

High temperature corrosion damage in tubular heat exchangers manifold resulting from poor flow conditions and local overheating.

CFD analysis

Uszkodzenia korozyjne wysokotemperaturowe w kolektorze rurowego wymiennika ciepła wynikające z niekorzystnych warunków przepływu i miejscowego przegrzania. Analiza CFD



CFD flow-structural anal. of the manifold along with the initial section of the heat exchanger tubes, designed by ALSTOM were carried out to det. the causes of internal tube damage caused by rapidly progressing corrosion from the water side near the connection to the tube sheet. Flow-thermal anal. showed the occurrence of flow stagnation behind some of the heat exchanger tubes. Material tests showed that the cause of the boiler tube damage was high-temperature corrosion in a water-steam environment. A simulation was carried out taking into account the presence of a corrosion layer on part of the tube surface, revealing a significant increase in temp. in the corrosion areas.

Prezentowano wyniki analiz przeplywowo-strukturalnych CFD kolektora wraz z poczynkowym odcinkiem rurek wymiennika ciepła konstrukcji ALSTOM. Analizy termiczno-przeplywowe są częścią kompleksowych badań nad przyczynami uszkodzeń rurek wewnetrznych, spowodowanych szybko postępującą korozją od strony przestrzeni wodnej w okolicy połączenia z dnem sitowym. Przeprowadzono je na podstawie wcześniej wykonanych analiz materiałowych i procesowych. Badania materiałowe wykazały, że przyczyną uszkodzenia rur kotła była wysokotemperaturowa korozja w środowisku woda-para. Na podstawie analizy procesów technologicznych stwierdzono prawdopodobieństwo niewystarczającego odgazowania w deaeratorze oraz możliwe nagromadzenie osadów korozyjnych. Analizy termiczno-przeplywowe wskazały na występowanie zastojów przeplywu za częścią rurek wymiennika i pokrywanie się ich obszarów z typowymi miejscami uszkodzeń. Wykonano symulację uwzględniającą obecność warstwy korozyjnej na części powierzchni rurki i zaobserwowano znaczący wzrost temperatury w miejscach korozji.

Słowa kluczowe: CFD, korozja, utlenianie, wymiennik ciepła

Keywords: CFD, corrosion, oxidation, heat exchanger

Obiektem analizy były kotły TLE (*transfer line exchanger*) pirogazu konstrukcji ALSTOM (rys. 1). W trakcie ich eksploatacji zaobserwowano zwiększoną awaryjność, charakteryzującą się uszkodzeniami rurek wewnetrznych, wynikającymi z szybko przebiegających procesów korozji

ścianki rurki od strony przestrzeni wodnej w obrębie połączenia z gorącą ścianką owalnego kolektora zbiorczego. Ogniska te były zlokalizowane wokół spoiny łączącej rurkę ze ścianką kolektora, najczęściej na 1/3 do połowy obwodu, i w krótkim czasie prowadziły do perforacji ściany rurki,



Mgr inż. Filip PAROL (ORCID: 0000-0002-8807-8616) w roku 2017 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej. Jest asystentem w Zakładzie Wytrzymałości Materiałów i Konstrukcji PW. Obecnie przygotowuje rozprawę doktorską na temat określania bezpieczeństwa pracy konstrukcji z pęknięciami na podstawie analizy sprężystej MES. Specjalność – inżynieria mechaniczna.



Dr inż. Jakub PAWLICKI (ORCID: 0000-0001-6898-506X) w roku 1989 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Warszawskiej. W 1995 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Jest adiunktem w Instytucie Techniki Lotniczej i Mechaniki Stosowanej PW. Specjalność – inżynieria mechaniczna.

*** Adres do korespondencji:**

Instytut Techniki Lotniczej i Mechaniki Stosowanej, Politechnika Warszawska, ul. Nowowiejska 24, 00-665 Warszawa, tel.: (22) 234-74-48, fax: (22) 234-74-48, e-mail: filip.parol@pw.edu.pl

Table 1. Chemical composition²⁾ of 16Mo3 steel

Tabela 1. Skład chemiczny²⁾ stali typu 16Mo3

C, %	Si, % maks.	Mn, %	P, % maks.	S, % maks.	Cr, % maks.	Mo, % maks.	Ni, % maks.	Al cał., % min.	Cu, % maks.
0,12–0,20	0,35	0,40–0,70	0,025	0,02	0,3	0,35	0,3	≥ 0,020	0,3

a w efekcie do przenikania wody do pirogazu. Poza tym obserwowano ogniska wzmożonej korozji w przestrzeni między rurką wewnętrzną i zewnętrzną w obrębie kołków ustalających położenie rurek.

