

# Provozní zkoušky vybraných ocelí a slitin v prostředí spalin biomasy

V rámci projektu FR-TIP1/073 byly na kotlech pro spalování biomasy odzkoušeny vybrané oceli a slitiny v rozmezí zkušebních teplot 500 až 950 °C. Byly provedeny analýzy úsad z jednotlivých zkušebních míst, gravimetrické vyhodnocení hmotnostních změn ve formě úbytků hmotnosti, metalografie povrchu vzorků a rovněž mikroanalýza korozních vrstev i penetrace do základního materiálu. Po přepočtu naměřených hodnot na mm/rok a posouzením korozního napadení byla vyhodnocena použitelnost zkoušených materiálů při daných teplotách i prostředí.

## Úvod

Mezi obnovitelné zdroje energie (OZE) patří na přední místo spalování biomasy. Spalování je podporováno legislativně dotační podporou tzv. zelené energie. Proto i velké energetické firmy spoluspalují biomasu s uhlím, dochází ke zvyšování podílu biomasy až na 100 % (fluidní kotel v Elektraně Hodonín). Zpravidla se nespaluje drahá „bílá“ dřevní štěpka, ale „zelená“ lesní štěpka. Dále jsou stavěny kotle na energetické využití pouze biomasy - např. kotel v Dalkia Krnov (konstrukce a výroba První brněnská strojírna).

Vzhledem ke značné spotřebě lesní štěpky do velkých fluidních kotlů, místních kotelen i domácích kotlíků bude tato štěpka brzy nedostatková. K jejímu nahrazení lze s úspěchem použít

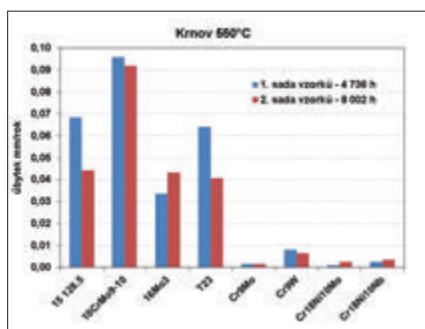
rostlinnou biomasu. Počáteční nadšené experimenty s energetickými rostlinami se nesetkaly s velkým ohlasem, proti byla i ekologická ochrana krajiny. Proto většího významu (s využitím ve formě peletek do domácích kotlů) nabývá spalování slámy. Kromě větších teplárenských horkovodních kotlů byly postaveny v České republice i energetické kotle na spalování slámy v Jindřichově Hradci a Kutné Hoře. Zde jsou použity lisované balíky slámy. Do fluidních kotlů se přidává okolo 10 % slamených peletek. Nevýhodou rostlinné biomasy je obsah chloru i síry v palivu, což se může projevit vysokoteplotní korozí teplosměnných ploch. Proto zatím energetické kotle na spalování slámy jsou konstruovány na teploty výstupní páry 400 °C, resp. 450 °C (zkušenosti spaloven komunálního

odpadu), kdy lze volit na teplosměnné plochy nízkolegované žárupné materiály. Pro vyšší teploty je potom nutno volit chromové feritické oceli nebo oceli austenitické.

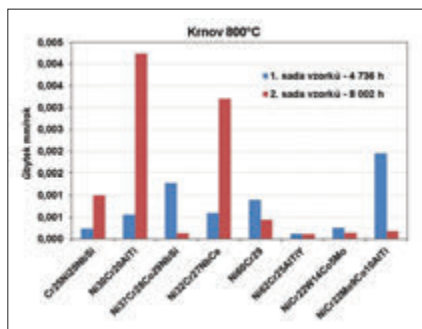
V rámci projektu FES jsme prováděli zkoušky vysokoteplotní koroze vybraných materiálů v kotlech na spalování černého i hnědého uhlí (Dětmarovice, Pruněřov) a dále v kotli na spalování dřevní štěpky (Krnov) a slámy (Jindřichův Hradec). Pro tuto prezentaci byly zvoleny výsledky z obou biomasoných kotlů.

