

Jerzy Dobosiewicz, Ewa Zbroińska-Szczechura

Dobór materiałów na wkłady rurowe wymienników ciepłych

Selection of materials for tube inserts in heat exchangers

Najczęstszymi przyczynami uszkodzeń urządzeń są procesy:

- elektromechaniczne,
- chemiczne,
- mechaniczne,

które w zależności od charakteru pracy i konstrukcji urządzenia porażają powierzchnie zewnętrzne – od strony pary i wewnętrzne – od strony wody.

Do produkcji rur wymienników ciepłych, w zależności od warunków pracy, stosuje się:

- stale węglowe,
- stale stopowe:
 - austenityczne,
 - ferrytyczne,
 - ferrytyczno-austenityczne (duplex),
- stopy niklu,
- stopy miedzi,
- stopy tytanu.

Wpływ środowiska pracy

Zanieczyszczenia wody stałymi cząstkami (piasek, muł, osady) mogą, wskutek działania ściernego, uszkadzać warstwę ochronną lub powodować ubytki grubości wskutek abrazji. Ponadto cząstki stałe osadzając się stwarzają dogodne warunki rozwoju korozji podosadowej.

Zanieczyszczenia biologiczne wody, przez mikroorganizmy, mogą być przyczyną korozji wskutek wytwarzania się agresywnych jonów.

Wzrost zawartości soli w wodzie oraz zwiększenie napowietrzenia i temperatury powodują przyspieszenie procesów niszczących. Metale mogą ulegać korozji ogólnej i lokalnej.

W środowisku wodnym na korozję ogólną są podatne stale węglowe – w odróżnieniu od stali stopowych, stopów miedzi, niklu czy tytanu. Poważnym zagrożeniem jest korozja lokalna, a szczególnie jej odmiany:

- podosadowa,
- szczelinowa,
- naprężeniowa,
- wżerowa,
- selektywna.

W pierwszym przypadku proces korozyjny, pod wydzielanym z wody osadem, jest wywołany stagnacją niewielkich ilości roztworu i wzrostem stężenia agresywnych jonów, które niszczą warstwę ochronną. W obszarze szczeliny dostęp czynników agresywnych do czystego metalu powoduje przyspieszone niszczenie metalu. Najwyższą odporność na korozję szczelinową mają stopy niklu, a najniższą stale austenityczne.

Odporność na korozję szczelinową i naprężeniową jest funkcją temperatury środowiska i maleje z jej wzrostem. Za progową temperaturę uważa się 60°C. Podobnie jest z korozją naprężeniową.

Korozja naprężeniowa jest uwarunkowana wysokością temperatury oraz obecnością naprężeń rozciągających, zbliżonych do granicy plastyczności danego metalu w środowisku agresywnym. Najbardziej odporna na tego rodzaju korozję jest stal austenityczno-ferrytyczna zawierająca molibden (Mo > 5%).

W środowiskach przemysłowych mogą występować, oprócz chlorków, również inne jony wywołujące korozję naprężeniową (fosforany, wodorotlenki, azotany). Miedzionikle są najmniej wrażliwe na zanieczyszczenia substancjami chemicznymi.

Do porównań odporności na korozję wżerową stosuje się pojęcie tzw. krytycznej temperatury powstawania wżerów CTP. Jest to najwyższa temperatura, w której nie pojawiają się wżery w ciągu 24 h.

Wpływ niektórych czynników na procesy korozyjne

- **Rozpuszczony tlen i siarczki** – korozja metali jest spowodowana przede wszystkim obecnością tlenu w wodzie. Zanieczyszczenie siarczkami jest niebezpieczne dla stopów miedzi i większości stali, nawet nierdzewnych.
- **Pozostałość chloru** – w środowisku wodnym nie powinna być większa niż 2pp. Tylko tytan i stal z zawartością $Mo > 6\%$ wykazują odporność na wyższe stężenia chloru.
- **Mangan** – stal węglowa, austenityczna i tytan są odporne na jego obecność. Pozostałe stale i stopy miedzi ulegają korozji w wodzie zawierającej mangan.
- **Kwasowość** – odczyn określający agresywność środowiska. Odporność jest zależna od rodzaju materiału. Przy niskim pH korozji ulega stal węglowa oraz stopy miedzi; odporność miedzi jest dobra przy $pH = 6-8$. Dla stali nierdzewnych i tytanu najkorzystniejsze są wartości pH większe od 9 i mniejsze od 5. W stanie naprężonym stale nierdzewne w obecności chlorków ulegają korozji naprężeniowej w środowiskach kwaśnych.
- **Temperatura** – wzrost temperatury zmniejsza rozpuszczalność gazów. Wydzielający się tlen rozpuszczony w wodzie nasila procesy korozyjne. Stale węglowe są zagrożone wzrostem szybkości korozji w zakresie 50–80%. Przy tworzeniu się warstewek ochronnych na metalu rury stalowe wykazują zdolność do pasywacji w zimnej wodzie w temp. poniżej $18^{\circ}C$ w odróżnieniu od stopów Cu, które trudno pasywują się w tej temperaturze.
- **Amoniak** – powoduje korozję stopów miedzi. Kondensat z wysoką zawartością NH_3 rozpuszcza tlenkową warstwę ochronną, a w obecności tlenu również sam metal. We współczesnych elektrowniach stosuje się alkalizację i odtlenianie wody przez dodatek amoniaku lub amin, które podczas pracy kotła rozkładają się na amoniak i są przenoszone z parą do układu przepływowego turbiny. Podobne uszkodzenia powodują wszystkie związki dające połączenia kompleksowe z jonami metali

Dobór materiałów

Materiał wkładów rurowych wymienników ciepłych ma istotny wpływ na niezawodność oraz efektywność pracy, a szczególnie na przebieg procesów przenoszenia ciepła. Dlatego decyzje o wyborze rodzaju materiału powinny być poparte techniczno-ekonomiczną analizą. Istotnymi danymi do analizy są:

- znaczenie funkcyjne urządzenia i jego miejsce w schemacie cieplnym turbiny,
- parametry czynników,
- warunki wodno-chemiczne,
- fizykochemiczne charakterystyki materiałów.

W większości skraplaczy i wymienników regeneracyjnych przyturbiniowych wymiana ciepła polega na jego oddawaniu od strony parowej. We wszystkich sieciowych wymiennikach dzieje

się podobnie. Natomiast w podgrzewaczach niskoprężnych w zależności od rodzaju turbiny wymiana ciepła może następować i od strony wody, i od strony pary.

Dane obliczeniowe potwierdzone w eksploatacji wskazują, że zamiana mosiężnych rurek na stalowe powoduje obniżenie współczynnika przewodzenia ciepła λ o 25 – 45%.

Można stwierdzić, że im wyższe są parametry czynnika grzejącego (nagrzewanego), tym większy wpływ na sprawność urządzenia mają własności materiału rurek, a zwłaszcza λ .

