

KOROZNÍ ODOLNOST VYBRANÝCH NÁSTŘIKŮ V PROSTŘEDÍ BIOMASY

CORROSION RESISTANCE OF SELECTED COATINGS IN BIOMASS FLUE GAS

Josef Cizner, Jan Hruška a Jakub Mlnářik

SVÚM a.s., www.svum.cz

Abstrakt

V tomto článku bylo v laboratorních podmínkách v modelové atmosféře simulující spaliny z biomasy obsahující chlor a další prvky studováno několik různých povlaků na bázi niklu. Bylo porovnáno několik různých technologií metod přípravy povlaků se základním materiálem kotlových trubek – feritickou ocelí 16Mo3. K porovnání korozní a strukturní stability testovaných materiálů/povlaků při teplotách 500 °C a 600 °C bylo použito několik technik – gravimetrická analýza, SEM-EDX, WDS mikroanalýza, světelná metalografie a další. Některé z testovaných povlaků vykazovaly výrazně nižší korozní poškození než základní materiál a mohly by být dobrou možností, jak upravit stávající uhelnou elektrárnu na elektrárnu spalující biomasu.

Abstract

In this paper several different nickel-based coatings were studied in laboratory conditions in model atmosphere simulating biomass flue gas containing chlorine and other elements. A few different technologies of coating preparation methods were compared with base boiler tube material – 16Mo3 ferritic steel. Several techniques were used to compare corrosion and structural stability of tested materials/coatings at 500 °C and 600 °C – gravimetric analysis, SEM-EDX, WDS microanalysis, light metallography, and others. Some of the tested coatings showed significantly lower corrosion damage than base material and could be a good option how to modify existing coal-fired plant to biomass burning plant.

Úvod

V rámci evropské politiky byla zavedena strategie pro energetický sektor 20-20-20, která byla zaměřena na konec roku 2020. Bylo stanoveno, že se sníží nejméně 20 % emisí skleníkových plynů (ve srovnání s rokem 1990), 20 % veškeré energie vyrobené v EU bude pocházet z obnovitelných zdrojů a že se zvýší energetická účinnost o 20 % [1]. Jednou z cest, jak snížit spotřebu fosilních paliv, je výroba elektřiny a energie z obnovitelných zdrojů – v případě Česka především z biomasy. Podle údajů Eurostatu bylo v roce 2018 téměř 60 % nefosilních paliv ve formě biopaliv [2]. Předpovědi naznačují, že biomasa bude dominantní součástí mixu obnovitelných zdrojů energie i v blízké budoucnosti. Zejména díky rychlému nárůstu těžby biomasy (především dřeva) v posledních letech ve srovnání s obdobím 2011-2015. Tento nárůst činí celkem asi 50 % a je způsoben rostoucím trhem se dřevem a v některých členských státech také výskytem kůrovce [3]. Proto se v kotlích spaluje stále více biomasy spolu s dalšími alternativními druhy paliv (vylepšené recyklované palivo, odpad atd.) a vzhledem k přítomnosti velmi reaktivních prvků v tomto druhu paliva (chlór, síra) hrozí vyšší riziko korozního napadení než v případě uhlí.

Bylo provedeno několik studií o tom, jak spalování nebo spolu spalování biomasy může zvýšit korozní agresivitu spalin – zejména kvůli přítomnosti vysokého obsahu síry a chloru v surovém palivu. Vysoký obsah chlóru v biomase může mít devastující účinky na teplosměnné plochy v zařízeních spalujících slámu a v takovém prostředí nelze použít běžné materiály kotlových trubek [4]. V případě dřevní štěpky nejsou spaliny tak korozivní jako sláma nebo tráva/seno, ale přesto je míra koroze mnohem vyšší než v uhelných elektrárnách, které používají feritické/perlitické oceli do 550 °C nebo austenitické oceli v nadkritických jednotkách. To může

být problematické zejména pro elektrárny/teplárny s uhelnými kotli, které přecházejí na palivo dřevní štěpka bez větších investic nebo vylepšení materiálů přehříváků. Obecně je v tomto případě lepší použít austenitické slitiny nebo slitiny na bázi niklu, ale investiční náklady jsou vysoké. Další reálnou možností je použití návarů nebo žárových nástřiků – ty mohou výrazně zlepšit korozní odolnost běžných materiálů v prostředí s obsahem chlóru [5].