Materiałem rurek bezszwowych była stal na urządzenia ciśnieniowe typu 16Mo3 o składzie chemicznym i właściwościach mechanicznych przedstawionych w tabelach 1 i 2. Stal 16Mo3 jest powszechnie stosowaną stalą kotłową. Wykazuje wysoką odporność na korozję, ale w temperaturze powyżej 320°C ulega przyspieszonemu procesowi utleniania. Wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury prędkość utleniania rośnie wykładniczo¹⁾ (rys. 2).

Kotły TLE są urządzeniami o specjalnej konstrukcji (rys. 1) wynikającej ze specyficznych warunków panujących w układzie (różnica ciśnień 120 bar, temp. 520°C). Wnętrze rur jest wypełnione pirogazem, składającym się głównie z węglowodorów o ciśnieniu 1 bar i temp. 780–840°C. Zewnętrzną część wypełnia układ woda-para o ciśnieniu 123 bar i temp. 320°C (rys. 1). Dodatkowo okresowo przeprowadzany jest proces odkoksowania (880°C), podczas którego usuwane są osady węglowe wewnątrz rur.

Analiza materiałowa

Przeprowadzone badania powierzchni rurek od strony parowo-wodnej ujawniły występowanie grubej warstwy tlen-

ków żelaza. Warstwa zgromadzona na rurkach przy dolnym dnie sitowym była znacznie grubsza niż w górnych częściach rurek. W odległości ok. 10–20 mm od dna dochodziło do jej oderwania, co powodowało wystąpienie silnej korozji lokalnej, prowadzącej do perforacji rurek (rys. 3). Na pozostałych powierzchniach rurek nie zaobserwowano tego zjawiska.

Obserwacje mikroskopowe za pomocą mikroskopii świetlnej i skaningowej wykazały, że materiał rurek odznaczał się strukturą ferrytyczno-perlityczną, charakterystyczną dla tego typu materiałów (rys. 3). W środkowej części materiału obserwowano strukturę Widmanstattena, charakterystyczną dla stali pracujących w wysokich temperaturach. Po stronie mającej kontakt z pirogazem występowała warstwa tlenków o zróżnicowanej grubości. Dodatkowo widoczne były ślady korozji wysokotemperaturowej. Po stronie mającej kontakt z mieszaniną wodno-parową warstwa tlenków, o ile występowała, miała niewielką grubość.

Analiza składu chemicznego w mikroobszarach ujawniła występowanie warstwy składającej się z tlenków żelaza po stronie wodno-parowej (rys. 4).

Dyfraktometryczne badania rentgenowskie wykazały, że osad pobrany z rurek to produkty korozji tego samego rodzaju, składające się głównie z magnetytu (Fe_3O_4), produktu wysokotemperaturowej korozji stali³⁾ (rys. 5).

Pęknięcie warstwy magnetytu, która w tym przypadku powinna być warstwą chroniącą materiał podłoża przed dalszą korozją, mogło być spowodowane przez kilka czynników oddziałujących razem lub osobno. Czynniki takimi mogły być: naprężenia wywołane gradientem temperatury, przepływ turbulenty wywołujący uszkodzenia kawitacyjne powierzchni warstwy ochronnej, zmienne w czasie pH wody oraz znaczna różnica w rozszerzalności cieplnej³⁾ magnetytu i stali w temperaturach pracy kotła.

Analiza procesu technologicznego

Analiza pracy układu kotłów TLE wskazuje na następujące przyczyny destrukcji kotłów TLE: (i) zmiana inhibitorów korozji z karbohidrazyny na dietylohydroksyloaminę, (ii) ewentualne niewystarczające odgazowanie w deaeratorze

