

Stale nierdzewne DO SKRUBERÓW W IOS – I część

W elektrowniach opalanych węglem wymagane jest by z emisji kotłowych usuwane były pyły, NO_x , SO_2 , SO_3 i rtęć. Do tego celu służą różnego rodzaju urządzenia. Suche elektrofiltry do usuwania pyłów, instalacje SCR (selektywna redukcja katalityczna) do usuwania NO_x , odsiarczanie spalin na mokro lub sucho (FGD) do usuwania SO_2 i rtęci oraz mokre elektrofiltry do wyłapywania małych cząstek. W niedalekiej przyszłości spodziewać należy się wymogu sekwestracji dwutlenku węgla.

■ Dobór stali nierdzewnych

Stale nierdzewne [1] do skruberów FGD dobiera się uwzględniając działanie czynników korozyjnych, warunki pracy, konstrukcję instalacji i ogólne aspekty ekonomiczne. Ze względu na zmniejszającą się agresywność czynników przy przechodzeniu od wlotu do wylotu instalacji, dla każdej instalacji można opracować indywidualną koncepcję ekonomiczną doboru stali. Niektóre odpowiednie stale nierdzew-

Tab. 1. Nominalny skład (%) i minimalne wymagania mechaniczne wg ASTM dla stopów do skrubera FGD

Stop	EN	Numer UNS	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Inne	Granica plastyczności (MPa)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Wydłużenie (%)
Stale nierdzewne austenityczne											
317LMN	1.4439	S31726	18	14	4.1	-	0.15	-	240	550	40
904L	1.4539	N08904	20	25	4.5	1.5	-	-	220	490	35
254 SMO®	1.4547	S31254	20	18	6.1	0.75	0.20	-	310	655	35
4565	1.4565	S34565	24.5	17.5	4.5	-	0.5	6Mn	415	795	35
654 SMO®	1.4652	S32654	24	22	7.3	0.5	0.5	3Mn	430	750	40
Stale nierdzewne duplex											
2205	1.4462	S32205	22.5	5	3.2	-	0.15	-	450	620	25
2507	1.4410	S32750	25	7	4	-	0.25	-	550	795	15
Stopy niklu											
Stop 625	2.4856	N06625	22	62	9	-	-	3Nb	275	690	30
Stop 31	1.4562	N08031	27	31	6.5	1.2	0.2	-	276	650	40
Stop C-276	2.4819	N10276	16	67	16	-	-	3W	283	650	40
Stop 59	2.4605	N06059	23	59	16	-	-	-	310	690	45

Tab. 2. Równoważnik odporności wżerowej (PRE), typowe temperatury krytyczne korozji wżerowej (CPT) i typowe temperatury krytyczne korozji szczelinowej (CCT) (wg ASTM G48) stopów do skruberów FGD. Powierzchnie szlifowane na sucho materiałem ściernym klasy 120

Stop	EN	Numer UNS	Cr	Mo	N	PRE*	CPT** wg G48 Practice E	CCT** wg G48 Practice F
Stale nierdzewne austenityczne								
317LMN	1.4439	S31726	17.3	4.1	0.14	33	-	-
904L	1.4539	N08904	20	4.3	-	34	40	10
254 SMO®	1.4547	S31254	20	6.1	0.20	43	65	35
4565	1.4565	S34565	24	4.5	0.45	46	95	45
654 SMO®	1.4652	S32654	24	7.3	0.5	56	> BP	60
Stale nierdzewne duplex								
2205	1.4462	S32205	22	3.1	0.17	35	30	20
2507	1.4410	S32750	25	4	0.25	43	65	35
Stopy niklu								
Stop 625	2.4856	N06625	22	9	-	52	90	40
Stop 31	1.4562	N08031	27	6.5	0.2	52	-	-
Stop C-276	2.4819	N10276	16	16	-	69	> BP	50
Stop 59	2.4605	N06059	23	16	-	76	-	-

*PRE = %Cr + 3,3% Mo + 16% N.