Najistotniejsze są zatem:

- skład chemiczny metalu,
- ciężar właściwy metalu ρ ,
- współczynnik sprężystości E,
- współczynnik rozszerzalności cieplnej α ,
- współczynnik przewodzenia ciepła λ .

Współczynnik sprężystości E określa własności wytrzymałościowe. Najwyższy współczynnik sprężystości posiadają stale. Należy uważać Wkłady wykonane ze stali można uważać za najbardziej odporne na drgania, uszkodzenia drganiowe mają bowiem skomplikowane przyczyny fizykochemiczne.

Maksymalnymi wartościami współczynnika przewodzenia ciepła charakteryzują się stopy miedzi, również współczynnik rozszerzalności cieplnej jest dla tych stopów wyższy niż u stali.

Ostatnio pojawiła się możliwość wykonywania rurek ze stopów tytanu, który jest bardzo odporny na korozję i erozję oraz ma niskie własności adhezyjne. Ma on też jednak wady – powoduje korozję elektrochemiczną elementów stalowych w miejscach kontaktu oraz obniżoną odporność na roztwory alkaliczne przy $pH \geq 10$.

Po zamianie rurek ze stopów miedzi na stalowe (których współczynnik przewodzenia ciepła jest 20 razy większy) w skraplaczach wzrasta niedogrzanie do temperatury nasycenia, co powoduje wzrost ciśnienia, a tym samym obniżenie mocy turbiny.

Jak już wspomniano, najczęstszymi uszkodzeniami urządzeń są ubytki korozyjno-erozyjne oraz pęknięcia drganiowe. Korozyjno-erozyjne uszkodzenia są wywoływane następującymi przyczynami:

- niewłaściwy dobór rodzaju metalu w stosunku do własności chemicznych i prędkości przepływu wody chłodzącej,
- niska jakość obróbki cieplnej rurek,
- nieodpowiedni transport i magazynowanie rurek.

Przy wysokiej odporności stali na uszkodzenia erozyjno-korozyjne należy brać pod uwagę ich skłonności do korozji naprężeniowej i wżerowej w obecności jonów Cl^- .

Zamiana materiału rurek w pracujących urządzeniach może wymagać zmiany jego konstrukcji, tj. zmiany:

- przegród usztywniających,
- sposobu łączenia rurek z dnami,
- kompensacji wydłużeń cieplnych.

Prawidłowy wybór materiału na rury wymienników, ograniczający zagrożenie erozyjno-korozyjne, uzależniony jest od wielu czynników. Kierując się zasadami właściwego doboru materiału na orurowania dla złożonych warunków pracy można ustrzec się nieprzewidzianych uszkodzeń.

Przyczyny uszkodzeń	Materiał rurek					
	MC 70+ As	MC 70+ As	90/10	70/30	SN	T
Korozja ogólna	2	3	4	4	5	6
Erozja korozyjna	2	2	4	5	6	6
Korozja wżerowa (podczas pracy)	4	4	6	5	4	6
Korozja wżerowa przy wodzie w stagnacji	2	2	5	4	1	6
Zwiększona prędkość przepływu wody	3	3	4	5	6	6
Erozja na napływie wody	2	2	3	4	6	6
Erozja od strony pary	2	2	3	4	6	6
Pękanie pod naprężaniem	1	1	6	5	1	6
Korozja chlorkowa	3	5	6	5	1	6
Korozja amoniakowa	2	2	4	5	6	6

90/10 i 70/30 – stopy miedzioniklowe z udziałem 10 i 30%

Ni, SN – stal nierdzewna

T – tytan

6 – bardzo dobra, 5 – dobra, 4 – zadowalająca, 3 – wystarczająca, 2 – dostateczna, 1 – niedostateczna

Zalecenia eksploatacyjne

Rury ze stali nierdzewnej oraz austenitycznej mogą być stosowane w:

- skraplaczach,
- podgrzewaczach regeneracyjnych,
- schładzaczach wodoru, oleju itp.

tj. w urządzeniach, w jakich stopy miedzi nie mogą zapewnić wymaganej trwałości.

W większości środowisk rury stalowe, w przeciwieństwie do rur ze stopów miedzi, wytwarzają pasywną warstwę ochronną. Wyjątek stanowią środowiska zawierające jony chlorkowe oraz o zmieniającej się temperaturze.

Porażenie korozją pittingową i naprężeniową może nastąpić w obecności wydzielania się osadów, a niebezpieczeństwo wystąpienia korozji naprężeniowej, gdy temperatura czynnika przekracza 60°C.

W przypadku skraplaczy wykonanych ze stali nierdzewnych wymagana jest duża czystość wody chłodzącej pozbawionej chlorków, których stężenie nie powinno przekraczać 100 mg/kg.

Rurki ze stali nierdzewnych powinny być dostarczane z wyjątkowo gładką i czystą powierzchnią. W przypadku kondensatora z rurkami stalowymi komory wody chłodzącej na wlotach i wylotach powinny posiadać odpowietrzenie w pobliżu syfonów oraz powinny być poddawane ciągłemu, sprawnemu oczyszczaniu kulkami.

Prędkość przepływu wody chłodzącej powinna być większa od 5 m/s; na powierzchni wolnej od osadów może wzrastać stężenie chlorków w czasie postojów.

Wymiennik z rurkami ze stali nierdzewnej w czasie postojów powinien być opróżniany z wody i konserwowany metodą suchą

w celu ograniczenia możliwości powstania różnego rodzaju uszkodzeń korozyjnych.

W zależności od czasu postoju należy:

- na 1 – 3 dni włączyć pompy wody obiegowej oraz urządzenia próżniowe i urządzenia ciągłego oczyszczania, o ile postój dotyczy skraplacza,
- dłużej niż na 3 dni – wymiennik powinien być opróżniany i napełniany wodą o niskim zasoleniu (max. 100 mg/kg Cl⁻) w celu przepłukania rurek; następnie powinien być napełniany ponownie wodą czystą i utrzymywany przepływ wody co najmniej z prędkością 5 m/s w urządzeniach ciągłego oczyszczania oraz próżniowych; jeżeli ze względów ruchowych istnieje konieczność pracy na jednej połowie skraplacza, to w drugiej, niepracującej połowie, powinna być wyjątkowo czysta woda (o wyższej jakości niż woda chłodząca); jest to konieczne ze względu na wzrost jej temperatury i możliwość wytrącania się osadów.

Zaleca się, by wszystkie pozostałe wymienniki podczas postoju były zasilane wodą chodzącą.

