Charakterystyka osadów na stali 16Mo3 powstałych podczas współspalania biomasy

The characteristic of deposits on 16Mo3 steel formed during the co-firing of biomass

mgr inż. Michał OPYDO

mgr inż. Michał OPYDO Politechnika Częstochowska Instytut Inżynierii Materiałowej Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa e-mail: opydomichal@wip. pcz.pl



W niniejszym artykule został przedstawiony wpływ gazów emitowanych w wyniku współspalania biomasy z paliwami konwencjonalnymi na utworzenie się osadów na powierzchni przegrzewacza pary pierwotnej wykonanego ze stali stopowej 16Mo3. Podczas badań zmierzono grubość powstałego osadu oraz określono jego skład chemiczny w poszczególnych warstwach. Wykonano także badania mikrostrukturalne, które zostały przeprowadzone przy pomocy mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego.

1. Wprowadzenie

Sygnalizowanym w ostatnim czasie przez elektrownie i elektrociepłownie problemem jest kwestia przyspieszonej degradacji, a tym samym krótszej żywotności materiałów, wykorzystywanych do budowy kotłów energetycznych. Problem ten związany jest między innymi z korozją elementów metalowych oraz obmurza.

W świetle bezwzględnego wymogu związanego z koniecznością wykorzystania biomasy do produkcji energii elektrycznej i ciepła, pojawiający się problem degradacji materiałów w kotle, nabiera bardzo istotnej rangi. Należy mieć na uwadze, że materiały wykorzystane do budowy bloków energetycznych konstruowanych w latach 60. nie są przystosowane do realizacji współspalania biomasy z paliwami konwencjonalnymi, bowiem jest ona paliwem

SUMMARY

In this paper was present influence of gases emission as a result of co-firing biomass with conventional fuels to create sediments on the surface of the primary superheater made of 16Mo3 steel alloy. During the tests was measured the thickness of sediment and identified its chemical composition in each layers. Microstructural studies were also performed that were conducted using an optical microscope and a scanning electron microscope.

różniącym się od węgla swoim składem oraz zawartością wilgoci [1-5].

Biomasa jest w Polsce jednym z najchętniej wykorzystywanych rodzajów odnawialnych źródeł energii (OZE) obok technologii opartych na wietrze i wodzie. Ze względu na pochodzenie, biomasę dzieli się na cztery główne grupy [6, 7]:

- biomasę drzewną, pochodzącą z drzew oraz krzewów;
- biomasę zieloną, pochodzącą z roślin posiadających nie zdrewniałe łodygi oraz których część nadziemna obumiera po okresie uprawy;
- biomasę owocową, pochodzącą z części roślinnych zawierających nasiona;
- mieszankę będącą wynikiem celowego zmieszania biopaliw.

W niniejszym artykule przedstawiono wpływ gazów emitowanych w wyniku współspalania



paliw konwencjonalnych z biomasą na tworzenie się osadów na powierzchni wężownicy przegrzewacza pary pierwotnej wykonanej ze stali stopowej 16Mo3.

2. Materiał do badań

Badaniom poddano wycinek wężownicy przegrzewacza pary pierwotnej wykonanej ze stali 16Mo3 (rys. 1). Element ten był eksploatowany w kotle fluidalnym wykorzystującym jako paliwo zarówno węgiel jak i mieszaninę węgla z biomasą. Stal 16Mo3 jest to ferrytyczno--perlityczna stal stopowa wykorzystywana do budowy elementów instalacji energetycznych przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze oraz ciśnieniu.

Całkowity okres eksploatacji przegrzewacza wynosił ok. 142 000 godzin, jednakże pierwsza faza eksploatacji odbywała się w warunkach spalania wyłącznie węgla, po czym przez ostatnie ok. 23 000 godzin współspalano węgiel z dwunastoprocentowym dodatkiem biomasy leśnej. Parametry eksploatacyjne wężownicy kształtowały się w sposób następujący: temperatura 490°C, ciśnienie 16 MPa.



