

Corrosie bij condenserende gassen

Ir. W.M.M. Huijbregts*

Handboek Stoom, Uitgeverij Nassau, april 2007, pg. 7120-1 t/m 7120-39



1 Inleiding

Wanneer condensatie in gassen optreedt kunnen er afhankelijk van gassamenstelling en temperaturen vloeistoffen condenseren die aardig corrosief kunnen zijn.

Voorbeelden daarvan zijn:

- De condenserende hoog rendementsketels, waar men in de beginjaren veel last ondervond van condenserend zwavelzuur op het aluminium.
- Condensatie in luchtvoorwarmers (LUVO) bij met olie gestookte ketels.
- Condensatie in afgassenketels, waarbij nitraten condenseren en deze spanningscorrosie (SCC) kunnen veroorzaken.
- Condensatie van nitraten in de recuperator van hoogoven installaties met als gevolg nitraat SCC.
- Condensatie van chloriden en sulfiden in reducerende gasatmosferen op verdamperpijpen en in afvalverbrandingsinstallaties.

Bij KEMA is veel onderzoek en studie verricht aan de condities waaronder condensaat corrosief is en de resultaten zijn veelal in verschillende tijdschriften gepubliceerd. In deze bijdrage heeft de auteur de resultaten samengevat. Dank aan KEMA, die het beeldmateriaal van deze onderzoeken voor deze uitgave beschikbaar heeft gesteld.

Condensatie vanuit gassen treedt op door vorming van vloeistoffen (omgekeerde van verdamping) of door vorming van vaste verbindingen (omgekeerde van sublimatie).

* Huijbregts Corrosion Consultancy, Hbs-CC Renkum, www.hbscc.nl

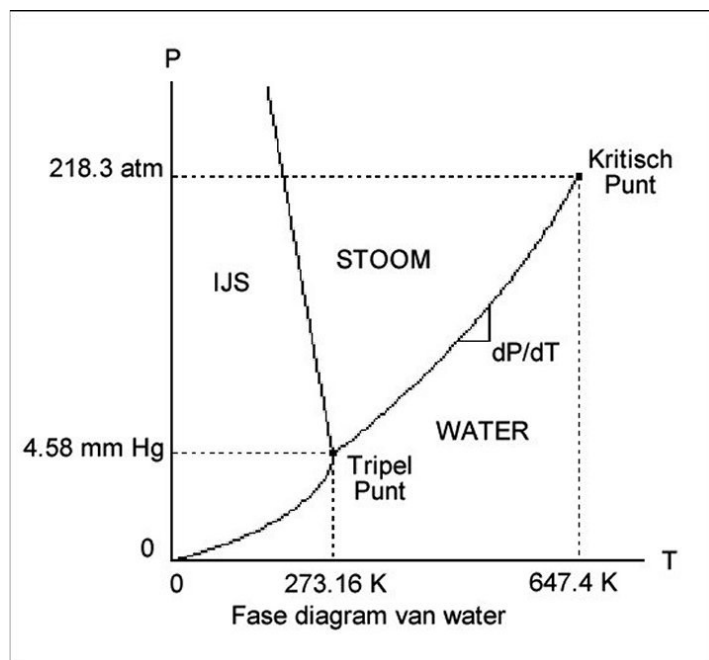
2 Verdamping en condensatie vloeistoffen

Het meest eenvoudige en bekende voorbeeld is water. Water heeft afhankelijk van temperatuur en druk een evenwichtsdruk aan waterdamp. De druk is af te lezen uit een zogenaamd p-T diagram ¹. Zie Figuur 1.

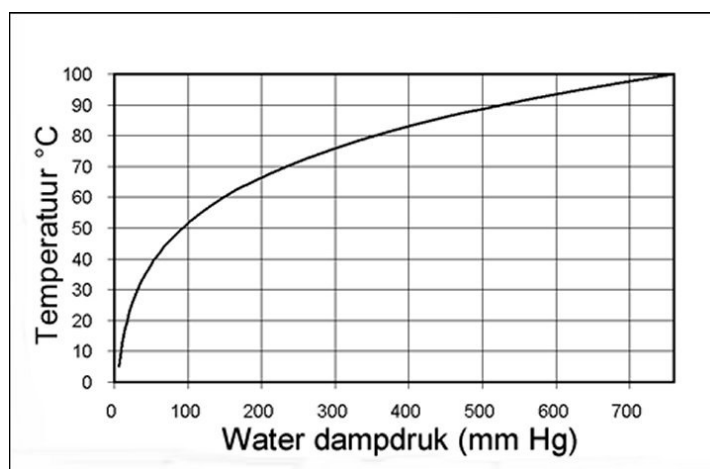
In het p-T diagram zijn de verschillende fasen, dus voor water de fasen vloeistof, gas (waterdamp, stoom) en vast (ijs) gegeven. De lijn tussen de vaste en damp fase is de sublimatie lijn, de lijn tussen vast en vloeistof is de smelt lijn en de lijn die de vloeistof en dampfase scheidt is de verdampinglijn. Het punt waar de 3 fasen stabiel zijn, is het tripel punt. Het punt waar de verdampinglijn eindigt is het kritisch punt: daar bestaat geen vloeistof fase meer.

