

De gevarendriehoek voor verdampercorrosie

ELEKTROTECHNIEK 57 (1979) 5 (mei)

door ir: W. M. M. Huijbregts (NV KEMA Arnhem)

Summary

Corrosion phenomena in boiler evaporators were studied in an experimental boiler and different types of autoclaves. Thermohydraulics, water chemistry and tube material can be rate determining factors in relation to boiler corrosion. Experiments were performed in view of these parameters and the consequences of the test results on boiler operation are discussed.

1. INLEIDING

Vooral in de jaren 1960-'70 zijn vele schaden in verdampers veroorzaakt door corrosie. Om deze reden is in 1962 bij de N.V. KEMA het onderzoek met de proefketelinstallatie (**afb. 1**) opgezet. Het startte in 1969 [1, 2].

Naast dit omvangrijke project werd ook het nodige onderzoek met autoclaven verricht, dit om bepaalde corrosieverschijnselen en mechanismen nader te kunnen bestuderen. Beide soorten onderzoek bleken elkaar dan ook goed aan te vullen.

Ketelinstallaties kunnen globaal worden ingedeeld in doorstroomketels en drumketels. In eerstgenoemde types wordt het stoom-watermengsel door het systeem (voorwarmers, verdamper en oververhitter) gepompt.

De stoomfractie neemt daarbij geleidelijk toe tot oververhitte stoom. Bij drumketels neemt de stoomfractie in de verdamper toe tot maximaal 0,10, waarna het stoomwatermengsel in een grote drum wordt verzameld. In deze drum wordt de stoom van het water gescheiden. Vanuit de drum wordt de stoom verder gevoerd naar de oververhitter; het water stroomt echter via de valpijpen weer in de verdamper. In feite bestaat een drumketel dus uit twee gedeelten: een water-water/stoom circuit en een stoomgedeelte.

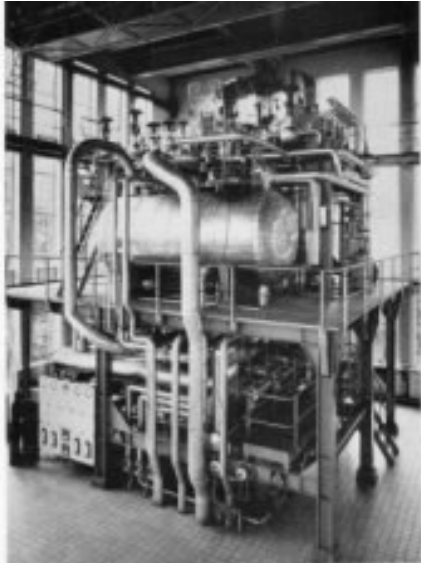
Eerder [2, 4] werden de verschillende stromings- en warmteoverdrachtsverschijnselen in een verdamper besproken. In **afb. 2** zijn deze condities samengevat. Onderscheid moet worden gemaakt tussen een- en tweefasenstroming. Er bestaan in totaal zes verschillende typen stromingen.

één-fase-stroming

onderkoeld water
oververhitte stoom

twee-fasenstroming

bellenstroming
propstroming
ringstroming
nevelstroming



Afb. 1 De proefketelininstallatie van N.V. KEMA, die wordt gebruikt bij het onderzoek naar verdampercorrosie

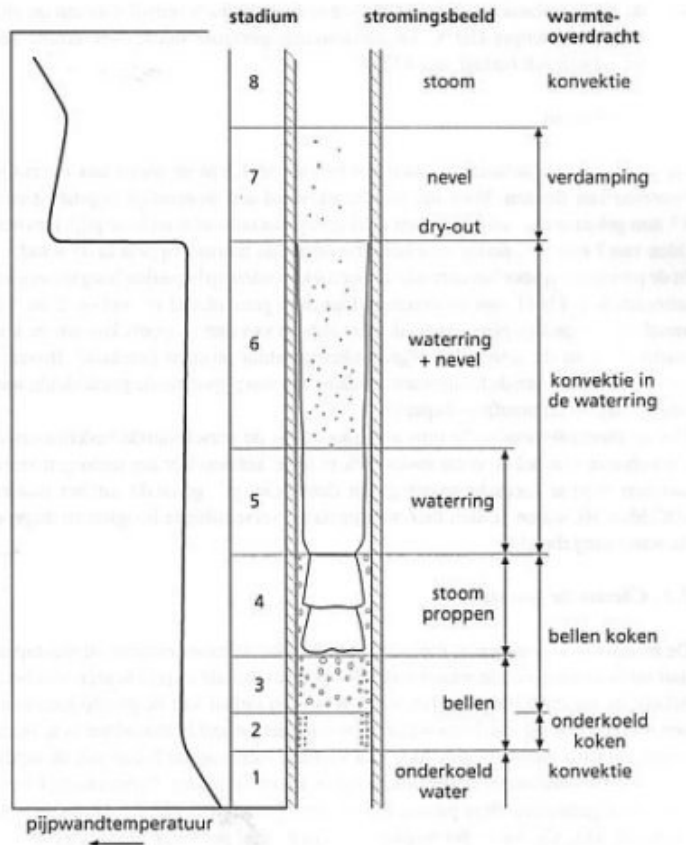
Warmteoverdracht vindt plaats door: convectie, onderkoeld koken, stabiel bellenkoken en verdamping. Welk soort warmteoverdracht optreedt hangt o.a. sterk af van het type één- of tweefasenstroming, de keteldruk, de warmtebelasting en de aard van het pijppoppervlak.

In een doorstroomketel kan men in de verdamper alle in **afb. 2** weergegeven condities terugvinden. Het punt waar de ringstroming overgaat in nevelstroming wordt het "dry-out"-punt genoemd.

Bij nevelstroming wordt de pijpwand minder goed gekoeld, zodat de temperatuur van de pijp bij het „dry-out"-punt sterk kan stijgen. Dit "dry-out"-verschijnsel is uit het oogpunt van corrosie ongunstig. (Hoge temperatuur en concentrering van mogelijk corrosief zout.) Bij het ontwerp van een doorstroomketel moet rekening met deze temperatuurstijging worden gehouden door aanpassing van pijpmateriaal, lokale warmtebelasting en massadebiet. Ook de chemische bedrijfsvoering is aan dit keteltype aangepast, zodat ernstige schade door corrosie in doorstroomketels niet zo gemakkelijk zullen optreden.

In drumketels en vooral het type waar de stroming in de verdampcr berust op zgn. natuurlijke circulatie (verschil in soortelijk gewicht van het water en de stoom in de val- en stijppijpen), is het gevaar van corrosie duidelijk groter gebleken. De stroomsnelheid in de verdamper van een drumketel is lager dan die in een doorstroomketel en tevens kan de circulatie snel worden verstoord. Als normale condities in een verdamper van een drumketel met natuurlijke circulatie gelden: stoomfractie 0- 0,10; warmtebelasting max. 300 kW/m²; massadebiet 1100 kg/m².s. De meeste experimenten met behulp van de proefketelininstallatie werden dan ook onder deze thermohydraulische conditie uitgevoerd.

Bij het optreden van corrosie in verdampers blijkt een groot aantal factoren een belangrijke rol te spelen. Deze factoren zijn te rangschikken onder een drietal hoofdgebieden, nl. chemie, thermohydraulica en metaalkunde, welke te zamen de gevarendriehoek voor verdampercorrosie vormen. De chemicus, de thermohydraulicus en de metaalkundige zullen geneigd zijn om de oplossing van het probleem binnen hun "territorium" aan te wijzen. De genoemde drie gebieden zullen nu afzonderlijk worden behandeld.



