(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202090815 (13) A1

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
**2020.06.29**

(22) Дата подачи заявки
**2018.09.14**

(51) Int. Cl. ***F23D 14/22*** (2006.01)
***F23D 14/48*** (2006.01)
***C23C 10/20*** (2006.01)

## (54) ГОРЕЛКА С СУСПЕНЗИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ, С ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К МЕТАЛЛИЧЕСКОМУ ЗАПЫЛИВАНИЮ

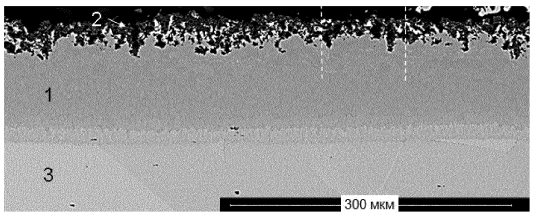
(31) **P 201731139**
(32) **2017.09.22**
(33) **ES**
(86) **PCT/EP2018/074919**
(87) **WO 2019/057632 2019.03.28**

(71) Заявитель:
**ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK); НЭШНЛ ИНСТИТЬЮТ ФО АЭРОСПЭЙС ТЕКНОЛОДЖИ (ИНТА) (ES)**

(72) Изобретатель:
**Эстергорд Мариа Йосе Ландейра (DK), Агеро Бруна Алина, Гуттеррес Дель Ольмо Маркос (ES), Гюде Томсен Сёрен (DK)**

(74) Представитель:
**Квашнин В.П. (RU)**

(57) По меньшей мере часть горелки для каталитического реактора покрывают диффузионным покрытием из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе.




202090815 A1

202090815 A1

**Наш № 11808**

# ГОРЕЛКА С СУСПЕНЗИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ, С ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К МЕТАЛЛИЧЕСКОМУ ЗАПЫЛИВАНИЮ

Описание

Настоящее изобретение направлено на сжигание углеводородного топлива и, в частности, на горелку с нанесенным суспензионно никель-алюминидным диффузионным покрытием для применения в реакторах сгорания с подачей углеводородного топлива, то есть, в каталитических реакторах.

Горелки для реагента, участвующего в реакции сгорания, в основном используются для промышленных печей для сжигания и технологических нагревателей на газовом топливе, которые требуют устойчивого пламени с высокими интенсивностями сгорания. Традиционно сконструированные горелки включают в себя внешнюю трубку горелки с центральной трубкой горелки для подачи топлива, окруженную отверстием для подачи окислителя. Интенсивное смешивание топлива и окислителя в зоне сгорания достигается путем пропускания окислителя через завихритель, установленный на поверхности горелки на центральной трубке горелки. Таким образом, потоку окислителя сообщается завихряющееся течение, которое обеспечивает высокую степень внутренней и внешней

рециркуляции продуктов сгорания и высокую интенсивность сгорания.

Как общий недостаток традиционных вихревых горелок вышеуказанной конструкции, поверхность горелки при высоких скоростях газового потока, которые требуются для промышленных горелок этой конструкции, подвергается перегреву, вызванному высокой степенью внутренней рециркуляции вдоль центральной оси зона сгорания. Таким образом, горячие продукты сгорания направляются обратно по направлению к поверхности горелки, что приводит к быстрому нагреву до высоких температур и, как следствие, к ухудшению качества поверхности по причине большей агрессивности рециркулирующего газа.

Вихревая горелка для использования в малых и средних масштабах применения с существенно уменьшенной внутренней рециркуляцией продуктов сгорания по направлению к поверхности горелки раскрыта в патенте США US№ 5,496,170. Конструкция горелки, раскрытая в этом патенте, приводит к стабильному пламени с высокой интенсивностью сгорания и без негативно влияющей внутренней рециркуляции горячих продуктов сгорания в результате снабжения горелки завихряющимся потоком окислителя, имеющим общее направление потока, сконцентрированное вдоль оси зоны сгорания, и в то же самое время направляющим поток топливного газа в направлении этой же оси. Раскрытая вихревая горелка включает трубку горелки и центральную трубку для подачи окислителя, расположенную концентрически и на расстоянии от трубки горелки, формируя тем самым кольцеобразный

канал для топливного газа между этими трубками, причем трубка для подачи окислителя и канал для топливного газа имеют отдельные входные концы и отдельные выходные концы. U-образные инжекторы для окислителя и топливного газа расположены на поверхности горелки коаксиально. Горелка дополнительно снабжена обтекателем с неподвижными лопастями завихрителя, проходящими внутри инжектора для окислителя. Эти лопасти завихрителя установлены на обтекателе между его концом, расположенным выше по потоку, и его концом, расположенным ниже по потоку, и проходят на поверхности камеры впрыска окислителя.