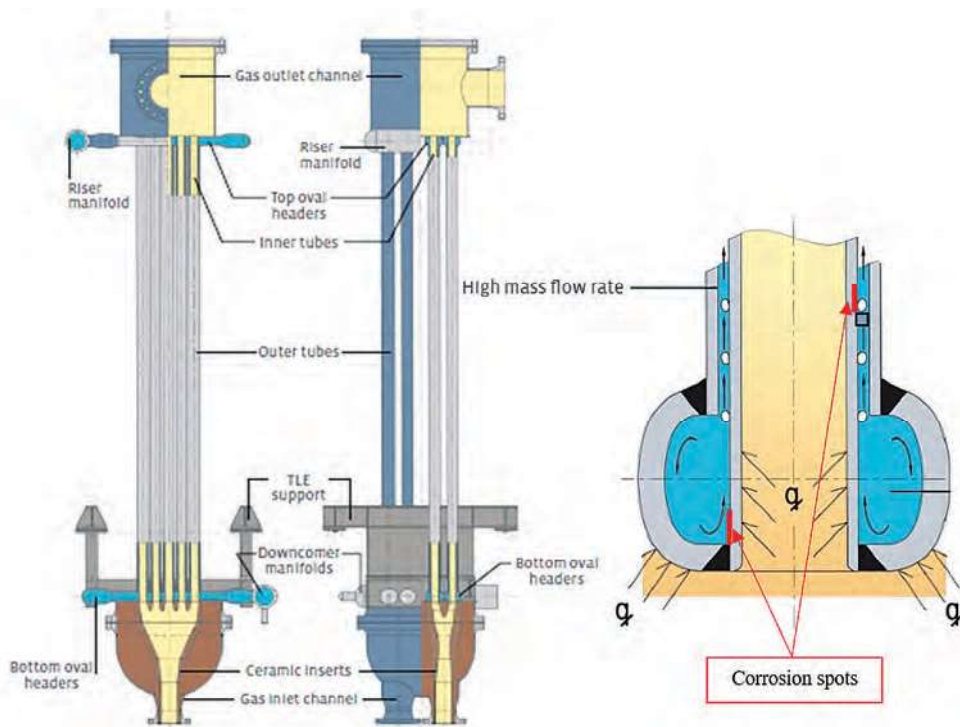


Fig. 1. TLE (transfer line exchanger) boiler manufactured by ALSTOM; diagram of the pyrogas-pipe-water system

Rys. 1. Kocioł TLE (transfer line exchanger) produkcji ALSTOM; schemat układu pirogaz-rurka-woda

Table 2. Thermal conductivity coefficient for steel and magnetite

Tabela 2. Współczynnik przewodności cieplnej dla stali i magnetytu

Material	λ , W/(m·K)
16Mo3	42
Magnetyt	0,25

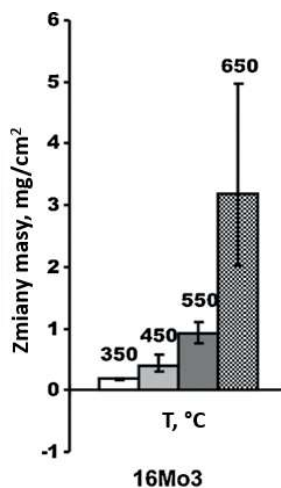


Fig. 2. Graph showing the mass increase due to oxidation of 16Mo3 steel as a function of temperature⁽¹⁾

Rys. 2. Wykres ukazujący przyrost masy wskutek utleniania się stali 16Mo3 w funkcji temperatury⁽¹⁾

ści, pędu, energii oraz dwa równania turbulencji $k-\omega$ -SST⁽⁴⁾. W modelu nie uwzględniono fenomenu wrzenia, co zaniża strumień ciepła odbierany przez płyn, ale nie powinno mieć wpływu na rozkład temperatury. Do obliczeń przyjęto właściwości materiałowe magnetytu, stali oraz wody przedstawione w tabelach 2 i 3.

Model obliczeniowy

Model obliczeniowy obejmował części (domeny) strukturalną oraz przepływową. Część strukturalna zbudowana jest



Fig. 3. Fragment of a boiler tube: a) thinning, b) microstructure of the wall on the outer side

Rys. 3. Fragment rurki z kotła: a) pocienienia, b) mikrostruktura ścianki po stronie zewnętrznej

FA-1604 i (iii) nagromadzenie osadów korozyjnych powodujące przegrzewanie rurek i korozję podosadową.

Celem pracy było wyznaczenie rozkładu prędkości pirogazu oraz temperatur w obrębie konstrukcji kolektora w miejscach uszkodzeń. Wykorzystano do tego metody numeryczne mechaniki płynów CFD (*computational fluid dynamics*). Na podstawie wyników można ustalić, czy i w jaki sposób charakter przepływu oraz rozkład temperatury wpływają na prędkość korozji.

Część obliczeniowa

Obiekt badań

Obiektem badań był kolektor dolny kotła TLE pirogazu konstrukcji ALSTOM (rys. 1).

