

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  $\lambda$  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  $\lambda$ .

Najistotniejsze są zatem:

- skład chemiczny metalu,
- ciężar właściwy metalu  $\rho$ ,
- współczynnik sprężystości E,
- współczynnik rozszerzalności cieplnej  $\alpha$ ,
- współczynnik przewodzenia ciepła  $\lambda$ .

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<sup>-</sup>) 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. *Energetyka* 1994, nr 11