

VYSOKOTEPLTNÍ KOROZE V OXYFUEL UHELNÝCH KOTLÍCH

HIGH TEMPERATURE CORROSION IN OXYFUEL COAL-FIRED BOILERS

Josef Cizner, Jan Hruška a Jakub Mlnářik

SVÚM a.s.

Abstrakt

Energetika se výrazně podílí na emisích CO₂ spalováním fosilních paliv. Existuje řada způsobů eliminace CO₂, nadějnou technologií pro průmyslovou aplikaci je metoda Oxyfuel. Při této metodě se pro spalování místo vzduchu používá směs kyslíku a CO₂ a na výstupu obsahují spaliny především CO₂ a vodní páru. Z materiálového hlediska dochází na teplosměnných plochách kotlů kromě oxidace k dalšímu degradačnímu mechanismu - nahličování. V příspěvku jsou uvedeny výsledky laboratorních korozních zkoušek vybraných materiálů, které dokumentují mechanismus vzniku korozních vrstev s vysokým obsahem uhlíku i pouze oxidických.

Energy contributes significantly to CO₂ emissions from burning fossil fuels. There are numerous ways to eliminate CO₂, promising technology for industrial applications is a method Oxyfuel. In this method, instead of air for combustion is used a mixture of oxygen and CO₂ and at the outlet flue gas contains mainly CO₂ and water steam. From the material point of view on heat transfer surfaces of boilers occurs not only oxidation but also further degradation mechanism - carburization. The paper presents the results of laboratory corrosion tests of candidate materials demonstrating the mechanism of corrosion layers formation with high carbon content and only oxide layers.

Úvod

Pro snižování obsahu CO₂ v ovzduší bude důležité se zaměřit na procesy výroby elektrické energie.

Jednou z cest je zavádění CCT (clean coal technologie), s návaznými technologiemi na odstraňování CO₂ ze spalin a jeho bezpečné ukládání.

Technologie separace oxidu uhličitého ze spalin jsou v současnosti následující:

1. pre-combustion postupy – odstraňování CO₂ z paliva. Většinu paliv je třeba transformovat až na vodík a CO₂, což komplikuje technologická zařízení a zvyšuje investiční náklady
2. post-combustion postupy – odstraňování CO₂ ze spalin, vzniklých klasickým spalováním
3. postup Oxyfuel – provádí se spalováním paliva směsí kyslíku a CO₂, spaliny obsahují jako dominantní složku CO₂ a dále vodní páru. Není potřeba separace CO₂, po předchozí odloučení vody se provádí jeho zkapalňování. Tato technologie má velkou naději pro průmyslovou aplikaci

Popis procesu Oxyfuel

V tomto procesu se spaluje uhlí nikoliv s použitím vzduchu, nýbrž plynu, který obsahuje cca 25 % kyslíku a zbytek CO₂. Spaliny se odsířují klasickou vápencovou metodou (polosuchou nebo mokrou vypírkou), po odsíření se odstraní zkondenzovaná pára a následuje kondenzace oxidu uhličitého po kompresi na cca 100 bar. Výhodou celého procesu je vznik minimálního množství oxidů dusíku a snadné odstranění CO₂.

Celý proces je náročný energeticky – zařízení pro získávání čistého kyslíku, technologie zkapalňování oxidu uhličitého, technologie dopravy a skladování. Přesto je tento

technologický postup nejméně ekonomicky náročný. Provozní zkušenosti jsou již získávány na řadě pilotních zařízení.

Pro proces Oxyfuel se nabízí uplatnění v moderních uhelných kotlech s podkritickými i nadkritickými parametry páry. U nadkritických kotlů jsou obvyklé parametry páry zatím na úrovni 600 °C, 300 barů, ovšem plánuje se zvyšování teploty páry až na 700 °C a 350-370 barů. Při těchto zvýšených parametrech nebudou již v současnosti intenzivně studované modifikované konstrukční oceli použitelné.