**Wartości CPT/CCT są wartościami typowymi. Dla różnych wyrobów i różnych wykończeń powierzchni, np. powierzchni frezowanych, wartości te mogą się różnić od wartości podanych w tabeli.

ne austenityczne i duplex wymienione są w tabeli 1. Przedstawiono również wybrane stopy niklu [2], które można stosować na części pracujące w najcięższych warunkach.

■ Środowisko korozyjne

Warunki korozyjne panujące w skruberze są wynikiem złożonego wzajemnego oddziaływania chlorków i fluorków, kwasów, temperatury i detali konstrukcyjnych, w zależności od przyjętej technologii odsiarczania i od stosowanego paliwa kopalnego. Czynniki te z kolei decydują o agresywności mediów korozyjnych występujących w układzie na różnych etapach wyłapywania dwutlenku siarki, takich jak:

- ciecz w zraszaczu,
- ciecz w absorberze,
- skropliny z oczyszczonego gazu,
- mieszanina surowego gazu i skropliny.

Korozja wżerowa i szczelinowa to podstawowe typy korozji występujące w środowisku odsiarczania. Pękanie

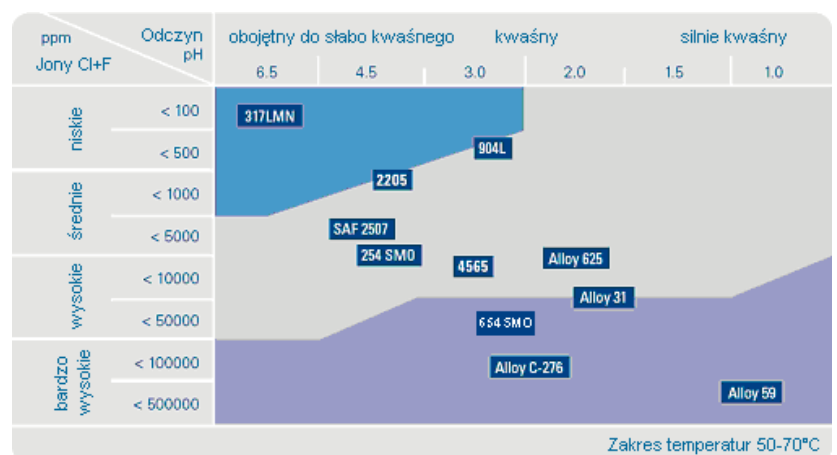
korozyjne naprężeniowe i oddziaływania elektrochemiczne mają drugorzędne znaczenie. Korozja ogólna może występować w strefach najbardziej niesprzyjających, takich jak kanały wlotowe surowego gazu, które zwykle wykonywane są ze stopów niklu.

Odporność stali nierdzewnej na korozję wżerową i szczelinową podwyższa dodatek chromu, molibdenu i azotu. Ponadto dodatek azotu zwiększa wytrzymałość mechaniczną stali bez pogorszenia jej plastyczności, co pozwala konstruktorom na zmniejszenie grubości ścianek aparatów.

Wpływ tych pierwiastków stopowych na odporność stali na korozję wżerową i szczelinową można zgrubnie oszacować obliczając tzw. równoważnik odporności wżerowej PRE (pitting resistance equivalent). Istnieje kilka wzorów na obliczanie wartości PRE, w najpowszechniej stosowanym współczynnik dla azotu wynosi 16.

$$PRE = \%Cr + 3,3\% Mo + 16\% N$$

Wartość PRE pozwala klasyfikować stopy, ale inną metodą jest porównanie odporności na korozję wżerową i szczelinową za pomocą testu korozji dla określenia krytycznej temperatury



Rys. 1. Wytyczne do doboru materiałów do instalacji odsiarczania spalin. Kolory odpowiadają różnym warunkom pracy w zależności od kwasowości i stężenia Cl-/F- w temperaturze w której skrubery FGD zwykle pracują. Wybór gatunków stali oparty jest na wieloletnim doświadczeniu przemysłowym, jak i na testach praktycznych i laboratoryjnych. Na zachowanie materiału mają wpływ też inne czynniki jak: konstrukcja, obróbka materiału, wykonawstwo, itd.

korozji wżerowej (CPT) oraz krytycznej temperatury korozji szczelinowej (CCT) według ASTM G 48. Klasyfikację taką przedstawiono w tabeli 2.

