

Kompozitní povrchové úpravy pro kombinovanou erozivní a korozní ochranu za vysokých teplot

Ondřej Chocholatý

www.vzuplzen.cz

VZÚ Plzeň - Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o.

Výzkumná organizace – 8 departments, +110 zaměstnanců, od 1907
Energetika, letectví, strojní inženýrství, doprava, Oil & Gas

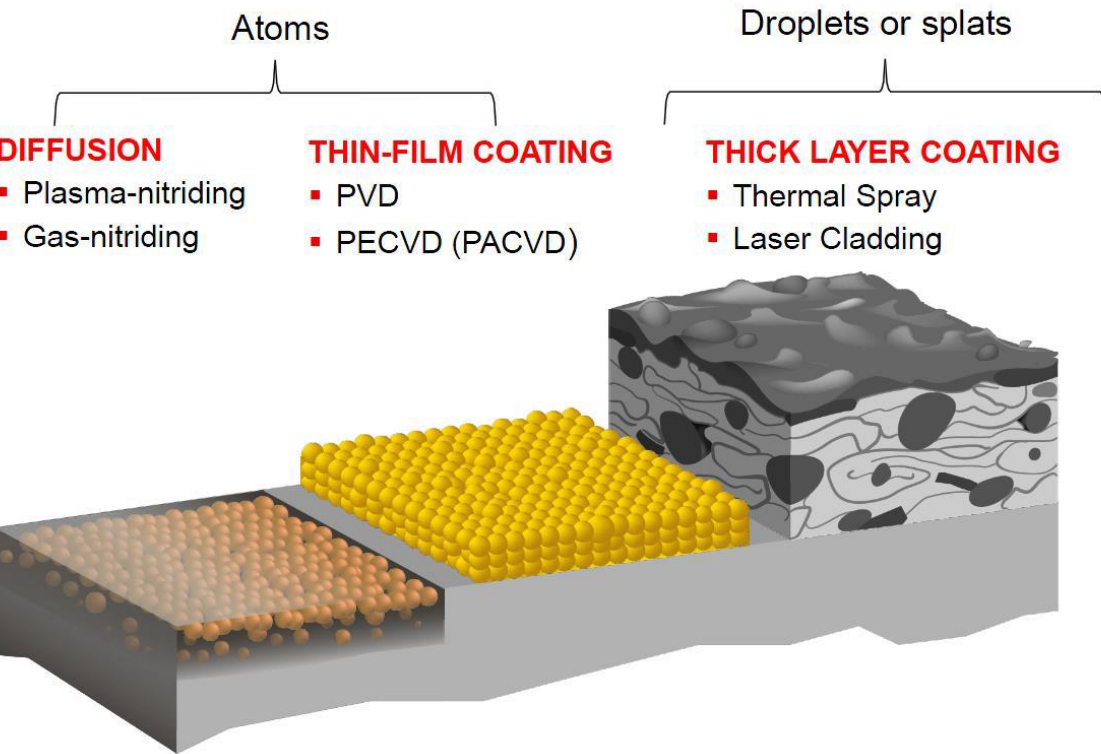


Žárové nástřiky
Tepelné zpracování
Metalografie, chemie
Mechanická zkušebna



Aplikovaná mechanika
Dynamická zkušebna
Vibrodiagnostika a hluk
Kalibrační laboratoře



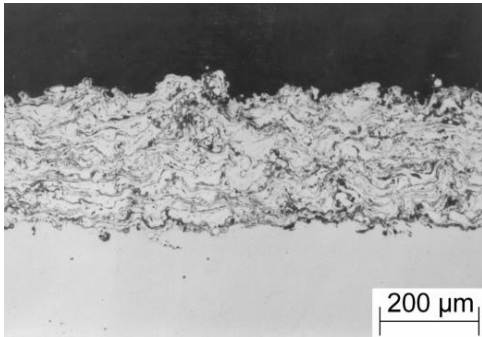


Thermal Spray Coating Characteristics

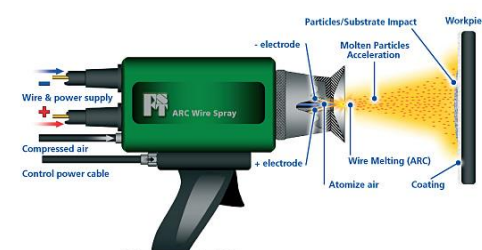
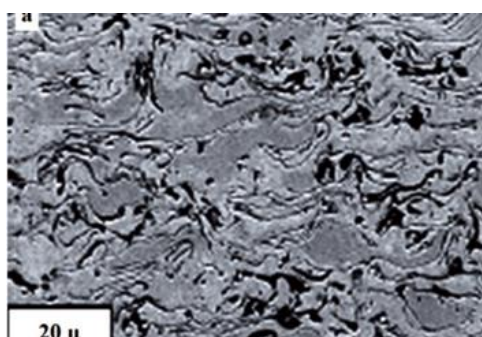
- Nonhomogeneous structure
- Thickness > 50 μm
- Microstructure contains
 - Pores
 - Oxides
 - Unmelted particles
 - Compression stresses

Dostupné technologie ŽN

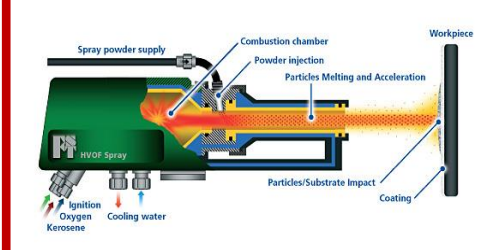
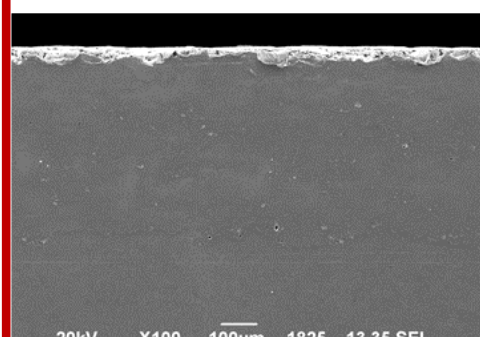
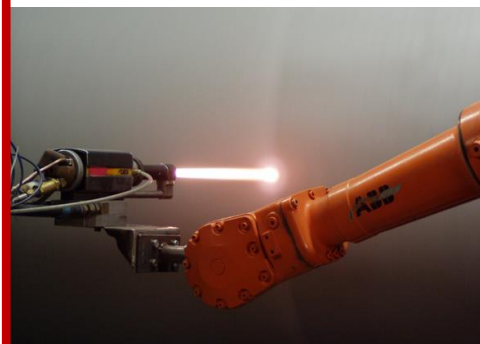
FS