De verdampinglijn is in Figuur 2 (Perry²) met duidelijke waarden op de x- en y-as weergegeven. En de figuur is 90 graden gedraaid.

100 % water heeft een kookpunt (of dauwpunt) van 100°C bij een druk van 758 mm Hg (1 atm). De dampdruk van een inert gas met bv 6.5 % water is gelijk aan $100/6.5 \cdot 758 = 49.7$ mm Hg. In Figuur 2 is dan de het dauwpunt van dit gas af te lezen, zijnde 38 °C.



Figuur 1. P-T diagram van water. (<http://www.du.edu/~jcalvert/phys/phase.htm>)



Figuur 2 De water-damp lijn volgens de water damp tabel van Schmidt (Perry²).

Bij condensatie van gassen zijn voor technische toepassingen de volgende punten van belang:

- De temperatuur, waarbij het eerste condensaat ontstaat
- De concentratie van het zuur van het eerste condensaat
- De hoeveelheid van het condensaat

Op deze drie punten wordt in de volgende hoofdstukken ingegaan.

2.1 De temperatuur waarbij het eerste condensaat ontstaat.

In de technische toepassingen zijn de gassen verontreinigd met, SO₃, SO₂, HCl en NO₂. Verschillende auteurs (Perry², Weast³, Verhoff⁴, Kiang⁵) hebben daar de onderstaande vergelijkingen voor opgesteld.

A: Dauwpunt vergelijking van SO₃ volgens Verhoff:

$$T_d = 1000 / \{2.276 - 0.0294 \ln(P_{H_2O}) - 0.0858 \ln(P_{SO_3}) + 0.0062 \ln(P_{H_2O}) \ln(P_{SO_3})\} - 273$$

B: Dauwpunt vergelijking van SO₂ volgens Kiang:

$$T_d = 1000 / \{3.9526 - 0.1863 \ln(P_{H_2O}) + 0.000867 \ln(P_{SO_2}) - 0.00091 \ln(P_{H_2O}) \ln(P_{SO_2})\} - 273$$

C: Dauwpunt vergelijking van HCl volgens Kiang:

$$T_d = 1000 / \{3.7368 - 0.1591 \ln(P_{H_2O}) - 0.0326 \ln(P_{HCl}) + 0.00269 \ln(P_{H_2O}) \ln(P_{HCl})\} - 273$$

D: Dauwpunt vergelijking van NO₂ volgens Perry:

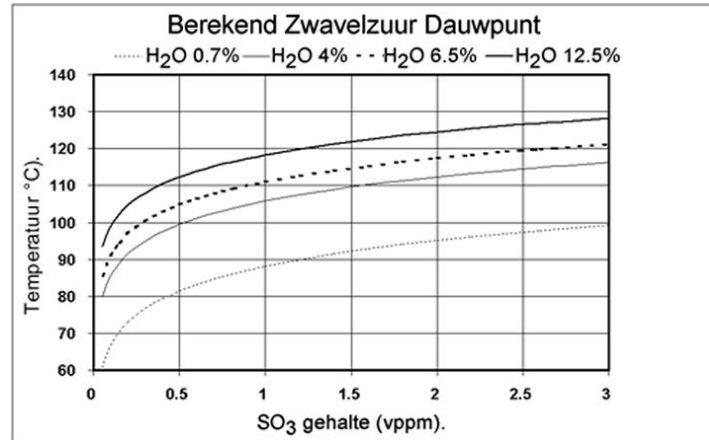
$$T_{d \text{ NO}_2} = 1000 / (3.664 - 0.1446 \ln(v\%H_2O/100 \cdot 760) - 0.0827 \ln(vppmNO_2/1000000 \cdot 760) + 0.00756 \ln(v\%H_2O/100 \cdot 760) \ln(vppmNO_2/1000000 \cdot 760)) - 273$$

De drukken (P) in de vergelijkingen zijn gegeven in mm Hg.

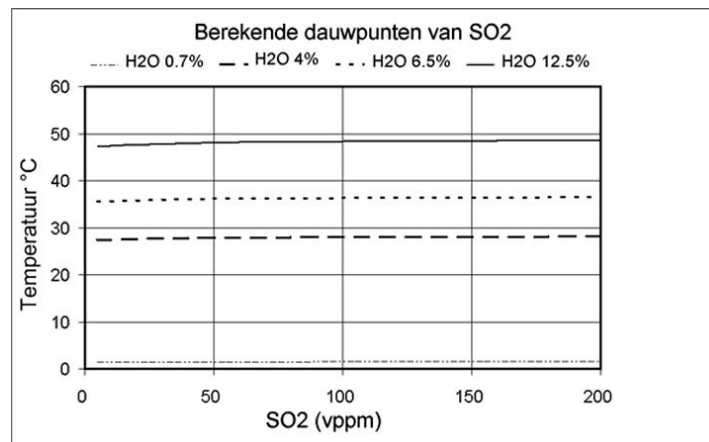
In de figuren 3 t/m 6 zijn de dauwpunten (verdampinglijnen) van de gassen SO₃, SO₂, HCl en NO₂ grafisch weergegeven. Wanneer de berekende dauwpunten lager zijn dan die van

zuiver water dan is een rechte horizontale lijn als dauwpunt getrokken. Dit is het geval voor de figuren 5 en 6 (HCl en NO_2).

