

## DEGRADAČNÍ PROCESY MEMBRÁNOVÝCH STĚN PŘI SPALOVÁNÍ BIOMASY

### DEGRADATION PROCESSES OF MEMBRANE WALLS DURING BIOMASS BURNING

Jiří Janovec <sup>a)</sup>, Lucie Pilsová <sup>a)</sup>, Josef Cizner <sup>b)</sup> a Zdeněk Funda <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Ústav materiálového inženýrství, Strojní fakulta ČVUT v Praze

<sup>b)</sup> SVÚM a.s., Výzkumný ústav Čelákovice

<sup>c)</sup> BFS Industry, s.r.o., Praha 5

#### Abstrakt

Životnost spodních částí membránových stěn je ovlivněna provozními parametry a konstrukčním provedením kotlů ale především použitým palivem. Při spalování lesní štěpky, slámy, kukuřice a tuhých alternativních paliv, vznikajících při recyklaci většinou plastových obalů, dochází ke zcela rozdílným chemickým poměrům a tím k interakci různě agresivních korodentů s povrchem membránových stěn.

Při běžném použití nelegovaných či nízkolegovaných ocelí může v důsledku kombinace korozního napadení a abrazivního opotřebení docházet k úbytkům stěn v řádu mm/rok.

V příspěvku jsou dokumentovány mikrostrukturální a mikrochemické analýzy popsaného poškození, stanoveny hlavní příčiny a diskutovány možné způsoby ochrany.

#### Abstract

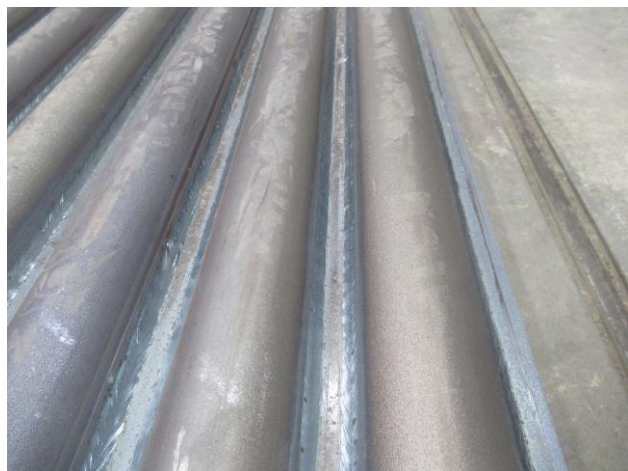
The service life of the lower parts of the membrane walls is influenced by the operating parameters and design of the boilers, but above all, by the fuel used. During the combustion of wood chips, straw, corn, and solid alternative fuels, created during the recycling of mostly plastic packaging, completely different chemical conditions occur, and thus the interaction of variously aggressive corrodents with the surface of the membrane walls.

With the regular use of unalloyed or low-alloyed steels, wall losses in the order of mm/year can occur due to a combination of corrosion attack and abrasive wear. In the paper, microstructural and microchemical analyzes of the described damage are documented, the main causes are determined, and possible methods of protection are discussed.

#### Úvod

Membránové stěny jsou nedílnou součástí energetických kotlů. Průměr trubek standardně bývá 60,3 mm, 57 a 51 mm, případně i jiné dle požadavku. Obvyklý počet trubek v membránovém panelu bývá 2 až 11, tloušťka stěny trubek min. 3 mm. Trubky se vyrábějí běžně z ocelí P235 GH, P265GH a 16Mo3, případně dle požadavku (obr. 1).

Membránové stěny se vyrábí dle ČSN EN 12952. Obvykle je pro výrobu membránových stěn použita svařovací metoda 121 svařování pod tavidlem vícehořákovým automatem. Montážní svary bývají provedeny ručně či 135/MAG, také se používá hybridní laserové svařování.

