpływające na trwałość powłok emaliarskich

Powłoka z emalii szklistej zabezpiecza antykorozyjnie powierzchnię i umożliwia łatwe czyszczenie elementów przenoszących ciepło stosowanych w trudnych warunkach spotykanych w niskotemperaturowych warstwach zimnych końców w podgrzewaczach powietrza, a nawet w bardziej agresywnym środowisku panującym w podgrzewaczach spalin.

Elementy emaliowane znajdują się również w podgrzewaczach powietrza umiejscowionych po instalacjach selektywnej redukcji katalitycznej DeNox.

Głównymi czynnikami, od których zależy jakość i trwałość powłoki emaliowanej są:

- materiał podłoża tj. skład chemiczny blachy,
- stan powierzchni blachy,
- rodzaj masy emalierskiej – skład chemiczny i fazowy, przygotowanie masy,
- metoda emaliowania - przygotowanie kąpieli i prowadzenie procesu emaliowania – tj. najważniejszy element gdyż związany jest z niezbędnym wieloletnim doświadczeniem i know-how wytwórcy,
- grubość emalii - na podstawie przeprowadzonych badań własnych ustalono, że wymagana grubość emalii powinna zawierać się w przedziale 120 – 300 mikrometrów (średnio 150-200). Dopuszcza się odchyłki do 20% na końcach blachy oraz otworach zawieszonych. W obszarach końca blachy obustronna grubość powłoki nie może być większa od 0,9 mm + grubość blachy,
- porowatość emalii – wg PN-EN ISO 8289:2002 dopuszczalna ilość porów przypadająca na 1 m², powinna wynosić ≤ 50 otworów na 1 m². Ustalono jednak, że dla wykonywanych powłok własnych liczba ta powinna wynosić ≤ 10 otworów,
- własności fizyko-chemiczne.

Z doświadczeń technologicznych i badań blach importowanych po eksploatacji wynika, że grubość nanoszonej emalii jest najcieńsza na krawędziach blach, co sprzyja powstawaniu ognisk korozji po wcześniejszej degradacji emalii w tym miejscu. Dodatkowo pocienieniu emalii na krawędziach blach sprzyja istnienie „zadzioru” powstałego w procesie cięcia blachy rozwijanej ze zwoju na mniejsze arkusze. Istnieje zatem konieczność zaokrąglania (stępania) krawędzi blach przed emaliowaniem. Innym zjawiskiem zachodzącym w procesie emaliowania metodą moką jest zgrubienie warstwy emalii powstałe podczas spływania emalii z zawieszonych podczas suszenia blachy.

11.3. Dobór materiału blach do badań i przygotowanie do emaliowania

Do wykonania elementów emaliowanych przyjmuje się jako materiał nośny dla emalii blachę zimno-walcowaną w gat. 05XA lub 08XA wg EN-10209 (Tab.10.1) w stanie po wyżarzaniu odwęglającym przeznaczona na elementy emaliowane.

Wstępnie wykonano kilkanaście płaskich próbek o wymiarach 50 x 50 mm oraz 100 x 200 mm, na których wykonano powłoki wg standardowej procedury zakładu METAL-CERAM w Rybniku. Poddano je ogólnej ocenie jakości, a wyselekcjonowane poddano szczegółowym

badaniom strukturalnym oraz odporności na korozję oraz erozję. Na podstawie uzyskanych wyników wybrano te powłoki, które charakteryzowały się najlepszymi właściwościami użytkowymi.

Kolejnym krokiem było pokrycie kilkoma eksperymentalnymi powłokami o najlepszych właściwościach, blach profilowanych stosowanych do produkcji koszy grzewczych. Przygotowanych zostało kilka rodzajów powłok, które są poddawane próbom eksploatacyjnym w regeneracyjnych podgrzewaczach spalin oraz powietrza. Kolejne serie emaliowanych blach profilowanych oraz płaskich uwzględniały sugestie poprawienia jakości i trwałości wynikające z badań po poprzedzającej eksploatacji trwającej średnio ok. 2 lata. Należy zaznaczyć, że producenci emaliowanych blach przeznaczonych do testowania w warunkach przemysłowych zastrzegali sobie poufność szczegółów technologicznych doskonalących jakość w efekcie czego oznaczenie testowanych blach jest często bardzo uproszczone, a „historia” technologiczna znana tylko producentowi.

Do badań zastosowano blachy ze stali 08X wstępnie wyżarzane a następnie odpowiednio odtłuszczane. Ze względu na wymaganą przyczepność powłoki i wysoką odporność korozyjną zdecydowano się na przygotowanie podłoża składające się z trzech etapów:

- odtłuszczenie wstępne wysokociśnieniowym strumieniem gorącej wody z detergentem,
- oczyszczenie powierzchni i nadanie chropowatości metodą strumieniowo ścierną,
- odtłuszczenie końcowe trójchloroetylenem.

11.4. Dobór rodzaju emalii oraz wykonanie eksperymentalnych powłok

Emalia w zależności od składu chemicznego różni się właściwościami fizyko-chemicznymi, które wraz z podłożem technologią nakładania decydują o trwałości i wytrzymałości powłoki emaliowej. W przypadku blach emaliowanych stosowanych w koszach grzewczych obrotowych podgrzewaczy ważnych są następując jej cechy:

- odporność korozyjna,
- odporność erozyjna,
- odporność na szoki cieplne,
- gładkość powierzchni ograniczająca adhezję cząstek stałych,
- porowatość,
- przyczepność,
- jednorodność grubości,
- odpowiednia wytrzymałość i elastyczność.

Zakres wymagań użytkowych wynika z faktu, że powłoki przeznaczone na blachy do koszy podgrzewaczy spalin oprócz zużycia spowodowanego korozją, narażone są również na niszczenie wywołane erozją cząstek stałych zawartych w spalinach takich jak popiół czy gips, jak również erozją czynników czyszczących powierzchnię grzewczą - sprężone powietrze, woda pod wysokim ciśnieniem (120÷350 atm.).

Przy doborze składu chemicznego emalii (Tab.11.1) kierowano się następującymi przesłankami:

- doświadczenia związane z dotychczasowym zastosowaniem emalii;
- wytyczne i dane literaturowe związane z odpornością korozyjną.

Tab. 11.1. Opis, skład oraz cechy emalii podstawowych przyjętych do badań własnych

Oznaczenie emalii	Opis i skład	Uwagi
PP 40846 S	Próbka tak opisana pokryta była jedną warstwą emalii bezpośredniej wykonanej ze szkliwa PP 40846S firmy MEFRIT. Charakteryzuje się dużą odpornością. Jest średnio/wysoko odporna na kwasy i w mniejszym stopniu odporna na ługi. Emalia spełnia jednocześnie funkcje emalii gruntowej i kryjącej. Jedna warstwa tej emalii o grubości 190-240 µm zastępuje dwukrotne krycie wypalanie emalią gruntową a następnie kryjącą.	Ubytek masy: - po 6 godzinach gotowania w 6% kwasie cytrynowym max. 0,7 g/m ² . - po 6 godzinach w 80°C w jednorodnym roztworze NaOH 2,2 g/m ² . Wykonano 8 szt.
SP 261 S	Gotowa sucha masa emalierska. Produkt firmy MEFRIT. Po zalaniu wodą, po 24 godzinach otrzymujemy emalię bezpośrednią. Temperatura wypalania 850°C.	Brak parametrów odporności chemicznej, natomiast przyczepność do podłoża wynosi 100%. Wykonano 8 szt.
PP 40846 S 90% PP 30761 S 10%	Emalia dwuszkliwna, do bezpośredniego stosowania, oparta na wyrobach firmy MEFRIT, wykonana w Metal-Ceram.	Emalię wykonano w Metal-Ceram z zamiarem uzyskania wyrobu wysoce chemoodpornego o dobrej przyczepności i o podwyższonej odporności na ścieranie. Wykonano 8 szt.
PP 40846 S 50 % PP 0508 S 50 %	Emalia firmy MEFRIT, bezpośrednia, temperatura wypalania 850°C.	Ubytek masy po 6 godzinach gotowania w kwasie cytrynowym wyniósł 1,7 g/m ² max. Wykonano 8 szt.
SP 261 S plus dodatek utwardzający	Sucha gotowa masa emalierska firmy MEFRIT z dodatkiem utwardzającym powłokę emaliowaną.	Emalię wykonano w Metal-Ceram z zamiarem uzyskania powłoki o dobrej przyczepności i odporną na ścieranie. Wykonano 8 szt.

Skład chemiczny i oznaczenie wykonanych doskonałych wielowarstwowych powłok emalierskich przygotowanych w kolejnym etapie eksperymentów przedstawiono w tab.11.2.

Tab.11.2 Skład chemiczny i oznaczenie wielowarstwowych powłok emalierskich

Oznaczenie	Typ powłoki	Nr receptury
9/E6	Emalia podstawowa + emalia kryjąca	WM-01/94 (szkliwo), g=285÷320µm
9/E7	Emalia podstawowa + emalia kryjąca nakładana specjalnie	WM-01/94 S (szkliwo), g=285÷320µm
9/E8	Emalia bezpośrednia kryjąca kwasoodporna	MC-9/2000 (szkliwo), g=285÷320µm
9/E9	Emalia podstawowa + emalia kryjąca z importu	MC-7/2000 (szkliwo), g=285÷320µm
9/E10	Emalia podstawowa + emalia kryjąca kwasoodporna	MC-7/2000 (szkliwo), g=285÷320µm
9/E11	Emalia podstawowa + emalia kryjąca	MC/90/526 (szkliwo), g=285÷320µm
9/E12	Próbka jak 3 z zaokrąglonymi krawędziami	WM-01/94 (szkliwo), g=150÷200µm
9/E13	Emalia zielona specjalna	MC-9/2000 (szkliwo), g=285÷320µm

Zastosowane wielowarstwowe powłoki emaliowane (kwasoodporne) posiadały następujący podstawowy skład fazowy - emalie kwasoodporne zawierają 60÷70% SiO₂, do 4% B₂O₃, a alkalii ≤ 20%. Konieczny jest dodatek CaO w ilości 10%. Dobrą kwasoodporność osiąga się przez kompozycję innych składników, należą do nich Li₂O (do 3%), TiO₂, ZrO₂, BaO i V₂O₅; bądź też 56÷67% SiO₂, 15÷22% Na₂O, 0÷8% K₂O, 0÷6% CaO, 0÷8% TiO₂, 2÷4% Al₂O₃, 0÷3% CaF₂, 0÷3% MgO, 0÷4% B₂O₃, 0÷4% ZrO₂, 0÷4% ZnO, a odmiany wykonanej emalii różniły się dodatkowo modyfikatorami, których rodzaj i ilość stanowią *know-how* producenta. W efekcie uzyskuje się różne kolory emalii (od zielonej do granatowej) i zróżnicowane właściwości fizyko-chemiczne zweryfikowane w pracy. Temperatura kąpieli emaliowej mieści się w granicach 1100-1400°C, a temperatura wypalania powłoki 800°C÷860°C.

Emalia powinna wykazywać odporność na 5-cio krotne cykle cieplne w zakresie 400÷20°C – schładzanie w wodzie. Po tych cyklach niedopuszczalne jest pojawienie się rys oraz plackowych braków (złuszczeń) emalii. Odporność korozyjna badana jest w 30% gotującym się roztworze kwasu siarkowego wg PN – 73 / M- 77300. Kryterium oceny to ubytek masy po 18 godz. - max. 1,8 g/m² Porowatość warstw wynosić może max. 50 por / m² (wg DIN ISO 8289) przy zastosowaniu testu fenoloftaleinowego. Badania przyczepności – (wg DIN EN 10 209) wymagany stopień przyczepności 1 (max. 2 dla 5 % prób).

Właściwie przeprowadzony proces przygotowania blach jest warunkiem uzyskania odpowiedniej przyczepności powłoki. Istotne jest aby był krótszy niż 2 godziny przed emaliowaniem oraz kontrolowane były warunki klimatyczne w tym czasie (wilgotność powietrza). Przygotowanie powierzchni podłoża metalowego do nałożenia szkliwa polegało na:

- zmniejszeniu naprężeń wewnętrznych powstałych podczas procesów obróbki plastycznej przez zastosowanie wyżarzania odprężającego w temperaturze od 700 °C w atmosferze utleniającej;

- trawieniu chemicznemu w celu usunięcia zgorzeliny. W praktyce stosuje się odtłuszczanie za pomocą metod pozwalających na zmydlenie tłuszczów, przy jednoczesnym emulgowaniu olejów mineralnych;
- uszlachetnianiu powierzchni podłoża metalowego przed emaliowaniem, którego celem było zwiększenie przyczepności emalii do podłoża i zmniejszenie ilości tlenków wiążących w emalii podstawowej lub umożliwienie bezpośredniego emaliowania blachy stalowej emalią kryjącą;
- inne szczegóły technologiczne zostały zastrzeżone przez wykonawcę.

Przyjęto dwuetapowe nakładanie powłoki tj.:

- emaliowanie podstawowe mające stanowić podkład czyli warstwę pośrednią między metalem a właściwą warstwą emalii kryjącej;
- emaliowanie właściwe, mające na celu nałożenie odpowiedniej antykorozyjnej warstwy emalii o założonych własnościach.

Powłoki nakładano w kilku warstwach o grubościach zalecanych przez producentów tak aby uzyskać wymaganą sumaryczną grubość powłoki poniżej 600µm. Czasy pomiędzy poszczególnymi etapami były zgodne z kartami technologicznymi aplikacji danego materiału powłokowego. Ilość warstw korygowano na podstawie pomiarów grubości powłok (w stanie suchym). Dla części powłok zastosowano zalecaną obróbkę cieplną (wygrzewanie w podwyższonej temperaturze).

Z uwagi na łatwość deformacji blach podczas czyszczenia ich powierzchni metodą obróbki strumieniowo – ścierniej, w drugim etapie badań, blachy użyte w procesie przygotowania własnych powłok nie były czyszczone mechanicznie tylko poddane myciu w środku czyszczącym GARDOCLEAN a następnie poddane myciu strumieniem wody. Była to własna metoda opracowana w wyniku zebranych doświadczeń przez zakład emalierski METAL-CERAM w Rybniku. Dalsze działania doskonalące jakość stanowią *know-how* firmy.

11.5. Ocena jakości blach z emaliami własnymi

Ocena jakości blach po emaliowaniu obejmowała:

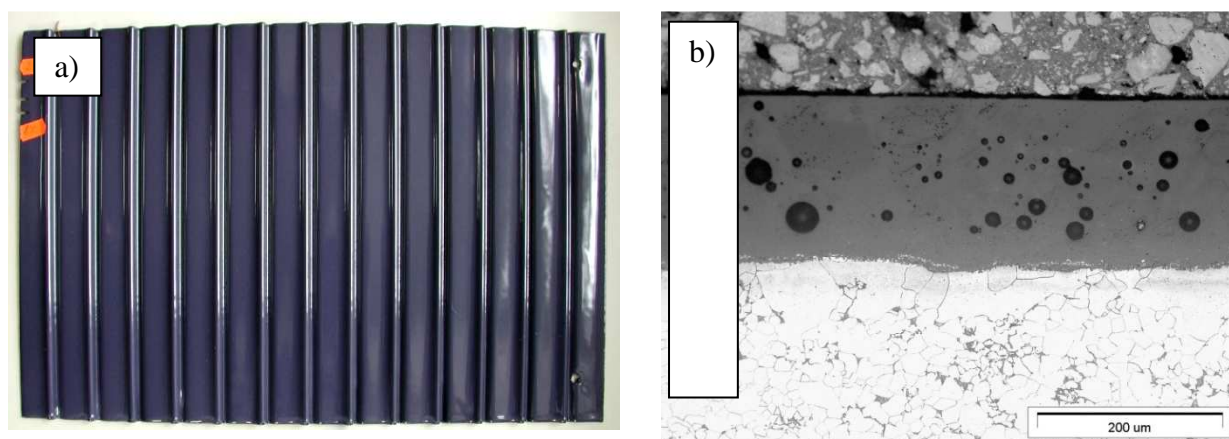
- badania wizualne powierzchni emalii i krawędzi,
- badania mikrostruktury warstwy wierzchniej przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM),
- badania przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM),
- porównawcze badania odporności korozyjnej,
- porównawcze badania odporności erozyjnej,

- badania wytrzymałości i przyczepności powłoki emaliowej,

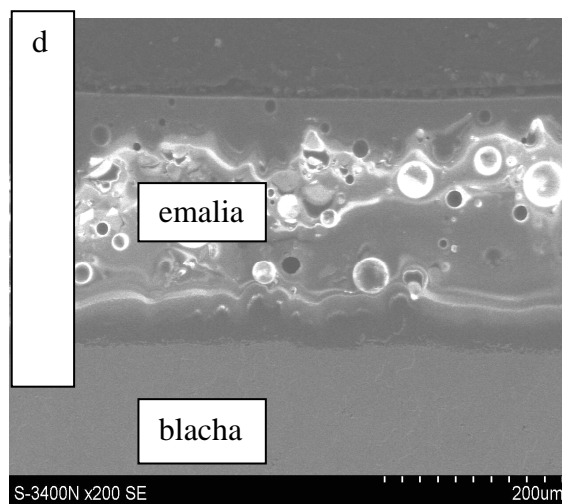
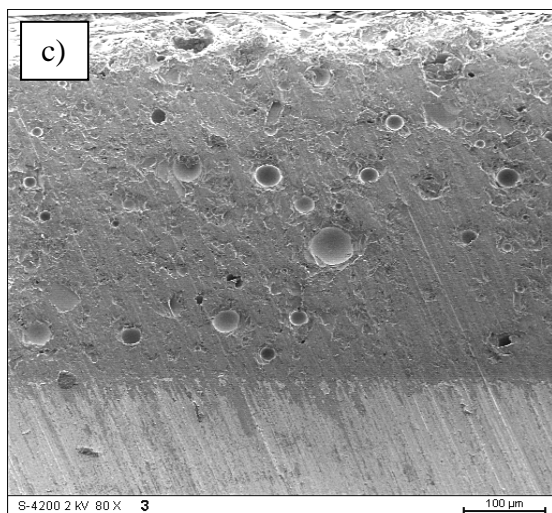
Badania wizualne pozwoliły na selekcję powłok, która polegała na przekazaniu do dalszych badań powłok błyszczących, pozbawionych zróżnicowania koloru na powierzchni emalii, obecności punktowych wtrąceń wywołujących efekt chropowatości oraz makroskopowej niejednorodności pokrycia emalią krawędzi blach.

Wyniki oceny mikrostruktury powłok emalierskich.

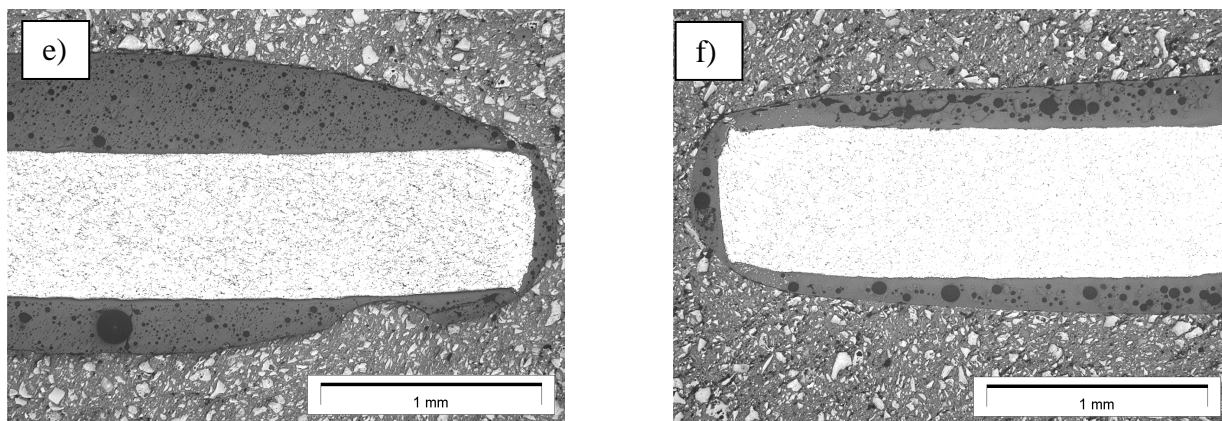
W analizowanych próbkach emalia była zwarta ze zróżnicowaną grubością i ilością porów (rys.11.5).



Próbka	Grubość blachy [mm]	Grubość emalii [μm]	Grubość całkowita [mm]	Min. grubość na krawędzi [μm]	Lokalne pocienie przy krawędzi [μm]
importowana	0,76	175	0,935	47	120



Rys. 11.5 a) obraz makro emalii, b i c) struktura powłoki o małej porowatości LM i na przetłomie SEM, d) morfologia powłoki po modyfikacji technologicznej.



Rys. 11.5 e,f) morfologia warstwy emalierskiej o zróżnicowanej jednorodności grubości w strefie przykrawędziowej blachy. LM

Obserwowane pory zaklasyfikować można do grupy porów średnich i małych, wszystkie mają charakter odizolowany, bez porowatości masowej i pęknięć. Zastosowanie modyfikacji technologii emaliowania z dwukrotnym pokryciem pozwoliła na zmniejszenie porowatości, szczególnie przy powierzchni zewnętrznej (rys. 11.5.d). Modyfikacja pokrycia widoczna jest również na różnicach w składzie chemicznym emalii (Tab. 11.3.a i b). Emalia dobrze przylega do podłoża. Jakościową ocenę mikrostruktury przedstawiono w Tab.11.4. Grubość emalii na próbkach płaskich oraz profilowanych mieściła się w granicach 140÷300 μm na powierzchni płaskiej, natomiast na krawędziach stwierdzono przypadki zarówno wykazujące znacznie mniejsze grubości, lokalnie wskazujące nawet na „niedoemaliowanie” jak i pogrubienia powłoki. Oba przypadki są niekorzystne.

Analiza ilościowa, metodą automatycznej analizy obrazu, wykazała, że łączna porowatość w analizowanych warstwach emalierskiej jest zróżnicowana i mieści się w granicach (10,5÷25,0) % udziału powierzchniowego. Szczegółowe wyniki tej oceny przedstawiono na rys. 11.6.

Tab. 11.3 a i b) Skład chemiczny powierzchniowy jednowarstwowej i dwuwarstwowej powłoki emalierskiej

a) powłoka jednowarstwowa

Pow	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
% mas.	11,3	7,6	72,7	2,9	2,2	0,7	1,0	1,5

5P(F)1

Pow	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
% mas.	13,4	2,1	70,3	1,8	6,4	3,8	2,1	-

6P(F)1

b) powłoka dwuwarstwowa

Pow	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Ni	Fe
% mas.	8,3	7,2	84,5	-	-	-	-	-

3P(F)2

Pow	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
% mas.	10,9	8,2	78,7	1,1	-	-	-	1,1

5P(F)1

Tab. 11.4 Jakościowa ocena porowatości badanych wariantów

Kryterium	Wynik
Pory	Średniej wielkości, odizolowane (do 25%)-x
Pokrycie krawędzi	xxx
Ubytek emalii, jednorodność grubości na pow. swobodnej	x
jednorodność grubości przy krawędzi	xxx
Pęknięcia	x
Ocena	xx

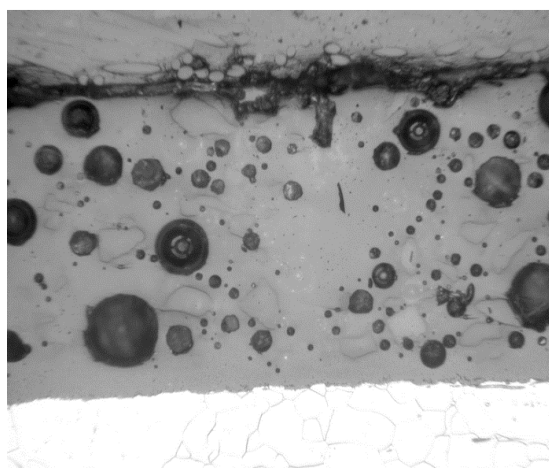
Legenda:

X – stan bardzo dobry

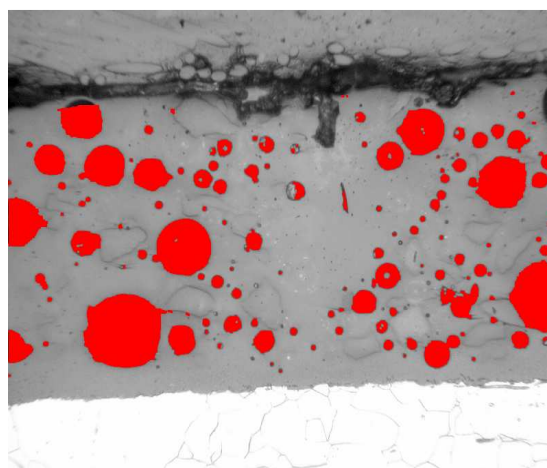
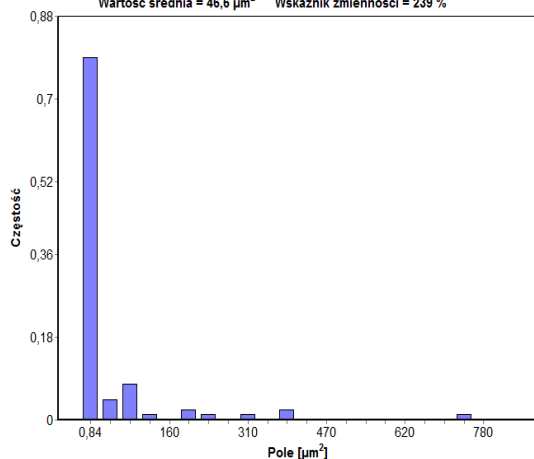
XX – stan dobry

XXX – stan akceptowalny

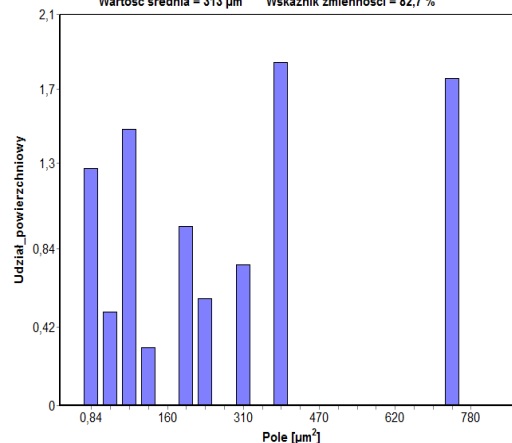
XXXX – stan nieakceptowany



Całkowita liczba obiektów = 90
 Wartość minimalna = 0,834 μm^2
 Wartość średnia = 46,6 μm^2
 Liczba obiektów na wykresie = 90
 Wartość maksymalna = 779 μm^2
 Wskaźnik zmienności = 239 %



Całkowita liczba obiektów = 90
 Wartość minimalna = 0,834 μm^2
 Wartość średnia = 313 μm^2
 Liczba obiektów na wykresie = 90
 Wartość maksymalna = 779 μm^2
 Wskaźnik zmienności = 82,7 %



Rys. 11.6 Analiza ilościowa porów w warstwach emalierskich własnych. Przykład typowej porowatości o udziale powierzchniowym 15,5 %

Wykazano, że z punktu widzenia częstości występowania dominują pory małe, natomiast wpływ na udział powierzchniowy porów mają nieliczne pory duże. Maksymalna wielkość porów wynosiła ok. $800\mu\text{m}^2$.

