

Dokumentation phänomenologischer Beobachtungen von Korrosionserscheinungen in MVA

VDI WISSENSFORUM
GÖTTINGEN 04.-05.05.2004

Volker Müller und Ragnar Warnecke,
Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt

EINLEITUNG

Die Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH betreibt seit 1990 ein Kraftwerk im Hafengebiet in Schweinfurt (Folie 2). Neben dem Kohleheizkraftwerk ist seit 1994 die thermische Abfallbehandlung in Betrieb. Die beiden Anlagenbereiche arbeiten auf unterschiedlichen Frischdampf-Druckstufen. Der erzeugte Dampf wird auf zwei gemeinsam genutzte Turbinen (EK-TG und GD-TG) zur Stromerzeugung geleitet.

Die Gesamtanlage erzeugt in KWK ca. 355.000 MWh Fernwärme, die durch die umliegende Industrie und die Stadtwerke Schweinfurt abgenommen wird, die hierbei übergebene Strommenge beträgt rund 100 MWh.

INHALT (FOLIE 3)

Korrosionsorte in Relation zur Anströmung

Einsatztemperaturen von Alloy 625

Metallische und nicht metallische Schutzschichten

KORROSIONSORTE IN RELATION ZUR ANSTRÖMUNG

Einen Verbrennungsprozess in thermischen Abfallbehandlungsanlagen führt in den nachgeschalteten Wärmetauschern zwangsläufig zu Korrosion. In Anlagen mit niedrigen oder moderaten Frischdampfparametern treten Korrosionen im Allgemeinen weniger, in Anlagen mit hohen Frischdampfparametern stärker auf.

Ist eine Anlage bzw. ein Kraftwerksstandort auf einen Frischdampfzustand ausgelegt, muss der Betreiber mit diesen Parametern leben, bzw. die Anlage mit technischen Kunstgriffen von einem „Korrosionslabor“ zu einer betriebsfähigen Anlage entwickeln (z.B.: Externer Überhitzer).

Diese Maßnahme rechtfertigt sich für atypisch hohe Parameter. Den normalen MVA's bleibt nur das „damit Leben“.

Anlagenbauer berücksichtigen bei Konstruktion die Erfahrungen aus ihren bisherigen Anlagen. Die ggf. negativen Erfahrungen werden nur selten in Neukonzeptionen berücksichtigt. Die Gründe hierfür können in Zeit, Kosten, Personal, Unwissenheit oder in Sonderanforderungen, wie bei GKS in einer vorgegebenen Gebädekubatur auf beschränkten Platzverhältnissen, liegen. Fakt ist, dass nahezu jede Anlage ein Unikat ist; und dies sowohl auf die technische Ausstattung als auch auf den zu verbrennenden Müll bezogen. Damit gestaltet sich die Übertragbarkeit von gewonnenen Erkenntnissen schon prinzipiell schwierig.

Bezogen auf die chemischen Grund-Korrosionsvorgänge selbst sind die Abläufe und Vorgänge weitgehend bekannt. Die weiteren Einflussfaktoren, die zur Wandverschwächung beitragen, sind ebenfalls bekannt. Die Stärke der Faktoren ist jedoch von den spezifischen Anlagenparametern abhängig. Selbst baugleiche Anlagen mit der gleichen Betriebsweise, der gleichen Instandhaltungsphilosophie zeigen am gleichen Standort ein anderes teilweise anderes Korrosionsverhalten.

Als Einflussfaktoren für Korrosionsvorgänge können die Parameter (Folie 4)

- Geschwindigkeit
- Strömung und Strömungsrichtung
- Schadstoffkonzentration
- Temperatur Gas / Rohrwand
- Belagsausbildung
- Input

angesetzt werden.