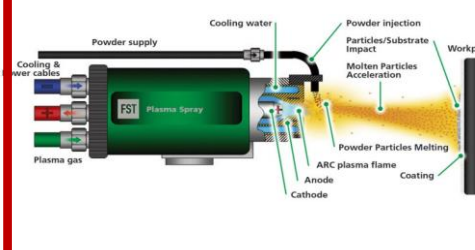
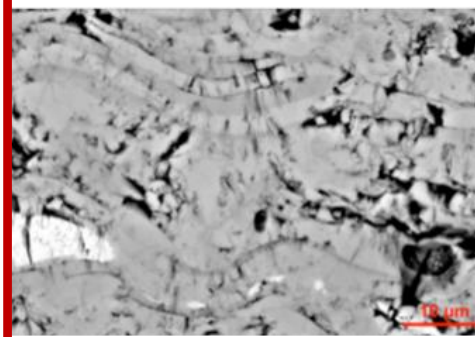
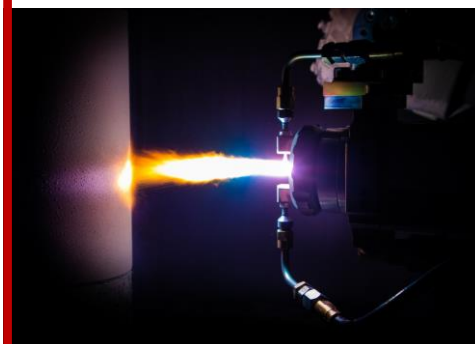
TWAS



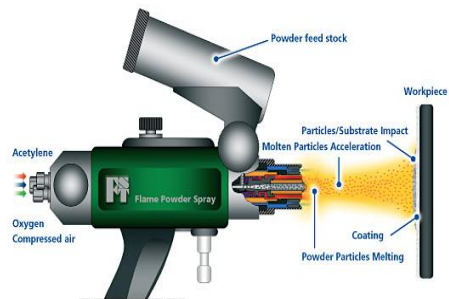
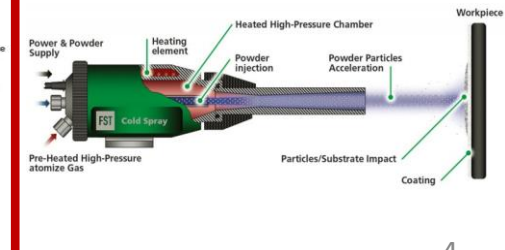
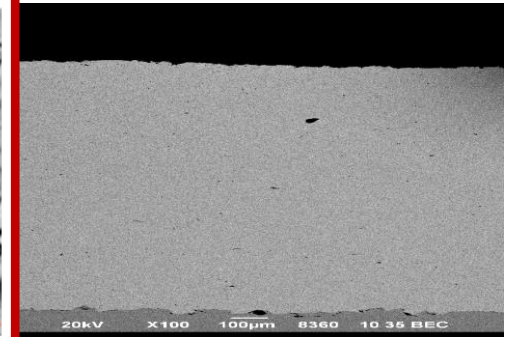
HVOF



APS



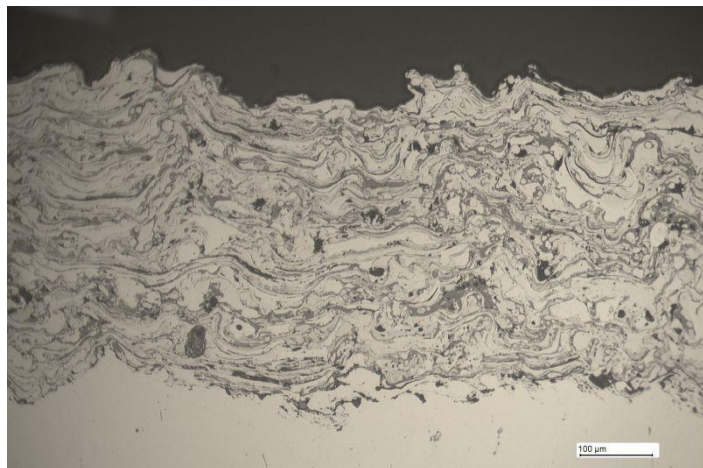
CS





Nástřik elektrickým obloukem

- Vysoká pórovitost
- Vysoká depoziční účinnost
- Možnost nástřiku "z ruky"
- Mobility
- Nízké náklady
- Nízká úroveň hluku



Typické materiály povlaků

- slitiny na bázi Fe
- slitiny na bázi Ni
- slitiny na bázi Cu
- slitiny na bázi Al, Zn Al/Zn

Typické aplikace

- odolnost proti opotřebení
- protikorozní ochrana
- kluzné povrchy
- doplnění na rozměr

Podmínky v kotli - přehled

- Profil teplotního pole viz obrázek vpravo
- Místa s oxidační i s redukční atmosférou (dle typu kotle a pozice v kotli)
- Vysokoteplotní korozní prostředí, zejména:
 - Chlór
 - Alkalické kovy
 - Síra
 - Vanad

Výsledek:

Vznik pevných i tekutých úsad složených z:

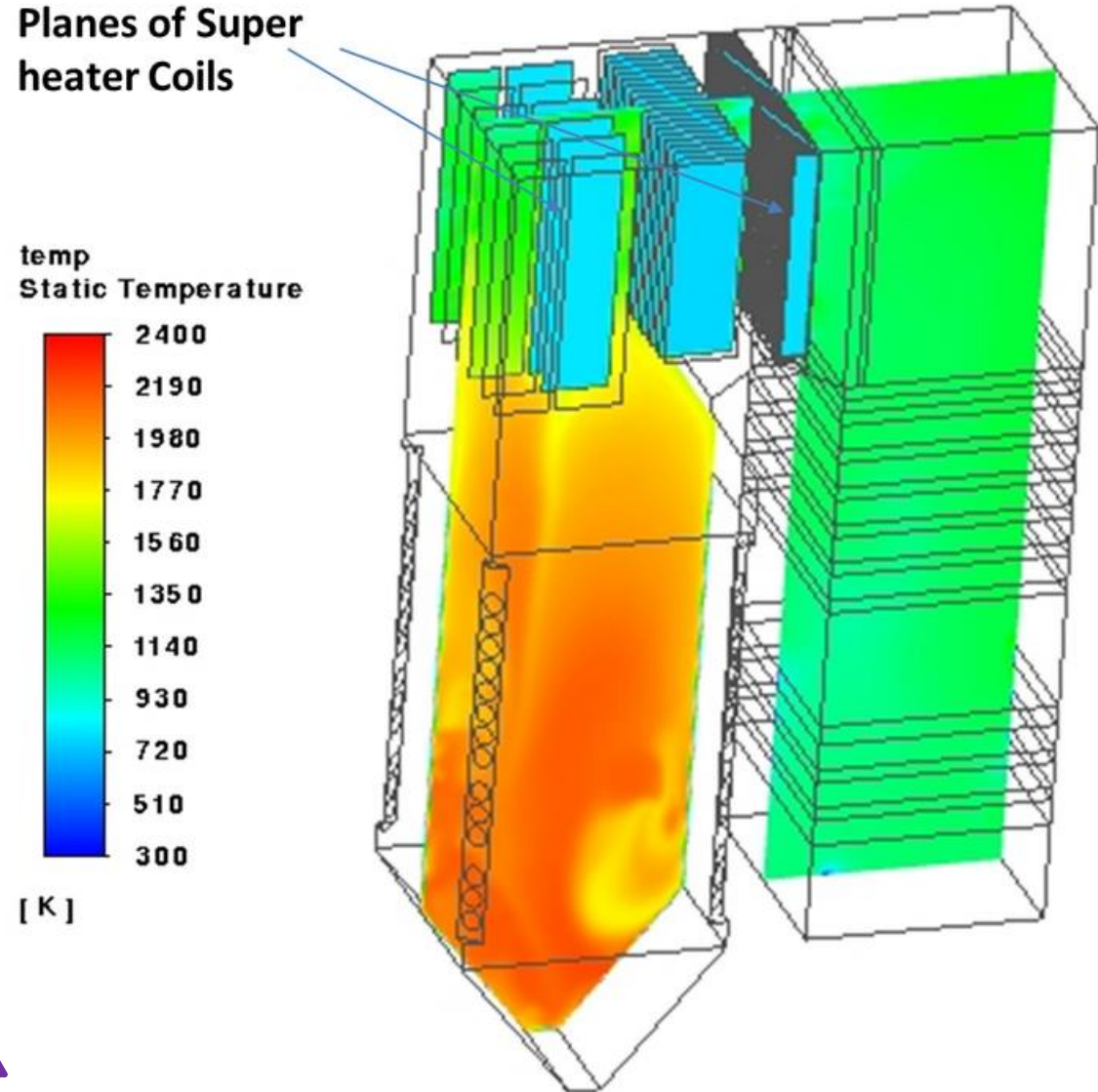
- Chloridů alkalických kovů (zejména sodík a draslík)
- Jejich reakce s SO_2 a SO_3 a vznik solí alkalických kovů

Probíhá proces Hot-corrosion typu I a typu II (dle teploty)

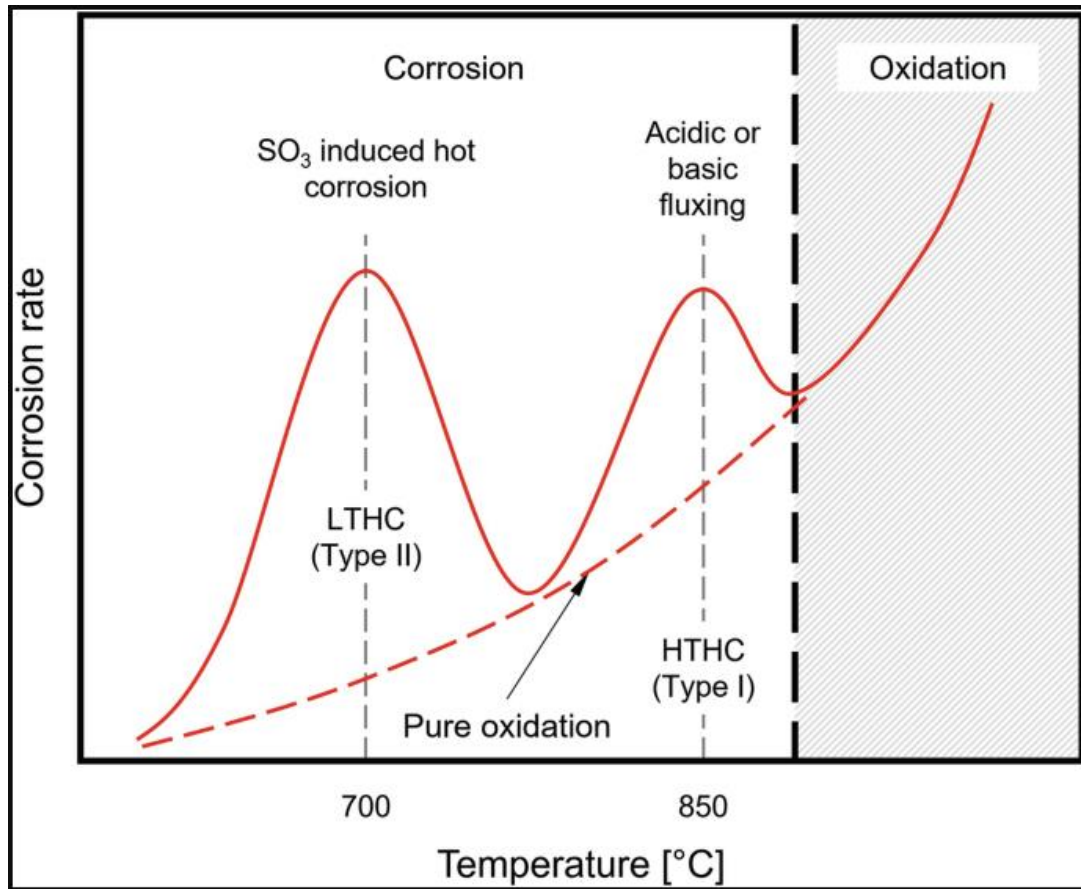
...

