

Konstrukční materiály pro technologie CCS

Jana Petruš, VŠCHT Praha, petruj@vscht.cz, Jana Poláčková, VŠCHT Praha

Souhrn

Aktivita „H“ projektu vysokoteplotní sorpce CO_2 ze spalin s použitím karbonátové smyčky je zaměřena na materiálový výzkum konstrukčních materiálů použitelných ke stavbě technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky. V rámci této aktivity bylo navrženo a sestaveno experimentální zařízení pro testování životnosti vybraných materiálů a provedena expozice za teploty 900°C v prostředí CO_2 . Testované vzorky materiálů byly analyzovány gravimetricky, metalograficky, metodami XPS, SEM a GDOES.

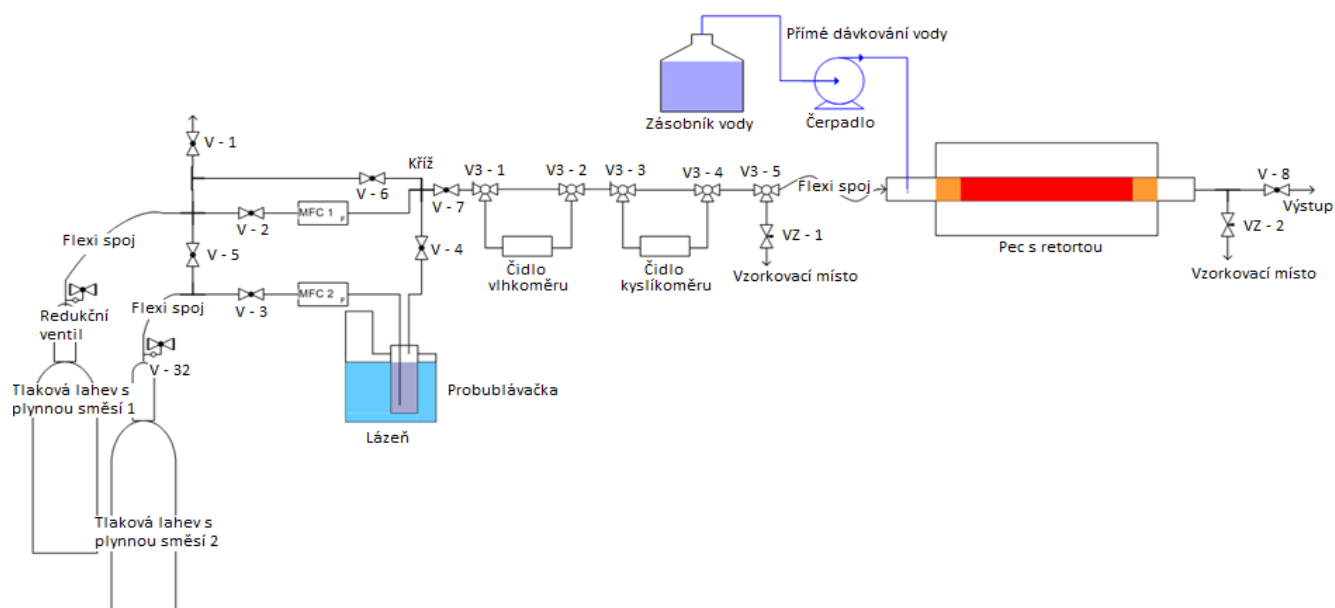
Klíčová slova: CCS, CO_2 , koroze

Představení cílů projektu

Cílem dílčí aktivity H projektu HITECARLO (Výzkum vysokoteplotní sorpce CO_2 ze spalin s využitím karbonátové smyčky) je výzkum a ověření technologií zachytu CO_2 pomocí vysokoteplotní karbonátové smyčky z pohledu konstrukčních materiálů, jejich životnosti a korozní odolnosti v prostředí technologie CCS.