Kombination aus Abrasion und Korrosion

Oder: - Was ist eher da Ei oder Henne? -. Rauchgase mit hohen Staubbeladungen führen an relativ kalten Verdampferrohren (nicht Membranwände sondern Einbauten wie z.B. Kühlfallen oder Verdampferschotten) zu einem starken Belagsaufbau. Kommt eine hohe Strömungsgeschwindigkeit hinzu, kann ein intensiver Stoffaustausch mit der Gasphase stattfinden. Werden die entsprechenden Bereiche durch mechanische Klopferwerke abgereinigt, führt die Staubbeladung dazu, dass die teilweise freigelegten Oxidschichten abgetragen werden können. Diese Phänomene treten in Teilbereichen des 2. Zuges auf.

Dieser Vorgang des Abtragens der Oxidschicht findet an den Überhitzerheizflächen ebenfalls statt. Zwar nicht im Betrieb, jedoch bei Revisionen oder Kurzstillständen, in denen die Überhitzerpakete gereinigt werden. Die Reinigung erfolgt z.B. mittels Druckluftfrüttler, die in die Gassen der Überhitzer herabgelassen werden können. Der hohe Impuls führt zu einem

Abplatzen der Oxidschicht. Das gewohnte Korrosions-Spiel kann nach Wiederanfahren der Anlage von Neuem ohne die stoffaustauschbehindernde Oxidschicht munter weiter gehen.

Also kann von einer Kombination aus Korrosion und Abrasion ausgegangen werden (auch wenn die Abrasion manchmal durch menschliche Manipulation ersetzt wird). Unter dem Strich führt es jedoch zum gleichen Ergebnis: Das Rohr versagt.

Betrachtungen der Korrosionsorte entlang des Rauchgasweges

Erster und zweiter Zug

Aus einer extrem turbulenten Strömung im Feuerraum wird im Verlauf des 1. Zuges eine Mischung aus laminarer und turbulenter Strömung (Folie 5).

Als mittlere Strömungsgeschwindigkeit stellen sich ca. 4,3 m/s ein. Die Verschmutzung in diesem Bereich spielt für die Ausbildung der Strömung eine untergeordnete Rolle.

Aus den Betriebsjahren vor Einsatz der SNCR-Anlage und vor Alloy 625 wissen wir, dass die Abzehrungen an den Verdampferwänden oberhalb des Feuerfestsystemes sich im Wesentlichen auf die mittleren Wandbereiche beschränkt haben (Korrosionsraten von 0,2 bis 0,3 mm/1.000 Betriebsstunden). Die Eckbereiche, jeweils ca. 4 – 6 Rohre waren nahezu ohne Abzehrungen vorzufinden.

Seit Inbetriebnahme der SNCR-Anlage wird, bedingt durch die tangentielle Eindüsung des Reduktionsmittels mit Dampf die bislang vertikale Rauchgasströmung in Rotation versetzt. Die Folge ist eine deutlich erkennbare Verschiebung des Belagsbildes (Folie 6).

Die Auswirkung der vorgenannten Rotation macht sich ferner im Bereich des 2. Zuges an einem asymmetrischen Abzehrungsprofil an den Verdampferschotten bemerkbar. Dieses unsymmetrische Bild führte zu vorzeitig notwendigen Teilauswechselungen der Verdampferschotten. Der Abzehrungsbereich liegt auf der Kesselmitte zugewandten Seite der Verdampferschotte (Folie 7).

Durch eine Veränderung der Zerstäuberdampfmenge an der SNCR-Anlage und die Düsenanordnung wird versucht, dieser Schiefelage entgegenzuwirken. Diese Eingriffe sind jedoch nur möglich, da die erforderliche Entstickungsleistung im GKS sich auf rund 50 % des Rohgas-NO_x beschränkt (mittlerer Reingaswert 180 mg/m³).

Die auf Kesselhöhe + 23,0 m liegende Reinigungsvorrichtung für die Verdampferschotten bestehen aus ausgebogenen Rohren des Vorüberhitzerschotts, von denen Probestücke herausgeschnitten wurden (Folie 8).

