

# Corrosie-aspecten onder reducerende stooktechnieken

Ir. W. M. M. Huijbregts\*, dr. N. Bolt\*\* en ir. J. G. Witkamp\*\*

\* Divisie Onderzoek en Ontwikkeling N. V. KEMA.

\*\* Divisie Werktuigkundige en Scheikundige Keuringen N.V. KEMA.

**ELEKTROTECHNIEK 67 (1969) 7 (juli)**

## SUMMARY

Using low NO<sub>x</sub> firing and coal gasification techniques in the near future some particular corrosion processes will play an important part in the safe operation of the plant. Sulphidation of heat exchanger tubes could be a regular cause of in service failures. Presence of salt deposits and mechanical stresses in the material involve an extra dimension to the sulphidation problem. A general survey of the material research concerning low NO<sub>x</sub> firing techniques in the Netherlands and some of the results are given. Brittle fracture of 2.25% Cr-steel was observed in the CERT experiments in sulphidising atmospheres.

Samenvatting

Bij de invoering van NO<sub>x</sub> arme stooktechnieken en het in gebruik nemen van kolenvergassingsinstallaties in de nabije toekomst kunnen bijzondere corrosieprocessen een belangrijke rol in de bedrijfszekerheid gaan spelen. Sulfidatie van het materiaal van met name de verdamperspijpen zal dan regelmatig een schade-oorzaak kunnen vormen, waarbij de aanwezigheid van zoutafzettingen en mechanische spanningen in het materiaal een extra dimensie aan het probleem zullen leveren. Ingegaan wordt op het onderzoek dat in Nederland en in het bijzonder bij de NV KEMA wordt uitgevoerd om inzicht in de verwachte problematiek te verkrijgen.

## 1 INLEIDING

Door de invoering van nieuwe stooktechnieken wordt in de laatste jaren in Nederland veel aandacht besteed aan corrosieverschijnselen in gasatmosferen. Al in 1984 werden als demonstratieproject in een kolengestookte ketel van DSM NO<sub>x</sub> arme branders ingebouwd om de effecten op NO<sub>x</sub> vorming en mogelijke corrosie vast te stellen. In 1988 startte een drietal projecten, te weten onderzoek op laboratoriumschaal en twee demonstratieprojecten, een in de Maas- en een in de Flevocentrale. De omstandigheden zoals die optreden bij NO<sub>x</sub> arme verbrandingstechnieken in geval van luchttondermaat in de vuurhaard lijken wel voor wat betreft het sulfiderend karakter op die in een kolenvergassingsinstallatie, doch de corrosieve omstandigheden in de laatstgenoemde zijn veel ernstiger (lagere zuurstofspanningen, hogere chloridebelastingen en hogere drukken). Door de NV Sep zal een demonstratie-eenheid volgens een geïntegreerd kolenvergassing/stoom- en gasprincipe (KV-STEG) in 1993 in bedrijf worden genomen met een capaciteit van ruim 200 MWe. De bouw van 600 MWe KV-STEG-eenheden worden voor de toekomst voorzien. Ongeacht de proceskeuze zal veel aandacht moeten worden geschonken aan de materiaalselectie, de corrosieproblematiek en de las- en reparatietechnieken.

## 2 STOOKTECHNIEKEN BIJ HET STOKEN VAN KOLEN

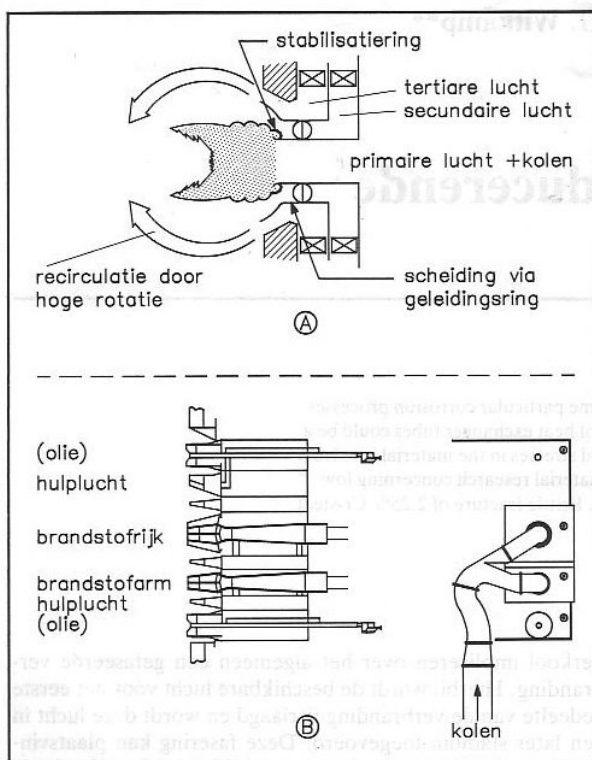
NO<sub>x</sub> arme verbrandingstechnieken bij het stoken van poederkool impliceren over het algemeen een gefaseerde verbranding. Hierbij wordt de beschikbare lucht voor het eerste gedeelte van de verbranding verlaagd en wordt deze lucht in een later stadium toegevoerd. Deze fasering kan plaatsvinden bij de brander of in de ketel of bij beide. Fasering in de ketel kan plaatsvinden via toepassen van tweetrapsverbranding via de bovenluchtpoorten of via In Vuurhaard NO<sub>x</sub> Reductie (IVNR).

## 2.1 De Brandertechnieken

In de meeste Nederlandse ketels voor elektriciteitsopwekking zijn de branders in het front aan weerszijden van de ketel of tangentieel in de hoeken aangebracht.

### Babcock-Hitachi

Door Babcock-Hitachi, waarmee Stork Ketels een licentie-overeenkomst heeft, is voor frontgestookte ketels de HINR-brander (High Temperature NO<sub>x</sub> Reduction) ontwikkeld (zie afb. 1 (A)). De HTNR-brander is een verbeterde versie van de dubbelregisterbrander.



Afb. 1 Principe HTNR-brander. 1 b PM-brander.

De dubbelregisterbranders zijn in vele installaties in Japan en Amerika toegepast en een dergelijke brander is ook in de ketel van DSM als demonstratieproject beproefd. Bij de dubbelregisterbrander vindt fasering van de toevoer van de verbrandingslucht plaats door de (oorspronkelijk secundaire) verbrandingslucht te verdelen in secundaire en tertiaire lucht en deze concentrisch via gescheiden registers aan de vlam toe te voeren. De HTNR-brander nu heeft de volgende wezenlijke kenmerken:

1. een stabilisatiemengelement op de poederkoolpijp;
2. hoge rotatie in beide luchtstromen (secundaire en tertiaire lucht);
3. tertiaire luchtgeleidingsring.