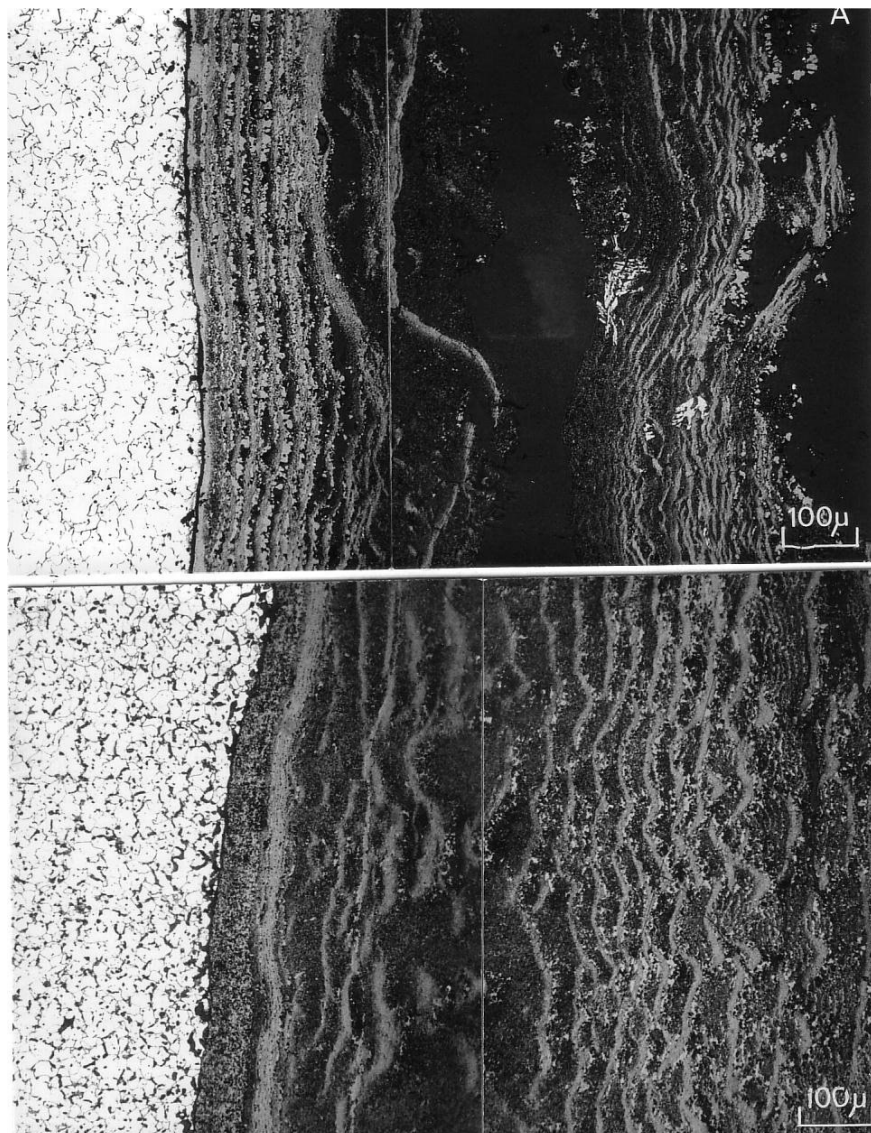
Afb. 2 De verschillende stromingscondities en warmteoverdrachtsprocessen in een verdamperspijp volgens het model van Collier

2. CHEMISCH ASPECT

Er zijn duidelijke verschillen in uiterlijk van de corrosiekorsten, ontstaan onder invloed van zuur of alkalische verontreinigingen. De corrosiekorst als gevolg van zuurcorrosie is meestal sterk gelaagd van structuur (**afb. 3**). De corrosiekorst, ontstaan als gevolg van loogcorrosie, is echter compact en poreus (**afb. 5 en 6**).

De fijnheid van de gelaagde structuur van de zuurcorrosiekorst hangt van de corrosiviteit van het milieu af. De dikte van de afzonderlijke laagjes neemt toe met de concentratie van het corrosieve elektrolyt. Op de meest warmtebelaste pijpgedeelten treft men dan ook grovere lamineringen aan. Bovendien ziet men bij zuurcorrosie vaak methaanbrosheid in het pijpmateriaal (**afb. 4**). Dit is een gevolg van de reactie van het perliet in het staal en het bij de corrosiereactie ontstane atomaire waterstof. Het perliet, een Fe-Fe₃C eutecticum, wordt hierbij omgezet in methaangas. Als gevolg van dit in het staal ontstane CH₄-gas worden interkristallijne microscheurtjes gevormd die het staal sterk verbrossen.

De loogcorrosiekorst is zoals vermeld compact en poreus. Op het staal is een dichte dunne oxidelaag aanwezig, die door de hoge loogconcentratie wordt opgelost en waardoor dan de meer poreuze oxidekorst ontstaat. Zie **afb. 5**. Naast de poreuze oxidekorst zijn aan de buitenzijde van het oxide grofkristallijne magnetiet octaeders gevormd. Zie **afb. 5 en 6**. Deze ontstaan doordat de bij de hoge loogconcentratie opgeloste ijzeranionen (FeO₂²⁻) in het minder alkalische ketelwater als grove octaeders precipiteren. In het pijpmateriaal wordt bij loogcorrosie geen methaanbrosheid waargenomen.



Afb. 3 Oxidekorst ontstaan door zuurcorrosie bij hoge druk en temperatuur. Het oxide is sterk gelaagd van structuur. Op plaatsen met hoge warmtebelasting (foto B) zijn de laagjes grover van structuur dan op plaatsen die minder zijn warmtebelast (foto A). In het staal is ook methaanbrosheid ontstaan

Bij het onderzoek naar het chemisch aspect van corrosie in verdampers zijn drie vragen van groot belang geacht:

- Onder welke omstandigheden kan binnen korte tijd corrosie worden opgewekt?
- Hoe kan eenmaal geïnitieerde corrosie worden afgeremd en gestopt?
- Welke maatregelen moet men nemen om corrosie te voorkomen?

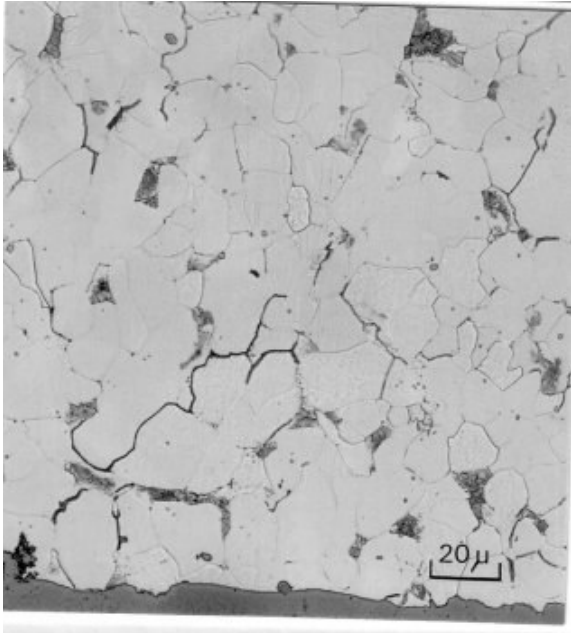
Deze drie facetten zullen in de volgende paragrafen verder worden behandeld.

2.1 De initiatie van corrosie

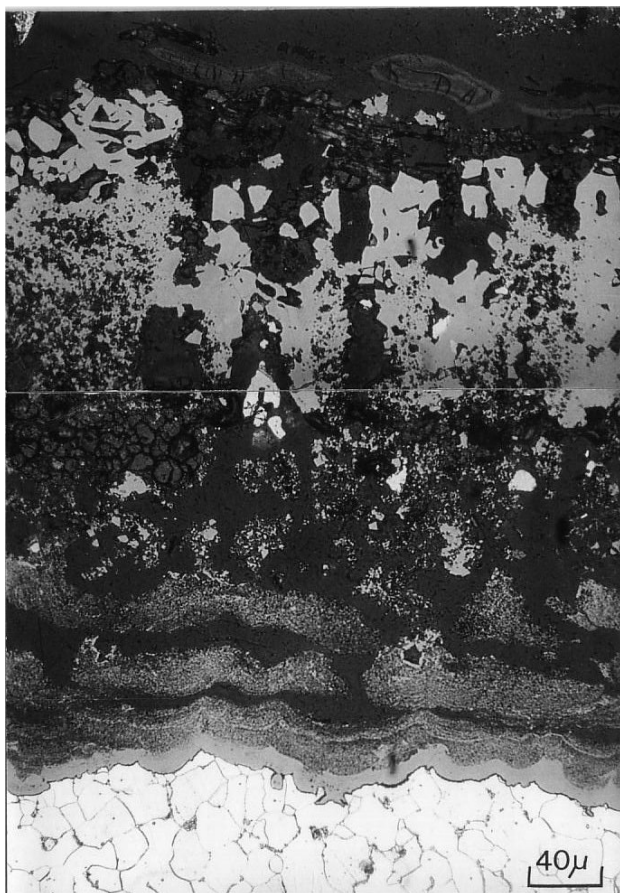
Ter initiatie van verdamperscorrosie werd een groot aantal experimenten uitgevoerd. Daarbij werd vooral aandacht geschonken aan corrosie als gevolg van zuur ketelwater. Zure verdamperscorrosie is onder normale thermohydraulische condities (stoomfractie 0,10 - massadebiet $1100 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ -warmtebelasting 300 kW/m^2) op te wekken, als zich op de pijpwand

een laag bevindt die van dien aard is, dat zich daaronder of daarin corrosief elektrolyt kan concentreren. Daarbij moet in de laag onderscheid worden gemaakt in twee typen:

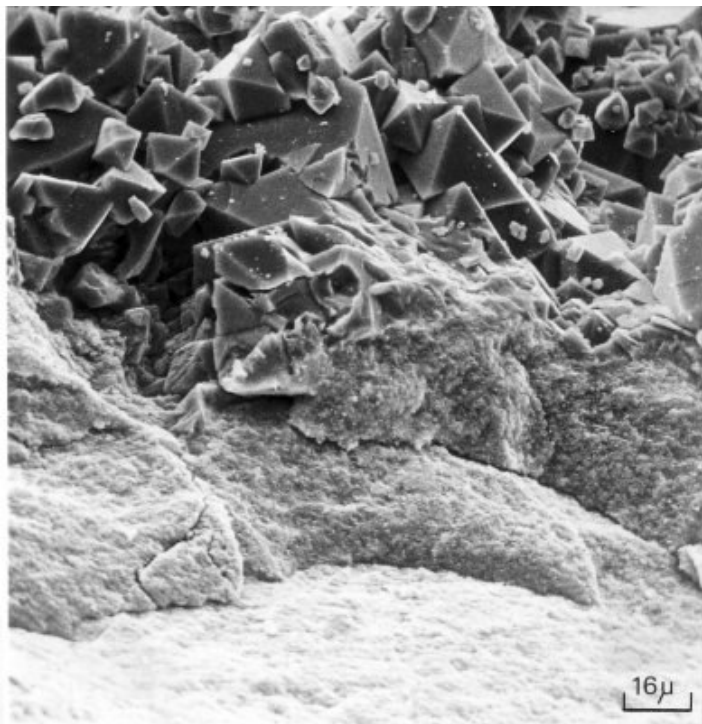
- a. Een zoutafzettingslaag op het pijppoppervlak. Bij scheuren van de laag kan zich onder de zoutafzetting op het pijppoppervlak gemakkelijk zuur concentreren en kan putcorrosie beginnen. Deze corrosie kan zich over een groter oppervlak uitbreiden en daarbij de zoutlaag van het staal drukken.
- b. Een compacte, doch poreuze oxidelaag. In de laag zelf kan zich zuur concentreren waardoor een meer algemene corrosie plaatsvindt.



Afb. 4 Methaanbrosheid in een gecorrodeerde verdamperpijp. De scheuren zijn interkristallijn en duidelijk is vast te stellen dat de perlit eilanden aan de korrelgrenzen zijn aangetast.



Afb. 5 Een voorbeeld van een oxidekorst ontstaan als gevolg van loogcorrosie



Afb. 6 Een opname met behulp van de raster-elektronenmicroscop van een oxidekorst ontstaan ten gevolge van loogcorrosie. De oxidelaag bestaat uit zeer poreus fijnverdeeld magnetiet en grove magnetiet octaeders aan de buitenzijde

Zoutafzettingen kunnen eenvoudig worden gevormd op de pijppoppervlakken wanneer onder normale thermohydraulische condities zeewaterzout en oxidesuspensies in het ketelwater worden gedoseerd. Wordt geen suspensiedosering toegepast dan vormt zich ook geen zoutlaag en de pijp corrodeert niet. Wordt alleen oxidesuspensie en zoutzuur gedoseerd tot een ketelwater-pH van 5,0 dan treedt ook geen corrosie op. Essentieel bij deze experimenten voor het opwekken van corrosie is dus de gecombineerde dosering van zeewaterzout en suspensie.

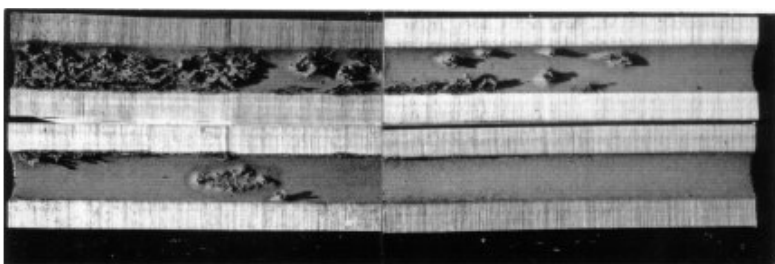
Door pijpen op verschillende tijdstippen van de proef te onderzoeken konden de verschillende stadia in het proces worden vastgesteld. Er blijkt zich allereerst een losse poreuze laag van gedoseerde ijzeroxide deeltjes op de pijpwand te vormen. In deze laag zetten zich dan op het pijppoppervlak vaste zouten af zoals CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ complexe carbonaten en silicaten. Deze zoutvorming verloopt zeer geleidelijk, waardoor de temperatuur van de pijpwand ook langzaam stijgt. Na verloop van tijd begint de pijp te corroderen hetgeen kon worden vastgesteld aan de langzame stijging van de waterstofproductie. De waterstofconcentratie in het ketelwater werd voor en na de proefpijp gemeten. Bij onderzoek van dergelijke gecorrodeerde pijpen bleek dat lokaal putcorrosie was opgetreden en dat deze corrosie zich over een groter gebied had uitgebreid (zie **afb. 7 en 8**).

In bedrijfsketels is de aard van de vervuilingsslaag niet altijd duidelijk te omschrijven. Naast dichte zoutlagen worden ook compacte, doch poreuze oxidelagen met of zonder zout aangetroffen. Dergelijke poreuze lagen kunnen een gevolg zijn van het afzetten van onder andere ijzeroxide deeltjes of het gevolg zijn van corrosie van de pijpwand zelf. Zo zijn de oxidekorsten als gevolg van loogcorrosie poreus van structuur doch zeer compact. Daarom werd in een proefpijp loogcorrosie opgewekt ter verkrijging van zo'n compacte, doch poreuze oxidekorst, waarmee verdere corrosieproeven konden worden verricht. In dergelijke pijpen kan met dosering van slechts zoutzuur tot een ketelwater-pH van 5,0 zuurcorrosie worden opgewekt. Het zuur heeft zich daarbij in deze poreuze loogcorrosie-oxidekorst kunnen concentreren.