LITERATURA

- [1] Wybor matierijata trubnych sistem tieploobchiennych apparatow paroturbinnych ustanowok, *Tieploenergietyka* 2003, nr 5
- [2] Głowacka M., Smoleńska H.: Dobór materiałów na rury wymienników ciepła. Politechnika Gdańska, Katedra Inżynierii Materiałowej
- [3] Zbroińska-Szczechura E.: Materiały stosowane na rurki skraplaczy turbin parowych. *Energietyka* 1994, nr 11

Trwałość spoin rurociągów wykonanych ze stali martenzytycznych

Durability of martensitic steel pipeline welds

Uszkodzenia połączeń spawanych elementów wykonanych ze stali martenzytycznych

Sprawność elektrowni ciepłych może ulec podwyższeniu jedynie wówczas, gdy elementy urządzeń energetycznych będą mogły pracować przy wyższych temperaturach i ciśnieniach pary przegrzanej. Są już opracowywane nowe gatunki stali, które będą mogły pracować w bardziej niekorzystnych warunkach eksploatacyjnych. Należą do nich stale martenzytyczne wysokochromowe 9 – 12% Cr z dodatkami V, Mo, W, N.

Długotrwała praca tych stali, w warunkach pełzania, stwarza szereg problemów; większość z nich jest powodowana uszkodzeniami spoin. Bardzo często podczas eksploatacji ulegają uszkodzeniom spoiny doczołowe już po przekroczeniu połowy obliczeniowego czasu pracy. Uszkodzenia te stają się więc limitującym czynnikiem niezawodności urządzenia energetycznego.

Mikrostruktura stali martenzytycznych składa się z odpuszczonego martenzytu (rys.1), którego granice ziarna i samo ziarno są inkrustowane drobnymi węglkami np. typu $M_{23}C_6$, co zapewnia dobrą wytrzymałość na pełzanie.

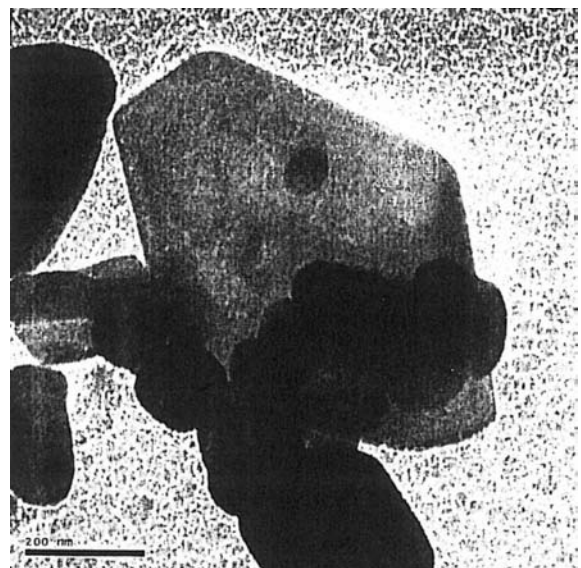


Rys. 1. Struktura martenzytyczna

Dalsze zwiększenie wytrzymałości uzyskuje się przez umocnienie roztworu stałego molibdenem lub wolframem oraz precipitację węglikoazotków na bazie wanadu (M_x), a także wzrostu liczby dyslokacji oraz subziarna w czasie przemiany martenzytycznej.

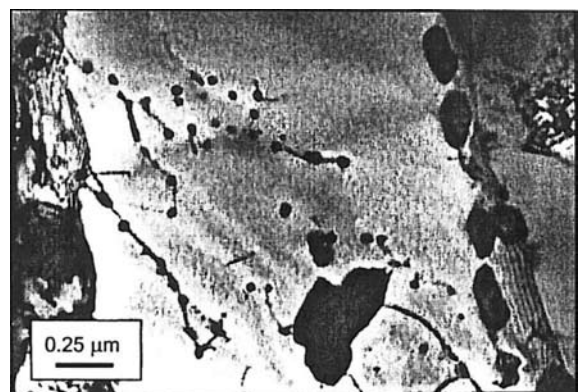
W czasie eksploatacji, w warunkach pełzania, wydzielają się fazy obniżające wytrzymałość na pełzanie; należą do nich:

a) faza Z – $Cr(VXb)X$ kompleks karbidoazotków, który powoduje całkowite rozpuszczenie azotków NX, tworzenie dużych cząstek, obniżając tym samym wytrzymałość czasową (rys.2);



Rys. 2. Faza „Z” [9]

b) faza Lavesa – $Fe_2(MoW)$ powstaje po przepracowaniu ~ 20 000 h w warunkach pełzania, najczęściej w obecności powyżej 11% Cr; zubaża roztwór stały w Mo i W i rośnie bardzo szybko; jej obecność w strukturze obniża znacznie plastyczność stali; występuje w postaci pręgi na subziarnie (rys. 3);



Rys. 3. Faza Lavesa [8]

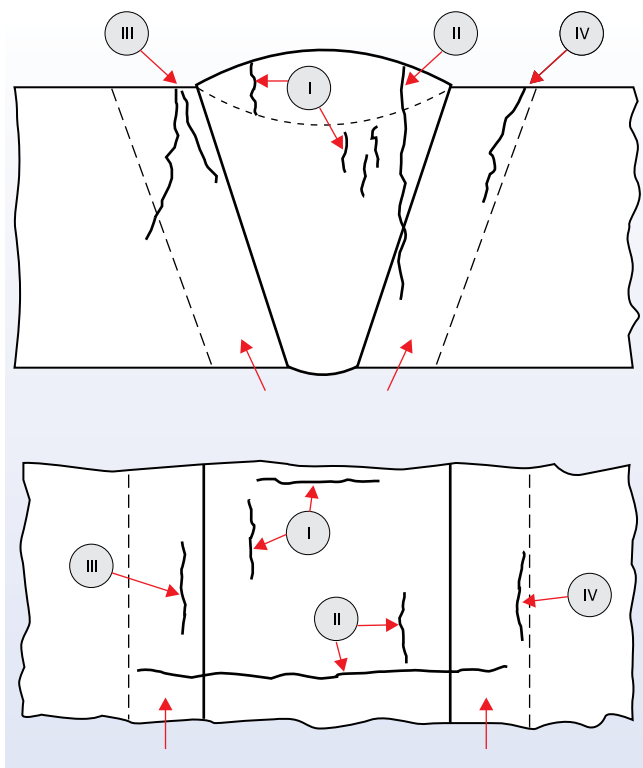
c) wydzielenie się azotków aluminium AlN – zubaża osnowę w azotki obniżając tym samym jej wytrzymałość na pełzanie, a szczególnie plastyczność stali; stosunek ilości azotu w stali do aluminium N/Al powinien być > 2 ;

ponadto wszystkie precipitaty ulegają zgrubieniu, występuje również spadek gęstości dyslokacji i subgranic; pojawiają się pustki pełzaniowe gromadzące się na granicy dużych cząstek.