Metodyka badań

Wyznaczenie pola prędkości oraz temperatur przeprowadzono za pomocą programu CFD. W rozwiązaniu uwzględniono równanie zachowania ciągłości,

Table 3. Physical properties of water at 320°C and saturation pressure

Tabela 3. Właściwości fizyczne wody w temp. 320°C i pod ciśnieniem nasycenia

Gęstość, kg/m ³	Współczynnik przewodności cieplnej, W/(m·K)	Współczynnik lepkości kinematycznej, m ² /s
640	0,484	1,2·10 ⁻⁵

Table 4. Physical properties of syngas

Tabela 4. Właściwości fizyczne pirogazu

Temperatura, °C	820
Ciśnienie, kPa	200
Wydatek, kmol/h	4110
kg/h	91865
m ³ /h	96688
Masa cząsteczkowa	22,351
Entalpia właściwa, kJ/kg	3485,980
Ciepło właściwe C_p , kJ/(kg·K)	3,239
Gęstość rzeczywista ρ , kg/m ³	0,479
Przewodnictwo ciepła λ , W/(m·K)	0,08914
Lepkość dynamiczna μ , cP	0,03438

z kolektora i rurek stalowych, a część przepływowa z przestrzeni międzyrurkowej, czyli obszaru przepływu wody (rys. 6). Na jednej z rurek wydzielono powierzchnie, na których zamodelowano 0,2-milimetrową warstwę magnetytu w typowych miejscach występowania uszkodzeń (rys. 1). Siatkę zbudowano z elementów polihedralnych. Model przepływowy składał się z 11 426 487 elementów i 25 625 033 węzłów, a model strukturalny z 3 479 379 elementów i 7 802 853 węzłów.

Warunki brzegowe

Na wlotach do kolektora zadano wydatek masowy 2,75 kg (rys. 6) oraz temp. 323°C. Na wylotach z przestrzeni międzyrurkowej zadano stałe ciśnienie 11,7 MPa. Pozostałe ściany przepływu były sprzężone z domeną strukturalną. W części strukturalnej zadano warunek temperaturowy na tylnej ścianie kolektora 816°C oraz warunek konwekcji na wewnętrznej stronie rurek od strony pirogazu. Współczynnik konwekcyjny przejmowania ciepła obliczono z definicji liczby Nusselta (Nu)⁽⁵⁾, którą dla przepływu turbulentnego obliczono ze wzoru empirycznego na podstawie liczby Reynoldsa (Re) i Liczby Prandtla (Pr) opisanych wzorami (1)–(4):

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \quad (1)$$

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,33} \quad (2)$$

$$Re = \frac{\rho U d}{\mu} \quad (3)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda} \quad (4)$$

w których d oznacza średnicę wewnętrzną rurki, U prędkość średnią przepływu przez rurkę, a α konwekcyjny współczynnik przejmowania ciepła.

Do obliczeń przyjęto właściwości gazu dla średniego przepływu pirogazu przez rurkę (tabela 4). Po uwzględnieniu efektu wlotowego otrzymano zależność (5):

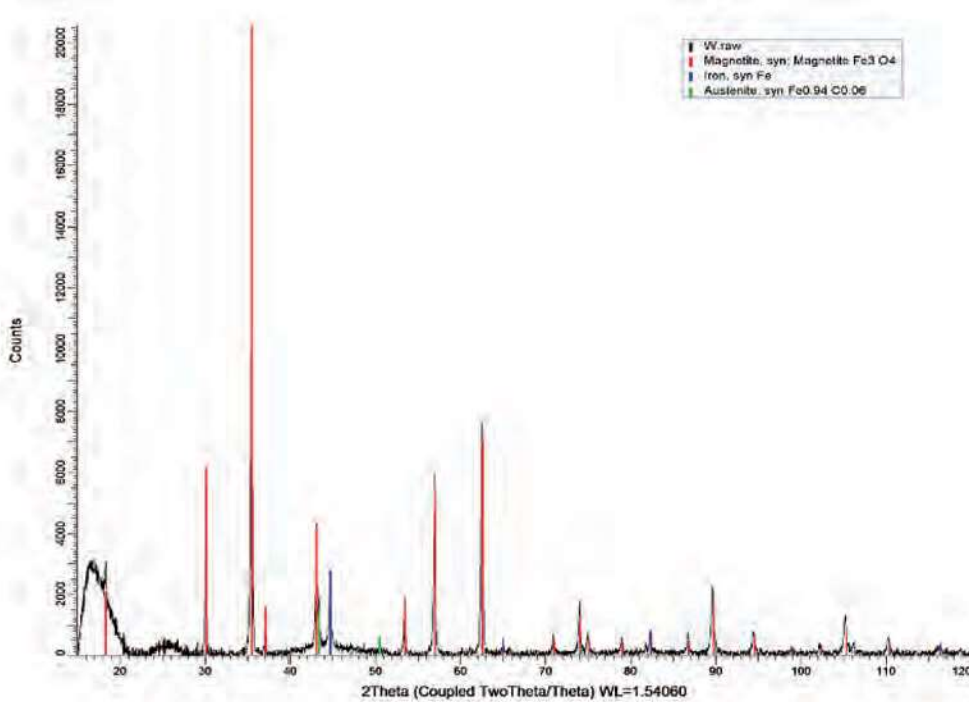


Fig. 4. Diffraction pattern of a sample taken in May 2016 from the lower part of the EA-1112B boiler tubes
 Rys. 4. Dyfraktogram próbki pobranej w maju 2016 r. z dolnej części rurek kotła EA-1112B

Na pozostałych ściankach zadano brak strumienia ciepła ze względu na jego pomijalne wartości i wpływ na badane elementy.