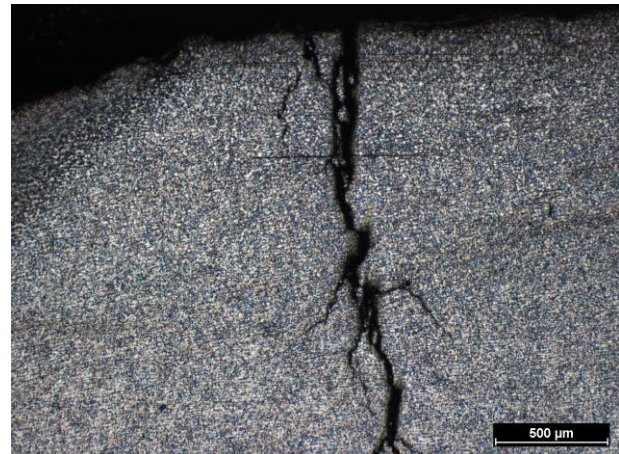
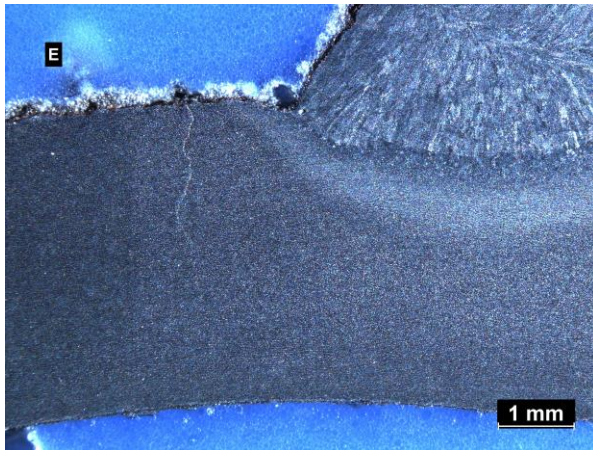


Obr. 1: Membránová stěna

## Degradační procesy membránových stěn

Životnost membránových stěn je ovlivněna provozními parametry a konstrukčním provedením kotlů, ale především použitým palivem, a to u všech typů průmyslových kotlů, tj. horkovodních, teplovodních i parních.

Jako u každé svařované konstrukce je citlivou oblastí provedení svarových spojů, zde koutových svarů mezi trubkou a praporkem. U současných kotláren původní problémy snížené kvality svarů byly odstraněny používáním automatizovaných multihorákových systémů. Přesto se můžeme po krátkém provozu setkat s netěsností stěny, iniciovanou trhlinou z tepelně ovlivněné zóny TOZ svaru, viz obr. 2 a) a b).



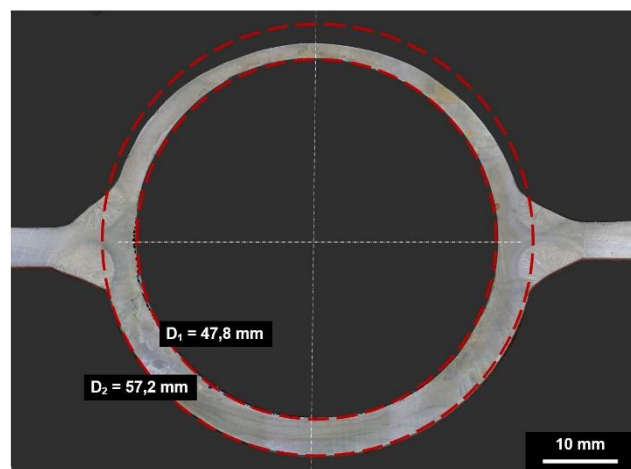
Obr. 2: a) makrostruktura trhliny

b) mikrostruktura trhliny

Mikrostrukturální rozbory ukázaly, že trhliny mají vždy stejný charakter, jejich orientace, průběh a případné větvení od vnějšího povrchu jsou obdobné, interkrystalické. Iniciační oblast na povrchu je lineární do hloubky 100 až 200  $\mu\text{m}$ . V místě povrchového rozevření jsou trhliny vyplněny oxidickým znečištěním. Také povrchové oblasti trubky vykazují znaky korozního napadení, zřejmě povrchovými hydratovanými oxidy či hydroxidy. Směr postupu trhliny stěnou trubky určuje provozní napjatost v membránové stěně, jde o typický průběh trhliny vyvolaný korozi pod napětím. Následný interkrystalický průběh, větvení a vybočování trhliny svědčí o vyšší plastizační schopnosti oblastí trubky a praporku, vzdálenějších od TOZ svarového kovu.

Koncentrace vodíku, stanovená na spalovacím analyzátoru Galileo G8, vykazovala u základního materiálu trubky, praporku nebo svarového kovu běžné hodnoty od 2,02 do 5,7 ppm. Na povrchu v místě vzniku trhlín byla naměřena extrémně vysoká a nepřijatelná koncentrace vodíku 91,7 ppm. Koncentrace vodíku na vnějších površích membránové stěny se pohybovala opět v jednotkách ppm. Zdroj koncentračního nárůstu vodíku, a tedy vodíkového zkřehnutí leží uvnitř ve spalovací komoře. Jde zřejmě o důsledek redukční atmosféry a provozní disociace metanu či sirovodíku ve spalovacím prostoru [1].

