

## Vliv obsahu síry v palivu

- Síra v uhlí se rozlišuje na síru
  - síranovou  $S_{\text{sir}}$
  - pyritovou  $S_{\text{pyr}}$
  - siřičkovou  $S_{\text{s}}$
  - organickou  $S_{\text{org}}$ } síra spalitelná (prchavá)
- První tři uvedené formy jsou obsaženy v popelovinách a to:
  - síranová síra - v síranech, hlavně v sádrovci (sulfáty)
  - pyritová síra - v disulfidech, hlavně v pyritu a markazitu
  - siřičková síra - v monosulfidech, hlavně FeS
- Poslední uvedená forma, síra organická, je vázána v organických sloučeninách a obvykle se stanovuje jako rozdíl veškeré síry v palivu a součtu prvních tří uvedených forem

$$S_{\text{org}} = S_{\text{t}} - (S_{\text{pyr}} + S_{\text{sir}} + S_{\text{s}}).$$

1

## Specifická (měrná) sirnatost

- udává, kolik gramů síry připadá na jednotku výhřevnosti surového uhlí, tedy

$$S_{\text{spf}} = 1000 \cdot \frac{S_{\text{t}}^r}{Q_{\text{i}}^r}$$

kde

$S_{\text{t}}^r$  je obsah síry [kg/kg]

$Q_{\text{i}}^r$  [MJ/kg] je výhřevnost původního vzorku paliva

2

## Důsledky obsahu síry v palivu

- síra ovlivňuje chemické reakce, které za vhodných podmínek probíhají
  - mezi složkami popelovin a teplosměnnou plochou kotle
  - mezi složkami spalin a materiálem teplosměnných ploch kotle.
- úzce tedy souvisí
  - s tvorbou struskových či popílkových nánosů
  - s korozí na straně spalin

3

## Vliv síry na korozi na straně spalin

- Při spalování se spalitelná síra oxiduje na  $\text{SO}_2$  a z menší části, cca z 1 až 5%, na  $\text{SO}_3$
- Tyto plyny vstupují do korozních reakcí s materiálem trubek teplosměnných ploch.
- Vznik a průběh koroze určují především:
  - vlastnosti paliva, tj. obsah síry a dalších nežádoucích složek v popelovinách (např. vanad, alkálie, chlor, apod.)
  - způsob spalování
  - teplota spalin a teplota povrchu teplosměnných ploch v místě koroze.
- Příčiny koroze i její působení a důsledky jsou různé a projevují se v různých částech spalinového traktu kotle.
- Při spalování sirnatého uhlí vznikají koroze
  - vysokoteplotní
  - nízkoteplotní.

4

## Vysokoteplotní koroze

- Vyskytují se na trubkových stěnách ohniště a v oblasti přehříváku.
- Příčinou těchto korozí je především redukční atmosféra - s obsahem CO a H<sub>2</sub> a byť velmi malým podílem sirovodíku.
- Intenzita koroze závisí
  - na složení a vlastnostech plynného prostředí (toto je za přítomnosti H<sub>2</sub>S mnohem agresivnější než čistě redukční nebo oxidační atmosféra)
  - na složení a stavu slinutých nánosů na trubkách
  - na stavu ochranné vrstvy oxidů.
- Při spalování hnědého uhlí a biomasy se vysokoteplotní koroze neprojevují tak často a intenzivně jako
  - při spalování uhlí s malým obsahem V<sup>daf</sup> (horší podmínky pro spalování, redukční atmosféra)
  - při spalování mazutu (vanadová koroze).

5

## Nízkoteplotní koroze

- Tyto vznikají na těch částech parního kotle, kde na materiál kotle mohou působit kondenzující složky spalin.
- Některé složky spalin (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl a jiné) s vodní párou přítomnou ve spalinách při určité teplotě a dalších podmínkách vytvářejí kyseliny
- Jejich páry při ochlazení na teplotu nižší než je jejich rosný bod při dané koncentraci (parciálním tlaku) kondenzují a vzniká tak agresivní kondenzát, který napadá materiály kotle.
- Účinek je závislý
  - na koncentraci korozivních složek
  - na pracovních podmínkách provozovaného zařízení, zejména
    - na teplotě,
    - přebytku vzduchu
    - fyzikálních a chemických vlastnostech popílku ve spalinách. (Tvoří kondenzační jádra).
- Nízkoteplotní koroze vzniká v těch místech, kde teplota povrchu (stěny) a mezní vrstvy v její těsné blízkosti klesne pod teplotu kondenzace vodní páry nebo par kyseliny sírové při daném parciálním tlaku.

6

## Nízkoteplotní koroze

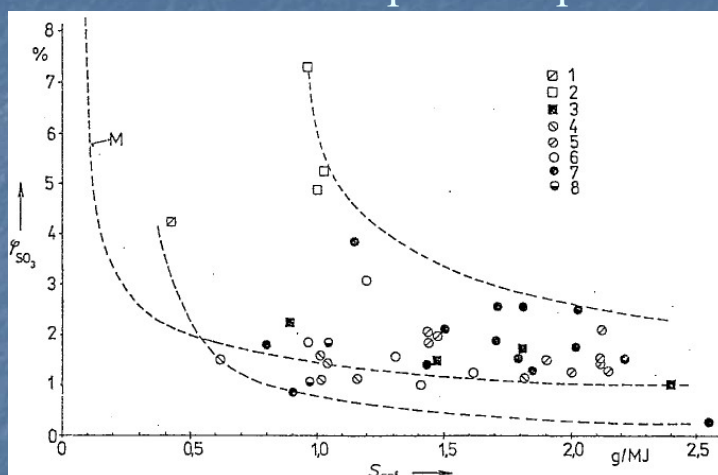
- hlavní příčinou je kondenzace par kyseliny sírové
- parciální tlak kyseliny sírové je úměrný obsahu  $\text{SO}_3$  ve spalinách, tento vzrůstá
  - s rostoucím obsahem síry v palivu
  - se zvětšujícím se obsahem kyslíku ve spalinách.
- V oxidačním prostředí (při větším přebytku vzduchu) se tvoří  $\text{SO}_3$ 
  - přímo,
  - další oxidací (konverzí)  $\text{SO}_2$ .
- Součinitel konverze lze vyjádřit vztahem

$$\omega_{\text{SO}_3} = 100 \cdot \frac{\omega_{\text{SO}_3}}{\omega_{\text{SO}_2} + \omega_{\text{SO}_3}} \quad [\%]$$

kde  $\omega$  jsou objemové podíly složek ve spalinách.