Jeszcze lepszą klasyfikację można stworzyć wykonując testy w roztworze symulującym bardziej realistycznie środowisko, tak jak pokazano w tabeli 3. Dla celów inżynierskich konieczny może być schemat taki jak przedstawiono na rys. 1. Schemat oparty jest na testach laboratoryjnych i ponad dwóch dekadach doświadczenia ruchowego [3,4] i konstruktorzy mogą się nim posługiwać jako zachowawczymi wytycznymi przy doborze ekonomicznym stali nierdzewnych i stopów niklu.

■ Testy laboratoryjne - sztuczne środowiska symulujące warunki w skruberze

W celu dokonania oceny odporności różnych gatunków stali nierdzewnych na korozję, próbki wystawiono na działanie sztucznego środowiska w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych [5-10]. Wyniki uzyskane w trakcie programu testowego realizowanego przez kilku partnerów dały podstawę do oceny odporności na korozję stali duplex oraz stali austenitycznej o zawartości 2 do 7% Mo w symulowanym środowisku spalin, odpowiadającemu warunkom panującym w mokrym skruberze SO₂. Wycięte próbki spawane i niespawane wystawiano przez miesiąc na działanie środowiska gazowego zawierającego 100 ppm SO₂ i 5% O₂. W czasie testu próbki były wystawiane na działanie symulowanych spalin i jednocześnie były ciągle zwilżane roztworami chlorku wapnia o stężeniu chlorków 10 000 ppm, 20 000 ppm, 30 000 ppm, 50 000 ppm i 100 000 ppm. Zawiesina wodna w zamkniętym obiegu symulowana była przez roztwory chlorku wapnia o pH równym 5,0.

Wyniki badań (tabele 4 i 5) wykazały, że w stalach nierdzewnych austenitycznych 316L i 317LMN, w stali nierdzewnej duplex 2205 oraz w sta-

Tab. 3. Typowe krytyczne temperatury korozji wżerowej (CPT) w syntetycznym roztworze FGD („Green Death” = zielona śmierć). 11,4% H₂SO₄ + 1,2% HCl + 1% FeCl₃ + 1% CuCl₂, 24h. Powierzchnie szlifowane na sucho materiałem ściernym klasy 120

Stop	EN	Numer UNS	Cr	Mo	N	PRE*	CPT** wg G48 Practice E
Stale nierdzewne austenityczne							
317LMN	1.4439	S31726	17.3	4.1	0.14	33	-
904L	1.4539	N08904	20	4.3	-	34	50
254 SMO®	1.4547	S31254	20	6.1	0.20	43	60
4565	1.4565	S34565	24	4.5	0.45	46	80
654 SMO®	1.4652	S32654	24	7.3	0.5	56	90
Stale nierdzewne duplex							
2205	1.4462	S32205	22	3.1	0.17	35	35
2507	1.4410	S32750	25	4	0.25	43	55
Stopy niklu							
Stop 625	2.4856	N06625	22	9	-	52	75
Stop 31	1.4562	N08031	27	6.5	0.2	52	-
Stop C-276	2.4819	N10276	16	16	-	69	100
Stop 59	2.4605	N06059	23	16	-	76	-

*PRE = %Cr + 3,3% Mo + 16% N.

**Wartości CPT/CCT są wartościami typowymi. Dla różnych wyrobów i różnych wykończeń powierzchni, np. powierzchni frezowanych, wartości te mogą się różnić od wartości podanych w tabeli.