Zkoušené nástřiky, technologie nanášení, podmínky zkoušek vysokoteplotní koroze

Zkoušené nástřiky, technologie:

- matrice pro nanášení – 16Mo3 a AISI 310,
- HVOF – nástřik ve společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., slitina CoCrAlY TaCSi,
- TWAS – nástřik elektrickým obloukem ve pracovišti společnosti Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., slitina NiCrTi,
- plazma – nástřik plazmou na ÚFP AV, slitina NiCrBSi, plazmový hořák WSP-H500,
- pseudo povlak – nástřik elektrickým obloukem na pracovišti Messer Eutectic Castolin. Podkladová vrstva NiCrSi, pseudoslitina vzniká současným nanášením slitiny Cr-MoNbB a slitiny 625,
- TWAS – nástřik na pracovišti Messer Eutectic Castolin slitinou Alloy 625.

Tab. 1: Chemické složení zkoušených nástřiků

Materiál	Ni	Cr	Fe	Mo	Si	Co	Y	Nb
16Mo3	<0,3	<0,03	bal.	0,25-0,35	<0,35	–	–	–
AISI 310	19-22	24-26	bal.	–	<1,5	–	–	–
K50 – Plasma	bal.	9,5	3,5	–	4	–	–	–
TWAS 45CT	bal.	42-46	<0,5	–	<0,2	–	–	–
HVOF Amperit 469	–	23-27	–	–	0,6-0,9	bal.	0,6-0,9	–
TWAS Alloy 625	bal.	20-23	<5	8-10	<0,5	<0,5	–	3,15-4,15
TWAS Pseudo	bal.	22	–	12	–	–	–	4
Materiál	Mn	Al	Cu	Ti	C	Ta	N	B
16Mo3	0,40-0,90	–	<0,3	–	0,12-0,20	–	<0,012	–
AISI 310	<2	–	–	–	<0,1	–	<0,11	–
K50 – Plasma	–	–	0,3	–	<0,3	–	–	2,5
TWAS 45CT	<0,2	–	<0,5	0,3-1	0,01-0,1	–	–	–
HVOF Amperit 469	–	6,5-8,5	–	–	0,6-0,9	6,9-9,5	–	–
TWAS Alloy 625	<0,5	<0,4	–	<0,4	<0,1	–	–	–
TWAS Pseudo	–	–	–	–	–	–	–	3

Podmínky zkoušení

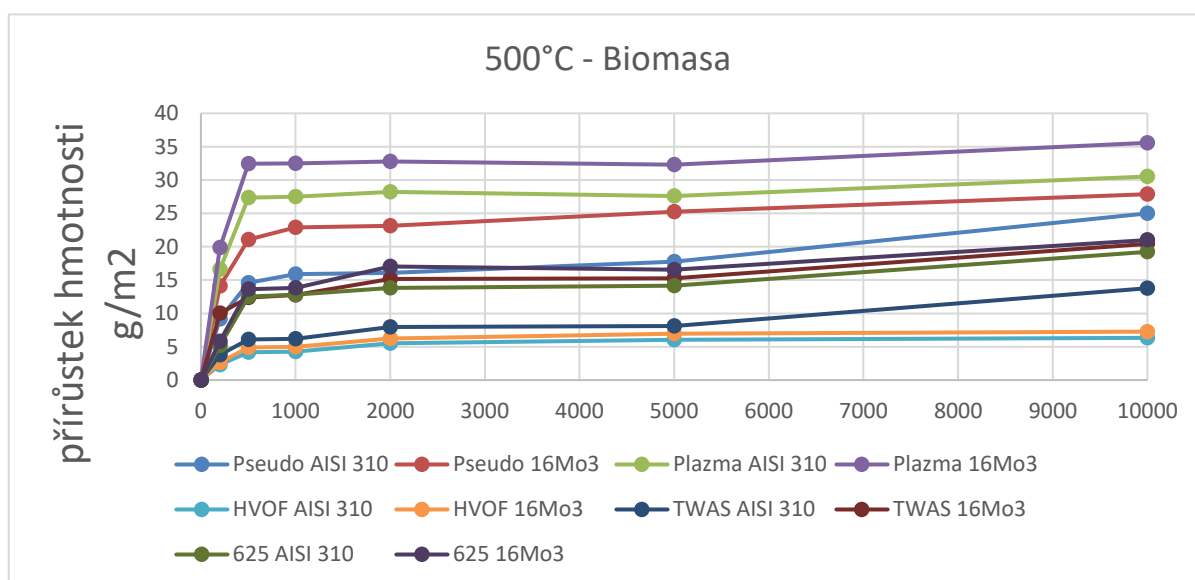
Pro zkoušení vysokoteplotní koroze byly zvoleny teploty 500 a 600 °C a modelová atmosféra spalín rostlinné biomasy (tab. 2). Zkoušky byly provedeny postupně až do 10 000 hodin. Pro laboratorní zkoušky korozní odolnosti byly pro následnou expozici v korundových lodičkách zhotoveny vzorky:

