

PŘÍPRAVA EXPERIMENTÁLNÍHO ZAŘÍZENÍ PRO VYSOKOTEPLTNÍ EXPOZICE MATERIÁLŮ TECHNOLOGIÍ CCS

Poláčková Jana^a, Petrů Jana^a, Berka Jan^{b,c}, Marušáková Daniela^{a,c}

^aÚstav energetiky, VŠCHT Praha, polackoj@vscht.cz

^bÚstav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha

^cCentrum výzkumu Řež s.r.o.

Ekologickým řešením produkce oxidu uhličitého mohou být technologie CCS, které řeší nejen samotný proces zachytu CO₂, jeho přepravy a skladování, ale také ekonomičnost dostupných metod a životnost zařízení. Některé technologie CCS počítají s vysokými provozními teplotami (až 900 °C), z čehož plynou vyšší nároky na korozní odolnost a další vlastnosti zvolených konstrukčních materiálů při těchto teplotách. Uvedené požadavky mohou splňovat dva typy materiálů: žárupevné korozivzdorné oceli a superslitiny niklu. Tento článek obsahuje úvod do problematiky CCS a s ní spojeného materiálového výzkumu. Pro testy materiálů pro technologie CCS bylo navrženo zařízení, jehož základní parametry jsou provozní teplota až do 1000 °C a atmosférický tlak, které umožní testování vysokoteplotní koroze v plyných atmosférách technologií CCS.

Klíčová slova: technologie CCS, koroze, vysokoteplotní slitiny, karbonátová smyčka

Došlo dne 18. 11. 2015, přijato 15. 12. 2015

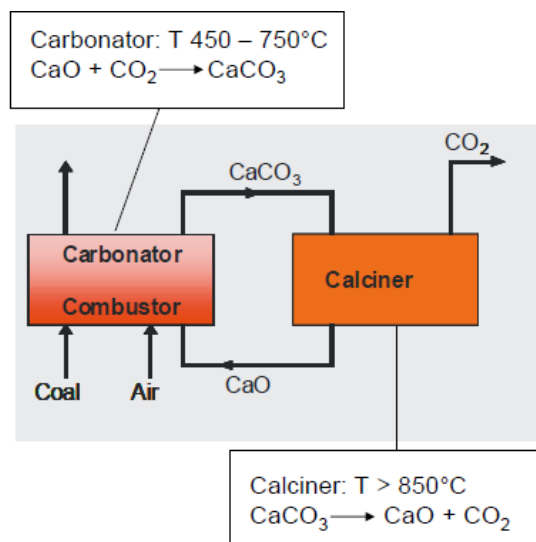
1. Úvod

Technologie CCS (Carbon capture and storage) jsou potenciálním řešením snížení emisí oxidu uhličitého do ovzduší. Jedná se o postup ve třech krocích. Nejprve je třeba zachytit CO₂ pocházející z antropogenních zdrojů (např. tepelných elektráren, spaloven odpadu). V další fázi je plyn transportován potrubím ve stavu s nadkritickými parametry (kritický bod CO₂ je 7,38 MPa a 31,1 °C), čímž se zvýší jeho hustota a zabrání se tvorbě fázového rozhraní během přepravy. Nakonec následuje uskladnění v zásobníku, kterým bude např. vytěžené ložisko zemního plynu [1]. Tímto postupem se dá zabránit vypouštění velkého množství oxidu uhličitého do ovzduší a předejít klimatickým změnám, které tento skleníkový plyn ovlivňuje. Dalším aspektem pro využití CCS jsou nové technologie využívající superkritický oxid uhličitý (SCCO₂) jako rozpouštědlo. V současné době se jako perspektivní jeví dvě metody zachytu CO₂ ze spalin: absorpce na monoetanolamin (MEA) a vysokoteplotní adsorpce na CaO pomocí karbonátové smyčky (obr. 1).