11.6. Badanie korozji w warunkach laboratoryjnych

Kolejnym etapem badań mających na celu wyselekcjonowanie powłok o najkorzystniejszych właściwościach fizyko-chemicznych były badania odporności korozyjnej emalii. Badania korozyjne wykonano w dwóch etapach:

- badania kwasoodporności pierwszych eksperymentalnych powłok wg normy PN-73/M-77300,
- badania wyselekcjonowanych, referencyjnych powłok.

Badanie kwasoodporności 6 szt. poemaliowanych płytek w 20% kwasie siarkowym wykonano wg normy PN-73/M-77300. Czas testu wynosił 24 godziny w temperaturze wrzenia. Wyznaczoną prędkość korozji emalii przedstawiono w tab.11.5, a wyniki badań wizualnych na rys. 11.7.

Tab.11.5 Prędkość korozji warstw emalierskich

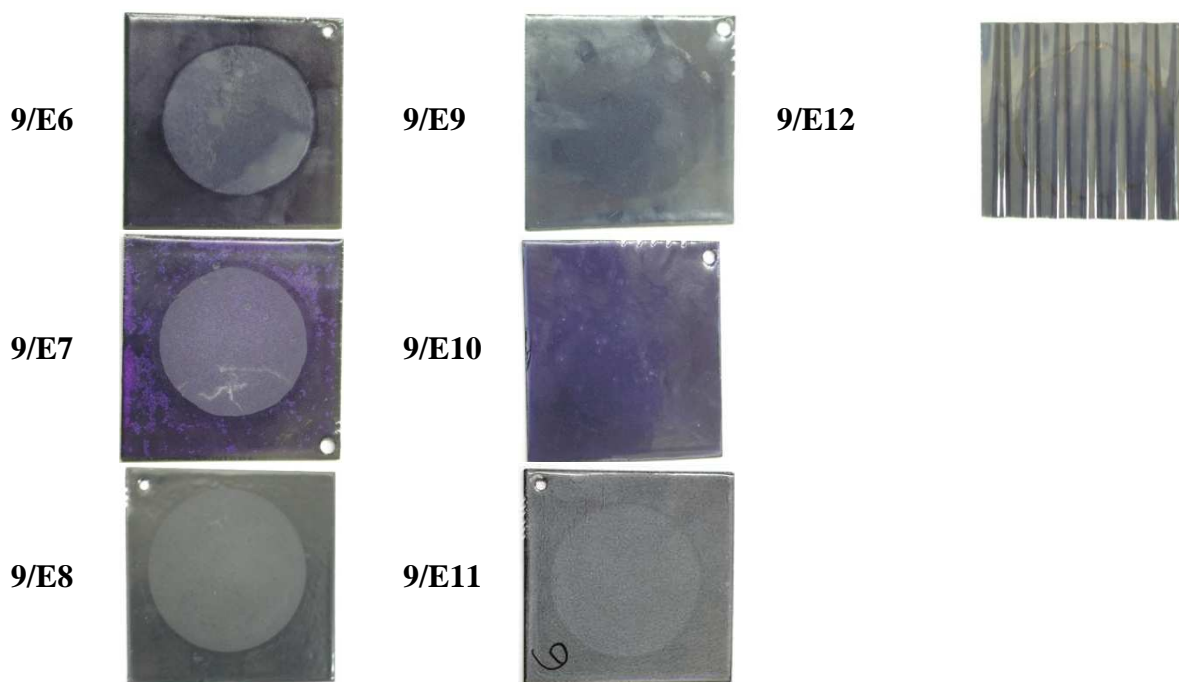
Lp.	Próbka	Prędkość korozji emalii [g/(m ² *h)]
1	9/E6	0,752
2	9/E7	1,326
3	9/E8	0,039
4	9/E9	0,011
5	9/E10	0,025
6	9/E11	0,340
7	9/E12=9/E8	0,039

Badania odporności korozyjnej wykonane w 20 % roztworze kwasu siarkowego jak również w 5% roztworze chlorku sodowego były ostrą i wystarczająco czułą próbą, gdyż wykazały różnice w prędkości korozji badanych wariantów pokryć w granicach 0,011÷1,326 g/m² x h. Szczególnie dobrą odporność korozyjną wykazują pokrycia nr 9/E8(9/E12) do 9/E10.

W oparciu o to kryterium do wdrożenia preferowane są emalie;

- bezpośrednio kryjąca nr 9/E8, rec. MC – 9 / 2000 (3P2)
- emalia podstawową i kryjącą nr 9/E9, rec. MC – 7 / 2000.(1P2)

Preferowane rodzaje pokryć wcześniej wyselekcjonowane poddano dodatkowo badaniom ługoodporności wg PN/73/M-77300 w czasie 24 godz., NaOH o pH > 14 tj. 16,5 w temperaturze wrzenia. Prędkość korozji emalii nr 3 wynosi 0,93 g/m² x h, natomiast emalii nr 4 ÷ 0,22 g/m² x h.



Rys.11.7 Wyniki badań makroskopowych próbek po badaniach odporności korozyjnej

Przed wykonaniem testu, w II etapie badań korozyjnych trzy krawędzie próbek zostały zabezpieczone uszczelniaczem wysokotemperaturowym (trwałym do 1500°C) na bazie krzemianu sodu. Następnie, próbki dwukrotnie zanurzone w przesyconym roztworze solanki o składzie: 75% mas. Na₂SO₄ oraz 25% mas. NaCl i pozostawiono na 24 h w temperaturze otoczenia. Przed badaniami odporności korozyjnej dokonano pomiarów grubości emalii. Dodatkowe pomiary grubości emalii przeprowadzono po teście korozyjnym. Wyniki zebrano w Tab.11.6.

Tabela 11.6. Wyniki pomiarów grubości warstw emalii.

Próbka	strona	Średnia grubość emalii* [mm]	
		stan dostawy	po badaniach korozyjnych
1P2	A	218 ± 6,3	216 ± 4,9
	B**	220 ± 9,2	214 ± 1,4
2P2	A	228 ± 8,0	221 ± 9,0
	B**	264 ± 34,2	245 ± 31,0
3P2	A	282 ± 11,0	279 ± 10,0
	B**	251 ± 11,4	246 ± 6,0

*wynik uśredniony z 10 miejsc pomiarowych

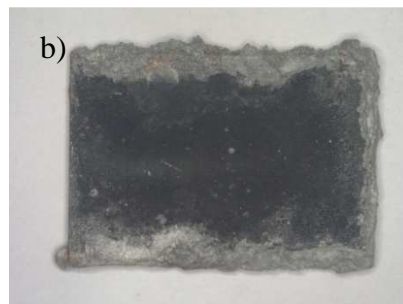
**strona próbki bezpośrednio wystawiono na środowisko korozyjne testu w piecu

Testy korozyjne przeprowadzono w temperaturze 300 °C w piecu rurowym Clasic 8013T z systemem kroplowego doprowadzania elektrolitu do komory reakcyjnej. Szybkość podawania elektrolitu podczas testu wynosiła 70 cm³/h, zapewniając poziom wilgotności w komorze pieca powyżej 75%. Przez pierwsze 7 dni testu, do komory pieca wprowadzano

tylko wodę, w 8 dobie rozpoczęto wprowadzanie 5% roztworu NaCl. Test zakończono po upływie 12 dni.

Obserwacje mikrostruktury powierzchni próbek po badaniach korozyjnych przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3400N (SEM) przy powiększeniach 100x ÷ 1000x stosując technikę obserwacji w niskiej próżni (VP-SEM) oraz detektor BSE. Mikroanalizę składu chemicznego przeprowadzono na mikroskopie skaningowym Hitachi S-3400N sprzężonym z systemem mikroanalizy rentgenowskiej EDS firmy Thermo Noran wyposażonym w oprogramowanie System Six. Próbki po wyjęciu z pieca poddano obserwacjom na mikroskopie stereoskopowym Olympus SZX9, kolejną serię obserwacji dokonano po oczyszczeniu powierzchni próbek wodą destylowaną i dokładnym osuszeniu. Wybrane makrofotografie próbek po testach przedstawiono na rys.11.8 – oznaczenia robocze 1P do 3P.

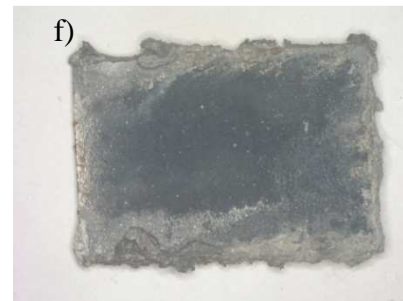
Próbka 1P2



Próbka 2P2

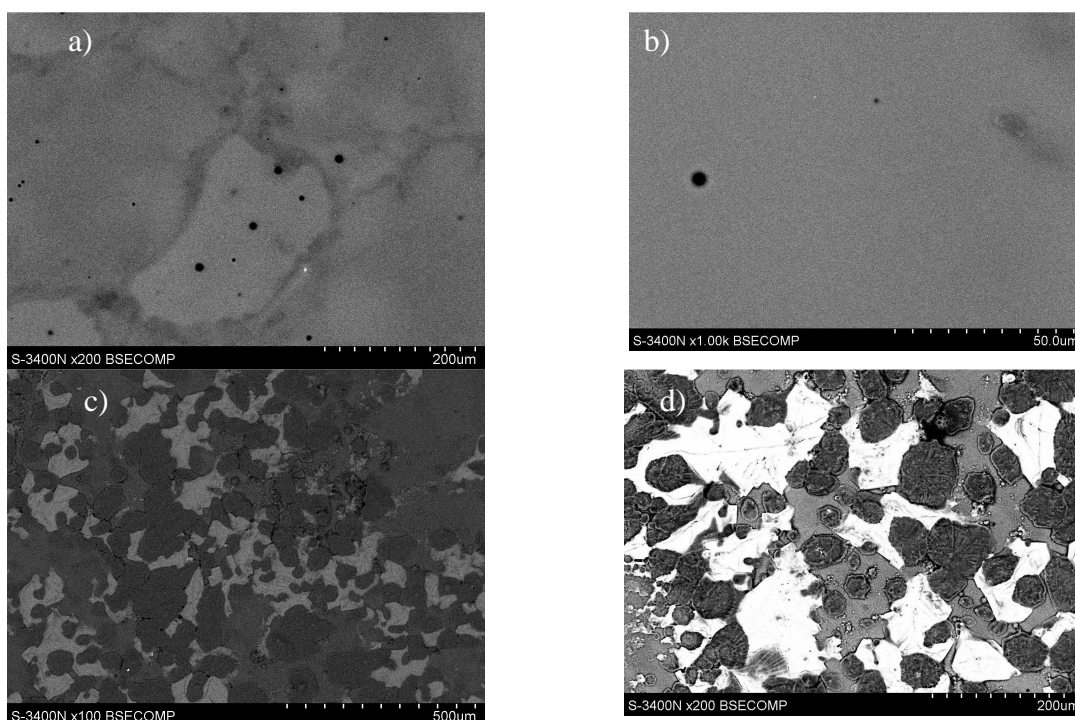


Próbka 3P2



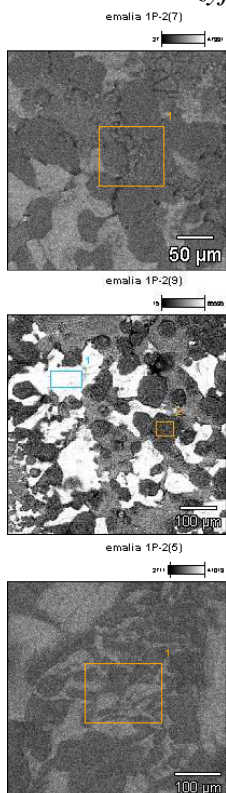
Rys. 11.8. Widok ogólny wybranych próbek po badaniach korozyjnych: (a,c,e) z warstwą soli na powierzchni, (b,d,f) po oczyszczeniu wodą destylowaną.

Wyniki badań mikrostruktury oraz ich porównanie ze stanem wyjściowym powierzchni badanych próbek zebrano na rys. 11.9÷11.11. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego próbek zebrano odpowiednio w tabelach 11.6÷11.8.



Rys. 11.9. Mikrostruktura próbki blachy emaliowanej 1P2: (a,b) przed badaniami korozyjnymi, (c-d) po badaniach korozyjnych i oczyszczeniu powierzchni woda destylowana

Tabela 11.6. Mikrostruktura i skład chemiczny wydzieleni na powierzchni próbki 1P2 po badaniach korozyjnych.



wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (% mas.)

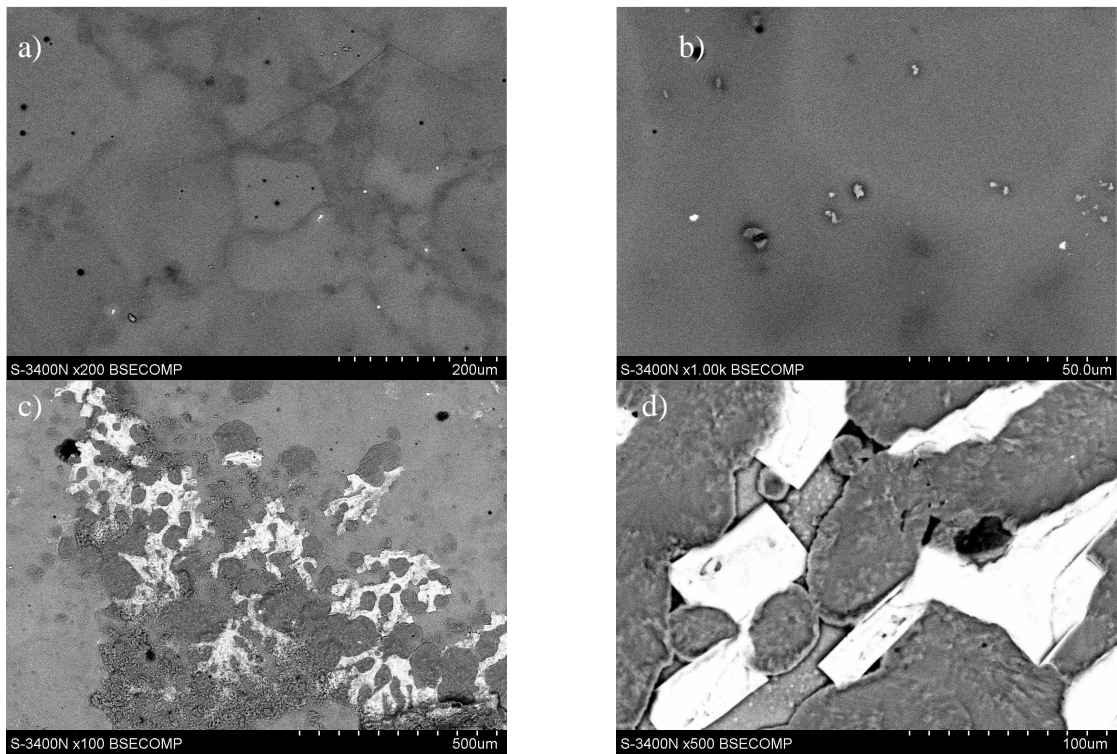
Pkt	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	S	Cl
1	25,0	12,7	24,1	1,5	1,9	1,9	0,9	19,2	12,8

wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (% mas.)

Pkt	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	S	Cl
1	34,6	1,1	3,2	0,6	-	-	0,4	1,5	58,7
2	37,2	2,5	4,9	0,5	0,6	-	-	44,6	9,7

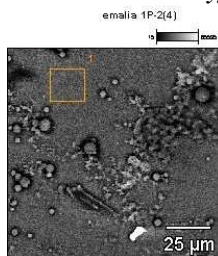
wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (% mas.)

Pkt	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	S	Cl
1	35,3	1,4	1,5	-	-	-	-	17,7	44,2



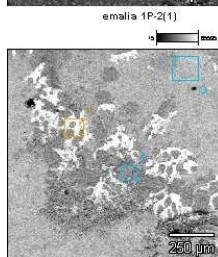
Rys. 11.10. Mikrostruktura próbki blachy emaliowanej 2P2: (a,b) przed badaniami korozyjnymi, (c-d) po badaniach korozyjnych i oczyszczeniu powierzchni woda destylowana.

Tabela 11. 7. Mikrostruktura i skład chemiczny wydzielen na powierzchni próbki 2P2 po badaniach korozyjnych.



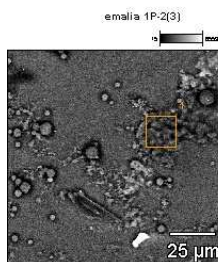
wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (% mas.)

Pkt	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1	15,0	2,6	61,3	5,1	5,0	5,7	3,3	1,1



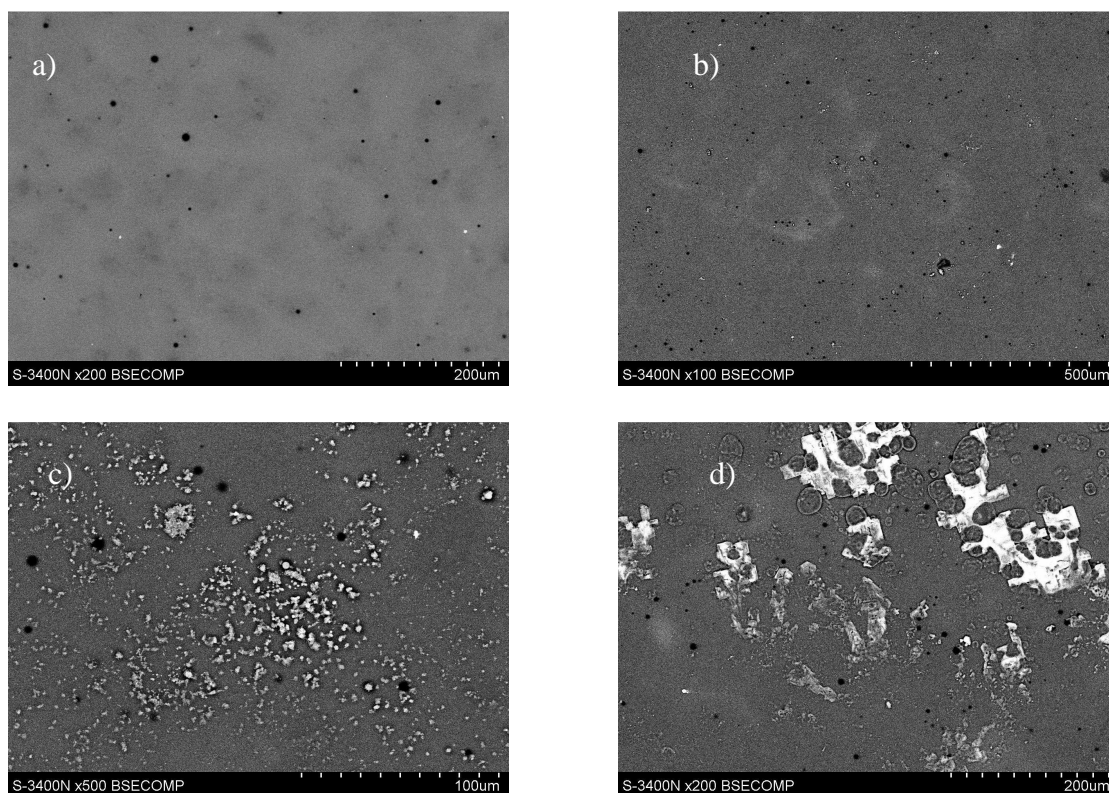
wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (% mas.)

Pkt	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	S	Cl	Fe
1	30,4	2,8	18,7	1,4	1,0	1,2	0,8	9,9	33,8	-
2	25,5	5,8	34,7	1,7	1,2	1,7	-	23,7	5,7	-
3	16,1	2,4	57,8	4,6	4,0	5,3	3,8	2,3	1,5	2,2



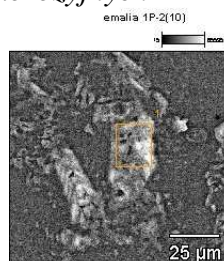
wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (% mas.)

Pkt	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	S	Cl	Fe
1	24,4	2,8	43,2	3,8	3,0	4,3	2,5	13,2	1,3	1,5



Rys. 11.11. Mikrostruktura próbki blachy emaliowanej 3P2: (a) przed badaniami korozyjnymi, (b-d) po badaniach korozyjnych i oczyszczeniu powierzchni wodą destylowaną

Tabela 11.8. Mikrostruktura i skład chemiczny wydzielen na powierzchni próbki 3P2 po badaniach korozyjnych



wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (% mas.)

Pkt	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	S	Cl
1	25,4	3,9	43,6	0,7	0,7	-	-	1,6	24,2

Wyniki badań korozyjnych wskazują, iż najlepszą odporność korozyjną wykazały próbki serii 3P2. Emalia zachowała prawie błyszczący stan bez widocznych efektów korozyjnych. Dokładnie zmierzone grubości próbki dwustronnie emaliowanej oraz stan mikrostruktury były porównywalne ze stanem wyjściowym. W produktach korozji obecnych na powierzchni nie zaobserwowano m.in. żelaza, a obecne na powierzchni osady stanowią głównie krystality naniesionych przed testem chlorków i siarczanów. Najmniejszą odporność korozyjną stwierdzono dla próbki 2P2. Obecność żelaza potwierdzono w licznych produktach korozyjnych na powierzchni próbki serii 2P2. W przypadku próbek z serii 2P2 stwierdzono ponadto największy ubytek emalii na jej grubości.

11.7. Badanie erozji powłok

Badaniu poddano próbki blach z emalią o grubości 0,7 mm pokryte różnymi powłokami emalierskimi. Do badań przygotowano kilka rodzajów zestawów emalii, których skład przedstawiono w tabeli 11.1.

Badanie erozji próbek wykonano przeprowadzając test na zużycie erozyjne pod wpływem działania cząstek ścierniwa. Celem było zbadanie odporności zastosowanych powłok emaliowanych, którymi pokryto próbki. Badanie polegało na wyznaczeniu względnego ubytku masy próbki. Przeprowadzono dwa testy, w których ścierniwo skierowane było na próbki pod różnymi kątami:

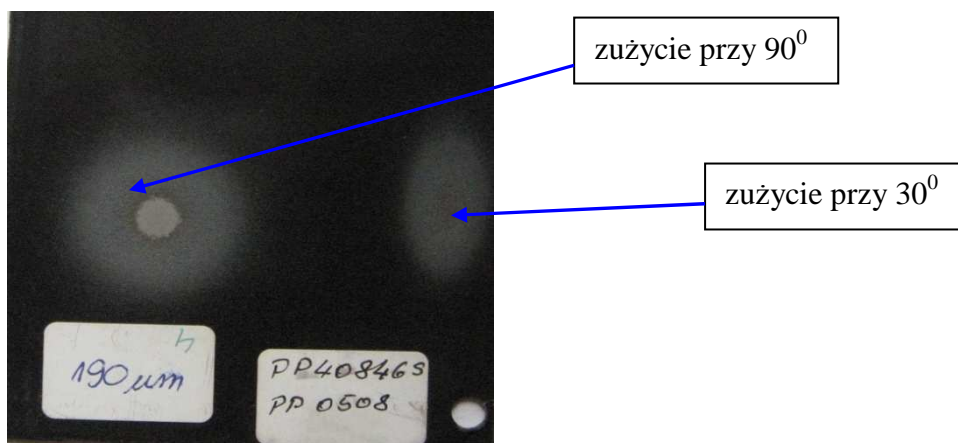
- Test I – ścierniwo pod kątem 30°
- Test II – ścierniwo pod kątem 90°.