1. válečky průměru 8 x 25 mm, čela pokryta návarem slitiny Alloy 625,
2. zarovnání tloušťky čel na 1,5 mm a následné přibodování jednotlivých válečků do tyče s cca 10 válečky,
3. následný nástřik na povrch tyče a posléze rozřezání na jednotlivé vzorky.

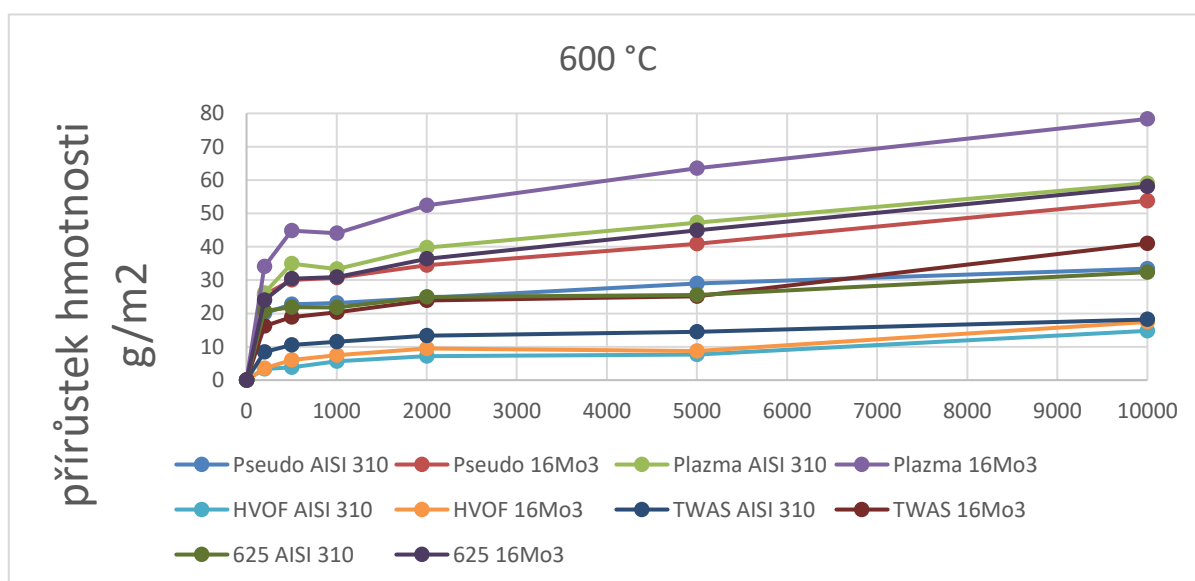
Pro každou teplotu bylo založeno 5 vzorků od každého nástřiku do plynotěsných pecí s modelovou atmosférou.

Tab. 2: Složení zkušební atmosféry

Složka	HCl	SO ₂	CO ₂	CO	O ₂	N ₂
Obsah	200 ppm	30 ppm	12 vol. %	50 ppm	3 vol. %	Bal.