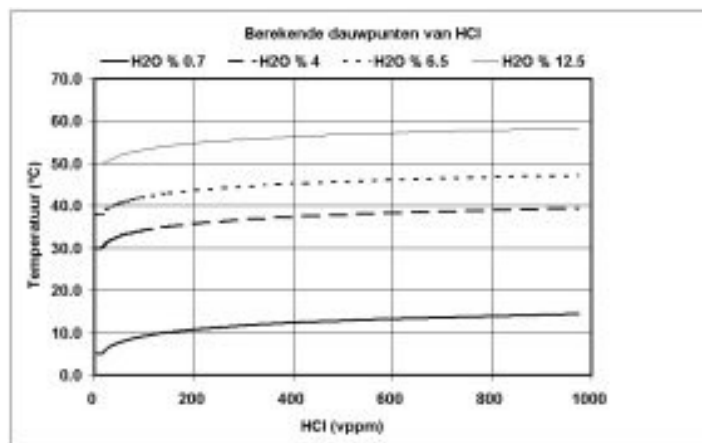
Omdat in vele toepassingen in de gassen verschillende watergehalten voorkomen zijn de dauwpunten voor meerdere watergehalten aangegeven. De dauwpuntlijn van een gas met een bepaald watergehalte kan men in de figuur interpoleren.



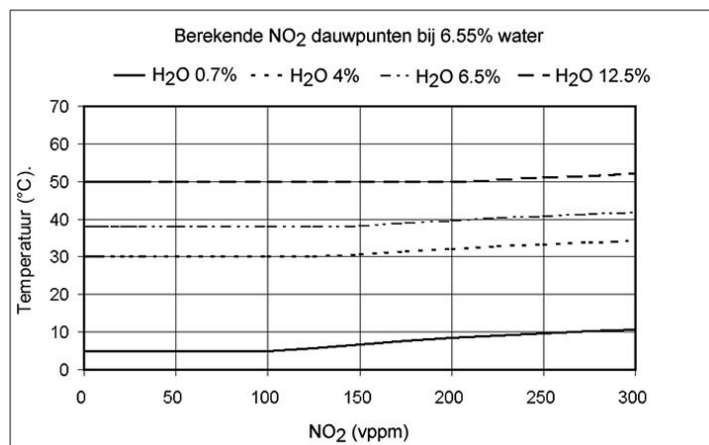
Figuur 3. Dauwpunten van SO_3 bij verschillende watergehalten van het gas berekend volgens de formule van Verhoff.



Figuur 4. Dauwpunten van SO_2 bij verschillende water gehalten van het gas ,berekend volgens de formule van Kiang. De SO_2 dauwpunten voor alle gassen zijn iets lager dan de water dauwpunten (zie Figuur 19). De waterdauwpunten voor de gassen met 0.7%, 4%, 6.5% en 12.5% H_2O zijn respectievelijk 5, 30, 38 en 50 °C.



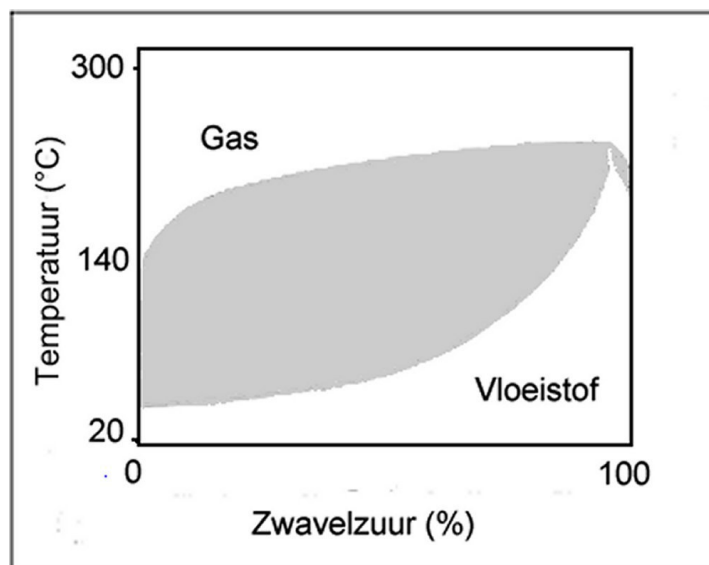
Figuur 5. Dauwpunten van HCl bij verschillende watergehalten van het gas, berekend volgens de vergelijking van Kiang en de water damp tabel. De waterdauwpunten voor de gassen met 0.7%, 4%, 6.5% en 12.5% H₂O zijn respectievelijk 5, 30, 38 en 50 °C.



