

K PROBLEMATICE VOLBY MATERIÁLŮ PRO KOMPONENTY ODSÍŘENÍ SPALIN

TO THE PROBLEMS CHOOSING OF MATERIALS COMPONENTS FOR THE FLUE GAS DESULPHURISATION

Autoři: Ing. Zdenka Krhutová, Prof. Ing. Vladimír Číhal, DrSc., doc. Ing. Jiří Mika, CSc. *)

Pracoviště: Katedra materiálového inženýrství, Fakulta metalurgie a materiálového
inženýrství VŠB-TUO, *) Katedra energetiky, Fakulta strojní VŠB-TUO

Adresa: 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Tel.: +420 597 323 386 Fax: +420 597 324 401 E-mail: zdenka.krhutova@vsb.cz

Abstract

The corrosivity of the environments can be related to the effect of chloride and fluoride concentration, to the pH and to the presence of H_2SO_3 and H_2SO_4 and /or HCl and HF. There can be multitude of different conditions in the scrubbing systems, which are determined by solution composition, by velocity effect and by scaling tendency etc. Corrosion and materials problems observed in flue gas desulphurisation have produced data which show a relatively broad range of stainless alloy compositions having a satisfactory resistance to the various conditions encountered. Alloys containing chromium and/or molybdenum alone found to have on satisfactory resistance, particularly with respect to general, pitting and crevice corrosion. Molybdenum additions of more than 3 % to alloys containing chromium and nickel were generally found necessary.

Trendy v oblasti odsiřovacích zařízení při požadavcích na dlouholetou životnost směřují od protikorozní ochrany organickými povlaky k použití korozivzdorných ocelí a slitin. Výběr těchto materiálů pro jednotlivé komponenty ve vztahu k agresivitě prostředí (obsahům chloridů, fluoridů, hodnotám pH) vyžaduje posouzení nejen z hlediska odolnosti proti celkové korozi i místním druhům koroze – bodové, štěrbinové, mezikrystalové popř. koroznímu praskání. Je řada korozivzdorných materiálů, které skytají možnost uplatnění podle povahy prostředí a namáhání. Optimální volba materiálů pro dané podmínky v různých místech odsiřovacích jednotek vyžaduje zvážení jejich schopnosti k pasivaci popř. i k rychlé repasivaci. Pozornost je třeba věnovat ze široké oblasti korozivzdorných ocelí a slitin na bázi niklu výběru těm, které pro příslušné podmínky mají na základě získaných poznatků optimální korozní odolnost.

Key words

ochrana protikorozní, agresivita spalin, procesy odsiřovací, oceli a slitiny korozivzdorné

Corrosion protection, aggressive flue gases, desulphurization processes, corrosion – stainless steels and alloys

Úvod

Rozdílné agresivní podmínky odpovídající různým místům prostředí odsiřovacích jednotek spalin v tepelných elektrárnách jsou výsledkem komplexního vlivu vysoké koncentrace halogenidů, nízké hodnoty pH s odlišnou koncentrací kyselin siřičité, sírové, chlorovodíkové a fluorovodíkové, rychlosti proudění spalin a náchylnosti spalin k tvorbě úsad [1, 2].

Omezení korozního vlivu agresivního prostředí na jednotlivé konstrukční prvky a komponenty odsiřovacích jednotek je v současné době zabezpečováno jednak volnou protikorozní ochrany různými typy povlaků na bázi keramiky, plastů nebo gumy a dále využitím korozivzdorných ocelí a slitin jako vyložení nebo přímo jako plnostěnného popř. plátovaného konstrukčního materiálu. Použití uvedených variant s sebou nese specifické problémy, které souvisí nejen s provedením, ale i s vlastním provozováním, zejména s jejich údržbou a opravami.

Príspevek je zaměřen na porovnání korozní odolnosti vybraných typů kovových materiálů – korozivzdorných ocelí a slitin v prostředích odsiřovacích jednotek s rozdílnou agresivitou.