Het stabilisatie-element in combinatie met de hoge rotatie van de secundaire luchtstroom zorgt voor intensieve menging in de primaire reducerende zone, resulterend in een hoge temperatuur aldaar. Ook worden in deze primaire zone koolwaterstofradicalen gevormd, die er voor zorgen dat een gedeelte van de gevormde NO<sub>x</sub> weer gereduceerd kan worden tot N<sub>2</sub>. De tertiaire luchtgeleidingsring zorgt voor een verbeterde scheiding tussen de luchtstromen. De brander wordt momenteel gedemonstreerd bij eenheid 5 van de Maascentrale.

### Mitsubishi Heavy Industries (MHI)

Door Mitsubishi Heavy Industries (MHI), waarmee KM De Schelde een licentie-overeenkomst heeft, is de PM (Pollution Minimum)-brander ontwikkeld (zie afb. 1 (B)). Bij deze brander wordt

de brandstofstroom in twee delen opgesplitst. Hierbij wordt, gerelateerd aan de vluchtige bestanddelen, een brandstofrijke en een brandstofarme zone gevormd.

Door de ondermaat aan lucht in de brandstofrijke zone wordt de vorming van  $\text{NO}_x$  beperkt en worden tevens koolwaterstofradicalen gevormd uit de vluchtige bestanddelen, die vervolgens reageren met  $\text{NO}_x$  uit de primaire zone. Op deze wijze wordt een gedeelte van de al gevormde  $\text{NO}_x$  gereduceerd tot  $\text{N}_2$ . Deze brander zal worden toegepast bij de nieuw te bouwen eenheid 9 van de Amer-centrale.

## 2.2 De Keteltechnieken

### 2.2.1. Tweetrapsverbranding

Tweetrapsverbranding in de ketel wil zeggen fasering van de luchttoevoer via het toepassen van bovenluchtpoorten (OFA = Over Fire Air), waardoor maximaal circa 25-30% van de verbrandingslucht kan worden toegevoerd. Voor nieuwe grote ketels is deze techniek in combinatie met  $\text{NO}_x$ -arme branders al bijna als standaard te beschouwen. In Nederland zijn of zullen de volgende kolengestookte eenheden met deze techniek uitgerust worden: Amer 8, Maasvlakte 1 en 2, Borssele 12, Maascentrale 6, Maascentrale 5 (demonstratieproject) en Amer 9.

### 2.2.2. IVNR

Bij de In Vuurhaard  $\text{NO}_x$  Reductie zijn boven de hoofdbranders nevenbranders aangebracht die hetzij met gerecirculeerd rookgas, hetzij met een sterke luchtondermaat brandstof in de ketel brengen. Deze brandstofhoeveelheid kan 10 tot 30%o van de totale brandstofhoeveelheid bedragen. Het proces werkt optimaal wanneer uit de nevenbrandstof koolwaterstofradicalen worden gevormd, die  $\text{NO}_x$  kunnen binden, en waarbij in vervolgreactie een gedeelte van de  $\text{NO}_x$  gereduceerd wordt tot  $\text{N}_2$ . Na de reductiezone vindt de uitbrand plaats met lucht uit de bovenluchtpoorten. Demonstratie van het IVNR-proces vindt plaats bij eenheid 1 van de Flevocentrale.

## 3 CORROSIE-ASPECT

Bij IVNR en tweetrapsverbranding kan de sectie van de ketel, waarin luchtondermaat heerst aan sulfiderende condities worden blootgesteld, waarbij corrosie als gevolg van sulfidatie kan optreden. Sulfidatie is een corrosieproces waarbij het metaal niet in oxiden maar in sulfiden wordt omgezet.

### 3.1 Temperatuurgebied

Bij corrosieprocessen speelt de metaaltemperatuur een grote rol. De watertemperatuur in de verdamer is gelijk aan de kooktemperatuur bij de heersende keteldruk. De druk van industrieketels en ketels in de elektriciteitsindustrie ligt tussen 40 en 180 bar, de kooktemperaturen bij deze drukken zijn 250 °C en 355 °C.

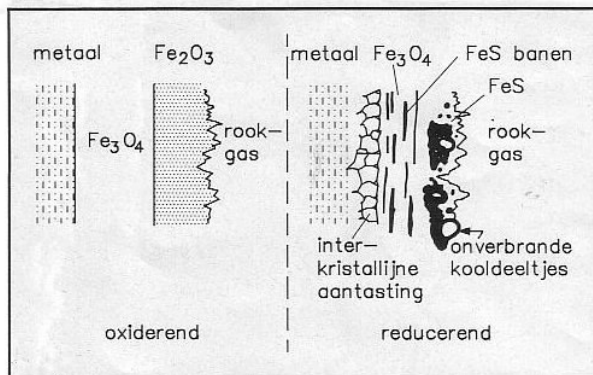
Er heerst een temperatuurgradient over de pijpwand van circa 50 graden, dit als gevolg van de heersende warmtebelasting. De metaaltemperatuur aan de vuurhaardwand ligt daardoor tussen 300 °C en 405 °C. Worden er in de toekomst hogere warmtebelastingen toegepast of gaat men meer over tot superkritische ketels dan zal de vuurhaardzijdige metaaltemperatuur tot nog hogere waarden stijgen, mogelijk zelfs tot 500 °C. Ondanks de hoge rookgastemperaturen van 1200 °C tot 1600 °C blijven de metaaltemperaturen van de verdamper dus toch relatief laag.

### 3.2 Conventionele stooktechniek

Bij conventionele stooktechnieken zijn bij een goed afgestelde ketel oxiderende omstandigheden aanwezig: gasvormige componenten komen voor in de vorm van  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$  (zie voor de samenstelling van de stookgassen bij de verschillende verbrandingstechnieken en de laboratoriumgassen tabel 1). Er treden over het algemeen weinig problemen op, mede omdat de in Nederland verstookte kolen een geringe verslakkingsneiging hebben en weinig corrosief zijn. De zwavel- en chloridegehalten zijn laag (S: 0,5 tot 1%. Cl: < 0.1 %).