Przed rozpoczęciem badania na zużycie erozyjne oraz po każdym przeprowadzonym badaniu wykonano pomiar masy próbek. Do ważenia użyto wagi WAA 100/C/1 typu RADWAG, z dokładnością do 0,0001 g. W badaniach jako ścierniwo wykorzystano piasek kwarcowy. Prędkość przepływu ścierniwa podczas testu erozyjnego wynosiła 25m/s. W teście I (kątem nachylenia 30°) odległość wylotu dyszy podającej ścierniwo na próbkę wynosiła 4 cm, a w przypadku testu II (badań kątem nachylenia 90°) odległość ta wynosiła 8,5 cm. Ziarna ścierniwa przyspieszone zostały w dyszy zasilanej sprężonym powietrzem przy ciśnieniu równym 4 bar. Przykładowe wyniki badań przedstawiono poniżej, na rys. 11.12.

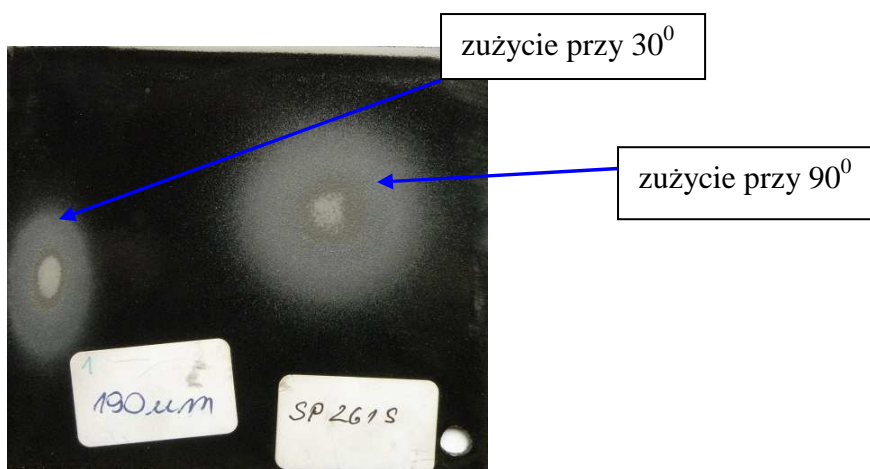
Rozkład masy próbek w stanie wyjściowym, pod wpływem działania cząstek ścierniwa pod kątem 30° i 90° przedstawia tabela 11.9.

Tabela 11.9. Rozkład masy próbek emaliowanych.

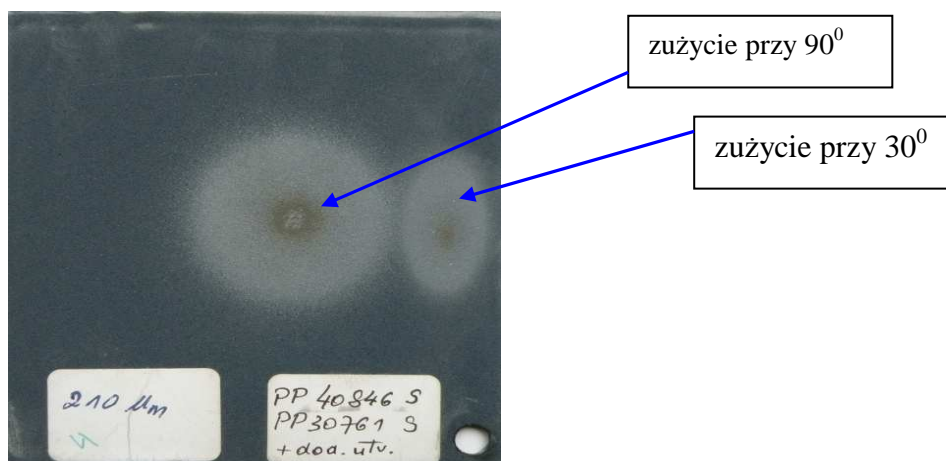
Rodzaj emalii	Masa próbki przed badaniem	Masa próbki po działaniu ścierniwa pod kątem 30° [g]	Masa próbki po działaniu ścierniwa pod kątem 90° [g]	Różnica masy przy kącie 30° [g]	Różnica masy przy kącie 90° [g]
PP40846S, RF2560	62,4076	62,3751	62,1162	0,0325	0,2589
PP40846S, PP30761S + dod. utw.	60,1348	60,1069	59,1928	0,0279	0,9141
PP40846S	60,5184	60,4875	60,3874	0,0309	0,1001
PP40846S, PP0508	59,6954	59,67	59,5732	0,0254	0,0968
SP261S + dod. utw.	67,0661	67,0304	66,9171	0,0357	0,1133
SP261S	63,6332	63,5918	63,3687	0,0414	0,2231



Obraz makroskopowy powierzchni próbki PP40846S+PP0508 po teście erozyjnym



Obraz makroskopowy powierzchni próbki SP 261S po przeprowadzonym teście erozyjnym



Obraz makroskopowy powierzchni próbki PP40846S, PP30761S + dod. utwardz. po teście erozyjnym

Rys. 11.12. Widok próbek emaliowanych po testach erozyjnych.

Na uwagę zasługuje próbka z emalią PP40846S (emalia twarda), PP30761S (emalia miękka) dod. utwardzający w postaci mączki cyrkonowej. Po badaniu dla kąta padania ścierniwa $\alpha=30^\circ$ ubytek masy wynosił 0,0279g i był jednym z mniejszych, co może stanowić wynik

zgodny z oczekiwaniem z uwagi na obecność w składzie dodatku utwardzającego. Natomiast w przypadku tej samej próbki po badaniu działania ścierniwa pod kątem 90° ubytek masy wyniósł 0,9141 g i stanowił największy ubytek dla tej próby. Dodać należy, że badanie przy 90° przeprowadzone było dla oceny własności emalii jedynie w tym doświadczeniu. W warunkach rzeczywistych kąt padania materiału erozyjnego na blachę emaliowaną elementów grzewczych nie przekracza 30°.

11.8. Badanie wytrzymałości powłoki na pękanie i przyczepności metodą rozciągania

Do oceny przyczepności warstw emalierskich zastosowano próbę wgniatania kulki o średnicy 5 mm na twardościomierzu Brinella. Kulkę wgniatano siłą 750 N do momentu pojawienia się pierwszych odprysków emalii. Ocena przyczepności jest metodą względną, bazującą na subiektywnej analizie powierzchni emalii w miejscu wgniecenia kulki (rys. 11.14 i 11.15).

Dodatkowo wykonano badanie wytrzymałości powłoki emalii na rozrywanie, mimo że w warunkach eksploatacyjnych warstwy tego typu nie są narażone na rozrywanie. Test został przeprowadzony w celu zbadania trwałości emalii na tego typu obciążenia, celem wyeliminowania powłok słabo przyczepnych. Badanie przeprowadzone zostało w laboratorium Politechniki Śląskiej. Pomiar wykonany został na zrywarce typu ZDM/2,5 t/91. Próbki do tych badań wykonane zostały z prętów stalowych Ø 20 mm z gwintem. Powierzchnia emaliowana została wykonana przez Zakład Emalierski Metal-Ceram. Celem tych badań było sprawdzenie przyczepności emalii poprzez określenie siły, podczas której doszło do rozerwania połączenia emalia - podłoże.

W pierwszej kolejności doświadczeniu poddane zostały dwa rodzaje próbek, które zostały najpierw pokryte emalia, wypalone pojedynczo, a następnie scalone przez wypalenie w Zakładzie Emalierskim Metal-Ceram. Ich oznaczenia były następujące:

- PP40846S 90%, PP30761S 10% z dodatkiem utwardzającym, oraz
- PP40846S.

Gorąca emalia była w tym przypadku lepiszczem łączącym dwie próbki. Gdy poddano te próbki badaniom wytrzymałości okazało się, że bardziej wytrzymała jest próbka PP40846S, która uległa zerwaniu przy obciążeniu 5550 N, natomiast próbka emaliowana PP40846S 90%, PP30761S 10% z dodatkiem utwardzającym, uległa rozerwaniu przy obciążeniu 3500 N. W obu przypadkach szkliwo emalii uległo rozwarstwieniu. Jednak to emalia PP40846S wykazała większą wytrzymałość na zrywanie. Wyniki badań przedstawiono w Tab.11.10.

Tabela 11.10. Wyniki badań rozrywania warstw emalierskich.

Lp.	Symbol próbki	Siła zrywająca [N]
1	PP40846S 90%, PP30761S 10% plus dodatek utwardzający.	3500 N
2	PP40846S.	5550 N

Te same rodzaje próbek emaliowanych oraz dodatkowo próbka SP261S zostały sklejone klejem firmy LOCTITE Hysol 9466, przeznaczonym do zastosowań przemysłowych głównie w łączeniu oraz naprawie (uzupełnianie ubytków) metali, tworzyw sztucznych. Klej LOCTITE Hysol 9466 jest to dwuskładnikowym wzmocnionym klejem epoksydowym ogólnego zastosowania o wysokiej wytrzymałości na bazie żywicy epoksydowej charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na odrywanie. Doskonale nadaje się do klejenia szerokiej gamy substratów, takich jak metale, ceramika i większość tworzyw sztucznych. Czas utwardzania się kleju z materiałem do uzyskania pełnych właściwości wytrzymałościowych podawany przez producenta wynosi 24 godziny. Badanie wytrzymałości na rozciąganie próbek połączonych klejem przeprowadzono po kilku dobach od ich sklejenia. Przykładowe morfologie próbek po zerwaniu sklejonych klejem przemysłowym LOCTITE Hysol 9466 przedstawiono na rys.11.13.



Rys.11.13. Próbką emaliowana PP40846S po badaniu wytrzymałości na rozciąganie.

Wyniki prób jakościowo dobrze korelują z wynikami badań przyczepności metodą Brinella, których przykładowe wyniki przedstawiono na rys.11.14. Próbki L1 i L2 oznaczają warstwy emalierskie „własne” natomiast L3 i L4 importowane.



L1 pow. x3



L2 pow. x3



L3 pow. x3



L4 pow. x3

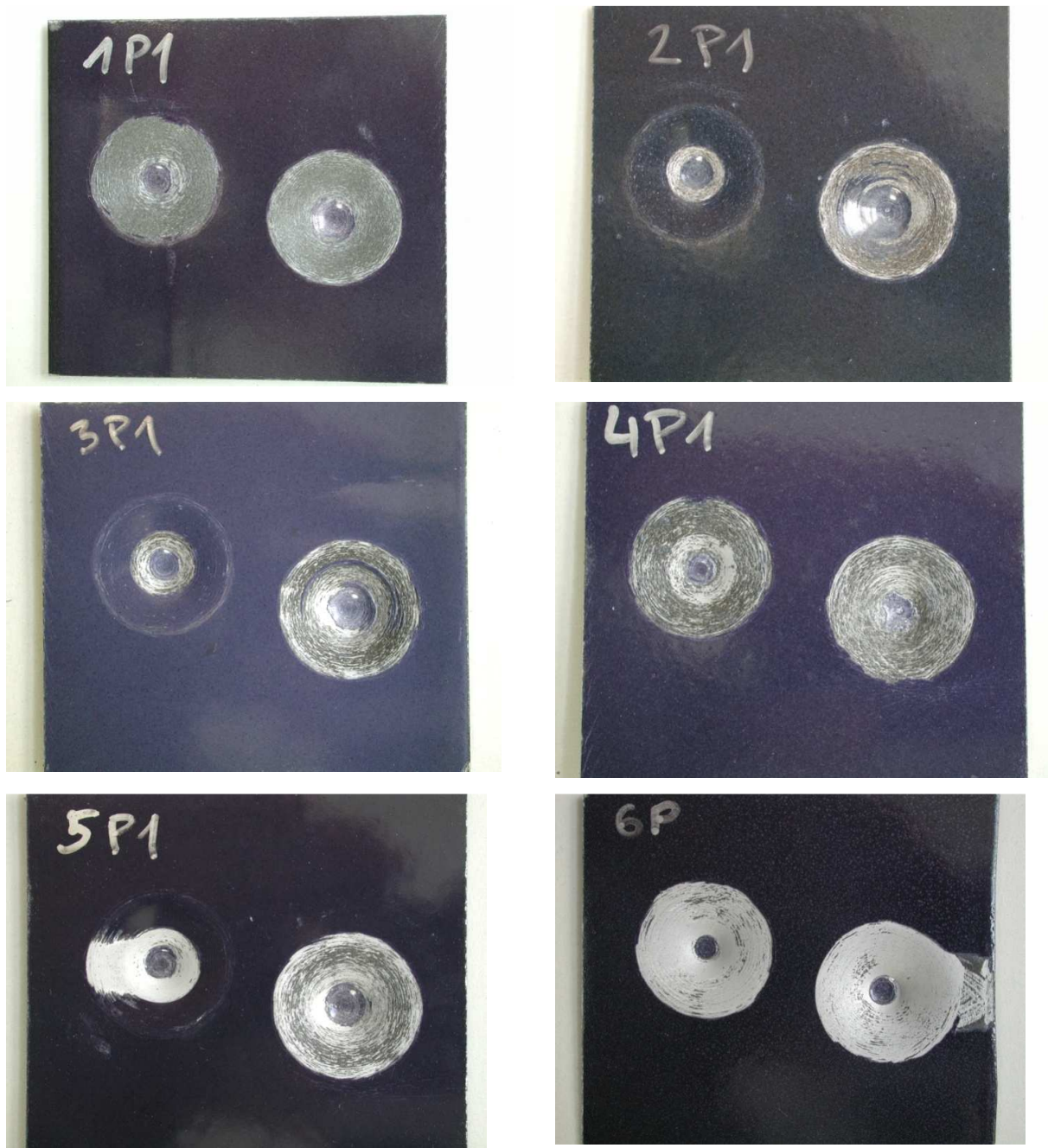
Rys.11.14. Widok blachy emaliowanych po próbie przyczepności.

Na materiale podłoża, po próbie wgniatania, stwierdzono obecność pozostałości emalii, co świadczy o dobrej jej adhezji do podłoża. O przyczepności powłok świadczą również morfologie powierzchni podłoża. Gładka i błyszcząca powierzchnia rozdziału świadczy o małej adhezji. Natomiast obecność matowej powierzchni rozdziału wskazującej na obecność tlenków może mieć oddziaływanie zarówno pozytywne jak i negatywne.

Pośrednio wyniki te wskazują również na fakt braku procesów utleniania pod powierzchnią warstw emalierskich, gdyż obecność tlenków na powierzchni rozdziału emalia – podłoże doprowadziłoby do utraty spójności w tym układzie i łatwym rozdzieleniu obu powierzchni pod działaniem nawet niewielkiego obciążenia. Stan taki świadczy o dobrym przyleganiu emalii do podłoża. Spośród badanych pokryć względnie najslabszą przyczepność wykazała emalia zielona, choć również jest ona na poziomie zadawalającym. Najlepsza natomiast jest emalia L2.

Dodatkowe badania przyczepności wariantów modyfikowanych zgodnie z opisem w tabeli 11.11 wykazały, że najlepsze pod tym względem są warianty 3P. Następne w kolejności są blachy emaliowane typu 2P, 1P, 4P. Najslabsze warstwy emalierskie to 5P oraz 6P (rys.11.15). Wyniki dla najlepszych blach emaliowanych z grupy 3 wskazują na pozytywny

wpływ mikrostruktury charakteryzującej się licznymi porami o bardzo małych rozmiarach (Tab.11.12). Taki charakter porów wpływa korzystnie na zmniejszanie stanu naprężeń i w konsekwencji zmniejsza skłonność do odpryskiwania warstwy emalierskiej. W przypadku blach o najmniejszej przyczepności warstwy tj. wariantów 5 i 6 również obserwowano obecność małych porów, jednakże efekt obniżonej przyczepności może być w tym przypadku spowodowany stwierdzonym nierównomiernym rozkładem grubości warstw (Tab.11.13) (różne barwy) oraz obecnością pęknięć.



Rys.11.15. Widok blachy emaliowanych modyfikowanych po próbie przyczepności.

Tab.11.11. Warianty warstw emalierskich modyfikowanych poddanych badaniom przyczepności.

Oznaczenie	Wariant
1P (1/2)	Blachy pokryte emalią SP 261 S i wypalone oraz pokryte ponownie emalią SP261S i wypalone.
2P (1/2)	Blachy pokryte emalią S 0209 S i wypalone oraz pokryte ponownie emalią S 0209 S i wypalone.
3P (1/2)	Blachy pokryte emalią PP 40846 S i wypalone pokryte oraz ponownie pokryte emalią PP 40846 S i wypalone.
4P (1/2)	Blachy pokryte emalią FERRO i wypalono, bez drugiego powlekania.
4P (1/2)	Blachy pokryte emalią PP 40846 S i wypalone oraz pokryte ponownie emalią FERRO i wypalone.
6P (1/2)	Blachy pokryte emalią PP 40846 S i po raz drugi emalią FERRO, a następnie wypalone.

Tab.11.12. Ocena jakościowa porowatości emalii na blachach płaskich.

Emalia	Pory	Pęknięcia	Ocena
1P1	pojedyncze duże, odizolowane	pojedyncze odizolowane	xx
1P2	pojedyncze duże, odizolowane	-	x
2P1	pojedyncze średni i duże, odizolowane	-	xx
2P2	średnie i duże, odizolowane	pojedyncze	xxx
3P1	liczne drobne, odizolowane	-	x
3P2	liczne drobne, pojedyncze średnie, odizolowane	-	x
4P1	liczne drobne, pojedyncze duże, odizolowane	pojedyncze odizolowane	xx
5P1	pojedyncze duże, odizolowane	średnio liczne, połączone	xxx
5P2	liczne drobne, pojedyncze średnie i duże, odizolowane	pojedyncze	xxx
6P1	liczne drobne, odizolowane	-	x

Tab.11.13. Pomiar grubości emalii na blachach płaskich w różnych obszarach na podstawie badań ultradźwiękowych.

Emalia	Średnia μm	Odchylenie μm	Min μm	Max μm
1P1 A i B	167	33	128	351
1P2 A i B	213	18	182	266
2P1 A i B	156	22	128	277
2P2 A i B	236	25	199	358
3P1 A i B	200	32	154	300
3P2 A i B	255	28	194	347
4P1 A i B	263	34	185	322
5P1 A i B	183	20	156	256
5P2 A i B	210	26	158	284
6P A i B	203	31	144	284

Wpływ mikrostruktury na przyczepność na dolnych krawędziach blach był związany z lokalnymi efektami wynikającymi z nierównomiernej grubości i obecności pęknięć w warstwie emalierskiej.

11.9. Dobór i wykonanie powłok malarskich

W latach 2005÷2009 na rynku energetycznym pojawiły się lansowane na Zachodzie nowe techniki wytwarzania powłok odpornych na korozję wysokotemperaturową. Inspiracją dla poszukiwań tanich i skutecznych powłok ochronnych były nabrzmiałe problemy przyspieszonego niszczenia ścian szczelnych kotłów z zainstalowanymi niskoemisyjnymi palnikami wskutek korozji niskotlenowej.

Celem badań było wykonanie metodami malarskimi eksperymentalnych powłok ochronnych na całej powierzchni blach profilowanych i ich charakterystyka w stanie dostawy i w warunkach eksploatacji. Materiały powłokowe wybrano z trzech grup materiałów dostępnych na rynku, mianowicie:

- farby wysokotemperaturowej silikonowej pigmentowanej aluminium,
- farby epoksydowej,
- farby z wypełnieniem ceramicznym.

Wybór gatunków farb uwzględniał informacje techniczne od producentów oraz przesłanek literaturowych w zakresie ich własności i zastosowania. Na tej podstawie wybrano trzy materiały powłokowe:

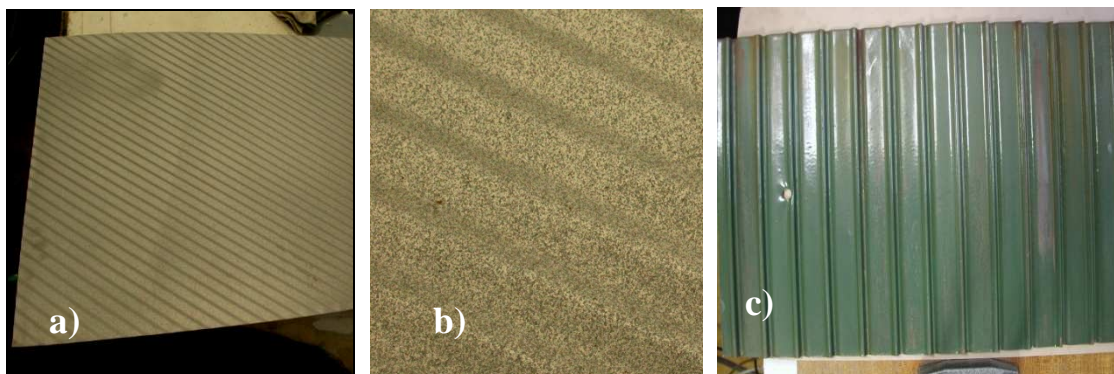
- Hempalin Hold firmy Henkel,
- Temaline BL firmy Tikkurila Coatings,
- Farba ceramiczna S-Coating zawierająca kompozycje tlenków.

Zaletami tych powłok malarskich są przede wszystkim:

- duża wydajność technologii nakładania powłok - niski koszt,
- dobra przyczepność i elastyczność powłoki,
- mała porowatość,
- odporność na agresywne środowisko zawierające siarkę,
- równomierność powłoki - newralgiczne miejsca to krawędzie blach.

Wykonano powłoki na 90 sztukach blach stanowiących wkład do pakietu dla obrotowych podgrzewaczy spalin. Blachy różniły się profilem powierzchni, grubością oraz wymiarami zewnętrznymi, ich szerokość wynosiła od 500 do 530 mm, a wysokość 1230 mm. Badaniom poddano blachy o mniejszym profilu - DU rys. 11.16a), oraz blachy o nieco „grubszym” profilu równoległym do krawędzi - NF (rys.11.16c). Blachy te były w stanie surowym, bezpośrednio po procesie przeróbki plastycznej nadającej im właściwy kształt. Powierzchnia była gładka, zatłuszczona z śladami produktów korozji. Powłoki nakładano zgodnie z wytycznymi zawartymi w kartach materiałowych. Jako ścierniwo dla oczyszczania

strumieniowo ściernego użyto elektrokorund klasy F16. Charakterystyki materiałów powłokowych przedstawiono w załącznikach stanowiących karty technologiczne użytych materiałów.



Rys. 11.16. Blach o profilu DU; a) w stanie dostawy, b) po obróbce strumieniowo-ścierniej, c) blacha o profilu NF pokryta powłoka ochronną.

Powłoki nakładano w kilku warstwach o grubościach zalecanych przez producentów tak aby uzyskać wymaganą sumaryczną grubość powłoki. Czasy pomiędzy poszczególnymi operacjami malowania były zgodne z kartami technologicznymi aplikacji danego materiału powłokowego. Ilość warstw korygowano na podstawie pomiarów grubości powłok (w stanie suchym). Dla części powłok zastosowano zalecaną obróbkę cieplną (wygrzewanie w podwyższonej temperaturze).

Do pomiarów parametrów technologicznych i kontroli procesu użyto mierniki:

- Elcometer 355 Top - do pomiarów grubości powłok w stanie stałym,
- SurfTest SJ-201 firmy Mitutoyo – do pomiaru chropowatości powierzchni po obróbce strumieniowo ścierniej,
- DrewCheck – do pomiaru warunków klimatycznych.

Pomiary grubości powłok prowadzono w czasie nakładania powłoki w celu określenia ilości warstw oraz jako końcowe dla potrzeb dokumentacji pracy. Pomiary chropowatości podłoża prowadzono dla ustalenia parametrów oczyszczania (wybór ścierniwa, dyszy i ciśnienia powietrza) jak i później w celu kontroli procesu oczyszczania. Warunki klimatyczne określano zawsze przed rozpoczęciem prac, ustalano temperaturę powietrza i podłoża, wilgotność, punkt rosy oraz różnicę pomiędzy nim a temperaturą podłoża. Jeśli były one zgodne z wymaganiami stawianymi w warunkach technicznych przystępowano do pracy. W czasie jej trwania (co 2÷3 godz.) sprawdzano ich zmiany.

Ze względu na wymaganą wysoką odporność korozyjną powłok jak i wymagania odnośnie przygotowania podłoża zawarte w kartach technologicznych zdecydowano się na przygotowanie podłoża składające się z trzech etapów, a mianowicie:

- odtłuszczenie wstępne wysokociśnieniowym strumieniem gorącej wody z detergentem,
- oczyszczenie powierzchni i nadanie chropowatości metodą strumieniowo ścierną,
- odtłuszczenie końcowe trójchloroetylenem.

Obróbkę strumieniowo ścierną i ostateczne odtłuszczenie przeprowadzano bezpośrednio przed nakładaniem powłoki malarskiej tak, aby czas pomiędzy oczyszczeniem a położeniem pierwszej warstwy powłoki był krótszy niż 2 godziny. Dobrano parametry obróbki ścierniej dla ścierniwa elektrokorund F16. Uzyskane wartości parametrów R_a i R_z dla wybranych parametrów oczyszczania przedstawiono w Tab.11.14. Wymagania zawarte w szczegółowych kartach aplikacji zalecały chropowatość powierzchni R_z zbliżoną do wartości 30 μm .