## Metodika zkoušek

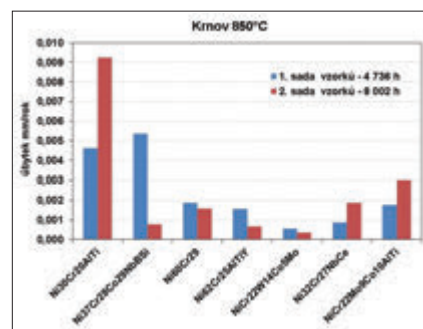
Pro zkoušky byla zvolena celá řada nízkolegovaných ocelí, vyselektovaných chromových ocelí, austenitů a Cr-Ni a Cr-Ni-Co slitin, které byly



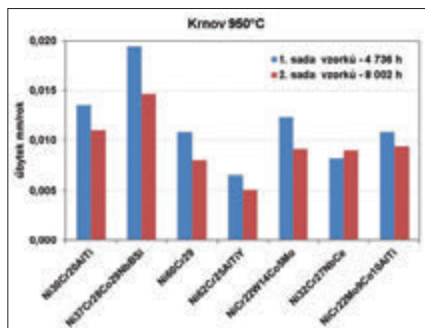
Obr. 1



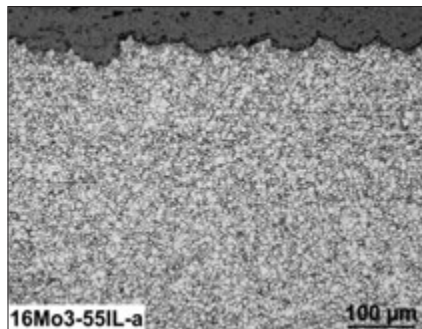
Obr. 2



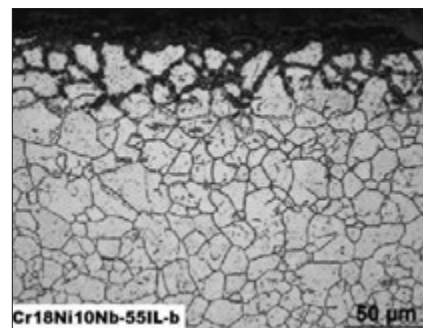
Obr. 3



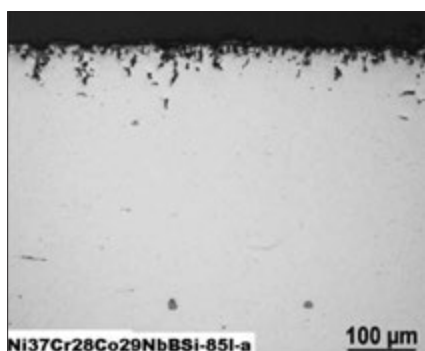
Obr. 4



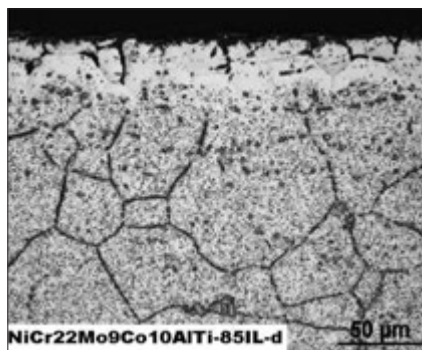
Obr. 5



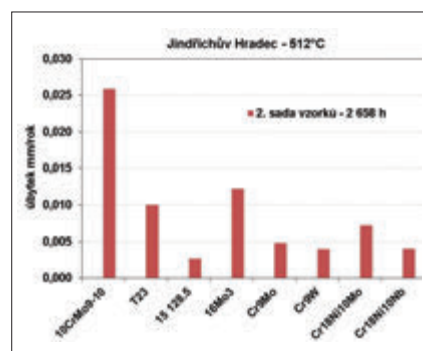
Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9