V průběhu řešení projektu bylo navrženo schéma experimentálního zařízení pro vysokoteplotní testování korozní odolnosti materiálů v plynných prostředích. Na základě provedeného materiálového výzkumu a identifikace provozních nároků jednotlivých komponent byl návrh zařízení optimalizován a byl proveden vysokoteplotní korozní test v modelovém prostředí čistého CO_2 a teploty 900°C . Tento test podal obecnou představu o chování zvolených materiálů. Následovaly experimenty přibližující se složením plynného prostředí reálným podmínkám provozů zachytu CO_2 , které přinesou více informací o změně vlastností a degradaci materiálů v daném prostředí. Na materiály pro konstrukci technologií CCS má velký vliv obsah nečistot v zachycovaném CO_2 a to především vlhkost, SO_2 , O_2 a dalších. Pro studium chování materiálů technologií CCS bude nezbytné provedení dalších experimentů a srovnání chování materiálů v modelových prostředích vysokoteplotní karbonátové smyčky.

Experimentální zařízení



Obr. 1 Schéma experimentálního zařízení

Pro testování koroze v prostředí technologií CCS bylo navrženo experimentální zařízení (Obr. 1) pro plynná prostředí do teploty až 1000°C za atmosférického tlaku. Hlavní součástí zařízení je vysokoteplotní programovatelná pec, její experimentální prostor tvoří křemenná retorta o délce 1000 mm a průměru 80 mm. V retortě v keramickém nosiči budou umístěny vzorky konstrukčních materiálů (viz tab.I). Dle typu experimentu lze do experimentálního prostředí zahrnout také vlhkost. U vstupního plynu bude kontrolován obsah kyslíku, vlhkosti, teplota a průtok. Samotná pec provádí kontrolu průtoku a teploty uvnitř zařízení a délku expozice.

Provedené expozice

První korozní experiment měl za úkol simulovat ideální podmínky v prostředí kalcinátoru. Proto byl jako pracovní plyn zvolen technický CO₂ (čistota 99,5 obj. %), pro vyloučení působení složek atmosféry byly před experimentem vnitřní prostory pece evakuovány a opakovaně proplachovány pracovním plynem. Průtok plynu byl pravidelně kontrolován a regulován na hodnotu 30 cm³·min⁻¹. V aparatuře byl atmosférický tlak a pracovní teplota pece byla udržována na teplotě 900°C po dobu 200hodin (zahřívání začalo na teplotě 20°C, krokem ohřevu 5°C za minutu). Po ukončení experimentu bylo nastaveno postupné chladnutí aparatury s krokem chladnutí 1°C za minutu pro eliminaci možného poškození povrchových vrstev vzorků kovů během teplotního šoku. Experimentálními podmínkami byly vystaveny čtyři vybrané materiály z nerezové oceli a tři niklové superslitiny. Následující expozice probíhaly podle stejné metodiky.

První expozice byla počáteční simulací ideálních podmínek v prostředí kalcinátoru, reálné podmínky těchto technologií budou klást na konstrukční materiály vyšší nároky. Především obsah vlhkosti, nečistot ze spalin a částic popela a korozních spalin může komplikovat provoz CCS technologií a snižovat jejich účinnost. V dalších experimentech (viz níže) bylo modelováno plynné prostředí přibližující se reálným podmínkám vysokoteplotní karbonátové smyčky a dále byly provedeny dva experimenty v reálném provozu v oxyfuel režimu s využitím zařízení "Golem" Fakulty strojní, ČVUT v Praze. Pokusné fluidní ohniště o výkonu 500 kW se používá pro zkoumání spalování různých druhů paliv ve fluidní vrstvě a pro testování aditivního odsiřování. Sledováno je dávkování paliva, aditiva a spalovacího vzduchu. Vzorky zkoumaných materiálů, s vyloučením materiálu P91 (v případě umístění na pozici s teplotami kolem 800°C) z důvodu nízké teplotní odolnosti, byly upevněny do speciálních nosičů upravených pro tento experiment a umístěny na dvě místa zařízení "freeboard" a "přechodová komora" s teplotami charakteristickými i pro procesy kalcinace a karbonatace. [1]

Provedené expozice:

- Dlouhodobé expozice (200h):
 - 1) čisté CO₂, 900°C
 - 2) prostředí spalin: 6,1% O₂, 13,6% CO₂, 0,1% SO₂, N₂ - zbytek, 900°C
 - 3) 80% CO₂, 2% SO₂, 9,99% O₂, 8,02% N₂, 900°C
 - 4) 80% CO₂, 2% SO₂, 9,99% O₂, 8,02% N₂, vlhkost, 900°C
- Reálné expozice ve fluidní vrstvě
(složení vlhkých spalin 65-85% CO₂, 2-10% O₂, <0,5% CO, NO_x, SO₂ aj.), oxy-fuel spalování ve stacionární fluidní vrstvě (cca 30h):
 - I. Pozice "Freeboard", cca 800°C
 - II. Pozice "Přechodová komora", cca 400°C