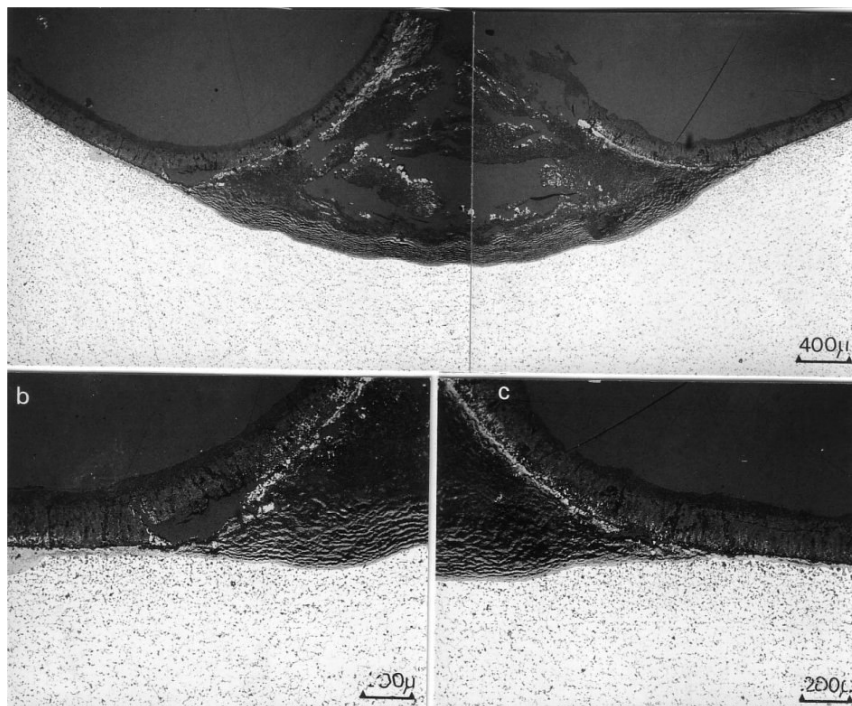
Gebleken is dat zuurcorrosie pas optreedt als zich op het pijppoppervlak een laag bevindt, waaronder (door scheuring van een zoutlaag) of waarin (bij aanwezigheid van een compacte, poreuze oxidelaag) zich zuur kan concentreren. Het is duidelijk, dat ingeval van concentrering van loog onder of in dergelijke lagen ook loogcorrosie kan optreden. Deze experimenten zijn nog niet uitgevoerd.

In het voorgaande werd de initiering van corrosie onder de termohydraulische condities behandeld, die normaal optreden in circulatieketels. Het verschijnsel „dry-out” komt voor in doorstroomketels en kan bij ernstige storingen in de circulatie ook in drumketels optreden. Het blijkt zeer gemakkelijk te zijn onder "dry-out"-condities in de proefpijpen loog- en zuurcorrosie op te wekken door bijv. alleen natriumhydroxide, lithiumhydroxide of zoutzuur te doseren, dus zonder suspensiedosering.

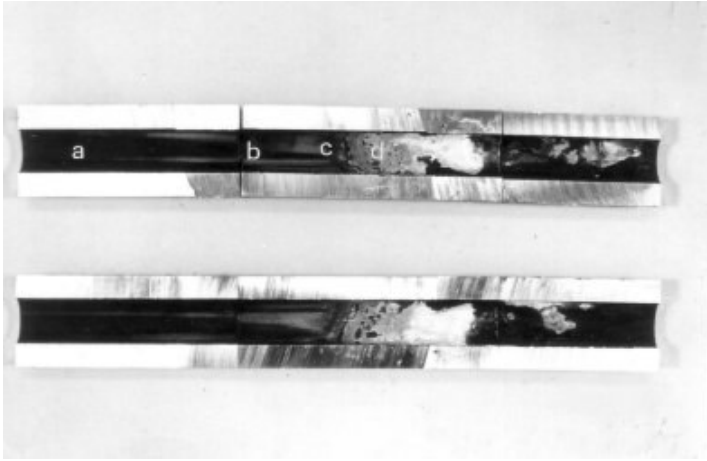
De temperatuurstijging in het "dry-out"-gebied bij het begin van de proef was daarbij slechts 5 K. Wordt onder dezelfde condities Na_3PO_4 gedoseerd tot de pH van het ketelwater ook 10,8 bedraagt, dan wordt een dikke laag van fosfaat-zout gevormd in het "dry-out"-gebied met daaronder een geringe aantasting van de pijpwand (zie **afb. 9 en 10**).



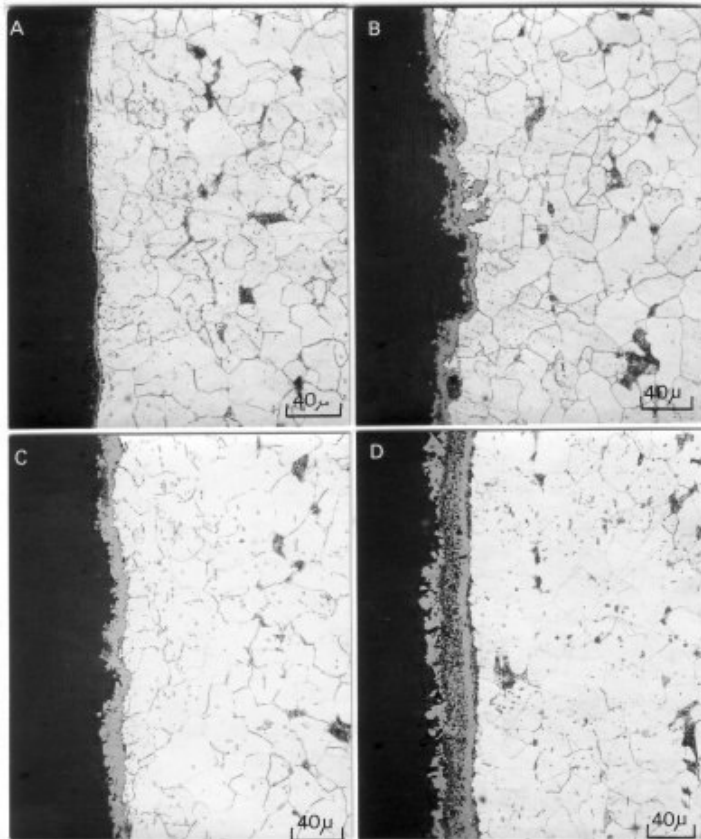
Afb. 7 Pijpstukken, waarin corrosie is opgetreden vooral op de zijde met de hoogste warmtebelasting (linker gedeelte). De corrosie is putvormig begonnen en heeft zich over een groter oppervlak uitgebreid



Afb. 8 Opname met behulp van de lichtmicroscop van een putvormige corrosieplaats. De zoutlaag wordt door de corrosie opzij gedrukt. De foto's a en b zijn detailopnamen aan weerszijden van de opgedrukte laag in foto a.



Afb. 9 Pijpgedeelten, geexposeerd onder „dry-out” condities en waterconditionering met fosfaat. In het „dry-out” gebied heeft zich fosfaat afgezet



Afb. 10 Lichtmicroscopische beelden van de oxidelagen van het pijpstuk uit afbeelding 9 op de plaatsen A, B, C en D

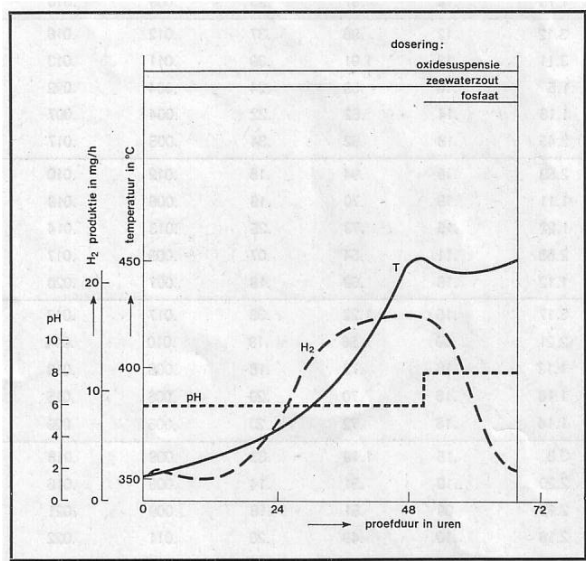
In afb. 9 is het doorgesneden pijpstuk te zien waarin "dry-out" is opgetreden. Daar waar de pijpwand nog door een waterfilm goed wordt gekoeld, heeft zich geen fosfaat afgezet en is de pijp niet gecorrodeerd. De oxidelaag is dun en aaneengesloten (afb. 10.A). Onder de afzettingen van fosfaat is echter een

geringe corrosie opgetreden (**afb. 10.D**). In het overgangsgebied wordt een dikkere, aaneengesloten oxidelaag aangetroffen (**afb. 10.B en 10.C**).

Onder "dry-out"-condities blijken zoals te verwachten de vaste alkaliseringsmiddelen aanleiding tot corrosie te geven. Fosfaat blijkt hierbij minder corrosief te zijn dan natrium- en lithiumhydroxide.