### 3.3 NO<sub>x</sub>-arme verbranding

Bij reducerende omstandigheden zijn meer corrosieve gasvormige componenten aanwezig, zoals H<sub>2</sub>S, COS en mogelijk zelfs H<sub>2</sub>, en zijn de gevormde beschermende metaaloxiden minder stabiel. In afb. 2 is schematisch weergegeven hoe een laag er onder oxiderende en reducerende omstandigheden in de praktijk uitziet.



Afb. 2 Principe van de laagopbouw van een verdamperspijp bij oxiderende en reducerende stookcondities.

TABEL 1 Overzicht rook- en stookgasseninstellingen (vol % ) bij verschillende stooktechnieken. Berekende evenwichtsinstellingen bij 450 °C en stabiele corrosieproducten op 10CrMo910.

TABEL 1 Overzicht rook- en stookgasseninstellingen (vol %) bij verschillende stooktechnieken. Berekende evenwichtsinstellingen bij 450 °C en stabiele corrosieproducten op 10CrMo910

Gassen	Conventioneel	NO <sub>x</sub> -arm stoken RWE	Kolenvergassing EPRI	Laboratorium		
				A	B	C
druk (bar)	1	1	40	1	1	1
H <sub>2</sub>			29,6	19	47,5	
H <sub>2</sub> O	1	6	13,8	1,5	1,5	10
H <sub>2</sub> S		0,08	0,6	1	2,5	
CO		2	44,4			10
CO <sub>2</sub>	8	8	9,9			
N <sub>2</sub>	86,3	83,92	1,7	76,5	48,5	79,5
SO <sub>2</sub>	2,7					0,5
-log pS <sub>2</sub>	30,2	10,5	8,1	10,5	10,5	9,6
-log pO <sub>2</sub>	2,2	29,2	28,2	32,4	33,1	29,8
Stabiel Corrosie-product	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Zowel bij IVNR als tweetrapsverbranding kunnen in een groot gedeelte van de ketel de condities reducerend zijn. Bij deze stooktechnieken zullen in het bijzonder onder verslakingslagen en asafzettingen reducerende condities optreden, waaronder sulfiden stabiel zijn. Indien alleen NO<sub>x</sub>-arme branders worden toegepast dan zullen in het algemeen geen reducerende condities bij de verdamperspijpen heersen.

### 3.4 Kolenvergassing

Bij kolenvergassing zijn de corrosieve condities in het gebied tot aan de natte gaswassing aanzienlijk strenger. Op dit terrein zijn nog weinig ervaringen in de open literatuur gepubliceerd. Het sulfiderend vermogen van het ruwe gas en de chloridegehalten (tot 500 ppm) in het gas zijn duidelijk hoger. De hoge gasdrukken (25 tot 40 bar), zoals die bij de Shell- en Texaco-kolenvergassingsprocessen optreden, zullen een belangrijke invloed hebben op het sulfidatie- en corrosiegedrag. Onder zulke omstandigheden vormt zich bijvoorbeeld eerder FeC<sub>1,2</sub>, dat onder andere vanwege zijn hygroscopische eigenschappen tot stilstandscorrosie aanleiding geeft.

## 4 ONDERZOEK

Van belang is meer inzicht te verkrijgen in het corrosiemechanisme en daarbij de invloed van bedrijfsfactoren in te brengen. Bij experimenten op laboratoriumschaal moet daar terdege rekening mee worden gehouden en steeds zal er een terugkoppeling tussen de bedrijfservaringen en het laboratoriumonderzoek moeten plaatsvinden. Maatregelen kunnen liggen op het gebied van het aanbrengen van meer sulfidatiebestendige pijpmaterialen of metallische coatings in bepaalde delen van de vuurhaard.

In dit licht bezien zijn de volgende factoren van belang voor verder onderzoek met betrekking tot reducerende stooktechnieken:

1. aanwezigheid van verslakkingslagen en zoutafzettingen, zoals sulfiden, sulfaten en chloriden tijdens de hoge-temperatuurcorrosie. Dergelijke zouten kunnen ook zeer agressief zijn tijdens stilstandsperioden;
2. materialen, zoals hoog gelegeerde stalen en coatings op goedkope substraatmaterialen voor warmtewisselaars. Ook de structuur van de materialen, zoals bij lasverbindingen, is daarbij van belang;
3. mechanische belasting en vervormingen, zoals deze in ketelinstallaties kunnen optreden tijdens de perioden van hogetemperatuurcorrosie.

### 4.1 Demonstratieprojecten

Bij conventionele stooktechnieken in Nederland ondervindt men weinig corrosieproblemen, vooral vanwege de vanuit corrosiestandpunt bezien gunstige kolensoorten die worden gestookt. De in Nederland verstookte kolen hebben een laag chloridegehalte ( $<0,1\%$ ), een geringe verslakkingsneiging en een laag S-gehalte (0,5 tot 1%). In hoeverre  $\text{NO}_x$ -arme stooktechnieken een versnelde aantasting van de verdamperpijpen ten gevolge kunnen hebben is en wordt onderzocht bij de demonstratieprojecten (DSM, Maas- en Flevocentrale). In tabel 2 is een overzicht gegeven van de belangrijkste gegevens van deze projecten.

**TABEL 2** Overzicht demonstratieprojecten met betrekking tot NO<sub>x</sub>-arme stooktechnieken

Bedrijf	DSM	Buggenum	Flevo
Brandertech.	dubbelreg	HTNR	PG dubbelreg
Keteltech.		2 traps verbr.	IVNR
Brandstof	kolen	kolen	gas/olie
Verwachte			
-log pO <sub>2</sub>	2	25	25
-log pS <sub>2</sub>	30	9	9
Gasmeting		H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
Jaar (start)	1984	1988	1988
Expositieduur	2 jaar	2 jaar	5 wkn
Ketel no	1400	5	1
Druk (bar)	70	180	—
Metaal temp. (°C)	300	405	400-425
Monsters			
Corrosie	pijpen + meetvlakjes	pijpen + meetvlakjes	12 sondes op 3 plaatsen
	5 pijpen circa 4 m lengte	11 pijpen circa 5 m lengte	
Materiaal	St 35,8	15 Mo3 13 CrMo44 AISI 310	St 35,8 15 Mo3 AISI 310 Tp 446
Verslakking	slak monsters ter plekke proefpijpen	sonde gekoeld 300-450 °C + ongekoeld rookgastemp. + slakmonsters ter plekke	niet van toepassing
Resultaat	corrosie verwaarloosbaar verslakking niet afwijkend	beschikbaar in 1990	beschikbaar in 1989

#### 4.1.1. Rookgasmetingen

Om na te gaan wat het effect van de gebruikte verbrandingstechnieken is op de gassamenstelling bij de ketelwand wordt deze op diverse plaatsen geanalyseerd. Daarvoor zijn speciale bemonsteringssondes geconstrueerd. De metingen werden begin 1989 uitgevoerd. Vanuit corrosieoogpunt zijn de resultaten van deze praktijkmetingen van groot belang. Ze bieden de mogelijkheid om via thermodynamische evenwichtsbeschouwingen het oxiderende (pO<sub>2</sub>) en sulfiderende (pS<sub>2</sub>) vermogen van de rookgassen op verschillende plaatsen in de vuurhaard te berekenen. Deze waarden zullen de condities van het onderzoek op het laboratorium in synthetische rookgassen mede bepalen.

