

WIOLETTA KRZYŻAK

TAURON Wytwarzanie SA Oddział Elektrownia Łagisza

PAWEŁ GAWRON

Przedsiębiorstwo Usług Naukowo – Technicznych Pro Novum Sp. z o.o.

Kotły nadkrytyczne – nowy zakres problemów

Wstęp

Ciągłe obniżanie kosztów wytwarzania energii elektrycznej i dostosowanie technologii do obowiązujących norm środowiskowych jest motorem do rozwoju technologii ukierunkowanej na jednostki energetyczne pracujące przy parametrach nadkrytycznych. Rozwój tej jest podyktowany w głównej mierze wzrostem sprawności bloku kondensacyjnego, na który wpływ ma wiele parametrów, jednak najważniejszymi pozostają ciśnienie i temperatura pary świeżej. Przyjmuje się, że przyrost temperatury pary świeżej o 20K powoduje wzrost sprawności obiegu o 1%. Podobnie w przypadku ciśnienia wzrost o 5 MPa to ok. 1% przyrostu sprawności. Większe koszty budowy bloków nadkrytycznych, głównie koszty materiałów będących „na styku” z fazą nadkrytyczną rekompensuje sumaryczny przyrost sprawności.

Praca urządzeń w warunkach obecności fazy nadkrytycznej, której właściwości fizyko – chemiczne mogą być diametralnie różne od tych w warunkach podkrytycznych, wiąże się ze zmianą podejścia do oceny warunków fizyko-chemicznych analizowanych na podstawie badań poszczególnych czynników do realnie panujących w układzie wodno-parowym pracującym w przy parametrach nadkrytycznych. Osobnymi problemami pozostają te związane z rozwiązaniami konstrukcyjnymi kotłów, które należy uwzględnić dla zachowania wysokiej dyspozycyjności urządzeń wytwórczych.

Właściwości wody w stanie nadkrytycznym a procesy przepływowe w kotle

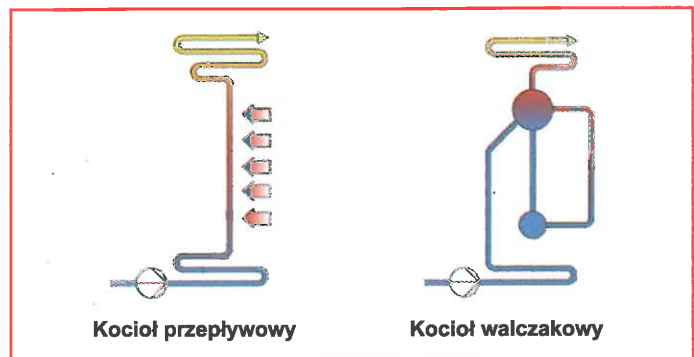
W miarę podnoszenia ciśnienia obiegu i zbliżaniem się do ciśnienia krytycznego ($p_{kr}=22.11$ MPa (abs)) następuje stopniowy zanik różnicy między fazą ciekłą i parową – woda nie wrze w konwencjonalnym tego słowa znaczeniu, lecz zachowuje się jak jednolita faza płynnie zmieniająca temperaturę (nie występuje tutaj przemiana izobaryczno – izotermiczna jak w przypadku pary nasyconej mokrej).

Ta różnica we własnościach czynnika obiegowego implikuje istotne zmiany w budowie układu przepływowego kotła nadkrytycznego. W trakcie normalnej pracy parownik kotła nie ma cyrkulacyjnego charakteru natomiast separator para/woda jest wykorzystywany wyłącznie w okresie rozruchu.

Po przekroczeniu punktu krytycznego zanika granica między stanem ciekłym i gazowym a powstała faza posiada właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazu. Dla wody warunki nadkrytyczne określone są przez punkt krytyczny i wynoszą: $T_k=374$ °C, $p_k=22,1$ MPa. W tym punkcie gęstość obu faz wynosi 322 kg/m³.