Rys. 1. Zdjęcie makroskopowe wycinka wężownicy przegrzewacza pary pierwotnej ze stali 16Mo3

3. Badania

W calu analizy procesu degradacji stali 16Mo3 przeprowadzono badania makro i mikroskopowe. Obserwacje i rejestracje obrazów mikrostruktur i mikroobszarów przeprowadzono na konwencjonalnie przygotowanych zgładach metalograficznych. Na rysunku 2 zaprezentowano mikrofotografie przekroju poprzecznego badanej próbki. Analizie poddano część nalotową próbki (rys. 2a) oraz część przeciwległą usytuowaną w cieniu aerodynamicznym (rys. 2b). Badania mikrostrukturalne wykonano za pomocą mikroskopu świetlnego Axiovert 25.

Jak można zaobserwować na przekroju poprzecznym, osad powstały na powierzchni badanej próbki w części nalotowej nie miał jednorodnego charakteru i składał się z trzech warstw o wyraźnie zróżnicowanej morfologii. Jak wykazały badania, bezpośrednio na powierzchni stali wytworzyła się warstwa tlenków (I) o grubości ok. 100 µm o bardzo dobrej przyczepności do podłoża stalowego. Druga warstwa (II) o grubości ok. 110-120 µm wykazywała dużą porowatość i niską adhezję do pierwszej warstwy. Warstwa trzecia (III) o największej grubości przekraczającej w niektórych obszarach 200 µm, charakteryzowała się największą porowatością, najmniejszą gęstością oraz bardzo słabą adhezją do poprzednich warstw.

Badania przeprowadzone w cieniu aerodynamicznym (rys. 2b) ujawniły obecność osadu o maksymalnej grubości ok. 70 µm. W odróżnieniu od osadu znajdującego się w części nalotowej jego morfologię cechowała wysoka jednorodność. Warstwa osadu charakteryzowała się stosunkowo niską porowatością oraz wysoką adhezją do podłoża stalowego przy jednocześnie podwyższonej kruchości oraz obecności licznych mikropęknięć.



Rys. 2. Przekrój poprzeczny osadów powstałych na powierzchni zewnętrznej wężownicy przegrzewacza pary wykonanej ze stali 16Mo3: a) w części nalotowej; b) w cieniu aerodynamicznym.

Strukturę powstałych na stali osadów analizowano także za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM-6610LV (rys. 3). Analiza mikrostruktury badanej próbki za pomocą mikroskopu skaningowego potwierdziła wnioski wynikające z obserwacji prowadzonych przy mniejszych powiększeniach przy użyciu mikroskopu świetlnego.



Rys. 3. Przekrój poprzeczny próbki ze stali 16Mo3; mikrostruktura warstw osadu: a) warstwy pierwszej (I); b) warstwy drugiej (II); warstwy trzeciej (III)

Celem zanalizowania składu chemicznego osadów powstałych na powierzchni zewnętrznej stali 16Mo3 w strefie nalotowej zostały przeprowadzone badania za pomocą mikroanalizatora EDX współpracującego ze skaningowym mikroskopem elektronowym. Wyniki zostały zaprezentowane w tabeli 1. Zastąpienie części paliwa konwencjonalnego dodatkiem biomasy leśnej determinuje zmiany składu chemicznego powstających na instalacji osadów. Biomasę charakteryzuje znacząco większa zawartość alkaliów (wapń, fosfor, potas), których obecność w narastających osadach może skutkować wzrostem szybkości korozji metalowych elementów kotła energetycznego.

Podczas badania składu chemicznego na powierzchni osadu ujawniono pierwiastki (Na, K, P, Ca), co wynikało głównie z obecności biomasy w paliwie w ostatniej fazie eksploatacji kotła. Warstwy osadów powstałe bliżej podłoża stalowego zawierały pierwiastki takie jak chrom i żelazo – a w przypadku pierwszej warstwy także mangan - co spowodowało wytworzenie przez te pierwiastki tlenków żelaza, stanowiąc naturalną ochronę stali [2, 8, 9].