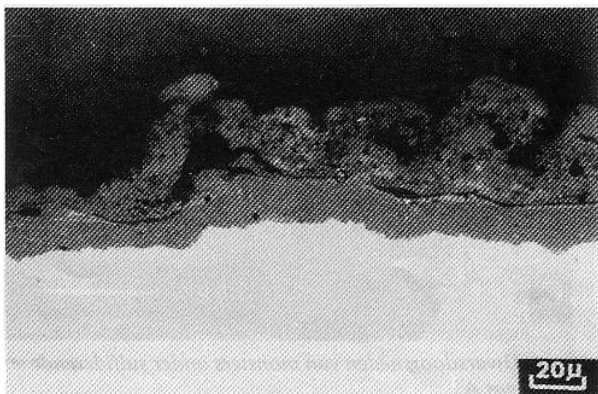
#### 4.1.2 Corrosie

Bij de proefpijpen van 4 tot 5 m lengte, zoals ingebouwd in ketel 1400 van DSM en ketel 5 van de Maascentrale, werden vooraf aan het vuurhaardzijde-oppervlak vlakjes gefreesd van circa 1 cm<sup>2</sup>. Op deze plekkjes werd de wanddikte ultrasoon met een hoge nauwkeurigheid bepaald. Na de expositie van twee jaar worden de pijpstukken (totaal 16 stuks) weer uitgenomen en wordt door ultrasonische diktemeting en metalografisch onderzoek de corrosie/afzettingssnelheid en de aard van de corrosie/afzetting vastgesteld.

In de Flevocentrale worden luchtgekoelde sondes ingebouwd en slechts vijf weken geexposeerd. De luchtkoeling wordt zo geregeld dat de metaaltemperatuur circa 400 tot 425 °C zal zijn.

Inmiddels zijn van de pijpen uit de DSM-ketel de resultaten bekend. Geconcludeerd werd dat de corrosie verwaarloosbaar is en dat over een periode van 20 jaar de wanddikteafname

minder dan 1 mm zal bedragen. De aantasting van de pijpen verloopt via sulfidatie van een direct aan het staal gelegen 10-20  $\mu\text{m}$  dikke oxidelaag. Het zwavel wordt wellicht via kalium(pyro)sulfaat aan de rookgaszijde van de afzetting aangeleverd. De gevormde beschermende laag is karakteristiek voor oxiderende stookcondities, dit geheel volgens de verwachting (zie afb. 3). De lokaties rond de branders vertoonden een licht verhoogde aantasting en verdienen dus extra inspectie-aandacht in de toekomst. De verslakkingslagen op de verdampers bestonden uit losgestapelde vliegashoofdeeltjes die geen corrosieversnellende werking bezitten. Rond de branders waren verslakkingsafzettingen aanwezig, zoals die ook voorkomen in de vuurhaard van conventionele poedergestookte elektriciteitscentrales.



Afb. 3 Dwarsdoorsnede van de oxidelaag op een van de verdampers uit het DSM-demonstratieproject.

#### 4.2 Laboratoriumonderzoek

Een uitgebreid literatuuronderzoek met betrekking tot  $\text{NO}_x$ -arme stoken werd verricht door TNO en KEMA, mede gesubsidieerd door NOVEM. Als vervolg hierop is gestart met een samenwerkingsproject met betrekking tot materiaalonderzoek voor  $\text{NO}_x$ -arme verbrandingstechnieken. Deelnemers aan dit project zijn TNO, Universiteit Enschede, Universiteit Twente, Interturbines en NV KEMA.

##### 4.2.1. Milieu

Voor de keuze van de gassamenstellingen in het laboratorium zullen de rookgasmetingen in de demonstratieprojecten een leidraad vormen. Vooruitlopend op de bedrijfsrookgasmetingen werd op basis van metingen in een bruinkoolgestookte ketel van RWE in Duitsland, uitgerust met  $\text{NO}_x$ -arme verbrandingstechnieken (tweetrapsverbranding) de volgende gassamenstelling als leidraad voor het laboratoriumonderzoek gekozen: 2 %  $\text{CO}$ , 8%  $\text{CO}_2$ , 6%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,08%  $\text{H}_2\text{S}$  en 84%  $\text{N}_2$  (Hein 1986). Voor de inleidende laboratorium-experimenten werd een eenvoudig gasmengsel gekozen, dat nagenoeg een gelijke partiële druk voor  $\text{S}_2$  en  $\text{O}_2$  bezit als in de vuurhaard van bovengenoemde RWE-ketel. Het laboratoriumgas (A) bevat 19%  $\text{H}_2$ , 1%  $\text{H}_2\text{S}$ , 1,5%  $\text{H}_2\text{O}$  en 78,5%  $\text{N}_2$ . In tabel 1 zijn van diverse rook- en procesgassamenstellingen de bij 450  $^\circ\text{C}$  berekende thermodynamische evenwichtsdrukken voor  $\text{S}_2$  en  $\text{O}_2$  en de activiteit van C vermeld.

