

„Biomasseverbrennung in ehemaligen Steinkohlekesseln“

Untersuchung der Reaktionsgrenzschicht thermisch hoch beanspruchter Überhitzerrohre

Gereon Lüdenbach und Peter Körner, VGB PowerTech e.V. Essen

Kurzfassung

Die üblicherweise bei der Verbrennung chlorreicher und schwefelarmer Brennstoffe festgestellten Korrosionsmechanismen sind in den vergangenen Jahrzehnten intensiv untersucht worden, wobei sich im Wesentlichen der Begriff der chlorinduzierten aktiven Oxidation etabliert hat. Speziell im Rahmen jüngster Untersuchungen im VGB-Werkstofflabor an Überhitzerrohren aus ehemaligen Steinkohlekesseln, die auf Holzfeuerung umgestellt haben, sind in Verbindung mit Abtragsraten von bis zu 1mm pro Woche zu den bisher üblichen Schadensmerkmalen Besonderheiten im Bereich der Reaktionsfront beobachtet worden, die statt der bisher angenommenen Gasphasen-Feststoff-Reaktionen eine Flüssigphasen-Feststoff-Reaktion (Salzschmelzenkorrosion) als maßgeblichen Schadensmechanismus vermuten lassen.

Ausgehend von der Darstellung eines typischen Aufbaus auf der Außenoberfläche eines Überhitzerrohres wird die Situation unmittelbar an der Metalloberfläche anhand von Fallbeispielen dargestellt und einige grundlegende Fragen bezüglich des Schadensablaufs nach dem Mechanismus der Salzschmelzenkorrosion diskutiert.

1. Einleitung

Die Korrosionen, die an den Kesselrohren bei der Verbrennung chlorreicher und schwefelarmer Brennstoffe (z.B. Hausmüll und Altholz) werden in der Literatur weitestgehend mit dem Begriff der chlorinduzierten „aktiven Oxidation“ bezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine Reaktion zwischen dem gasförmigen Chlor (Cl_2) mit dem ferritischen Rohrwerkstoff (i.d.R. St 35.8, 13CrMo4-4 und 10CrMo9-10), wobei der katalytische Kreislaufprozess des Chlors die Ausbildung einer schützenden, d.h. gut haftenden Eisenoxidschicht auf der Rohroberfläche verhindert, so dass der maßgebliche Beitrag des Masseverlustes auf die Reaktion des Eisens mit dem im Rauchgas vorhandenen Sauerstoffs beruht („aktive Oxidation“). Um die bei der Verbrennung dieser Substanzen entstehenden Beläge, bestehend aus Korrosionsprodukten, Oxidschichten und

Ablagerungen, interpretieren zu können sei zunächst der Aufbau einer Oxidschicht vorgestellt, die sich bei oxidierenden Bedingungen bei der Verbrennung chlorarmer und schwefelhaltiger Brennstoffe (im vorliegenden Beispiel: Steinkohle) ergibt (Folie 3).

2.1 Oxidschichtaufbau auf Überhitzerrohren bei chlorarmen und schwefelreichen Brennstoffen

Ausgehend von der ursprünglichen Rohraußenoberfläche bildet sich eine zweischichtige Oxidschicht aus, die aus der in den Werkstoff gewachsenen so genannten topotaktischen und der auf den Werkstoff angewachsenen so genannten epitaktischen Teiloxidschicht besteht. Beide Schichten bestehen bei un- und niedriglegierten Stählen (St 35.8 und 15Mo3) aus Magnetit (Fe_3O_4). Bei chromlegierten Stählen (13CrMo4-4, 10CrMo9-10, X20CrMoV12-1 usw.) handelt es sich bei der topotaktischen, d.h. werkstoffnahen Schicht um einen Eisen-Chrom-Spinell $[(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{O}_4]$ und bei der epitaktischen um eine reine Magnetitschicht, an die sich bei ausreichend oxidierenden Bedingungen auch Hämatit (Fe_2O_3) rauchgasnah anschließt (Folie 4). Sehr häufig handelt es sich bei den topotaktischen Schichten um ein Gemenge aus Eisen-Chrom-Spinell und Eisensulfid $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}]$ (Folie 5 und 6). Auf die Besonderheit der „**Selbstaufkohlung**“, die aufgrund des relativ hohen Kohlenstoffgehaltes bevorzugt beim Werkstoff X20CrMoV12-1 auftritt, sei in diesem Zusammenhang hingewiesen (Folie 4). Da sich nur die metallischen Legierungselemente an der Oxidation beteiligen, wird der im Stahl befindliche Kohlenstoff in den verbleibenden oberflächennahen Bereich des Restquerschnitts zurück gedrängt und reichert sich hier an. Im Bereich der topotaktischen Teiloxidschicht unmittelbar im Übergang zur epitaktischen Teilschicht wird generell eine schwefelfreie Zone beobachtet.