nasazovány podle zkušebních teplot. Vzorky byly úřezky z trubek, tloušťky 8 mm. Od každého materiálu byly založeny dva kroužky a postupně vyjímány a hodnoceny (1 a 2 sada vzorků). Vzorky byly nasazeny na nerezovou tyč, jednotlivé vzorky byly odděleny keramickými kroužky. Takto připravená zkouška byla vložena do kotle v místech s upravenými vstupními dvířky a změřenou teplotou spalin. Vyjímání bylo zpravidla při odstávce kotle - Jindřichův Hradec, u ostatních kotlů bylo možno vyjmout vzorky i během provozu. Po vyjmutí byly vzorky gravimetricky vyhodnoceny formou úbytků hmotnosti a byly zhotoveny metalografické výbrusy, které byly použity i pro měření na mikrosondě.

**Výsledky zkoušek**

**Kotel na spalování dřevní štěpky, Dalkia Krnov**

Před hodnocením exponovaných vzorků ve dvou etapách byly z povrchu vzorků sejmuty úsady a analyzovány na mikrosondě CAMEBAX. Naměřené hodnoty jsou v tab. 1 (pouze vybrané prvky). Z tabulky je patmo, že v úsadě ze spalované dřevní štěpky jsou vyšší obsahy síry a prakticky se nevyskytuje chlor (forma síranů a chloridů).

Exponované vzorky byly odebrány ve dvou etapách, z povrchu byla odstraněna korozní vrstva a byly gravimetricky vyhodnoceny úbytky hmotnosti. Po přepočtu g/m<sup>2</sup> na mm/rok byly výsledky graficky znázorněny formou sloupcových diagramů na obr. 1 až 4. Při metalografickém hodnocení byla při zkušební teplotě 550 °C u nízkolegovaných ocelí zjištěna na povrchu vzorků plošná koroze (obr. 5), u austenitických ocelí docházelo k penetraci kyslíku po hranicích austenitických zrn do základního materiálu a následnému růstu vnitřní oxidické vrstvy (obr. 6). Stejný průběh byl i u niklových slitin za vyšších teplot

(obr. 7), navíc v celém průřezu vzorku docházelo u některých slitin k precipitaci karbidů chromu plošně i ve formě obálek po hranicích zrn (obr. 8). Při mikroanalýze povrchových vrstev i penetrace po hranicích zrn bylo zajímavé zjištění, že i přes významný podíl síry v úsadě se síra nepodílela na penetraci do základního materiálu.

**Kotel na spalování slámy, ČEZ Jindřichův Hradec**

Analýza úsad v místě uložených vzorků je v tab. 2. Z analýzy je vysoký obsah chloru při teplotě 790 až 6,22 hm %, na zbývajících teplotách byly obsahy chloru na úrovni 1,35 hm %. Obsah síry se pohyboval na úrovni 6 hm %. Tato měření jsme prováděli i v předchozích letech se stejným výsledkem, tedy maximální obsahy chloru v úsadě ze spalovací komory, v dalších tazích se potom obsah chloru pohyboval na úrovni 1,5 hm %.

Exponované vzorky měly být opět odebírány ve dvou etapách. Bohužel však při provozu kotle dochází k jeho častému ucpávání úletovým popílkem a je nutno kotel vyčistit. Přes veškerou snahu se nepodařilo uhlídat a v první etapě byly nenávratně ztraceny vzorky z teploty 512 °C (pro druhou etapu znovu nasazeny) a ve druhé potom vzorky při teplotě 790 °C. Proto hodnocení bylo v těchto dvou případech provedeno pouze pro jednu etapu zkoušek. Výsledky v přepočtu na mm/rok jsou potom graficky vyneseny na obr. 9, 10 a 11.

Při metalografickém vyhodnocení vzorky při teplotě 512 °C byly pouze minimálně korozně napadeny. U nízkolegovaných a martenzitických ocelí byla zřetelně rozlišena vnější i vnitřní korozní vrstva (obr. 12, 13 a 14). Při teplotě 590 °C bylo již korozní napadení výrazné, jak je patmo z napadení austenitických ocelí na obr. 15, 16 a 17. Při nejvyšší teplotě 790 °C byly zkoušeny převážně niklové slitiny, napadení probíhalo přes vyloučené

karbidy chromu a po hranicích zrn (obr. 18, 19 a 20). U slitiny Ni32Cr27NbCe došlo i ke značné precipitaci karbidů v celém průřezu vzorků (obr. 21).