Wyniki badań

Uzyskane rozkłady prędkości przepływu wskazują na znaczne ich zróżnicowanie widoczne w obszarach gwałtownych zmian przekrojów i kierunku przepływu (rys. 7–10). Największe wartości prędkości występowały na krawędzi wlotu z kanału do przestrzeni międzyrurowej dla skrajnych rurek w rzędzie i wynosiły $v = 2,29$ m/s. Prędkość wody w przestrzeni rurkowej zawierała się w przedziale 0,6–1,1 m/s. W kolektorze wlotowym prędkość początkowa wody o wartości $v = 0,68$ m/s wyraźnie obniżała się w centralnej części, gdzie zasilanie dwustronne powodowało spiętrzenie przepływu, a odprowadzanie wody przez centralną rurkę było stosunkowo niewielkie. W miejscu tym tworzyły się wiry i zastój przepływu. Podobnie w cieniu hydrodynamicznym rurek położonych poza centrum obserwowano strefy zastoju o prędkościach przepływu na poziomie pojedynczych cm/s.

Temperatura powierzchni zewnętrznej rurki osiągała maksimum $T = 480^\circ\text{C}$ na krawędzi połączenia z dnem kolektora (rys. 11). W dalszej części rurki rozkład temperatury był umiarkowanie nierównomierny z wyższymi wartościami w miejscach zastoju przepływu. W przypadku gdy typowe miejsca występowania wzmożonej korozji pokrywała warstwa magnetytu o grubości 0,2 mm, temperatura powierzchni rurki rosła o ok. 70°C do wartości $T = 550^\circ\text{C}$ przy dnie kolektora oraz do $T = 410^\circ\text{C}$ na dalszym odcinku rurki (rys. 11–13).

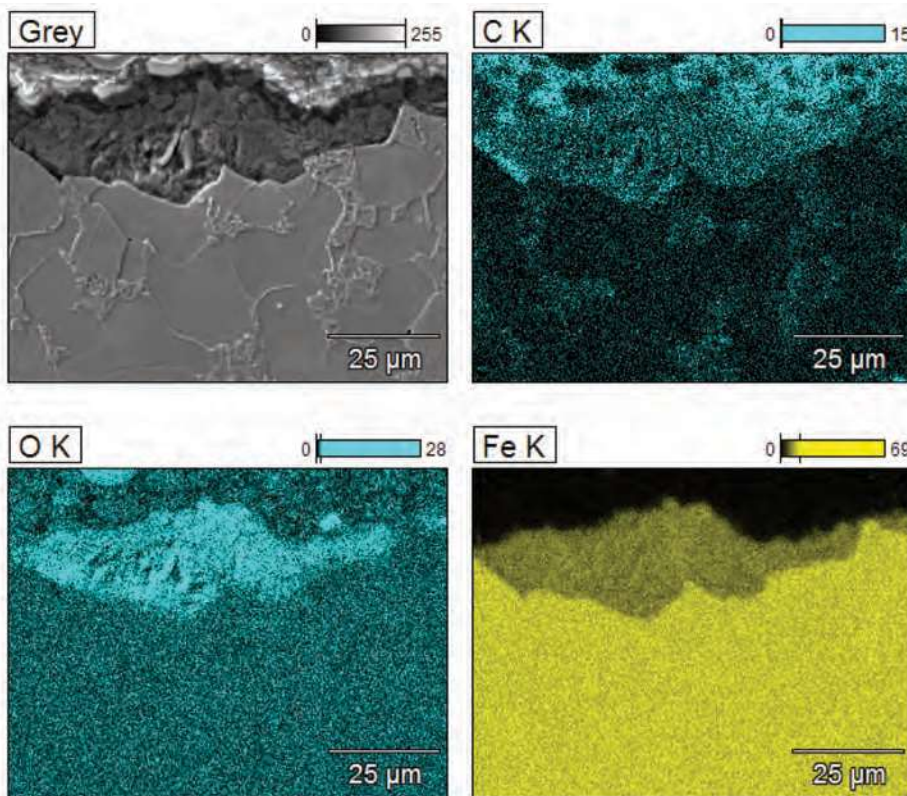


Fig. 5. X-ray analysis of chemical composition in micro-areas (EDS); mapping from the outer side
 Rys. 5. Rentgenowska analiza składu chemicznego w mikroobszarach (EDS); mapping od strony zewnętrznej

$$\alpha(x) = \left[1 + \left(\frac{d}{x} \right)^{0,6} \right] \bar{\alpha} \quad (5)$$

w której x oznacza odległość od krawędzi wlotowej, a $\bar{\alpha}$ oznacza średnią wartość konwekcyjnego współczynnika przejmowania ciepła.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz i obliczeń oraz wyników badań wizualnych i pomiarów składu chemicznego