7

## Stupeň konverze $\text{SO}_3$ v závislosti na měrné sírnatosti a způsobu spalování



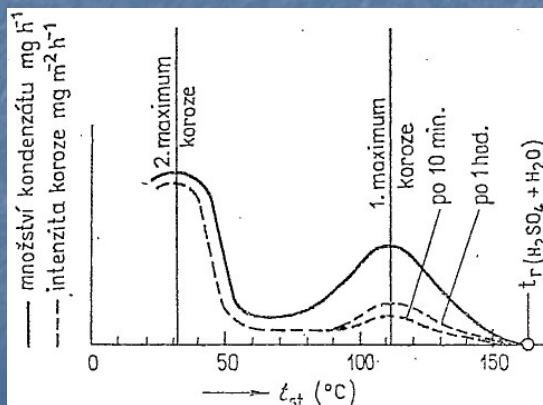
1- roštové ohniště, 40 t/h      3- výtavné ohniště, 80 t/h  
 2- roštové ohniště s přidavným vz.    4 až 8- granulační ohniště, 110 t/h - 220 t/h  
 M- regresní čára udávaná pro kapalná paliva (Murray)

8



## Nízkoteplotní koroze

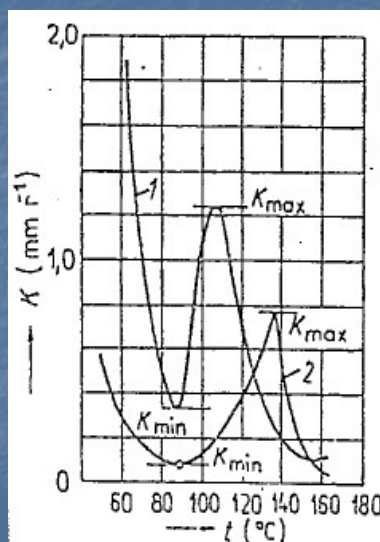
- při obvyklých podmínkách směs ( $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) začne kondenzovat při teplotě kolem  $140^\circ\text{C}$
- koncentrace  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v tvořícím se filmu
  - nejdříve odpovídá koncentraci při odpařování při teplotě  $140^\circ\text{C}$
  - teprve při dalším ochlazení (pod  $140^\circ\text{C}$ ) se začne snižovat (zředňuje se) pokračující kondenzací  $\text{H}_2\text{O}$ .



9

## Nízkoteplotní koroze

- Rychlost koroze
  - závisí na teplotě korodující plochy
  - má charakteristický průběh pro každý druh spalovaného paliva.
- Průběh koroze při spalování sirnatého oleje (1) a hnědého uhlí (2) je uveden na obrázku.
- Kromě nízkoteplotní koroze je průvodním jevem provozu teplosměnných ploch kotle pod teplotou rosného bodu spalin i **nalepování popílku a vznik nánosů**, které v důsledku hydratace sulfátů a silikátů mohou způsobit i **ucpání průtočného průřezu pro spaliny**.



10

## Zohlednění obsahu síry při rozhodování o koncepci kotle a jeho návrhu

### *Nízkoteplotní koroze*

- Při spalování uhlí jsou nízkoteplotní koroze zcela běžným a předpokládaným jevem.
- Konstruktor kotle může pouze
  - omezit jejich rozsah
  - zmenšit jejich účinek
- Při řešení tohoto problému může v zásadě postupovat dvěma směry:
  - zaměřit se na odstranění příčin vzniku této koroze
  - zaměřit se na omezení jejich účinků.

11

## Odstranění (omezení) příčin nízkoteplotní koroze

- cílem je snížení obsahu  $\text{SO}_3$  ve spalinách,
- lze provést např.:
  - snížením obsahu síry ve spalovaném palivu - není dnes k dispozici komerčně využitelný způsob,
  - omezením konverze  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  - snížení parciálního tlaku kyslíku ve spalinách (tedy přebytku vzduchu v kotli). U moderních kotlů je tato možnost - v rámci reálných řešení - již vyčerpána.
  - snížením obsahu  $\text{SO}_3$  ve spalinách aditivním odsiřováním spalin v ohništi kotle. Využívá se zejména
    - u kotlů s fluidním ohništěm s cirkulující fluidní vrstvou - při dávkování aditiva do ohniště se dosahuje účinnost odsiřování nad 90%.
    - u kotlů s roštovým ohništěm - při přidávání práškového aditiva s uhlím na rošt lze dosáhnout účinnost odsiřování 30 až 40% a při dávkování práškového aditiva do horní části ohniště pak až 60%.

12

## Konstrukční opatření pro omezení rozsahu působení nízkoteplotní koroze

- návrh vhodného materiálu teplosměnných ploch pro spalínový ohřívač vzduchu, ať již trubkový nebo regenerativní.
- vhodné materiály pro tyto teplosměnné plochy mohou být
  - **kovové materiály** - vysoce legované oceli obecně nejsou považovány za perspektivní, neboť „zvýšená“ odolnost proti korozi není úměrná ceně. Vhodnější se zdají některé speciální nízkolegované oceli se zvýšenou odolností. Litina se u velkých kotlů nemůže použít.
  - **nekovové materiály** - pro určité podmínky lze použít např. skleněné trubky pro studený konec trubkových ohřívačů vzduchu.
  - **korozivzdorné povlaky a nátěry** - ty mohou být
    - kovové (např. olovo pro ochranu studených kouřovodů a komínů)
    - nekovové, jako např. smalty, makromolekulární hmoty a nátěry.Korozivzdorné smalty se uplatňují především u plechů studeného konce regenerativních ohřívačů vzduchu.  
Povlaky z makromolekulárních látek (fluorované plasty, fenolplasty, pryskyřice) a korozivzdorné nátěry se osvědčily jako jednoduchá a účinná ochrana kouřovodů.
- Použití některého z uvedených materiálů nebo povlaků je především otázka ekonomická

13

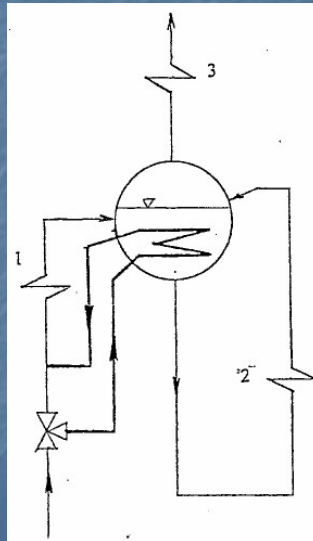
## Konstrukční opatření pro omezení rozsahu působení nízkoteplotní koroze

- konstrukční řešení pro udržení provozní teploty stěny teplosměnné plochy nad teplotou bezpečnou z hlediska nízkoteplotní koroze
- konstrukční řešení lze uplatnit pro
  - Ohřívač vody - nebezpečí nízkoteplotní koroze hrozí jen při nízké teplotě napájecí vody - tj. při napájení kotle odplyněnou vodou (105°C) nebo málo ohřátou vodou, s teplotou nižší než 140°C (160°C).  
Jediným účinným opatřením je zvýšit teplotu napájecí vody na vstupu do ohřívače vody. Toto lze provést (kromě regeneračního přehřevu napájecí vody) např. ohřevem napájecí vody v parním bubnu.
  - Ohřívač vzduchu - teplotu stěny lze udržet nad teplotou bezpečnou z hlediska teploty rosného bodu spalin vhodnými konstrukčními úpravami, kterými se
    - příznivě ovlivní přestup tepla ve spalínovém ohřívači vzduchu
    - zvýší teplota vzduchu na vstupu do spalínového ohřívače vzduchu
    - využije pro sdílení tepla ze spalin do vzduchu vhodná (pomocná) teplotonosná látka.