Technologie zachytu CO₂ je řešena mimo jiné na VŠCHT Praha a dalších partnerských organizacích (ÚJV Řež a.s., ČVUT a dalších) za finanční podpory z tzv. Norských fondů. Mezi řešené oblasti v rámci projektu patří i problematika konstrukčních materiálů pro technologie vysokoteplotní CCS. Součástí tohoto projektu je výstavba experimentálního zařízení pro simulaci podmínek vysokoteplotní karbonátové smyčky za účelem testování vysokoteplotní koroze materiálů pro konstrukci zařízení technologií CCS. Příprava této experimentální soustavy je orientována na druhou zmíněnou metodu - vysokoteplotní adsorpce na CaO, která je výhodnější z hlediska toxicity používaných látek.

V kontextu testování těchto nových metod vyvstávají problémy s korozním poškozením zařízení pro zachyt a transport plynu. Při zachytu CO₂ přechází část látek tvořících spaliny do výstupního plynu kalcinátoru

jako nečistoty. Jedná se především o vlhkost, inertní plyny (N₂, Ar), kyslík a SO₂. V případě využití metody karbonátové smyčky se jedná přibližně o 5 mol% plyných nečistot [2].



Obr. 1 Schéma karbonátové smyčky [3]

Fig. 1 Schema of carbonate looping

V současné době existuje několik pracovišť, která zkoumají problematiku adsorpce CO₂ ve vysokoteplotní karbonátové smyčce. Jedná se o Canmet Energy v Kanadě, Univerzity Stuttgart a Darmstadt v Německu a Elektrárnu La Pereda ve Španělsku [3]. Korozí v prostředí CCS se zabývají např. na HTW University of applied science v Německu, kde zkoumají vliv teploty a změnu mikrostruktury u oceli o různém složení chromu a niklu a změnu jejich lokálních vlastností, za nízkých teplot, v 99,995% CO₂ [4]. Korozní problematikou se dále zabývá I. Cole v Austrálii, ve své rozsáhlé rešerši

zmiňuje různé složení média a jeho vliv na korozi potrubí v CCS systémech [5].

Životnost zařízení bude pravděpodobně snižovat vysoká teplota, přítomnost prachu, kyslíku i CO_2 a dalších látek v plynném médiu. Drobné prachové částice mohou vyvolat erozní poškození. S teplotním zatěžováním a složením plynu souvisí proces vysokoteplotní oxidace a oduhlíčování/nauhličování povrchových vrstev ocelí, které mohou ovlivňovat mechanické vlastnosti i korozní odolnost materiálů. Proces oduhlíčení a šířka ovlivněného pásma materiálu souvisí nejen s teplotou a tlakem, ale i s celkovou koncentrací uhlíku v plynném médiu a aktivitou uhlíku ve slitinách, s termodynamickou aktivitou uhlíku, obsahem legur a dalšími charakteristikami materiálu a prostředí.

V případě odstávek zařízení či nestandardních technologických operací by mohly až do části zařízení určené k separaci čistého CO_2 projít i větší objemy spalin. Hlavními složkami spalin jsou N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O a mnoho dalších sloučenin, především oxidy dusíku a síry a sloučeniny chloru. Všechny tyto látky jsou dobře rozpustné ve vodě a v případě její kondenzace vznikají roztoky silných anorganických kyselin. Také samotný CO_2 se rozpouští v kapalně vodě, kde reaguje za vzniku H_2CO_3 a rovněž způsobuje acidifikaci prostředí. Kovové povrchy zařízení v CCS technologiích jsou tedy ve velké míře potenciálně ohroženy plošnou korozi. Korozní rychlost v SCCO_2 s obsahem vody může dosahovat až 20 mm/rok. Choi [6] uvádí, že koncentrace H_2CO_3 v kapalně vodě roste s tlakem, ale klesá s rostoucí teplotou. Kondenzát může dosahovat hodnot pH 3 a nižších. Korozi lze omezit, pokud se podaří vytvořit ochrannou vrstvu FeCO_3 . Pokud je v CO_2 obsažena jen vlhkost, korozní rychlost je přibližně pětikrát nižší, než když jsou ve směsi obsaženy další nečistoty, které reagují s vlhkostí za vzniku např. HCl , HNO_3 a H_2SO_4 . V čistém SCCO_2 se pak koroze téměř neobjevuje. K její iniciaci však stačí velmi nízká koncentrace vody [7, 8, 9, 10]. Situace, při kterých bude docházet ke snížení teploty a tím ke kondenzaci vlhkosti a vzniku korozně agresivního prostředí, mohou nastat ve fázi zavádění nové technologie poměrně často. Je proto důležité nepominout i vliv vysokého obsahu vlhkosti v plynném prostředí technologií CCS.