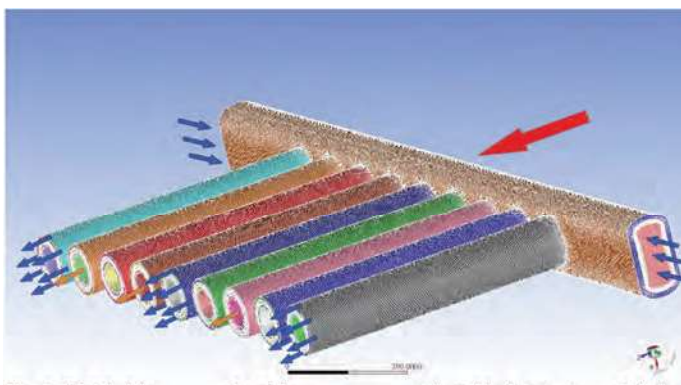


Fig. 6. Model of the structural and flow components with visible division into polyhedral elements; the direction of water and syngas flow is indicated by arrows

Rys. 6. Model części strukturalnej oraz przepływowej z widocznym podziałem na elementy polihedralne; strzałkami zaznaczono kierunek przepływu wody

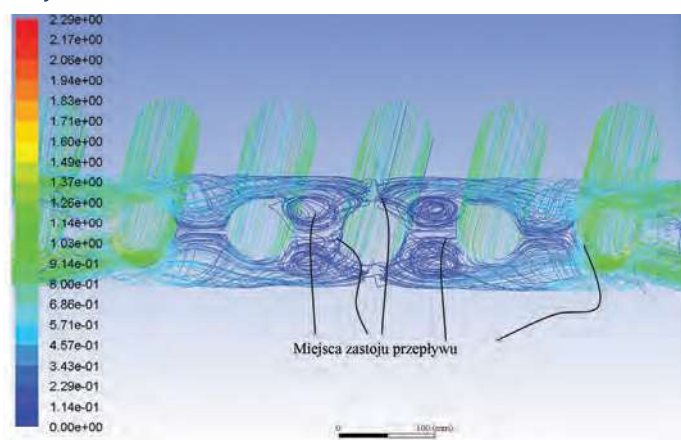


Fig. 7. Streamlines in the collector; view of the central tubes, m/s

Rys. 7. Linie prądu w kolektorze; widok na środkowe rury, m/s

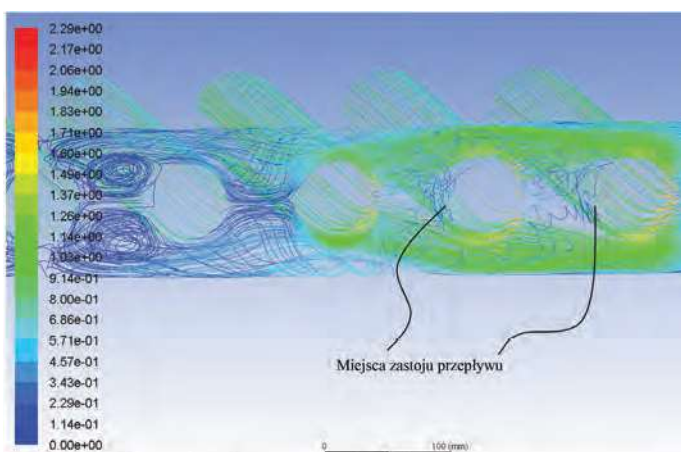


Fig. 8. Streamlines in the collector; view of the edge tubes, m/s

Rys. 8. Linie prądu w kolektorze; widok na rurki brzegowe, m/s

go produktów korozji, analiz technologicznych warunków pracy kotłów, skuteczności działania inhibitorów korozji w środowisku wody oraz skuteczności działania deaeratora w układzie kotłów TLE należy stwierdzić, że lokalnie występująca korozja rurek wewnętrznych kotłów TLE oraz ścian kolektorów wody zasilającej kotły jest wyni-