Z uwagi na rodzaj i parametry fizyko-chemiczne czynnika obiegowego kotły na parametry nadkrytyczne pracują wyłącznie jako kotły przepływowe budowane w układzie dwuciągowym lub w układzie jednociągowym (wieżowe) – Schemat nr 1.

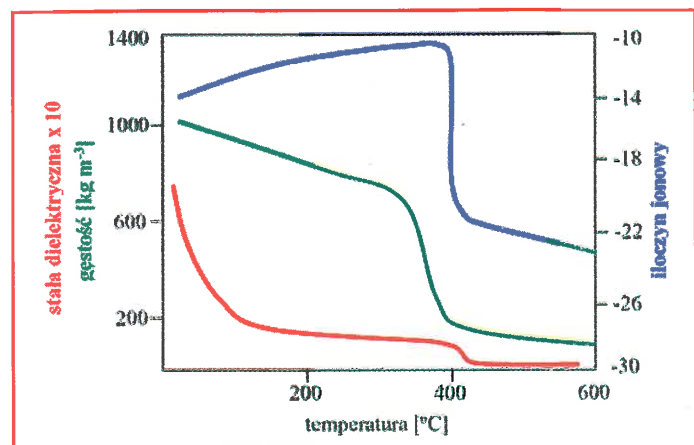
Zmianę wybranych parametrów wody w warunkach nadkrytycznych przedstawiono na poniższym wykresie nr 1 i w tabeli nr 1. „Manipulując” temperaturą i ciśnieniem wody w stanie nadkry-



Schemat nr 1

tycznym można zdecydowanie zmieniać jej właściwości w obszarze istotnych wielkości np. gęstości, lepkości czy iloczynu jonowego. Manipulacja ta może być zamierzona lub jak może to mieć miejsce w trakcie eksploatacji kotłów energetycznych związane np. ze zmianą obciążenia. Charakterystyczną cechą wody w pobliżu punktu krytycznego są fluktuacje gęstości. Zależność ta wyraźnie kontrastuje z niewielkimi zmianami gęstości w obszarze podkrytycznym. Ostra zmiana gęstości w niewielkim przedziale zmian ciśnienia i temperatury może prowadzić do zaburzeń w przepływie czynnika, a w efekcie do lokalnych przegrzań materiału powierzchni ogrzewalnych.

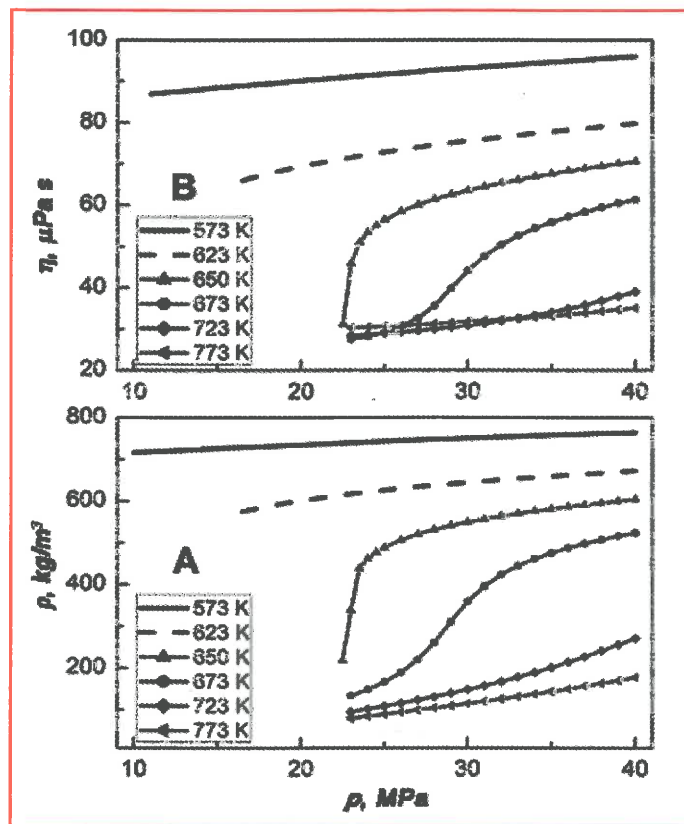
Zmiana gęstości jest wyraźnie skorelowana ze zmianami większości parametrów wody. Jak z poniższego wykresu nr 2 wynika przebieg zmienności współczynnika lepkości ma charakter bardzo zbliżony do zmiany gęstości w analogicznych warunkach termodynamicznych. Obniżeniu gęstości towarzyszy zdecydowany spadek lepkości. W parze za tym idzie dużo wyższy współczynnik dyfuzji oraz niższe napięcie powierzchniowe. Wszystko to sprawia że pro-