Probíhající procesy ve výsledku vedou k **trvalému transportu kovů ze substrátu** – pasivační oxidická vrstva neustále „mizí“ a tvoří se další

NUTNOST → **TOTO ZPOMALIT** !



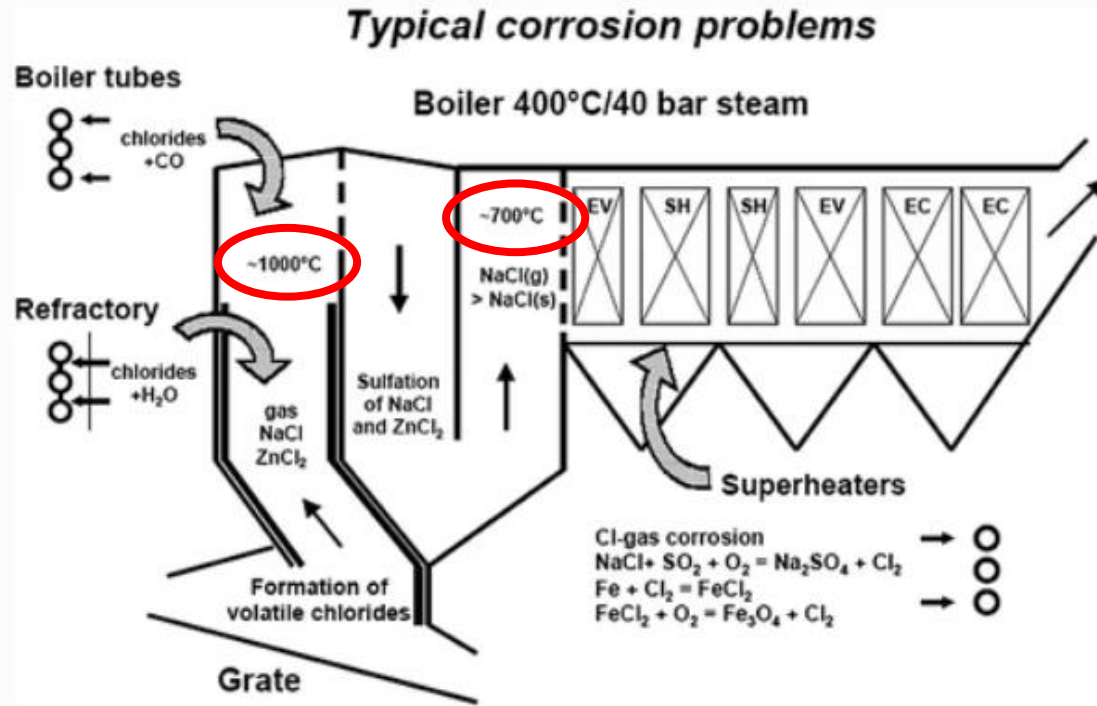
Podmínky v kotli – hot corrosion



Obr. Teplosměnná trubka (vlevo) a membránová stěna (vpravo) po těžkém napadení *hot corrosion*;



ZEVO vs uhelná klasika



HLAVNÍ KOROZNÍ ČINITELÉ:

- **CHLÓR** – v **ZEVO** cca 1/2 Cl je původem z organického odpadu a 1/2 z plastů, při hoření je téměř všechen Cl konvertován na HCl (g). V **klasické energetice (KE)**, kde se spaluje uhlí, je Cl přítomen v uhlí ve formě organických i anorganických sloučenin; dále kontaminace uhlí při a po těžbě například vodou s chlórem; v **ZEVO** bývá více chlóru než v **KE**
- **ALKALICKÉ KOVY** (zejména Na, K) – v **KE** je zdrojem je uhlí samotné, dále nečistoty uhlí (horniny) a nakonec znečištění uhlí po vytěžení; v **ZEVO** bývá koncentrace alkalických kovů nižší proti uhelným **klasikám**, zdrojem jsou organické a anorganické složky komunálních odpadů (*MSW-Municipal Solid Waste*) a dále biomasa -> alkalické kovy jsou přirozenou součástí tkání rostlin.
- **VANAD** – při spalování se vanad formuje do solí (vanadičnanů); v **KE** je zdrojem přímo uhlí a residua hornin; u **ZEVO** je zdrojem MSW; obecně bývá výrazně více V v MSW než v uhlí – problém hlavně v ZEVO. **Vanad** je také přítomen v biomase (tkáň rostlin a zejména residua po hnojivech)

KOROZNÍ ČINITEL	ZEVO	KE (uhlí)
CHLÓR	VÍCE	méně
ALKALICKÉ KOVY	méně	VÍCE
VANAD	VÍCE	méně

• LEE, Shang-Hsiu; THEMELIS, Nickolas J.; CASTALDI, Marco J. High-temperature corrosion in waste-to-energy boilers. *Journal of thermal spray technology*, 2007, 16: 104-110.