Podmínky v části zařízení pro desorpci CO_2 (obr. 1) se nejvíce podobají korozi v horkých spalinách, kde je nejvíce problematickou látkou SO_2 . V prostředí kalcinátoru a na výstupu ze zařízení však koncentrace CO_2 dosahuje 95 %, [2] což se teplotou a složením plynu přibližuje prostředí chladicích okruhů jaderných reaktorů chlazených SCCO_2 . Proto se v tomto článku čerpal mimo jiné z literatury zabývající se touto problematikou. Musí se však brát v úvahu, že jsou tyto podmínky odlišné především v hodnotě tlaku a v obsahu nečistot. Tlaky během níže uvedených experimentů se pohybovaly kolem 20 MPa, prostředí experimentů tvořil čistý SCCO_2 [1]. V reálných podmínkách záchytu CO_2 ovšem bude obsažen přibližně 5 % podíl jiných látek vyskytujících se ve spalinách, jako je H_2O , O_2 a SO_2 , které mají zásadní vliv na korozi zařízení.

2. Vliv prostředí technologií CCS na materiály zařízení

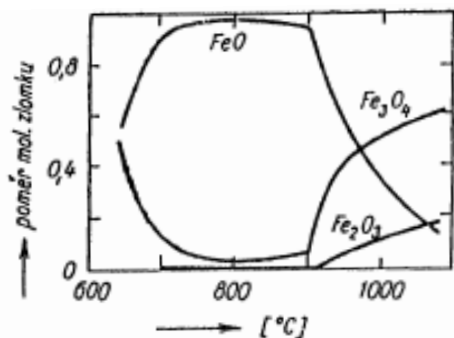
2.1. Experimentální práce na téma koroze v prostředí vysokoteplotního CO_2

Firouzidor [7] a Cao [8] testovali materiály v prostředí čistého SCCO_2 o teplotě 650 °C a tlaku 20 MPa. Celková doba expozic byla 3000 hod. Výsledky testů ukázaly, že niklové slitiny (PE-16, Haynes 230, slitina 625 a slitina 800 H) odolávají uvedeným podmínkám mnohem lépe než korozivzdorné oceli. Ochranné vrstvy těchto materiálů byly bohatší na Cr, Si, Ni a další legující prvky. V obou experimentech bylo pozorováno vylučování elementárního uhlíku, který se hromadí v tenké ne-souvislé vrstvě na některých místech mezi povrchem kovu a ochrannou vrstvou. Tento jev může způsobovat lokální exfoliaci oxidů. Za podobných podmínek (650 °C, 20,7 MPa, čistý CO_2 , průtok cca 0,3 g/min, 3000 hod) bylo provedeno porovnání odolnosti austenitických slitin (slitina niklu 800 H, korozivzdorná ocel AL-6XN) a ferriticko-martenzitických ocelí (F91, HCM12A). Byl zaznamenán nárůst hmotností s dobou expozice, který je způsoben oxidací. Na austenitických materiálech vznikají zřetelně tenčí ochranné vrstvy. Bylo zjištěno, že vlastnosti a kinetika růstu oxidických vrstev v SCCO_2 jsou silně závislé na teplotě, ale zvýšený tlak příliš velký vliv nemá [9]. Z uvedených výsledků je patrné, že superslitiny niklu mají z hlediska koroze lepší vlastnosti pro využití ve vysokoteplotním CO_2 než korozivzdorné oceli.