Tabela 11.14. Pomiary chropowatości powierzchni

Pomiar	R_a	R_z
1	4,39	29,03
2	5,95	40,26
3	4,87	32,95
4	5,69	39,14
5	3,88	27,75
ŚREDNIA	4,95	33,82

W dniach nakładania powłok kontrolowano warunki klimatyczne w celu zapewnienia korzystnych warunków malowania. Mieściły się one w następujących wartościach:

- temperatura powietrza T_p : 18÷24°C
- temperatura podłoża T_2 : 18÷23°C
- temperatura punktu rosy T_1 : 10÷14°C
- $\Delta(T_2-T_1)$: 4÷13;
- wilgotność R_h %: 48÷63

Blacha o „drobnym” profilu w stanie dostawy charakteryzowała się przebarwieniami związanymi z zatłuszczeniami powierzchni i rozpoczynającymi się ogniskami korozji. Po umyciu strumieniem gorącej wody z dodatkiem detergentu elementy poddano obróbce strumieniowo ścierniej. Po obróbce ścierniej elementy były odpylone i odtłuszczone i na takie podłoża nakładano powłokę lakierniczą. W zależności od farby nakładano od 3÷6 warstw. Po zakończeniu etapu malowania farby wygrzewano w celu osiągnięcia wysokich własności użytkowych powłok. Następnie były one poddawane kontroli i pomiarom grubości powłoki. Każda z blach była ponumerowana i zapisano na niej numer kolejny, grubość średnią

powłoki oraz odchylenie standardowe wyniku. Fragment blachy pokrytej powłoką S-Coating przedstawiono na Rys. 11.17.



Rys. 11.17. Widok na fragment blachy z powłoką S-Coating, Hempalin Hold oraz Temaline

Wyniki pomiarów grubości końcowych powłok, określone dla partii blach o różnych kształtach profilu i różnym rodzaju powłoki ochronnej przedstawiono poniżej. Wynik dla jednej strony blachy, stanowi średnia z 9 pomiarów (po trzy w górnej części, środkowej i dolnej kontrolowanej blachy). Tabela 11.15 przedstawia wyniki dla powłok S-Coating. Mierzono ją po ostatnim etapie jej wytworzenia (łącznie z procesem doszczelnienia i obróbki cieplnej). Blachy te miały wymiary 530x 1230 mm i „drobniejszy” profil przetłoczeń.

Tabela 11.15 Grubość powłok S-Coating

Numer Blachy	Blachy zielone			
	strona 1		strona 2	
	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]
1	72	9	64	20
2	107	17	129	30
3	113	20	99	20
WARTOŚĆ ŚREDNIA	97	19	97	2

Powłoki z farby Hempalin Hold powinny posiadać grubość warstwy ok. 90 μm lub więcej (dopuszczalne jest 2-krotne przegrubienie). W tabeli 11.16 przedstawiono zakresy uzyskanych grubości powłok Hempalin Hold na blachach o wymiarach 530 x 1230 mm z „grubszym” profilem przetłoczeń.

Tabela 11.16. Grubość powłok Hempalin Hold

Numer Blachy	Blachy srebrne „gruby” profil			
	strona 1		strona 2	
	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]
1 do 33	85-138	6-19	81-124	7-16
WARTOŚĆ ŚREDNIA	101	11	97	10

Wyniki pomiarów grubości powłok Hempalin Hold na blachach o wymiarach od 510 do 530 mm szerokości i wysokości wynoszącej 1230 mm z poprzecznym przetłoczeniem i „drobniejszym” profilem przedstawiono w Tab.11.17.

Tabela 11.17. Grubość powłok Hempalin Hold.

Numer Blachy	Blachy srebrne „drobny” profil			
	strona 1		strona 2	
	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]
1 do 22	92÷140	7÷20	68÷136	6÷44
WARTOŚĆ ŚREDNIA	106	14	104	14

Trzecim typem wykonanych powłok były powłoki z materiału Temaline BL. Nałożono je na blachy o wymiarach 530x1230 mm z „drobniejszym” profilem przetłoczeń. Powłoki posiadały intensywny czerwony kolor i wysoki połysk, ich grubości przedstawiono w tabeli 11.18.

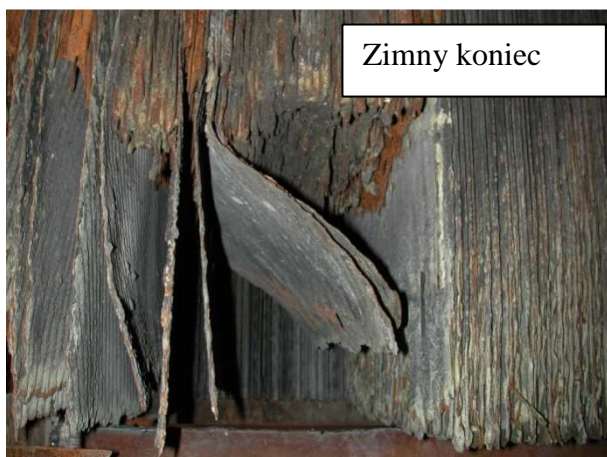
Tabela 11.18. Grubość powłok Temaline BL.

Numer Blachy	Blachy czerwone „drobny” profil			
	strona 1		strona 2	
	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]	Wartość [μm]	Odchylenie [μm]
1 do 17	129÷314	9÷47	98÷223	12÷56
WARTOŚĆ ŚREDNIA	171	32	151	33

Praktycznie wszystkie blachy zostały zabezpieczone powłokami o grubości przekraczającej założoną wartość 90 μm , potwierdzają to wartości średnie z pomiarów grubości powłok.

Przeprowadzone badania w warunkach eksploatacyjnych blach z pokryciami malarskimi wykazały, że już po dwóch latach od zamontowania w koszach obrotowych podgrzewaczy powietrza, ich stan jest fatalny co widoczne jest na rys.11.18. Natomiast na rys.11.19 przedstawiono szczegółowe obrazy blach z warstwami typu:

- Hempalin Hold firmy Henkel,
- Temaline BL firmy Tikkurila Coatings,
- Farba ceramiczna S-Coating.



Rys. 11.18. Widok koszy grzewczych z blachami z warstwami malarskimi.



Hempalin Hold

Temaline BL

S-Coating

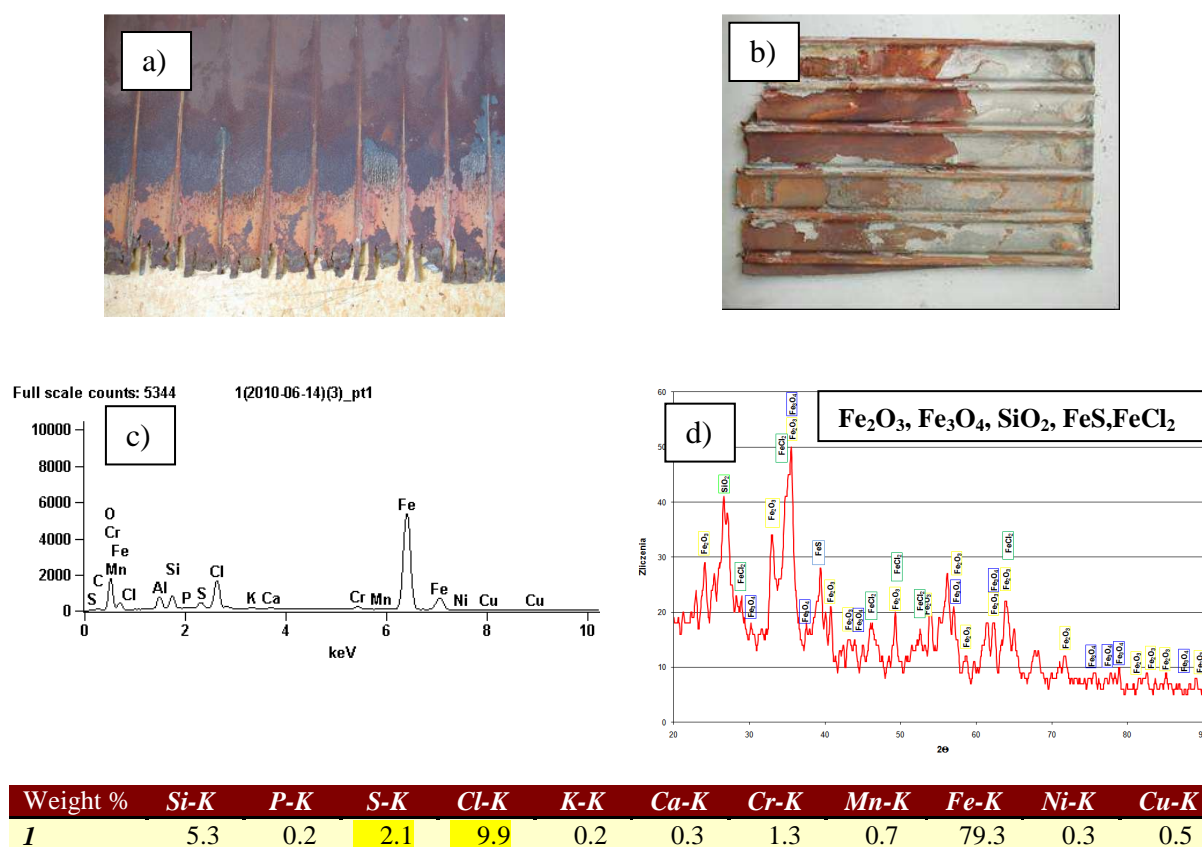
Rys. 11.19. Widok blach z warstwami malarskimi po 2 latach eksploatacji.

12. Badania procesów niszczenia blach po eksploatacji w instalacjach obrotowych podgrzewaczy spalin oraz powietrza

12.1. Problematyka trwałości blach zimnego końca OPP LUVU

W pierwotnych założeniach związanych z realizacją rozprawy doktorskiej miano na uwadze zastosowanie emaliowanych blach krajowej produkcji o wymaganej trwałości w strefie zimnego końca obrotowych podgrzewaczy spalin. W międzyczasie w krajowej energetyce pojawił się nowy dość poważny problem przyspieszonego niszczenia blach zimnego końca w obrotowych podgrzewaczach powietrza w kotłach współpalających biomasę, a także stosujących nowe metody (SCR i NSCR) odazotowania spalin. W związku z tym uzyskane wyniki badań o charakterze poznawczym oraz techniczno-technologicznym postanowiono zastosować do rozwiązania problemu przejawiającego się skróceniem trwałości koszy grzewczych wykonanych z blach ze stali typu CORTEN z 8 do 2÷3 lat.

Typowe przykłady stanu degradacji blach zimnego końca po dwóch latach eksploatacji w dwóch różnych kotłach współpalających biomasę przedstawiono na rys. 12.1.



Rys. 12.1. a i b) makroskopowy obraz powierzchni, c) skład chemiczny, d) wyniki rentgenowskiej analizy fazowej

Skład chemiczny produktów korozji w strefie zdegradowanej jednoznacznie wskazuje na dużą agresywność środowiska pracy badanych blach zimnego końca wykonanych ze stali

CORTEN. Szczególnie agresywnie oddziałuje chlor występujący w produktach korozji w postaci chlorku żelaza oraz siarka, która w połączeniu ze skroploną parą wodną w warunkach osiągnięcia temperatury punktu rosy tworzy kwas siarkowy. W produktach korozyjnych siarka występuje w postaci siarczku żelaza FeS (Rys.12.1.d). Te warunki pracy OPP jednoznacznie wskazały pilną potrzebę poszukiwań ekonomicznie zasadnych rozwiązań zapewniających trwałość koszy grzewczych rzędu 5 lat skutecznej pracy.

Spalanie i współspalanie biomasy realizowane jest w polskiej energetyce od około roku 2002 roku i jest odpowiedzią na Dyrektywę nr 2009/28/WE i priorytety polityczne Unii Europejskiej w zakresie energetyki, które narzucają plan „3x20”, co oznacza, że do 2020 roku ma nastąpić:

- redukcja emisji gazów cieplarnianych o 20% w porównaniu do 1990r.,
- ograniczenie zużycia energii o 20%
- zwiększenie udziału energii produkowanej ze OZE do 20% całkowitego zużycia energii średnio w UE w 2020r. (dla Polski 15%).

Również krajowe prawodawstwo w zakresie energii ze źródeł odnawialnych i liczne rozporządzenia Ministra Gospodarki regulują działania w tym zakresie. Obecnie (początek 2013r.) przygotowywana jest kolejna wersja Ustawa o OZE, której wejście w życie było już kilkakrotnie odkładane. Następny przypuszczalny termin wejścia ustawy w życie to koniec roku 2013.

Jedną z metod osiągnięcia wymaganego udziału energii odnawialnej w całkowitym wolumenie produkcji energii jest spalanie i współspalanie biomasy w kotłach energetycznych. Energetyczne wykorzystanie biomasy z jednej strony redukując emisję gazów cieplarnianych jest korzystne z punktu widzenia ekologii oraz rachunku ekonomicznego elektrowni (przychody ze sprzedaży „zielonych certyfikatów”). Z drugiej jednak strony generuje szereg problemów natury techniczno-eksploatacyjnej. W szczególności współspalanie biomasy przyspiesza degradację ogrzewalnych przez spaliny elementów konstrukcyjnych kotła, takich jak komora paleniskowa, przegrzewacze pary, elementy strefy końcowej powierzchni konwekcyjnych oraz podgrzewaczy powietrza.

Podstawowym procesem niszczenia elementów ogrzewalnych kotłów współpalających biomasę jest korozja wysokotemperaturowa związana z obecnością agresywnego środowiska zawierającego związki siarki, chloru, potasu, fluoru, a nawet bromu występujących w osadach metali alkalicznych (K, Na, Ca).

Od 2005 roku przedsięwzięto również działania mające na celu wdrożenie w krajowej energetyce blach emaliowanych na elementy zimnych końców regeneracyjnych koszy obrotowych podgrzewaczy powietrza.

12.2. Testowanie krajowej produkcji blach emaliowanych w warunkach pracy obrotowych podgrzewaczy spalin oraz powietrza.

Testom poddano blachy wytworzone przez dwóch konkurencyjnych producentów blach emaliowanych – „Grudziądz” – blachy z emalią zieloną oraz Metal-Ceram, Rybnik- blachy z emalią granatową, na której prowadzono działania doskonalące jakość powłoki. Charakterystyka emalii oraz technologia wytworzenia blach emaliowanych koloru zielonego przez firmę „Grudziądz” ze względów komercyjnych jest zastrzeżona. Natomiast blachy emaliowane na granatowo wytworzone przez Metal-Ceram Rybnik pokryte są wyselekcjonowaną wcześniej na podstawie badań laboratoryjnych i pierwszych testów w warunkach Elektrowni Łaziska bazową, kwasoodporną emalią w wariantach udoskonalonych m.in. poprzez dodatek utwardzacza, emaliowanie dwuwarstwowe oraz drogą zastosowania korekt techniczno-technologicznych znanych tylko producentowi.

Wyniki pomiarów grubości warstwy emalii wybranej serii eksperymentalnych blach emaliowanych w stanie wyjściowym przedstawiono w tab.12.1. Z dokonanych pomiarów wynika, że grubość warstwy emalierskiej jest zróżnicowana co było zamierzone, przy czym emalia zielona wykazywała mniejszą grubość od emalii granatowej.

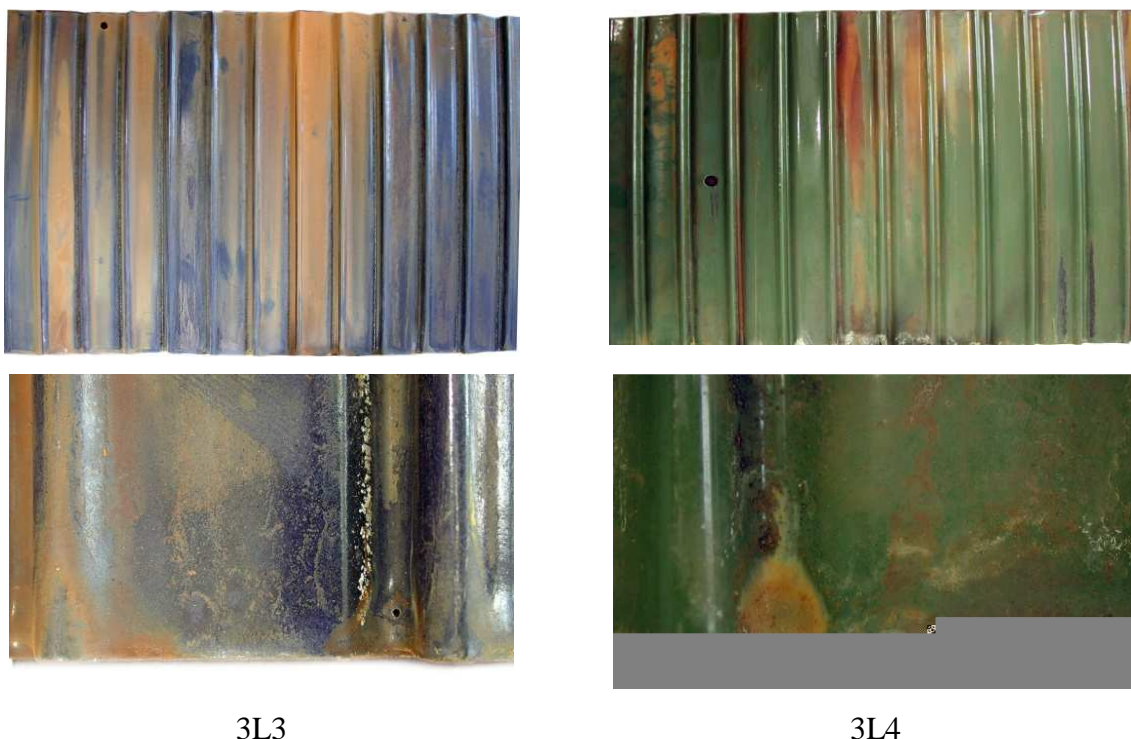
Tab.12.1. Wyniki pomiarów grubości wybranych powłok emalierskich

Próbka/ miejsce testowania	Grubość emalii [μm] $g_{\text{max}}/g_{\text{min}}$	Pogrubienie przy brzegu [μm] $g_{\text{max}}/g_{\text{min}}$
3L3/6 – granatowa / podgrzewacz spalin	290/190	300/180
3L3/7 – granatowa / podgrzewacz spalin	340/220	370/180
5M3-granatowa / OPP	240/160	270/150
5M4-granatowa / OPP	270/170	-
3L4/9 – zielona / podgrzewacz spalin	260/200	285/200
3L4/10 – zielona / podgrzewacz spalin	230/180	230/160
5M1 – zielona / OPP	300/210	330/210
5M2-zielona / OPP	280/200	-

Blachy emaliowane wytworzone w warunkach przemysłowych testowane były lub nadal są w eksploatacji w obrotowych podgrzewaczach spalin i powietrza w pięciu obiektach energetycznych: Elektrownia LITUA-Litwa, PGE Elektrownia OPOLE, PKN ORLEN i PGE Elektrownia TURÓW. Inspekcja stanu blach zimnego końca odbywa się z reguły co dwa lata.

Analiza wizualna po dwóch latach eksploatacji przedmiotowych blach w obrotowych podgrzewaczach spalin (blachy nr 3L3 i 3L4, rys.12.2), z granatową i zieloną emalią, wykazała stan nieznacznego zużycia korozyjnego.

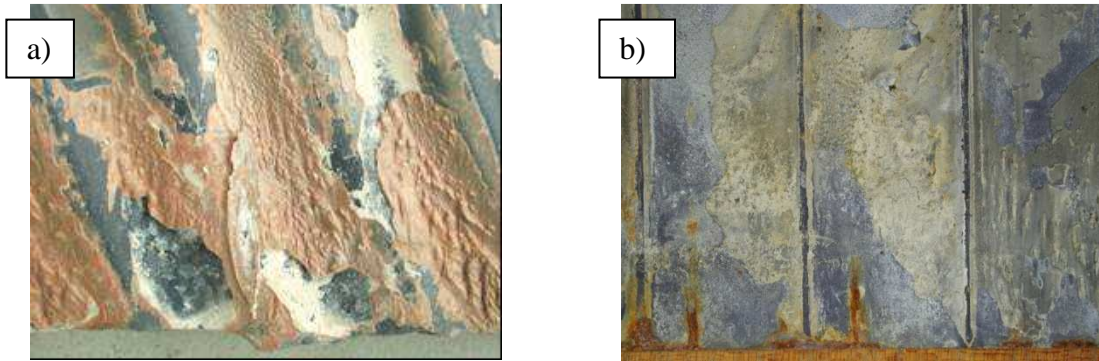
Na powierzchni swobodnej stwierdzono obecność cienkiej warstwy osadów korozyjnych na obu powierzchniach blachy. Na powierzchni blachy nie stwierdzono obecności widocznych uszkodzeń korozyjno-erozyjnych. Krawędzie blach zimnego końca po 2 latach eksploatacji lokalnie odznaczały się stadium zapoczątkowania niszczenia korozyjnego. Analiza składu chemicznego i fazowego osadów obecnych na powierzchni obu emalii wykazała ich duże podobieństwo co oznacza, że poza osadami na powierzchni nie występują produkty korozji (rys. 12.4).



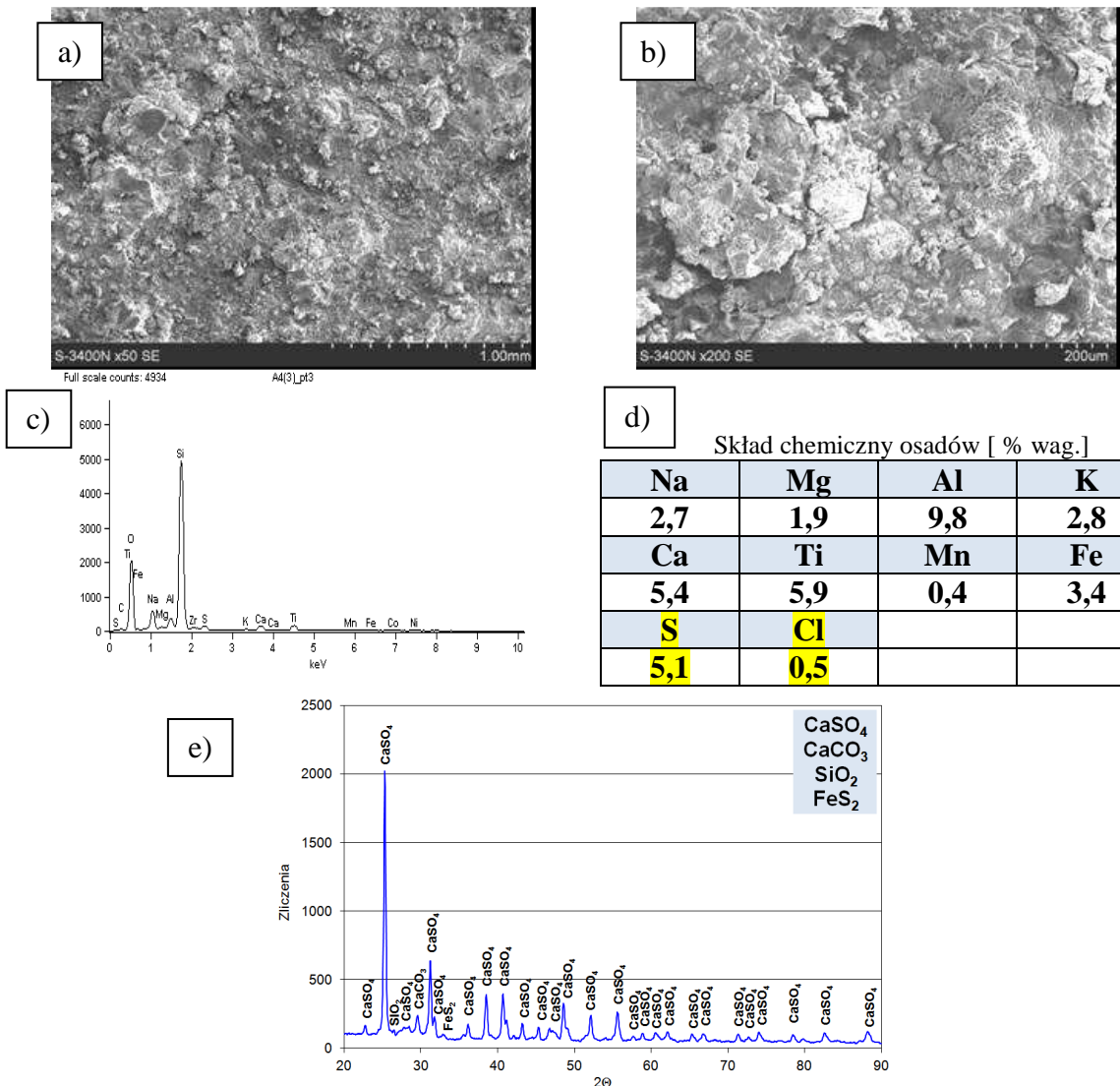
Rys.12.2. Widok makroskopowy eksploatowanych 2 lata blach emaliowanych obrotowych podgrzewaczy spalin – 3L3 i 3L4.

Podobne efekty oraz makroskopowo nieznacznego stopnia zaawansowania degradacji korozyjnej blach po dwóch latach eksploatacji stwierdzono w przypadku testowania blach w obrotowych podgrzewaczach powietrza czterech różnych kotłów. Istotne różnice dotyczyły stopnia nasilenia osadów na powierzchni blach. Przykłady typowej morfologii obserwowanych osadów po dwóch latach eksploatacji zilustrowano na rys. 12.3 i 12.4. Analiza fazowa z powierzchni blachy emaliowanej w obszarze zimnego końca wykazała, obecność osadów popiołowych składających się z siarczanu i węglanu wapnia oraz FeS i SiO₂ (Rys. 12.3, 12.4). Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego osadu z rys. 12.3a

wykazała obecność siarki w ilości 5,1% oraz niewielkich ilości chloru – 0,5%. Pozostałe pierwiastki stanowią składniki warstwy emalierskiej i popiołu.



Rys. 12.3 Przykłady osadów eksploatacyjnych na blachach obrotowych podgrzewaczy powietrza po dwóch latach eksploatacji w Elektrowni Turów a) oraz Opolu b).