Wykres 1. Wybrane właściwości fizyczne wody w pobliżu punktu krytycznego

TABELA 1. Właściwości fizykochemiczne wody w zależności od temperatury i ciśnienia

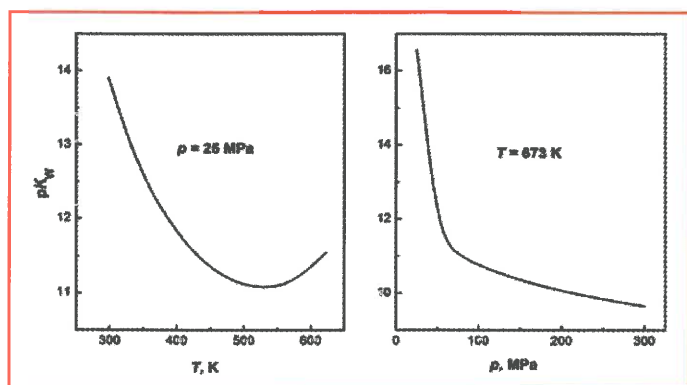
Parametr	Woda w warunkach normalnych	Woda w stanie podkrytycznym	Woda w stanie nadkrytycznym	
Temperatura [°C]	25	250	400	400
Ciśnienie [MPa]	0,1	5	25	50
Gęstość [g/cm ³]	0,997	0,80	0,17	0,58
Stała dielektryczna	78,5	27,1	5,9	10,5
Iloczyn jonowy wody [pK _w]	14,0	11,2	19,4	11,9
Lepkość dynamiczna	0,89	0,11	0,03	0,07



Wykres 2. Ciśnieniowe zależności (A) gęstości wody ρ oraz (B) współczynnika lepkości wody η w stanie pod i nadkrytycznym

cesy transportowe zachodzące w fazie nadkrytycznej mogą przebiegać prawie bez ograniczeń.

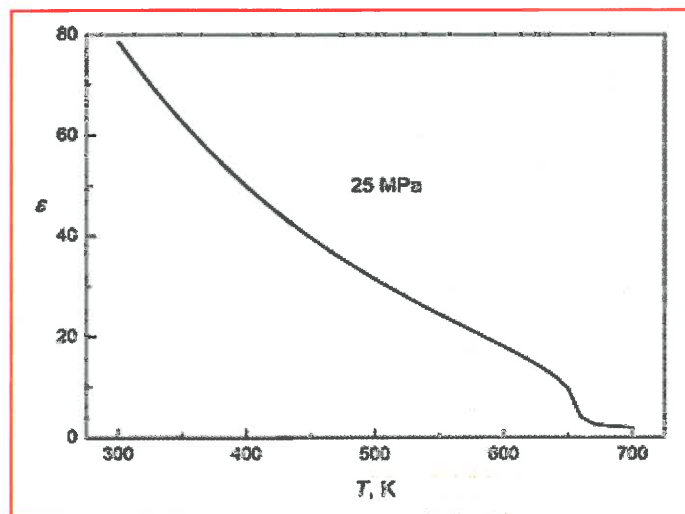
Parametrem, który bardzo istotnie zmienia chemiczne właściwości wody w warunkach nadkrytycznych jest zmiana kwasowości (iloczynu jonowego) i polarności wody – wykres nr 3. W warunkach