Mikroanalýza prokázala vysoké obsahy železa a nízký obsah chromu ve vnější oxidické vrstvě, ve vnitřní oxidické vrstvě byl obsah chromu vysoký, zpravidla vyšší než v základním materiálu. Rozdíl mezi složením spalin u kotlů na spalování slámy, dřevní štěpky, hnědého a černého uhlí je možno posoudit z diagramu pro zkušební teplotu 800 °C, kdy byly na všech kotlech zkoušeny shodné materiály.

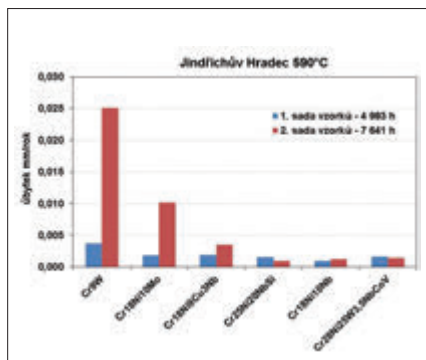
**Diskuze výsledků a závěry**

Pro provozní zkoušky byly vybrány oceli a slitiny, které by měly při zvolené zkušební teplotě i prostředí být vyhovující. Proto úbytky hmotnosti v mm/rok jsou pro prostředí spalování dřevních štěpek velmi nízké a tedy vyhovující pro provozní použití. U kotle, spalujícího slámu + seno toto rovněž platí pro nižší teploty, i když nízkolegované oceli mají při teplotě 512 °C úbytky o řád vyšší než martenzitické a austenitické oceli. Pro teplotu 590 °C nebyly do zkoušek zařazeny nízkolegované žárupevné oceli a výsledky byly výborné.

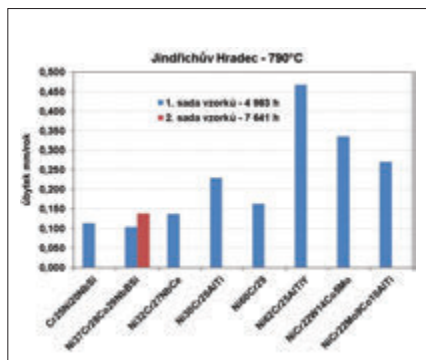
Pro extrémní teplotu 790 °C při kritériu životnosti max. 0,2 mm/rok již polovina zkoušených slitin nevyhověla. S provozním použitím na vysokou teplotu lze vycházet z těchto výsledků a použít některé z čtyř zbylých materiálů.

**Literatura**

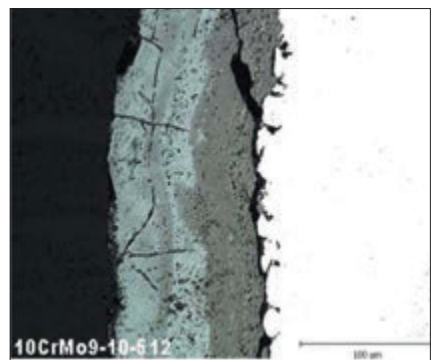
- [1] J. Cizner a kol.: Zkoušky vybraných ocelí a slitin v provozních podmínkách, Zpráva SVÚM, č. 11 44 021, 12. 2011
- [2] J. Cizner a kol.: Zkoušky vybraných ocelí a slitin v provozních podmínkách, Zpráva SVÚM, č. 12 44 026, 12. 2012