Патент США US2002086257 раскрывает вихревую горелку с трубкой горелки, включающую центральную трубку для подачи окислителя и внешнюю концентрическую трубку для подачи топлива, причем трубка для подачи окислителя снабжена концентрическим цилиндрическим направляющим корпусом, имеющим неподвижные лопасти завихрителя, и центральным концентрическим цилиндрическим отверстием, причем лопасти завихрителя проходят от внешней поверхности направляющего корпуса к внутренней поверхности трубки для подачи окислителя, располагаясь концентрически внутри пространства между направляющим корпусом и внутренней стенкой в нижней части трубки для подачи окислителя.

Несмотря на вышеупомянутые попытки преодолеть проблему ухудшения качества горелки, известно, что горелки с конструкцией из известного

уровня техники испытывают трудности в тех случаях, когда рабочие условия являются особенно сложными. Проблемы, возникающие в этих случаях, заключались в ухудшении качества кромки сопла трубки для окислителя. Для решения этих проблем в известном уровне техники предлагается применение различных покрытий.

Соответственно этому, патент США US 6284324 раскрывает способ защиты теплозащитного экрана горелки генератора синтез-газа путем покрытия этого теплозащитного экрана горелки композицией для нанесения покрытия верхнего слоя из сплава формулы MCrAlY, где M выбирают из группы, состоящей из железа, никеля и кобальта. В предпочтительном варианте осуществления покрытие включает примерно 20-40 массовых процентов кобальта (Co), 5-35 массовых процентов хрома (Cr), 5-10 массовых процентов тантала (Ta), 0,8-10 массовых процентов алюминия (Al), 0,5-0,8 иттрия (Y), 1-5 массовых процентов кремния (Si) и 5-15 массовых процентов $Al_2O_3$.

В патенте США US2010285415 представляют элемент горелки. Этот элемент горелки включает поверхность, которая потенциально вступает в контакт с топливом. Поверхность, потенциально контактирующая с топливом, имеет покрытие, включающее оксид алюминия. Также представляют горелку, включающую этот элемент горелки. Кроме того, описывают способ нанесения покрытия на поверхность элемента горелки, потенциально вступающую в контакт с топливом, в котором эта поверхность, потенциально контактирующая с топливом, покрыта оксидом

алюминия.

В соответствии с изобретением, описанным в международной заявке WO 09095144, на металлическую поверхность части горелки, обращенную к стороне пламени горелки для реактора газификации, который работает на твердом или жидком топливе, должен наноситься керамический слой, причем отдельные варианты осуществления относятся к нанесению даже множества керамических слоев с помощью техники нанесения плазменным напылением, в частности, материалов из оксида циркония/иттрия. Срок службы этой горелки увеличивается за счет описанного покрытия охлаждающих частей горелки. Таким образом, доступность системы увеличивается, в то же время сводя к минимуму работы по техническому обслуживанию. В добавление, могут быть использованы менее дорогие металлические материалы. Благодаря более высокой допустимой температуре подаваемого окисляющего агента возможно повышение эффективности процесса газификации.

В немецком патенте DE 102005046198 горелка для промышленной термической камеры или печи имеет первую подающую трубку для топливного газа и вторую подающую трубку для кислорода. Детали головки горелки изготовлены из сплава на основе кобальта с алюминиевым покрытием. Кроме того, заявляют способ изготовления головки горелки, в котором компоненты из кобальта/сплава отжигаются, образуя обогащенный алюминием поверхностный слой.

Несмотря на решения, раскрытые в вышеупомянутом известном уровне техники, все еще существует потребность в обеспечении защиты сплавов на основе никеля (Ni), когда эти сплавы подвергаются высокотемпературной коррозии, вызванной металлическим запыливанием, как в случае горелок для сжигания углеводородного топлива в реакторах сгорания с подачей углеводородного топлива.

Таким образом, основной целью изобретения является получение повышенной устойчивости к высокотемпературной коррозии, вызванной металлическим запыливанием, предпочтительно для применения в горелках, изготовленных из сплавов на основе Ni, что устраняет упомянутые проблемы.

Соответственно, данное изобретение представляет собой горелку с покрытием по меньшей мере на части этой горелки, где покрытие представляет собой никель-алюминидное диффузионное покрытие, нанесенное с помощью суспензии алюминия на силикатной основе, не содержащей Cr (VI).