2.2 Het stoppen van corrosie

Voor het bedienen van ketelinstallaties is het van groot belang te weten hoe men corrosie in een verdampers kan stoppen of gedurende enige tijd duidelijk kan afremmen. Daartoe werd in een groot aantal experimenten eerst zuurcorrosie geïnitieerd, waarna getracht werd de corrosie te stoppen door diverse alkaliseringsmiddelen te doseren. Hierbij bleek dat eenmaal geïnitieerde zuurcorrosie met vaste alkaliseringsmiddelen als fosfaat en loog gedurende korte tijd kan worden gestopt. In **afb. 11** is ter illustratie het verloop van de pH, de temperatuur van de pijpwand en de waterstofproductie tijdens zo'n experiment weergegeven. Door dosering van zeewater zout en suspensie werd zuurcorrosie opgewekt, hetgeen is op te maken uit de sterke stijging van de temperatuur en de waterstofproductie. Daarna werd bovendien fosfaat gedoseerd tot een ketelwater-pH van 8,0. Zodra de dosering van fosfaat was gestart begon de waterstofproductie en dus de zuurcorrosiesnelheid te dalen. Dit effect kon ook met NaOH worden bereikt, niet echter met ammoniak.



Afb. 11 Het verloop van een van de proeven ter bestudering van mogelijkheden tot het stoppen van corrosie gedurende korte tijd door middel van een vast alkaliseringsmiddel

2.3 Voorkomen van corrosie

Belangrijk is te weten welke chemische maatregelen het best genomen kunnen worden ingeval van een langdurige kleine condensorlekkage en wanneer het ketelwater al betrekkelijk veel ketelslib bevat. Daartoe werden enkele langdurige experimenten in de proefketelinstallatie verricht. Naast oxidesuspensie en zeewaterzout werd er ook een vast alkaliseringsmiddel gedoseerd om het ketelwater constant op een pH van 8,8 te houden. Als alkaliseringsmiddel werd gekozen NaOH, LiOH en Na_2HPO_4 met wat NaOH. In tabel 1 zijn de proeven samengevat. Bovendien is in deze tabel aangegeven of corrosie is opgetreden en of dit als zuur- of loogcorrosie werd herkend.

Zowel bij gebruik van alleen NaOH en LiOH stijgt de temperatuur tot hoge waarden. Sterke temperatuursfluctuaties treden op. Er werd geen toename in de waterstofproductie gemeten. Wel werd vastgesteld dat de proefpijpen sterk waren gecorrodeerd. In het experiment met LiOH-dosering werden naast loogcorrosie ook kenmerken voor zuurcorrosie waargenomen. Zeer poreuze oxidekorsten en gelamineerde structuren waren aanwezig.

Bij gebruik van de zogenaamde gecoördineerde conditioneringsmethode-dosering van Na_2HPO_4 (6 mg PO_4/L) en regelen van de pH met NaOH tot pH-8, stijgt de temperatuur van de pijp wand langzaam tot de in de tabel vermelde waarden van 370 en 385 °C.

Er werd na deze proef van ca. 4 weken geen duidelijke loog- of zuurcorrosie in de pijp vastgesteld. Wel was een ca. 200 μm dikke laag van afgezet zout aanwezig.

Het is dus duidelijk dat ingeval het ketelwater veel ketelslib bevat en zeker als de verdamper al gedeeltelijk is gecorrodeerd, de voorkeur moet worden gegeven aan de zgn. gecoördineerde conditionering met fosfaat om de ketelwater-pH op de juiste waarde te houden.

Loogcorrosie zal in dit geval minder gemakkelijk optreden dan bij gebruik van alleen NaOH of van LiOH.

TABEL 1 Resultaten van de experimenten ter bestudering van het voorkomen van corrosie door dosering van vaste alkaliseringsmiddelen.

Druk: 180 bar - stoomfractie: 0,10 - massadebiet: 1100 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ -warmtebelasting: 300 kW/m^2 .
Continue dosering: zeewaterzout: 27 mg/kg - oxidesuspensie: 64 mg/kg ;alkalisering tot pH = 8,8.

Proef-no	Conditionering met	proef-duur in dagen	pijpwand temperatuur in °C op einde proef	opmerkingen
74')	NaOH	26	409	loogcorrosie
162		15	450	loogcorrosie
163	LiOH	21	444	loog- en zuur corrosie
157	PO_4 (6 mg/kg)+NaOH	26	370	geen corrosie; afzetting
162	PO_4 (6 mg/kg)+NaOH	29	385	geen corrosie; afzetting

*) Discontinue dosering toegepast, 6 uur per dag

Uit het gehele onderzoek is gebleken dat aanwezigheid van ketelslib en vervuiling van het pijpoppervlak een belangrijke rol spelen bij de initiering van corrosie. Een betrekkelijk eenvoudige oplossing ter voorkoming van corrosie is dus het regelmatig chemisch reinigen van de verdamper. Men kan de ketels periodiek chemisch reinigen (d.w.z. na een vooraf vastgesteld aantal bedrijfsuren) of men kan het moment van reiniging laten afhangen van de toestand waarin de ketel zich bevindt.

Voor het laatste dienen regelmatig controles van de verdamperpijpen op dikte en aard van de afzettingsslaag plaats te vinden. Dit kan geschieden door ter plaatse van de hoogste warmtebelasting in de verdamper regelmatig pijpstukken uit te nemen en deze te onderzoeken.

3. THERMOHYDRAULISCH ASPECT

Ingeval van storingen in de circulatie van een drumketel zal de stoomproductie ongelijkmatig over de verdamper zijn verdeeld. In bepaalde delen van de verdamper zal de stoomfractie en het massadebiet resp. hoger en lager zijn dan de bij het ontwerp berekende waarden. Lokaal kan eventueel "dry-out" of in ernstige gevallen zelfs filmverdamping gaan optreden. In het laatste geval

ontstaat al bij lage stoomfracties tussen het water en de pijpwand een stoomkussen dat sterk warmteisolerend werkt. De temperatuur van de pijpwand stijgt dan lokaal tot hoge waarde. Evenals bij doorstroomketels het geval is, zullen vaste alkaliseringsmiddelen en zuurvormende zouten of zuur in beide gevallen corrosie veroorzaken.

Interessant is nu te weten hoe groot de circulatiestoring in een drumketel mag zijn zonder dat daarbij direct corrosie zal gaan optreden. Om het effect van een variatie van de stoomfractie na te gaan zijn er tien experimenten met de proefketelinstallatie uitgevoerd. In tabel 2 zijn de resultaten van dit onderzoek verzameld. Er werden drie verschillende stoomfracties en twee massadebieten gekozen. De zuurcorrosie werd opgewekt door dosering van ijzeroxide en zeewaterzout bij een warmtebelasting van 300 kW/m². Vastgesteld werd na hoeveel uur de pijp begon te corroderen. Dit kon worden afgeleid uit de productie van de waterstof. De incubatietijd was verstreken, zodra de waterstofproductie begon te stijgen. Wanneer men de incubatietijden in tabel 2 onderling vergelijkt dan blijkt, dat er geen verband bestaat met de ingestelde stoomfractie en massadebiet. De spreiding in deze tijden is tamelijk groot. Geringe variaties in stoomfractie of massadebiet blijken bij onze experimenten dus geen duidelijke invloed te hebben op de initiatie van corrosie. Vervuiling van de pijpen en de waterkwaliteit zijn hoogst waarschijnlijk van groter belang.

Een normale stromingsconditie in een verdamper is een massadebiet van 1100 kg/m²/s. In de stijgpipen bedraagt dan de stoomfractie bijv. 0,10. Bij een storing in de circulatie zal het debiet lokaal kunnen dalen tot bijv. 635 kg/m²/s en de stoomfractie zal daarna stijgen (bijv. tot 0,20 of zelfs tot 0,27). De uiteindelijke corrosiesnelheid, gemeten uit de constant hoge waterstofproductie, blijkt onder de genoemde condities in deze experimenten dan toe te nemen van resp. 18 naar 22 en 30 mg/uur. De conclusie is dan ook, dat de corrosiesnelheid sterk afhankelijk is van de lokale stoomfractie en het massadebiet in de pijpen indien de corrosie eenmaal is geïnitieerd.