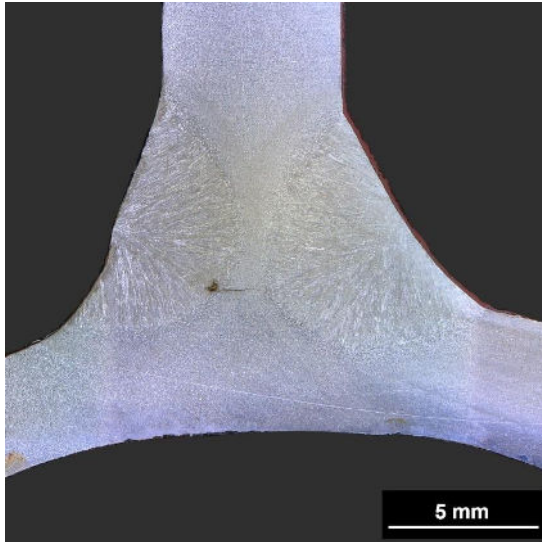
Zcela jiný mechanismus poškození membránové stěny ukazuje obr. 3 při pálení štěpky v horkovodním kotli.



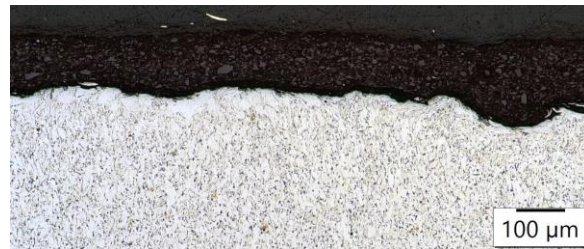


Po cca 1,5ročním provozu došlo na u stěny 4,7 mm na straně palivové komory k poklesu až na minimální hodnotu 2,03 mm.

Svarové spoje (obr. 4) provedené hybridním laserovým svařováním hodnocené dle ČSN EN ISO 5817 vykazaly nejvyšší stupeň kvality B. Kontrola chemického složení trubek, praporků i přídavného materiálu potvrdila, že hodnoty plně odpovídají chemickému složení dodaných taveb dle certifikátů 3.1.



a)



b)

Obr. 4: Provedení koutových svarů Obr. 5: Povrch trubek a) zeslabení b) vnější

Z mikrostrukturálních analýz vyplynulo, že ztenčování stěn trubek membránových stěn na povrchu styku se spalinami (obr. 5 a) je důsledkem masivního odlupování korozních spodin vznikajících při provozu kotle. Z povrchů jsou odstraňovány povrchové nerovnosti, vznikající při výrobě plechů či trubek. K uvedené delaminaci povrchových vrstev trubek může docházet jak dilatačními změnami, tak erozivním opotřebováním abrazivních částic ve spalinách.

K popsanému koroznímu napadení trubek dochází jen v dolních částech membránových stěn, a to jak levé, tak pravé stěny. Korozní napadení vnitřních povrchů trubek je zanedbatelné a dokládá, že vodní hospodářství kotle nevykazuje žádné závady. Také vnější ochranný povrchový nátěr membránových stěn prokazuje plnou funkčnost (obr. 5 b).

Smluvní podmínky mezi dodavatelem kotle a provozovatelem vymezily velikosti granulátu štěpky 8–63 mm a hustoty 280–350 kg/m a limity spalin v hm. procentech pro:

Obsah popele v sušině:	5	Camebax MICRO
C	51	21,65 – 26,04
S	0,02	2,11 – 2,74
N	0,1	-
H	6,3	-
Cl	0,01	2,44 – 3,27
Fl	0,0023	-
K	0,4	0,99 – 1,59
Al	-	19,27 – 20,24
Mg	-	5,02 – 6,51

K identifikaci agresivního korodentu byl použit mikrochemický elektronový analyzátor Camebax MICRO, chemické složení odebraných korozních zplodin viz v pravé části.