Die Lage des entnommenen Probestückes lässt nicht unmittelbar auf Wandabzehrung durch Erosion schließen. Die Kernströmung liegt im Bereich der Trennwand zum 3. Zug. Das im Schnitt des Rohres erkennbare Profil lässt jedoch auf Grund seiner Symmetrie und der glatten Oberfläche eindeutig auf Erosion schließen. Die zweifellos vorhandenen Korrosionsangriffe stellen hier nicht die Hauptbelastung dar.

Die im Eintrittsbereich des dritten Zuges installierte Kühlfalle dient in Verbindung mit der vorgeschalteten Lenkwand als Flugstaubsenke. Die anströmseitigen Rohre sind mittels Gusschalen gegen Abzehrung durch Rußbläsereinwirkung geschützt (Folie 9).

An den Endüberhitzerpaketen konnten ähnliche Erfahrungen mit der Schutzbeschaltung gemacht werden wie an anderen Anlagen im Bereich des ersten Zuges mit der Feuerfestzustellung (mit zunehmender Wandverschwächung wurde die Zustellgrenze weiter nach oben gezogen). In der Erstausrüstung der Überhitzer waren lediglich die erste Rohrreihe anströmseitig und die letzte Rohrreihe abströmseitig mit Schutzschalen versehen. Mittlerweile ist Paket 5 auf der Anströmseite komplett beschalt.

Betrachtet man die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich des Endüberhitzers mit und ohne Verschmutzung, so kommen Unterschiede in Größenordnungen zwischen 20 und 25 % zustande. Wir sprechen hier von mittleren Strömungsgeschwindigkeiten (Folie 10).

Schief lagen auf Grund von Umlenkungen verändern das Strömungs- und Geschwindigkeitsprofil (Folie 11). Als Folge hiervon verändert sich auch die Lage der Belagsausbildung. Es kann die Annahme getroffen werden, dass die Cl⁻-Moleküle in der Rauchgasströmung nicht homogen verteilt sind. In dem sich mit dem Verlauf der Reisezeit entwickelnden Belagsbild verschieben sich auch die Rauchgasstrahlen mit Cl⁻-reichen Konzentrationen. Die für Korrosion typische Muldenbildung auf der Rohroberfläche kann durch eine solche Verschiebung des Korrosionspotenzials hervorgerufen werden.

Beschaltete Rohre zeigen gegenüber unbeschalteten Rohren wenig Abzehrungen (sonst würde man ja nicht beschalten). Lediglich im Bereich der Abrisskante zeigen sich lokale Korrosionsmulden, die im Vergleich zu den nachfolgend ungeschützten Rohren unerheblich ist (Folie 12 und 13).

Der durch die zusätzliche Schutzbeschaltung verschlechterte Wärmeübergang ist betrieblich nicht festzustellen. Im Zusammenhang mit der Schutzbeschaltung gibt es die noch unbeantwortete Frage, warum die Schalen nicht oder nur sehr wenig korrodieren. Liegt die Ursache in der höheren Temperatur an der Schalenoberfläche auf Grund der schlechteren Kühlung – oder ist es der Werkstoff selbst, der weniger Angriffspotenzial bietet?

Werden Test-Werkstoffe im Bereich des Überhitzers eingesetzt, wird ggf. auf eine Schutzbeschaltung verzichtet, um das Verhalten der Werkstoffe genauer zu ermitteln. Über die gerade Rohrlänge kann somit eine Aussage über den Wandstärkenverlust gemacht werden.