**TABEL 1** Overzicht rook- en stookgassamenstellingen (vol %) bij verschillende stooktechnieken. Berekende evenwichtsinstellingen bij 450 °C en stabiele corrosieproducten op 10 CrMo910

Gassen	Conventioneel	NO <sub>x</sub> -arm stoken RWE	Kolenvergassing EPRI	Laboratorium		
				A	B	C
druk (bar)	1	1	40	1	1	1
H <sub>2</sub>			29,6	19	47,5	
H <sub>2</sub> O	1	6	13,8	1,5	1,5	10
H <sub>2</sub> S		0,08	0,6	1	2,5	
CO		2	44,4			10
CO <sub>2</sub>	8	8	9,9			
N <sub>2</sub>	86,3	83,92	1,7	76,5	48,5	79,5
SO <sub>2</sub>	2,7					0,5
-log pS <sub>2</sub>	30,2	10,5	8,1	10,5	10,5	9,6
-log pO <sub>2</sub>	2,2	29,2	28,2	32,4	33,1	29,8
Stabiel Corrosie-product	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Door middel van korte-duurexperimenten in gasatmosferen van uiteenlopende samenstellingen kan snel een indruk worden verkregen van de algemene agressiviteit van de gassen. De Universiteit Twente heeft veel ervaring met metingen in thermobalansen, waarbij de gewichtstoename tijdens het corrosieproces momentaan wordt gemeten.

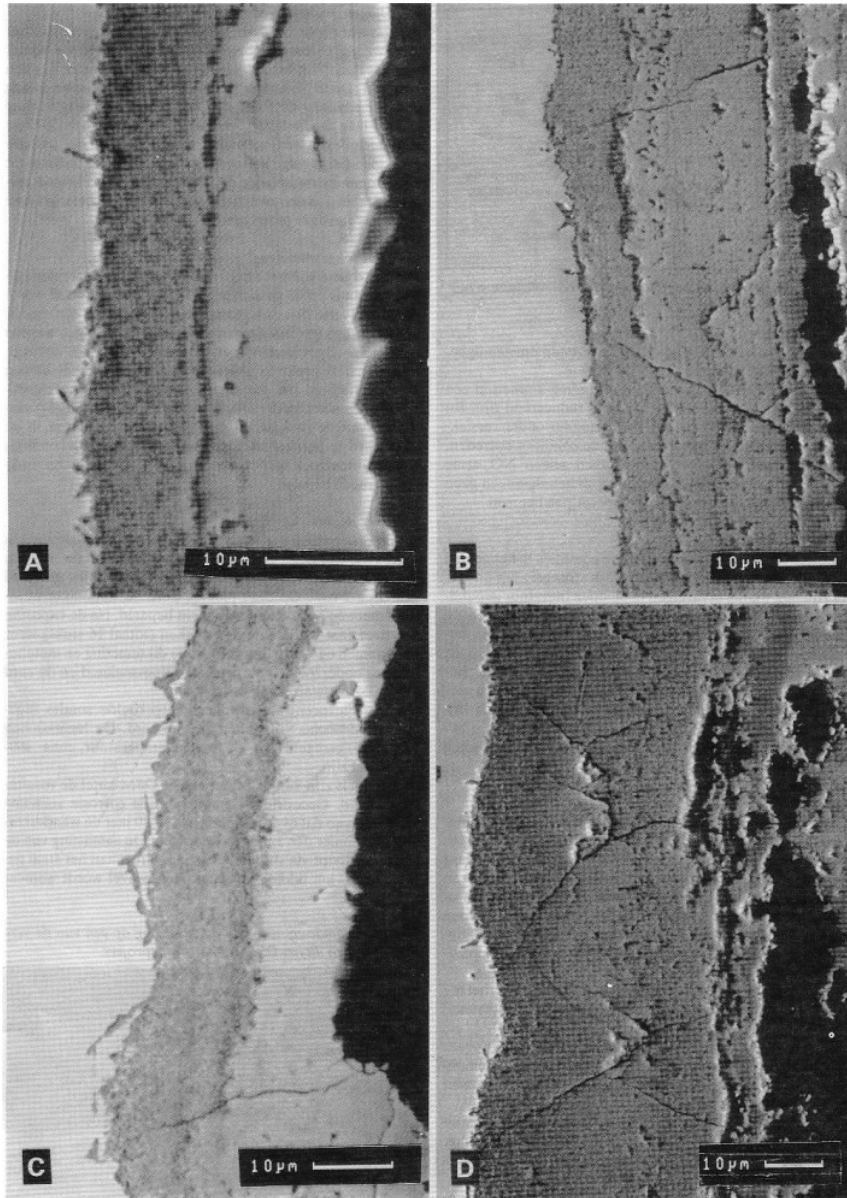
Bij de KEMA zijn een reeks monsters beproefd in een ovenopstelling, waarbij we verschillende stilstandsperioden hebben gesimuleerd. Men kan zich voorstellen dat bij uit bedrijf nemen van de ketelinstallatie de afzettingen en corrosiekorsten bijvoorbeeld door thermische spanningen gemakkelijk van de pijpwallen afspringen. Dit kan zeker invloed uitoefenen op de corrosiesnelheid.

De wanddikte-afname berekend uit de metingen van Universiteit Twente en de KEMA wijzen beide op een nagenoeg lineaire corrosiesnelheid van circa 1 mm/jr. In tabel 3 hebben we deze resultaten samengevat en ook de metingen van de CEGB vermeld. De laatste gegevens werden door Meadowcroft gevonden, eveneens in laboratoriumexperimenten en naar hij vermeldt komen deze ook overeen met de corrosiesnelheden zoals gevonden in enkele Engelse ketelinstallaties.

**TABEL 3** Corrosiesnelheden van niet- en laaggelegeerd staal in sulfiderende stookgasatmosfeer

	DSM	UT	KEMA	CEGB
Brander	dubbelreg			
Gas		A	A	C
Metaal	St 35.8	2% Cr	2% Cr	2% Cr
Metaal temp. (°C)	300	450	450	450
-log pS <sub>2</sub>	30	10.5	10.5	9.6
-log pO <sub>2</sub>	2	32.4	32.4	29.8
Corrosie mm/jr	<0.008	ca. 1.5	ca. 1	ca. 2

In doorsnede ziet de corrosiekorst op een 2% Cr-staal er ook niet echt beschermend uit (zie afb. 4a en 4b). De korst komt overeen met de schematische beschrijving van die zoals onder NO<sub>x</sub>-arme stookcondities gevormd. Vergelijk hiertoe afb. 3. Direct op het staal is een chroomhoudende oxidelaag ontstaan, die erg poreus is en veel scheuren bevat. Aan de buitenzijde zijn zeer grofkristallijne ijzersulfiden gevormd. Deze corrosiekorsten zullen nog verder worden onderzocht om meer kennis te verkrijgen omtrent de samenstelling en de elementverdeling in de korst.