Wykres 3. Zmiana iloczynu jonowego wody w zależności od temperatury i ciśnienia

kach pokojowych iloczyn jonowy wody Kw na wartość 10^{-14} (skala pH od 1 – 14), ale dla parametrów nadkrytycznych przyjmowane wartości są kilka rzędów większe. Zwiększenie iloczynu jonowego np. do wartości 10^{-8} oznacza wzrost stężenia jonów H⁺ i OH⁻ do 0,1 mmol/kg. Pociąga to za sobą zmianę korozyjności czynnika.

W związku ze zmianami wartości stałej dielektrycznej, która początkowo maleje ze wzrostem temperatury, osiągając wartość wynoszącą 5,9 w temp. 400 °C i pod ciśnieniem 25 MPa, a następnie rośnie ze wzrostem ciśnienia powoduje, że woda z polarnego rozpuszczalnika staje się niepolarna – Wykres nr 4.



Wykres 4. Zmiana stałej dielektrycznej wody w zależności od temperatury i ciśnienia

Tym samym zmienia się rozpuszczalność wielu substancji. W normalnych warunkach woda jest dobrym rozpuszczalnikiem substancji jonowych natomiast słabym gazów. Po przekroczeniu parametrów krytycznych zachowuje się w sposób podobny dla rozpuszczalników niepolarnych. Zmniejszeniu polarności towarzyszy zmiana własności roztwórczych. W pobliżu i powyżej punktu krytycznego rozpuszczają się w niej związki niepolarne i gazy (np. tlen), natomiast rozpuszczalność związków nieorganicznych wyraźnie maleje (rozpuszczalność NaCl w wodzie w temp. 300°C wynosi 40% wag., a w temp. 450°C tylko 100 ppm), a niektóre z nich stają się nierozpuszczalne.

Różne sole wykazują różną rozpuszczalność w warunkach nadkrytycznych. Grupując je według rodzaju kationu otrzymujemy dane zamieszczone w tabeli 2.

TABELA 2.

Kationy	sole rozpuszczalne	sole nierozpuszczalne
Li ⁺ – kation litu	LiClO ₄ , LiCl, LiBr, LiI	LiF, Li ₂ SO ₄ , Li ₂ CO ₃ , Li ₂ SiO ₃ , Li ₂ PO ₄
Na ⁺ – kation sodowy	NaCl, NaBr, NaI, NaNO ₃ , Na ₂ SeO ₄	NaF, Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ , Na ₃ PO ₄
K ⁺ – kation potasowy	KCl, KBr, KI, KF, KNO ₃ , KBrO ₃ , KIO ₃ , K ₂ CrO ₄	K ₂ SO ₄
NH ₄ ⁺ – kation amonowy	NH ₄ Cl, NH ₄ Br, (NH ₄) ₂ SO ₄	
Mg ²⁺ – kation magnezu	MgCl ₂ , MgI ₂	
Ca ²⁺ – kation wapniowy	CaCl ₂ , CaBr ₂ , CaI ₂	CaF ₂
Ba ²⁺ – jon baru	BaCl ₂ , BaBr ₂	BaF ₂