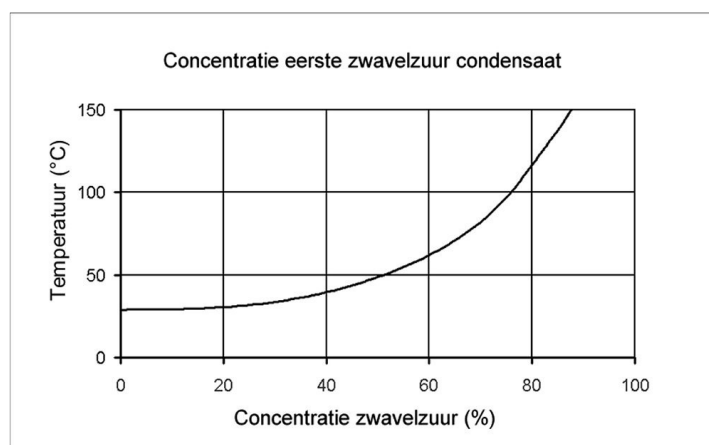
Figuur 6. Dauwpunten van NO₂ bij verschillende watergehalten van het gas, berekend volgens de vergelijking van Perry en de water damp tabel. De waterdauwpunten voor de gassen met 0.7%, 4%, 6.5% en 12.5% H₂O zijn respectievelijk 5, 30, 38 en 50 °C.

2.2 Concentratie van het eerst gevormde condensaat.

De zwavelzuur concentratie van het eerste condensaat is af te leiden van de kooklijn in het SO₃-H₂O fasediagram (Land⁶ en Cox, Huijbregts, Leferink⁷). Zie onderstaande Figuren 7 en 8.



Figuur 7. Fase diagram van zwavelzuur Land⁶ ($P_{H_2O} + P_{H_2SO_4} = 0.1 \text{ atm}$)