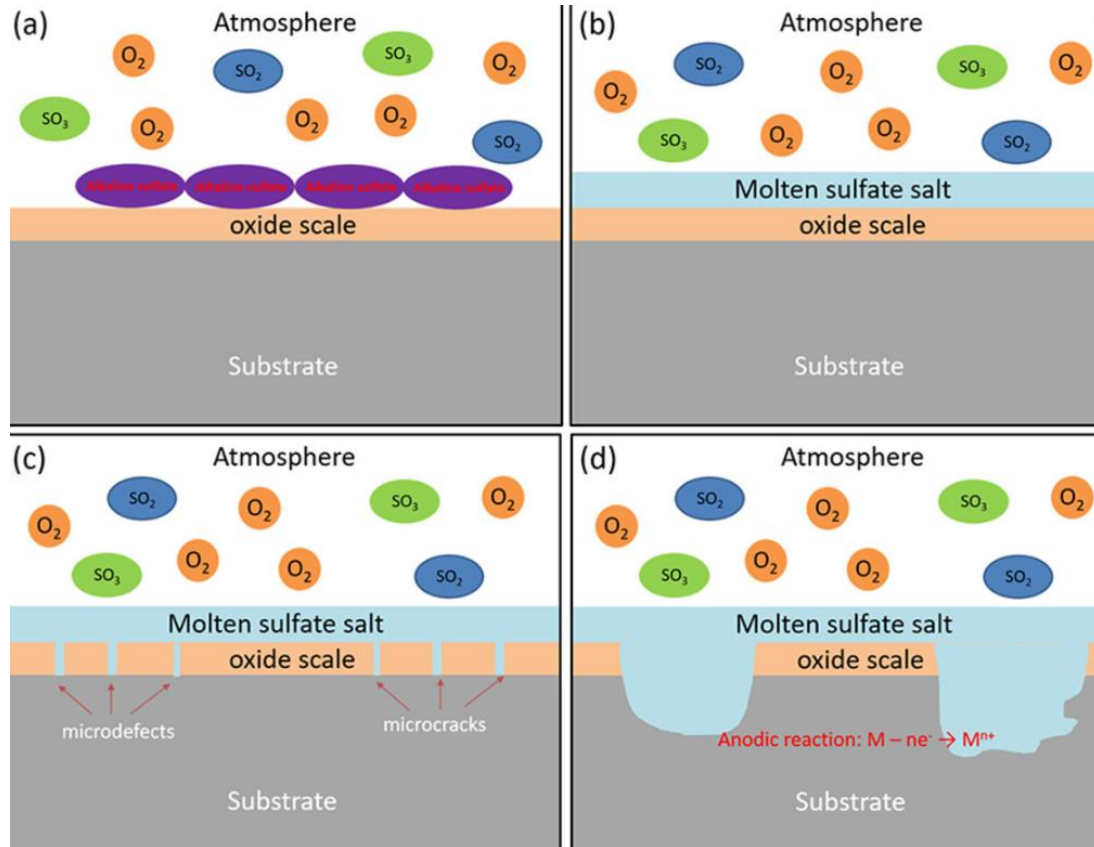
Fuel type - aggressive elements content

Table 1. Impurities which influence corrosion damage and corrosivity of boiler combustion gas environment in typical biomass fuels [1].

Kind of Biomass Fuels		Sewage Sludge	Wooden Chips	Wheat Straw	Palm Kernel Shell	Coal	Municipal Waste
Contaminants of Fuels *	Ash *	●	Δ	Δ	-	●	●
	Cl **	●	Δ	Δ	Δ	●	-
	S **	●	Δ	●	-	Δ	●
Ash Constituents	Alkaline Metals (Na, K)	Δ	Δ	●	Δ	-	●
	Alkaline Earth Metals (Ca, Mg)	Δ	●	Δ	●	Δ	Δ
	Heavy Metals (Zn, Pb)	-	-	-	-	-	●
	Others (Fe, P)	●	Δ	Δ	-	●	Δ
Corrosivity of Formed Environment		Severe	Medium	Severe	Weak	Medium	Severe

Notes: (1) *: Wet Base, **: Dry Base; (2) Composition ●: Large, Δ: Large, but fluctuated, -: A little.

Hot corrosion



a) Usazení solí v pevném skupenství na pasivační vrstvě oxidů; *pozn.: oxidační atmosféra, SO_x , vysoká teplota*

b) Roztavení těchto solí a vytvoření tekutého filmu na povrchu oxidů; **překročena T_m solí**

c) Rozpouštění pasivační oxidické vrstvy – míra rozpouštění závisí na složení oxidů (nízká odolnost: FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , střední odolnost: CoO vyšší odolnost: NiO , SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3)

d) Oxidace základního materiálů probíhá velice rychle, protože pasivační vrstva se není schopná vytvořit (respektive je „přetavována“ tekutými solemi + velmi rychlá difuze síry do substrátu a tvoření sulfidů kovů)

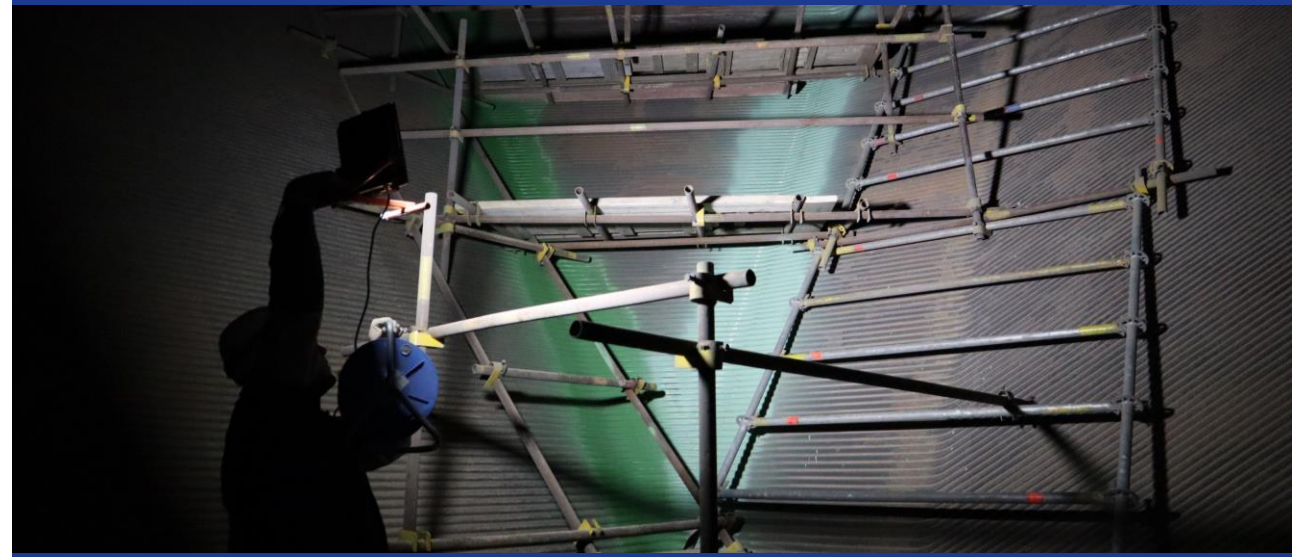
Řešení: keramické nátěry pro vysokoteplotní aplikace

- Vodou ředitelné hmoty nanášené pomocí vzduchového nebo airless nástřiku
- Vysoká přilnavost (až 20 MPa) na všechny druhy ocele (příprava povrchu tryskáním na min Sa 2,5)
- Tloušťky v rozmezí 200 až 500 mikrometrů
- Zpravidla dvouvrstvé:
 - Spodní vrstva zajišťuje korozní ochranu
 - Vrchní vrstva ochranu proti erozi a zabraňuje tvorbě nálepů a nánosů
- Vysokoteplotní odolnost až do 1093 °C a vysoká odolnost proti tepelnému cyklování Vysoká emisivita zajišťuje vynikající přenos tepla přes povlak
- Nutnost postupného tepelného vytvrzení (např. při náběhu kotle) nátěrů po prvotním zavadnutí v atmosférických podmínkách (24 hod)



Nahoře: Keramický nátěr Fireside Optecoat na MPK1 v zadním tahu dvoutahového průtlačného kotle.