TABEL 2 Overzicht van de proeven ter bestudering van de invloed van de stromingscondities op de initiëring van corrosie en op de uiteindelijke corrosiesnelheid.

Warmtebelasting: 300 kW/m².

proefnr.	stoom %	massadebiet kg/m ² .s	proefduur in uren	incubatie tijd in uren	constante corrosiesnelheid mg/h
94	10	635	27	13	14
99	10	635	50	25	14,6
90	10	1100	34	29	18
97	10	1100	54	22	17,5
95	20	635	29	21	20
92	20	635	53	31	22,5
100	20	635	72	30	23,8
91	20	1100	37	14	29,5
101	20	1100	28	23	29,3
93	27	635		21	30

4. METAALKUNDIG CORROSIE-ASPECT

Door onderzoek in de laatste zes jaar is duidelijk geworden dat de samenstelling van de eenvoudige koolstofstalen en de laag gelegerde stalen een belangrijke rol speelt bij corrosie in verdamper [3].

Bij de initiatie van corrosie is de aanwezigheid van ketelslib (ijzeroxiden) een zeer belangrijke factor. Deze ijzeroxiden zijn afkomstig uit diverse delen van de installatie zoals turbine, stoomleidingen, maar ook voorwarmers, koelers, economisers en waterafscieder. De erosie-corrosie door natte stoom, zoals in voorwarmers en natte stoomleidingen optreedt, werd bestudeerd aan de stalen 14Mn4, 15Mo3 en koolstofstaal.

De invloed van de staalsamenstelling op de weerstand tegen zuur- en loogcorrosie in verdamper werd met behulp van proeven in autoclaven nagegaan.

Bovengenoemde drie onderzoeken (ketelslibvorming ten gevolge van erosie-corrosie en zuur- en loogcorrosie in verdamper) zullen achtereenvolgens worden behandeld.

4.1 Erosie-corrosie en vorming van ketelslib

De weerstand tegen erosie-corrosie in natte stoom en daarmee de mate van vorming van ketelslib werd bepaald aan een groot aantal monsters koolstofstaal, 15Mo3 en 14Mn4. Hiertoe werden proefplaatjes onder een hoek van 45 graden t.o.v. een stoom-straalbuis geplaatst. De snelheid van de stoom bij de uitlaat van de buis was volgens berekening 960 m/s en het percentage aan vocht bedroeg 25. De temperaturen van de stoom en de proefplaatjes waren respectievelijk 253 en 127°C. In de afb. 12 en 13 is de opstelling en een van de 24 straalpotjes te zien. De benodigde stoom werd door de proefketelinstallatie geleverd.



Afb. 12 De stoomstraalapparatuur, gebruikt bij het erosie-corrosie door natte stoom



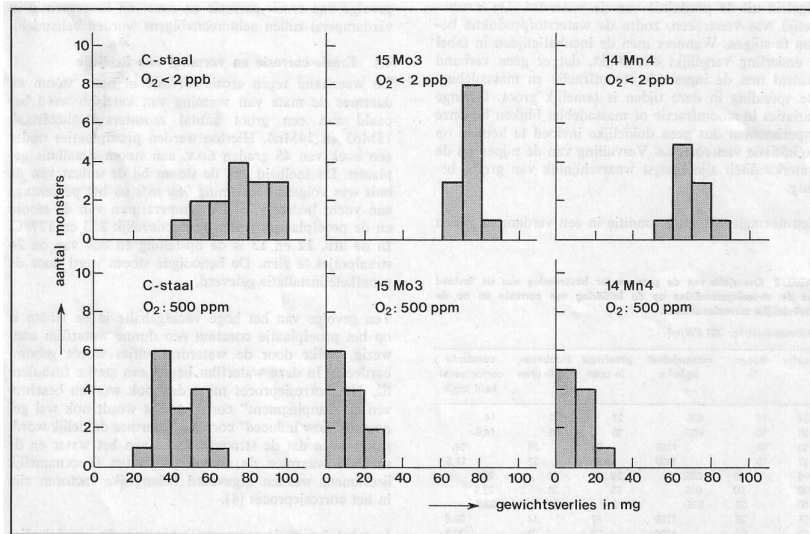
Afb. 13 Een van de stoomstraalpotjes uit het testcircuit onderzoek

Ten gevolge van het hoge vochtgehalte in de stoom is op het proefplaatje constant een dunne waterfilm aanwezig, welke door de waterdruppeltjes wordt gebombardeerd. In deze waterfilm heerst een sterke turbulentie. Het corrosieproces moet dan ook worden beschreven als "impingment" corrosie. Het wordt ook wel genoemd "flow induced" corrosie, waarmee duidelijk wordt aangegeven dat de stroomsnelheid van het water en de snelheid waarmee de corrosieproducten (voornamelijk ijzerionen) worden afgevoerd belangrijke factoren zijn in het corrosieproces [4].

In tabel 3 zijn de samenstellingen van de proefplaatjes met de gemeten gewichtsverliezen na een beproevingsduur van 100 uur samengevat. Er werden twee gehalten aan zuurstof in de natte stoom ingesteld namelijk lager dan 2 ppb en gelijk aan 500 ppm. De stalen zijn gerangschikt naar toenemend gewichtsverlies bij het lage zuurstofgehalte (< 2 ppb). In **afb. 14** zijn de resultaten voor de drie staalsoorten en de beide zuurstofconcentraties in een frequentieverdelingsdiagram verzameld.

**TABEL 3 Resultaten van het „impingment" corrosie-onderzoek in natte stoom
Temperatuur proefplaatjes 127°C**

no	Chemische samenstelling in gew. %										gewichtsverlies		
	staal charge	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Al	Cu	Ni	in mg O ₂ :2 ppb	O ₂ :500 ppm
2.65	.14	.58	.22	.009		.027	.26	.02	.01	.16	.06	43,1	37,3
2.34	.10	.55	.08	.006		.026	.05	.01	.01	.19	.07	56,6	52,6
2.15	.03	.49	.10	.005		.028	.05	.01	.01	.20	.08	57,5	30,2
3.13	.15	1.13	.32	.024		.023	.12	.03	.01	.19	.08	59,9	4,6
3.19	.13	1.10	.48	.017		.025	.08	.05	.01	.22	.12	60,7	1,9
3.14	.16	1.03	.33	.022		.029	.08	.02	.01	.11	.17	61,2	7,4
2.35	.10	.65	.18	.021		.024	.08	.02	.01	.14	.08	61,6	21,8
1.26	.17	.72	.25	.006		.014	.07	.29	<.01	.04	.03	63,1	2,4
1.9	.14	.61	.18	.004		.021	.04	.26	.01	.07	.04	63,4	9,9
1.17-3	.15	.61	.16	.009		.025	.04	.27	<.01	.10	.02	64,0	2,2
2.49_2	.22	.56	.18	.009		.023	.06	.04	<.01	.17	.06	65,5	58,6
3.9	.13	.99	.37	.016		.022	.04	.02	.01	.18	.08	65,9	11,5
3.15	.10	.98	.21	.008		.018	.05	.04	<.01	.10	.10	67,7	7,9
3.10	.12	.98	.37	.012		.010	.04	.02	.01	.03	.03	68,6	21,7
1.15	.14	.57	.23	.009		.010	.11	.29	.01	.07	.06	70,3	15,2
3.12	.12	.98	.37	.012		.016	.04	.01	.01	.03	.03	70,3	16,2
3.11	.12	1.01	.19	.011		.013	.04	.01	.01	.03	.03	71,2	20,0
1.5	.16	.59	.24	.004		.022	.04	.26	.01	.10	.06	72,3	13,0
1.16	.14	.62	.22	.004		.007	.04	.50	.01	.04	.03	72,4	17,2
2.45	.18	.52	.34	.008		.017	.04	.05	<.01	.10	.04	75,0	37,9
2.59	.18	.94	.18	.012		.010	.04	.01	.01	.02	.03	75,0	67,3
1.11	.16	.70	.19	.006		.019	.02	.28	.01	.04	.02	75,6	26,0
1.22	.15	.73	.25	.013		.014	.02	.29	.01	.03	.03	76,3	2,7
2.58	.11	.54	.07	.009		.017	.03	.01	.04	.05	.04	76,3	33,5
1.12	.16	.69	.18	.007		.020	.02	.28	.01	.04	.02	76,6	29,5
3.17	.15	1.22	.38	.017		.013	.02	.01	.01	.03	.04	77,8	2,9
2.21	.09	.56	.18	.010		.014	.02	.01	.02	.03	.02	78,6	51,4
1.13	.16	.73	.18	.006		.018	.02	.27	.01	.04	.02	79,0	6,3
1.10	.16	.70	.20	.006		.015	.02	.28	.01	.04	.02	79,2	16,5
1.14	.16	.72	.20	.006		.020	.02	.27	.01	.04	.02	80,5	5,8
3.3	.15	1.18	.33	.008		.018	.05	.02	.01	.18	.07	82,9	13,7
2.20	.10	.51	.14	.008		.016	.03	.01	.01	.04	.02	83,3	49,6
2.19	.09	.51	.18	.009		.021	.02	.01	.01	.04	.02	85,2	53,0
2.16	.10	.49	.20	.011		.022	.02	.01	.02	.03	.02	89,5	39,8
2.17	.10	.48	.20	.007		.018	.02	.01	.01	.02	.02	90,4	41,9
2.40-1	.37	.63	.32	.004		.026	.02	.01	.01	.07	.04	91,0	32,0
2.18	.10	.49	.16	.012		.024	.02	.01	.02	.03	.02	92,7	41,3