Ponadto wykonano badania twardości metodą Vickersa przy pomocy mikrotwardościomierza Future-Tech FM-7. Podczas badania zastosowano obciążenie o wartości 980,7 mN. Do urządzenia została podłączona kamera firmy Bresser co umożliwiło wykonanie mikrofotografii (rys. 4) powierzchni badanej próbki po przeprowadzeniu badania.



Rys. 4. Odciski uzyskane w wyniku przeprowadzenia badania twardości

Przeprowadzone badania wykazały (rys. 5), iż twardość stali po eksploatacji przez 142 000 godzin kształtowała się na średnim poziomie 158,2 HV0,1.

| emicz- stałych vężow- o3 eks- ez 142 s. | Process | Na | К | Р | S | AI | Si | Mg | Ti | Mn | Cr | Fe | С | 0 |
|--|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | III warstwa | 0,18 | 1,95 | 1,14 | 0,47 | 4,28 | 6,82 | 0,23 | 0,44 | | | 11,98 | 37,68 | 34,83 |
| | ll warstwa | | | | 1,63 | 2,60 | 2,89 | | | | 0,48 | 65,54 | | 26,86 |
| | l warstwa | | | | 5,81 | | 0,97 | | | 0,44 | 0,61 | 69,31 | | 22,86 |
| | stal | | | | | | 0,22 | | | 0,88 | | 98,90 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |

Tabela 1. Skład chemicz ny osadów powstałych na powierzchni wężow nicy ze stali 16Mo3 eks ploatowanej przez 142 000 godzin, % mas.





Rys. 5. Twardość poszczególnych warstw osadów oraz stali na przekroju poprzecznym próbki stali 16Mo3

Warstwa osadu powstała bezpośrednio na stali (I) wykazywała średnią twardość na poziomie 519,9 HV0,1. Osad posiadał zwartą budowę i dobrą adhezję do stalowego podłoża, co wpłynęło na uzyskanie podczas pomiarów niskiego odchylenia standardowego.

Warstwa druga (II) charakteryzowała się niższą twardością wynoszącą 460,9 HV0,1 co wynika z odmiennej morfologii warstwy. Większa porowatość wpłynęła na znaczące zróżnicowanie wyników, co przyczyniło się do pokaźnego wzrostu wartości odchylenia standardowego.

Stwierdzono ponadto obecność trzeciej warstwy (III). Jej morfologia, lotność oraz słaba adhezja ze środkową warstwą nie pozwoliły na dokonanie pomiarów podczas badania twardości.

4. Wnioski

- Zastosowanie paliwa w postaci mieszaniny węgla i biomasy jako alternatywy dla paliwa konwencjonalnego przyczyniło się do narastania warstwy osadu na powierzchniach metalowych elementów ogrzewalnych kotła.
- Powstające osady ograniczają odpowiednią wymianę ciepła, co w wyniku długotrwałej eksploatacji może prowadzić do lokalnego przegrzania instalacji, zmian strukturalnych i mechanicznych, co w konsekwencji zwiększa prawdopodobieństwo zajścia awarii oraz koniecznego remontu kotła.
- W wyniku eksploatacji część nalotową wężownicy pokryła zróżnicowana morfologicznie warstwa osadu posiadająca lokalnie grubość bliską 500 µm; osad powstały w cieniu aerodynamicznym był jednolity i zdecydowanie cieńszy – maksymalnie ok. 70 µm.
- Analiza wykazała, iż największą twardością charakteryzowała się pierwsza oraz druga warstwa osadu; warstwa trzecia, głównie w związku ze swoją budową, nie pozwoliła na precyzyjne określenie twardości.





Group

Technika ogniotrwała

Instalacje przemysłowe

Montaż

Engineering

Materiały ogniotrwałe

Moller Sp. z o. o. | ul. Dyrekcyjna 10/4 | 40-013 Katowice Telefon +48 32 20 00 152 | Telefax +48 32 20 00 153 Email: info@moller-group.pl

www.moller-group.com