Dole: keramické nátěry v exponovaných rozích výsypky průtlačného dvoutahového kotle (expoziční experiment porovnání různých nátěrů).



Ochrana proti erozi



**Komora ekonomizéru v zadním tahu
hnědouhelného kotle**

EXPOZICE
2 roky
700-850 °C
Eroze částicemi ve
spalinách



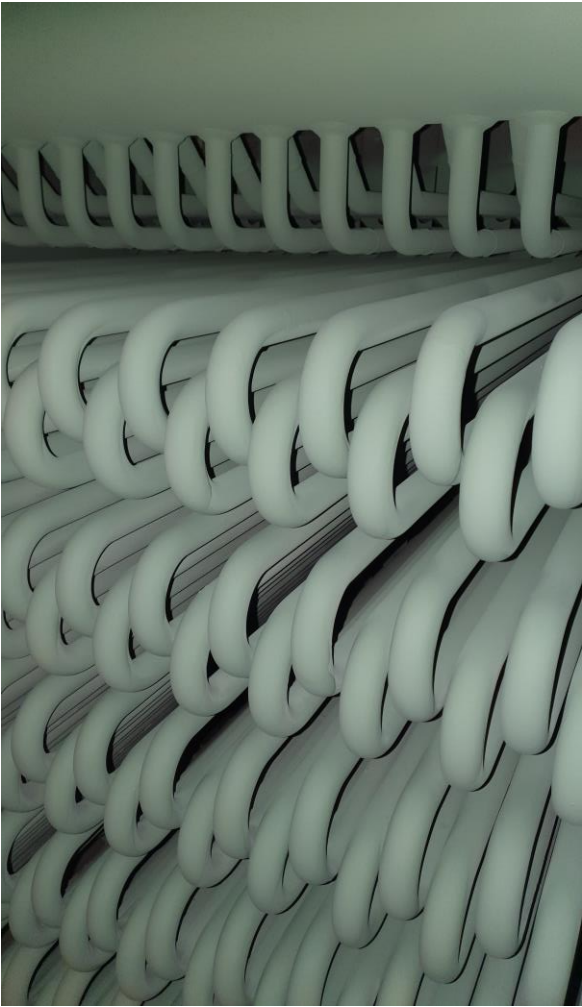
Zbytková životnost 1-2 roky

Snižování tvorby nálepů a nápeků

Nahoře: Po expozici – s nátěrem

Dole: Po expozici – bez nátěru





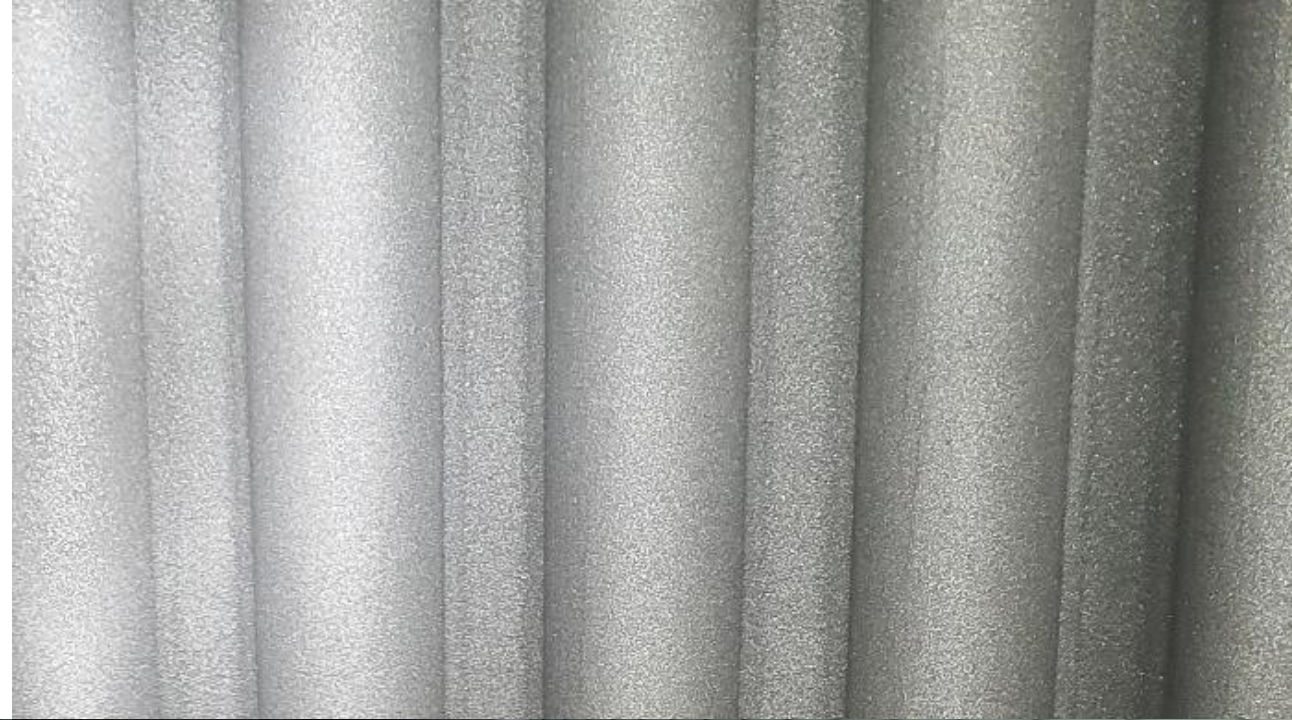
Complete restoration of the erosion protection coating on the front and part of the side vertical membrane walls of the combustion chamber of the fluidised bed boiler K4

Teplarna Kladno



Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o.