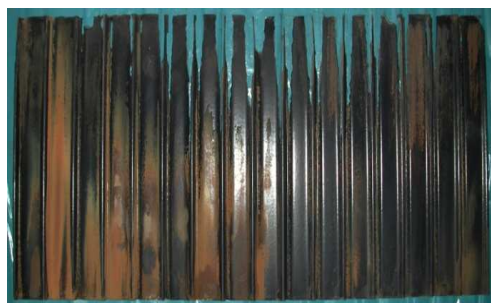
Rys. 12.4 Widok mikroskopowy osadów na powierzchni wymiennika (a,b) oraz wyniki analizy składu chemicznego (c,d) i fazowego (e).

Inspekcja blach z ostatnią wersją udoskonalenia technologii emaliowania polegającego na dodatku do emalii związku cyrkonu przy emaliowaniu jedno i dwuwarstwowym, które pobrano w jednej z elektrowni w 2012 roku z wymienników po 2 latach eksploatacji makroskopowo potwierdza znikomą degradację blach zimnego końca (Rys. 12.3.b). Degradacja sprowadzona jest do lokalnych wykruszeń mechanicznych emalii, zapoczątkowania korozji lokalnie na krawędziach oraz w miejscach wytarc emalii na styku współpracujących sąsiednich blach przejawiającej się obecnością brązowych smug. Szczegółowe badania mikroskopowe przedstawiono w dalszej części tego rozdziału.

Inspekcja blach pobranych z wymienników po 4 i 5 latach eksploatacji w trzech różnych obiektach wskazuje na dość znaczne i zróżnicowane nieco zaawansowanie zniszczenia korozyjno-erozyjnego szczególnie w strefie bliskiej krawędzi blach zimnego końca (Rys.12.5 i 12.6). Dotyczy to zarówno blach podgrzewaczy spalin jak i powietrza.



Rys. 12.5 Typowe przykłady zniszczenia blach emaliowanych po 4 latach eksploatacji.



Rys. 12.6 Stan zniszczenia blach po 5 latach eksploatacji w PKN ORLEN (ukazany na niebieskim tle), a) blacha z emalią zieloną (5M2) oraz b) z emalią granatową (5M3).

Przy czym charakterystyczny jest przebieg uszkodzenia, który nie jest głównie zlokalizowany na krawędzi zimnego końca blachy wymiennika ciepła. Wyraźnie widoczna jest perforacja blach w jej środku i w efekcie powstawanie znacznych ubytków materiału. Równocześnie postępuje także degradacja od krawędzi blachy. Proces niszczenia ma charakter równomierny na całej długości i szerokości blach zimnego końca co jest przejawem korzystnym z punktu widzenia rozwoju procesów zniszczenia. Początkowy okres niszczenia przebiegającego zgodnie z tym mechanizmem przedstawiony został na rys. 12.7 i ukazuje on etap tworzenia się ognisk korozyjnych przechodzących w głębokie wżery, których ostatnim stadium jest

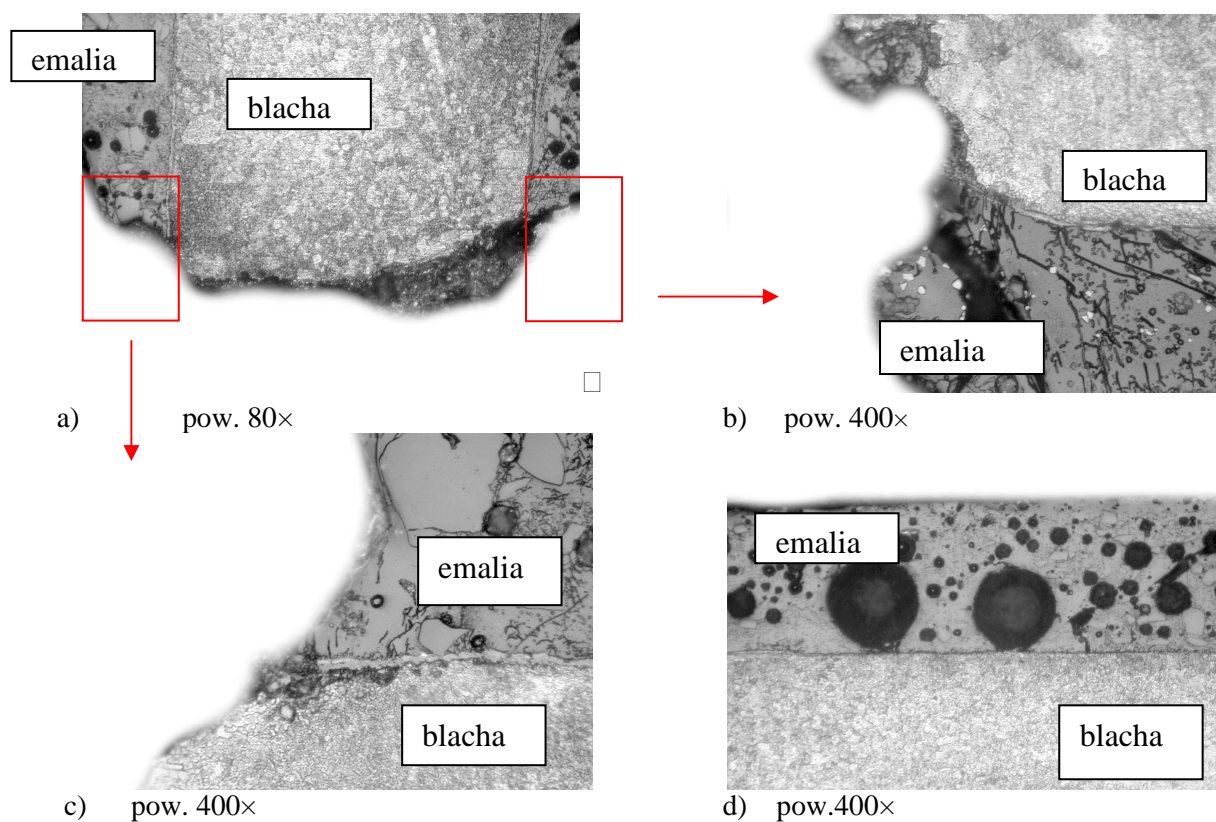
perforacja blachy na powierzchni przetłoczenia. Efekt ten obserwowano po obu stronach blachy.



Rys. 12.7 Początkowe stadium niszczenia krawędzi blachy wymiennika z emalią – widoczne uszkodzenie w postaci perforacji na powierzchni przetłoczenia blachy.

12.3. Badania procesów niszczenia blach emaliowanych

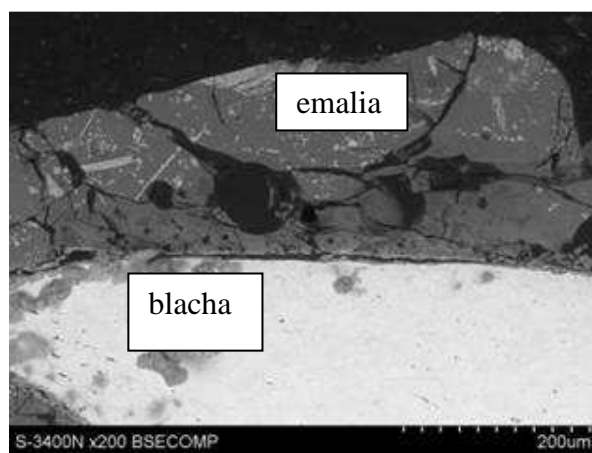
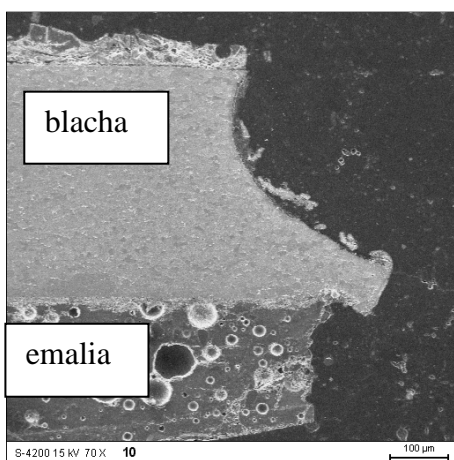
Wyniki badań mikroskopowych niszczenia korozyjnego krajowych wersji blach emaliowanych po dwóch, czterech i pięciu latach eksploatacji wskazują na występowanie identycznych mechanizmów niszczenia jakie opisano w rozdz. 10, które odnosiły się do blach importowanych. Na obu typach emalii stwierdzono pocienienie warstwy na krawędzi oraz odsłonięcie podłoża z zapoczątkowanym niszczeniem korozyjno-erozyjnym (rys. 12.8).



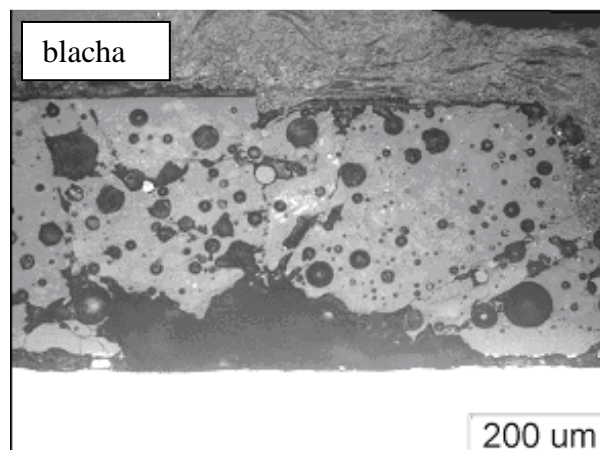
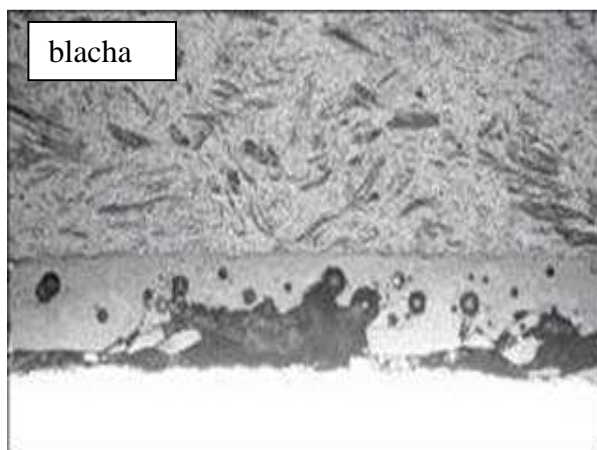
Rys.12.8. a-c) Mikrostruktura przy krawędzi blach emaliowanych obrotowych podgrzewaczy spalin po 2 latach eksploatacji – 3L3, d) morfologia porów określanych jako duże oraz drobne, LM.

W pobliżu uszkodzenia stwierdzono stosunkowo silne spękanie warstwy emalierskiej (rys.12.8b). Na powierzchni kontaktu emalia-podłoże nie stwierdzono obecności tlenków po dwóch latach eksploatacji. Analogiczne uszkodzenia obserwowano w przypadku emalii zielonej (rys. 12.9).

Duża trwałość blach emaliowanych rzędu 5 lat (rys.12.6) związana jest głównie nie tyle z bardzo dobrą odpornością korozyjną powłoki ile jej przyczepnością do podłoża (rys.12.10). Wskazują na to przykłady rozwoju korozji podpowłokowej w strefie ubytków materiału z utrzymaniem się w miarę zwartej powłoki pomimo obecności mikropęknięć b). Emalia wykazuje bardzo dobry stan porowatości tzn. występują bardzo drobne pory o udziale powierzchniowym na zglądzie poprzecznym poniżej 10%.



Rys.12.9. Mikrostruktura typowego stadium niszczenia zimnego końca blach emaliowanych obrotowych podgrzewaczy spalin po 4 latach eksploatacji – z widocznymi mikropęknięciami w emalii, SEM.

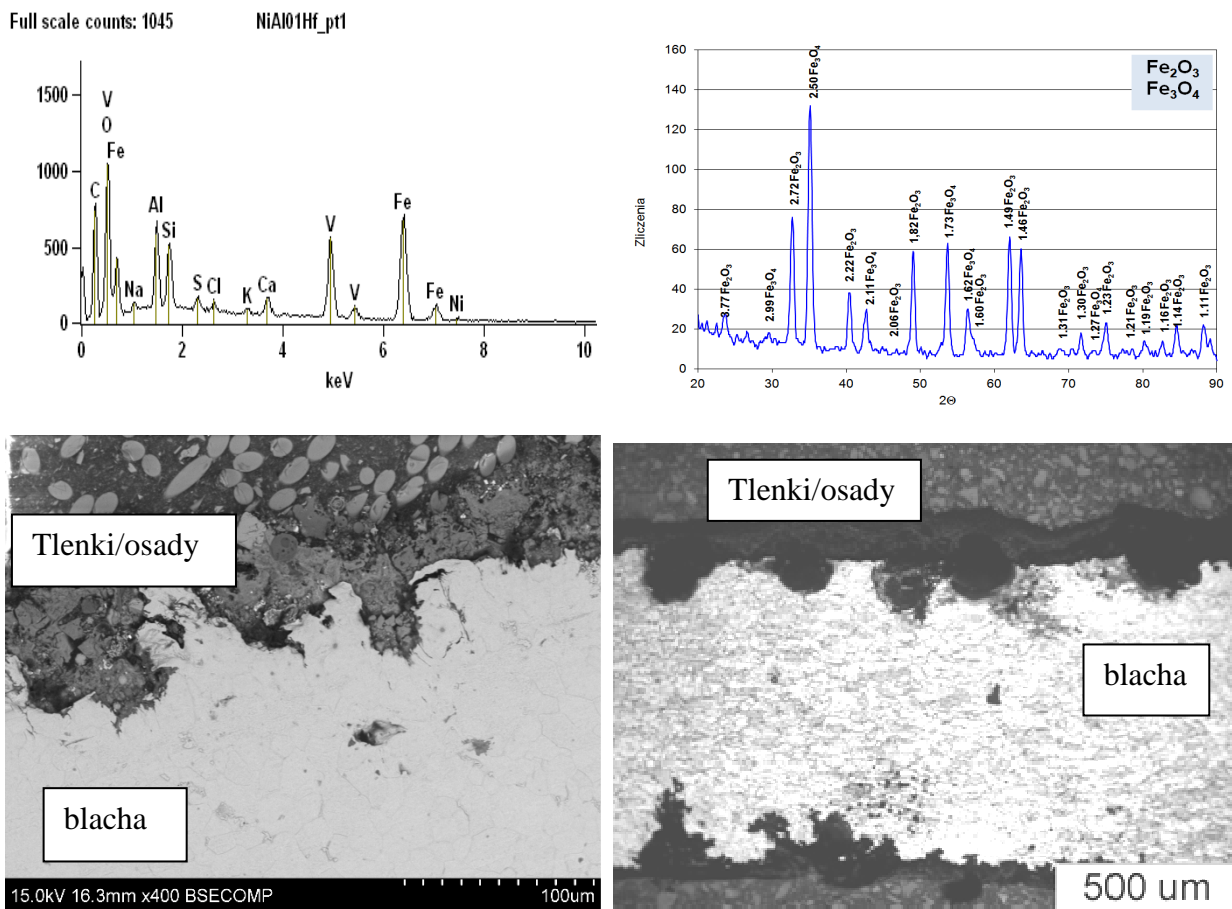


Rys. 12.10 Przykłady korozji podpowłokowej po 4 latach eksploatacji blach, LM.

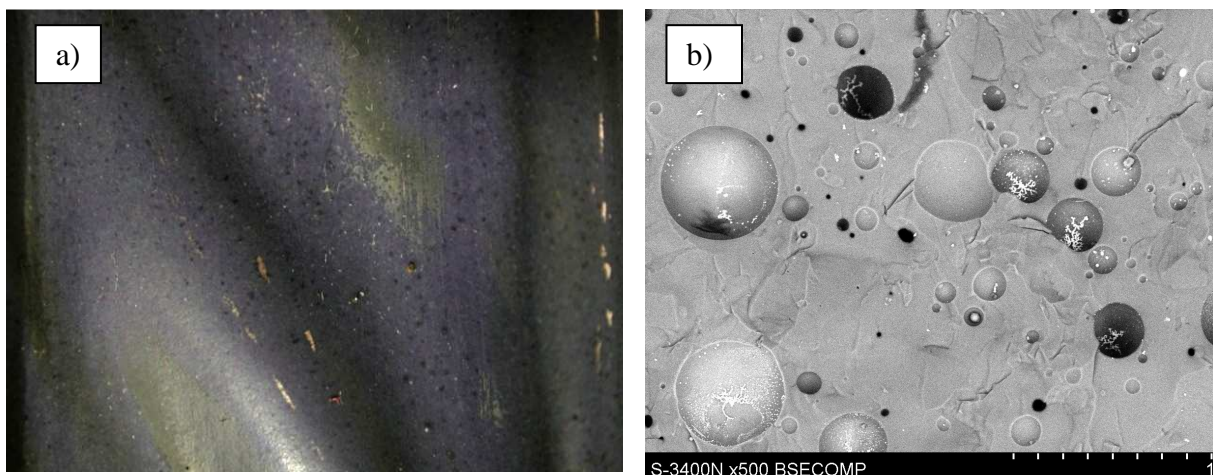
Stosunkowo długi czas eksploatacji rzędu 4÷5 lat w dalszym etapie procesów niszczenia powoduje ostatecznie odpadanie powłoki i w konsekwencji przyspieszoną korozję równomierną i wżerową zapoczątkowaną pod powłoką emalii (rys.12.10). Stwierdzono na

wielu przykładach blach zimnego końca po 2÷5 latach eksploatacji, szczególnie obrotowych podgrzewaczy powietrza, że w przypadku nadmiernej ilości osadów w strefie zimnego końca w procesach niszczenia znikomy jest udział korozji wżerowej i większy procesów erozji. Na powierzchni silnie zdegradowanej pozbawionej emalii (rys. 12.11) w produktach korozji ujawniono poza żelazem niewielkie stężenia siarki, chloru i wanadu oraz składników stali (Al) oraz popiołu (Ca, Na, Si). Badania składu fazowego wykazały, że podstawowym składnikiem osadów są tlenki żelaza.

Ostatnie badania (2012 rok) stanu blach zimnego końca po dwóch latach eksploatacji w jednej z wymienionych wcześniej polskich elektrowni pozwoliły na ujawnienie dodatkowych efektów niszczenia powierzchni swobodnej emalii blach zimnego końca (rys.12.12). Obserwacje powierzchni przy użyciu mikroskopu stereoskopowego ujawniły obecność licznych punktów (rys.12.12.a), które w badaniach na mikroskopie skaningowym jednoznacznie wskazują, że są to pory bądź pierwotne bądź otwarte wskutek erozji i korozji (rys.12.12b). Doświadczenia badawcze oraz morfologia emalii litej (rys. b) wskazują, że są to początkowe skutki korozji i erozji.

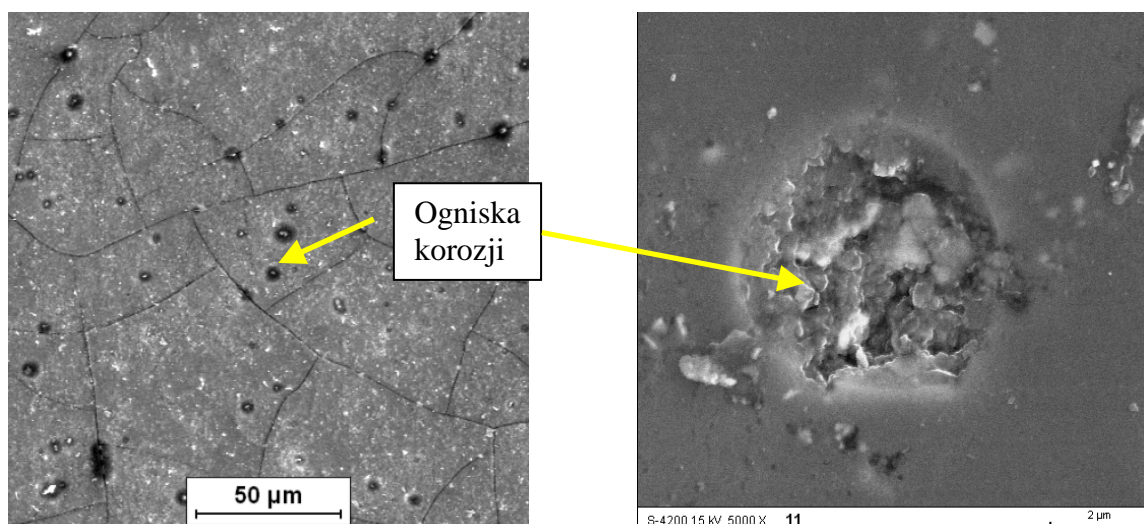


Rys.12.11. Mikrostruktura zimnego końca blach w strefie pozbawionej emalii (zielonej) po 5 latach eksploatacji w obrotowym podgrzewaczu powietrza PKN ORLEN (SEM i LM) oraz widmo pierwiastków i tlenków żelaza występujących w produktach korozji.

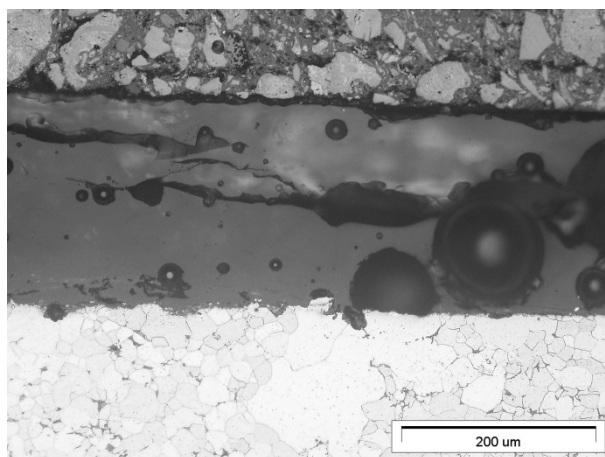


Rys. 12.12 Morfologia powierzchni emalii zimnego końca: a) widoczna na mikroskopie stereoskopowym (pow.40x) oraz b) widoczna na mikroskopie skaningowym.

Analiza uszkodzeń na powierzchni powłok emalierskich blach po różnym okresie eksploatacji obserwowanych na mikroskopie skaningowym wykazały obecność lokalnych ognisk korozyjnych, których gęstość zależna była od porowatości emalii w warstwie przypowierzchniowej. Ogniska te występowały na całej powierzchni blachy emaliowanej wymiennika, nie tylko na jej zimnym końcu. Były to zarówno pojedyncze wżery wypełnione tlenkami i od siebie wzajemnie odizolowane (rys. 12.13) jak i pokazane powyżej (rys. 12.12). Wokół wżeru widoczne są pęknięcia propagujące promieniście od jego środka, co jest efektem lokalnego narastania warstwy produktów korozji pod warstwą emalierską, co powoduje jej „puchnięcie”, wzrost naprężeń wewnętrznych i rozwój pęknięcia, któremu sprzyjają układy skupisk połączonych porów (rys.12.14).



Rys.12.13. Mikrostruktura wżeru korozyjnego w obszarze zimnego końca blach emaliowanych obrotowych podgrzewaczy spalin po 2 latach eksploatacji, SEM.



Rys. 12.14. Pęknięcia lamelarne emalii w strefie skupiska porów, LM

13 Analiza i podsumowanie wyników badań.

Przebieg realizacji pracy

Bogate doświadczenie zawodowe autora zdobyte w trakcie długoletniej pracy w służbach zarządzania majątkiem Elektrowni OPOLE, zapoczątkowało rozpoczęcie długiego procesu badawczego, który wychodził naprzeciw powstałym problemom przyspieszonego niszczenia, pierwotnie elementów obrotowych podgrzewaczy spalin, a następnie obrotowych podgrzewaczy powietrza. Krytycznymi elementami konstrukcyjnymi koszy grzewczych wspomnianych wymienników ciepła są profilowane blachy zimnego końca koszy, które stanowiły przedmiot badań i analiz. Celem tych działań było:

- poznanie związków przyczynowo-skutkowych mających wpływ na niezadowalającą trwałość blach zimnego końca,
- znalezienie sposobów ograniczenia zachodzących procesów niszczenia pozwalających osiągnąć trwałość blach zimnego końca rzędu 5 lat.

Przesłanki literaturowe i doświadczenia rynkowe branży energetycznej jednoznacznie wskazały konieczność skoncentrowania się na zastosowaniu blach z powłokami emaliowymi.

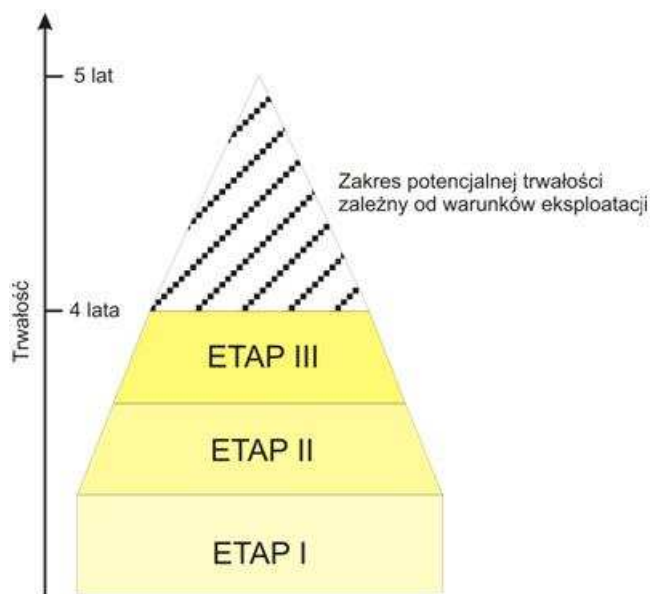
Przyjęta koncepcja realizacji rozprawy doktorskiej (rys.11.1÷11.3) założyła ideę ciągłego doskonalenia rozwiązań materiałowo-technologicznych zmierzających do uzyskania jakości profilowanych blach emaliowanych zapewniającej trwałość 5 lat w warunkach eksploatacyjnych, którą przedstawiono w postaci piramidy (rys.13.1). Stadium wyjściowym rozprawy była analiza stanu istniejącego, w ramach której dokonano określenia warunków eksploatacji koszy grzewczych, a ściślej mówiąc blach zimnego końca wymienników ciepła. Materiałem i źródłem informacji pozwalających na rozwijanie idei własnych rozwiązań materiałowo-technologicznych były badania zrealizowane w I etapie realizacji pracy. Obejmował on badania importowanych powłok emaliowych w stanie dostawy oraz po eksploatacji (rozd. 10).