Это покрытие может обеспечить значительное увеличение срока службы оборудования. В некоторых примерах наблюдалось увеличение срока службы компонента с 2 месяцев до более чем 2 лет.

В варианте осуществления изобретения горелка на основе Ni для каталитического реактора содержит по меньшей мере две

концентрические трубки горелки для окислителя и для подачи топлива. Согласно этому варианту осуществления изобретения по меньшей мере часть одной или обеих трубок горелки покрыта диффузионным покрытием из алюминидной суспензии. Хотя изобретение предпочтительно предназначено для использования в крупногабаритных горелках с относительно большими диаметрами трубок горелки, изобретение не ограничено этими большими диаметрами, поскольку преимущество изобретения состоит в том, что суспензионное диффузионное покрытие может наноситься внутри трубок горелки относительно малого диаметра.

В другом варианте осуществления изобретения диффузионное покрытие из никель-алюминидной суспензии имеет толщину 10-1000 мкм. Фазовая стабильность зависит от толщины покрытия и оказывающей воздействие температуры. В другом варианте осуществления толщина покрытия составляет по меньшей мере 100 мкм. Трубки горелки в другом варианте осуществления изобретения выполнены из сплава на основе Ni. Изобретение хорошо подходит для несущих оснований со сплавами на основе Ni, поскольку одним из преимуществ покрытия является то, что взаимная диффузия Ni в покрытие и Al в покрытую часть горелки происходит медленнее и в гораздо меньшей степени, чем в раскрытых покрытиях из известного уровня техники.

В другом варианте осуществления горелка покрыта диффузионным покрытием из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе путем нанесения покрытия из содержащей Al суспензии на силикатной основе

толщиной 10- 100 мкм по меньшей мере на одну из трубок горелки или по меньшей мере на часть трубки (трубок) горелки. Нанесение суспензии может быть выполнено с помощью распыления, нанесения кистью или погружения. Кроме того, нанесение покрытия должно быть выполнено с использованием последующей термической обработки нанесенной суспензии на силикатной основе, содержащей Al. Термическая обработка может быть осуществлена в печи, где детали горелки с покрытием нагреваются отдельно, или она может быть выполнена локально на собранной горелке, например, *in situ,* в каталитическом реакторе. Это особенно предпочтительно для крупногабаритных горелок.

В варианте осуществления изобретения термическая обработка выполняется в две стадии, в виде диффузионной термообработки. Первая стадия термообработки составляет 1/2 – 2 часа, предпочтительно 1 час диффузионной термообработки при 600°C - 800°C, предпочтительно, 700°C. Следующая вторая стадия составляет 2–11 часов, предпочтительно, 10 часов диффузионной термообработки при 900 °C-1200 °C, предпочтительно, 1050 °C. В другом варианте осуществления изобретения эта двухстадийная диффузионная термическая обработка может быть выполнена в инертной атмосфере, содержащей 90% аргона и 10% водорода. Контролируемая термообработка перед воздействием условий процесса приводит к образованию однородного и защищающего металлического покрытия.

Во втором аспекте изобретение включает способ получения никель-

алюминидного суспензионного покрытия на силикатной основена сплаве на основе Ni для защиты от высокотемпературной коррозии, вызванной металлическим запыливанием, причем указанный способ включает стадии

- нанесения покрытия суспензии на силикатной основе, содержащей Al, толщиной 10 - 1000 мкм на сплав на основе Ni,
- термической обработки сплава на основе Ni с нанесенной суспензией на силикатной основе, содержащей Al,на первой стадии диффузионной термообработки в течение 1/2-2 часов, предпочтительно 1 часа, при 600 °C-800 °C, предпочтительно, 700 °C,
- термической обработки сплава на основе Ni с нанесенной суспензией на силикатной основе, содержащей Al, на второй стадии диффузионной термообработки в течение 2- 11 часов, предпочтительно 10 часов, при 900 °C - 1200 °C, предпочтительно, 1050 °C.

В варианте осуществления этого аспекта изобретения суспензия наносится на сплав на основе Ni с помощью распыления суспензии, нанесения кистью или погружения. В других вариантах осуществления изобретения сплав на основе Ni может представлять собой трубку горелки каталитического реактора.

Более конкретно, один аспект изобретения включает в себя применение никель-алюминидного диффузионного покрытия на силикатной основе на трубке горелки в горелке каталитического реактора в интервале

температур от 400 °C до 900 °C, при активности углерода более 1.