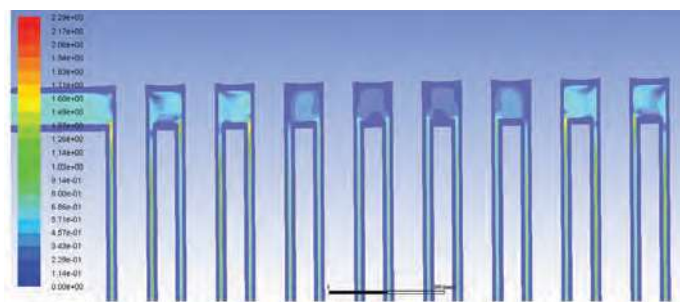


Fig. 9. Flow velocities in the central plane of the exchanger, m/s

Rys. 9. Prędkości przepływu w płaszczyźnie środkowej wymiennika, m/s

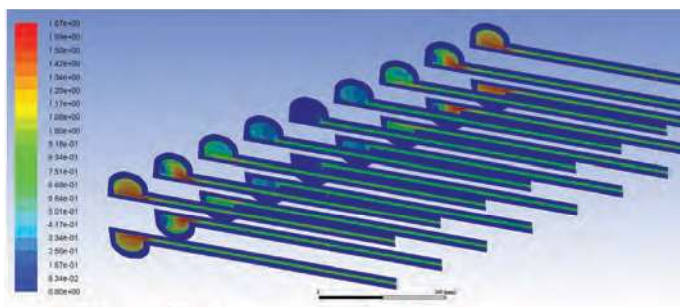


Fig. 10. Velocity field in the cross-sections of each tube, m/s

Rys. 10. Pole prędkości w przekrojach poprzecznych każdej rury, m/s

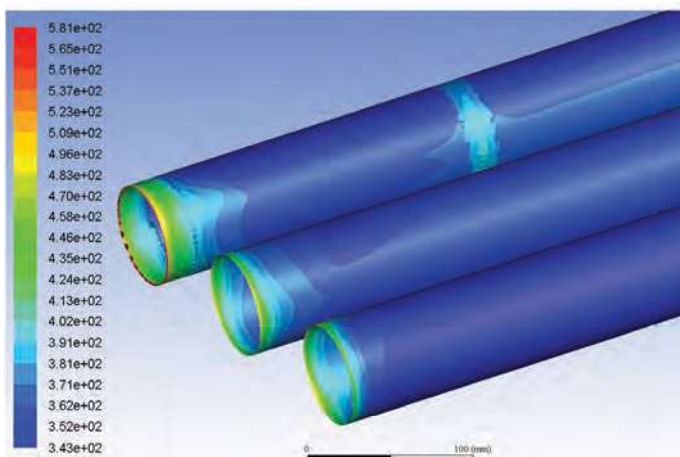


Fig. 11. Surface temperature at the water-metal interface, with the surface shown beneath the corrosion layer, °C

Rys. 11. Temperatura powierzchni styku wody i metalu, z pokazaną powierzchnią pod warstwą korozji, °C

kiem kilku niekorzystnych czynników. Koincydencja tych czynników powoduje powstawanie i szybki rozwój ognisk korozyjnych, które w stosunkowo krótkim czasie prowadzą do perforacji ścian rurek i kolektora. Do najważniejszych z nich należą czynniki konstrukcyjne, takie jak: (i) zastosowanie stali 16Mo3, która wykazuje wysoką podatność na korozję wodną przy obecności tlenu i w temperaturze powyżej 320°C, (ii) konstrukcja układu zasilania kotłów wodą w postaci swobodnego napływu dwustronnego do kolektorów dolnego, gorącego dna sitowego prowadzi do powstawania zastoju w środkowej części kolektora, (iii) szeregowo ustawiona konstrukcja rurowo-rurowa zasilana przez kolektor, która prowadzi do powstania przepływu

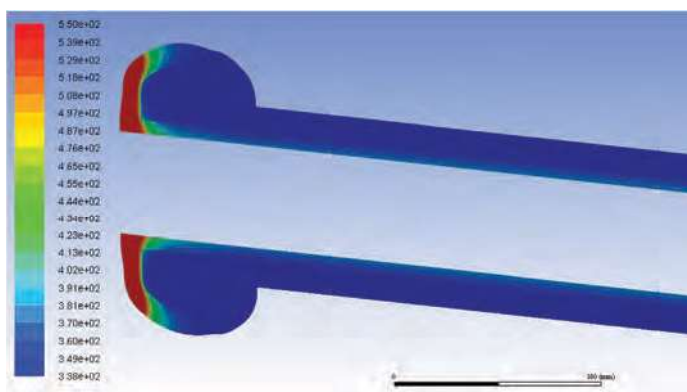


Fig. 12. Temperature field in the cross-section of the sixth tube, twin to the fourth, °C (scale set to a maximum of 550°C, actual temp. reached 816°C)