Zgodnie z koncepcją pracy, na podstawie wyników badań blach importowanych opracowano i zweryfikowano założenia techniczno-technologiczne emaliowania zmierzające do wytworzenia emaliowanych blach zimnego końca w warunkach krajowego przemysłu. W szczególności w II i III etapie realizacji pracy (rozd. 11) dokonano:

- doboru materiału blach oraz emalii do badań laboratoryjnych
- przygotowano wielowariantowe próbki blach (100 x 100 mm) emaliowanych oraz opracowano ich podstawowe charakterystyki struktury i właściwości użytkowych

- z wyselekcjonowanych rodzajów emalii wykonano powłoki na blachach celem przeprowadzenia testów eksploatacyjnych w 3 elektrowniach
- wykonano trzy wariantowe pokrycia blach farbami kompozytowymi, które zweryfikowano w Elektrowni Łaziska
- oceniono jakość i trwałość powłok w warunkach przemysłowych ze szczególnym zwróceniem uwagi na procesy niszczenia

Świadomość złożoności oddziaływań przyczynowo-skutkowych związanych z trwałością blach zimnego końca regeneracyjnych wymienników ciepła narzuciła sposób postępowania, który oparto na testowaniu blach w wariantach uwzględniających ciągłe doskonalenie jakości powłok i ich weryfikację w różnych warunkach eksploatacyjnych pięciu obiektów (rys.13.1).



Etap I – Badania importowanych powłok w stanie wyjściowym i po eksploatacji, analiza procesów niszczenia

Etap II – Opracowanie charakterystyk krajowych wariantów powłok na próbkach laboratoryjnych – wstępna selekcja

Etap III – Doskonalenie jakości powłok i ich weryfikacja w warunkach eksploatacyjnych – analiza procesów niszczenia i ocena trwałości. Wybór najkorzystniejszych wariantów technologicznych i opracowanie technologii

Rys.13.1. Piramidalny przebieg realizacji pracy zmierzający do osiągnięcia wymaganej trwałości krajowych blach emaliowanych

W III etapie realizacji pracy na podstawie uzyskanych wyników dokonano licznych modyfikacji technologii emaliowania oraz wykonano pilotowe partie koszy do obrotowych podgrzewaczy spalin i powietrza i oceniono ich trwałość. Ostatecznym praktycznym wynikiem pracy jest ocena ich trwałości oraz opracowanie ramowej technologii wykonania emaliowanych blach koszy grzewczych.

Badania jakości eksperymentalnych powłok emaliowych na próbkach 100 x 100 mm

Prowadzone od kilku lat badania w tym zakresie pozwoliły na określenie czynników wpływających na jakość wytwarzanych powłok emaliowych oraz uwarunkowań ich właściwości użytkowych i trwałości gotowych wyrobów jakimi są profilowane emaliowane

blachy zimnego końca regeneracyjnych wymienników ciepła. Bardzo istotnym stwierdzeniem jest to, iż jakość powłok i potencjalna trwałość emalii określana na próbkach laboratoryjnych o wymiarach 100 x 100 mm nie jest identyczna z trwałością przedmiotowych blach w warunkach eksploatacji pokrytych daną emalią w warunkach przemysłowych. Z tych to względów realizację rozprawy i osiągnięcie postawionego celu oparto o wstępne badania próbek, które wykonane w warunkach laboratoryjnych i pilotowe testy w warunkach m.in. Elektrowni Łaziska. Niższa trwałość gotowego wyrobu determinowana jest wieloma czynnikami, a najważniejsze to:

- sposób przygotowania i stan powierzchni blachy,
- kształt profilu i stan krawędzi blach zimnego końca,
- przygotowanie kąpiel, modyfikacje składu wybranej emalii (np. związkami cyrkonu),
- prowadzenie procesu emaliowania z uwzględnieniem zarówno parametrów technologicznych jak i czynników technicznych - związane z wieloletnim doświadczeniem i *know-how* wytwórcy,
- niższa jakość powłoki (porowatość, jednorodność grubości) wytworzonej na blachach rzeczywistych w stosunku do jakości emalii wytworzonej na próbkach,
- Jakość montażu blach w koszu grzewczym.

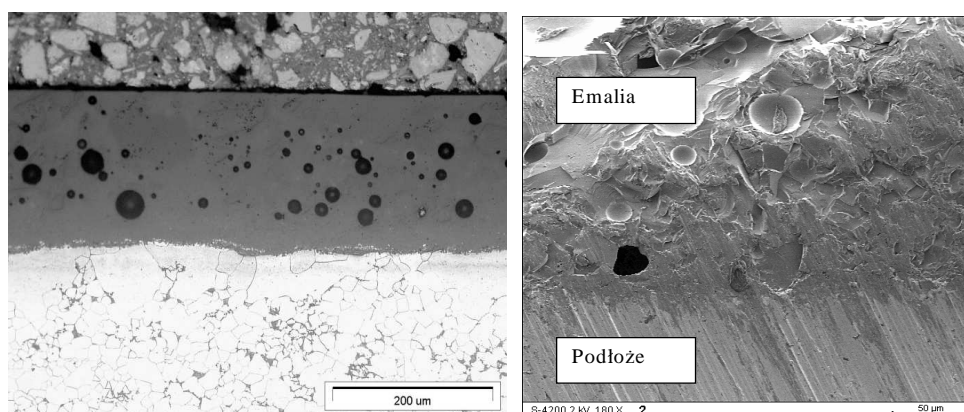
Wymienione czynniki, z wyjątkiem ostatniego, były przedmiotem modyfikacji technologii emaliowania oraz doskonalenia jakości powłoki. Weryfikacji wprowadzanych udoskonaleń technologicznych, które w szczególności zostały zastrzeżone przez producenta, dokonano na rzeczywistych wyrobach w 5 obiektach energetycznych i tym samym w różnych warunkach eksploatacyjnych obrotowych podgrzewaczy spalin oraz powietrza. Przebieg tych badań opisano w rozdz. 12.

Jakość powłok wytworzonych na próbkach 100x100 mm była bardzo wysoka co przejawiało się makroskopowo dużą gładkością oraz błyszczącym kolorem, a mikroskopowo jednorodnością grubości oraz małą porowatością rzędu 10÷15 % określoną udziałem powierzchniowym porów na przekroju emalii (rys. 13.2).

Stwierdzono, że emalia o małej porowatości ogólnej (ok. 10%), a także lokalnej w strefie przypowierzchniowej i przy podłożu oraz bez mikropęknięć dobrze przylega do metalicznego podłoża i skutecznie chroni metal przed niszczeniem (rys.13.2). Takie przypadki stwierdzano w próbkach laboratoryjnych jak i po 2÷4 latach eksploatacji.

Weryfikacją własności użytkowych eksperymentalnych powłok były laboratoryjne próby korozyjne i erozyjne oraz próba przyczepności i względnej kruchości określone w próbie wgniatania kulki. Przebieg tych badań i wyniki przedstawiono w rozdz. 11. 7.

Badania odporności korozyjnej wykonane w 20 % roztworze kwasu siarkowego jak również w 5% roztworze chlorku sodowego (rozd. 11.6) były ostrą i wystarczająco czułą próbą, gdyż wykazały różnice w prędkości korozji badanych wariantów pokryć w granicach $0,011 \div 1,326$ [g / m² x h]. Szczególnie dobrą odporność korozyjną wykazały powłoki nr 3 do 6 (tab.11.5, rozdz. 11.6).

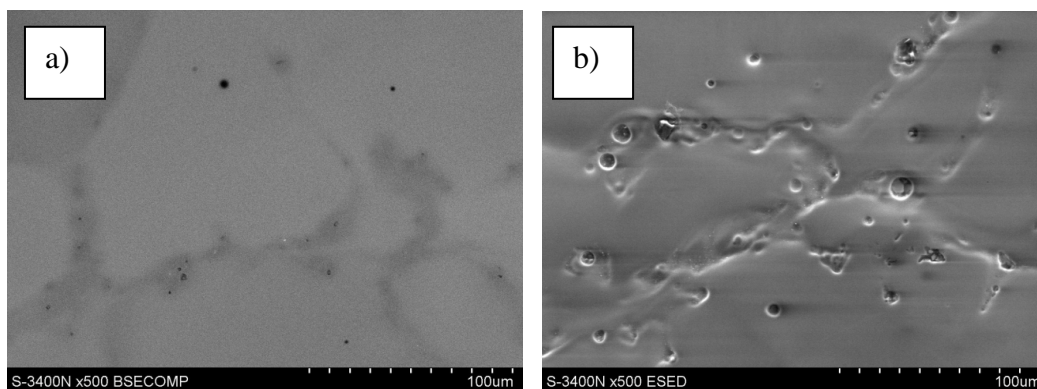


Rys.13.2 Przykład wysokiej jakości mikrostruktury (LM) o małej porowatości oraz jednorodnej i zwartej morfologii przekroju emalii próbki nr 3 (SEM)

Badania chemoodporności wykazały, że płyta importowana charakteryzuje się odpornością korozyjną (0,022 g/m²xh) pośrednią pomiędzy odpornością emalii nr 3 i nr 4 na powierzchni których wytrawione zostały bardzo drobne i nieliczne pory (rys.13.3)

- **Nr 3 - bezpośrednio kryjąca, (rec. MC – 9 / 2000, tab. 11.2 – 9/E8)**
- **Nr 4 - emalia podstawowa i kryjąca, (rec. MC – 7 / 2000, tab. 11.2 - 9/E9)**

które zostały wyselekcjonowane i w dalszym etapie eksperymentów były bazowymi w prowadzonych działaniach modyfikacyjnych i aplikacyjnych.



Rys. 13.3 Morfologia powierzchni emalii nr 3, a) przed testami korozyjnymi oraz b) po korozji w 20% roztworze kwasu siarkowego (SEM)

Preferowane rodzaje pokryć (nr 3 i 4) poddano dodatkowo badaniom ługoodporności wg PN/73/M-77300 w czasie 24 godz., NaOH o pH powyżej 14 tj. 16,5 w temperaturze wrzenia. Prędkość korozji emalii nr 3 wynosi $0,093 \text{ g/m}^2 \times \text{h}$, natomiast emalii nr 4 - $0,22 \text{ g/m}^2 \times \text{h}$. Wyniki te spełniają wymagania chemoodporności emalii

Badania właściwości użytkowych, w tym odporności na erozję oraz przyczepności potwierdziły zadowalające właściwości powłok nr 3÷6 oraz dwóch zmodyfikowanych dodatkiem związkami cyrkonu wariantów emalii nr 3 i 4. Dotyczy to emalii podstawowych oznaczonych jako SP 261 S oraz PP 40846 S +PP 30761 S wg receptury MC-9 i MC-7 (rozdz. 11.7 i 11.8).

Badania jakości pilotowych powłok oraz procesów niszczenia emaliowanych blach importowanych oraz krajowych po 2-5 letniej eksploatacji w czterech elektrowniach.

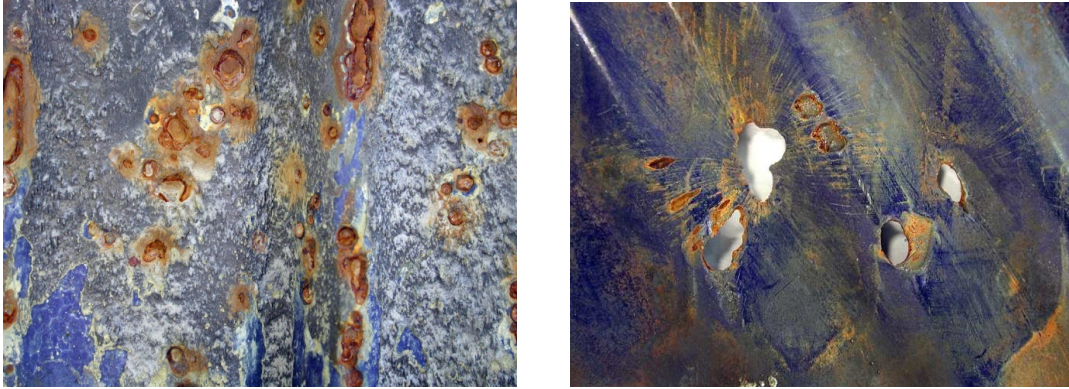
Obszerna analiza procesów niszczenia wielu wariantów emaliowanych blach zimnego końca zarówno importowanych jak i krajowych wykonań pozwala na stwierdzenie, że miejscem i stadium krytycznym są:

- krawędzie blach zimnego końca oraz
- krawędzie przetłoczeń profilowych blach,
- a także w mniejszym stopniu powierzchnie swobodne powłoki, w której wolno postępujące procesy korozji i erozji otwierają przypowierzchniowe pory, w których lokują się osady powodując pękanie emalii i penetrację agresywnych związków do metalowego podłoża (rys.12.12 i 12.13).

Zatem niszczenie emalii na powierzchniach swobodnych wywołane bywa również lokalnymi wadami i mechanicznymi uszkodzeniami powłoki oraz wytarciem emalii na powierzchni współpracujących blach. Korozja emalii jest wynikiem reakcji szklistej krzemionki stanowiącej główny składnik emalii z agresywnymi pierwiastkami, w wyniku czego dochodzi do miejscowego rozpuszczania/wypłukiwania emalii i otwierania przypowierzchniowych porów. W tych miejscach w ostateczności dochodzi do lokalnej perforacji, która z czasem intensywnie może się rozwijać (rys.13.4). Tego typu niszczenie stwierdzono głównie po ok. 2 latach eksploatacji i taki stan nie rokował trwałości rzędu 4÷5 lat.

W wyżej wymienionych obszarach ze względu na agresywne warunki panujące w środowisku pracy łatwo powstają ogniwa korozyjne wspomagane erozją emalii, szczególnie w strefie przykrawędziowej blach zimnego końca. W związku z tym kinetyka procesów niszczenia i trwałość emaliowanych blach zależna jest od:

- jakości powłoki głównie w strefie przy krawędzi – równomierności jednorodności pokrycia oraz porowatości emalii,
- agresywności środowiska wynikającej z rodzaju paliwa i technologii spalania oraz inżynierii utrzymania wymienników ciepła- skuteczności zdmuchiwania osadów z wolnej przestrzeni pakietu blach oraz mycia pod ciśnieniem.



Rys.13.4. Ogniwa korozji na powierzchni swobodnej emalii po dwóch latach eksploatacji oraz przykład perforacji po 3 latach eksploatacji (fotografie z mikroskopu stereoskopowego)

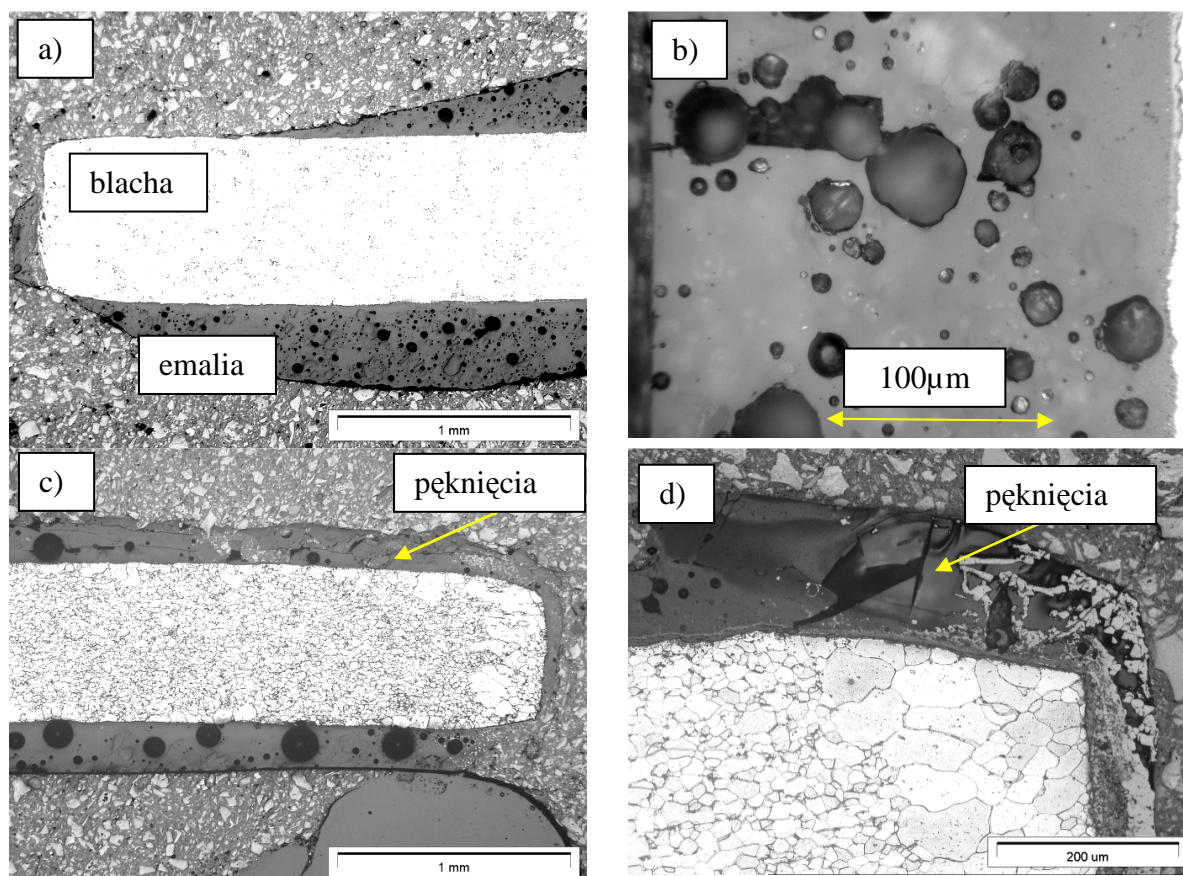
Ten drugi czynnik – eksploatacyjny powoduje, że dla zbliżonej jakości emaliowanych blach różnica w trwałości blach może wynosić dwa lata. Potwierdzają to wyniki eksploatacyjnych przez 5 lat blach w PKN ORLEN (rys.12.5 i 12.6, rozdz. 12) oraz w Elektrowni LITUA na Litwie, na potrzeby której wykonano zamówienie na emaliowane blachy zimnego końca dla 16 obrotowych podgrzewaczy powietrza.

W początkowym okresie eksperymentowania występowały liczne przypadki niezadowalającej jakości powłoki szczególnie w strefie przykrawędziowej blach zimnego końca (rys. 13.5).

Były one związane z:

- niedoemaliowaniem krawędzi blach (lokalny brak emalii – rys.a)
- niejednorodnością grubości, która ważna jest w aspekcie montażu i styku i pracy blach w koszu (rys.a)
- nadmierną porowatością (powyżej 20% udziału powierzchniowego na przekroju emalii) i niejednorodnością pod względem wielkości porów i rozmieszczenia, a także mikrostruktury (składu fazowego emalii) (rys.b, c, d)
- obecnością mikropęknięć emalii (rys. c,d)

Skutkowało to tym, że katastrofalnie szybko przebiegały procesy atakowania i niszczenia metalu przez środowisko gazowe jak i agresywne składniki osadów. Z tych to względów te aspekty składające się na jakość powłoki były priorytetowe w zakresie działań doskonalących.



Rys.13.5 Przykłady struktury emalii o niewłaściwej jakości (LM)

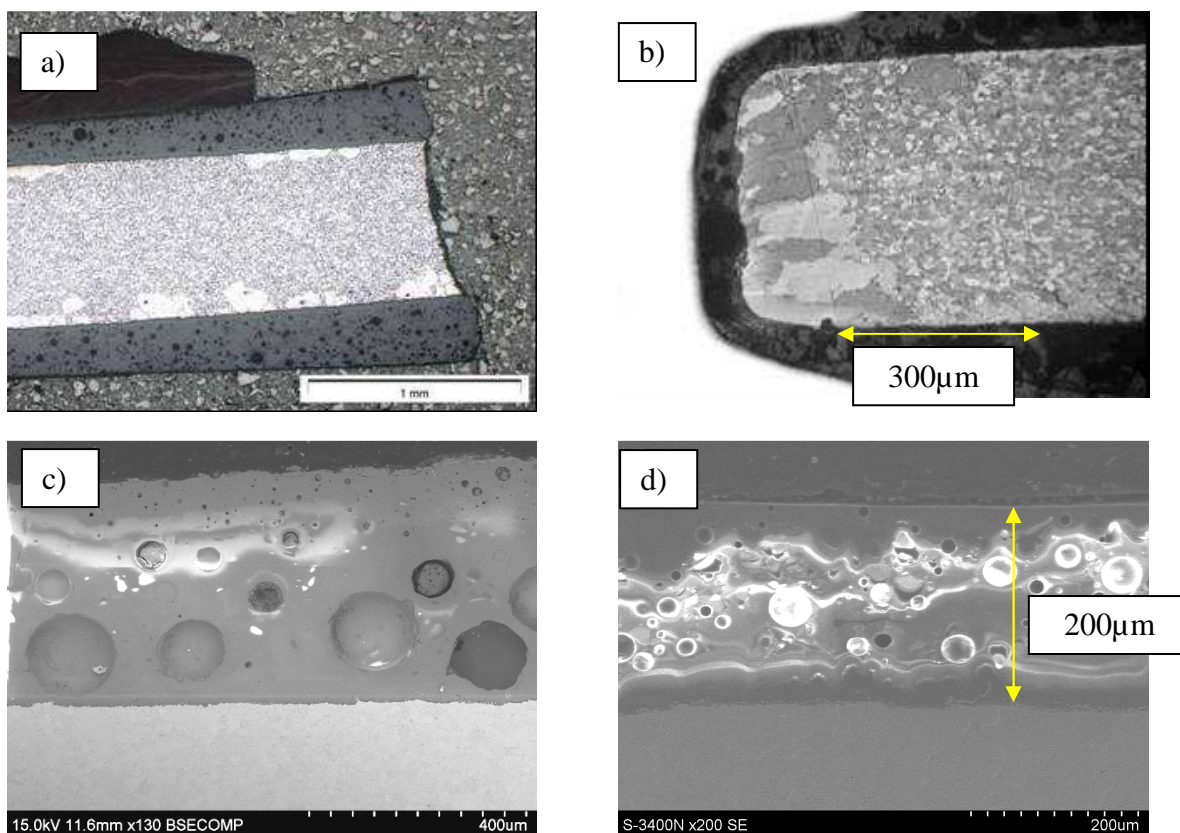
Emalia o strukturze zawierającej duże pory o średnicy zbliżonej do grubości emalii (rys.13.5c), a także skupiska porów i pęknięcia w emalii strefy przykrawędziowej niektórych blach (rys.13.5.b, d), zasadniczo sprzyjają przyspieszeniu procesów niszczenia wskutek małej przyczepności emalii do podłoża.

Obserwowane mikropęknięcia lamelarne oraz biegnące prostopadle do powierzchni blachy (rys. 13.5.d oraz rozdz. 12), z reguły zapewniają łatwy dostęp środowiska korozyjnego do podłoża blachy. Jednakże analiza ich obecności nie dają przesłanek do wnioskowania o przyczynach ich powstania, z uwagi na charakterystyczną cechę każdej emalii szklistej – kruchość. Można jedynie przypuszczać, że takie pęknięcia zainicjowane są nie tylko w procesie technologicznym ale również mogły powstać w trakcie czyszczenia układu wodą, co ma miejsce podczas operacji czyszczenia powierzchni grzewczych wirnika podgrzewacza. Podczas cyklu mycia wysokociśnieniowego może dochodzić do zjawiska kawitacji (implozji pęcherzy powietrznych przy powierzchni blachy, bądź też uderzeniami cząstek cieczy w emalię). Nie można wykluczyć również tego, że pęknięcia występują w związku z różnicami temperatury i różnicami rozszerzalności cieplnej emalii i stali oraz wskutek oddziaływania osadów gromadzonych w porach emalii.

Porównanie zaawansowania degradacji oraz mechanizmów niszczenia emaliowanych blach importowanych (rozd.10) i krajowych testowanych w początkowym okresie realizacji pracy w tych samych warunkach eksploatacyjnych (rozd.12) wskazuje na bardzo duże podobieństwo degradacji w okresie do dwóch lat eksploatacji. Doświadczenia z testowania blach importowanych i krajowych w okresie do dwóch lat były podstawą sformułowania zaleceń technologicznych zmierzających do ograniczenia przebiegu procesów niszczenia, które wskazywały na:

- konieczność sfazowania krawędzi blach zimnego końca przed emaliowaniem,
- wytwarzania powłoki jednorodnej pod względem grubości lub nieco większej (o około 10%) na krawędzi blach,
- wytwarzania powłoki o małej i jednorodnej porowatości (do 20% udziału powierzchniowego porów),
- zmodyfikowania składu emalii zwiększającej twardość i przyczepność powłoki.

Powyższe sugestie przekazano producentowi, który zmodyfikował technologię oraz techniczną realizację emaliowania, które zaowocowały wyższą jakością powłoki i w efekcie ograniczeniem generowania i rozwoju zniszczeń korozyjno-erozyjnych (rys.13.6).