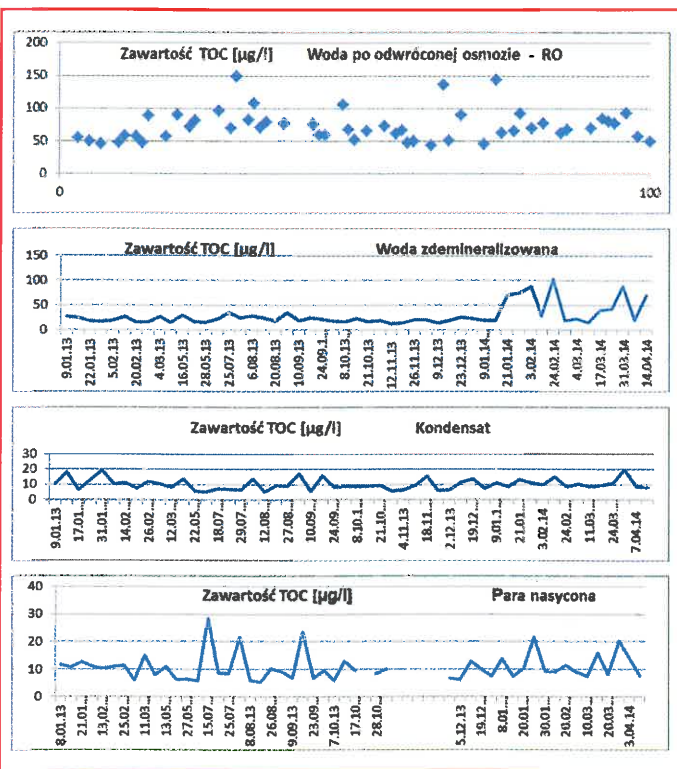
Nierozpuszczalne związki soli osadzają się na wewnętrznych powierzchniach rur. Miejscami, gdzie w pierwszej kolejności tworzą się osady są nierówności powierzchni (spoiny, łuki itp.). Obecność osadów hamuje prawidłową wymianę ciepła przez materiał

i wywołuje lokalny wzrost temperatury prowadzący do przegrzania materiału, a w konsekwencji nawet do uszkodzenia.

Szczególne właściwości wody w warunkach nadkrytycznych pozwalają na pełnienie praktycznie każdej funkcji jako rozpuszczalnika, katalizatora, a także utleniacza. Zdolność do efektywnego utleniania substancji organicznych jest wykorzystywana od wielu lat w instalacjach utylizujących trudne odpady organiczne. Węgiel zawarty w substancjach organicznych utleniany jest do zakwaszającego środowiska ditlenku węgla, wodór do wody, azot związany do wolnego lub tlenku azotu, a z pozostałych heteroatomów (np. fluorowce, siarka) otrzymywane są odpowiednie kwasy lub sole np.:

- Benzen: $C_6H_6 + 7,5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$
- Dioksyny (PCDD): $Cl_6-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11O_2 \rightarrow 12CO_2 + 4HCl$
- Chloroform: $CHCl_3 + 0,5O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 3HCl$

Korekcja chemiczna układu musi zagwarantować odpowiednią pojemność buforową pozwalającą na przejście kwaśnego ładunku korozyjnych produktów reakcji. Istotnym pozostaje zagwarantowanie odpowiedniej jakości wody uzupełniającej w odniesieniu do zawartości substancji organicznych (Total Organic Carbon – TOC). Przedmiotowe wytyczne dla kotłów przepływowych (bez wskazania na kotły nadkrytyczne) określają ją na 0,2 mg/l (rekomendowane 0,1 mg/l). Na wykresach nr 5 – 8 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości TOC wzdłuż obiegu kotła 460 MW, na którym przygotowanie wody uzupełniającej odbywa się w instalacji odwróconej osmozy.



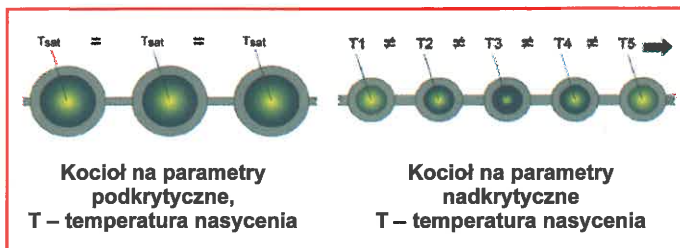
Wykresy 5 – 8

Awaryjność kotłów. Problemy konstrukcyjne.