Rodzaje uszkodzeń występujących w spoinach

Uszkodzenia połączeń spawanych, pracujących w warunkach pełzania, można sklasyfikować wg miejsca położenia i przyczyn ich powstania. Występują cztery rodzaje pęknięć (rys. 4):

- pęknięcia rodzaju I – umiejscowione w spoinie; mogą być podłużne i poprzeczne, według charakteru i przyczyny powstawania pęknięcia w spoinach; pęknięcia krystalizacyjne powstające w procesie krzepnięcia;
- pęknięcia rodzaju II – poprzeczne lub podłużne umiejscowione w spoinie, mogące propagować do strefy wpływu ciepła (SWC), a nawet do materiału rodzimego; powstają przy powtórnych nagrzewaniu, w czasie wyżarzania po spawaniu lub w czasie eksploatacji nieodpowiednio odpuszczonego połączenia;
- pęknięcia rodzaju III – umiejscowione są w gruboziarnistej części SWC w pobliżu linii wtopienia i rozprzestrzeniają się wzdłuż linii wtopienia, czasami przechodząc do materiału rodzimego; są to tzw. pęknięcia relaksacyjne; ich mechanizm powstawania związany jest z węglkowym utwardzeniem ziarna; w tej strefie często występują pęknięcia powstające w czasie wyżarzania spoiny; pęknięcia, które powstają w czasie eksploatacji oznaczają się jako IIIa; można je metalograficznie odróżnić od pęknięć III – powstających w czasie wyżarzania, występujących w grubo-



Rys. 4. Rodzaje pęknięć spoin

ziarnistej części SWC i mających charakter międzykrystaliczny; pęknięcia rodzaju IIIa występują, po dłuższym czasie eksploatacji, w drobnoziarnistej części SWC;

- pęknięcia rodzaju IV – umiejscowione są w obszarze SWC wygrzewanej w czasie spawania, w zakresie temperatur między A_{c1} – A_{c3} , szczególnie w pobliżu A_{c1} ; pęknięcia te rozprzestrzeniają się wzdłuż strefy drobnoziarnistej i powstają po czasie nieprzekraczającym 50% obliczeniowego czasu pracy materiału rodzimego, towarzyszą im pustki pełzaniowe obniżające czasową wytrzymałość na pełzanie, co jest powodem przedwczesnego wystąpienia uszkodzenia (w porównaniu z materiałem rodzimym).

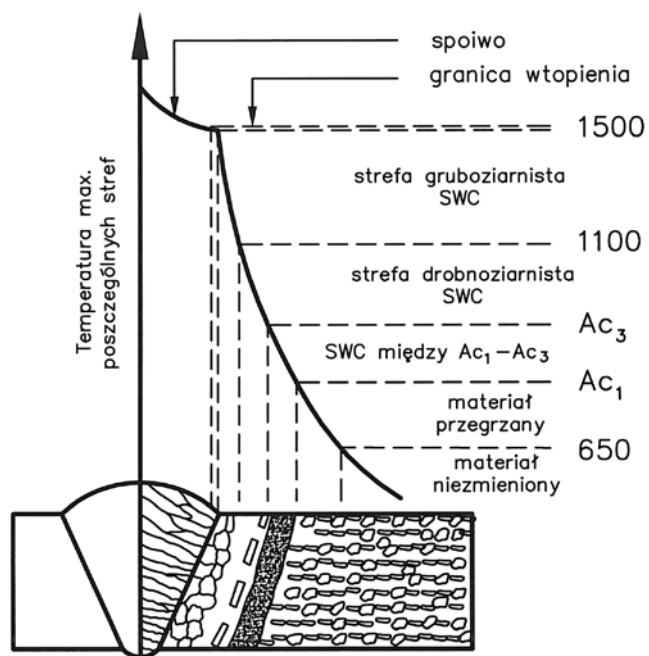
Spawanie

Stale martenzytyczne dostarczane są w stanie po normalizacji i odpuszczeniu, które jako standard stosuje się po spawaniu w celu uzyskania pierwotnej struktury metalu rodzimego oraz obniżenia naprężeń własnych w spoiwie w temperaturze między A_{c1} – A_{c3} . Temperatura międzyoperacyjna waha się w granicach 200 – 300°C. Po spawaniu spoinę ochładza się na wolnym powietrzu aż do temperatury otoczenia, poniżej punktu MF (temperatura końca przemiany martenzytycznej). Przetop grani zazwyczaj wykonuje się metodą TIG.

Dane literaturowe na temat wytrzymałości spoin na pełzanie w czasie eksploatacji są niewiarygodne (brak doświadczenia), a uzyskane na próbkach po 10 000 h pracy wykazały, że ich wyżarzanie, dokładnie poniżej A_{c1} , ma wpływ na negatywną wytrzymałość oraz powoduje spadek twardości.

Strefa wpływu ciepła – SWC

SWC w materiale rodzimym, w zależności od maksymalnej temperatury, która występuje w czasie spawania, może mieć różne wymiary (rys. 5).

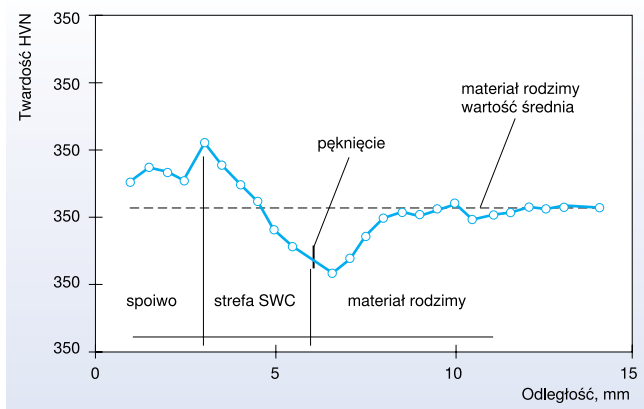


Rys. 5. Warstwy w SWC powstające w czasie spawania

- Warstwa gruboziarnista w pobliżu granicy wtopienia przy temperaturze wyższej od A_{c3} ; wszystkie węgliki są rozpuszczone, co skutkuje wzrostem ziarna pierwotnego austenitu; węgliki wzmacniają mikrostrukturę i ograniczają wzrost ziarna.
- Warstwa drobnoziarnista znajdująca się w oddaleniu od granicy wtopienia, ale jeszcze w zasięgu temperatury wyższej od A_{c3} ; przyrost ziarna austenitycznego jest ograniczony, gdyż nie doszło do całkowitego rozpuszczenia węglików.
- Warstwa międzykrytyczna $A_{c1} - A_{c3}$; w tej strefie zachodzi częściowa austenitacja; nowy austenit pojawia się na granicach pierwotnych ziaren oraz w martenzycie, co właściwie jest strukturą po odpuszczeniu.
- Materiał rodzimy nagrany poniżej A_{c1} nie należy do strefy SWC; w tej części nie ma zmian strukturalnych, które występują w strefie SWC, tj. w odległości od strefy wtopienia 2 – 4 mm.