2.2. Degradační mechanismy ovlivňující vlastnosti materiálů

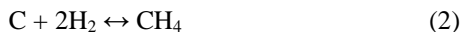
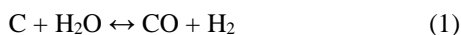
Agresivitu prostředí vysokoteplotní karbonátové smyčky můžeme posuzovat z pohledu několika jevů, které se mohou navzájem ovlivňovat a posilovat svůj účinek. V prostředí technologií CCS může docházet k vytváření vrstev oxidů kovů v důsledku vysokoteplotní koroze, ke změnám mechanických vlastností materiálu v důsledku oduhlíčení povrchových vrstev nebo k poškození materiálu v období odstávek v souvislosti s působením kyselého prostředí (CO_2 + vlhkost). Proto je nutné ke konstrukci zařízení zvolit materiály, které dobře odolávají jak vysokým teplotám, tak agresivnímu prostředí. Jako vyhovující se jeví superslitiny niklu a žárupevné korozivzdorné oceli.

Chování materiálu bude silně záviset na teplotě a obsahu vlhkosti a kyslíku. V oxidačním prostředí vytváří železo v závislosti na výši teploty prostředí (obr. 2) a obsahu legur tyto typy oxidů: oxid železnatý (FeO), oxid železnato-železitý (Fe_3O_4) a oxid železitý (Fe_2O_3). Limitujícím faktorem pro vznik vrstev je difúze kovovým materiálem a vytvořenými vrstvami oxidů. Rychlost tvorby oxidických vrstev je pod cca 900 °C pomalá a s narůstající teplotou se výrazně zrychluje. Za určitých vnějších podmínek, které jsou dány především teplotou (nad 700 °C) [12], tlakem a obsahem uhlíku v oceli nebo složením oceli, může docházet k oduhlíčováním oceli.



Obr. 2 Závislost vzniku oxidů železa na teplotě [11]
Fig. 2 Dependence of iron oxides formation on temperature

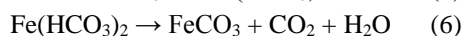
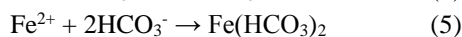
Tato problematika je zkoumána především pro prostředí pecní atmosféry (atmosféry s obsahem uhlovodíků, O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O) nebo pro případy svarových spojů materiálů, ale může se za určitých podmínek týkat i technologií CCS. Plyny způsobující oduhličení jsou CO_2 , H_2O , H_2 i O_2 [11]. Reakcí mezi těmito plyny a uhlíkem, který se vyskytuje v kovových materiálech v podobě tuhého roztoku nebo v karbidu Fe_3C , dochází k jeho ochuzování v povrchových vrstvách. Interakce uhlíku s plyny:



Proces lze rozdělit do tří fází: rozpouštění karbidů, difúze uhlíku kovem a povrchové reakce. Míra oduhličení se určuje tloušťkou oduhličené vrstvy a jejím obsahem uhlíku [13].

Oxidace i procesy oduhličení spolu souvisí a mohou probíhat souběžně vedle sebe a posilovat své degradační účinky anebo se navzájem omezovat: tvořící se vrstva oxidů může procesy oduhličování zpomalovat brzděním difúzních procesů, ale zároveň může docházet k usnadňování oduhličení reakcí vodíku vzniklého oxidačními reakcemi železa [11].