Analiza statystyczna pracy kotłów energetycznych nie różni się wiele od tej dla kotłów pracujących przy parametrach podkrytycznych, przepływowych. Zwykle najbardziej awaryjnym elementem współczesnych jednostek są rury ekranowe komory paleniskowej kotła. W następnej kolejności występują przegrzewacze pary świeżej. Zasadniczymi elementami decydującymi o awaryjności elementów ciśnieniowych są materiał, cechy konstrukcyjne oraz korozyjność środowiska pracy. Parametry pracy kotłów nadkrytycznych są wyjątkowo trudne. Składają się na to:

- Wysokie obciążenie cieplne powierzchni parownika – $1 \div 5 MW_1/m^2$
- Korozyjny środowisko pracy, tak po stronie wewnętrznej jak i zewnętrznej (niskoemisyjne techniki spalania)
- Erozyjne działanie cząstek stałych w spalinach
- Osady odkładające się na wewnętrznych ściankach rur, podnoszące temperaturę metalu

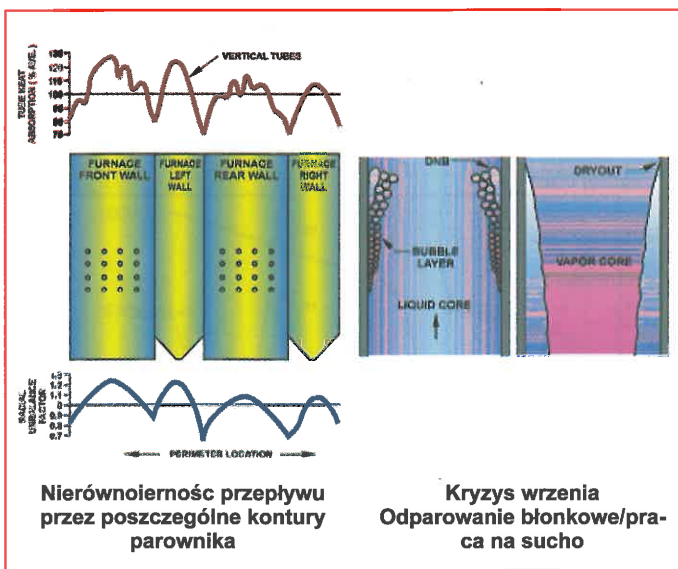
Parowniki kotłów nadkrytycznych wykonuje się z materiału 13 Mo3 lub 13CrMo44. Dopuszczalna temperatura ścianki rury to 435°C przy rurze 38x6,3 mm. Zwykły poziom temperatury nie przekracza zwykle 420°C, przy czym wraz z czasem eksploatacji przyrostem ilości osadów na powierzchni wewnętrznej rur dochodzi ona do 455°C (po ok. 100000 h). Wynika z tego, że kontrola stanu powierzchni wewnętrznej rur parowników kotłów nadkrytycznych jest równie ważna co w kotłach konwencjonalnych, a na pewno trudniejsza ze względu na brak dokładnie określonej strefy końca odparowania – schemat nr 2.