Tab. 4. Wyniki oceny na podstawie oględzin próbek niespawanych po wystawieniu na oddziaływanie sztucznego środowiska symulującego warunki panujące w skruberze

Stop	Wskaźnik ataku - wierzch/spód				
	1% Cl-	2% Cl-	3% Cl-	5% Cl-	10% Cl-
temperatura - 55°C					
316L	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
317LMN	1/2	0/2	1/1	0/1	3/3
2205	0/0	1/1	0/1	0/1	1/1
254 SMO®	0/0	0/1	0/1	0/1	0/1
Stop C-276	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
654 SMO®	0/1	0/1	0/0	0/1	0/0
temperatura - 80°C					
316L	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
317LMN	3/3	2/3	2/3	1/2	1/2
2205	2/2	2/2	2/2	1/1	1/2
254 SMO®	0/0	0/1	0/1	0/1	0/2
Stop C-276	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
654 SMO®	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

Wskaźnik ataku: brak = 0, nalot lub lekki atak = 1, atak umiarkowany = 2, atak poważny = 3

li nierdzewnej superaustenitycznej 254 SMO® wystąpił atak korozji typu szczelinowego pod osadem powierzchniowym, pewna ilość wżerów w metalu podstawowym i znaczna korozja lokalna w strefie narażonej na działanie ciepła w pobliżu spoin.

Stop niklowy C-276 uległ jedynie niewielkiej korozji ogólnej o szybkości nie przekraczającej 0,015 mm/rok. Na próbkach stali nierdzewnej 654 SMO® wystąpiły pewne przebarwienia na spodzie, ale nie było istotnego ataku korozji. Wierzchnie powierzchnie wszystkich próbek były nienaruszone po działaniu roztworów soli w temperaturach 55°C i 80°C. Szybkość widocznej korozji wyniosła 0,0025 mm/rok dla jednej z próbek wystawionych na działanie solanki o stężeniu chlorków 100000 ppm w 55°C. Szybkości korozji dla wszystkich pozostałych próbek stali 654 SMO® były mniejsze od progu wykrywalności równego 0,0025 mm/rok. W porównaniu z innymi stopami poddanymi badaniom stal nierdzewna 654 SMO® wykazała jedne z najmniejszych szybkości korozji po oddziaływaniu solanek w 80°C.

Zbadano również próbki spawane i stwierdzono w wyniku oględzin ich wierzchnich i spodnich powierzchni, że na żadnej z próbek ze stali nierdzewnej 654 SMO® nie wystąpił istotny atak korozji na spoinach i w strefie oddziaływania ciepła. Ogólnie biorąc stan spawanych próbek ze stali 654 SMO® był podobny do stanu próbek niespawanych i wszystkie one wykazały doskonałą odporność na korozję po wystawieniu na działanie solanek w temperaturach 55°C i 80°C.

Stopy można uszeregować według rosnącej odporności na korozję w następujący sposób:

316L < 317LMN < 2205 < 254 SMO® < 654 SMO® / C-276

II część artykułu ukaże się w nr 5/2009 „NE”

□

Tab. 5. Szybkość widocznej korozji niespawanych stopów w symulowanym środowisku absorbera SO₂ przy pH równym 5,5

Stop	Szybkość widocznej korozji, mm/rok				
	1% Cl-	2% Cl-	3% Cl-	5% Cl-	10% Cl-
temperatura - 55°C					
316L	0.104	0.099	0.134	0.185	0.135
317LMN	0.005	0.003	0.003	0.003	0.033
2205	0.005	0.005	0.003	0.000	0.003
254 SMO®	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Stop C-276	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003
654 SMO®	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
temperatura - 80°C					
316L	0.147	0.107	0.069	0.081	0.097
317LMN	0.043	0.025	0.013	0.010	0.005
2205	0.053	0.033	0.028	0.033	0.010
254 SMO®	0.000	0.003	0.000	0.000	0.028
Stop C-276	0.010	0.015	0.010	0.013	0.008
654 SMO®	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