Vor einem Betriebsjahr (7.980 Betriebsstunden) wurden Versuchsrohre aus AC 66 (1.4877) eingesetzt. Der Werkstoff ist bereits in mehreren Anlagen im Überhitzerbereich zum Einsatz gekommen. Im GKS wurden 1996 Versuche mit AC 66 im Überhitzerbereich durch den Anlagenlieferanten durchgeführt (Folie 14). Die zum damaligen Zeitpunkt erzielten Ergebnisse zeigten eine längere Standzeit, die sich jedoch aufgrund der höheren Einstandspreise als unwirtschaftlich erwiesen hat. Die Testrohre wurden an relativ unkritischen Bereichen am Endüberhitzer eingebaut. Anströmseite Paket 5 (im Schatten der Wärmefallenrohre und im Bereich der Verbindungsrohre zwischen Paket 5 und 6 (Folie 15).

Die im letzten Jahr eingebauten Rohrstücke befinden sich im Anströmbereich des letzten Endüberhitzers. Es sind an Luft voroxidierte und unbehandelte Rohrstücke zum Einsatz gekommen (Folie 16).

Die nach einem Betriebsjahr entnommenen Rohre wurden an mehreren Stellen auf Wandstärkenverlust untersucht.

Die Restwandstärken sind bei den unbehandelten Rohren mit einem Mindestmaß von 1,3 mm erschreckend niedrig. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass dieser Bereich unmittelbar im Einfluss des Rußblägers liegt.

Die Hauptkorrosionsorte liegen bei beiden Rohrtypen (unbehandelt und oxidiert) nahezu alle im Bereich des Rohrscheitels (Folie 17, 18 und 19).

Betrachtet man die Lage des Rohres in der Horizontalen, so wird deutlich, dass der Hauptangriff auf das Rohr in den Positionen zwischen 5 und 7 Uhr stattfindet. Es ist davon auszugehen, dass sich die Lage des Korrosionsmaximums mit der senkrecht angeströmten Stelle deckt; d.h. das Maximum befindet sich an der Stelle des Staupunktes (Gasgeschwindigkeit ist Null).

In dem stark abgezehrten Bereich des unbehandelten Rohres (zusätzlicher Einfluss des Rußblägers) liegen 2 Abzehrungsmaxima vor (Folie 18), die nicht nur auf eine reine Abzehrung durch Korrosion schließen lassen. Bei dem untersuchten voroxidierten Rohr läßt sich dieser Effekt in abgeschwächter Form erkennen (Folie 19).

EINSATZTEMPERATUREN VON ALLOY 625 (FOLIE 20)

Alloy 625 hat sich als Korrosionsschutzmaßnahme in vielen Anlagen als Mittel der Wahl dargestellt. Auch wenn Betreiber nach Alternativen suchen, steht die Funktionsfähigkeit dieses Werkstoffes in bestimmten Zonen des Kessels außer Frage.

An den oberhalb der Feuerfestzustellung ursprünglich ungeschützten Membranwänden sind Korrosionsraten von 0,2 bis 0,3 mm pro 1000 Betriebsstunden aufgetreten.

Die Medium-Parameter im Verdampfer liegen bei 285 °C und 68 bar_ü, die Oberflächentemperaturen der Rohrwand also knapp über 300 °C (Folie 21).

GKS hat Anfang 1997 (Beispiel Linie 12) mit dem großflächigen Einbau von werkstattgefertigten Membranwänden mit Alloy 625 begonnen (Folie 22). Die eingebaute Fläche betrug rund 40 m². Die Auftragsschweißungen wurden zum damaligen Zeitpunkt in Wannelage durchgeführt. Die weiteren Flächen wurden in den Jahren 1998 und 2000 eingebaut. Die pro Linie eingesetzte Alloy-Fläche beträgt rund 145 m². Die weiteren beiden Linien wurden nahezu zeitgleich mit Alloy gecladdeten Wänden ausgestattet. Die mittlerweile erzielten Laufzeiten der gecladdeten Flächen an dieser Linie belaufen sich auf über 50.000 Stunden.