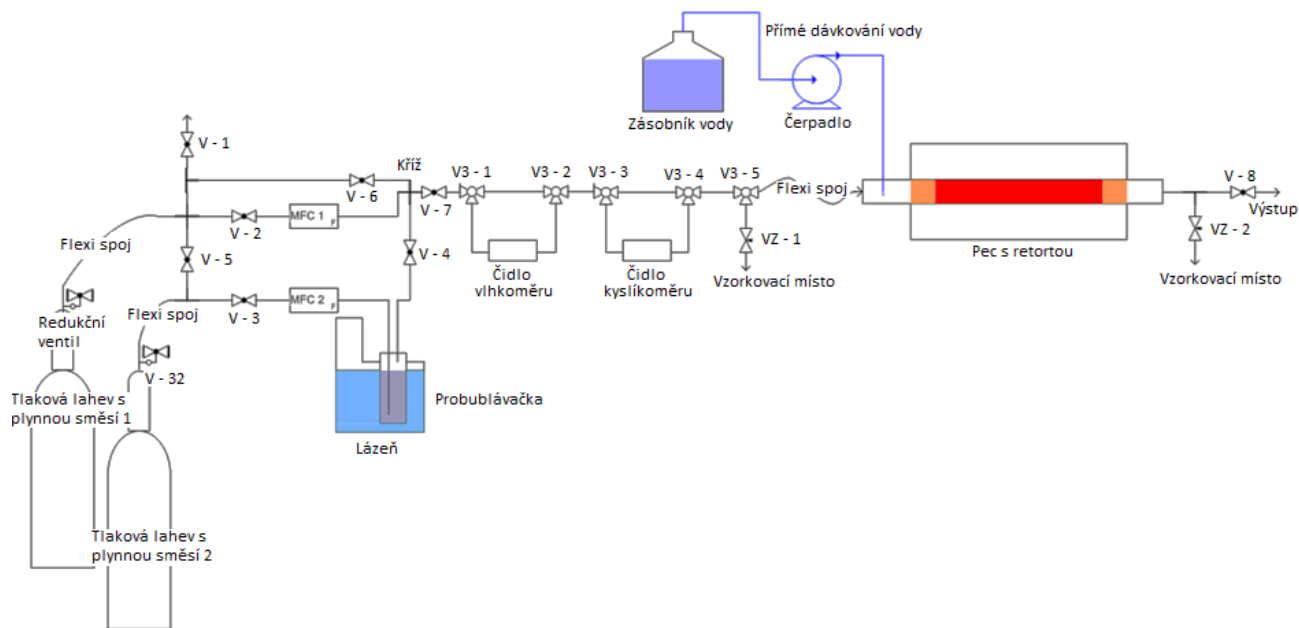
Míru koroze v prostředí CO_2 radikálně zvyšuje obsah vody, která je ve spalinách a v následných procesech zachytu CO_2 přítomna [14]. V případě výskytu vody v kapalně fázi při poklesu teploty (například při odstávkách nebo nestandardních situacích provozu) dochází k absorpci CO_2 ve formě CO_3^{2-} a HCO_3^- . To způsobuje acidifikaci prostředí, která vede k uvolňování Fe^{2+} . Výsledný produkt $FeCO_3$ vzniká v jedné fázi reakcí s uhlíkatým aniontem (4) nebo ve dvou fázích reakcí s hydrogenuhličitánským aniontem (5), (6).



3. Návrh experimentálního zařízení pro korozní testy

Pro testování koroze v prostředí technologií CCS bylo navrženo experimentální zařízení (obr. 3) pro plynná prostředí do teploty až $1000\text{ }^\circ\text{C}$ za atmosférického tlaku.

Kontinuální průtok směsi plynu o definovaném složení zajišťují dvě tlakové láhve. Navazující trasy s průtokoměry dovolují upravovat jak poměr vstupujících plynů, tak kontrolovat průtok aparaturou.



Obr. 3 Schéma experimentálního zařízení
Fig. 3 Scheme of experimental device

Pro dávkování vlhkosti do plynu jsou v aparatuře zařazeny dvě varianty: průchod plynu přes promývací baňku s vodou nebo přímé vstřikování vody čerpadlem do vstupní části pece. Součástí zařízení bude také kontinuální on-line měření vlhkosti průtokoměrem na principu měření kapacity a kontrola koncentrací kyslíku. Hlavní součástí zařízení je vysokoteplotní válcová pec s programovatelným regulátorem teploty a průtokoměrem, do jejíž křemenné retorty o vnitřním průměru 80 mm lze v jedné expozici umístit v nosičích z korundové keramiky cca 25 vzorků zvolených materiálů. Konstrukce nosičů zamezuje vzájemnému kontaktu vzorků, což by mohlo vést k ovlivnění korozních dějů. Délka homogenního tepelného pole pece bude minimálně 100 mm. Aparatura bude také vybavena systémem pro vzorkování a následné kontrolní analýzy plynu.