Obr. 10



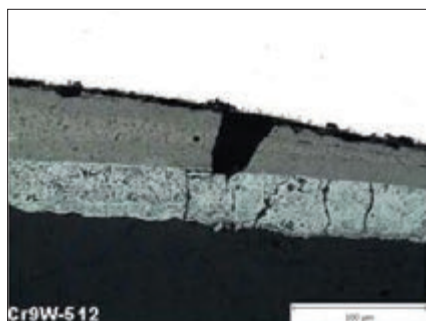
Obr. 11



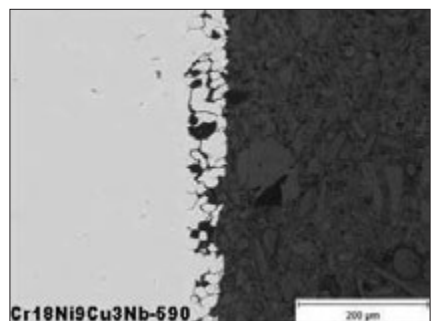
Obr. 12



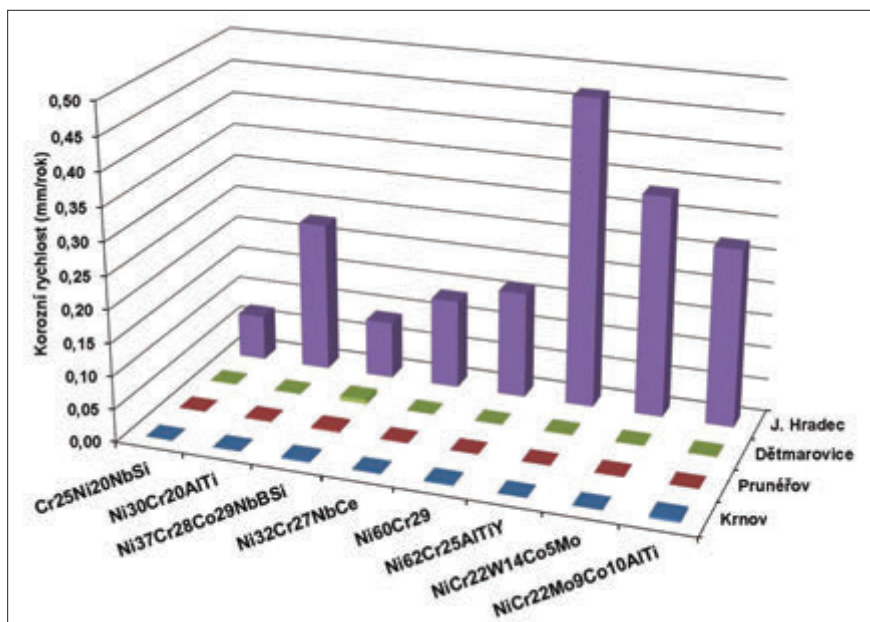
Obr. 13



Obr. 14



Obr. 15



Obr. 22

Prvek	550 °C	800 °C	850 °C	900 °C
O	37,85 ± 4,94	47,71 ± 2,2	57,47 ± 5,22	45,35 ± 6,04
S	3,28 ± 0,76	5,82 ± 0,5	0,58 ± 0,22	4,42 ± 1,47
Cl	0,07 ± 0,02	0	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02
K	7,59 ± 1,46	10,21 ± 0,2	7,31 ± 2,08	17,08 ± 1,98
Ca	24,51 ± 3,19	21,28 ± 3,2	18,22 ± 1,96	14,55 ± 2,91
Fe	1,66 ± 0,38	1,32 ± 0,1	2,14 ± 1,08	0,48 ± 0,16

Tab. 1 – Kvantitativní analýzy – Krnov

Prvek	512 °C	590 °C	790 °C
O	71,30 ± 2,02	73,60 ± 0,39	66,65 ± 1,63
S	5,86 ± 0,75	6,45 ± 1,99	5,92 ± 0,33
Cl	1,27 ± 0,06	1,35 ± 0,29	6,22 ± 0,83
K	2,16 ± 0,61	3,04 ± 0,88	1,00 ± 0,21
Ca	8,91 ± 0,31	6,74 ± 0,43	7,37 ± 0,68
Fe	0,28 ± 0,19	0,18 ± 0,02	0,02 ± 0,01