Suitable technology of thermal spraying – metal and composite coatings applied by TWAS (Twin Wire Arc Spray Coating)





Původní stav

Původní stav



Po realizaci žárového nástřiku a keramického nátěru
30.8. 2021



Stav stěny během revize
10.5. 2022



Kompletní obnova ochranného nástřiku proti erozi na přední a části bočních vertikálních membránových stěn spalovací komory fluidního kotle K4

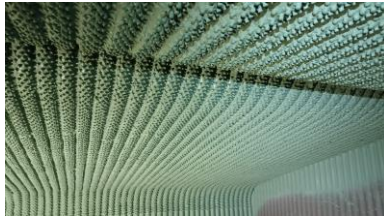
- Realizace s menšími problémy
- Stav stěny kotle po devíti měsících provozu – VYNIKAJÍCÍ

VZÚ Plzeň – Povrchové úpravy v energetice - Reference

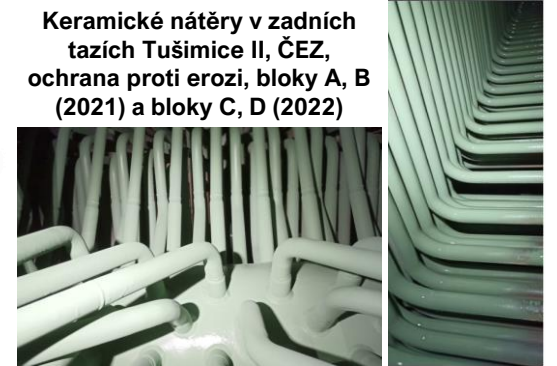
Rohy spalovací komory fluidního kotle K12; Třínecká energetika 2022



Keramický nástřik stropu spalovací komory K3; Plzeňská teplárenská 2022



Keramické nátěry v zadních tazích Tušimice II, ČEZ, ochrana proti erozi, bloky A, B (2021) a bloky C, D (2022)



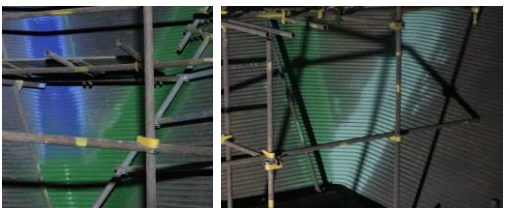
Žárový nástřik a keramický nátěr výsypky, kolínek, ústí sušek a rohů spalovací komory, ČEZ a.s. Elektrárny Tušimice II., bloky A, B (2021) a bloky C, D (2022)



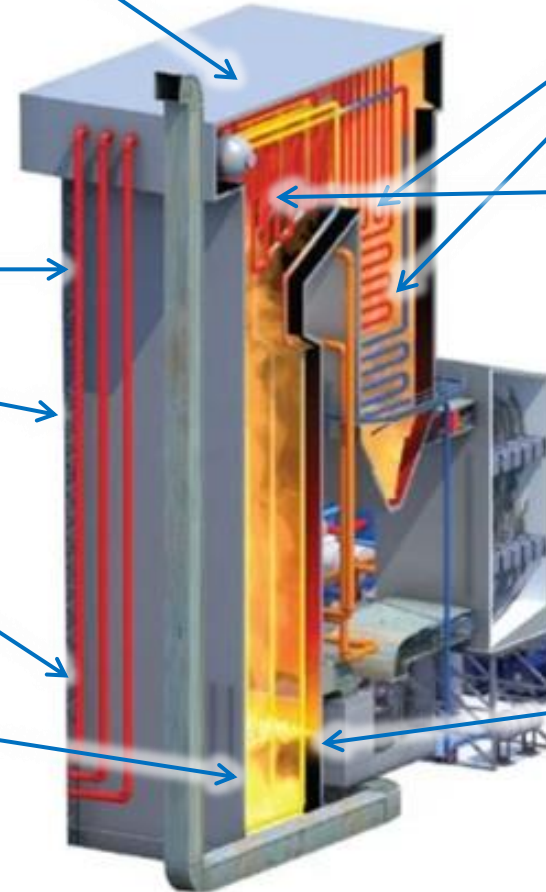
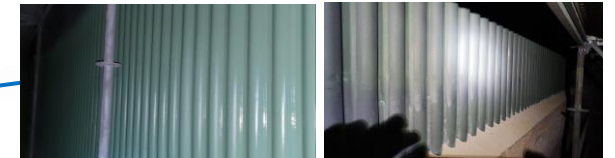
Keramické nátěry na šotů, Mělník I - K6, Energotrans a.s.