Der Pflegeaufwand für die Flächen hat sich langsam erhöht (Folie 23). Von anfänglich sporadischen Ausbessern von Fehlstellen bis hin zu 5 bis 6 Schichten á 2 Mann. Der Unterschied zwischen Werkstatt- und Handcladding macht sich hier deutlich bemerkbar (Folie 24 und 25). Die Hauptsanierungsbereiche liegen in den Bereichen der horizontalen und vertikalen Paneelstöße sowie an Handcladding-Bereichen wie z.B. Mannlöcher und Futterblechen von Ausbiegungen. Das Alloy auf den Futterblechen unterliegt auf Grund der geringen Kühlung einem starken Verschleiß. Fehlstellen an den Rohren sind seltene Vorkommnisse.

Benachbarte Paneelen zeigen in ihrem Korrosionsverhalten Unterschiede. Stellenweise sind Kraterbildungen zu erkennen (Folie 26).

Über die Kesselhöhe sind keine kritischen Unterschiede zwischen den einzelnen Alloy Flächen zu erkennen. Die Abzehrungsraten liegen zwischen 0,005 und 0,026 mm/1.000 Betriebsstunden (Folie 27 und 28).

Für die kommenden Revisionen müssen umfangreichere Sanierungsmaßnahmen vorgesehen werden. Abhängig von der Restschichtstärke sind größere Flächen eine „Re-Cladding“ zu unterziehen. Die bei den bisherigen Pflegemaßnahmen durchgeführten Überschweißungen haben zu keinen Bindefehlern geführt. Mit entsprechenden Vorbereitungsmaßnahmen wie mehrfache Strahlvorgänge mit unterschiedlichen Granulatqualitäten sollen die Flächen erneut mit einer Claddingschicht ausgestattet werden. Der Grundwerkstoff hat, abgesehen von der Aufmischungszone, noch seine ursprüngliche

Wandstärke. Die Überschweißung erfolgt auf einer Oberfläche mit einem niedrigen Fe-Anteil. Die neue Claddingschicht sollte somit noch geringere Abzehrungsraten zeigen als die Bisherigen.

METALLISCHE- UND NICHTMETALLISCHE SCHUTZSCHICHTEN (FOLIE 29)

Nichtmetallische Schutzschichten

In 2002 wurden mehrere Überhitzerrohre mit nichtmetallischen Schutzschichten ausgestattet (Folie 30). Die Erfahrungen zeigten bei allen auf Anstrichen basierenden Beschichtungen keine Verbesserung gegenüber nicht beschichteten Überhitzerrohren vorliegt. Die Standzeit einiger der Testschichten hat sich vermutlich nicht weit über die Aufheizphase der Kesselanlage hinausbewegt.

Das Schutzsystem aus siliciertem Siliciumcarbit (SiSiC) zeigt eindeutig den besten Erfolg. Das Rohr wies nach einer Betriebszeit von 14.500 Betriebsstunden keinerlei Korrosionsabtrag auf. Dieses System stellt einen optimalen Korrosionsschutz dar, ist jedoch für den großtechnischen Einsatz noch nicht zufrieden stellend. Die Montage der SiSiC Schutzrohre ist aufwändig und die Schutzrohre sind gegen mechanische Beanspruchungen sehr empfindlich. Bei einem Überhitzer, der komplett mit diesem System geschützt ist, kann davon ausgegangen werden, dass auf Grund der geringeren Verschmutzungsneigung ein deutlich geringerer Reinigungsaufwand in der ersten Betriebsperiode zu erwarten ist. In den nachfolgenden Betriebsphasen nimmt die Oberflächenrauigkeit des Schutzrohres langsam zu, sodass mit einer stärkeren Verschmutzungsneigung zu rechnen ist. Der Reinigungsaufwand im Rahmen der Revision wird größer und somit steigt die Gefahr der mechanischen Beschädigung des Schutzrohres. Eine beschädigte Schutzeinrichtung in der Mitte des Paketes durch Reinigung mit Stangen oder Rüttlern führt auch hier zu späterem Versagen des Druckteiles. Die übliche Reparaturmethode bei einem Schaden in der Paketmitte (Gasse schneiden, Rohrwechsel, Gasse schließen) kann bei diesem System nicht realisiert werden. Hier bleibt nur die Möglichkeit die defekte Schlange blind zu setzen. Obwohl die Korrosionsergebnisse überaus ermutigend sind, ist somit noch ein erheblicher Entwicklungsaufwand im Bezug auf das Handling zu betreiben.