Tab. 2 – Kvantitativní analýzy – Jindřichův Hradec

**Tento projekt FR-T11/073 byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu.**

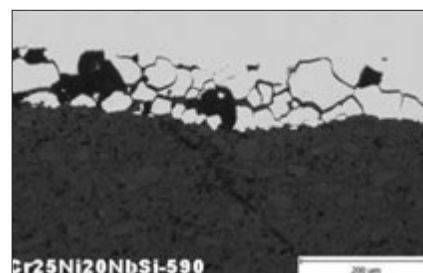
**Ing. Josef Cizner, CSc., SVÚM a.s.,  
Ing. Sárka Hermanová,  
Vítkovice Power Engineering a.s.**

#### Operating tests of selected steels and alloys in the environment of biomass flue gases

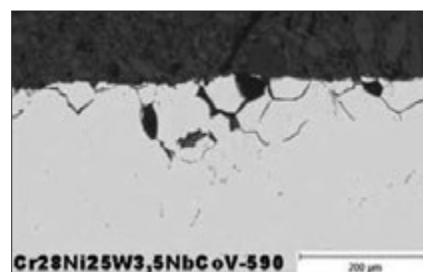
As part of the FR-TIP1/073 project, selected steels and alloys were tested on biomass combustion boilers in the test temperature range of 500 to 950 °C. Analyses were carried out on the deposits in individual test sites, along with a gravimetric evaluation of weight changes in the form of weight loss, metallographic tests of sample surfaces and a microanalysis of corrosion layers and penetration into the base material. After converting the measured values to mm/year and an assessment of corrosion, the usability of the tested materials at the specified temperatures and in the specified environments was assessed.

#### Эксплуатационные тесты отдельных видов стали и сплавов в среде продуктов сгорания биомассы

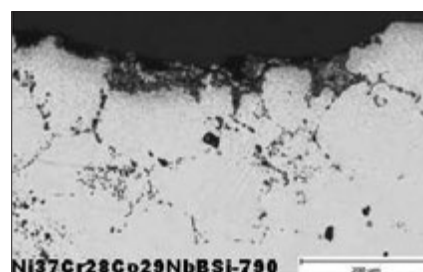
В рамках проекта FR-TIP1/073 на котлах для сжигания биомассы были протестированы отдельные виды стали и сплавов. Эксплуатационная температура во время тестов была от 500 до 950 °C. Был проведен анализ изменений отдельных тестируемых участков, гравиметрическая оценка изменения массы в форме уменьшения массы тестируемого материала, металлография поверхности образцов, а так же микроанализ коррозийных слоев и проникновение в основу материала. После подсчетов полученных данных на мм/год и определения влияния коррозии, было составлено заключение об использовании тестируемых материалов в данных условиях и при данной температуре.



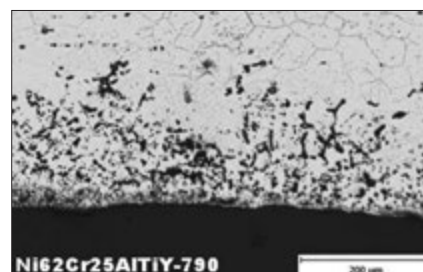
Obr. 16



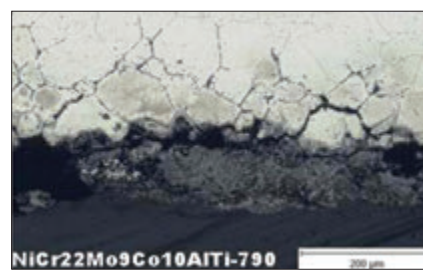
Obr. 17



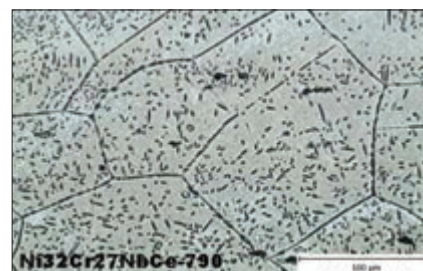
Obr. 18



Obr. 19



Obr. 20



Obr. 21