14



## Schéma přehřevu napájecí vody v bubnu



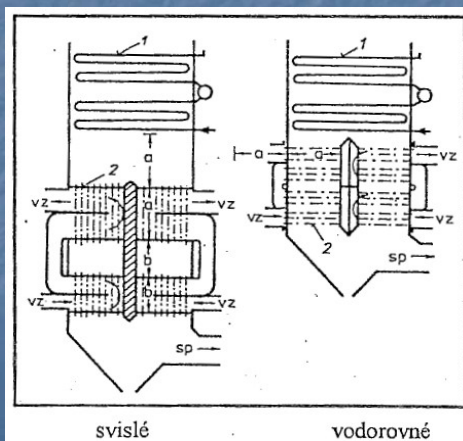
- 1 - ohřívák vody
- 2 - výparník
- 3 - přehřívák

15

## Konstrukční opatření pro omezení rozsahu působení nízkoteplotní koroze

ovlivnění součinitele přestupu tepla u trubkového ohříváku vzduchu.

Příznivé změny součinitele přestupu tepla (poměru  $\alpha_s/\alpha_v$ ) se dosáhne např. změnou způsobu obtékání trubek



- 1 - ohřívák vody
- 2 - trubkový OVZ

16



## Konstrukční opatření pro omezení rozsahu působení nízkoteplotní koroze

### zvýšení teploty vzduchu na vstupu do ohříváku vzduchu

Pro sirnaté uhlí se v praxi provádí předehřev vzduchu na teplotu 65°C až 80°C a velikost ohřevu ( $\Delta t$ ) je výrazně odlišná při provozu kotle v létě a v zimě.

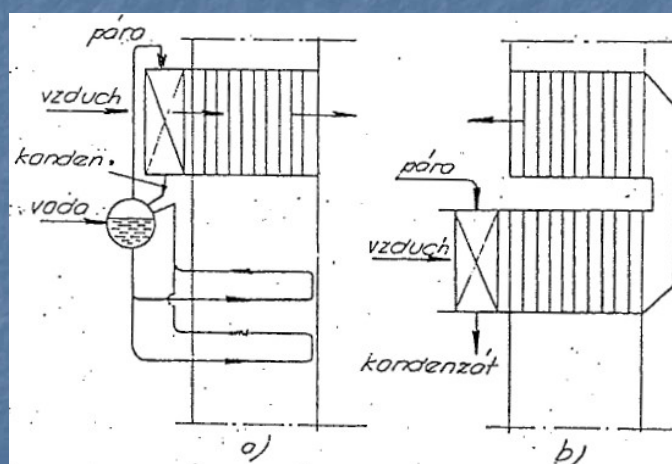
- předehřevu lze dosáhnout prakticky dvěma způsoby:
  - recirkulací ohřátého vzduchu
  - předehřevem vzduchu jiným médiem, např. parou
- někdy se s výhodou používá kombinace obou uvedených způsobů.

### předehřev vzduchu ve výměníku s pomocným teplotní nositelem

ve výměníku tepla z tepelných trubic (Perkinsovy trubky), v nichž je pomocná teplotní nosná látka

17

## Schéma předehřevu vzduchu parou



1 – spalinová odparka 2 – cizí (odběrová) pára

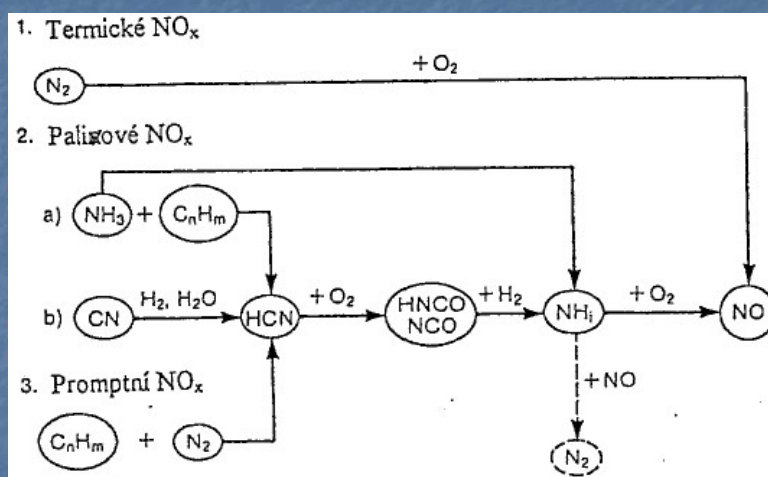
18

## Vliv obsahu dusíku v palivu

- Dusík je součástí prchavé hořlaviny.
- Pro česká uhlí
  - hnědá se jeho obsah v hořlavině pohybuje v rozmezí 0,7% až 1,6%
  - černá v rozmezí 1,1% až 1,9%.
- Agrární biomasa může obsahovat až 5 %  $N^{daf}$
- Při spalování částic uhlí vznikají oxidy dusíku ( $NO_x$ ) jako směs
  - oxidu dusnatého (NO)
  - oxidu dusičitého ( $NO_2$ ),
- výrazně převažuje obsah NO,  $NO_2$  je však několikanásobně toxičtější