Obr. 7: Výsledky gravimetrie vzorků při teplotě 500 °C



Obr. 8: Výsledky gravimetrie vzorků při teplotě 600 °C

Výsledky hodnocení po tepelné expozici

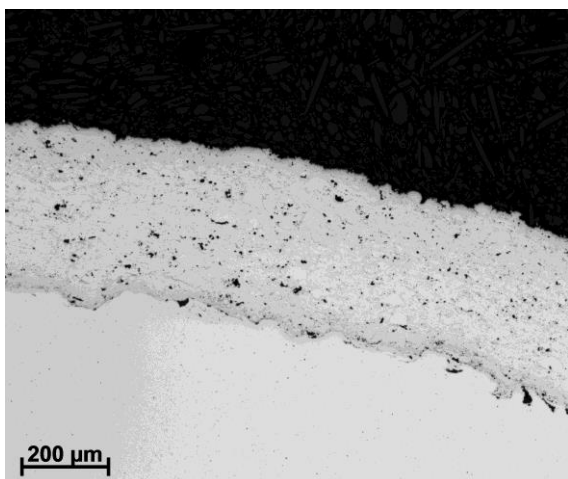
Gravimetrické hodnocení

Korozní vzorky byly po čase 500, 1000, 2000, 5000 a 10 000 hodin vyjmuty z korundových lodiček a zváženy. Grafy pro jednotlivé nástřiky, nanesené na substráty 16Mo3 a AISI 310 jsou vyneseny na obr. 1 a obr. 2. Lze pozorovat, že po počátečním nárůstu přírůstků hmotnosti až do doby zkoušení 2000 hodin je další průběh rovnoměrný a v podstatě až do 10 000 hodin velmi nízký.

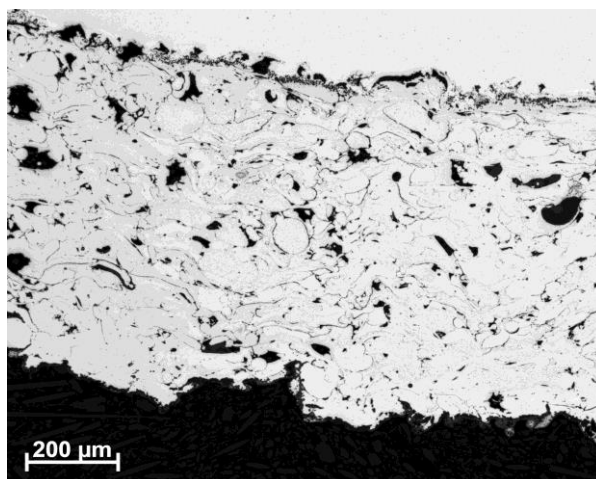
Metalografické hodnocení

Z exponovaných vzorků byly zhotoveny metalografické výbrusy a struktura jednotlivých nástřiků byla zdokumentována na následných obrázcích.

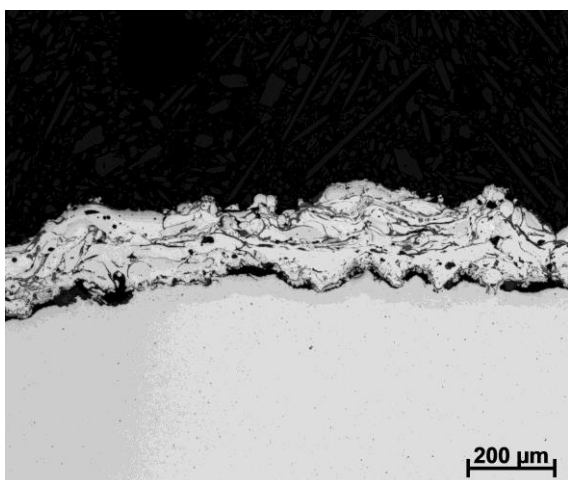
Nejkvalitněji se jeví nástřik pomocí metody HVOF (obr. 3). Nástřik je poměrně homogenní, obsahuje nízký objem pórů. Na obr. 4 je potom struktura nástřiku při použití plazmy. Zbylé tři nástřiky byly zhotoveny technologií nástřiku elektrickým obloukem. Jejich struktura s řadou oxidických plen je na obr. 5 a obr. 6 (uvedeno pouze pro pseudo slitinu a slitinu 45CT). Tato technologie se jeví jako nejméně kvalitní, po oxidických plenách dochází při provozu k difuzi některých prvků – kyslík, síra, chlor.