Rys. 12. Pole temperatury w przekroju szóstej rurki, bliźniaczej z czwartą, °C (skala ustalona na maksymalnie 550°C, w rzeczywistości temperatura sięgała 816°C)

wody o dużych różnicach prędkości wokół połączenia rurek wewnętrznych z dnem sitowym w miejscach występowania największych strumieni ciepła wnikającego do wymiennika od strony gazów. Prowadzi to do powstania lokalnych przegrzań ścianek rurek i dna sitowego, głównie w miejscach zastoju wody, gdzie konwekcyjne odprowadzanie ciepła jest małe i dodatkowo może być obniżane przez gromadzenie się osadów. Obszary te ściśle korelują z miejscami obserwowanych uszkodzeń korozyjnych. Dotyczy to połączenia rurek z „gorącym” dnem sitowym i gorącej części kolektora zasilającego. Do czynników technologicznych należą: (i) obniżona efektywność inhibitora korozji w postaci dietylohydroksyloaminy (DEHA) wprowadzonej w 2016 r. zamiast karbohydrazyny stosowanej do tego czasu; w przypadku instalacji zasilanych wodą pod ciśnieniem powyżej 80 bar i temperaturach przekraczających 320°C DEHA może dawać w wyniku reakcji z tlenem lub w wyniku rozpadu termicznego kwasy organiczne i tlenki azotu o działaniu korozyjnym, (ii) niewydajne działanie deaeratora w instalacji kotłów TLE w porównaniu z systemem odpowietrzania w podobnej instalacji, gdzie problemy korozyjne nie występują i (iii) obecność zanieczyszczeń i osadów, które mają tendencję do gromadzenia się na dolnym „gorącym” dnie sitowym, zwłaszcza w miejscach zastoju przepływu wody (obszary o niskiej wartości prędkości przepływu).

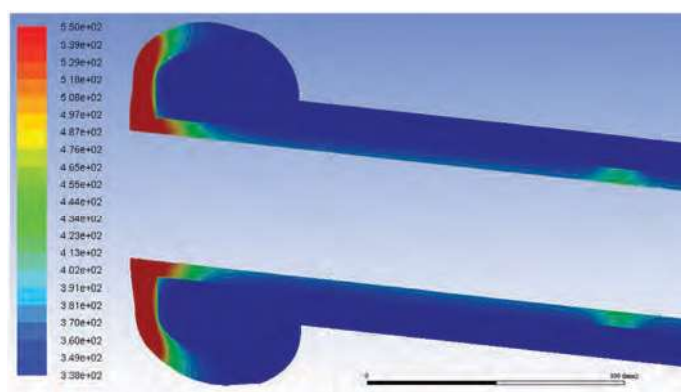


Fig. 13. Cross-section of the fourth tube, showing areas of corrosion, °C

Rys. 13. Przekrój przez rurkę czwartą, z widocznymi miejscami korozji, °C

Czynnik remontowy związany jest z okresowymi naprawami uszkodzonych rurek kotłów. Procedura naprawy przewiduje wyfrezowanie spoin łączących rurki z kolektorami stanowiącymi dna sitowe. W wyniku tych operacji do przestrzeni międzyrurkowej dostają się wióry, które stanowią trudno usuwalne zanieczyszczenia. Zawieszają się one następnie na kołkach ustalających położenie rurki wewnętrznej w rurce zewnętrznej, utrudniając odbiór ciepła przez wodę w tym miejscu. Powstaje lokalne przegrzanie, w którym przy obecności tlenu tworzy się warstwa magnetytu. Pogarsza to warunki wymiany ciepła i przyspiesza proces korozyjny w warstwie podmagnetytowej na skutek zaburzenia odczynu (pH) i wysokiej temperatury metalu.

Otrzymano: 08-10-2024

Zrecenzowano: 25-11-2024

Zaakceptowano: 10-12-2024

Opublikowano: 20-12-2024

LITERATURA

- [1] E. Huttunen-Saarivirta, M. Antonov, R. Veinthal, J. Tuiremo, K. Mäkelä, P. Siitonen, *Wear* 2011, **272**, 159.
- [2] PN-75/H-84024, *Stal do pracy w podwyższonych temperaturach*.
- [3] L. Hoehenberger, *Waterside scaling, deposition and corrosion in steam generators*, TÜV Industrie Service GmbH, Monachium 2005.
- [4] C.D. Widiawaty i in., *OP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* 2020, **909**.
- [5] S. Wiśniewski, T. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2017.