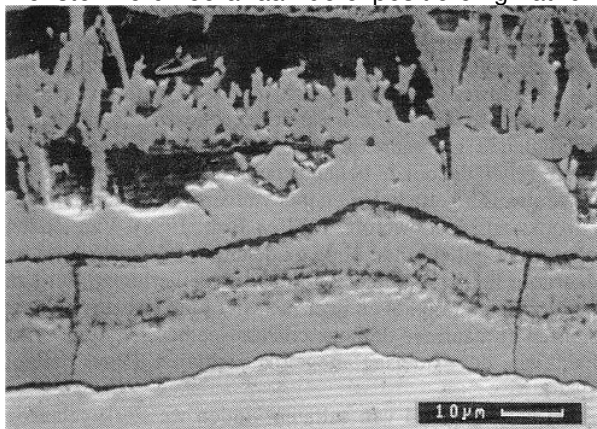


Afb. 4 Dwarsdoorsneden van monsters onder sulfiderende stookcondities bij 450 °C. De monsters C en D zijn geexposeerd met NaCl in gas A.

#### 4.2.2. Zoutafzettingen

De concentraties van zouten in het gas beïnvloeden de laagstructuur. Zo hebben chloride en sulfaat een duidelijk negatieve invloed op de structuur van de oxidelaag, zoals uit enkele kwalitatieve proeven met chlorideverontreiniging in het gas en aanwezigheid van sulfaat op de monsters is vastgesteld. Afb. 4c, 4d geeft aan dat de corrosiekorst in het chloridehoudende gas tamelijk poreus is en een grotere dikte heeft, feiten die ook al bekend waren uit de ervaring met het stoken van Engelse kolen en met vuilverbrandingsinstallaties (Brooks en Meadowcroft, 1983 en Bolt, 1988). Van Zuilen oppert dat het chloride in de oxidelaag wordt ingebouwd en daardoor het aantal defecten in het oxide verhoogt. Dit kan de diffusie van nikkel en ijzer naar het buitenoppervlak versterken en daarmee de hoge corrosiesnelheid en de poreusheid van de oxidelaag mogelijk verklaren (Van Zuilen, 1986).

Bij aanwezigheid van sulfaten vinden we sterk gelaagde structuren (zie afb. 5). Op dit monster werd vooraf aan de expositie enig natriumsulfaat aangebracht.



Afb. 5 Doorsnede van een monster, beproefd onder sulfiderende stookcondities bij 450 °C in laboratoriumgas B met natriumsulfaat op het staaloppervlak.

De juiste reden van deze verschillen zijn ons nog onbekend, maar we willen in de toekomst meer duidelijkheid hebben over de invloed van de diverse zouten op de oxidevorming. Daartoe zullen we de oxidekorsten uitgebreid microscopisch onderzoeken met verschillende oppervlakte-analysetechnieken: SEM, EDS, ESCA en SIMS, zoals die op de KEMA aanwezig zijn.

#### 4.2.3. Materialen

Standaard materialen en alternatieve materialen voor verdamperpijpen worden aan sulfiderende condities blootgesteld. Om een goede vertaling naar de praktijksituatie te verkrijgen wordt daarbij pijpmateriaal beproefd, dat ook in de demonstratieprojecten in de Maas- en Flevocentrale wordt gebruikt. Daardoor wordt de vertaalbaarheid van de laboratoriumexperimenten sterk verhoogd. Zoals onder andere blijkt uit tabel 2 gaat de belangstelling bij ons onderzoek uit naar de materialen 13CrMo44, 10CrMo910, AISI 310 en Tp 446. Volgens het eerder genoemde onderzoek van Meadowcroft is er weinig verschil in corrosieweerstand tussen het 15Mo3, 13CrMo44 en 10CrMo910 in sulfiderende gasatmosfeer. Uit de eerste resultaten van het onderzoek bij Universiteit Twente en KEMA in het laboratoriumgas A blijkt dat het staal 10CrMo910, weliswaar in kortdurende experimenten, een lineaire en ontoelaatbaar hoge aantastingsnelheid heeft (zie tabel 3).

De hoger gelegeerde, maar ook duurdere materialen 25% Cr-20% Ni (AISI 310) en het 26,5 Cr staal (Tp 446) blijken in het sulfiderende gas duidelijk beter bestand te zijn. De goede

corrosiebestandheid van deze materialen volgde ook uit onderzoek met de olie-gestookte proefketelinstallatie van de KEMA (Bolt, 1987).

In het onderzoekprogramma materiaalaspecten bij NO<sub>x</sub>-arme stooktechnieken zoeken we naar goede en goedkope oplossingen, zoals de toepassing van metallische coatings op laaggelegeerde stalen. Bovendien wordt ruime aandacht besteed aan reparatiemogelijkheden van aangebrachte coatings. In tabel 4 zijn de materialen uit dit project samengevat.

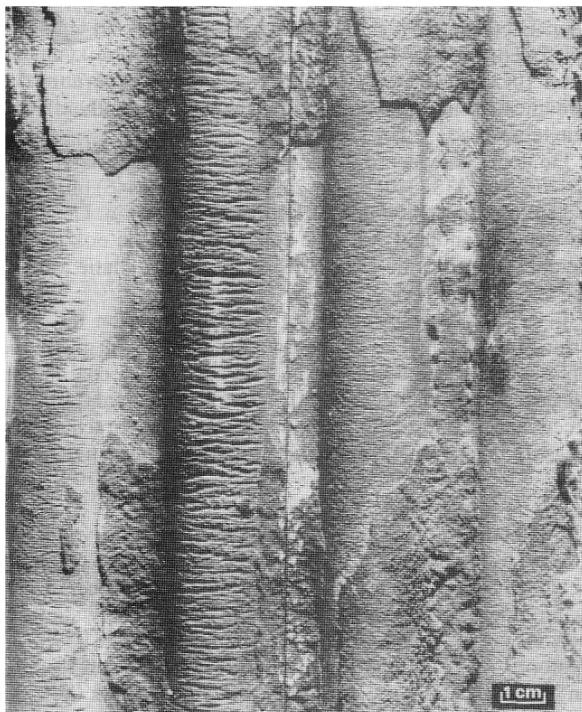
**TABEL 4** Overzicht van de materialen in het onderzoekprogramma 'Materiaalaspecten NO<sub>x</sub>-arme stooktechnieken'