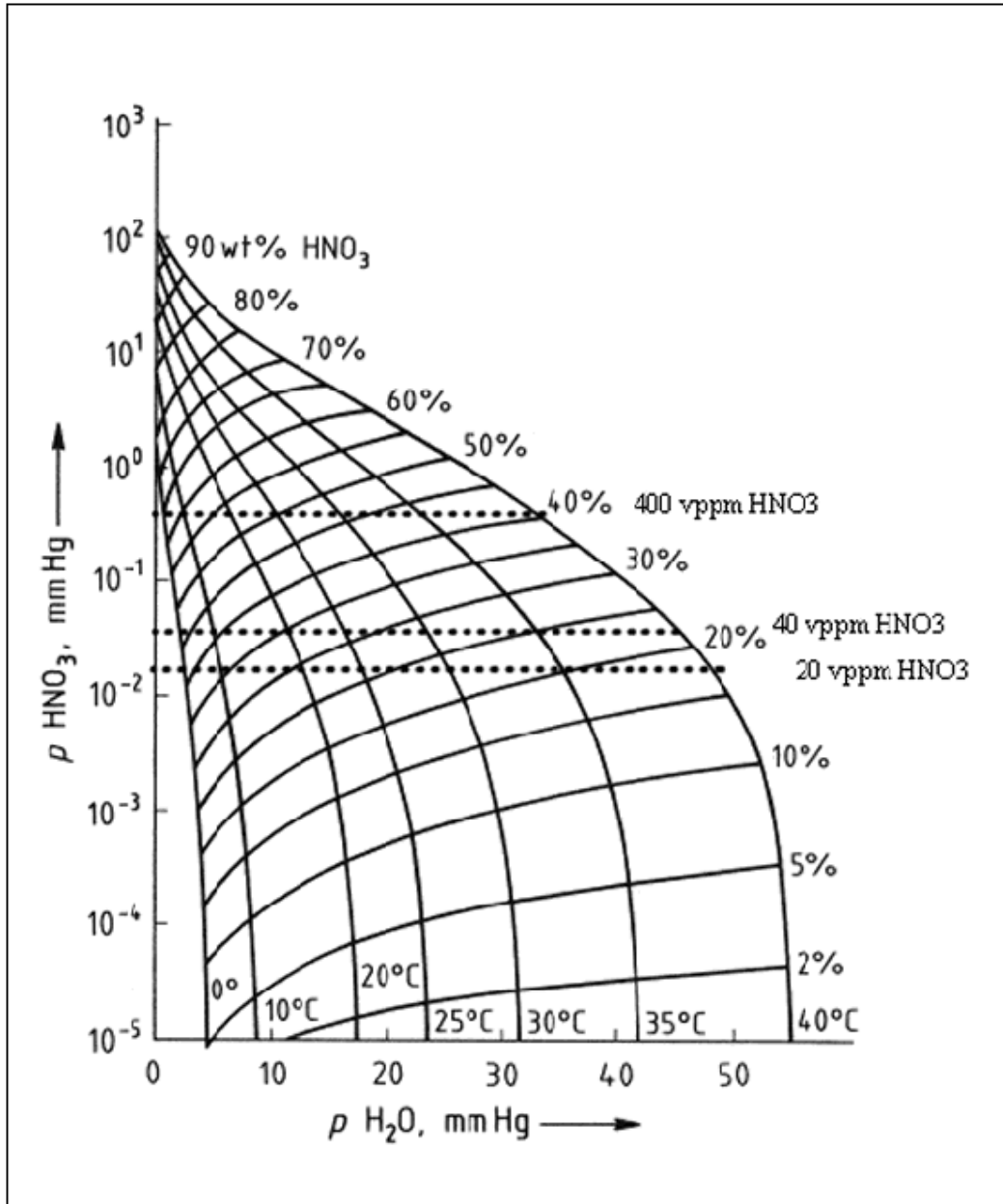


Figuur 8. Detail van de kooklijn van het zwavelzuur.

Bij een dauwpunt van 95°C heeft het zwavelzuur condensaat een concentratie van 67%. Bij dalende temperatuur neemt de concentratie ook af. Bij 60°C is de concentratie nog 43%, een zeer corrosieve vloeistof dat leidt tot algemene corrosie van C-staal.

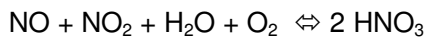
Om de concentratie van het salpeterzuur condensaat te bepalen kan men uitgaan van het evenwicht dampdruk diagram van Hoftyzer⁸. Zie Figuur 9.

De gasdrukken zijn gegeven in mm Hg. Een druk van 1 mm Hg is gelijk aan 1316 vppm of 0.13 v%.



Figuur 9. Dampdrukken van salpeterzuur en water in afhankelijkheid van zuurconcentratie en temperatuur (Hoftijzer⁸)

Salpeterzuur is in evenwicht met de gassen NO en NO₂ volgens onderstaande vergelijking:



Bij voorbeeld, wanneer 200 vppm NO₂ en NO aanwezig zijn, dan ontstaat 400 vppm HNO₃ (0.305 mm Hg). Het water en NO₂ dauwpunt zijn respectievelijk 38 en 40°C. In het gebied van 10 tot 200 vppm NO₂ (0.015 tot 0.305 mm Hg dampdruk aan HNO₃) zal de concentratie van het gecondenseerde salpeterzuur 17 tot 40 % bedragen. Deze waarden kunnen vindt men door de 40°C temperatuur lijn te volgen tot de gewenste HNO₃ dampdruk.

De salpeterzuur concentratie in het condensaat zal dus hoog zijn, zelfs bij relatief lage NO_2 concentraties. De genoemde salpeterzuur concentratie van 17 en 40% hebben een pH waarde van -0.4 en -0.8 . Het dauwpunt van NO_2 (< 100 vppm NO_2) ligt onder het waterdauwpunt (zie Figuur 6).

Echter bij concentraties, zoals in moderne afgassenketels, ca 10 vppm, zal de afzettingsnelheid zeer laag zijn. Voor een gas met zo weinig NO_2 en waarvan het NO_2 dauwpunt onder het waterdauwpunt ligt, zal de afzettingsnelheid minimaal zijn. Zie in de volgende paragraaf Figuur 12.

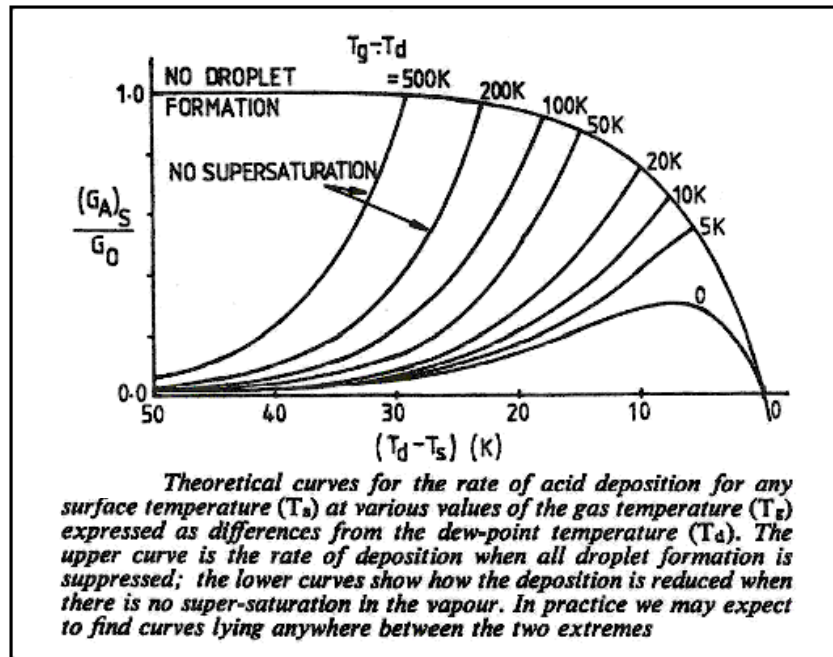
2.3 Hoeveelheid condens dat zich op rookgaskanalen afzet