2.2 Belagsanalysen (Fallbeispiel 1)

Um bei der Umstellung von Steinkohle auf Holz einen möglichen chlorinduzierten Korrosionsprozess ohne größeren Aufwand zu ermitteln, bevor es zu messbaren Wanddickenverlusten kommt, empfehlen sich Belagsanalysen. Hierbei wird versucht vom Überhitzerrohr auf der vom Rauchgas angeströmten Seite die Belagswechte zu entfernen. Hierbei wird vorausgesetzt, dass sich auch unter den veränderten Bedingungen der Holzverbrennung zunächst ein ungestörter Schichtaufbau wie in Folie 7 dargestellt, einstellt. Im vorliegenden Beispiel (Folie 8) war bereits nach einem halben Jahr, in dem ca. 50% Holz mit verbrannt wurde eine Belagswechte untersucht. Hierbei konnten noch keine Hinweise auf stattfindende chlorinduzierte Korrosionen festgestellt werden. Die nächste

Beprobung fand nach einem weiteren Jahr statt, in dem nur noch mit Holz gefeuert wurde. Das grundsätzliche Problem bei der Belagsentnahme ist die Unkenntnis über den Ort, an dem sich die Enthftung des Belages vom Rohr einstellt. Aus diesem Grunde wird zunächst die, dem Rohr zugewandte Seite der Belagsscholle mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht (Folie 9). Im zweiten Schritt wird die Belagsscholle eingebettet und metallografisch präpariert, so dass mit Hilfe der Schichtstruktur und der Elementverteilungen weitere Hinweise auf Korrosionsprozesse ermittelt werden (Folie 10 und 11). Hierbei gibt die Chromverteilung im Zusammenhang mit Eisen und Sauerstoff die eindeutige Lage der ehemaligen Rohroberfläche wieder. In der Regel werden jedoch die Produkte, die sich an der unmittelbaren Reaktionsgrenzfläche befinden nicht mit abgelöst, so dass wichtige Hinweise auf die stattfindenden Korrosionsprozesse an derartigen Proben nicht ermittelt werden können. Hierzu sind geschnittene Rohrproben notwendig, die auch die Untersuchung der Reaktionszone, an der sich die Korrosionsprozesse abspielen, erlauben.

2.3. Charakteristische Schadensmerkmale

Als maßgebliche Schadensmerkmale werden an abgezehrten Verdampferrohren relativ gleichmäßige, d.h. ebene Materialverluste der Feuerraum zugewandten Rohrhalbschalen in Verbindung mit sehr lose anhaftenden blättrigen und lamellar aufgebauten Oxidschichten festgestellt (Folien 12 und 13). Chlor ist an der Reaktionsgrenzfläche in relativ geringen Konzentrationen vorhanden und kann unter Umständen nicht nachgewiesen werden. Demgegenüber finden sich auf Überhitzerrohren nach voran gegangener chlorinduzierter Korrosion deutliche Anreicherungen von Chlor unmittelbar zwischen der Metalloberfläche und den sich darüber befindlichen Eisenoxidschichten, die darüber hinaus auch wesentlich kompakter aufgebaut sind als die auf den Verdampferrohren (Folie 14 und 15). Als grundsätzlich in Frage kommende Schadensmechanismen werden die bereits angesprochene chlorinduzierte aktive Oxidation (Folie 16) und der Angriff von Salzschnmelzen diskutiert.