V rozvinutých státech byla navržena řada různě modifikovaných materiálů i materiály zcela nové. Tyto materiály musí splňovat požadavky konstruktérů na pevnostní vlastnosti zatepla a rovněž odolnost proti vysokoteplotní korozi za přítomnosti minoritního obsahu SO₂. Při zavedení procesu Oxyfuel se projeví nauhličující účinek atmosféry s dominantním podílem CO₂.

Speciálně pro kotle s nadkritickými parametry páry byla navržena řada různě modifikovaných i zcela nových materiálů, jejich použití zejména u nízkolegovaných a střednělegovaných ocelí je i pro moderní podkritické kotle. Tyto materiály jsou nadále zkoušeny pro získání spolehlivých informací o jejich chování za vysokých teplot a tlaků při předpokládané dlouhé životnosti teplosměnných ploch (až 200 000 hodin). Jelikož podle posledních poznatků lze výsledky laboratorních testů extrapolovat max. o jeden řád, měly by i tyto zkoušky být dlouhodobé. Creepové zkoušky probíhají dlouhodobě, zkoušky vysokoteplotní koroze v laboratorních podmínkách trvají max. 5 000 hodin. Lze je však doplnit dlouhodobými zkouškami přímo v provozu, které trvají a jsou pravidelně vyhodnocovány během několika let. Většina literárních údajů k této problematice se týká pouze velmi krátkých časů experimentů, rovněž zkoušené materiály jsou redukovány většinou na střednělegované feritické oceli. Kromě těchto základních materiálových údajů je nutno získat znalosti i o technologickém chování kovových materiálů – tvařitelnosti, svařitelnosti, ohybatelnosti v závislosti na tepelných režimech. V případě změny spalovacího procesu – Oxyfuel, je nutno tyto rozsáhlé zkoušky zopakovat v nauhličujícím prostředí. Kromě oxidace za vysokých teplot (vliv i SO₂ z uhlí) se projeví vliv uhlíku. V závislosti na teplotě se mění termodynamická aktivita uhlíku (s rostoucí teplotou klesá) a naopak se zvyšuje jeho difúzní rychlost. Na povrchu kovové matrice tak mohou vznikat karbidické částice a snižuje se podíl legur, tvořících oxidy v základním materiálu. Na povrchu vzniká méně kvalitní oxidická vrstva s nižší ochrannou funkcí, na rozhraní mezi korozní vrstvou a matricí vzniká karbidická podvrstva.

V současnosti nejsou k dispozici solidní výsledky dlouhodobých korozních testů, kdy se může vliv nauhličujícího prostředí výrazněji projevit. Lze se oprávněně domnívat, že řada materiálů, vhodná pro části moderních kotlů při spalování za přítomnosti vzduchu (s vysokým podílem dusíku) bude v případě zavedení procesu Oxyfuel nepoužitelná. Ovlivněna bude i svařitelnost ocelí a slitin – homogenní i heterogenní svary při nutných opravách kotlů při odstávkách.

Experimentální část

Pro naše laboratorní zkoušky byly dle předchozích výběrů zvoleny následující oceli a slitiny.

Teplota zkoušení	550 °C – oceli T23, T92, VM12, Super 304H
	650 °C – oceli VM12, Super 304H, SAN 25
	750 °C – oceli Super 304H, SAN25, niklová slitina HR230

Tento příspěvek je věnován právě teplotě 750 °C, výsledky obou nižších teplot byl publikovány na této konferenci v roce 2016. Chemické složení zkoušených materiálů je v tab. 1. Expoziční testy byly provedeny na pěti vzorcích od každého zkoušeného materiálu

a pro každou teplotu. Vzorky o rozměrech 8x30 mm byly uloženy v korundových lodičkách do plynotěsných pecí, kam byla pomocí hmotnostních elektronických regulátorů dávkovaná modelová atmosféra. Složení atmosféry: 50 vol% H₂O + 40 vol% CO₂ + 5 vol% O₂ + 1,1 vol% SO₂ + 0,9 vol% N₂

Časová expozice vzorků byly 300, 700, 2000 a 3 500 hodin, po těchto časech byly vzorky gravimetricky hodnoceny.