Wanneer de temperatuur daalt, beginnen zwavelzuur, salpeterzuur en water te condenseren. De vloeistof ontstaat als kleine druppeltjes (mistcondensatie) of als een waterfilm aan de wand (Land⁶). Condensdruppels zullen zeer gemakkelijk ontstaan op deeltjes in de rookgassen omdat deze deeltjes als condensatiekernen fungeren. Bijvoorbeeld de vliegdeeltjes (kolen gestookte ketels en afvalverbrandingsinstallaties) kunnen de mistcondensatie veroorzaken. In een redelijk schoon gas zoals in gas gestookte eenheden zal eerder oververzadiging optreden hetgeen dan resulteert in film condensatie op de koude wanden van de warmtewisselaar of rookgaskanalen.

Als mistcondensatie optreedt zullen de meeste van de druppels worden meegevoerd met het rookgas en in geval van condenserend zuur zal de corrosiesnelheid van het staal gering zijn. Echter ingeval van oververzadiging, zal film condensatie optreden en vormt zich een zure vloeistof film op de pijpenbundels of op de rookgas kanaalwanden. Echter ook bij mistcondensatie kunnen zich zure vloeistoffilms vormen in situaties waar de druppels op de wanden worden geslingerd. Dit treedt op bij hoge snelheden in bochten en op plaatsen met hoge turbulenties.

De zuur depositie kan onder bepaalde condities hoog zijn. Om enig idee te krijgen van de afzettingssnelheden heeft Land⁶ Figuur 10 geconstrueerd. De berekeningsmethode van Land is gebaseerd op warmtetransport en massadebiet vergelijkingen. Het zou te ver gaan om deze methode in detail hier te gaan beschrijven. Zie voor de wiskundige formuleringen de publicatie van Land⁶.

Uit corrosieoogpunt is het verstandig altijd uit te gaan van filmcondensatie in het rookgaskanaal. Land maakt in Figuur 10 daar zelf de volgende opmerking over: "In practice we may expect to find curves lying anywhere between the two extremes".

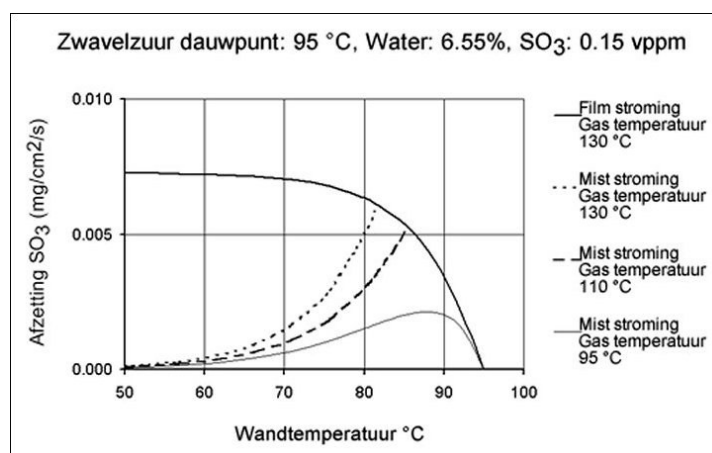


Figuur 10 Theoretische curven voor de snelheid van de zuur depositie volgens de berekeningen van Land⁶.

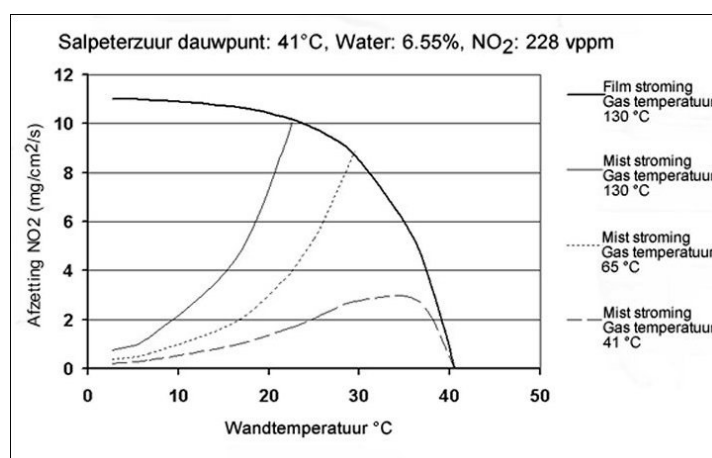
Op basis van de vergelijkingen die Land gaf in zijn publicatie is er bij KEMA een computerprogramma (Huijbregts⁹) gemaakt zodat voor een gassenstelling de zuurcondensatiesnelheid gemakkelijk is te berekenen. Voorbeelden zijn de berekeningen van de gassen A en B vermeld in tabel 1. Zie de Figuren 11 en 12. Omdat er wat onzekerheid is over de warmte transport coëfficiënten van zwavel - en salpeterzuur moeten de berekeningsresultaten meer als een schatting worden beschouwd dan als exacte uitkomsten. Land vergeleek zijn berekeningen met metingen in de praktijk en deze kwamen zeer goed overeen.