Stalen Ferrietisch	15Mo3, 13CrMo44, 10CrMo910, 9Cr1Mo, AISI 446	
Austenietisch	AISI 347, AISI 310 S	
Coatings	Chroom	Packcementatie
	80Cr20Ni	Vlamspuiten
		Boogspuiten
	50Cr50Ni	Plasma spuiten
	Fe25Cr20Ni	MIG oplossen
		Boogspuiten
	FeCrAlY	Plasma spuiten

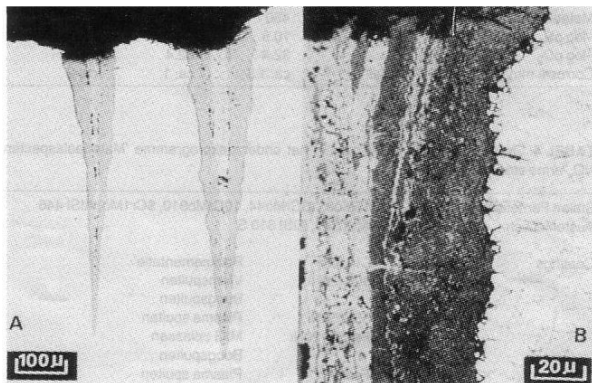
#### 4.2.4. Mechanische belasting

Uit de bedrijfservaringen bij de elektriciteitsbedrijven is bekend dat bij langzame mechanische vervorming (bijvoorbeeld bij opstarten en wisselend bedrijf) gecombineerd met waterzijdige corrosie grote schades in ontgassers, waterhouders en pijpsystemen kunnen ontstaan (Huijbregts, 1987 en Pastoors, 1986). Uit laboratoriumexperimenten van Knapen en Tiekink en zeer recent uit bedrijfservaringen in de V.S., blijkt dat in geval van combinatie van spanningen en sulfidatie vuurhaardzijdig ook grote problemen kunnen optreden (Knapen, 1985; Cialone, 1986; Tiekink, 1987).

Cialone meldt dat in superkritische ketels in de V.S. veel schade is geconstateerd, die mogelijk geweten kan worden aan kruipsulfidatie, waarbij in de scheuren sulfiden aanwezig waren. Zie hiervoor de afb. 6 en 7, overgenomen uit het EPRI-rapport (Cialone, 1986).



Afb. 6 Afbeelding overgenomen uit EPRI-rapport CS-4969 (Cialone, 1986). Pijpwand uit een superkritische ketel met 'Alligator Skin Cracking'.

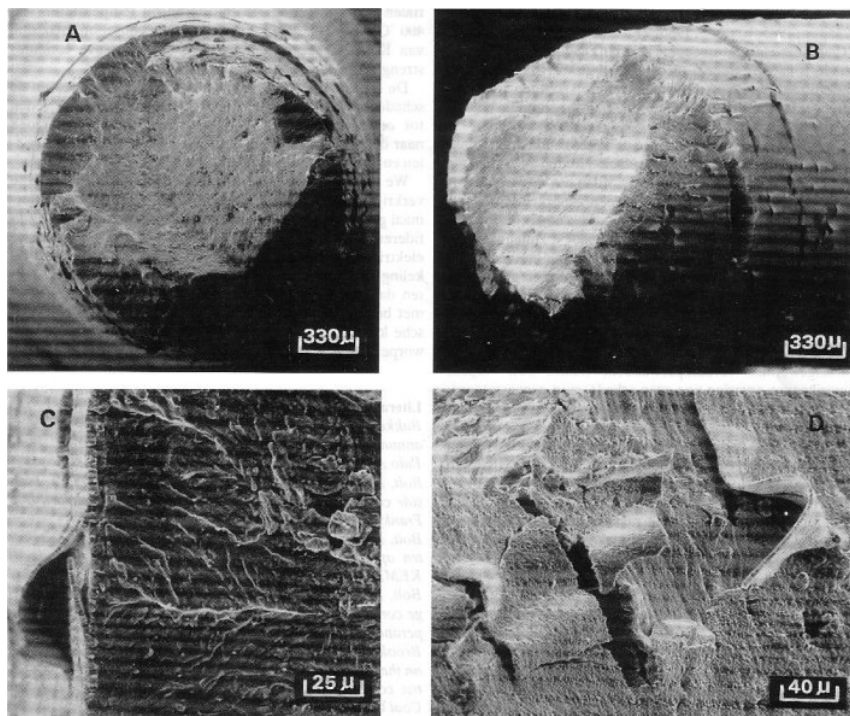


Afb. 7 Afbeelding overgenomen uit EPRI-rapport CS 4969. A doorsnede van een van de scheuren, gevuld met oxiden en .ulfiden. B detail van de met oxide en sulfide gevulde 'Alligator Skin Crack'.

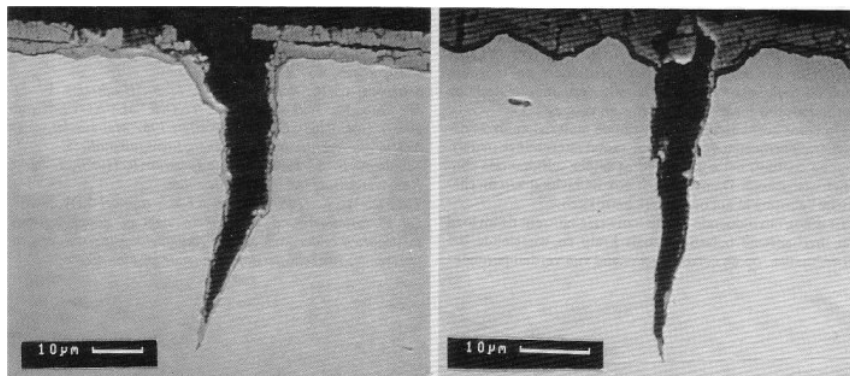
Deze vorm van schade staat in de VS bekend onder de namen 'Waterwall Cracking', 'Elephant Hiding' of 'Alligator Skin Cracking'. Opgemerkt moet worden dat de metaaltemperatuur aan de vuurhaardzijde in een superkritische ketel als gevolg van de hogere bedrijfsdruk ook tamelijk hoog is. We menen dat waarden van 450 °C tot 500 °C zullen voorkomen. Dit feit kan mogelijk verklaren waarom het verschijnsel 'Alligator Skin Cracking' tot nu toe alleen in de Amerikaanse superkritische eenheden is gevonden. Bovendien is het zwavelgehalte in Amerikaanse kolen hoger (3 tot 5%) dan de in Nederland gestookte kwaliteit (0,5 tot 1 %).