Nun gibt es aus unserer Sicht nicht in allen Fällen eindeutige Schadensmerkmale, die aus einer standardmäßigen werkstoffkundlichen Schadensuntersuchung eines abgezehrten Rohres abgeleitet werden können, die mit Sicherheit den Nachweis für oder gegen den Angriff einer (Salz-)Schmelze erbringen. Daher soll im Folgenden nur versucht werden anhand von zwei weiteren Fallbeispielen die besondere Morphologie der Reaktionsfront

näher zu beschreiben, die sich aus den Untersuchungen an Überhitzerrohren aus ehemaligen Steinkohlekesseln, die auf Biomassebrennung (Altholz) umgestellt haben, ergeben haben. Die Phänomene sind offensichtlich auf die relativ hohen Dampfparameter der ehemaligen Steinkohlefeuerung zurückzuführen, mit denen diese Anlagen nach der Brennstoffumstellung weiter betrieben werden. Demnach sind solche Phänomene auch zu erwarten, wenn mittlere Rohrwandtemperaturen von 570°C (535°C+35°C TRD-Zuschlag) z.B. durch rauchgasseitige Schief lagen oder mangelnder innerer Durchströmung überschritten werden. Darüber hinaus sind überhöhte Rohrwandtemperaturen auch zu erwarten, wenn durch übermäßige dampfseitige Oxidschichtdicken der Wärmeübergang behindert ist. Dies ist ebenfalls eine Besonderheit der Anlagen, die bereits bis zu 150.000 Bh betrieben wurden und demnach eine deutlich höhere Rohrwandtemperatur besitzen als die Rohre herkömmlicher Biomasseanlagen unmittelbar nach Inbetriebnahme.

3. Untersuchung der Reaktionsgrenzfläche

Fallbeispiele

Als ein besonderes Schadensmerkmal, das auf die Abzehrung der Rohrwand durch eine flüssige Phase hinweist, ist unserer Meinung nach die in Folie 18 und 19 dargestellte besondere Oberflächentopografie, die an Überhitzerrohren beobachtet wird, die bei relativ hohen Temperaturen zum Einsatz kamen.

Hierbei handelt es sich um ein ca. 300 mm langes Geradrohrstück aus einem Überhitzerrohr mit muldenartiger starker Wanddickenreduzierung. Das zu untersuchende Rohrstück selbst wies jedoch noch keine Leckagestelle auf. Auf der Rohroberfläche befinden sich noch stellenweise dicke krustige Beläge, unterhalb derer das Rohr muldenartige Materialabzehrungen (Wanddickenreduzierung bis zu 40 %) aufweist (Folie 20).

Auf der Rohraußenoberfläche finden sich korrosiv unterschiedlich stark angegriffene Bereiche, wobei der Korrosionsangriff mulden- bzw. wannenartig ausgeprägt ist. Stellenweise sind die Korrosionsprodukte, vermutlich beim Abfahren infolge behinderter Wärmedehnung abgeplatzt. Auf der vom Rauchgas abgeströmten Seite liegt ein geringerer Wanddickenabtrag und eine bessere Haftung der Beläge vor. In den Bereichen, in denen die Beläge noch nicht abgeplatzt sind besteht ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Materialabzehrung und der sich darüber befindlichen Menge an Korrosionsprodukt (Folie 21). In der lichtmikroskopischen Darstellung der bis zu 3,5 mm dicken Belagsscholle erkennt man unmittelbar entlang der Werkstoffoberfläche einen etwas helleren, aus zwei Schichten aufgebauten Belag, und darüber befindlich bereits

durch viele Längs- und Querrisse durchsetzten dunkler erscheinenden Belag. Eine detailliertere Untersuchung des werkstoffnahen Bereiches zeigt eine ca. 190 µm dicke dunkel Schicht, in der inselartige helle Gefügebestandteile eingebettet sind mit einer darüber befindlichen homogenen hell-grauen ca. 160 µm Teilschicht (Doppelschicht in Folie 21). Die Flächenanalyse des massiven dunkel-grauen schollenartigen Belages oberhalb der werkstoffnahen Doppelschicht ergibt eine chemische Zusammensetzung, die im wesentlichen neben Sauerstoff, Eisen und die Legierungselemente des Grundwerkstoffs enthält (Folie 22). Wie die Röntgenbeugungsanalyse zeigt, handelt es sich hierbei um das Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4). Führt man nur die Flächenanalyse über die werkstoffnahe Doppelschicht durch, erhält man neben den Legierungselementen und Sauerstoff relativ hohe Anteile an Chlor (Folie 23). Wendet man die Flächenanalyse nun auf die werkstoffnahe Teilschicht dieser beiden Schichten an, so erhält man deutlich höhere Chloranteile in der Größenordnung von 16 % (Folie 24).