Подводя итог, преимущества изобретения, как описано в вышеупомянутых аспектах и вариантах осуществления, включают следующее:

- покрытие изготавливается из суспензии на водной основе, не содержащей Cr (VI) и безвредной для окружающей среды.
- Оно может наноситься на большие поверхности и внутри тонких трубок горелки.
- Взаимная диффузия Ni в покрытие и Al в несущую поверхность будет медленнее. Непрерывная диффузия Ni в покрытие и Al в металлический сплав представляет собой известную проблему, но конкретная композиция согласно изобретению демонстрирует наименьшую взаимную диффузию в соответствующем температурном интервале.
- Контролируемая термообработка перед воздействием условий процесса приводит к образованию однородного и защищающего металлического покрытия.

Признаки изобретения.

1. Горелка для каталитического реактора, включающая по меньшей мере две концентрические трубки горелки для окислителя и для подачи топлива, причем по меньшей мере часть по меньшей мере одной из указанных трубок горелки покрыта диффузионным покрытием на основе никель-алюминидной суспензии.

2. Горелка по признаку 1, покрытая диффузионным покрытием из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе.

3. Горелка по признаку 2, причем диффузионное покрытие из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе имеет толщину в диапазоне 10 - 1000 мкм.

4. Горелка по любому из предшествующих признаков, причем трубки горелки изготовлены из сплава на основе Ni.

5. Горелка по признаку 4, причем диффузионное покрытие из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе изготавливают путем нанесения покрытия суспензии на силикатной основе, содержащей Al, толщиной 10 – 1000 мкм по меньшей мере на одну из трубок горелки.

6. Горелка по признаку 5, причем суспензия на силикатной основе, содержащая Al, толщиной 10 – 1000 мкм наносится по меньшей мере на одну из трубок горелки с помощью распыления суспензии, нанесения кистью или погружения.

7. Горелка по признакам 5 или 6, причем диффузионное покрытие из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе изготавливают путем термической обработки нанесенной суспензии на силикатной основе, содержащей Al.

8. Горелка по признаку 7, причем термическая обработка представляет собой двухстадийную диффузионную термообработку в вакууме, первая стадия представляет собой 1/2 - 2 часа, предпочтительно 1 час диффузионной термообработки при 600 °C -800 °C, предпочтительно 700 °C, а следующая вторая стадия представляет собой 2 – 11 часов, предпочтительно 10 часов, диффузионной термообработки при 900 °C - 1200 °C, предпочтительно 1050 °C.

9. Горелка по признаку 8, причем термообработка выполняется в восстановительной атмосфере из 80 – 100% аргона и 0 – 20% водорода.

10. Способ получения суспензионного никель-алюминидного покрытия на силикатной основе на сплаве горелки на основе Ni для защиты от высокотемпературной коррозии, вызванной металлическим запыливанием, причем указанный способ включает стадии

- нанесения покрытия суспензии на силикатной основе, содержащей Al, толщиной 10 - 1000 мкм на сплав на основе Ni,
- термической обработки сплава на основе Ni с нанесенной суспензией на силикатной основе, содержащей Al, на первой стадии диффузионной термообработки в вакууме в течение 1/2-2 часов, предпочтительно 1 часа, при 600 °C -800 °C, предпочтительно, 700 °C,
- термической обработки сплава на основе Ni с нанесенной суспензией на силикатной основе, содержащей Al, на второй стадии

диффузионной термообработки в вакууме в течение 2- 11 часов, предпочтительно 10 часов, при 900 °C - 1200 °C, предпочтительно, 1050 °C.

11. Способ по признаку 10, причем суспензию наносят на сплав горелки на основе Ni с помощью распыления суспензии, нанесения кистью или погружения.

12. Способ по признакам 10 или 11, причем указанный сплав на основе Ni представляет собой трубку горелки каталитического реактора.

13. Применение никель-алюминидного диффузионного покрытия на силикатной основе на трубке горелки в горелке каталитического реактора в интервале температур от 400 °Cдо 900 °C, при активности углерода выше 1.

Номера позиций

01. Покрытие

02. Поверхность покрытия

03. Сплав на основе Ni

Фиг. 1 показывает поперечное сечение образца после 5-недельного теста по металлическому запыливанию. Позиция 1 представляет собой покрытие, а позиция 2 представляет собой оксиды, образованные на

покрытии, тогда как позиция 3 представляет собой сплав основания. Не обнаружено никакого металлического запыливания.

Фиг. 2 показывает увеличение для Фиг. 1. Позиция 1: покрытие, позиция 2: оксиды и позиция 3: несущий материал.