Spadek wytrzymałości czasowej

Występuje najczęściej w przypadku wyżarzania poniżej A_{c1} , co może być przyczyną przyrostu grubości fazy Lavesa ($M_{23}C_6/M_x$). Najczęściej pęknięcia lokalizują się w strefie drobnoziarnistej, gdzie występuje również spadek twardości (rys. 6).



Rys. 6. Rozkład twardości po przekroju spoiny

Istotną cechą dla czasowej wytrzymałości spoiny jest stabilność węglików MX. Dochodzi również do rozpuszczania i wytrącania węglików, co sprzyja występowaniu fazy Z, która w okolicy pęknięć rodzaju IV destabilizuje precipitaty rodzaju MX.

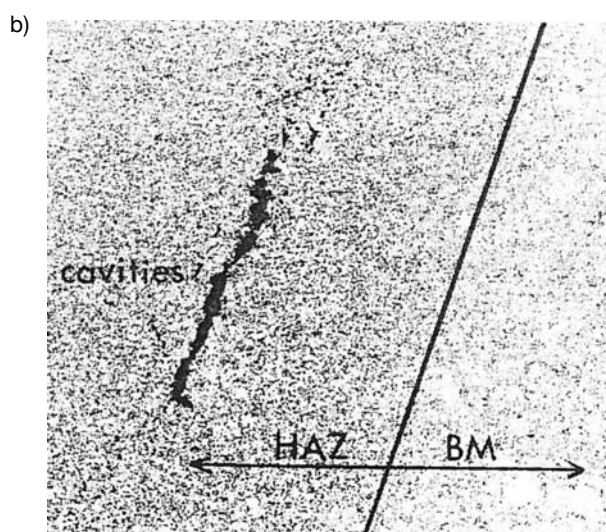
Aluminium tworzy azotki AlN kosztem MX, a zatem zawartość Al nie powinna przekraczać 0,003%. Minimalna twardość HV ~ 200, poniżej której mogą pojawiać się pęknięcia IV rodzaju.

Strefa drobnoziarnista jest najmniej odporna na pęknięcia IV rodzaju, cała strefa ulega austenitacji, ale nie zachodzi całkowite rozpuszczenie cząstek – precipitatów, dlatego ziarno austenityczne jest drobne, a w czasie ochładzania dochodzi do transformacji na martenzyt. Najmniejszą twardość ma strefa $A_{c1} - A_{c3}$, co odpowiada najmniejszej wytrzymałości.

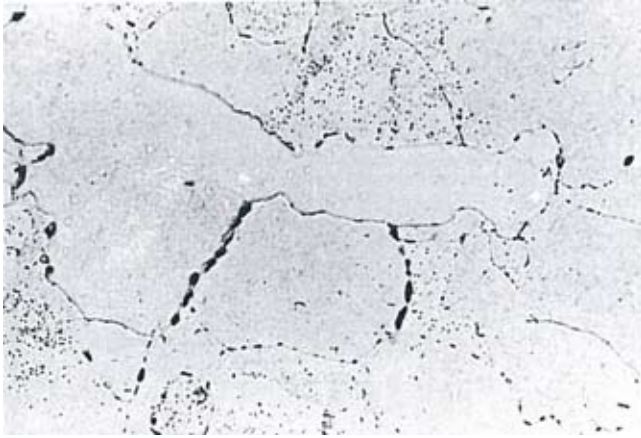
W strefie obniżonej wytrzymałości (strefa międzykrytycznego nagrzewania $A_{c1} - A_{c3}$), gdzie występują pęknięcia, struktura metalu jest zazwyczaj drobnoziarnista ferrytyczno-węglikowa ze znaczną liczbą pustek pelzaniowych, szczególnie w pobliżu krawędzi pęknięcia (rys. 7). Mechanizm rozwoju pęknięcia ma charakter dyskretny i składa się z kilku etapów. Z początku, na

powierzchni spoiny, w strefie obniżonej wytrzymałości występuje nagromadzenie pustek pelzaniowych, następnie pustki łączą się w mikropęknięcia, które w miarę rozwoju przechodzą w makropęknięcia i pod działaniem sił zewnętrznych następuje ich skokowe rozprzestrzenianie (rys. 8). Następnie proces gromadzenia uszkodzeń w metalu ulega powtórzeniu. Na końcu pęknięcia następuje nagromadzenie pustek, które łączą się w łańcuchy, łańcuchy w mikropęknięcia i następuje kolejny przyrost makropęknięć.

Pęknięcia obwodowe powstają pod wpływem naprężeń osiowych, które w elementach rurowych, pracujących pod ciśnieniem, są dwa razy mniejsze od naprężeń obwodowych.



Rys. 7a – Pęknięcia w strefie SWC [2],
7b – uszkodzenia pelzaniowe w strefie drobnoziarnistej [1]



Rys. 8. Pory w strukturze. Replika 400x [1]

Doświadczenie eksploatacyjne wskazują, że pęknięcia obwodowe powstają w przypadkach, gdy naprężenia osiowe stanowią co najmniej 2/3 wartości naprężeń obwodowych. Taki stan może zaistnieć jedynie wtedy, gdy na element działają naprężenia zewnętrzne, np. od kompensacji ciężaru własnego, niesprawnych zawiesznień itp.

Podsumowanie

Dotychczasowe badania procesów wyczerpania i degradacji spoin elementów wykonanych ze stali martenzytycznych wykazują, że podczas długotrwałej eksploatacji zachodzą procesy powodujące rozpad struktur wyjściowych, intensyfikacja wydzielen, zmiany morfologii oraz faz dyspersyjnych (węglików i azotków), a także zmiany chemiczne w składzie osnowy. Powodują one degradację mikrostruktury i obniżenie wytrzymałości czasowej.

Obniżenie Al z 0,03 do 0,003% podnosi wytrzymałość czasową o 35%, albowiem azotki glinu dają precipitaty o dużych wymiarach, często umiejscowione na granicach ziarna. Precypitaty te obniżają plastyczność przy petzaniu i stają się koncentratorami naprężeń.

Wnioski

Do uszkodzeń typu IV przyczyniają się umiejscowione najczęściej w strefie drobnoziarnistej zmiany strukturalne, tj:

- rozrost węglików,
- rozpuszczenie karboazotków,
- zubożenie roztworu w pierwiastki stopowe,
- spadek gęstości dyslokacji,
- wytworzenie się węglików glinu,
- zanik struktury listwowej martenzytu,
- obniżona twardość,
- wystąpienie por petzaniowych (rys. 9).