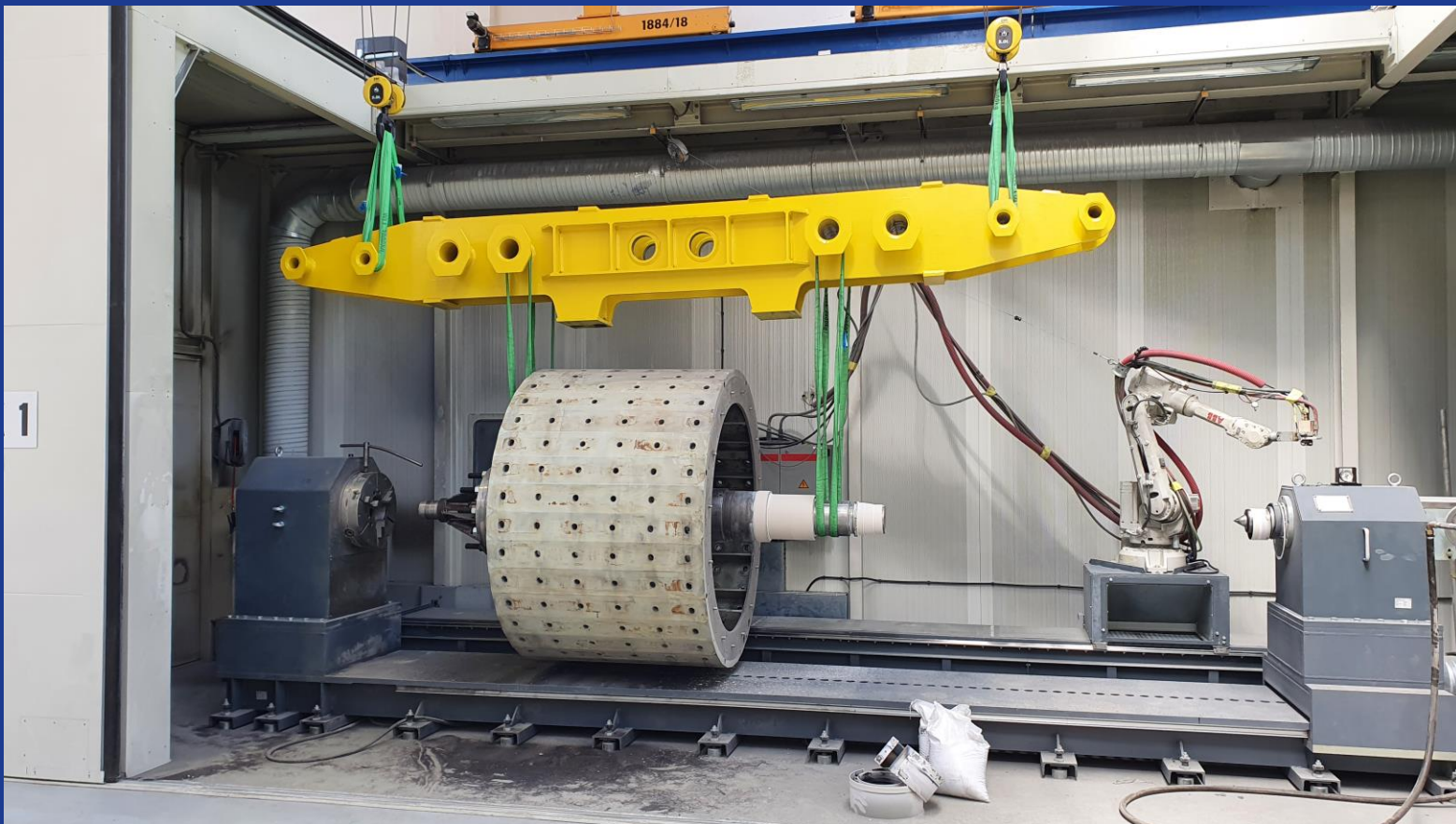


Expoziční experiment – porovnání různých dodavatelů keramických nátěrů v rozích výsypky, ČEZ a.s., Elektrárny Tušimice II., bloky C a D (2021)



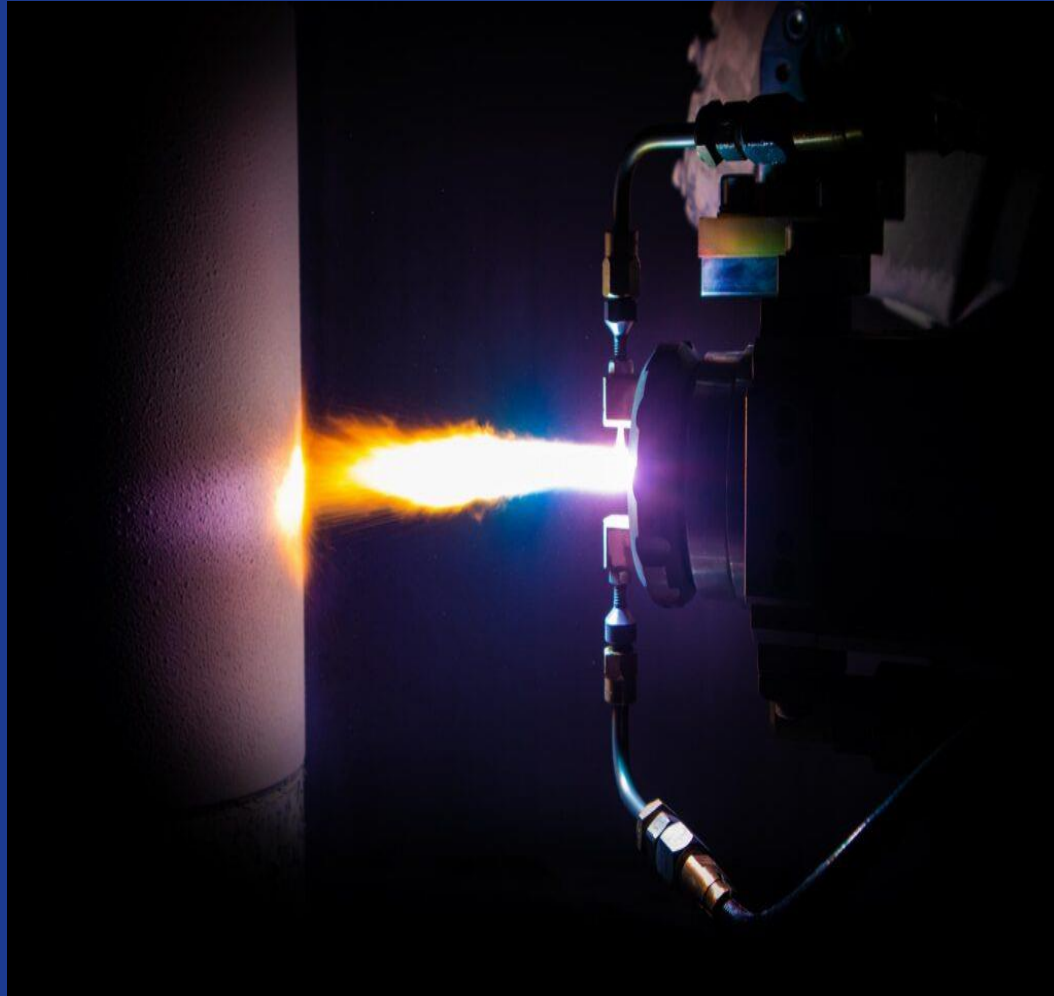
Žárový nástřik bočních vertikálních membránových stěn spalovací komory fluidního kotle K4, Teplárna Kladno, SEVEN Energy





BOX 1





Děkuji za pozornost

Tylova 1581/46, 301 00 Plzeň

Tel.: +420 371 430 700

E-mail: chocholaty@vzuplzen.cz

www.vzuplzen.cz