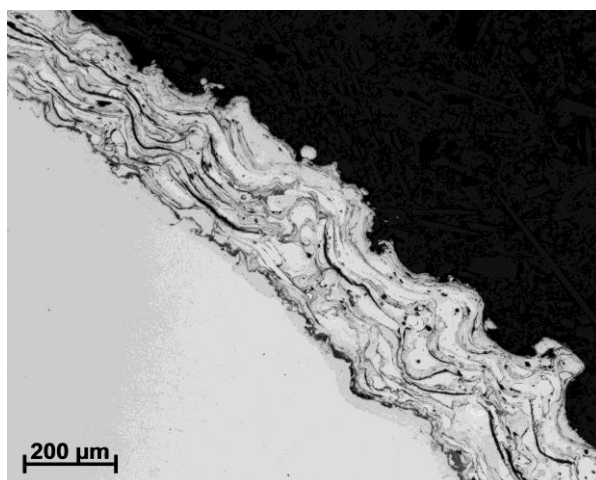
Obr. 9: Nástřik HVOF po expozici 10 000 hodin při 600 °C



Obr. 10: Plazmový nástřik po expozici 10 000 hodin při 600 °C



Obr. 11: Nástřik TWAS (pseudo) po expozici 10 000 hodin při 600 °C



Obr. 12: Nástřik TWAS (45CT) po expozici 10 000 hodin při 600 °C

Mikroanalýza

Na mikroanalyzátoru CAMEBAX s vlnově disperzními spektrometry byl provedeno měření nástřiků formou koncentračního profilu od povrchu k základnímu materiálu. Tabulky jednotlivých prvků v koncentračním profilu a následné grafy jsou pro vybrané nástřiky v tab. 3 a tab. 4 (uveden nástřik pseudo slitinou s niklovým podkladem a slitina 45CT) a na grafech – obr. 8 a obr. 9.

Tab. 3: Chemické složení povlaku z pseudo-slitiny od povrchu do základního materiálu (krok 50 μm)

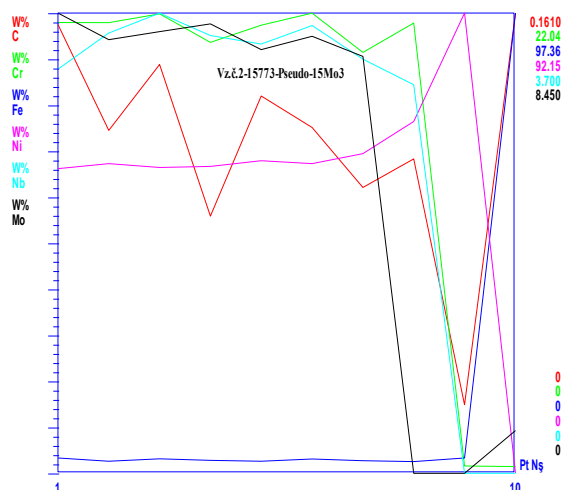
d (μm)	W%(C)	W%(Si)	W%(Ti)	W%(Cr)	W%(Mn)	W%(Fe)	W%(Ni)	W%(Nb)	W%(Mo)
50	0,157	0,374	0,426	21,587	0,365	3,254	61	3,25	8,45
100	0,12	0,43	0,349	21,58	0,314	2,564	62,014	3,54	7,963
150	0,143	0,368	0,351	22	0,252	3,09	61,24	3,7	8,11
200	0,09	0,39	0,304	20,635	0,274	2,754	61,444	3,52	8,254
250	0,132	0,324	0,374	21,458	0,305	2,56	62,587	3,451	7,78
300	0,121	0,254	0,325	22,036	0,235	3,041	62,014	3,6	8,023
350	0,1	0,31	0,34	20,158	0,311	2,666	64,025	3,33	7,654
400	0,11	0,254	0,321	21,56	0,241	2,478	70,45	3,124	0
450	0,024	0,054	0,02	0,35	0,087	3,25	92,147	0	0
500	0,161	0,124	0	0,325	0,641	97,365	0,055	0	0,784