W czasie eksploatacji spoin należy prowadzić następujące badania:

- pomiar twardości HV ≥ 200 (jeżeli twardość jest mniejsza należy spoinę wymienić),
- badania ultradźwiękowe w strefie wtopienia oraz SWC,

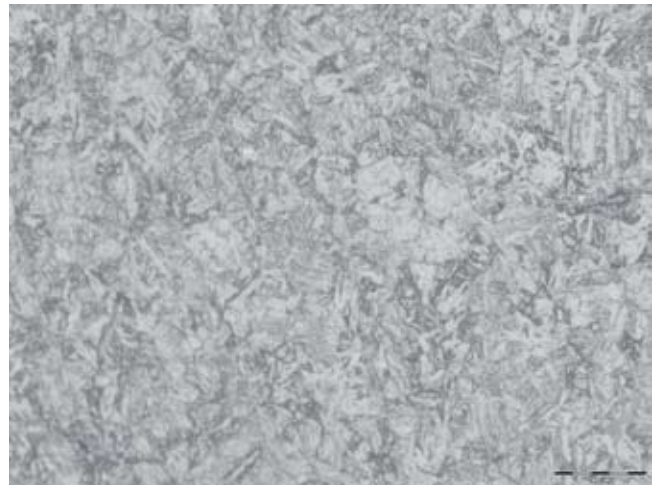
- repliki w strefie występowania pęknięć typ IV,
- kontrolę obróbki cieplnej struktury przy pomocy replik (rys.9),
- analizę chemiczną stali na obecność Al,
- badanie (replika) struktury strefy wpływu ciepła (rys.10).

Uwaga:

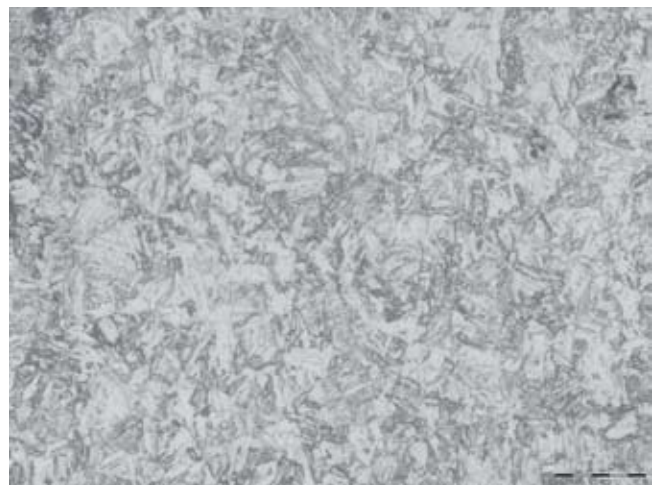
Dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne wskazują, że dostawcy podają raczej zawyżone dane charakteryzujące przydatność stali martenzytycznych do pracy w podwyższonych temperaturach, dotyczy to żaroodporności, a nawet żarowytrzymałości szczególnie spoin.

Wytrzymałość spoin jest ok. 50% mniejsza od materiału rodzimego, ten spadek jest powodowany drobnoziarnistą częścią SWC, co jest typowe dla stali ferrytycznych i martenzytycznych – pęknięcia IV.

Strata wytrzymałości w spoinach jest spowodowana przez przebudowanie listwowej struktury martenzytycznej do równoosiowej struktury powstałej w czasie spawania. Dane odnośnie do żaroodporności są podawane dla utlenialności w powietrzu, a nie w parze.



Rys. 9. Struktura – repliki



Rys. 10. Struktura SWC 200x – replika

LITERATURA

- [1] P/T91 – Damage Mechanisms and Inequity/Life Assessment. European Technology Development Ltd. UK London, September 2006
- [2] Dobosiewicz J, Prohaska A.: Niezawodność połączeń spawanych rurociągów parowych. *Energetyka* 1979, nr 3
- [3] Brziak P., Holy A., Bernasowski P.: The Type IV cracks in welding points of ferritic heat – resisting steels. *Power* 2007, nr 2
- [4] Albert S.K Matsui, m. Houga, H. Watanabe, Int. J. Press Vess Pip 2004 81.221-234
- [5] Tanaka T., Sakurai H.: Development of welding consumables 9Cr1.8W steel designed for advanced. *Power Engineering*, Kluwer Academic Pub1-Liege, Part I, 1994, 309-317
- [6] Conssement C., de Witte M.: Behavior of 12%Cr and improved 996Cr weldments impacted on the occurrence of type IV cracking in Service. *Joining/Welding 2000 IIW Conference 1991*, 189 – 205
- [7] Anochow A.E, Gryn E.A, Pierwiezencewa T.B.: Charakterystyka i przyczyny rozruszczenia połączeń paroprowadów gorączkowo promienniegniewa energobloków mocy 800 MW. *Tęplotę energetyka* 2009, nr 2
- [8] Hald I.: Creep resistant 9-12% steels-long-term testing mikrostruktury stability and development potentials. *Elsam Energy E2/PL – MPT Denmark*
- [9] Ennis P.J., Czyrska-Filemonowicz A.: Recent Advances in Creep Resistant steel for Power Plant Applications. *Research Centre Julich. Gernay IWW2.D52425*
- [10] Allen D.J., EOH UKple: Optimising the creep performance of weld metals for advanced low alloy steels
- [11] Arav F., Lentfenzink J.M., Stork Boilers Netherlands: Effect Fabrication Processes on the Creep Behavior of 9-12% Chromium Steel
- [12] Dobosiewicz J., Zbroińska-Szczęcha E.: Uszkodzenia spoin elementów wykonanych ze stali t i P92. Jubileuszowa Konferencja Kottowa, Szczyrk, październik 2009

Paweł Gawron

Normy i wytyczne dotyczące jakości czynnika obiegowego w układach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni

Stan obecny

Standards and guiding rules concerning quality of circulating agent in water/steam systems of electric power and CHP plants. Present legal status

W polskich elektrowniach i elektrociepłowniach, tak zawodowych jak i przemysłowych, zdecydowana większość zaleceń dotyczących parametrów fizykochemicznych czynników w obiegach wodno-parowych, zawartych we właściwych dla danego zakładu kartach reżimu chemicznego, opracowywana była głównie na podstawie:

- wytycznych jakości wody zasilającej, wody kottowej i pary w obiegach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni oraz kontroli chemicznej czynnika w tych obiegach (*ZPBE „EnergoPomiary” Gliwice, 1990*);
- wytycznych VGB Power Tech VGB-R 450 – Guideline for boiler feedwater, boiler water and steam of steam generators with a permissible operating pressure > 68 bar, 1995;
- wytycznych EPRI:
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Treatment for Drum units (EPT/PT), 1994,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All Volatile Treatment (AVT), 1996,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Oxygenated Treatment (OT), 1994,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Caustic treatment (CT), 1994.

W energetyce polskiej największą popularnością cieszyły się dwie pierwsze pozycje. Wymienione wytyczne były z założenia opracowywane w odniesieniu do warunków prowadzenia korekcji chemicznej czynników obiegowych, bez wykorzystania związków organicznych i w sposób bezpośredni nie uwzględniają sytuacji ich wykorzystania.