Tabel 1. Gebruikte waarden voor de berekeningen van de gas-depositie snelheden: gas snelheid 4 m/s, pijp diameter: 4 m, gas temperatuur 130 °C.

	Gas A	Gas B
SO ₃ (vppm)	0.15	
NO ₂ (vppm)		200
H ₂ O (v%)	6.5	6.5



Figuur 11 Zuur afzettingsnelheden in geval van zwavelzuur condensatie uit gas A (Huijbregts⁹.)



Figuur 12 Zuur afzettingsnelheden in geval van salpeterzuur condensatie uit gas B (Huijbregts⁹.)

De berekende afzettingssnelheid van zwavelzuur en salpeterzuur voor beide gassen A en B bedragen respectievelijk 0.0073 en 9.7 mg/m²/s in geval van filmcondensatie. Echter bij een temperatuur dicht bij het dauwpunt van 38 °C is de afzettingssnelheid minimaal (Schmidt¹⁰).

3 Overige mechanismen van vorming van afzettingen

In ketels komen er nog twee mechanismen van vorming van afzettingen voor, die tot grote schade kan leiden. Men onderschat het belang van deze mechanismen vaak.

Twee belangrijke mechanismen zijn:

- Condensatie van metaalchloride in kolen gestookte eenheden en in afvalverbrandingsinstallaties

- Afzetting van ammoniumnitraat in afgassenketels.

3.1 Condensatie van metaalchloride

Er kan condensatie optreden waarbij geen vloeistoffen maar vaste verbindingen condenseren. Het verdampen van de vaste verbindingen wordt vervluchtigen of sublimatie genoemd. Een bekend voorbeeld is de sublimatie van jodium kristallen.

In rookgassen van kolengestookte ketels en vooral ook in afvalverbrandingsinstallaties speelt deze condensatie van gassen een belangrijke rol bij corrosieverschijnselen. Bij gassen zal zich een evenwicht instellen tussen de verschillende gassen. Eenvoudige voorbeelden zijn de evenwichten:



De berekening van deze evenwichten is gebaseerd op betrekkelijk eenvoudige thermodynamica, waarbij de evenwichtsconstante van een gasreactie voor elke temperatuur is te berekenen uit de sommatie van de Gibbs vrije energie van elk aan de reactie deelnemende stof.

$$\sum(\Delta G)/RT = K$$

De Gibbs vrije energie ΔG is gelijk aan:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH : enthalpie

ΔS : entropie

Bovenstaande 3 reacties zijn in evenwicht wanneer de som van de Gibbs vrije energie de minimale waarde heeft bereikt. Wanneer er vele mogelijke reacties kunnen optreden met veel chemische verbindingen dan is het onmogelijk om hiervoor handmatig evenwichten te gaan uitrekenen. Gelukkig bestaan er nu computermodellen waarmee deze berekeningen gemakkelijk en betrouwbaar zijn uit te voeren. De modellen bezitten een uitgebreide database van de thermodynamische waarden van de chemische verbindingen en stoffen. Voor alle mogelijke evenwichten berekent men door iteratie de minimale Gibbs vrije energie.

Voorbeelden van deze resultaten zijn gegeven in de figuren 13 en 18. In deze figuren is de concentratie van de verschillende lood verbindingen gegeven als functie van de temperatuur. Aan twee typen gas, een oxiderend en een reducerend, is wat lood toegevoegd (50 vppm).

Tabel 2 - Gas samenstelling waarvoor de thermodynamische berekeningen zijn uitgevoerd.