In de enkele Nederlandse superkritische ketels hebben we spiraalgewonden verdamperwanden, waarin ook volgens Amerikaanse ervaring nog geen schade zijn geconstateerd. Men denkt dat dit met het spanningspatroon in de verdamperwand te maken heeft.

In het CERT-onderzoek van Knapen en Tiekink werden monsters met vervormingsnelheden van  $10^{-4}$  tot  $10^{-7}$ /s in sulfiderend gas stukgetrokken. Zie de afb. 8 en 9. De overeenkomst tussen de in het laboratoriumonderzoek gevonden scheuren en de 'Alligator Skin Cracks' is treffend.



Afb. 8 Een 10CrMo910-staafje van een CERT-experiment bij 400 °C in het sulfiderend gas B. Zeer duidelijke brose breukindicaties worden aangetroffen.



Afb. 9 Doorsnede van het CERT-staafje uit afb. 8. Er zijn verschillende typen scheuren aanwezig in het niet ingesnoerde gedeelte van het staafje.

Bij NO<sub>x</sub>-arme verbrandingstechnieken verwachten we dat een dergelijke kruipsulfidatie ook kan gaan optreden, indien de materialen en condities niet goed worden geselecteerd. Bovenstaande aspecten vormden de reden om een uitgebreid onderzoek te starten naar de invloed van combinatie van mechanische factoren en corrosie door sulfidatie onder reducerende stookcondities. Naast de CERT-trekproeven aan een grote reeks materialen en coatings zullen ook duurproeven worden uitgevoerd, waarbij het monster onder wisselende belastingen wordt gebracht.

## 5 CONCLUSIES

1. In Nederland zullen ten gevolge van de invoering van NO<sub>x</sub>-arme verbrandingstechnieken als tweetrapsverbranding en IVNR de verdamperssecties daar waar luchttondermaat heerst onder meer agressievere condities komen te verkeren. Bij de invoering van KV-STEG-eenheden zullen de condities nog meer sulfiderend en corrosiever zijn.
2. Een drietal demonstratieprojecten met verschillende typen NO<sub>x</sub>-arme verbrandingstechnieken is in de ketels van DSM, Maascentrale en de Flevocentrale in

- uitvoering genomen. Het corrosiegedrag van conventionele en mogelijk voor de toekomst van belang zijnde verdampersmaterialen wordt door full-scale expositieproeven vastgesteld.
3. Op laboratoriumschaal wordt van de materialen uit de demonstratieprojecten en een groot aantal alternatieve materialen en coatings het corrosiegedrag onder sulfiderende condities vastgesteld. Daarbij wordt ook de invloed van mechanische belasting in het onderzoek betrokken.
  4. Er is nog onvoldoende kennis aanwezig omtrent de invloed van mechanische belasting, zoals kruip en wisselende bedrijfssituaties, op de corrosieweerstand van verdampersmaterialen in sulfiderende gasatmosferen bij temperaturen van 400 °C tot 600 °C. Deze kennis is nodig vooral bij invoering van KV-STEG-eenheden, waarbij de corrosieve condities strenger zijn dan bij NO<sub>x</sub>-arme stooktechnieken.
  5. De resultaten van het inleidende CERT-onderzoek en de schades in Amerikaanse superkritische ketels geven reden tot ongerustheid. Meer fundamenteel gericht onderzoek naar de randvoorwaarden waaronder de constructiematerialen en alternatieve materialen zullen gaan falen is gewenst.
  6. We verwachten uit het onderzoek duidelijke informatie te verkrijgen omtrent de gevaren voor scheurvorming van normaal gangbare verdampersmaterialen onder reducerende sulfiderende condities. Deze kennis is vooral van belang voor de elektriciteitsproductiebedrijven in verband met de ontwikkeling van NO<sub>x</sub>-arme verbrandingstechnieken. We verwachten dat in de toekomst de ketelinstallaties steeds scherper met betrekking tot de mechanische belastingen (superkritische ketels, hogere warmtebelastingen) zullen worden ontworpen, waarbij het gevaar voor scheurvorming toeneemt.

## LITERATUUR

1. Bakker, W. T. (1987). Materials for coal gasification. Seventh annual conference on coal gasification, oktober 28-29, 1987, Palo Alto, Californie.
2. Bolt, N., De Clercq, A. S. en Vogelaar, E. J. A. (1988). Hireside corrosion in Dutch waste incinerators. EFC Workshop Frankfurt am Main. January 14/1988.
3. Bolt, N. Lage NO<sub>x</sub>-brander project bij DSM. Mogelijke effecten op de vuurhaardzijdige corrosie van verdamperspijpen. KEMA rapport 42287 SBA-2, september, 1987.
4. Bolt, N. Materialen, november 1987, 19-22. Vuurhaardzijdige corrosie van gecoextrudeerde pijpen voor hoge stoomtemperaturen.
5. Brooks, S. and Meadowcroft, D. B. The influence of chlorine on the corrosion of mild and low alloy steels in substoichiometric combustion gases. In Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion System, p. 105-120, eds. D. B. Meadowcroft and M. I. Mauning, Applied Science Publishers LTD 1983, London and New York.
6. Cialone, H. J., 1986. Circumferential cracking of supercritical boiler water-wall tubes, EPRI report CS-4969.
7. Fransen, T., 1988. Onderzoek uit het samenwerking.sprojeet NOVEM, Elbar, UT, UE, TNO, KEMA.
8. KEMA, 1986c (Zuilen, H. van). Corrosie van AISI 347 en AISI 310 in een sulfiderende atmosfeer, rapport 31746-SO 863011.
9. Knapen, B., Fransen, Th., Huijbregts, W., 1986. Application of constant extension rate technique in a sulfidizing gas at high temperatures, KST-Report 4, no. 4.
10. Schepens, C. P., Rademakers, P. L. F., Huijbregts, W. M. M., Bolt, N., Witkamp, J. C., TNO/KEMA/NOVEM rapport 87MI43/0385/SCPIVLT februari 1987 Materiaalaspecten NO<sub>x</sub>-arme verbrandingstechnieken; literatuurstudie.
11. Scholtens, B. B., 1988. Energie spectrum 6, (1988), 124-130. Kolenvergassing trekt weer volle zalen.
12. Tiekink, W. K. (1987). Intern KEMA rapport STA 204/87. De corrosieweerstand van enkele laag en hooggelegeerde staalsoorten onder invloed van zoutafzettingen in een reducerende, zwavelwaterstof bevattende gasatmosfeer.