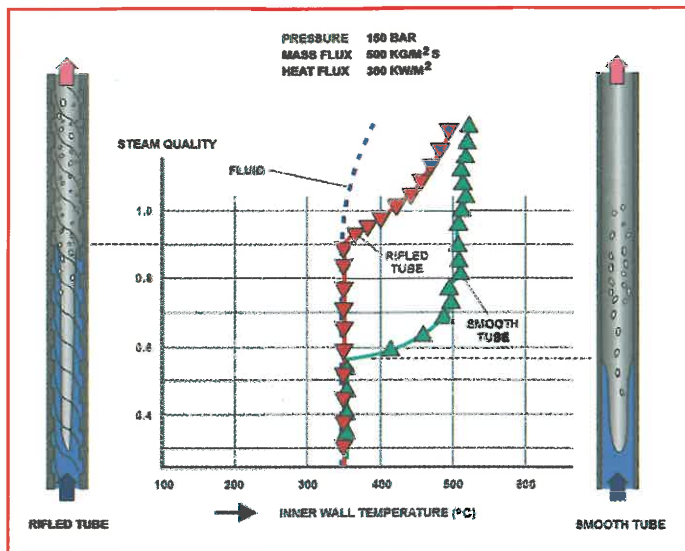
Schemat nr 2

Specjalnego potraktowania wymaga problem pracy kotłów nadkrytycznych w obszarze podkrytycznym. Główne zagrożenie niesie za sobą możliwość wystąpienia kryzysu wrzenia przy gwałtownym spadku współczynnika wnikania ciepła od ścianki rury parownika do mieszaniny parowo – wodnej i zmiany mechanizmu wrzenia z pęcherzykowego na błonowy. Zjawisko jest znane z kotłów konwencjonalnych i pociąga za sobą wzrost temperatury metalu do przegrzania włącznie. Na możliwość wystąpienia kryzysu wrzenia wpływa również nierównomierność przepływu przez poszczególne rury parownika – schemat nr 3.

Dodatkowo a może przede wszystkim zjawisko to należy wiązać z obecnością osadów eksploatacyjnych na powierzchni wewnętrznej rur. Pewnym rozwiązaniem problemu wrzenia błonowego jest stosowanie rur ryflowanych **zaburzających** przepływ w konkretnej rurze. Dzieje się to jednak kosztem wzrostu oporów przepływu – schemat nr 4.



Schemat nr 3



Schemat nr 4

Podsumowanie

Ekonomia przemawia za budową kotłów energetycznych na możliwie wysokie parametry. Istotny wzrost sprawności wytwarzania energii elektrycznej w kotłach nadkrytycznych w porównaniu do jednostek podkrytycznych będzie dyktował dalszy rozwój technologii nadkrytycznych pozwalających na pokonanie barier, głównie materiałowych, hamujących w obecnej chwili dalszy wzrost sprawności wytwarzania.

Charakterystyczna zmiana właściwości fizyko – chemicznych wody w stanie nadkrytycznym jest jednym z problemów ogranicza-

jących zastosowanie wody w stanie pod- i nadkrytycznym z uwagi na jej wysoką korozyjność w pobliżu punktu krytycznego.

Właściwości wody w stanie nadkrytycznym jako rozpuszczalnika oraz zdolność do utleniania związków organicznych wymagają utrzymania bardzo wysokiej jakości wody uzupełniającej.

Z uwagi na bardzo realne ryzyko wystąpienia kryzysu wrzenia w rurach parowników kotłów energetycznych, powinny być one objęte dobrze zorganizowanym monitoringiem diagnostycznym tak w eksploatacji jak i w remoncie.

Przy obecnym stanie techniki nie jest raczej możliwe stworzenie uniwersalnej recepty na kocioł nadkrytyczny. Każdą z jednostek należy rozpatrywać indywidualnie, biorąc pod uwagę właściwości fazy nadkrytycznej, tak aby zachować maksymalną dyspozycyjność przy uzyskaniu maksymalnej sprawności obiegu.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Sprawozdanie Pro Novum nr 73.2953/2013
- [2] Sprawozdanie Pro Novum nr 70.2950/2013
- [3] Dane TAURON Wytwarzanie SA Oddział Elektrownia Łągisza, Oddział Analiz Chemicznych
- [4] Dorota Świątła – Wójcik „WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIA WODY POD- I NADKRYTYCZNEJ, Wiadomości chemiczne 2010,
- [5] Jarosław Mlonka, Technologie nadkrytyczne w energetyce – jeden ze sposobów wzrostu sprawności wytwarzania energii sposobów wzrostu sprawności wytwarzania energii elektrycznej i ograniczania emisji CO₂, Numer projektu POKL.04.01.01-00-059/08
- [6] Hanna Pińkowska, Woda w stanie pod- i nadkrytycznym jako nowe medium reakcyjne
- [7] Łukasz Greła, Problemy Związane z wprowadzeniem i eksploatacją kotłów nadkrytycznych, Konferencja Nauko – Techniczna Eksploatacja Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Szczyrk 1999 r.