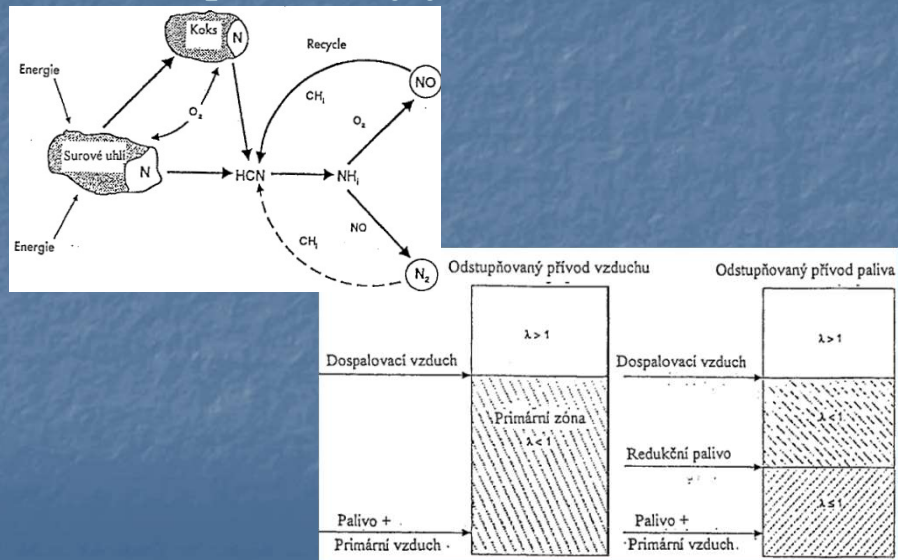
19

## Mechanismus vzniku NO



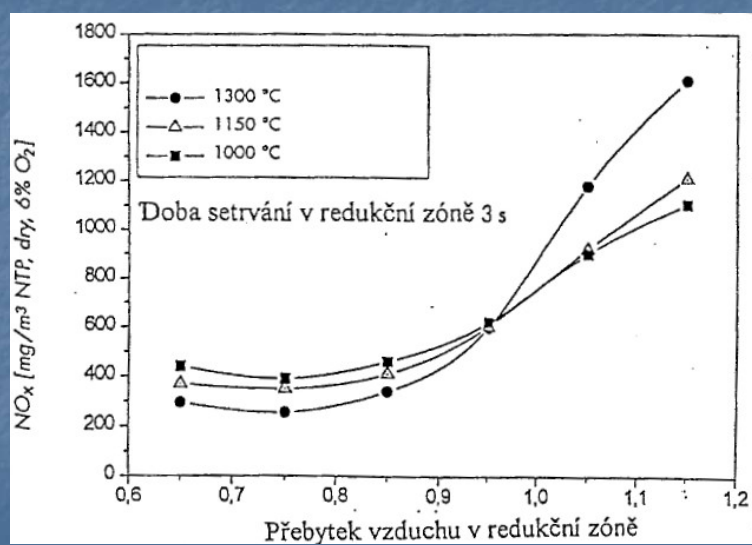
20

## Palivové NO<sub>x</sub> – mechanismus vzniku a potlačení jejich vzniku



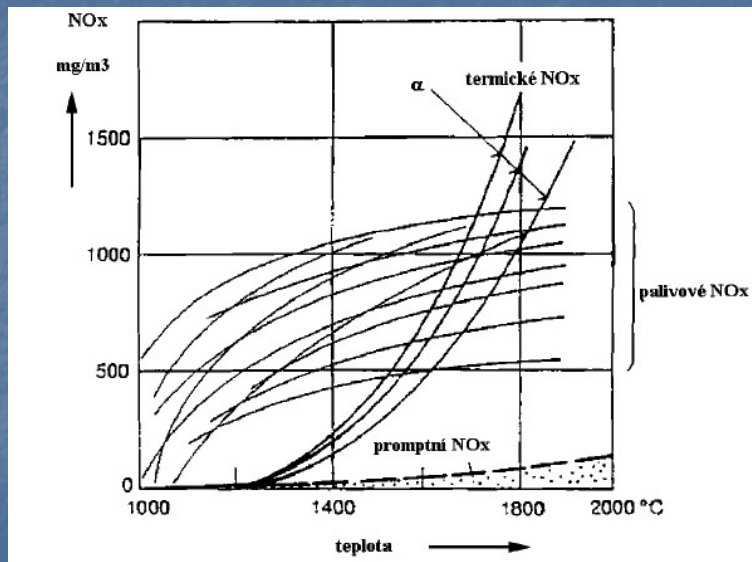
21

## Vliv reakční teploty na tvorbu NO<sub>x</sub>



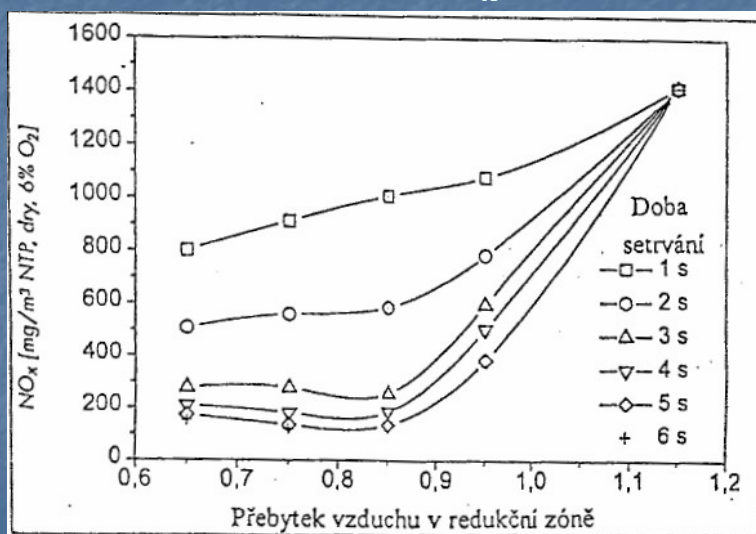
22

## Sumární produkce NO<sub>x</sub> v závislosti na teplotě



23

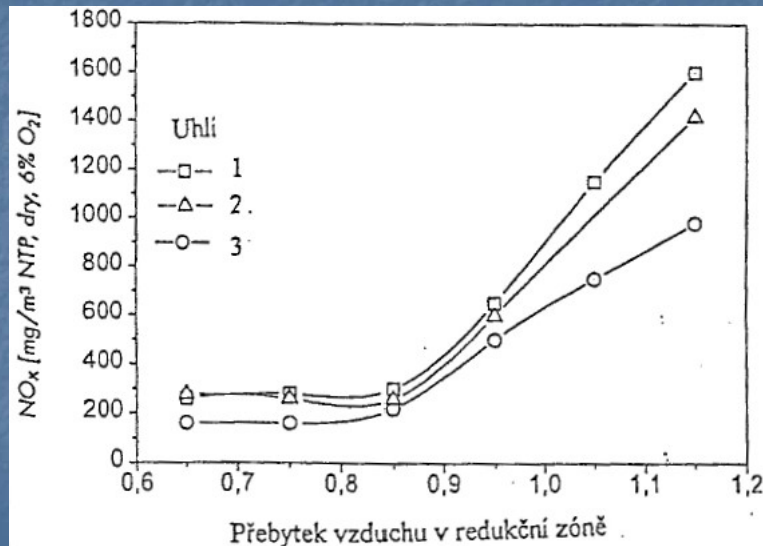
## Vliv doby setrvání v redukční zóně na tvorbu NO<sub>x</sub>



24



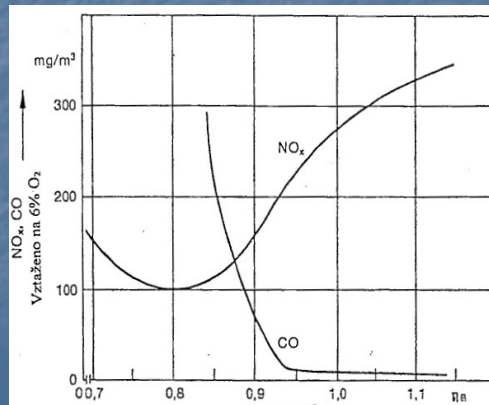
## Vliv přebytku vzduchu na tvorbu NO<sub>x</sub>



25

## Optimalizace spalování z hlediska tvorby NO<sub>x</sub> a CO

- Emisní minimum NO<sub>x</sub> je při přebytku vzduchu 0,8
- Ohniště však s tímto přebytkem nelze provozovat vzhledem k enormně vysoké hodnotě CO
- To znamená, že se musí při hledání cest pro redukcí NO<sub>x</sub> současně respektovat zvyšující se podíl spalitelných látek na odchodu z ohniště, tj.
  - zbytkový koks (obsah spalitelného uhlíku v popílku)
  - CO.