Die Elementverteilung zeigt eine scharf abgegrenzte Anreicherung von Chlor in der Reaktionszone, während in der homogenen grauen Teilschicht lediglich Eisen und Sauerstoff vorliegt und es sich hierbei offensichtlich um reines Eisenoxid handelt (Folie 27). In der Überlagerung von Chlorverteilung mit BSE-Bild wird deutlich, dass die hellen Gefügebereiche offensichtlich noch aus reinem Rohrwerkstoff bestehen (Folie 28).

In einem anderen Bereich des Querschliffes sind Belagsschollen zu erkennen, die sich offensichtlich in einem Stadium befinden, in der die Umwandlung des Werkstoffgefüges nicht vollständig abgeschlossen ist (Folie 29). Die Elementverteilung des Bereiches in der die Umwandlung zu Eisenoxid offensichtlich noch nicht vollständig abgeschlossen ist, zeigt in diesem heterogenen Bereich, insbesondere an der Reaktionsfront zum Grundwerkstoff eine zeilenartige Chloranreicherung. In dem linken Teilbereich der Übersichtsaufnahme ist in der bereits teilweise abgelösten Belagsscholle durch den hellen Gefügebestandteil des Grundwerkstoffs die Umsetzung zu Eisenoxid offensichtlich noch nicht so weit fortgeschritten, wie in der rechten Bildhälfte. Dies geht auch aus den Detailaufnahmen in Verbindung mit den durchgeführten Flächenanalysen hervor (Folie 30). Während die hellen bereits porös erscheinenden Inseln in dieser Schicht der Stahlzusammensetzung entspricht, besteht die dunkle umgebende Masse aus Sauerstoff, Chlor, Eisen und den Legierungselementen. Nahe der Werkstoffoberfläche ist der Chloranteil in den inselartig isolierten Gefügebestandteilen des Rohrwerkstoffs deutlich höher. Die röntgenografische Ermittlung der kristallinen Bestandteile ergab folgendes Ergebnis:

- reines Eisen (Fe)

- die Eisenoxide Magnetit (Fe_3O_4), Hämatit (Fe_2O_3) und Wüstit (FeO)
- die Eisenhydroxide Goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) und Lepidokrokit
- Eisenchloridhydrat ($\text{FeCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$)
- Eisenchlorid (FeCl_2) sowie Akagenit ($\text{FeO}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1,3}$)

Als ein Beispiel für viele weitere vergleichbare Schadensfälle sind im Fallbeispiel 3 (Folie 31) nur die charakteristischen Ergebnisse dargestellt, die sich jedoch mit denen aus Beispiel 2 decken. Etwas ausgeprägter sind an diesen Rohren der entlang der Korngrenze voreilende Korrosionsangriff zu erkennen (Folien 32 bis 35).