Navržené vysokoteplotní korozní testy budou pokrývat široké spektrum experimentálních podmínek pro popsání i nestandardních stavů provozu. V počáteční fázi testování zařízení bude ověřena funkčnost zařízení a životnost zvolených materiálů v čistém CO₂ v rozmezí teplot 600 - 900 °C a ověřena míra oduhličení a případně dalších změn v povrchových vrstvách materiálu analýzami testovaných materiálů. Dále budou následovat experimenty s větším obsahem nečistot v CO₂ pro modelování předpokládaného složení plynu v kalcinátoru (80 % obj. CO₂, 20 % obj. nečistoty) do modelového prostředí spalín pro případ průniku plynů až do jednotky kalcinátoru (80 % obj. N₂, 13,6 % obj. CO₂, nečistoty). Exponované materiály budou po ukončení expozic analyzovány a bude srovnána jejich životnost v daných prostředích. Především se bude jednat o stanovení složení povrchových vrstev na exponovaných vzorcích nedestruktivní metodou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) na přístroji ESCA PROBE P (Omicron Nanotechnology Ltd) v ultra vysokém vakuu. Dalšími využitelnými metodami v hodnocení stavu materiálu jsou GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry), která umožňuje měření hloubkového koncentračního profilu a SEM (Skenovací elektronový mikroskop). Vzorky budou hodnoceny také gravimetricky a metalograficky pro zjištění charakteristik, především tloušťky a homogenity vytvořených oxidických vrstev.

V době finalizace tohoto článku probíhá pořizování, nákup a výroba jednotlivých komponent uvedeného experimentálního zařízení. Probíhá také výběr konkrétních materiálů vhodných pro komponenty vysokoteplotní karbonátové smyčky, které budou následně testovány. Dle plánu má dojít ke zprovoznění zařízení v první polovině r. 2016.

4. Závěr

Na VŠCHT Praha jsou ve spolupráci s dalšími partnery řešeny projekty zaměřené na technologie zachytu a ukládání oxidu uhličitého – tzv. CCS. Pro zachyt CO₂ jsou navrženy různé technologické postupy, z nichž některé probíhají za vysokých teplot. Lze předpokládat, že v prostředí složeném z oxidu uhličitého a dalších plyných látek (vodní páry, kyslíku, dusíku, oxidů síry, atd.)

mohou být konstrukční materiály při vysokých teplotách vystaveny intenzivní korozi. Z toho důvodu je část výzkumných aktivit směřována na výzkum koroze a ověření odolnosti vybraných kovových materiálů za výše uvedených podmínek. Zařízení, které bude sloužit k expozici vzorků v plyné atmosféře simulující prostředí vysokoteplotní CCS, je ve stadiu nákupu a výroby jednotlivých komponent. Současně jsou získávány a zpracovávány informace o vhodných materiálech pro využití v tomto prostředí a o korozní odolnosti a mechanismu degradace těchto materiálů. Na základě získaných znalostí budou vybrány materiály k testování. Samotné testy budou prováděny v těchto krocích: 1. dlouhodobá expozice (100 až 1000 hod.) vzorků v plyné atmosféře o definovaném složení při vysoké teplotě (až 900 °C); 2. hodnocení korozního napadení a degradace materiálu vzorků při využití optické a elektronové mikroskopie, ESCA a dalších metod. Zjištěné údaje budou porovnány s údaji získanými na vzorcích ve výchozím stavu (tj. neexponovaných), případně získané poznatky budou srovnány a doplněny údaji získanými z literatury.

Poděkování

Výstupy prezentované v tomto článku byly získány v rámci řešení projektu „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalín za použití karbonátové smyčky“. Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

Literatura

1. Sim, S.; et al. A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO₂ via steel pipelines for CCS purposes. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [Online] 2014, 29, 185-199. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583614002369> (accessed June 15, 2015).
2. Berstad, D.; Anantharaman, R.; Jordal, K. Post-combustion CO₂ capture from a natural gas combined cycle by CaO/CaCO₃ looping. [Online] 2012, 11, 25-33. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583612001788> (accessed Oct 08, 2015).
3. Cíahotný, K., Staf, M., Hlinčík, T., Vrbová, V., Tekáč, J., Jiříček, I.; Vysokoteplotní karbonátová smyčka – moderní metoda odstraňování CO₂ ze spalín. <http://hitecarlo.vscht.cz/>: Příspěvek na konferenci ICCT 2015 [online]. 2015 [cit. 2015-11-09]. Dostupné z: http://hitecarlo.vscht.cz/akce#novinka_detail24288760016700
4. Mayott, S. W.; Analysis of the Effects of Reduced Oxygen Atmospheres on the Decarburization Depths of 300M Alloy Steel, Master's Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, New York, 2010.