Afb. 14 Resultaten van het „impingment” corrosie-onderzoek in natte stoom

Er blijkt voor de drie staalsoorten geen duidelijk verschil te zijn bij het lage O₂-gehalte. Bij 500 ppm zuurstof is de aantasting gering, hetgeen wordt verklaard met de vorming van een min of meer beschermende oxidelaag. Een dergelijke oxidelaag trad bij 2 ppb zuurstof niet op. Het koolstofstaal is bij 500 ppm zuurstof in de natte stoom wel duidelijk minder erosie-corrosiebestendig dan de stalen 15Mo3 en 14Mn4.

Met behulp van meervoudige regressie-analyse werd nagegaan of er een correlatie bestaat tussen de chemische samenstelling van de stalen en de weerstand tegen erosie-corrosie. Er kon een regressievergelijking voor beide experimenten (hoog en laag zuurstof) worden opgesteld, waarmee echter slechts 60% van de variantie kon worden verklaard.

Bij de experimenten met hoge zuurstofconcentratie hebben de elementen Mn en Mo in de stalen 14Mn4 en 15Mo3 een belangrijke invloed op de weerstand tegen erosie-corrosie. Ingeval geen zuurstof in de natte stoom aanwezig is, blijken geringe hoeveelheden van de elementen Cr en Cu de erosie-corrosie in belangrijke mate te beïnvloeden. In tabel 3 ziet men dat de weerstand tegen erosie-corrosie toeneemt met een hoger gehalte aan Cr en Cu.

Verder onderzoek is echter noodzakelijk om op dit punt duidelijker en statistisch meer verantwoorde uitspraken te kunnen doen.

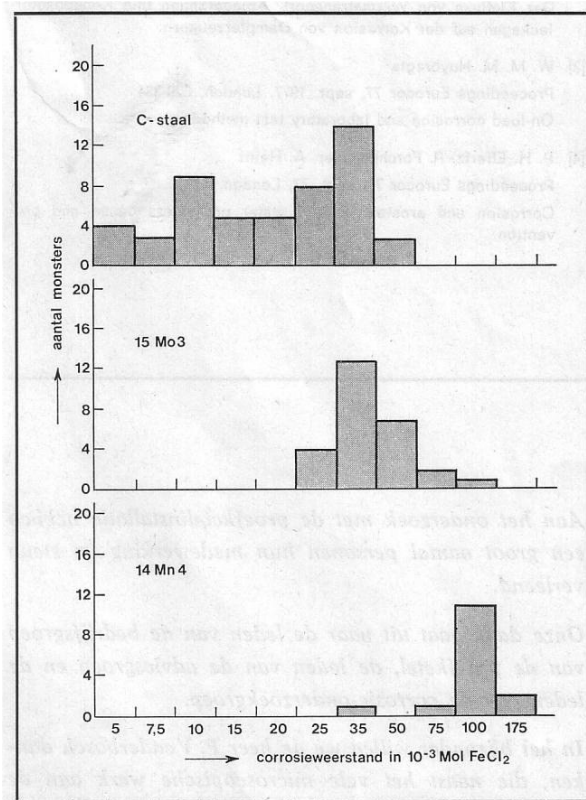
4.2 Zuurcorrosie in verdampers

Zoals vermeld in paragraaf 2 bleek uit de experimenten in de proefketelinstallatie dat corrosie optreedt, indien de condities zodanig zijn, dat corrosief elektrolyt zich kan concentreren. Dit is vooral het geval bij het zuur worden van het ketelwater en bij sterk vervuilde pijpen. Dan zal gemakkelijk ferrochloride ontstaan.

Dit corrosie-mechanisme werd enige jaren terug al onderkend, zodat toen werd begonnen met experimenten in autoclaven gevuld met ferrochloride-oplossingen van verschillende concentraties. Zuurcorrosie in verdampers is herkenbaar aan de dikke gelamineerde oxidekorsten. Deze lagen worden zo dik, omdat het direct op het staal gegroeide oxide in dit milieu steeds weer gemakkelijk losspringt.

Dergelijke gelaagde corrosiekorsten werden ook gevonden op de monsters staal geëxposeerd in de met ferrochloride gevulde autoclaven. Een groot aantal monsters staal van verschillende chemische samenstelling werd in deze autoclaafproeven getest [3]. Een staal dat in geconcentreerd ferrochloride geen gelaagde corrosiekorst vertoont wordt beoordeeld als een goed corrosiebestendig staal. De ferrochloride-concentratie, waarin het staal nog niet een gelaagde corrosiekorst vormt, wordt beschouwd als een maat voor de weerstand van het staal tegen corrosie. De corrosieweerstand wordt dus uitgedrukt in molair ferrochloride.

Afb. 15 geeft een frequentiediagram van de proefresultaten voor eenvoudig koolstofstaal, 15Mo3 en 14Mn4. De spreiding in de resultaten van vooral het koolstofstaal is erg groot. Gemiddeld genomen is het staal 15Mo3 beter en het staal 14Mn4 heeft werkelijk een heel goede weerstand tegen zuurcorrosie.



Afb. 15 De resultaten van het onderzoek naar de weerstand tegen zuurcorrosie van verdamperpijpen

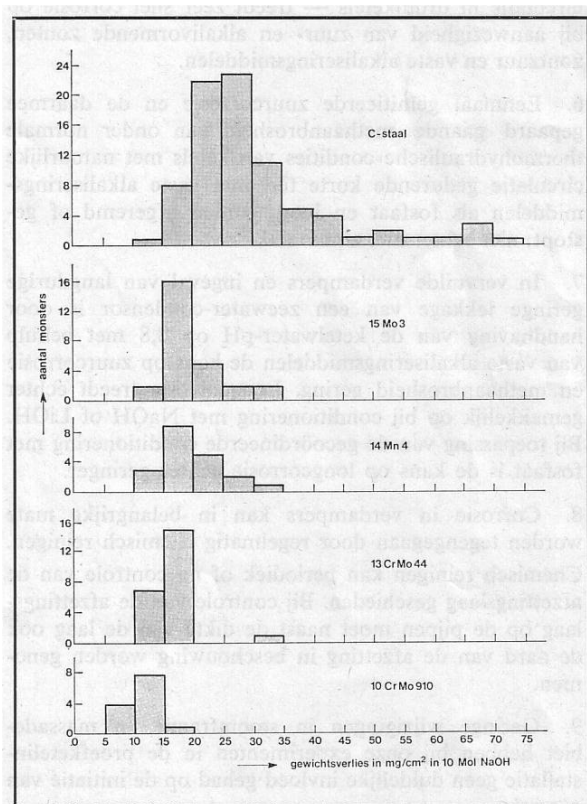
De monsters voor bovengenoemd onderzoek waren grotendeels afkomstig van bedrijfsketels. De pijpstukken waren uit de verdamper genomen vanwege een beitscontrole of meer of minder ernstige schaden ten gevolge van corrosie. Een groot deel van de monsters was ook afkomstig van nieuwbouwketels. De pijpstukken uit verdampers met zeer ernstige corrosieschaden, blijken een corrosieweerstand te hebben die lager of gelijk is aan 0,05 molair ferrochloride. Aanbevolen wordt deze minimale waarde voor de corrosieweerstand te hanteren bij reparatie of nieuwbouw van verdampers. Bij een lagere corrosieweerstand is de kans op corrosie ingeval van vervuiling van de ketel en bij zuurvormende condensorlekkages erg groot.