Фиг. 3 показывает увеличение для Фиг. 1 для границы раздела покрытия/сплава основания. Позиция 1: покрытие, позиция 2: сплав основания.

Взаимная диффузия измеряется как изменения в соотношении Ni/Al в покрытии по сравнению с исходным соотношением Ni/Al. Со временем Ni диффундирует из металла основания в покрытие, а Al диффундирует из покрытия в сплав металла основания. В зависимости от скорости диффузии Ni и Al соотношение Ni/Al изменяется со временем. Если соотношение Ni/Al значительно возрастает со временем, то устойчивость к металлическому запыливанию изменяется; эксперименты показали, что покрытие становится менее устойчивым к металлическому запыливанию.

Лучшим считается покрытие, имеющее наиболее постоянное соотношение Ni/Al во времени, поскольку оно будет демонстрировать самую медленную взаимную диффузию.

Фиг.3 показывает, что композиция 4 имеет высокую скорость взаимной диффузии по сравнению с другими 3. Фиг.4 увеличивает масштаб для

сравнения композиций 1-3. Композиция 3 показывает линейный рост со временем, и поэтому она не так предпочтительна, как композиции 1 и 2, которые показывают небольшое увеличение в начале, но остаются стабильными после этого. Композиции, близкие к 1 и 2, будут предпочтительными.

**Пример**

Испытание на металлическое запыливание металлических стержней из сплава на основе Nic покрытием в диапазоне температур от 200 до 800 °C при очень агрессивных условиях с очень низким соотношением пар/углерод, при давлении 28,5 бар (г) в течение пяти недель. Покрытие наносили и подвергали термообработке в диапазоне, описанном в изобретении. Тестировали толщину покрытия в диапазоне 50 - 200 мкм. Стержни из сплава на основе Ni с покрытием не демонстрировали никакого металлического запыливания спустя 5 недель по сравнению со стержнями Inconel 601 без покрытия, которые показывают металлическое запыливание спустя менее чем одну неделю.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Горелка для каталитического реактора, содержащая по меньшей мере две концентрические трубки горелки для окислителя и для подачи топлива, причем по меньшей мере часть по меньшей мере одной из указанных трубок горелки покрыта диффузионным покрытием никель-алюминидной суспензии на основе.

2. Горелка по п.1, покрытая диффузионным покрытием из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе.

3. Горелка по п.2, где диффузионное покрытие из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе имеет толщину в диапазоне 10 - 1000 мкм.

4. Горелка по любому из предшествующих п. п., где трубки горелки изготовлены из сплава на основе Ni.

5. Горелка по п.4, где диффузионное покрытие из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе изготавливают путем нанесения покрытия из суспензии на силикатной основе, содержащей Al, толщиной 10 – 1000 мкм по меньшей мере на одну из трубок горелки.

6. Горелка по п.5, где суспензия на силикатной основе, содержащая Al, толщиной 10 – 1000 мкм наносится по меньшей мере на одну из

трубок горелки с помощью распыления суспензии, нанесения кистью или погружения.

7. Горелка по п. п. 5 или 6, где диффузионное покрытие из никель-алюминидной суспензии на силикатной основе изготавливают путем термической обработки нанесенной суспензии на силикатной основе, содержащейAl.

8. Горелка по п.7, где термическая обработка представляет собой двухстадийную диффузионную термообработку в вакууме, первая стадия представляет собой 1/2 - 2 часа, предпочтительно 1 час, диффузионной термообработки при 600 °C -800 °C, предпочтительно 700 °C, а следующая вторая стадия представляет собой 2 – 11 часов, предпочтительно 10 часов, диффузионной термообработки при 900 °C -1200 °C, предпочтительно 1050 °C.

9. Горелка по п.8, где термообработка выполняется в восстановительной атмосфере из 80 – 100% аргона и 0 – 20% водорода.

10. Способ получения суспензионного никель-алюминидного покрытия на силикатной основе на сплаве горелки на основе Ni для защиты от высокотемпературной коррозии, вызванной металлическим запыливанием, причем указанный способ включает стадии