Metoda Magnetycznej Pamięci Metalu

Dzięki stosowaniu metody magnetycznej pamięci metalu można określać stan naprężeń i odkształceń, jaki powstał w elementach w trakcie pracy oraz ujawnić i zlokalizować wady, a także miejsca, w których są one na etapie powstawania lub rozwoju. Metodę MPM wykorzystuje się do badań oprzyrządowania wykonanego ze stali węglowych, stopowych, nierdzewnych lub kwasoodpornych. Diagnostyka metodą MPM jest jedną z metod dającą możliwość zapewnienia bezpiecznej i długotrwałej pracy urządzenia oraz zapobiega powstawaniu awarii. Metoda MPM posiada normy ISO (V-1277-04-ISO-V1-ED- Wymagania ogólne, V-1278-04-ISO-V2-ED – Terminy i definicje, V-1279-04-ISO-V3-ED- Badanie połączeń spawanych). Podręcznik do nauki metody magnetycznej pamięci metalu został przyjęty przez Międzynarodowy Instytut Spawalnictwa jako oficjalny dokument do szkolenia i egzaminowania specjalistów z zakres metody MPM (IIW Document V-1347-06).

W bieżącym numerze *Dozoru Technicznego* zamieszczamy kilka artykułów dotyczących MPM, otrzymanych od firmy Energodiagnostyka Spółka z o.o.- Warszawa. Energodiagnostyka Sp z o.o.-Warszawa jest firmą świadczącą usługi w zakresie technicznych badań nieniszczących, organizuje szkolenia i wydaje certyfikaty stwierdzające przygotowanie do wykonywania badań metodą magnetycznej pamięci metalu. W uzupełnieniu podajemy wykaz artykułów dotyczących metody MPM publikowanych wcześniej w „Dozorze Technicznym”.

Wykaz artykułów publikowanych w „Dozorze Technicznym” dotyczących metody MPM

1. W. M. Gorickij, A.A. Dubow, E.A. Demin – Badania uszkodzeń strukturalnych wzorców stalowych z zastosowaniem metody magnetycznej pamięci metalu – DT 6/2001
2. A.A. Dubow – Diagnostyka wytrzymałości oprzyrządowania i konstrukcji z wykorzystaniem magnetycznej pamięci metalu – DT 1 i 2/2002
3. Julian Deputat – Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN- Podstawy metody magnetycznej pamięci metalu – DT 5/2002
4. Zbigniew Drażek, Andrzej Radziszewski – RESURS – Zastosowanie czujników tensometrycznych i metody magnetycznej pamięci metalu do pomiarów odkształcenia pełzania rurociągów parowych – DT 5/2003
5. Piotr Lesiak, Politechnika Radomska, Wydział Transportu, Andrzej Radziszewski, Resurs – Zastosowanie metody magnetycznej pamięci metalu w transporcie kolejowym – DT 2/2005
6. Maciej Rozkosz, Politechnika Śląska, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych – Zastosowanie metody magnetycznej pamięci metalu do badań uzębień kół zębatych – DT 1/2006
7. Aleksander A. Dubow, Energodiagnostika Co. Ltd., Andrzej Radziszewski, Energodiagnostyka Sp. z o.o. – Bezkontaktowa diagnostyka magnetyczna podziemnych odcinków rurociągów z wykorzystaniem magnetometrycznych mierników pola magnetycznego – DT 1/2012
8. Anatolij A. Dubow OOO «Energodiagnostika», Andrzej Radziszewski, „Energodiagnostyka” Sp.zo.o.- Metoda Magnetycznej Pamięci Metalu i jej możliwości w diagnostyce kotłów – DT 5/2012
9. Anatolij Dubow, Aleksander Dubow, Energodiagnostika’ Sp. z o.o., Peter Ladany TÜV Rheinland InterCert Kft.- Badania stalowych próbek na rozciąganie z wykorzystaniem metody Magnetycznej Pamięci Metalu – DT 6/2012