Experimentální část

Pro posouzení korozní odolnosti materiálů byly provedeny provozní zkoušky ve dvou vybraných místech odsiřovací jednotky elektrárny ČEZ a. s. Počerady, která reprezentují prostředí proudících surových spalin a dále spalin odsířených.

Zkušební materiály ve formě korozních sond byly umístěny do kouřovodu neodsířených spalin na jejich vstupu do absorbéru (teplota spalin 135 - 165 °C) a do kouřovodu odsířených spalin za ohřívákem EKOGAVA (teplota spalin 90 ± 5 °C) před výstupem spalin do komína. Sondy jsou konstruovány tak, že tvoří svařenou soustavu segmentů trubek vysokolegovaných materiálů tuzemských a zahraničních s rozdílným průměrem a tloušťkou stěny trubky, přičemž pro svarové spoje bylo využito vhodných přídavných materiálů (elektrod nebo drátů fy UTP Böhler a SANDVIK). Regulací průtokového množství chladícího média je ovlivněna vnější stěna korozní sondy tak, aby byla nižší než je rosný bod spalin a byla tak zajištěna kondenzace spalin na povrchu stěny sondy. Sledování teploty povrchu sondy se uskutečnilo pomocí zabudovaných termočlánků, které byly po kontrolovaném provozování sondy odpojeny a plynulá registrace teploty sondy byla ukončena. Sondy jsou chlazeny nadále ověřeným režimem.

Odsiřovací zařízení v EPOČ bylo uvedeno do provozu v r. 1996 a principem odsiřování všech výrobních bloků je mokrá vápencová vypírka. Tato technologie odsiřování patří mezi nejrozšířenější ve světě vzhledem ke své vysoké účinnosti (95 %) a vysoké spolehlivosti [3].

Soubor testovaných materiálů a jejich orientační chemické složení je uvedeno v tab. 1.

Hodnocení materiálů obou korozních sond probíhalo periodicky v průběhu odstávek, při kterých byly sondy po oplachu tlakovou a očištění vizuálně posouzeny a fotograficky zdokumentovány. Po ukončené expozici, která představovala 55 903 provozních hodin byly sondy rozřezány pro podrobnější identifikaci korozního poškození materiálů metodami metalografické analýzy.

Metalografická analýza byla provedena na podélných výbrusech řezů z trubek sondy vč. svarových spojů po obvyklé metalografické přípravě s využitím metalografického mikroskopu NEOPHOT II.

Popis výsledků

V tab. 2 jsou souhrnně uvedeny výsledky hodnocení testovaných materiálů sondy, umístěné v surových spalínách a v tab. 3 jsou tytéž výsledky, zjištěné při posuzování korozního stavu materiálů sondy provozované v odsířených spalínách. Tab. 4, 5 zahrnuje výsledky hodnocení korozního stavu materiálů na základě metalografického rozboru.

CHEMICKÉ SLOŽENÍ MATERIÁLŮ (hm. %)

Tabulka 1

Označení materiálu	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	W	N
17 246	0,12	2,00	1,00	18,00	9,50					
17 248	0,10	2,05	1,15	17,90	10,2			0,5		
17 348	0,05	1,55	0,30	15,98	12,0	1,98	0,22	0,43	0,04	
17 381	0,015	0,80	0,54	21,60	6,07	3,06	0,08		0,06	0,015
SAF 2304	0,03			23,0	4,0					
SAF 2205	0,03			22,0	5,5	3,0				0,15
316L	0,03	1,00	0,08	17,0	12,0	2,5				0,15
SAF 2507	0,02			25,0	7,0	3,0				0,20
W.Nr.1.4465	0,02	1,40	0,60	25,1	24,2	2,4				0,15
Alloy 625	0,019	0,07	0,09	22,20	59,75	9,20	-	0,20	Nb+Ta=3,45	
Alloy 59	0,004	0,15	0,04	22,5	60,1	15,8				
Alloy 686	0,002	0,23	0,016	20,38	59,1	16,6	-	0,07	3,59	
Alloy B2	0,01			-	71,0	28,0				
2 RK 65 W.Nr.1.4539	0,02			19,5	24,5	4,1				

HODNOCENÍ MATERIÁLŮ SONDY V PROSTŘEDÍ SUROVÝCH SPALIN
PO PROVOZOVÁNÍ 55 903 HOD.