Metallische Schutzschichten

Metallische Schutzschichten können nach verschiedenen Verfahren auf die Bauteile aufgebracht werden.

Metallische Schutzschichten installiert durch thermisches Spritzen (Folie 32) bringen in der bislang eingesetzten Art keine zufriedenstellende Verbesserung der Standzeiten. Die

Schichten sind nicht dauerhaft vorhanden und der Zeitpunkt des Versagens kann nicht exakt bestimmt werden. Die Standzeitverlängerung kann anhand der Messergebnisse nur abgeschätzt werden, da wie bereits dargestellt verschiedene Einflüsse die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Korrosionsraten von 0,15 mm/1.000 Betriebsstunden mit Beschichtung gegenüber 0,2-0,3 mm /1.000 Betriebsstunden ohne Beschichtung liegen nicht soweit auseinander, dass sich wirtschaftliche Vorteile erwarten lassen, zumal die Beschichtungen auf Grund der schlechten Zugänglichkeit im Werk aufgebracht werden müssen. Die beschichteten Rohre müssen zumindest für Einsatzbereiche mit Rußbläsereinwirkung mit Schutzbeschalung ausgestattet werden.

Der Grund für das vorzeitige Versagen dieser Schutzschichten liegt in der Porosität der Schicht. Trotz der Aufschmelzung des Drahtes oder des Pulvers im Lichtbogen bzw. Flamme wird auf der Rohroberfläche keine geschlossene Schicht erreicht (Folie 33 bis 37). Derzeit laufen Versuche durch zusätzliche Maßnahmen (Beschichtung mit organischen/anorganischen Mitteln) eine gasdichte Schicht zu erreichen. Ferner ist die Wechselwirkung unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften (z.B. Wärmedehnung) noch nicht optimal.

Im Januar 2004 erfolgte der Einbau von einer Überhitzerschlange mit thermisch gespritzter Beschichtung mit einer CrNi-Legierung. Die Schlange wurde nach der Beschichtung thermisch nachbehandelt. Durch die werksseitige Nachbehandlung wird ein Aufschmelzen der Partikel erreicht, das zu einer geringeren Porosität führt. Die bei den bisher eingesetzten Versuchsrohren aufgetretene Unterwanderung der Beschichtung soll vermieden werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Korrosion bzw. Abzehrung an Heizflächen wird von vielen Parametern beeinflusst. An frei angeströmten Rohren kann ein Zusammenhang zwischen Strömungsvektor und Korrosionsmaxima erkannt werden. Der Einfluss der sich möglicherweise ändernden Strömungsvektoren auf Grund von Verschmutzungen auf den Korrosionsort kann mit dieser Momentaufnahme nicht erfasst werden. Es stellt sich grundsätzlich die Frage, in wieweit diese Parameter durch den Einfluss der Schadstofffrachten relevant sind.

Metallische und nichtmetallische Schutzschichten sind nur dann wirtschaftlich einzusetzen wenn sich der Aufwand für die bisher eingesetzten Schutzsysteme (Schalen) wesentlich reduziert und die Standzeiten der Schutzschichten entsprechend lang sind. Weiterhin müssen diese Systeme für den Betrieb einer Kesselanlage und auch für die Revision (Reinigung) der Anlagen geeignet sein. Auch fachlich qualifiziertes Personal kann unter Zeitdruck mit filigranen und empfindlichen Schutzsystemen Fehler machen. Die ungeplanten Stillstände an unseren Anlagen kosten Geld, die geplanten sind kalkulierbar.