5. Pfennig A., Kranzmann A.; Influence of ccs-environment on the reliability of pipe steels. *Machines, technologies, materials* [Online] 2013, 12, 28-32. http://mech-ing.com/journal/Archive/2013/12/8_10%20Varna_Pfennig_2013.pdf
6. Choi, Y.S.; et al. Determining the corrosive potential of CO₂ transport pipeline in high pCO₂-water environments. [Online] 2011, 5, 788-797. http://ac.els-cdn.com/S175058361000174X/1-s2.0-S175058361000174X-main.pdf?_tid=9018702e-9d9d-11e5-83f2-00000aacb35d&acdnat=1449573755_c48e1b249e8b7d65b74c27316aa3adc5 (accessed Oct 09, 2015).
7. Firouzdar, V.; et al. Corrosion of a stainless steel and nickel-based alloys in high temperature supercritical carbon dioxide environment. *Corros. Sci.* [Online] 2013, 69, 281-291. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12006257> (accessed June 15, 2015).
8. Cao, G.; et al. Corrosion of austenitic alloys in high temperature supercritical carbon dioxide. *Corros. Sci.* [Online] 2012, 62, 246-255. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12001473> (accessed June 15, 2015).
9. Tan, G.; et al. Corrosion of austenitic and ferritic-martensitic steels exposed to supercritical carbon dioxide. *Corros. Sci.* [Online] 2011, 53, 3273-3280. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X11003027> (accessed June 29, 2015).
10. Chakma, A.; et al. Comparison of chemical solvents for mitigating CO₂ emissions from coal-fired power plants. *Heat Recovery Systems and CHP* [Online] 1995, 15, 231-240.
11. Kraus, V.; *Tepelné zpracování a slinování*. 2. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, 274 s. ISBN 8070825820.
12. Schwartzman, LA (1973). *The Great Soviet Encyclopedia* (Print) (3rd ed.). New York: Macmillan
13. Cole, I. S.; et al. Corrosion of pipelines used for CO₂ transport in CCS: Is it a real problem?. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [Online] 2011, 5, 749-756. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X11003027> (accessed July 08, 2015).
14. Sridharan, K.; et al. Corrosion Testing of Materials in High Temperature Supercritical CarbonDioxide Environment. In *Supercritical CO₂ Power Cycle Symposium*; Ed.:2011. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890433295900306?np=y> (accessed Aug 04, 2015).
15. Pathamaporn, W.; et al. Effects of flue gas composition on carbon steel (1020) corrosion in MEA-based CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [Online] 2013, 19, 340-349. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583613003368> (accessed Sept 09, 2015).

Summary

Poláčková Jana^a, Petřů Jana^a, Berka Jan^{b,c}, Marušáková Daniela^{a,c}

^aÚstav energetiky, VŠCHT Praha,

^bÚstav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha

^cCentrum výzkumu Řež s.r.o.

Experimental device for high-temperature exposure of materials used in CCS

As environmentally friendly solution for the production of carbon dioxide may be CCS technologies which solve not only the process of CO₂ capture, its transportation and storage, but also the economy of the available methods and equipment service life. Some of the CCS technologies calculate with high operating temperatures (up to 900 °C), which means higher demands on corrosion resistance and other properties of selected construction materials. Two types of materials can correspond with those requirements: heat resistant stainless steels and nickel superalloys.

This article provides an introduction to the topic of CCS technologies and related material research. There has been proposed a device simulating CCS environment for testing construction materials, where basic parameters are the operating temperature up to 1000 °C, atmospheric pressure, and which allows the testing of high temperature corrosion in the gaseous atmospheres of CCS technologies.