Tabulka 2

Výrazné poškození pod nánosy zplodin celkovou a lokálními typy koroze	Poškození převážně lokálními typy koroze pod nánosy	Jemné naleptání pod nánosy s ojedinělým výskytem korozního poškození
17 248 17 348 17 246 Alloy B2 316L SAF 2304 SAF 2507	W.Nr.1.4539 W.Nr.1.4465 17 381 SAF 2205	Alloy 686 Alloy 59 Alloy 625

HODNOCENÍ MATERIÁLŮ SONDY V PROSTŘEDÍ ODSÍŘENÝCH SPALIN
PO PROVOZOVÁNÍ 55 903 HOD.

Tabulka 3

Výrazné poškození pod nánosy zplodin celkovou a lokálními typy koroze	Poškození převážně lokálními typy koroze pod nánosy	Jemné naleptání pod nánosy s ojedinělým výskytem korozního poškození
17 248 17 246 316L Alloy B2 SAF 2304	17 381 17 348 W.Nr.1.4539 W.Nr.1.4465 SAF 2205 SAF 2507	Alloy 686 Alloy 59 Alloy 625

KOROZNÍ POŠKOZENÍ MATERIÁLŮ SONDY V PROSTŘEDÍ SUROVÝCH SPALIN
ZJIŠTĚNÉ METALOGRAFICKÝM ROZBOREM

Tabulka 4

Označení Materiálu	Typ korozního poškození					
	celková koroze	bodová koroze	důlková koroze	štěrbinová k. u svarů	výskyt MKK*	korozní trhliny zejm. v TOO** svaru
17 246						
17 248						
17 348						
17 381						
SAF 2304						
SAF 2205						
SAF 2507						
316L						
W.Nr.1.4465						
W.Nr.1.4539						
Alloy 625						
Alloy 59						
Alloy 686						
Alloy B2						

KOROZNÍ POŠKOZENÍ MATERIÁLŮ SONDY V PROSTŘEDÍ ČISTÝCH SPALIN
ZJIŠTĚNÉ METALOGRAFICKÝM ROZBOREM

Tabulka 5

Označení materiálu	Typ korozního poškození					
	celková koroze	bodová koroze	Důlková Koroze	štěrbinová k. u svarů	výskyt MKK*	korozní trhliny zejm. v TOO** svaru
17 246						
17 248						
17 348						
17 381						
SAF 2304						
SAF 2205						
SAF 2507						
316L						
W.Nr.1.4465						
W.Nr.1.4539						
Alloy 625						
Alloy 59						
Alloy 686						
Alloy B2						

Vysvětlivky k tab. 4, 5:

*MKK – mezikrystalová koroze základního materiálu

**TOO – tepelně ovlivněná oblast svaru

Intenzita zbarvení úměrná intenzitě korozního poškození

Černá barva – silné poškození

Šedá barva – střední stupeň poškození

Bílá barva – bez poškození, ojedinělý výskyt poškození

Zhodnocení výsledků

Jak vyplývá z tab. 2, 3 na základě vizuálního hodnocení je možné rozdělit testované materiály do tří skupin. Materiály zařazené do první skupiny vykazují po uvedené expoziční době nízkou korozní odolnost v prostředí jak surových, tak odsířených spalin, která se projevuje celkovou korozi a výskytem lokálních typů korozního poškození, které způsobují nerovnoměrné zeslabení tloušťky stěny a v ojedinělých případech vedly až k perforaci.

Materiály zařazené do druhé skupiny vykazují sníženou korozní odolnost a jsou charakteristické zejména výskytem lokálních typů koroze pod nánosy.