Rys.13.6 a) krawędź w wersji bez zaokrąglenia i ze zniszczoną emalią (LM), b-d) przykłady korzystnej struktury emalii po modyfikacji technologii; c) jednokrotne i d) dwukrotne pokrycie- zaobserwowane na blachach po 2-letniej eksploatacji, (SEM)

Szczegóły działań doskonalących producent w pełni nie ujawnił, tym nie mniej dotyczyły one m.in. poprawy sposobu przygotowania blach pod emaliowanie, zastosowanie dwukrotnego nanoszenia powłoki, zmiany położenia blach podczas emaliowania oraz dodatku związków cyrkonu i korekty temperatury wypalania. Wymagana grubość emalii pozostała w zakresie 150÷250 µm, która na trwałość nie ma zbyt istotnego wpływu.

Szczególnie korzystna morfologia i rozmieszczenie porów występuje wówczas gdy strefa przypowierzchniowa oraz przy podłożu jest wolna od porów (rys.13.6 c,d).

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń pokazały, że krajowa blacha emaliowana o kolorze granatowym i wybrane wersje emalii zielonej po 2÷5 latach eksploatacji nie ustępują jakością i trwałością blachom importowanym, które były eksploatowane w identycznych warunkach.

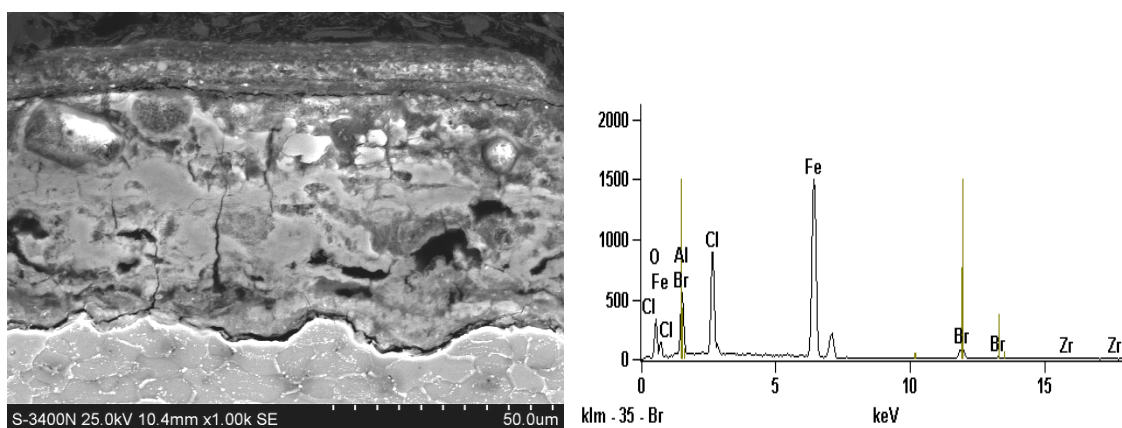
Badania procesów niszczenia emaliowanych blach eksploatowanych przez okres 2÷4 lat w obrotowych podgrzewaczach powietrza kotłów współpalających biomase

Wprowadzane nowe technologie oczyszczania spalin (np. SCR) oraz współpalanie biomasy wywołuje szereg negatywnych skutków w tym przyspieszenie procesów niszczenia i utrudnianie normalnej eksploatacji kotła wskutek zmniejszania dyspozycyjności kotła i skuteczności wymiany ciepła.

Współpalanie biomasy może powodować zwiększenie stężenia chlorowodoru w spalinach i innych agresywnych pierwiastków (np. bromu i fluoru), a także podwyższenie zawartości wody w spalinach [92]. Powstały osad oraz produkty korozji ograniczają przekrój czynny kanałów przelotowych podgrzewacza, prowadząc często do ich całkowitego zatkania. Pogarsza to w znacznym stopniu sprawność energetyczną wymiennika i potencjalnie przyspiesza niszczenie wskutek korozji podosadowej (rozd. 12.rys.12.4).

Zwiększona szybkość procesów korozyjnych w dolnej części blach koszy zimnego końca LUVO jest uzasadniona niższą występującą tam temperaturą, istnieją więc warunki do wykraplania się wody, w której rozpuszczają się gazy takie jak chlorowódór i tlenki siarki, natomiast stężenie siarki i udział związków siarki jest największa w strefach zapoczątkowania niszczenia górnej części blachy (rys. 12.1). Intensywność procesów korozyjnych oraz morfologia produktów korozji wskazują na „spływanie” w dół elektrolitu (wilgoci), w którym udział związków chloru ulega zwiększeniu. Wtedy powstaje silnie kwaśne środowisko korozyjne siarkowo-chlorkowe, skutki tej korozji są widoczne w postaci wżerów korozyjnych i produktów korozji z dużą zawartością chloru (nawet do 10%) w dolnej części blach (rys. 12.1). Chlorowódór jest emitowany w spalinach ze spalania węgla, a w większym stopniu w spalinach ze spalania biomasy. Chlorowódór łatwo rozpuszcza się w wodzie, im niższa

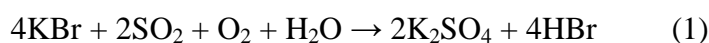
temperatura skroplonej wody tym rozpuszczalność gazu w cieczy wzrasta. Podobny jest mechanizm reakcji tlenków siarki z wodą. Produktami reakcji kwasu chlorowodorowego i kwasów siarkowych z żelazem są chlorki i siarczany, które stwierdzono w wyniku analizy w produktach korozji w dolnych częściach blach. W górnych częściach blach dominują produkty korozji w postaci tlenków żelaza z dużo mniejszą zawartością chloru i zwiększoną siarki. W wyższych partiach wymiennika zawartość wilgoci, a równocześnie i rozpuszczonych związków chloru jest mniejsza, co potwierdzają badania składu chemicznego osadów. Potwierdza to również zdecydowanie mniejszy postęp procesów korozyjnych, objawiający się niemal dwukrotnie większą grubością ścianki wymiennika w tym miejscu. Jednym z ważnych składników osadów technologicznych jest chlor, co oznacza, że wywiera on wyraźny wpływ na szybkość zachodzenia procesów korozyjnych. Wykonane analizy składu chemicznego pozwalają wnioskować, że korozyjne działanie chloru wspierane jest przez siarkę i inne agresywne pierwiastki (brom, fluor), których obecność może wynikać z rodzaju współspalanej biomasy (rys.13.7).



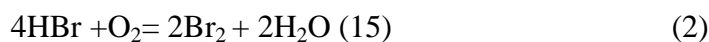
		Stężenie pierwiastków (% mas.)				
rozkład		Al-K	Cl-K	Fe-K	Br-K	Zr-L
pow.		0.12	16.89	62.56	20.28	0.05

Rys. 13.7 Skład chemiczny produktów korozji blach zimnego końca po dwóch latach eksploatacji.

Podczas współspalania biomasy (odpadów meblowych) w kotle energetycznym, wysoka temperatura utrzymywana dzięki podstawowym materiałom palnym sprzyja rozkładowi antypirenów i wydzielaniu bromowodoru i rodników bromowych (Br[•]). Substancje te są bardzo aktywne chemicznie, co ułatwia zachodzenie wielu reakcji z innymi produktami spalania oraz organicznymi i nieorganicznymi składnikami biomasy. Reakcja, np. ze związkami metali alkalicznych, tlenkiem siarki (1) przebiega następująco:

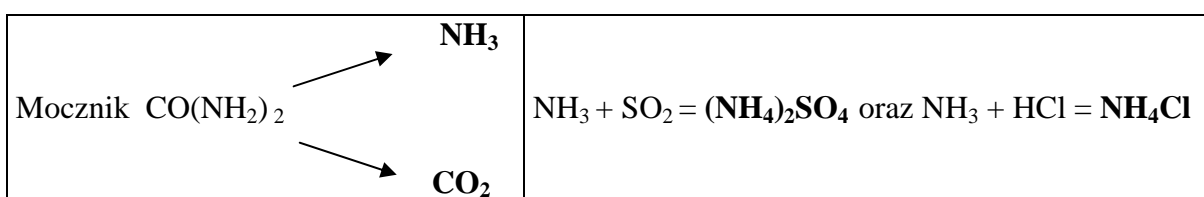


W reakcji powstają dodatkowe ilości bromowodoru (HBr), który wywołuje intensywną korozję stali. Korozja bromowa rozpoczyna się w wyniku utleniania HBr zgodnie z reakcją (2):



W reakcji tej uwalnia się dodatkowo brom. Mechanizm korozji ma zatem zbliżony przebieg do korozji chlorkowej.

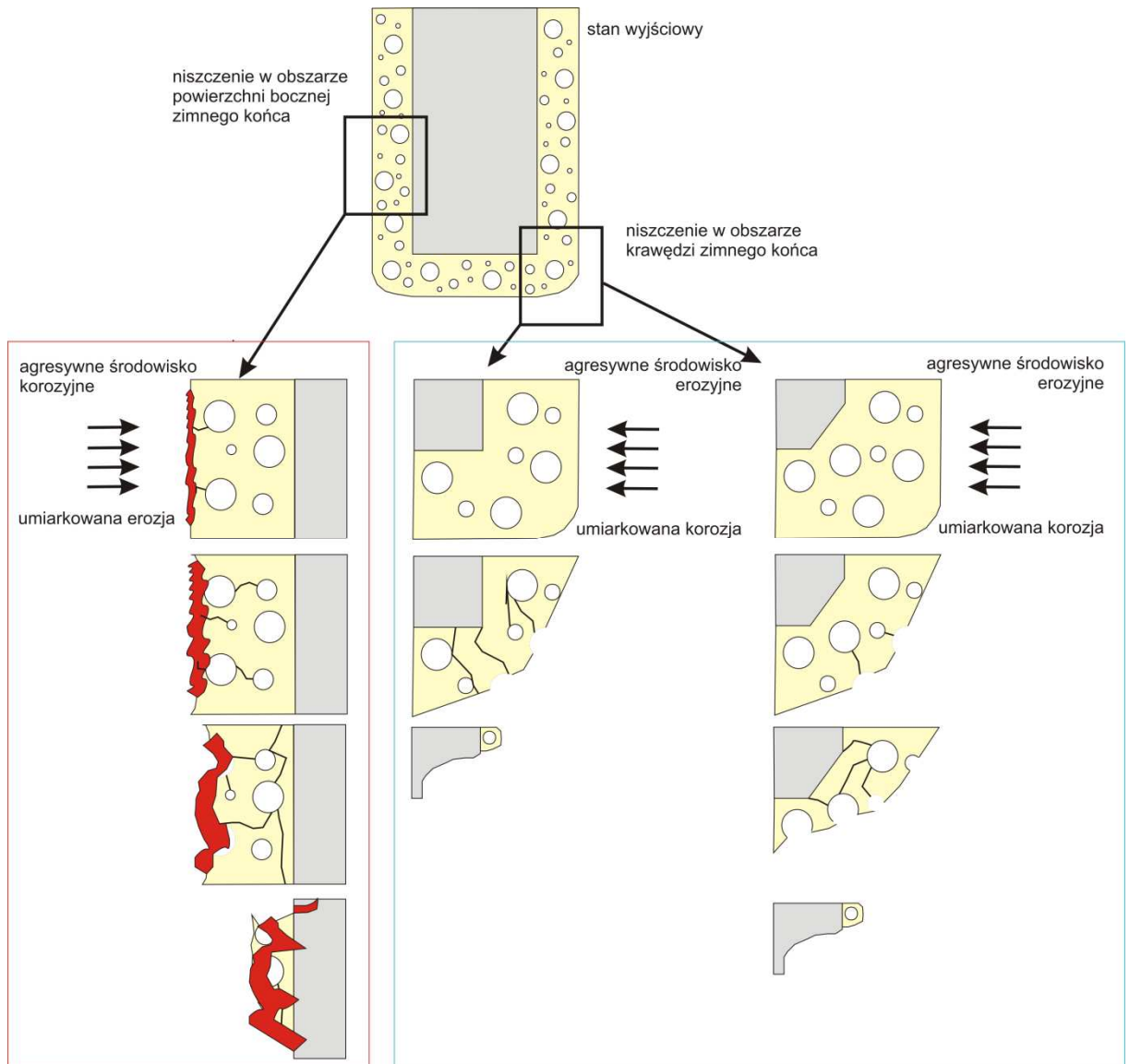
Natomiast w kotłach z zainstalowaną technologią SCR katalitycznego oczyszczania spalin przez wtrysk do kotła mocznika, która funkcjonuje w PGE Elektrownia OPOLE kształtują się warunki podwyższające agresywność środowiska. Mocznik rozkłada się z wydzielaniem produktów gazowych w postaci amoniaku i ditlenku węgla.



Amoniak może reagować z chlorem i tlenkami siarki SO_2 i SO_3 , produktami reakcji są chlorek amonu i siarczan amonu, sole dobrze rozpuszczalne w wodzie. Są to sole mocnych kwasów i słabych zasad, w wyniku dysocjacji tworzą kwaśne środowisko i także mogą wzmacniać korozję siarkowo-chlorkową, co jest przedmiotem oddzielnych badań prowadzonych przez prof. A. Hernasa. W obrotowych podgrzewaczach powietrza w strefie zimnych końców obserwuje się nadmierne gromadzenie osadów obniżających skuteczność ich funkcjonowania. Adhezja mechaniczna trudno usuwalnych osadów w miejscu naruszenia powierzchni szklistej emalii, umożliwia gromadzenie się w tej warstwie składników agresywnych dla emalii, a po pewnym rozpoczyna proces hydratacji popiołów lotnych, wynikającej ze zdolności do reagowania z wapnem w obecności wody i tworzenia produktów o cechach wiążących. W efekcie wskutek samorzutnego wiązania i twardnienia tworzy warstwy dobrze przyczepne i tym samym izolują materiał podłoża od przejmowania ciepła co sprzyja korozji podczas przebywania w warunkach zbliżonych do punktu rosy.

Schematyczny model niszczenia blach zimnego końca obrotowych podgrzewaczy spalin oraz powietrza przedstawiono na rys.13.8.

Ujawnione procesy niszczenia łącznie z dużą skłonnością do tworzenia przylegających osadów powodują ograniczenie skuteczności instalacji wymiany ciepła co ma bezpośredni wpływ na obniżenie dyspozycyjności bloku energetycznego i podwyższenie kosztów eksploatacji.



Rys.13.8 Fizyczny model przebiegu niszczenia blach zimnego końca obrotowych podgrzewaczy spalin oraz powietrza.

14. Opracowanie Warunków Technicznych Wykonania i Odbioru (WTWiO) blach i koszy grzewczych podgrzewaczy powietrza i spalin – proceduralne podstawy zapewnienia jakości

Przeprowadzone badania i doświadczenia eksploatacyjne opisane w pracy oraz przesłanki literaturowe pozwoliły na stworzenie WTWiO dla produkcji koszy grzewczych ze szczególnym zwróceniem uwagi na profilowane blachy emaliowane zimnego końca. Wymagania odnoszące się do określonego zakresu działań przedstawiono poniżej.

Wymagania na blachy podłoża

- Jako materiał nośny dla emalii należy stosować blachę zimno-walcowaną w gat. 05XA lub ewentualnie 08XA (03ED lub DC04ED) i ogólnie wszystkich stali spełniających normę EN-10209) w stanie po wyżarzaniu odwęglającym.
- Granica plastyczności w stanie zimnowalcowanym min. 160 MPa, natomiast po wyżarzaniu odwęglającym min. 130 MPa
- Odporność na złuszczenie określona przepuszczaniem wodoru (min. TH \geq 120 wg DIN EN 10 209), którą spełniają testowane emalie kwasoodporne
- Kształtowanie profilu należy tak przeprowadzać aby powstały możliwie małe naprężenia własne (np. profilowanie skośne), krawędzie blach powinny być zaokrąglane przy $r/g > 3$, a równocześnie zapewniały dobrą wymianę ciepła i zdmuchiwanie osadów

Wymagania dotyczące emalii, kryteria odbiorowe

- W aspekcie technologicznym dopuszcza się mokre i suche metody natryskowe oraz metodę zanurzeniową
- Grubość emalii musi zawierać się w przedziale 120÷300 μm (średnio ok. 200 μm). Dopuszcza się odchyłki do 20% na końcach blachy oraz otworach zawieszeniowych. W obszarach końca blachy obustronna grubość powłoki nie może być większa od 0,9 mm + grubość blachy.
- Grubość warstwy określać metodą magnetyczną lub ultradźwiękową i wrywkowo metodą metalograficzną. Grubość mierzyć w kwadracie 3 x 3 mm na obu powierzchniach w 9 miejscach na powierzchni płaskiej i na profilu oraz na krawędziach. Pomiarom poddawać 1% blach emaliowanych z jednej partii. Badania metalograficzne należy prowadzić również na okoliczność porów, które powinny być jednorodnie wymiarowo i równomiernie rozmieszczone. Udział powierzchniowy porów nie powinien przekraczać 20%.

- Szok termiczny: Emalia musi wykazywać odporność na 5-cio krotne cykle cieplne w zakresie 400±20°C – schładzanie w wodzie. Po tych cyklach niedopuszczalne jest pojawienie się rys oraz plackowych złuszczeń emalii.
- Kwas siarkowy: Odporność korozyjna - 6 godzin w 30% gotującym się roztworze kwasu siarkowego wg PN – 73/M-77300 (ISO 2743). Kryterium ubytek masy po 18 godz. max. 1,8 g/m².
- Porowatość: Defekty powierzchni max. 50 por / m². (wg DIN ISO 8289) przy zastosowaniu testu fenoloftaleinowego. Dopuszcza się badanie wysokonapięciowego przebiccia na powierzchni 100 x 100 mm lub wrywkowo na zglądach poprzecznych, udział powierzchniowy powinien być ≤ 20%.
- Odporność na uderzenia: zadziałanie siłą 20N (wg DIN 51 155) po 24 godz. nie mogą wystąpić uszkodzenia większe niż 2 mm.
- Para wodna: ISO 2744, 48 godz. W parze wody destylowanej utrata masy ≤ 2,2 g/m² po 24 godz.
- Badania zginania do kąta 180° odcinka szer. 60 mm –wymóg: brak plackowych ubytków na powierzchni emalii.
- Badania przyczepności – (wg DIN EN 10 209) wymagany stopień przyczepności 1 (max. 2 dla 5 % prób).
- Ocena wizualna 100% szczególnie krawędzi emaliowanych blach. Dopuszczalne są max. 3 wady typu odprysk lub niedoemaliowanie o wielkości max. 9 mm² / na jedną blachę.
- Kompleksowe badania należy przeprowadzać dla jednej blachy z 1 tony emaliowanej partii, chyba że partia ma mniejszą masę.
- W świadectwie odbiorowym wytwórca powłoki powinien podać dane o własnościach jakościowych emalii przy uwzględnieniu technologii emaliowania

Wymagania odnoszące się do koszy

- Na materiał koszy zaleca się stale trudnordzewiejące typu CORTEN
- Wymiary muszą być zgodne z rysunkiem w 100 % i odpowiadać konstrukcji wirnika. Przy przygotowaniu szablonów należy uwzględnić technologiczny luz 4÷5 mm na montaż w zależności od wysokości kosza.
- Podczas spawania koszy załadowanych (met. elektrycznie ręczną lub MAG, WIG) blachy emaliowane należy odpowiednio zabezpieczyć przed działaniem łuku.
- Odpryski spawalnicze na powierzchniach czołowych są niedopuszczalne.

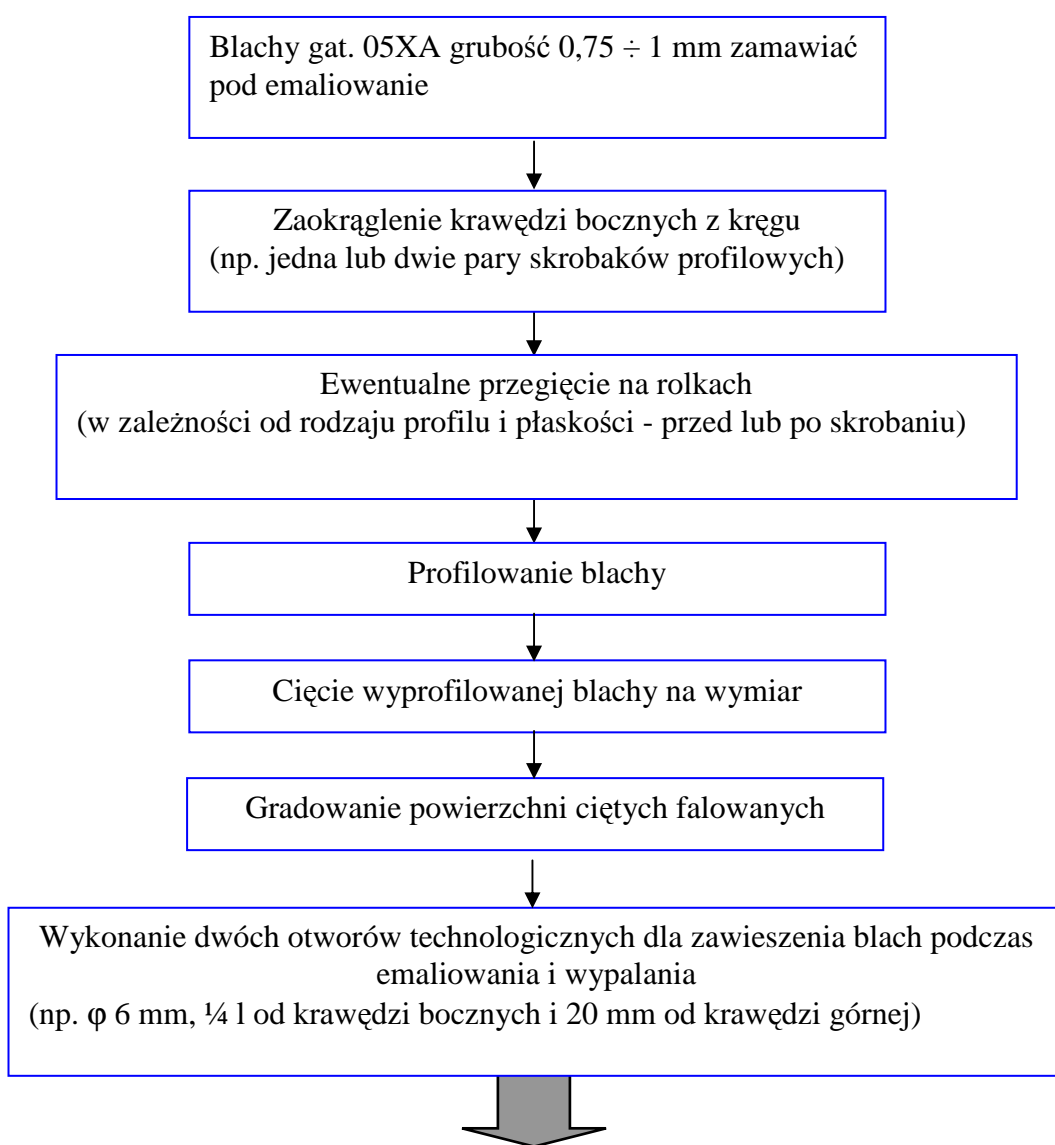
- Nacisk wkładania blach musi być dobrany eksperymentalnie przez wytwórcę. Dla każdej dostawy do wirnika min. 3 kosze muszą być ponownie otwarte i poddane ocenie wizualnej na okoliczność uszkodzeń. Dopuszcza się uszkodzenia na 3 parach blach (drugiej, środkowej i przedostatniej). Dopuszcza się max. 3 odpryski na blasze. Dopuszcza się odpryski na brzegach (> 10 mm długości brzegowej) na max. 4 blachach na stronie. Dopuszcza się max. 5 mm boczną szczelinę całkowitą (prawo + lewo). Pojedyncze blachy mogą wykazywać szczelinę całkowitą w stosunku do krawędzi bocznej max. 12 mm.
- Kosze należy tak zapakować emaliowanymi blachami aby na narożach blach i punktach styku blach uniknąć odprysków. Wkładanie należy prowadzić w ustalonej kolejności. Kontrolować równomierny ścisk blach. Należy uważać by karbowanie w obrębie jednego elementu krzyżowało się (tzn. występ blachy falowanej był ustawiony krzyżowo do blachy falowanej/karbowanej).
- Po załadunku i wykonaniu ostatniej spoiny należy pakiety w 100% sprawdzić szablonami dla sprawdzenia dotrzymania wymiarów.
- Maksymalne dopuszczalne wybrzuszenie blach czołowych wynosi ≤ 5 mm.
- Wymagane jest pełne oznakowanie koszy, według pierścienia i sektora wraz z zaznaczonym oznaczeniem schematu rozmieszczenia. Schemat ten należy przekazać na początku dostawy klientowi. Zastosowane oznakowanie powinno umożliwiać identyfikację każdego kosza dostawy.
- Gotowe i sprawdzone kosze zawija się w folię i transportuje na paletach, odpowiednio zabezpieczając przed przemieszczaniem się podczas transportu.
- Do każdej dostawy należy dołączyć kompletną dokumentację materiałowo-techniczną.
- Dostarczone kosze należy przed zabudową przedstawić zleceniodawcy do odbioru pośredniego.
- Kosze, które nie odpowiadają wymaganiom zostaną ujęte w protokole, który winien być podpisany przez obie strony. Kosze te należy poddać procedurze postępowania z wyrobem niezgodnym tzn. usunąć usterki lub jeżeli zachodzi konieczność ich zainstalowania z ujawnionymi uszkodzeniami, wymienić przy najbliższym postoju instalacji.