26

## Zohlednění obsahu dusíku v palivu při rozhodování o koncepci kotle

- S obsahem dusíku v palivu souvisí především opatření, která se musí realizovat, aby byl vznik oxidu dusíku omezen na co nejnižší míru
  - Veškerá opatření zaměřená na omezení tvorby  $\text{NO}_x$  při spalování uhlí v ohništi kotle se dnes zahrnují do skupiny tzv. „**primárních opatření**“, která v principu vytváří optimální podmínky pro spalování uhlí z hlediska minimalizace vzniku  $\text{NO}_x$  a CO
- Za primární opatření se tedy považuje:
- snížení přebytku vzduchu na výstupu z ohniště na nezbytné minimum z hlediska účinnosti spalování a redukce CO a NO,
  - zvýšená koncentrace prášku v zóně hlavních hořáků,
  - odstupňovaný přívod spalovacího vzduchu
  - odstupňovaný přívod paliva
  - zajištění potřebných koncentrací v celém průřezu (účinné příčné míchání)
  - recirkulace spalin do ohniště.
- Pokud by realizací primárních opatření nebylo možné zajistit splnění emisního limitu  $\text{NO}_x$ , pak se musí použít některá z metod pro redukci obsahu NO ve spalinách,
    - metoda SCR k redukci NO ve spalinách na konci kotle (před ohřívákem vzduchu)
    - metoda SNCR snižující obsah NO ve spalinách na výstupu z ohniště.

27

## Obsah chloru v palivu

- Původně se předpokládalo, že chlor je v uhlí přítomen pouze jako chlorid sodný, draselný nebo vápenatý.
- Novější studie naznačují, že chlor se vyskytuje nejméně v pěti formách, a to
  - v organické formě jako organohalogenové sloučeniny
  - v anorganické formě jako
    - samostatné minerály obsahující chlor,
    - příměs v minerálech původně neobsahujících chlor,
    - chloridové anionty vázané v porézní struktuře povrchu částic
    - rozpuštěné soli ve vlhkosti obsažené v palivu
- Údaje o velikosti podílů jednotlivých forem výskytu na celkovém obsahu chloru se rozcházejí
- Část chloru vázaná ve formě chloridů kovů, které jsou rozpustné ve vodě, může být z paliva odstraněna vypírkou

28

## Obsah chloru v palivu

	Odpady komunální	Černé uhlí	Hnědé uhlí	Lotrinská pánev	Jihoafrické uhlí	Australské uhlí	Anglie																		
Obsah Cl % (d)	do 1,0	cca 0,15	0,035	0,33	0,001	0,06	0,25 max 0,8																		
Obsah S % (d)	do 1,0	1,0-2,0	< 0,5	0,9	0,8	0,6	0,8 (daf)																		
Typ ohniště	Roštové	Práškové granulační, výtavné	Fluidní cirkulující																						
Spaliny na výstupu z ohniště																									
Obsah HCl mg/Nm <sup>3</sup>	? 500	< 200	< 50																						
Obsah SO <sub>2</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	? 200	cca 2000	< 175																						
Cl/SO <sub>x</sub> mg/mg	< 10	< 0,1	< 0,3																						
Odhadnutý účinek koroze				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Původ biomasy</th> <th>Cl (%)</th> <th>Cl - rozsah (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Dřevo, zbytky po těžbě</td> <td>0,01</td> <td>0,01 - 0,04</td> </tr> <tr> <td>Topol - rychle rostoucí podrost</td> <td>0,01</td> <td>0,01 - 0,05</td> </tr> <tr> <td>Sláma - pšenice, žito, ječmen</td> <td>0,4</td> <td>0,1 - 1,2</td> </tr> <tr> <td>Sláma - repka olejka</td> <td>0,5</td> <td>0,1 - 1,2</td> </tr> <tr> <td>Seno obecně</td> <td>0,8</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Původ biomasy	Cl (%)	Cl - rozsah (%)	Dřevo, zbytky po těžbě	0,01	0,01 - 0,04	Topol - rychle rostoucí podrost	0,01	0,01 - 0,05	Sláma - pšenice, žito, ječmen	0,4	0,1 - 1,2	Sláma - repka olejka	0,5	0,1 - 1,2	Seno obecně	0,8	
Původ biomasy	Cl (%)	Cl - rozsah (%)																							
Dřevo, zbytky po těžbě	0,01	0,01 - 0,04																							
Topol - rychle rostoucí podrost	0,01	0,01 - 0,05																							
Sláma - pšenice, žito, ječmen	0,4	0,1 - 1,2																							
Sláma - repka olejka	0,5	0,1 - 1,2																							
Seno obecně	0,8																								
Běžná mm/h	< 25 - 50	< 10	< 5																						
Silná (lokální) mm/h	500-1000	< 500	max 250																						

- Agrární biomasa může obsahovat 0,4 až 1,2 % Cl<sup>d</sup>
- Za vysoký lze považovat obsah Cl<sup>d</sup> nad 0,35 %

29

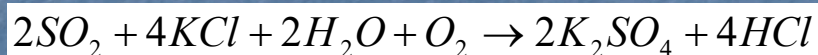
## Chlor ve spalovacím procesu

- Během spalování dochází k uvolňování organického chloru do plynné fáze
  - uvolnění chloru (dechlorace) během spalování proběhlo za cca 200 ms a to i pro částice o velikosti 300 μm při obsahu chloru 0,54%, až 0,83%.
  - doba 200 ms je menší než je čas, kdy částice od ústí hořáku dorazí ke stěně ohniště (u běžných práškových ohnišť).
  - k uvolňování chloru dochází již i při teplotách 258°C, kdy se 40-60% chloru uvolňuje jako HCl případně i Cl<sub>2</sub> (nizkoteplotní dechlorace)
- Větší korozní riziko představují těkavé chloridy alkalických kovů
  - KCl s teplotou tání je okolo 760°C
  - NaCl s teplotou tání je okolo 820
  - kondenzují na chladnějších stěnách teplosměnných ploch a vytvářejí sloučeniny, které jsou k materiálu trubek vysoce agresivní

30

## Chlor ve spalovacím procesu

- Velký efekt na podíl jednotlivých typů sloučenin chloru ve spalinách má síra, resp. koncentrace SO<sub>2</sub> - reaguje s chloridy



- síran draselný je netěkavý a odstraní se spolu s popílkem v odlučovačích
- HCl je výrazně menším korozním rizikem, neboť i při nižších teplotách zůstává vysoce zředěná v plynné fázi (kondenzuje při 48 – 110°C)
- Intenzivnější chlorová koroze proto hrozí
  - při spalování paliv s malým obsahem síry – biomasa
  - při aditivním odsiřování přímo ve spalovací komoře – fluidní kotle

31

## Chlorová koroze

- Vliv chloru na korozi teplosměnných ploch kotle (a i na vyzdívkou) je znám především u zařízení na spalování odpadů a biomasy.
- Na plochách uhelných kotlů s roštovým a práškovým ohništěm doposud nebylo působení chlorové koroze zaznamenáno v takovém rozsahu, aby vyvolalo pozornost.
- V poslední době se stává otázka chlorové koroze aktuální
  - u kotlů s nadkritickými parametry,
  - u kotlů s fluidním ohništěm, resp. u kotlů s aditivním odsiřováním ve spalovací komoře,
  - u kotlů na spalování odpadů a biomasy,
  - u kotlů spalujících uhlí s přídavným spalováním odpadů či biomasy.