Tab. I. Přehled materiálů pro korozní testy [2]

Material/%	Fe	Cr	Ni	C	Mo	Ti	Al	Mn	Si	Co	W	Ta	S	P
AISI 304	base	17-19,5	8-10,5	< 0,07										
AISI 316Ti	base	16,5-18,5	10,5-13,5	< 0,08	2-2,5	0,4-0,7								
AISI 316L	base	16,5-18,5	10-12	<0,03	2-2,5			< 2	< 1				<0,015	< 0,045
P91 (1.4903, AISI A213)	base	8-9,5	< 0,4	0,08-0,12	0,85-1,05		< 0,04	0,3-0,6	<0,5					
Inconel 738	<0,35	15,7-16,3	base	0,15-0,2	1,5-2	3,2-3,7	3,2-3,7			8-9	2,4-2,8	1,5-2		
Inconel 713	<5	11-14	base	0,02	3,5-5,5	1	5,5-6,5	<1						
Incoloy 800H	>39,5	19-23	30-35	0,05-0,1		0,15-0,6	0,15-0,6							

Použité metody hodnocení

Po ukončení expozičních a regulovaných snížení teploty zařízení byly vzorky zváženy a byla provedena fotodokumentace stavu vzorků, gravimetrie a zdokumentován povrch vzorků metodou SEM, EDS. U všech exponovaných vzorků byla naměřena celková XPS spektra, která umožňují detekci prvků přítomných v povrchových vrstvách vytvořených oxidických vrstev (Příklad v Tab. II). Metodou GD OES byly analyzovány profily intenzit prvků v povrchových vrstvách studovaných materiálů. Další analýza, která pomůže vysvětlit změny na povrchu materiálů je analýza výbrusů materiálů metodou EDS. Výstupem této metody budou jak prvkové mapy výbrusů vzorků tak bodové analýzy.

Tab. II. Složení povrchů materiálů 1. expozice (v atomárních procentech, měřeno metodou XPS)

at %	C	O	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Nb	Fe	Mn
IN1(738)	11	59,1	-	2,4	-	-	27,4	-	-	-
IN2(713)	7,8	58,8	-	18,4	-	-	15,1	-	-	-
304	22,2	44,6	4,5	15,9	-	-	-	-	12,4	-
800H	7,6	50,2	2,9	12,4	-	-	3,3	-	4,8	18,8
316Ti	6,4	49,3	2,2	-	-	-	-	-	40,3	1,8
316L	13,4	59,8	3,6	6,1	0,4	-	-	-	13,8	2,86

Závěr

V současné době probíhá vyhodnocování a srovnání provedených experimentů a analýz materiálů. Byla ověřena schopnost materiálů odolat vysokým teplotám za přítomnosti CO₂ a zhodnocen stav jejich povrchu. Materiál P91 byl po prvním korozním experimentu z důvodu očekávané nedostatečné teplotní odolnosti vyloučen z následných experimentů za teplot vyšších než 650°C (lze použít pro experimenty za podmínek karbonatce). U zbývajících materiálů bude kromě vyhodnocení analýz sledována také

exfoliace oxidických vrstev - především u materiálů 304 a 316L, korozní produkty ve formě silných a nehomogenních vrstev mohou totiž znečišťovat a zanášet klíčové části zařízení, snižovat tak účinnost procesů a poškozovat technologické součásti.

Literatura

[1] J. Poláčková, J. Petřů, J. Berka, D. Marušáková: PŘÍPRAVA EXPERIMENTÁLNÍHO ZAŘÍZENÍ PRO VYSOKOTEPLTNÍ EXPOZICE MATERIÁLŮ TECHNOLOGIÍ CCS, Paliva 7 (2015), 4., str. 100 – 104.

[2] INOX 2016, *Převodní tabulka norem nerezových materiálů*, viewed 29 February 2016, <<http://www.inoxspol.cz/prevodni-tabulka-norem-nerezovych-materialu-rubrika.html>>.

Financováno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015) a z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2016).