Przeprowadzone badania blach emaliowanych w warunkach przemysłowych oraz laboratoryjnych, pokazują jakie wymogi spełnić musi dobrej klasy wyrób. Na podstawie zdobytych doświadczeń, jak i informacji od użytkowników i producentów koszy jakie udało się w okresie kilkuletnich badań zebrać, zostały określone najważniejsze kryteria

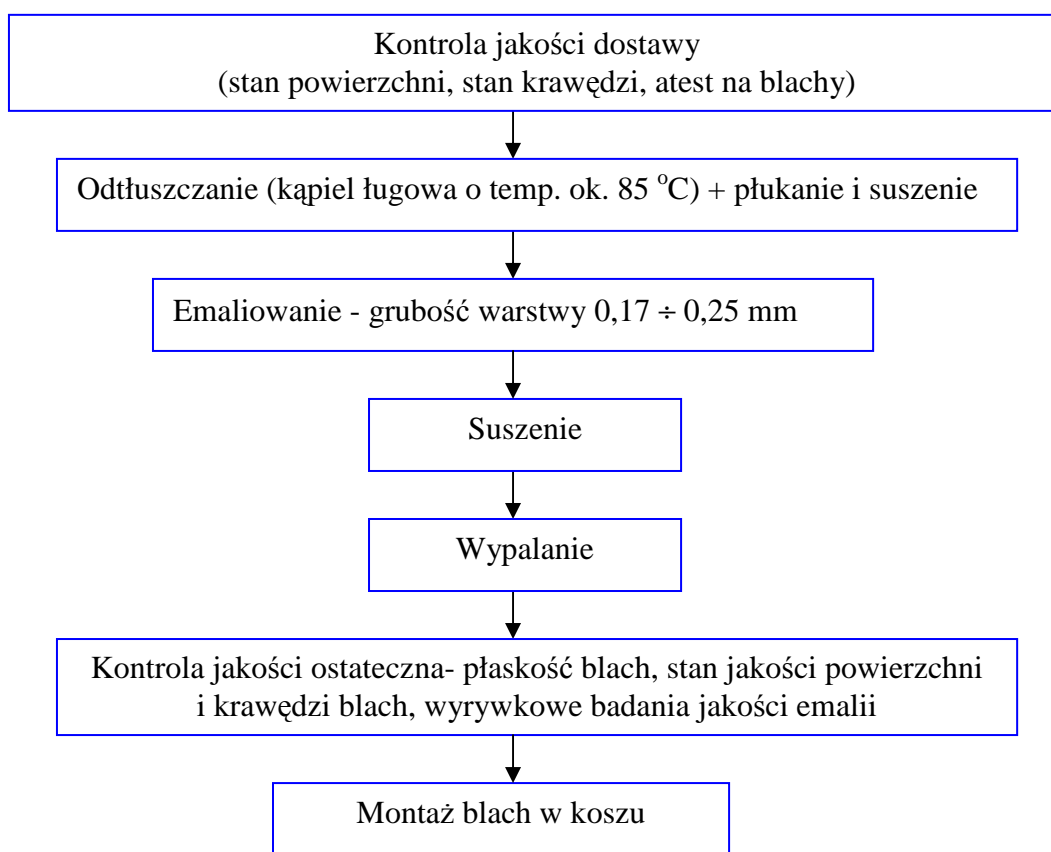
jakościowe elementów emaliowanych. Wiodącym kryterium jakościowym jest zadowolająca klienta trwałość wytworzonego produktu jakim jest kosz grzewczy z emaliowanymi blachami profilowanymi.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz zebranych wyników sformułowano ramowe wskaźniki technologiczne stanowiące kolejne etapy procesu wykonawczego koszy. Poniżej zamieszczono diagram stanowiący schemat blokowy procesu technologicznego produkcji koszy grzewczych:

SCHEMAT PROCESU TECHNOLOGICZNEGO PRZYGOTOWANIA BLACH



SCHEMAT PROCESU TECHNOLOGICZNEGO EMALIOWANIA



Warunki techniczne montażu koszy powinny uwzględniać cechy geometryczne pokrytych blach, a szczególnie płaskość oraz odpowiednie składanie pakietu eliminujące możliwość uszkodzenia pokrycia.

Warunki techniczne odbioru gotowych koszy grzewczych dotyczą głównie oględzin krawędzi i powierzchni swobodnych pod kątem jednorodności i ciągłości warstwy emaliowanej/malowanej. Sugeruje się aby prowadzić kontrolę jakości krawędzi podczas montażu pakietu tak aby nie dopuścić do wystąpienia w koszu pojedynczych blach wadliwych.

wyniki i spostrzeżenia dotychczasowych eksperymentów laboratoryjnych i przemysłowych nakazują bacne zwrócenie uwagi na następujące operacje i czynności technologiczne:

- blacha w stanie dostawy (05XA lub 08XA) powinna być dostarczona w stanie po wyżarzaniu odwęglającym.
- krawędzie blach przed emaliowaniem powinny być sfazowane (np. układem szczotek stalowych)
- rodzaj emalii oraz parametry procesu powinny zapewnić jak najmniejszą porowatość (*know-how* producenta)

- w procesie emaliowania należy zwrócić szczególną uwagę na to aby emalia na krawędziach miała jednorodną grubość bądź była nieco grubsza od grubości emalii na powierzchni swobodnej.

Efekt ten uzyskać można poprzez zmianę położenia blachy podczas emaliowania z układu poziomego na pionowy bądź poprzez zastosowanie dwuetapowego emaliowania samych krawędzi. Skuteczność tych zabiegów wymaga pewnego doświadczenia oraz możliwości technicznych układu emaliowania zawieszonych blach (*know-how* producenta).

Wnioski

Długoletnie doświadczenie zdobyte w służbach remontowych PGE Elektrownia OPOLE oraz badania i analizy wykonane w ramach wykonanej pracy doktorskiej pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków.

1. Wykonana praca potwierdza możliwość osiągnięcia celu tzn. produkcji w warunkach krajowych emaliowanych blach zimnego końca o trwałości 5 lat. Warunkiem jest zapewnienie, że zmodyfikowane technologie emaliowania spełniają wymagania jakościowe powłoki, a technologia spalania paliwa i kształt profilu blachy zapewniają ograniczoną agresywność środowiska i właściwe odprowadzanie osadów. (Przykład z PKN ORLEN oraz Elektrowni LITUA Litwa.).
2. Podstawowym procesem niszczenia blach koszy grzewczych wymienników ciepła jest elektrochemiczna korozja równomierna i w mniejszym stopniu wżerowa i podosadowa oraz erozja powodowana przez oddziaływanie stałych cząstek gromadzonych w postaci osadów w przestrzeniach pakietu blach kosza grzewczego.
3. Krytycznymi miejscami zapoczątkowania i rozwoju niszczenia korozyjno-erozyjnego są krawędzie blach zimnego końca i w drugiej kolejności brzegi przetłoczeń profilu oraz lokalne wady powłoki na powierzchni swobodnej w strefie zimnego końca.
4. Przyczyną korozji jest wykraplanie wody ze spalin, która w kontakcie z chlorowodorem i tlenkami siarki (i rzadko fluoru i bromu) ma charakter kwaśny, stwarzając agresywne warunki dla przyspieszonego niszczenia korozyjnego.
5. Realizacja pracy pozwoliła na sformułowanie działań doskonalących technologię emaliowania zmierzającą do:
 - wyboru najkorzystniejszej emalii z punktu widzenia kwasoodporności, ścieralności i przyczepności drogą selekcji dostępnych wariantów oraz modyfikacji ich składu chemicznego poprzez dodatek m.in. związków cyrkonu oraz,
 - wytworzenia powłoki o wymaganej jakości tzn. o porach małych i średniej wielkości i porowatości maks. 20% w rozkładzie powierzchniowym, sfazowanych krawędziach i jednorodnej grubości w ich obszarze drogą usprawnień techniczno-technologicznych.
6. Badania właściwości użytkowych, w tym odporności na korozję, erozję, a także przyczepności w warunkach laboratoryjnych oraz testy przemysłowe potwierdziły zadowalające właściwości powłok nr 3÷6 oraz dwóch zmodyfikowanych dodatkiem

związkami cyrkonu wariantów emalii nr 3 i 4 (3L3 fioletowa i 3L4 zielona) Dotyczy to emalii podstawowych oznaczonych jako SP 261S oraz PP 40846 S (emalia twarda, temp. wypalania 860°C) + PP 30761 S (emalia miękka 800÷820°C) wg receptury MC-9 i MC-7 (tab. 11.1 i 2). Szczegóły technologiczne wyrażone w występujących w pracy symbolach emalii zostały zastrzeżone przez dwóch krajowych producentów.

7. W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej oraz w ramach działalności zawodowej dokonano eksperymentalnych badań porównawczych w warunkach przemysłowych, blach wykonanych z kompozytowymi powłokami malarskimi (rozd.11, rys.11.16 i 11.17) oraz blach bez powłok wykonanych ze stali CORTEN A i B oraz Cr-Ni stali odpornej na korozję. Ich trwałość wyniosła maks. 2 lata. Innym zastosowanym przez Doktoranta rozwiązaniem mających zapobiec korozji elementów grzewczych, było zastąpienie warstwy zimnego końca koszy stalowych narażonych na korozję, warstwą koszy z polipropylenu wysokości 200 mm. Jednakże rozwiązanie takie jest możliwe wówczas gdy podgrzewacz spalin policzony jest projektowo z odpowiednim naddatkiem uwzględniającym bilans ciepła podgrzewacza.
8. Na podstawie wykonanych badań i analiz opracowano ramową technologię wytwarzania blach emaliowanych w warunkach zakładu Metal-Ceram Rybnik oraz szczegółowe warunki techniczne wykonania i odbioru koszy grzewczych z blachami emaliowanymi, które mogą być elementem systemu zapewnienia jakości (rozd. 14).

LITERATURA

1. Polityka Energetyczna Polski do 2030r. Ministerstwo Gospodarki, Warszawa, listopad 2009.
2. Departament Energii USA. Materiały konferencyjne Międzynarodowe Targi Energii Odnawialnej GREEN POWER, Poznań 2009.
3. Kruczek S. Kotły Parowe, konstrukcje i obliczenia. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
4. Juściński J., Kowalski J.: „Perspektywa rozwoju odnawialnych źródeł energii w Polsce do 2020 roku”, materiały z konferencji Regenerative Energie In Polen und Deutschland im Perspektive bis 2020, Koszalin-Torgelov 2008.
5. Jarosiński J.: „Techniki czystego spalania” WNT, Warszawa 1996, s. 297-294
6. Laudyn D.: Pawlik M., Strzelczyk F.: WNT, „Elektrownie” 1995.
7. World Energy Outlook 2009, International Energy Agency <http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2009/WEO2009>
8. Muskała W.: „Tworzenie i destrukcja tlenków azotu w procesach energetycznego spalania paliw” Publikacja finansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt „Plan rozwoju Politechniki Częstochowskiej”.
9. Dyrektywa 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z dnia 13.10.2004 r. ustanawiająca program handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych na obszarze Wspólnoty i zmieniająca Dyrektywę Rady 96/61/WE.
10. Dyrektywa 96/61/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z dnia 24.09.1996 r. w sprawie zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń (IPPC).
11. Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M.: „Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce”, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla & Politechnika Śląska, Zabrze 2007.
12. Szargut J. , Ziębik A.: „Podstawy energetyki ciepłej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
13. Christiansen H.F.: LCA of Procurement and Conversion of Biomass and Fossil Fuels – used for Energy Production in Denmark 1997.
14. Kordylewski W.: „Spalanie i paliwa”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
15. Orłowski P. , Dobrzański W., Szwarz E.: „Kotły parowe”, Warszawa WNT, 1979.
16. Jarosiński J.: „Techniki czystego spalania”, WNT Warszawa 1996.
17. Bulewicz E.M.: Definicje zanieczyszczeń, w: „Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce, red. W. Kordylewski, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2000.
18. Bielański A.: „Podstawy chemii nieorganicznej”, cz. 2, PWN, Warszawa 1994,
19. Pajdowski L.: „Chemia ogólna”, PWN, Warszawa 1981.
20. Pauling Linus, Pauling Peter: „Chemia”, PWN, Warszawa 1998.
21. Rozp. Min. Ochrony Środowiska, Zasobów naturalnych i Leśnictwa , z dn. 8 września 1998 r. w sprawie wprowadzania do powietrza substancji zanieczyszczających.

22. Kapitaniak. J.: „Wykorzystanie pomiarów stężeń tlenków siarki i azotu do obliczeń ich emisji w aplikacji praktycznej”, *Gospodarka Paliwami i Energią*, nr 7, 1991, s 11.
23. Tomeczek J. i in.: „Niskoemisyjne palniki gazowe EPK do modernizacji kotłów ciepłowniczych”, *Gospodarka Paliwami i Energią*, nr 7, 1991, s 11.
24. Miller J.A. Bowman C.T.: „Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion”, *Prog. Energy Combust.. Sci.*, Vol 15, 1989, s 287.
25. Pietrzyk M.: „Korozja ekranowych rur kotłowych w warunkach spalania niskoemisyjnego”, rozprawa doktorska, materiały Politechniki Opolskiej 2005.
26. Fuzowski K.: „Modelowanie hydrodynamiki przepływu dwufazowego gaz – ciało stałe w kotle z cyrkulacyjną warstwą fluidalną”, rozprawa doktorska Politechniki Łódzkiej 2007.
27. Nowak W.: „Fluidalne spalanie węgla część I przegląd technologii”, *Gospodarka Paliwami i Energią*, 1996, nr 3, s. 6-12.
28. Kunii D., Levenspiel O., „Fluidization Engineering, First Edition”, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc, 1969, nr 2 s 16.
29. Won N. Sang D.K., „Gas back mixing in a circulating fluidized bed“, *Powder Technol.*, 1998, nr 1 s. 70-80
30. Pogodziński A., „Kotły z paleniskiem fluidalnym dla ciepłownictwa”, *Gospodarka Paliwami i Energią*, 2001, nr 11, s. 16-19.
31. Krasni I., „Applicable Technologies for the New TPP”, materiały informacyjne Ministerstwa Energetyki i Górnictwa Kosowa, Pristina 2006.
32. Witryna internetowa PGE Elektrowni Turów S.A., www.elturow.bot.pl,
33. Peltier R., „FB technology returns coal to the New capacity mix”, *Power Magazine*, 2002, s.3-4.
34. Nowak W., „Fluidalne spalanie węgla”, *Gospodarka Paliwami i Energią*, 1999, nr 11, str. 10-21.
35. Tomeczek J., „Spalanie węgla”, skrypty uczelniane nr 1072, Politechnika Śląska , Gliwice 1982.
36. Wróblewski T., Sikorski W., Rzepa K.: „Urządzenia kotłowe”, Warszawa , WNT 1973.
37. Śmieja G.: „Obrotowe podgrzewacze powietrza produkcji RAFAKO S.A. – przegląd najnowszych konstrukcji i rozwiązań technicznych, modernizacje podgrzewaczy powietrza w latach 2000-2006”. Międzynarodowa X Konferencja Kotłowa 17 - 20 październik 2006 Szczyrk.
38. James D.W.: Coping with NO_x a growing problem. *Electrical World* 1979. No.3.
39. Рихтер Л.А.: Тепловые электрические станции и защита атмосферы. Москва, Энергия 1975.
40. Scholz F.: Entwicklungsstand der Rauchgasreinigung. *BWK* 1984. Nr 1-2.
41. Krupa M., Bobiec E., Chowaniec G.: Kierunki modernizacji młynów wynikające z potrzeby obniżenia emisji tlenków azotu. *Energetyka* 1992. Nr 10.
42. Zelkowski J.: NO_x – Bildung bei der Kohleverbrennung und NO_x – Emission aus Schmelzfeuerungen. *VGB Kraftwerstechnik* 1985. Nr.8

43. Andryjowicz Cz. Hardy T., Kordylewski Wł., Modliński Z., Przegaliński K., Rączka P., Wala T. „Modyfikacja układu paleniskowego kotła BB-1150 celem ograniczenia emisji tlenków azotu”, Mat. Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej „Energetyka 2004 – Inżynieria Chemiczna i Procesowa” Wrocław 2004, tom 25, zeszyt 4.
44. Hernas A., Formanek B., Szala J. „Korozyjne niszczenie rur w paleniskach kotłowych z niską emisją NO_x”, 7th International Scientific Conference Achievements in Mechanical & Materials Engineering, 29 XI – 02 XII 1998, Gliwice-Zakopane.
45. Warych J. „Procesy oczyszczania gazów. Problemy projektowo- obliczeniowe”. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 1999.
46. Kuropka J.: „Badania selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu” Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., 1992, nr SPR-3.
47. Hotta A., Jäntti T., Eriksson T., Hyppänen T., Nuortimo K.: „Circulating fluidized bed – technology for reduction of CO₂ emissions”.
48. Warych J.: „Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych”, WNT Warszawa 1994.
49. Energy Requirements for Controlling SO₂ Emmisions from Coal-Fired Steam/Electric Generator. Radian Corp. Austin Tex. US Dep. of Comm, NTIS PB-281331, Jan. 78.
50. Kucowski J., Klaudyn D., Przekwas M., 1997r. – Energetyka a Ochrona Środowiska, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1994.
51. Lewandowski J.: „Wybrane uwarunkowania rozwoju krajowej energetyki wynikające z członkostwa w Unii Europejskiej, System 2004”, Vol. 9 Special Issue 2/2, 671-680, 2004
52. Zarzycki R.: „Energia - Ekonomia – Ekologia”, Inżynieria chemiczna i procesowa nr 23, Łódź, 203-211, 1998.
53. Nowak W, Muskała W, Szymanek A, Sekret R.: „Możliwości poprawy suchego odsiarczania spalin poprzez mikronizację sorbentu”, V Międzynarodowe Sympozjum Zintegrowane Systemy Zapobiegania Emisji Zanieczyszczeń, Międzyzdroje, 1997.
54. Materiały reklamowe Śląskich zakładów przemysłu wapienniczego Opolwap”, Tarnów Opolski, 1996.
55. Suchy J., Król S.: Zastosowanie specjalnych gatunków stali na elementy instalacji odsiarczania spalin. Mat. V Konferencji „GRE – Forum Energetyków ‘96”, Bielsko-Biała 1996, s. 253-256.
56. Plant W. H. D.: Nickel Stainless steels and high nickel alloys for FGD systems. Werkstoffe und Korrosion 43 (1992), s. 243-247.
57. Król S., Juściński J., Kąkol K.: „Fluor w instalacji odsiarczania Spalin”, Ochrona przed korozją” Nr 11s/A/2003, 138-143.
58. Król B., Król S.: „Korozja elementów w wymiennikach ciepła”. Mat. Międzynarodowej Konferencji „Materialove vedy na prahu 3 milenia”, Brno 1999, s. 350-356.
59. Čihal V., Krhutová Z, Lasek S., Blahetová M., Hubáčková J.: „Corrosion problems in flue gas desulfurisation systems”. Mat. XVI Międzynarodowego Sympozjum „Metody oceny struktury oraz własności materiałów i wyrobów”, Opole – Komorní Lhotka 2001, s. 17-20.
60. Hernas.A., Moskal G., Kędzierski P.: „Degradacja emaliowanych powierzchni grzewczych w regeneracyjnych wymiennikach ciepła”, Ochrona przed korozją” Nr 11s/A/2004, s.

- 229-234. X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo – Techniczne „Nowe osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej” Szczyrk 2004, 24-26 listopada 2004r.
61. Wróblewski T., Sikorski W., Rzepa K.: - „Urządzenia kotłowe”, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1979
62. Orłowski P.: „Kotły parowe – konstrukcje i obliczenia” Wydawnictwo Naukowo – Techniczne” 1991. s. 594-596.1
63. Pihu T., Arro H., Prikk A., Rootamm, R., Konnist A. - Department of Thermal Engineering Tallinn University of Technology, Estonia: “Corrosion of air preheater tubes of oil shale CFB boiler. Part I. Dew point of flue gas and low – temperature corrosion” ,Oil Shale, 2009, Vol. 26, No. 1, pp. 5-12, 2009 Estonian Academy Publishers
64. Śmieja G.: „Obrotowe podgrzewacze powietrza typu Ljungström – stan techniki i możliwości modernizacji”. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, seria Elektryka z. 46. Opole 1998
65. Hernas A., Moskal G., Łaciak G., Kliś J.: „Doświadczenia z wdrażania i eksploatacji emaliowanych elementów podgrzewaczy powietrza i spalin”, Inżynieria Materiałowa nr 5/2006.
66. Śmieja G., Śmieja H., Rydzak J., „Obrotowe wymienniki ciepła Rafako S.A.”, Energetyka 10, 1997, s 516-520.
67. Hernas A., Formanek B., Szymański G., Moskal G., Łaciak G.: „Zabezpieczenia antykorozyjne koszy grzewczych instalacji odsiarczania spalin”, Konferencja Technologie Odsiarczania Spalin, Hotel Wodnik, Słok k/Bełchatowa, 10-11 marca 2005r.
68. Hernas A., Moskal G., Formanek B., Szymański G., Kędziński P.: „Anticorrosion protection of heating basket in flue gas desulphurization installations”, Inżynieria Powierzchni, Nr 2A 2005, Corrosion 2005, International Conference Science & Economy, New Challenges, Proceedings vol. III s.237-246.
69. Juściński J., Hernas A., Łaciak G.: „Korozja elementów konstrukcyjnych obrotowych podgrzewaczy spalin REGAVO” , Konferencja Rafako i Politechniki Śląskiej”, Instalacje Odsiarczania Spalin, Rozwój Technologii i doświadczenia eksploatacyjne Bełchatów/Słok, marzec 2008.
70. Müller-Odenwald H., Michalski N., Juściński J.: Regeneracyjne podgrzewacze spaliny-spaliny (Gavo) typu Ljungström dla instalacji odsiarczania spalin (IOS) oraz doświadczenia eksploatacyjne z elektrowni Opole, Konferencja „Eksploatacja maszyn i urządzeń energetycznych”, Szczyrk, czerwiec 1999.
71. Król S., Juściński J., Sudoł M.: „Korozja elementów REGAVO w instalacji odsiarczania spalin” Uniwersytet Opolski , Wydz. Chemiczny, Zeszyty Naukowe 2000.
72. Ściążko M., Zieliński H.: „Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy”, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze-Kraków 2003.
73. Dane internetowe EIA 2010. U.S. Energy Information Administration Independent Statistic and Analysis, Office of Renewable Sources, www.eia.doe.gov .
74. Nishimura S., Usami A., Tezuka H., Kusunoki T., Noguchi T.: “Development of a Water Dew Corrosion Resistant New Steel Element for Air Preheaters at Natural Gas Fired Power Plants”. Nippon Steel Technical Report No. 87 January 2003.

75. Usami A., Inoue T., Tanabe K., Mabuchi H., Tezuka H., Noguchi T.: Japan Society of Corrosion Engineering Technical Papers, 1996 p.136.
76. Szymanek A.: Aktywacja mechaniczna węgla wapnia. Emisje, zagrożenia ochrona powietrza POL-EMIS 2004, S. 273-281, 2004.
77. Szymanek A.: „Wykorzystanie popiołów wysokowapniowych do produkcji sorbentów. Przetwarzanie i wykorzystanie popiołów wysokowapniowych”. Międzynarodowa seminarium naukowo – techniczne Bałchatów , 89-96, 2006.
78. Sylwestrzak H.: „Od Krzemienia do Piezokwarcu czyli mineralogia jest ciekawa”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
79. Szymanek A.: „Badanie modyfikowanych sorbentów wapniowych do odsiarczania spalin” Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
80. Król S.: „Badanie przyczyn korozji elementów grzewczych podgrzewacza spalin REGAVO bloku nr 4”, Opole, marzec 2003, Mat. Elektrowni Opole niepublikowany.
81. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego w Polsce, Sprawozdanie z wykonania projektu celowego nr ROW-517/2004, „Pokrycia ochronne elementów grzewczych regeneracyjnych podgrzewaczy spalin”.
82. Król S.: „Badanie materiałowe i korozyjne ramek koszy REGAVO”, Opole, kwiecień 1998, Mat. Elektrowni Opole niepublikowany.
83. Kuroпка J., Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
84. BOSCH H., JANSEN P., Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A Review on the Fundamentals and BOSCH H., JANSEN P., Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A Review on the Fundamentals and Technology, Catalysis Today, 1988, 2 (4), s. 369–521.
85. Król S.: „Badanie składu osadów i produktów tworzących się na elementach grzewczych podgrzewaczy spalin REGAVO w Elektrowni Opole”, Opole czerwiec 2004 Mat. Elektrowni Opole niepublikowany.
86. Pronobis M.: „Modernizacja kotłów energetycznych”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 2002.
87. Wikipedia, wolna encyklopedia. www.wikipedia.
88. Pospolita J., Pronobis M., Czepelak J., Mroczek K., Chwastek C., Parys R.: „Pomiar składu spalin w kanałach w rejonie REGAVO bloku nr 2 w Elektrowni Opole”, INTROL Opole, nr ew. 44/98 Opole kwiecień 1998r.
89. Fieg J.: „Temperatura punktu rosy gazów o niskiej zawartości H₂SO₄. Ochrona Powietrza 1981, nr 4.
90. Jodko H. i inni: „Korozja”, PWT Warszawa 1958r.
91. Pronobis M., Czepelak J., Gramatyka F., Kalisz S., Mroczek K.: „Badania kwasowego punktu rosy spalin w kotłach pyłowych”. VIII Konferencja Kotłowa 1998r. Tom 2 str. 287-297.
92. A. Hernas , B. Chmiela , B. Szczucka-Lasota: “Untypical bromine corrosion in boilers co-firing biomass”, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 54 (2012), pp.58-66.