Na przestrzeni ostatnich 10 – 15 lat w energetyce krajowej pojawiły się liczne rozwiązania systemów korekcji oparte na wykorzystaniu różnego typu związków organicznych, stosowanych w zależności od obiektu w różnych konfiguracjach:

- rodzaju korygenta,
- funkcji korygenta w układzie,
- punktów dozowania,
- wielkości dawek,
- powiązania lub nie z korekcją związkami nieorganicznymi.

Wytyczne dotyczące kontroli obiegów oraz zakresu utrzymywanych parametrów czynników w układzie wodno-parowym stanowiły zwykle kompilację wspomnianych wytycznych oraz zaleceń dostawców preparatów do korekcji.

Na najnowszych jednostkach wytwarzających pierwotne sposoby korekcji czynników określane są zwykle przez dostawców urządzeń na podstawie własnych doświadczeń.

Zaznaczyć należy, że wymienione wytyczne nie miały charakteru obligatoryjnego, a stanowiły jedynie bazę do opracowania konkretnego sposobu prowadzenia korekcji chemicznej i kontroli obiegów podczas stabilnej pracy urządzeń.

Stan obecny

Z uwagi na ciągły rozwój technologii związanej z generacją energii, w tym również sposobu uzdatniania wody na potrzeby energetyczne i korekcji czynników w układach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni, zmianom podlegają również wytyczne dotyczące sposobu prowadzenia korekcji chemicznej oraz kontroli obiegów. Dość częste przypadki „niedoceniań” roli chemii energetycznej, najczęściej ze względu na opóźniony charakter jej działania, skutkowały i skutkują nadal ewidentnymi stratami sprawności urządzeń, zwiększeniem kosztów utrzymania oraz przedwczesnymi wyłączeniami z eksploatacji istotnych elementów składających się na układ pracy urządzeń wytwórczych. Problemy te były zwykle bezpośrednim skutkiem powtarzających się przypadków transportu zanieczyszczeń, korozji różnego rodzaju elementów i transportu jej produktów, ponadnormatywnej ilości osadów na poszczególnych elementach obiegu i wielu innych.

W ostatnich kilku latach pojawiło się wiele modyfikacji wytycznych dotyczących warunków fizykochemicznych panujących w obiegach wodno-parowych, uwzględniających część zmian, także organizacyjnych, jakie dokonały się w sektorze energetycznym.

Funkcjonujące obecnie normy i najbardziej popularne wytyczne w przedmiotowym temacie to:

- polska norma PN-EN 12952-12:2006 „Kotły wodnorurowe i urządzenia pomocnicze. Część 12: Wymagania dotyczące jakości wody zasilającej i wody kotłowej”,
- wytyczne VGB Power Tech VGB-R 450 Second Edition 2004 – „Guideline for feed water, boiler water and steam quality for power plants/industrial plants”,
- wytyczne Electric Power Research Institute:
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Continuum and Caustic Treatment, 2004,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All Volatile Treatment (AVT) 1004187, 2002,
 - Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Oxygenated Treatment (OT) 1004925, 2005,
 - Cycling, Startup, Shutdown, and Layup Fossil Plant Cycle Chemistry Guidelines for Operators and Chemists, 2009.

Zmieniony sposób podejścia do kontroli obiegów i sposobu reagowania na zakłócenia w obszarze warunków chemicznych w odniesieniu do bieżącego stanu pracy urządzeń (uruchomienie, odstawienie, praca ciągła), prezentowany zwłaszcza w wytycznych opracowanych VGB i EPRI, ma głównie na celu przekazanie eksploatatorom urządzeń energetycznych wskazówek pozwalających na optymalizację procedur powrotu do warunków fizykochemicznych bezpiecznych dla pracy urządzeń w danych uwarunkowaniach technologicznych oraz w zależności od prowadzonego systemu korekcji chemicznej czynników w możliwie najkrótszym czasie.

Polska norma PN-EN 12952-12:2006 „Kotły wodnorurowe i urządzenia pomocnicze. Część 12: Wymagania dotyczące jakości wody zasilającej i wody kotłowej”

Norma PN-EN 12952-12:2006 jest tłumaczeniem, bez jakichkolwiek zmian, normy europejskiej EN 12952-12:2003. Norma opisuje minimalne wymagania dla wody zasilającej i wody kotłowej, jakie muszą być spełnione w celu zapewnienia pracy urządzeń na poziomie bezpiecznym z uwagi na fizykochemiczne warunki pracy.

Uwagi:

- norma nie zawiera zapisów dotyczących jakości produkowanej pary,
- wymagania jakościowe poszczególnych czynników podane są w oderwaniu od ekonomicznie optymalnej strony eksploatacji,
- norma przedstawia wymagania bez uwzględnienia konstrukcyjnych i technologicznych warunków pracy urządzeń, m.in. w odniesieniu do stosowanych materiałów konstrukcyjnych, przenosząc decyzje na jednostki specjalistyczne,
- norma nie precyzuje sposobów prowadzenia korekcji chemicznej w układach wodno-parowych, a co za tym idzie charakterystycznych dla danego rodzaju parametrów fizykochemicznych, cedując decyzje na eksploatatorów urządzeń energetycznych,
- norma nie różnicuje parametrów ze względu na bieżący stan pracy urządzeń (uruchomienie, odstawienie, praca ciągła),
- z zapisów normy wynika, że podane wymagania jakościowe czynników odnoszą się do korekcji chemicznej z wykorzystaniem związków nieorganicznych, np.: wodorotlenku sodu i potasu, fosforanu sodu, siarczynu sodu, amoniaku, hydrazyny,
- określenie częstotliwości i sposobu prowadzenia badań fizykochemicznych przerzucone jest na dostawcę urządzeń,
- norma nie zawiera wymagań jakościowych czynników przy korekcji chemicznej czynników w układach wodno-parowych, prowadzonej z wykorzystaniem związków organicznych, przerzucając ciężar ustalenia zakresu kontroli, wartości utrzymywanych w eksploatacji parametrów na dostawcę/ producenta danego korygenta, co z oczywistych względów budzi kontrowersje.

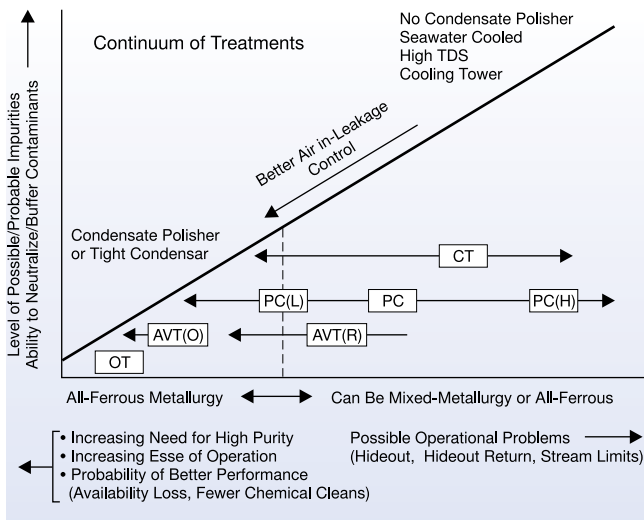
Z punktu widzenia eksploatatorów urządzeń energetycznych, szczególnie tych, którzy eksploatują stare urządzenia, przydatność ww. normy z uwagi na powyższe uwagi jest niewielka. Norma podaje zbyt ogólne wymagania, które dla konkretnych warunków wymagają istotnych zmian.