- нанесения суспензии на силикатной основе, содержащей Al,

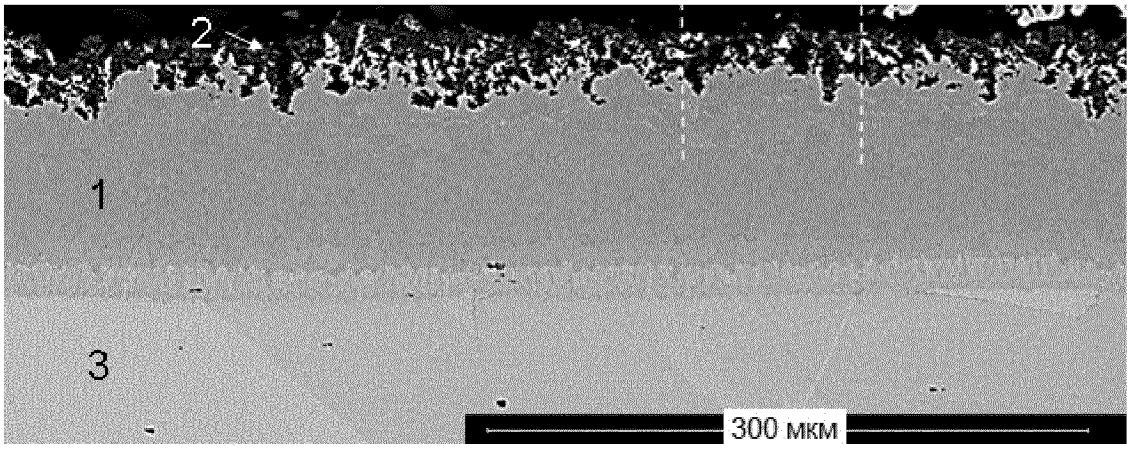
толщиной 10 - 1000 мкм на сплав на основе Ni,

- термической обработки сплава на основе Ni с нанесенной суспензией на силикатной основе, содержащей Al, на первой стадии диффузионной термообработки в вакууме в течение 1/2-2 часов, предпочтительно 1 часа, при 600 °C -800 °C, предпочтительно, 700 °C,
- термической обработки сплава на основе Ni с нанесенной суспензией на силикатной основе, содержащей Al, на второй стадии диффузионной термообработки в вакууме в течение 2-11 часов, предпочтительно 10 часов, при 900 °C - 1200 °C, предпочтительно, 1050 °C.

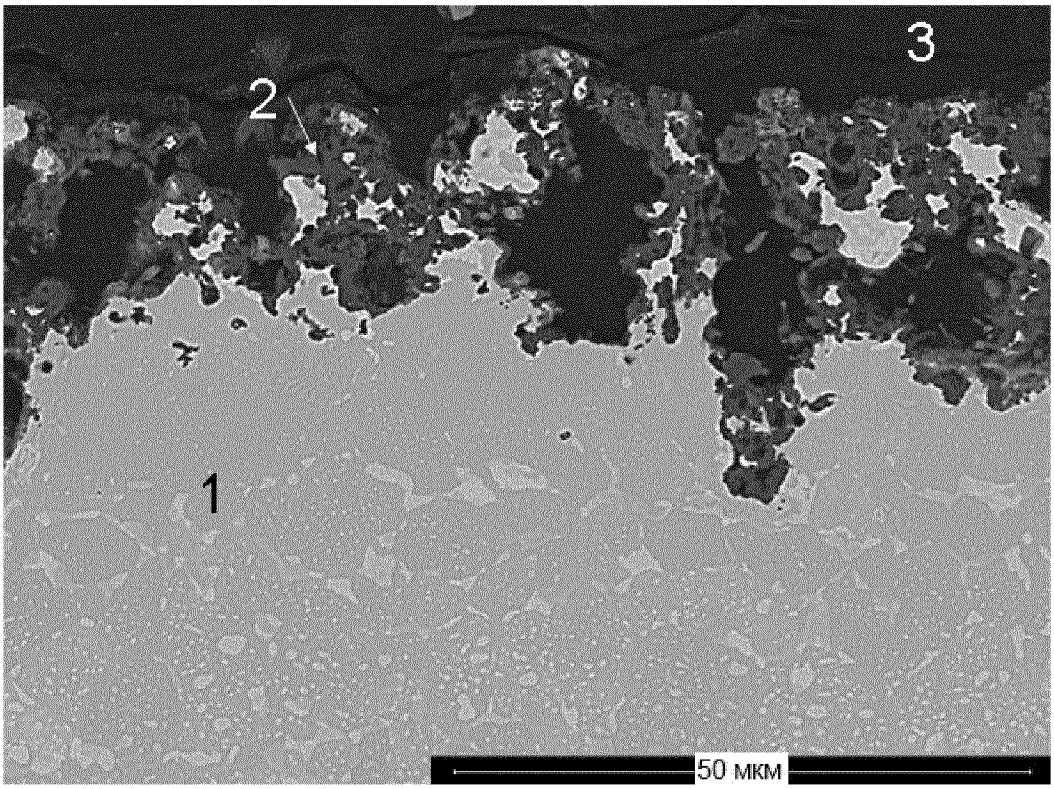
11. Способ по п.10, где суспензию наносят на сплав горелки на основе Ni с помощью распыления суспензии, нанесения кистью или погружения.