32



## Chlorová koroze

- Riziko vzniku chlorové koroze výhřevných ploch kotle dle obsahu chloru v uhlí lze očekávat:

Cl < 0,15 %	malé riziko
Cl = (0,15 až 0,35)	střední riziko
Cl > 0,35	vysoké riziko
- Účinky jsou závislé
  - na množství uvolněného chloru,
  - na lokálních provozních podmínkách, které spolupůsobí při korozi a jsou charakteristické pro mechanismus korozního působení v dané oblasti.
- Odděleně se posuzuje vliv obsahu chloru na korozi:
  - v oblasti ohniště
  - v oblasti přehříváku páry
  - v oblasti tzv. nízkoteplotní koroze („studený konec kotle“)

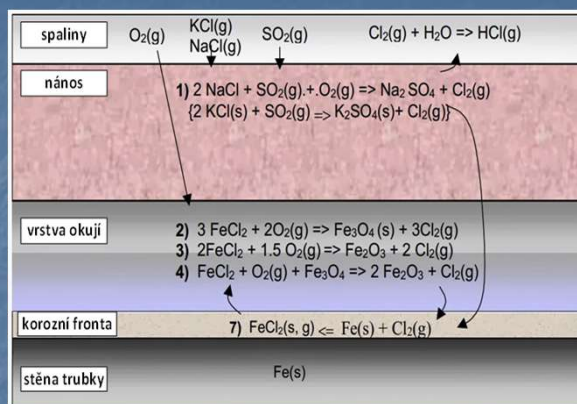
33

## Mechanismus vysokoteplotní koroze

- Určující je přítomnost volného Cl<sub>2</sub> v přímém kontaktu s materiálem výhřevné plochy
- Podstatné kroky tohoto mechanismu jsou:
  - tvorba chloridu železnatého na povrchu materiálu
  - zplyňování chloridu železnatého v závislosti na lokální provozní teplotě
  - rozklad chloridu železnatého reakcí s kyslíkem a kysličníkem síry, které difundují ze spalin směrem ke stěně trubky.

34

## Mechanismus vysokoteplotní koroze

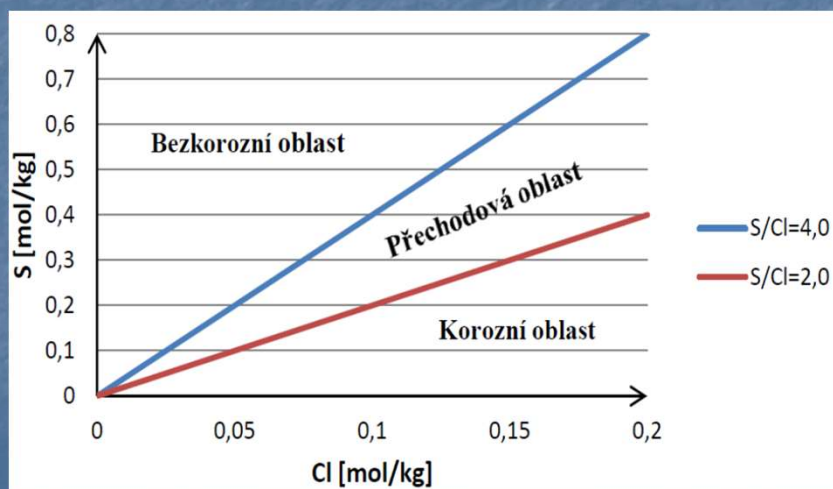


- oxid železa se vytváří vzdáleně od stěny trubky a znemožňuje vznik plynotěsné ochranné oxidační vrstvy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na povrchu oceli
- kyslík se spotřebovává na vnějších vrstvách povrchu stěny (okuje, nánosy),
- tím se vytváří na korozní frontě redukční atmosféra, která pak umožňuje tvorbu chloridu železa na stěně trubky.
- sulfatizace chloridů obsažených v popelovém nánosy, přispívá pak k dosažení dostatečně vysokého parciálního tlaku chloru na rozhraní okuje - materiál stěny, kde vzniká cyklický korozní mechanismus

35

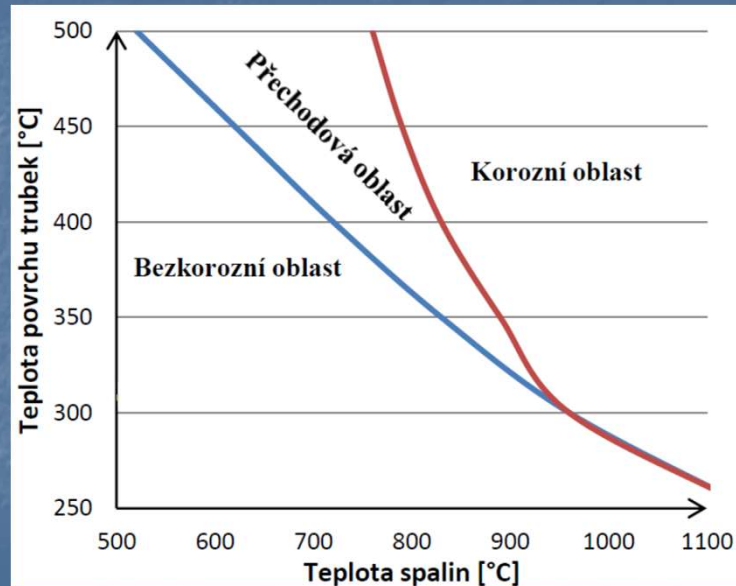
## Diagram chlorové koroze

- jako pomůcka při hodnocení rizika chlorové koroze mohou posloužit diagramy vytvořené na základě empirických zkušeností



36

## diagram Flingern



37

## Rizikové faktory

- Rizikové faktory, které by mohly být příčinou vysokoteplotní koroze trubek přehříváku z nízkoalokované oceli s teplotou stěny pod 600 °C v oblasti teplot spalin do 1200 °C mohou být:
- zvýšená teplota stěny
  - slabé chlazení
  - silný vnitřní nános
  - vysoká teplota spalin
  - vysoký tepelný tok
- přídatné namáhání od:
  - vysokého teplotního gradientu a lokálních změn teploty (ofukovače, rychlé najíždění)
  - mechanického napětí (cyklické namáhání, změny napětí od dilataci)
- redukční podmínky
  - nedokonalé spalování
  - vytváření pásem
- vysoký obsah chloru v palivu
- rychlost koroze je považována
  - za normální pod úrovní 25 nm/h,
  - za silnou přes 100 nm/h (500 nm/h při spalování komunálního odpadu)

38

## Chlorová koroze u fluidních kotlů

Byly popsány tři druhy koroze:

- vysokoteplotní chlorová koroze v oblasti proudění se silnými erosivními účinky např.:
  - varnice v horní části spalovací komory (vstup do cyklonů)
  - druhý tah- závěsné trubky
  - první řady výstupního přehříváku páry
- vysokoteplotní chlorová koroze pod nánosy v oblastech s uklidněným prouděním (bez eroze) např.:
  - varnice stropu spalovací komory
- chlorová koroze u odstaveného kotle

39

## Mechanismus chlorové koroze u FK

- Charakteristické pro fluidní ohniště je aditivní odsířování s vysokým stupněm zachycení síry pomocí např. vápence.
- K odsířování se využívá
  - vápno obsažené v popelu spalovaného uhlí (tzv. samoodsíření),
  - dávkování vápence – množství se automaticky reguluje podle zadaného obsahu  $\text{SO}_2$  ve spalinách za kotlem.
- U fluidního ohniště se vyskytují provozní stavy
  - s vysokým přebytkem Ca/S (tedy s vysokým přebytkem vápna)
  - lokálně i s vysokým obsahem kyslíku.
- To vede ke změně reakčního mechanismu přeměny chloridů
  - s ohledem na malý obsah  $\text{SO}_2$  ve spalinách (např.  $20 \text{ mg/Nm}^3$ ) nemusí dojít k přeměně chloridů kovů na sulfáty,
  - chloridy pak na chlazených teplosměnných plochách kondenzují a nastartují se tak korozní mechanismy i při nízkém obsahu chloru v palivu.
- mechanismus má lokální charakter

40



## Chlorová koroze u kotlů na biomasu a odpady

- rostlinná biomasa a odpady mohou obsahovat vysoký obsah chloru -  $Cl^d > 1\%$  i více
- problematická je kombinace s
  - vyšším podílem chloridů alkaliických kovů – KCl, NaCl – intenzifikují korozi
  - nižším obsahem síry – dokáže vázat K a Na na stabilní sírany
- chloridy se při spalování odpaří, následně kondenzují na výhřevných plochách, kde vytvářejí masivní nános, pod nímž probíhá intenzivní koroze



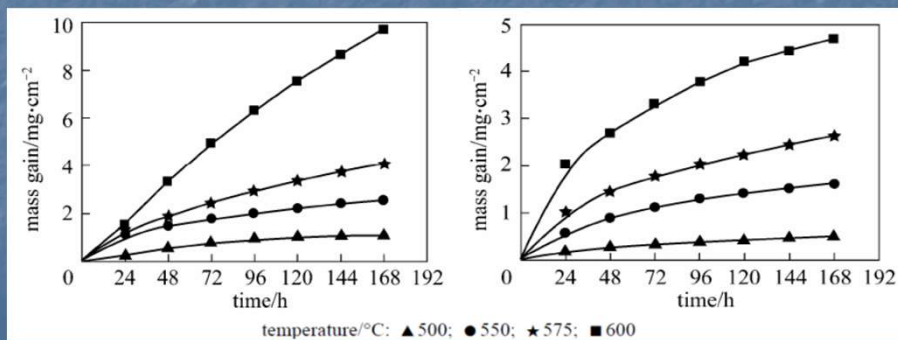
41

## Chlorová koroze u kotlů na biomasu a odpady

- laboratorní výzkum vlivu HCl na korozi materiálu v závislosti na teplotě a přítomnosti  $SO_2$
- materiál 17 349 (X2CrNiMo17 13 2 dle DIN) pokrytý úsadami z přehříváku biomasového kotle byl vystaven působení spalin

bez  $SO_2$

s  $SO_2$



42

## Zohlednění obsahu chloru při návrhu kotle

Korozi můžeme definovat jako chemickou reakci materiálu teplosměnných ploch s okolím, v tomto případě se spalinami

Lze říci, že působení a rychlost koroze obecně závisí na třech základních faktorech:

- na prostředí (chemickém zatížení), které je definováno chemickým složením uhlí a podmínkami, za nichž probíhá spalování,
- na provozní teplotě teplosměnných ploch, která je jednak předurčena požadovanými parametry páry, ale je i silně závislá na provozních podmínkách, např. se výrazně uplatňuje vliv nánosů nebo zašpinění ploch, atd.
- na vlastnostech materiálu teplosměnných ploch (např. chemické složení, mechanické a tepelné vlastnosti apod.)

Vliv obsahu chloru na vyložení a návrh kotle lze zohlednit na základě těch opatření, která

- korozi eliminují
- alespoň snižují vliv koroze na provoz kotle.

43

## Zohlednění obsahu chloru při návrhu kotle

Základní předpoklad pro správné dimenzování (vyložení) tlakových částí teplosměnných ploch kotle je

- znalost mechanismu koroze
- schopnost stanovit úbytek materiálu při korozním napadení

**Dnes nelze jednoznačně definovat opatření pro vyloučení chlorové koroze nebo pro naprostou eliminaci jejího působení na provoz kotle.**

Na základě dosavadních znalostí o mechanismu chlorové koroze a provozních zkušenostech lze ale formulovat určité zásady pro řízení provozu.

Jsou to zásady v rámci tzv. **primárních opatření**, která

- ovlivňují podmínky pro nastartování mechanismu chlorové koroze
- ovlivňují její rychlost
- definují požadavky na konstrukční provedení některých částí kotle

44

## Doporučovaná opatření pro oblast přehříváků

Hlavní příčiny intenzivní chlorové koroze ze strany spalín souvisí

- s nesprávným vyložení a konstrukcí přehříváku
- s nevhodným řízením kotle (např. cyklické namáhání),
- projevuje se i vliv nesprávného řízení ohniště.

Při spalování paliv s nízkým obsahem Cl je životnost přehříváku limitována erozí a abrazí, chlorová korze se nestačí projevit.

Především lze uvést tyto termické, chemické a mechanické příčiny zvýšené rychlosti koroze, resp. opatření:

### Dodržet teplotu stěny přehřívákové trubky

- pro  $Cl^d < 0,1 \%$  u běžných kotlů s podkritickým tlakem páry zadané parametry páry (teplota páry bývá cca do  $560^\circ\text{C}$ ) nevyvolají nějaká zvláštní řešení
- pro vyšší obsah Cl se jako bezpečná uvádí teplota páry  $400^\circ\text{C}$
- musí se ale zajistit takové provozní podmínky, aby se teplota stěny - byť i lokálně - nezvyšovala, např.:
  - dostatečné chlazení přehřívákové trubky
  - vyloučení nánosů na vnitřní stěně trubky (čistota páry)
  - zvýšení teploty spalín
  - omezit lokální vysoké tepelné zatížení

45

## Doporučovaná opatření pro oblast přehříváků

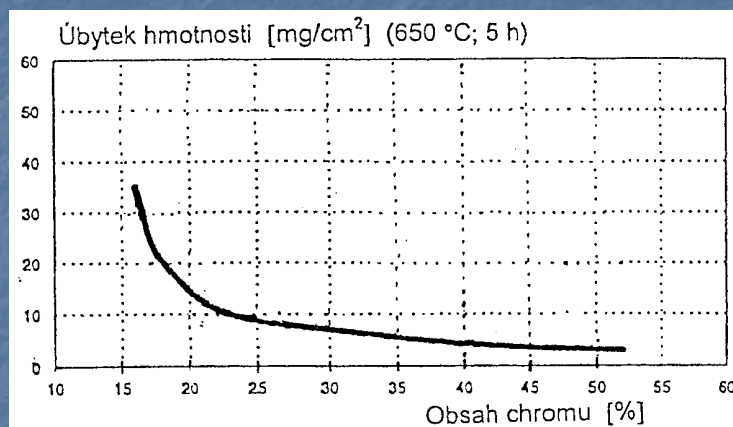
### Použití vhodné oceli - dimenzování přehřívákové trubky