Tab. 4: Chemické složení povlaku 45CT od povrchu do základního materiálu (krok 50 μm)

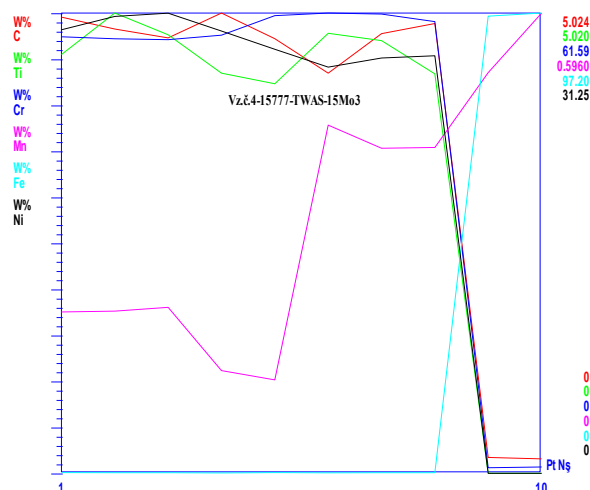
d (μm)	W%(C)	W%(Si)	W%(Ti)	W%(Cr)	W%(Mn)	W%(Fe)	W%(Ni)	W%(Nb)	W%(Mo)
50	4,98	0,18	4,57	58,42	0,21	0,16	30,11	0,00	0,00
100	4,85	0,16	5,02	58,15	0,21	0,13	31,03	0,00	0,09
150	4,75	0,18	4,78	58,02	0,22	0,13	31,25	0,00	0,00
200	5,02	0,17	4,37	58,63	0,13	0,09	30,03	0,00	0,02
250	4,75	0,17	4,25	61,25	0,12	0,15	28,80	0,00	0,02
300	4,37	0,16	4,80	61,59	0,45	0,11	27,58	0,00	0,30
350	4,80	0,20	4,72	61,45	0,42	0,13	28,20	0,00	0,03
400	4,91	0,15	4,36	60,45	0,42	0,14	28,35	0,00	0,00
450	0,17	0,37	0,00	0,75	0,52	96,58	0,00	0,00	0,00
500	0,16	0,56	0,00	0,85	0,60	97,20	0,00	0,00	0,00

Závěrečné zhodnocení

Dlouhodobé zkoušky vysokoteplotní koroze prokázaly velmi dobrou odolnost všech zkoušených povlaků. Byly porovnány i tři technologie nanášení povlaků – HVOF, plazma a nástřik elektrickým obloukem. U této poslední technologie se ve struktuře vyskytuje značné množství oxidických plen, vzniklých při dopadu roztavených kuliček nástřiku, na povrchu již oxidovaných. Na druhou stranu se jedná o nejlevnější technologii s možnou aplikací i na stávajících kotlích.



Obr. 13: Graf chemického složení povlaku z pseudo-slitiny po expozici při 600 °C



Obr. 14: Graf chemického složení povlaku 45CT po expozici při 600 °C

Literatura

- [1] European Commission (2020): *2020 climate & energy package*, [online]. Available at: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_en
- [2] European Commission (2019): *Brief on biomass for energy in the European Union*, [online]. Available at: https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC109354/biomass_4_energy_brief_online_1.pdf
- [3] European Commission (2020): *Recent and abrupt increase in forest harvesting in Europe*, [online]. Available at: https://knowledge4policy.ec.europa.eu/publication/recent-abrupt-increase-forest-harvesting-europe_en
- [4] Michelsen, H.P., Frandsen, F., Dam-Johansen, K., Larsen, H. L. (1998): *Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler*. Fuel Processing Technology, Vol. 54, pp. 95-108. ISSN 0378-3820
- [5] Oksa, M., Auerkari, P., Salonen, J., Varis, T. (2014): *Nickel-based HVOF coatings promoting high temperature corrosion resistance of biomass-fired power plant boilers*. Fuel Processing Technology, Vol. 125, pp. 236-245. ISSN 0378-3820