Výsledky zkoušek

Gravimetrické hodnocení

Výsledky zkoušek jsou na obr. 1. Porovnání zkoušek v modelové atmosféře Oxyfuel a na vzduchu je na obr. 2, ze kterého je patrna při přepočtu přírůstků hmotnosti na korozní rychlost mm/rok výrazně vyšší korozní rychlost v nauhličujícím prostředí.

Metalografické hodnocení

Při expozici v prostředí Oxyfuel probíhají paralelně dva mechanismy-oxidace a nauhličování. U nízkolegovaných ocelí vzniká na rozhraní oxidická vrstva-základní materiál mezivrstva s vysokým obsahem Fe₃C. Při vyšších obsazích Cr (nad 9 %Cr) vzniká v této mezivrstvě karbid typu M₂₃C₆ s vysokým podílem Cr. Chrom potom chybí při oxidaci pro vznik korozní vrstvy, vznikají tak méně kvalitní oxidické vrstvy (Fe, Cr)₂O₃.

Metalograficky je morfologie vzniklých vrstev dokumentována na obr. 3,4 a 5. Oxidická vrstva i vrstva s vyšším uhlíkem byly nalezeny především u méně korozně odolné oceli S304H. Výše legované oceli se jeví jako korozně odolnější nauhličování.

Mikroanalýza korozních vrstev

Pro mikroanalýzu byl použit mikro analyzátor CAMEBAX od fy CAMECA. Byla prováděna bodová analýza po bodech, vzdálených navzájem 200 μm přes obě vrstvy až do základního materiálu. Kvantitativní hodnoty vybraných prvků – Fe, Cr, C a O pro ocel S304H ukazují cca 6hm% uhlíku v mezivrstvě.

U výše legovaných materiálů je korozní vrstva velmi tenká nebo zcela chybí. Je zde však výrazná penetrace uhlíku do základního materiálu. Při analýze penetrovaných hranic u oceli SAN 25 byl naměřen obsah uhlíku 0,6 až 0,8 hm%, dále cca 10 hm% O₂ a cca 35 hm% Cr.

Závěr

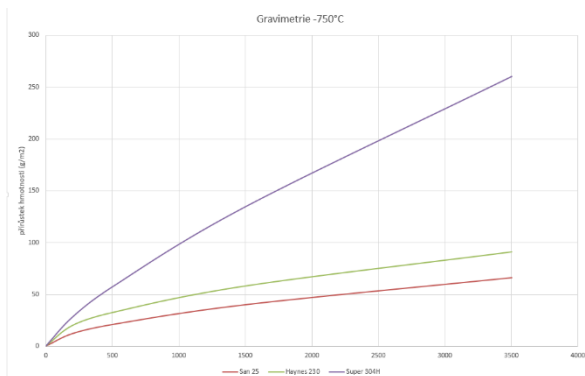
Z provedených experimentů je zřejmé, že v nauhličujícím prostředí Oxyfuel dochází k významnému nauhličování oceli a ke vzniku mezivrstvy se zvýšeným obsahem uhlíku. Mechanismem celého procesu nauhličování i oxidace je počáteční penetrace po hranicích zrn. Celkové přírůstky hmotnosti jsou v nauhličujícím prostředí výrazně vyšší proti pouhé oxidaci na vzduchu. Při konstrukci energetických kotlů podkritických i nadkritických je třeba s vlivem zvýšené korozní rychlosti na životnost trubkových systému počítat.

Tento projekt TA 04020118 je realizován za finanční podpory Technologické agentury.