Deze invloed van de chemische samenstelling van het staal op de weerstand tegen corrosie vindt men ook bij lasnaden in de verdampers. In sommige gevallen wordt nog autogeen gelast, waarvoor in het algemeen twee typen toevoegdraad worden gebruikt nl. een eenvoudig koolstofstaal en een staal met laag molybdeengehalte. Vooral in het eerste geval verdient het aanbeveling de lassen te testen met de ferrochlorideproef, daar in de las-toevoegdraad grote spreiding in de samenstelling en dus weerstand tegen corrosie kan optreden.

4.3 Loogcorrosie in verdampers

Bij gebruik van NaOH als alkaliseringsmiddel kan onder en in afzettingen de concentratie aan loog zeer hoog oplopen. In tegenstelling tot het alkaliseringsmiddel fosfaat is de oplosbaarheid van loog zeer groot. Het is dus van belang van het pijpmateriaal naast de zuurcor-

rosieweerstand ook de loogcorrosieweerstand te kennen. Dit onderzoek werd gestart door een groot aantal monsters in 10 molair NaOH bij 310 °C in autoclaven te exposeren. Na drie dagen werden de monsters gebeitst en werd het gewichtsverlies per cm² oppervlak bepaald. In **afb. 16** zijn de resultaten in een frequentieverdelingsdiagram weergegeven.



Afb. 16 Resultaten van het onderzoek naar de aantasting van een groot aantal staalsamenstellingen in 10 molair NaOH

De spreiding in de resultaten van de proeven met het koolstofstaal is hoog. Er is geen duidelijk verschil in de gewichtsverliezen van de stalen 14Mn4, 15Mo3 en 13CrMo44. Het staal 10 CrMo910 heeft het geringste gewichtsverlies in sterk geconcentreerd loog.

Dit onderzoek wordt nog voortgezet met verschillende alkaliseringsmiddelen bij meerdere concentraties. Voor verschillende stalen zal die loogconcentratie worden vastgesteld, waarin het staal versneld begint te corroderen.

CONCLUSIES

1. Bij verdampcorrosie dienen de drie gebieden chemie, thermohydraulica en metaalkunde steeds kritisch te worden bcschouwd. Elk van deze gebieden kan bepalend worden voor het optreden van ernstige corrosie.
2. Corrosie werd onder de thermohydraulische condities, die normaal in circulatieketels heersen, pas geconstateerd als de pijpen bedekt waren met een voldoende dikke vervuilingsslaag. De laag moet van dien aard zijn, dat daaronder of daarin zich corrosief elektrolyt kan concentreren.
3. Men kan daarbij twee typen lagen onderscheiden:
 - a. Een zoutafzettingsslaag, waaronder bij lokale breuk daarvan putcorrosie optreedt, hetgeen zich over het pijppoppervlak steeds meer uitbreidt. De zoutlaag wordt dan weggedrukt door de corrosiekorst.

- b. Een compacte, poreuze laag, waarin corrosief elektrolyt zich kan concentreren en algemene corrosie optreedt.
4. Corrosie door zuurvormende verontreinigingen gaat vaak gepaard met methaanbrosheid in het pijpmateriaal. Bij loogcorrosie wordt deze methaanbrosheid niet geconstateerd
5. Onder "dry-out"-condities - optredend in doorstroomketels of ingeval van ernstige storingen in de circulatie in drumketels - treedt zeer snel corrosie op bij aanwezigheid van zuur- en alkalivormende zouten, zoutzuur en vaste alkaliseringsmiddelen.
6. Eenmaal geïnitieerde zuurcorrosie en de daarmee gepaard gaande methaanbrosheid kan onder normale thermohydraulische condities van ketels met natuurlijke circulatie gedurende korte tijd met vaste alkaliseringsmiddelen als fosfaat en loog worden afgeremd of gestopt; niet echter met ammoniak.
7. In vervuilde verdamper en ingeval van langdurige geringe lekkage van een zeewater-condensor is door handhaving van de ketelwater-pH op 8,8 met behulp van vaste alkaliseringsmiddelen de kans op zuurcorrosie en methaanbrosheid gering. Loogcorrosie treedt echter gemakkelijk op bij conditionering met NaOH of LiOH. Bij toepassing van de gecoördineerde conditionering met fosfaat is de kans op loogcorrosie echter geringer.
8. Corrosie in verdamper kan in belangrijke mate worden tegengegaan door regelmatig chemisch reinigen. Chemisch reinigen kan periodiek of na controle van de afzettingsslaag geschieden. Bij controle van de afzettingsslaag op de pijpen moet naast de dikte van de laag ook de aard van de afzetting in beschouwing worden genomen.
9. Geringe wijzigingen in stoomfractie en massadebiet hebben bij onze experimenten in de proefketelinstallatie geen duidelijke invloed gehad op de initiatie van corrosie.
10. Zodra corrosie is geïnitieerd beïnvloeden geringe wijzigingen in stoomfractie en massadebiet de corrosiesnelheid in hoge mate.
11. De weerstand tegen erosie-corrosie in natte stoom bij lage concentraties zuurstof (< 2 ppb) en daarmee de vorming van ketelslib verschilt voor de drie staalsoorten 15Mo3, 14Mn4 en koolstofstaal niet duidelijk.
12. De spreiding in de weerstand tegen zuurcorrosie van koolstofstaal en de laag gelegerde stalen 15Mo3 en 14Mn4 is hoog. Om een geringe kans op corrosie te hebben verdient het aanbeveling de zuurcorrosieweerstand van verdamperspijp gelijk aan of hoger dan 0,05 molair FeCl₂ te kiezen. De stalen 15Mo3 en 14Mn4 zijn gemiddeld beter dan de koolstofstalen.
13. De corrosieweerstand van vooral autogene lassen wordt in belangrijke mate bepaald door de samenstelling van de gebruikte lasdraad en kan met de ferrochlorideproef worden bepaald.
14. De materialen 15Mo3 en 14Mn4 vertonen in 10 molair loog een geringer gewichtsverlies als gevolg van corrosie dan het eenvoudige koolstofstaal.

LITERATUUR

1. J. Jelgersma, Procestechiek 23 (1968) (1), 27-31.
2. W. M. M. Huybregts, 1. A. Jelgersma, A. Snel, VGB Kraftwerktechnik 1 (1975) 20-39. Der Einfluss von Wärmetransport, Ablagerungen und Kondensatorleckagen auf der Korrosion von Dampferzeugern.
3. W. M. M. Huybregts, Proceedings Eurocor 77, sept. 1977, London, 329-334 On-load corrosion and laboratory test methods.
4. P. H. Effertz, P. Forchhammer, A. Heinz, Proceedings Eurocor 77, sept. 77, London, Corrosion and erosion in feed water preheaters cause and prevention.

Dankbetuiging.

Aan het onderzoek met de proefketelinstallatie hebben een groot aantal personen hun medewerking en steun verleend.

Onze dank gaat uit naar de leden van de bedrijfsgroep van de proefketel, de leden van de adviesgroep en de leden van de corrosie-onderzoekgroep.

In het bijzonder willen we de heer P. Venderbosch danken, die naast het vele microscopische werk aan de proefpijpen ook het leeuwedeel van de experimenten in de autoclaven heeft verricht.