Wytyczne VGB Power Tech VGB-R 450 Second Edition 2004 Wytyczne Electric Power Research Institute

Wytyczne opracowane przez VGB i EPRI prezentują zupełnie odmienny w stosunku do normy PN-EN 12952-12:2006 sposób podejścia do problemu korekcji chemicznej, kontroli oraz wymagań jakościowych czynników w układach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni. Stanowią realne wsparcie dla eksploatatorów urządzeń w ocenie możliwości stosowania danego sposobu korekcji przy uwzględnieniu lokalnych warunków technologicznych w odniesieniu do bezpiecznej i ekonomicznie uzasadnionej eksploatacji w długim czasie. Zalecane w ww. wytycznych parametry w dalszym ciągu, podobnie jak w poprzednich wersjach,

nie są traktowane jako absolutne, lecz jako rekomendowane. Duży nacisk położono na doświadczenia własne operatorów mających najlepsze rozeznanie w lokalnych uwarunkowaniach technologicznych i organizacyjnych.

Wytyczne opracowane przez obie organizacje w generalności prezentują podobne podejście w odniesieniu do możliwych sposobów prowadzenia korekcji, kontroli obiegów oraz częstotliwości i sposobu badań parametrów fizykochemicznych czynników. Na rysunku 1 przedstawiono możliwe sposoby prowadzenia korekcji chemicznej wody zasilającej i kotłowej, rekomendowane przez VGB i EPRI, w zależności od poziomu wyposażenia obiektów oraz rodzaju materiałów występujących w obiegu (głównie ze względu na obecność stopów miedzi).



- OT – oxygenated treatment (reżim kombi)
 AVT(O), AVT(R) – oxidizing/reducing all-volatile treatment (korekcja amoniakiem AVT(O) lub amoniakiem z dodatkiem środka redukującego AVT(R))
 PC – phosphate continuum (korekcja fosforanami)
 PC(L), PC(H) – phosphate treatment with low/high level of phosphate
 CT – caustic treatment (korekcja wodorotlenkiem sodu)

Jak z powyższego wynika, rekomendowane przez obie organizacje sposoby korekcji oparte są na wykorzystaniu związków nieorganicznych. Pomimo pełnej świadomości stosowania w światowej energetyce różnego rodzaju korygentów organicznych obecnie zarówno VGB jak i EPRI nie zalecają ich stosowania i nie podają wytycznych właściwych dla tego rodzajów korekcji.

Najnowsze wydanie wytycznych VGB wprowadza po raz pierwszy, wzorem sposobu podejścia stosowanego od dłuższego czasu przez EPRI, rozwiązania tzw. poziomów akcji (ang. Action level), które zalecają dodatkową elastyczność w obszarze rekomendowanych wytycznych jakości czynników, rozszerzając zakres ich stosowania nie tylko w stabilnych stanach pracy urządzeń, ale również w różnych stanach niestabilnych (rozruchy, odstąpienia, zakłócenia eksploatacyjne i inne). Proponowany system kontroli obiegów oparty na „poziomach akcji” bazuje na określeniu normalnych parametrów dla pracy w stanach ustalonych oraz 3-poziomowego zakresu przekroczeń wartości normalnych (A1 – A3) z rosnącym zagrożeniem dla pracy urządzeń. Limity przekroczeń dla poszczególnych poziomów zostały opracowane w funkcji ciśnienia i uwzględniają wpływ wielkości i czasu trwania przekroczenia danego parametru (lub kombinacji parametrów) na „konsumpcję” zakładanego projektowo czasu pracy urządzeń.

Podsumowanie

Najnowsze wydania wytycznych dotyczących jakości czynników w układach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni VGB i EPRI wprowadzają nowe, liczne zmiany w sposobie podejścia do zagadnienia prowadzenia korekcji oraz właściwej kontroli obiegów.

Polska norma PN-EN 12952-12:2006 ukierunkowana jest bardziej na dostawców urządzeń niż na operatorów, wskazując minimalne wymagania dotyczące parametrów jakościowych, jakie muszą być spełnione dla bezpiecznej (ale nie koniecznie optymalnej) pracy urządzeń energetycznych.

Obecnie zarówno EPRI jak i VGB nie zaleca stosowania związków organicznych w korekcji chemicznej czynników układów wodno-parowych, zwracając uwagę na potencjalne problemy związane z ich stosowaniem.

W przypadku VGB rekomendowane jest prowadzenie korekcji z wykorzystaniem:

- amoniaku,
- hydrazyny,
- tlenu,
- wodorotlenku sodu,
- fosforanu trójsodowego.

Omawiane wytyczne szeroko podkreślają rolę doświadczeń własnych operatorów urządzeń energetycznych, co znakomicie wkomponowuje się w znane stwierdzenie, że **każdy reżim jest dobry, o ile spełnia swoją funkcję**, a użytkownik jest świadomy konsekwencji, tak pozytywnych jak i negatywnych stosowania danego typu korekcji.

LITERATURA

- [1] Polska norma PN-EN 12952-12:2006 „Kotły wodnorurowe i urządzenia pomocnicze. Część 12: Wymagania dotyczące jakości wody zasilającej i wody kotłowej”
- [2] VGB Power Tech VGB-R 450 Second Edition 2004 – „Guideline for feed water, boiler water and steam quality for power plants/ industrial plants”
- [3] Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Continuum and Caustic Treatment, 2004
- [4] Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All Volatile Treatment (AVT) 1004187, 2002
- [5] Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Oxygenated Treatment (OT) 1004925, 2005
- [6] Wytyczne jakości wody zasilającej, wody kotłowej i pary w obiegach wodno-parowych elektrowni i elektrociepłowni oraz kontroli chemicznej czynnika w tych obiegach. *Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki „Energopomiar” Gliwice*, 1990
- [7] Fossil cycle chemistry, Feedwater treatment with organic chemicals, PPCHEM 2008, 10(8)
- [8] Staudt U., 2nd International Conference “Interaction of organics and organic plant cycle treatment chemicals with water, steam and materials, Luzern 2008, VGB PowerTech, Perspectives in organics
- [9] Mathews J.A., 2nd International Conference “Interaction of organics and organic plant cycle treatment chemicals with water, steam and materials, Luzern 2008, Organics in the power plant cycle – an EPRI perspective