12. Способ по п. п.10 или 11, где указанный сплав на основе Ni представляет собой трубку горелки каталитического реактора.

13. Применение никель-алюминидного диффузионного покрытия на силикатной основе на трубке горелки в горелке каталитического реактора в интервале температур от 400 °C до 900 °C, при активности углерода выше 1.

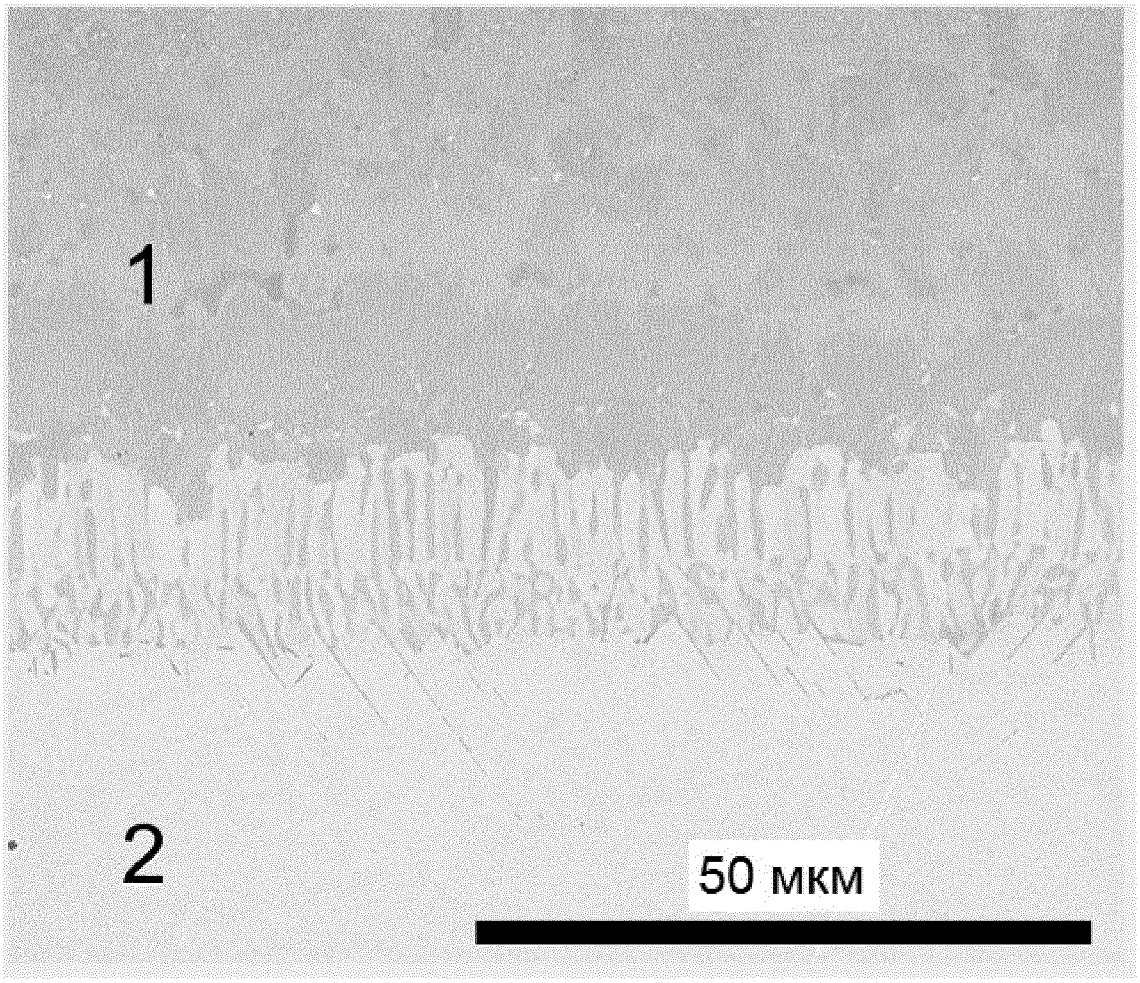



Фиг. 1

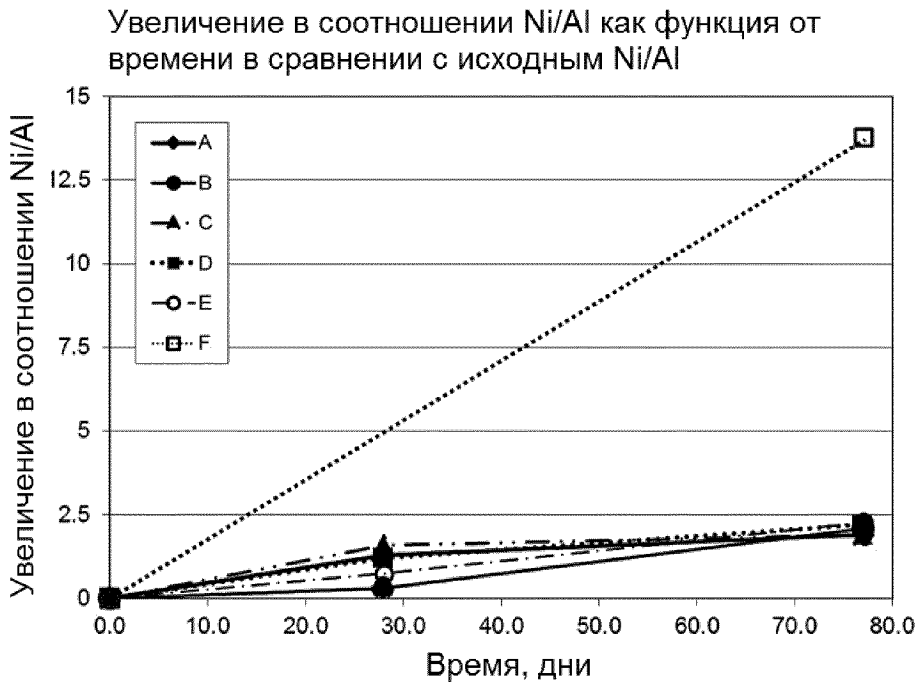



Фиг. 2

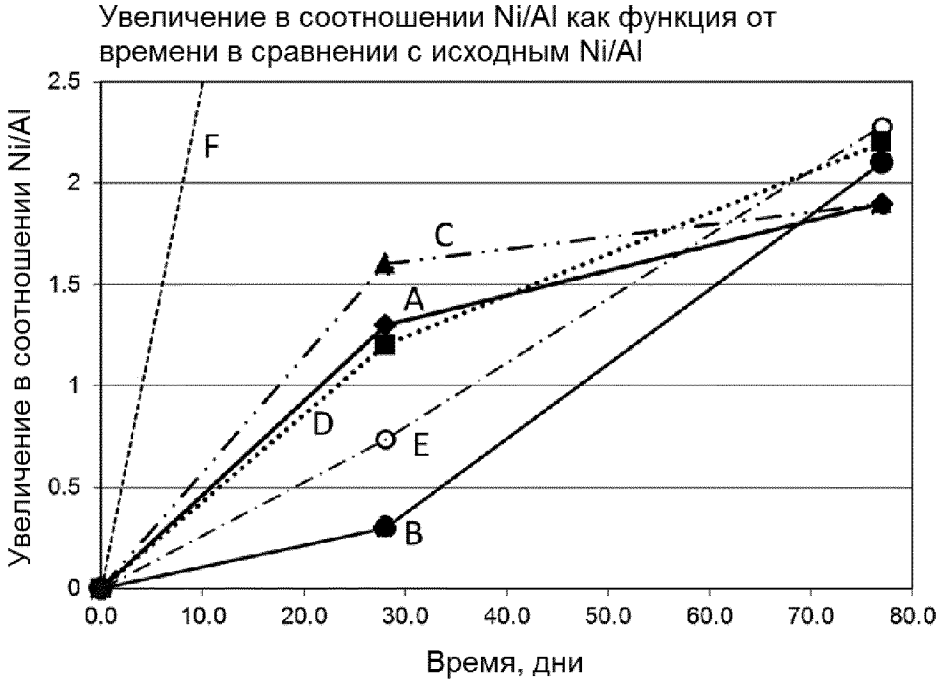
Фиг. 3



Фиг. 4


Увеличение в соотношении Ni/Al как функция от времени в сравнении с исходным Ni/Al
Увеличение в соотношении Ni/Al
Время, дни
A
B
C
D
E
F
0
2.5
5
7.5
10
12.5
15
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0

Фиг. 5


Увеличение в соотношении Ni/Al как функция от времени в сравнении с исходным Ni/Al
Увеличение в соотношении Ni/Al
Время, дни
F
C
A
D
E
B
0
0.5
1
1.5
2
2.5
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0