V případě zelené štěpky při pálení slámy či kukuřice se lze u uvedenými vysokými koncentracemi setkat, přitom při pálení kukuřice se navíc zvyšuje obsah popelovin obsahující abrazivní částice a životnost komponent spalovacích prostorů prudce klesá. Požadovaná 20letá životnost

klesá na jednotky roků. Také při dospalování peletků z recyklačních procesů, především termoplastických materiálů, jsou zjišťovány vysoké koncentrace korozně agresivních prvků Cl a S a prudký pokles životnosti komponent kotlů. Vysoká koncentrace Al (kolem 20 %) může souviset se spalováním TAP, obsahující Al folie. Hliník by pak měl být zjistitelný ve spodní části kotle či na roštu.

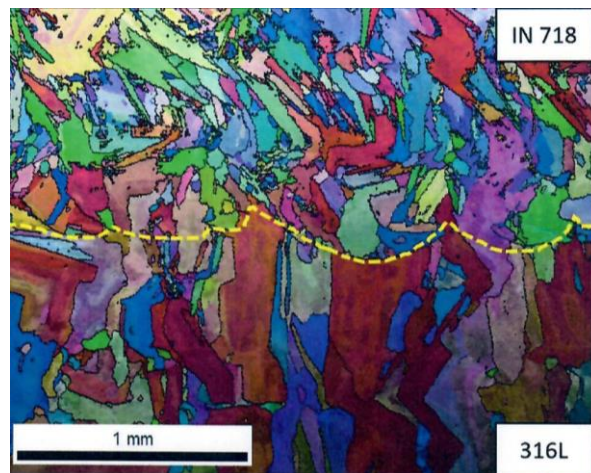
Způsob degradace používaných ocelí závisí na maximálních teplotách při provozech kotlů. U parních kotlů při dosahování teplot 315 až 480 °C dochází v důsledku oxidů síry k sulfataci materiálu trubek především eutektickými solemi sodíku a draslíku s teplotou tání 427 °C. V případě solí vanadu je teplota tání kolem 530 °C. Při vysoké koncentraci Cl při těchto vysokých teplotách nad rosným bodem dochází ke vzniku solí Cl s K, Na Al a Si zase s teplotami tání kolem 350 až 450 °C.

V případech teplovodních kotlů s max. teplotami spalin v oblasti 140 až 188 °C vznikají však v návaznosti na vrstvu paliva na roštích a jeho vlhkost a na výši rosného bodu podmínky ke vzniku kyselých kondenzátů Cl a S. Ty stékají do dolních spalovacích prostor kotlů a v kombinaci s erozivním opotřebením abrazivními částicemi dochází k masivnímu koroznímu úbytku ocelí. V redukčních atmosférách (viz vysoké obsahy C a S) může dojít i ke stékání dehtu a vzniku H<sub>2</sub>S.

Účinným bariérovým prostředkem proti popsanému mechanismu korozního napadení v kombinaci s erozivně abrazivním opotřebením je řešení membránových stěn jako u spaloven komunálního odpadu. Jde o dvouvrstvé návary Inconelem 625, když druhou vrstvou se potlačuje negativní vliv difúzního Fe v první vrstvě. Ke zvýšení abrazivní odolnosti popílků se nově využívá plasmového pulzního navařování PTA (Plasma Transferred Arc) s 15 či 30 % přídavky SiC nebo B<sub>4</sub>C, zpevňující inconelovou matici na 800 či 1000 HV [2].

V roce 2019 byla hlavním autorem příspěvku na této konferenci prezentována přednáška „Vývoj a vlastnosti termálních metalických nástřiků (NiCr nebo NiCrMoWTi) k prodloužení životnosti komponent spaloven, tepláren a energetických celků“.

Kvalitnější rozhraní koaxiálního přechodu mezi hrubozrnnou 316L a jemnozrnným inconelem IN 718, vytvořeného 3D tiskem, ukazuje obr. 6. [3]



Obr. 6: EBSD analýza oblasti přechodu 316L a IN 718

## Literatura

- [1] JANOVEC, Jiří. *Strukturální a chemická analýza trhlin vzorků z membránové stěny*. Praha, 2016, Znalecký posudek 25-2/16.
- [2] STULHOFER, Jan. *Navařování abrazivzdorných povlaků metodou pulzního PTA*, FS ČVUT v Praze, 2022, Diplomová práce.
- [3] UHLÍK, Matouš. *Vliv deformační rychlosti na mechanické vlastnosti funkčně gradovaných materiálů vytvořených aditivními technologiemi*. FS ČVUT v Praze, 2022, Diplomová práce.