4. Schadensmechanismus „Salzschmelzenkorrosion“

Die vorgestellten makroskopischen Schadensmerkmale deuten darauf hin, dass die Materialabzehrung durch den Angriff einer flüssigen Phase hervorgerufen wurde. Bei der klassischen „Salzschmelzenkorrosion“ bildet sich an den Kontaktflächen von Partikeln unterschiedlicher Zusammensetzung über Diffusionsausgleich ein schmelzflüssiges Volumen (niedrig schmelzenden Eutektikum), das die Rohroberfläche benetzen kann und den Rohrwerkstoff nach dem Mechanismus eines elektrolytischen Lösevorgangs aufzehrt (Folien 36 bis 38). Hierbei müssen jedoch zwei Aspekte berücksichtigt werden. Die Vorstellung, die aus dem Rauchgas stammenden Partikel reagieren mit der Metalloberfläche halten wir für nicht praxisrelevant, da auch neue Heizflächenrohre bereits aus dem Herstellungsprozess stammende Oxidschichten (Zunder) besitzen. Aus diesem Grunde werden flüssige Salzschmelzen, die sich nach dem oben beschriebenen Mechanismus bilden, erst mit dem Oxid des Rohrwerkstoffs reagieren. Dies sollte aus unserer Sicht auch bei zukünftigen Laboruntersuchungen und thermodynamischen Berechnungen Berücksichtigung finden. Auf einen weiteren wichtigen Zusammenhang sei im Folgenden hingewiesen. Wenn der Schmelztropfen bzw. der Schmelzfilm den Grundwerkstoff (oder dessen Oxid) auflöst wird sich die chemische Zusammensetzung des Tropfens verändern. Aufgrund der Abweichung von der eutektischen Zusammensetzung liegt kein fester (niedriger) Schmelzpunkt vor, sondern der Tropfen besitzt nun ein Erstarrungsintervall bei höherer Temperatur (Folie 38). Dieses Phänomen wurde an einer realen Heizfläche in einer MVA beobachtet. An einer ferritischen Verdampferheizfläche (St35.8), die nach voran gegangener Wandabzehrung nach dem Mechanismus der chlorinduzierten aktiven Oxidation mit einer 3-4mm dicken Auftragschweißung mit der Nickellegierung Alloy 625 geschützt wurde, konnte nach der Abreinigung mittels Sandstrahlen eine gleichmäßige Bildung von kleinen ca. 2 mm großen Korrosionsmulden

nachgewiesen werden (Folie 39). Überraschenderweise stellte sich bezüglich der Größe und Häufigkeit kein Unterschied zwischen unterschiedlich lange betriebenen Heizflächen heraus (1, 2 und Jahre). Von einer noch nicht abgereinigten Oberfläche wurde im Labor das, in einer derartigen Korrosionsmulde vorliegende, Korrosionsprodukt näher untersucht (Folie 40). Neben erheblichen Mengen an Natrium, Kalium, Blei, Zink und Chlor wies das Produkt auch deutliche Anteile an Nickel auf, das aus der Auftragsschweißung gelöst wurde. Die Tatsache, dass alle Mulden eine vergleichbare Tiefe aufweisen und nicht bis aufs ferritische Grundmaterial „hindurch schmelzen“ bestätigt die Annahme, dass derartige Salzschnmelzen durch Veränderung unter Betriebsbeanspruchung wieder erstarren.

Im Falle der vorher genannten Schadensfälle, kommt es jedoch zu einer charakteristischen Reaktionsfront, bestehend aus Eisen und Eisenchlorid, die vermutlich schmelzflüssig entlang der Korngrenze den Rohrwerkstoff auflösen, die Körner infiltriert und somit in Eisenchlorid umwandelt. An der Grenzfläche zum Eisenoxid wird offensichtlich das Eisenchlorid durch den Sauerstoff in reines Eisenoxid umgewandelt, wodurch Chlor wieder zur Salzschnmelzenbildung zur Verfügung steht (Folie 41).

5. Schlussbetrachtungen

Im Wesentlichen unterscheidet sich dieser Schadensmechanismus nicht grundsätzlich von der bereits seit vielen Jahren diskutierten chlorinduzierten aktiven Oxidation. Aus Sicht des Betreibers ist zunächst unerheblich, nach welchem Mechanismus der Korrosionsabtrag erfolgt. Von Interesse ist jedoch in jedem Falle, ob sich durch die Bildung eines derartigen Schmelzfilms, höhere Abtragsraten als im Falle reiner Gasphasen-Feststoff-Reaktionen ergeben und ob es demzufolge eine kritische Rohrwandtemperatur gibt, die es zu unterschreiten gilt. Ferner ist die Beschreibung der Reaktionsmechanismen an der Reaktionsfront als auch die Umsetzungsreaktionen in den Belägen (Oxidschicht und Ablagerung) unverzichtbar für die zukünftige Beherrschung der Korrosionsmechanismus, unabhängig davon, ob dies durch verfahrenstechnische oder werkstofftechnische Randbedingungen versucht wird. Aus unserer Sicht sollten zukünftig noch intensiver die Ergebnisse aus Schadensuntersuchungen, Betriebserprobungen, Laborversuchen und Berechnungen miteinander verknüpft werden.