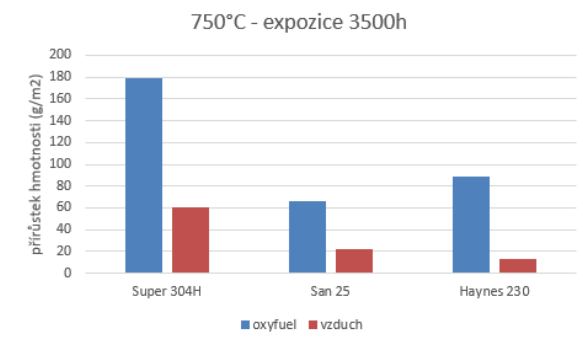
Tabulky a obrázky

Tabulka 1 Chemické složení použitých ocelí a slitin

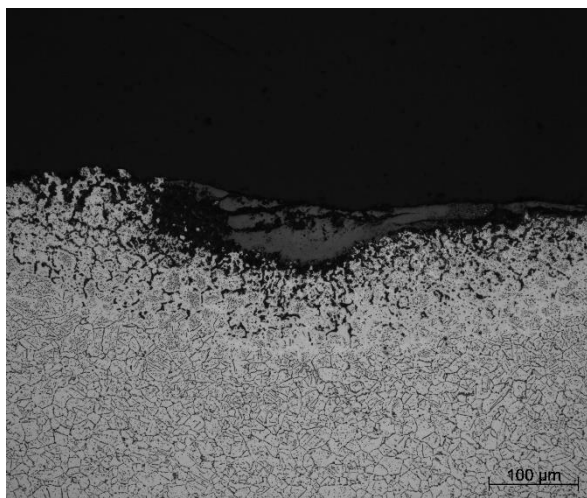
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W	Ni	Co	Cu	Nb	N	Al	Fe
Super 304H	0,088	0,26	0,87	0,024	0,005	18,23	0,29			8,76		3,11	0,53			zbytek
SAN25	0,076	0,23	0,49	0,014	0,002	21,50	0,22		3,08	25,53	1,50	2,96	0,55	0,38		zbytek
HR230	0,095	0,44	0,59	0,027	0,005	21,47	1,26		12,43	zbytek	0,259				0,32	1,96



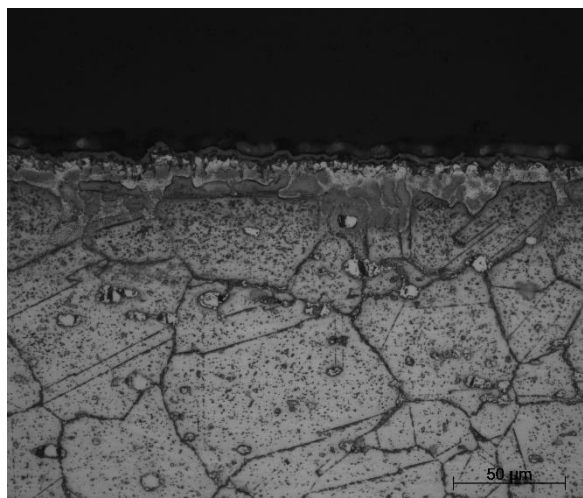
Obr. 1



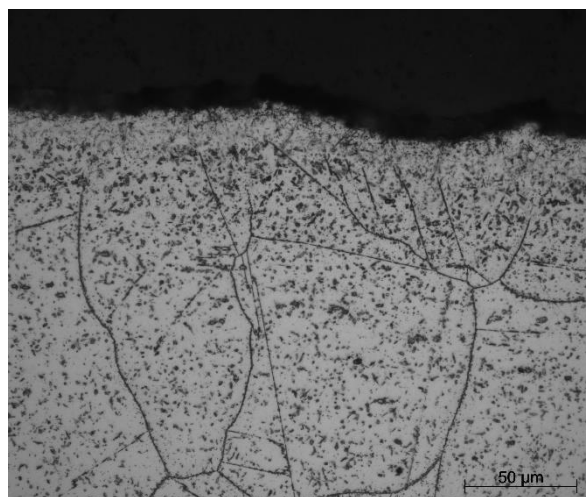
Obr. 2



Obr. 3 S304H-750°C/3500 h, penetrace do ZM



Obr. 4 HR-230-750°C/3500 h, korozní vrstva



Obr. 5 SAN25-750°C/3500 h, penetrace do ZM

Literatura

- [1] Cizner J., Hruška J: *Materiálové řešení moderních kotlů při separaci oxidu uhličitého metodou Oxyfuel*, Průběžná zpráva SVÚM a.s.
- [2] Tab. 1 *Kontrolní analýzy zajištěných materiálů na kvantometru SPEKTROMAXx*