U materiálů třetí skupiny bylo zjištěno pouze ojedinělé minimální korozní poškození a lze je označit jako materiály s vysokou korozní odolností proti působení prostředí v podmínkách odsíření spalin.

Na základě provedeného hodnocení lze konstatovat, že kromě korozního poškození je pro uvedené expoziční době patrný negativní erozně-abrazivní vliv proudících spalin, projevující

se zvrásněním povrchu sondy vždy ze strany proudících spalin. Z porovnání výsledků uvedených v tab. 2 a 4 je zřejmé, že v silně oxidačním agresivním prostředí surových spalin nelze dlouhodobě aplikovat oceli s nižším stupněm legování (Cr, Ni, Mo), avšak ani vysoce legované slitiny (Alloy B2), u kterých vzhledem k jejich chemickému složení není zaručena stabilita pasivního stavu.

Jak uvádí tab. 4, zejména v surových spalinách jsou uvedené materiály poškozeny celkovou korozi a rovněž neméně nebezpečnými typy lokální koroze pod nánosy. Testované zahraniční oceli se středním stupněm legování vykazují různý stupeň korozního poškození lokálními typy koroze (důlkovou a bodovou).

Optimální stav po uvedené expoziční době v agresivním prostředí surových spalin vykazují pouze vysoce legované niklové slitiny (viz. tab. 2, 4), u kterých nebylo významnější korozní poškození prokázáno.

Z výsledků hodnocení poškození korozní sondy provozované v čistých spalinách uvedených v tab. 5 je vidět, že agresivita prostředí odsířených spalin není zanedbatelná, čemuž odpovídá stav materiálů sondy, který je srovnatelný, i když s nižší intenzitou, s hodnocením materiálů sondy provozované v surových spalinách.

Bez korozního poškození nebo pouze s ojedinělým výskytem jsou opět slitiny na bázi Ni. Poněkud zvýšenou korozní odolnost z hlediska intenzity korozního poškození prokázala ocel SAF 2507, 17 348.

Hodnocení korozního poškození svarových spojů, vzhledem k rozsahu materiálů nebylo zahrnuto do předložené práce a lze souhrnně uvést, že odpovídá poškození adekvátnímu spojovaným materiálům.

Závěry

Z provedených provozních zkoušek vybraných materiálů korozivzdorných ocelí a vysoce legovaných slitin sestavených do korozních sond a zkoušených v podmínkách pod rosným bodem surových a čistých spalin v odsířovacím zařízení na EPOČ – blok 6 – lze konstatovat různý stupeň korozního a erozního poškození některých nasazených materiálů a to jak v podmínkách surových, tak čistých spalin. V daných podmínkách surových spalin se jedná o prostředí vysoce agresivní, ve kterém nejvyšší korozní odolnost prokázaly vysoce legované slitiny na bázi Ni, s výjimkou těch, v nichž chemické složení nezaručuje stabilitu pasivního stavu.

Ani v podmínkách „čistých“ spalin nelze konstatovat výrazně sníženou agresivitu korozního prostředí. Také v těchto podmínkách nejvyšší korozní odolnost prokázaly uvedené vysokolegované Ni slitiny. V těchto podmínkách je stupeň korozního poškození obecně nižší téměř u všech testovaných materiálů.

Poděkování: Práce byla provedena s podporou GAČR 106/04/1188 a FT – TA/047.

Literatura:

- [1] ČÍHAL, V. *Corrosion and Corrosion Control in Flue Gas Desulphurisation Systems*. RT. 313, Vol. 164, Centre Belge d'Etude de la Corrosion. Bruxelles: 1994, ISSN 0528-4325.

- [2] DESESTRET, A., AOUDOUARD, J. P., CATELIN, D., SOULIGNAC, P. Special Stainless Steels for Application in Wet Scrubber Systems. In *Corrosion '85*. Boston, 1985, paper No. 48.
- [3] Firemní materiály: Odsiřování spalin v ČEZ a.s., Elektrárny Prunéřov, 1999.