- I v tomto případě je základním kritériem pro volbu materiálu trubek dlouhodobá mez pevnosti při dané teplotě stěny.
  - Požaduje se vysoká odolnost proti korozi na straně páry a hlavně na straně spalín.
  - Pro vstupní díly přehříváku páry (do  $400^\circ\text{C}$ ) se používají uhlíkaté oceli tř. 12,
  - pro teploty stěny do cca  $590^\circ\text{C}$  lze použít legované oceli tř. 15 nebo austenitické oceli, případně některé slitinové oceli (např. 17134.5, až do teploty stěny  $625^\circ\text{C}$ ).
  - Vliv vhodných vlastností materiálu teplosměnných ploch na rychlost koroze se musí posuzovat společně s teplotou stěny trubky.
- Při spalování paliva s vyšším obsahem chloru se doporučuje počítat s očekávanou rychlostí koroze při pevnostním vyložení trubek přehříváku.
  - Tzv. přídavek k tloušťce stěny (předepsaný podle pevnostního výpočtu) upravit (zvětšit) podle očekávaného (vypočteného) úbytku tloušťky stěny při působení chlorové koroze za daných podmínek v posuzované oblasti.
  - Při teplotách stěny do  $600^\circ\text{C}$  se doporučuje počítat s rychlostí koroze  $25 \text{ nm/h}$ . Jak je vidět na obrázku, tak zvyšování obsahu chromu asi do 20% výrazně snižuje rychlost koroze. Při obsahu chromu nad 20% je již vliv zanedbatelný.

46

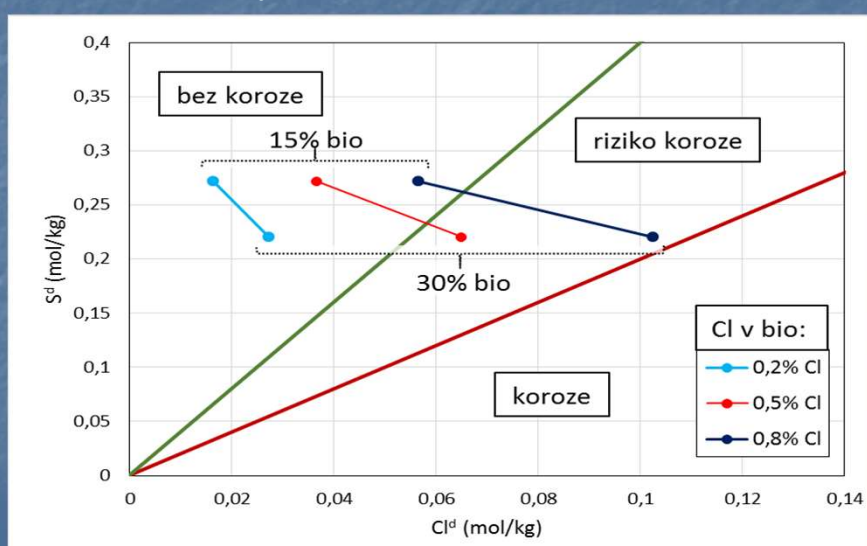


## Vliv obsahu chrómu na rychlost koroze



47

## Vliv zvýšení podílu spoluspalování rostlinné biomasy ve fluidním kotli na uhlí

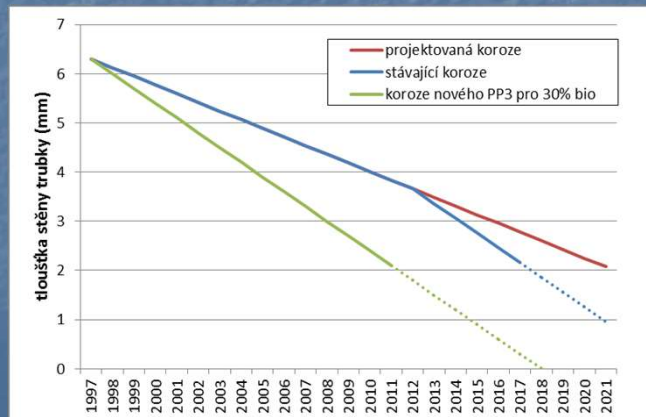


48



## Vliv zvýšení podílu spoluspalování rostlinné biomasy ve fluidním kotli na uhlí

- při obvyklé rychlosti koroze 22 nm/h (0,176 mm/rok) by bylo dosaženo kritické tloušťky stěny trubky přehříváku 2 mm za 25 let
- při zjištěné rychlosti koroze 0,3 mm/rok by se životnost stávajícího přehříváku zkrátila o 4 roky na 21 let
- po výměně by bylo třeba počítat s životností nového přehříváku pouze 15 let



49

## Návrh fluidního kotle na rostlinnou biomasu

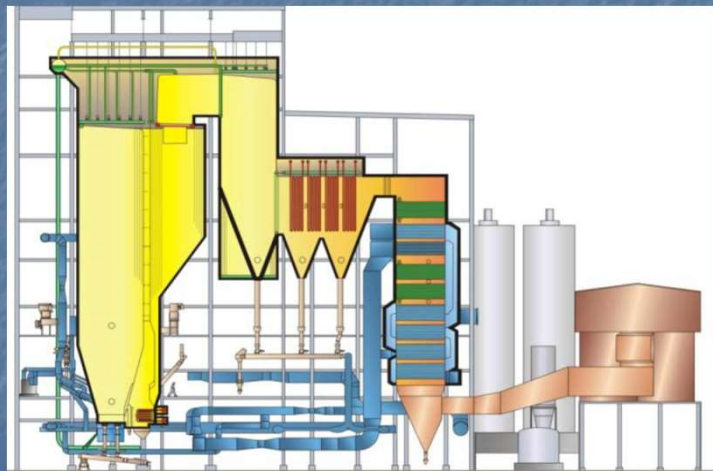
Firma Foster Wheeler uplatnila tato opatření:

- koncový přehřívák umístěný v recirkulovaném fluidizačním materiálu
- prázdný tah pro prodloužení doby zdržení spalin, aby se ochladily a vyčistily před vstupem do konvektivních přehříváků
- vodní ostříkovače na bocích prázdného tahu pro čištění jeho stěn a pružinová kladiva pro oklepávání usazenin z konvektivních přehříváků
- dávkování sírových granulí pro zvýšení teploty tavení popílku
- závěsné austenitické přehříváky, které lze snadno vyměnit střechou

50

## Návrh fluidního kotle na rostlinnou biomasu

kotel má výkon 92 kg/s páry při tlaku 90 barů a teplotě 540 °C



51