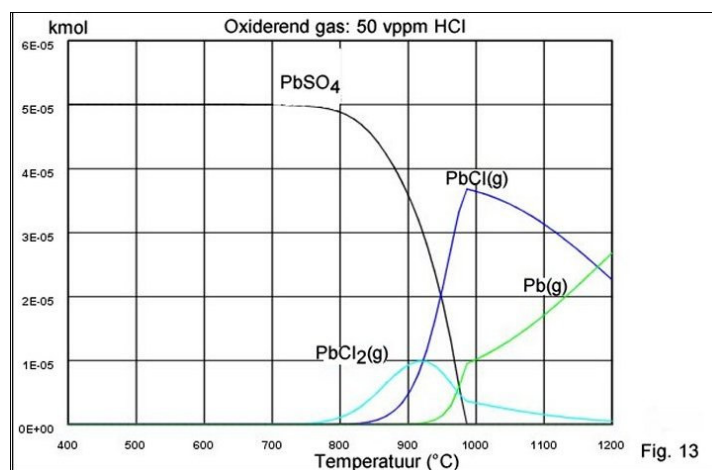
Gas		Ox 50	Ox 5000	Red 5000	Red 7500	Red 10000
N ₂	(v%)	74	74	74	74	74
CO ₂	(v%)	12	12	9	9	9
CO	(v%)			3	3	3
H ₂	(v%)			2	2	2
H ₂ O	(v%)	12	12	12	12	12
O ₂	(v%)	2	2			
H ₂ S	(vppm)			500	500	500
SO ₂	(vppm)	500	500			
Pb	vppm	50	50	50	50	50
HCl	(vppm)	50	5000	5000	7500	10000
Figuur		13	14	15	16	17
Cond. temp	°C	950	660	495	440	430
Condensatie-product		PbSO ₄	PbSO ₄	PbS	PbS, PbCl ₂	PbCl ₂

Onder oxiderende gascondities ligt de condensatie temperatuur van loodsulfaat afhankelijk van de concentratie aan HCl tussen 950 en 660 °C. Het condensatie product is dan PbSO₄. Dit wordt samen met het vlieggas door het rookgas afgevoerd.

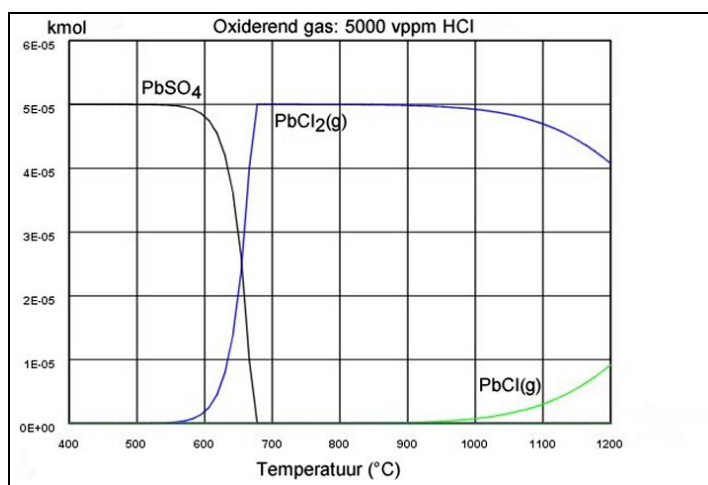
Onder reducerende condities is de condensatie temperatuur veel lager, namelijk in het gebied van 680 tot 430 °C. Bij lagere concentraties aan HCl ontstaat nog het PbS, bij hogere concentratie gaat het PbCl₂ als eerste condenseren. Deze producten condenseren op de verdamperspijpen en oververhitters bij duidelijk lagere temperaturen dan de rookgastemperaturen in de ketel ter plaatse van deze componenten.

Gebleken is dat in kolengestookte ketels en in afvalverbrandingsinstallaties op deze wijze op pijpwanden waar een reducerende rookgasatmosfeer heerst vast loodchloride en loodsulphide aanwezig is (Huijbregts¹¹)

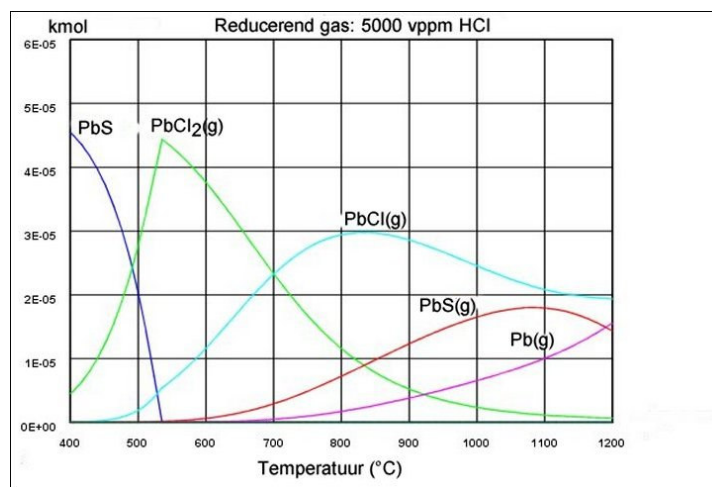
Vervelend is dat een deel van het lood in de gestookte poederkool bestaat uit Pb²¹⁰, een radioactief product. Toen dit ontdekt werd door KEMA in 1999 moesten in Nederlandse kolengestookte Low NO_x ketels bij reparaties en onderhoud aan de verdamperspijpen steeds nauwkeurige metingen worden uitgevoerd onder leiding van gespecialiseerde technici (stralingscontroleurs). Tot nu toe (2006) wordt alleen in Nederland hieraan aandacht geschonken.



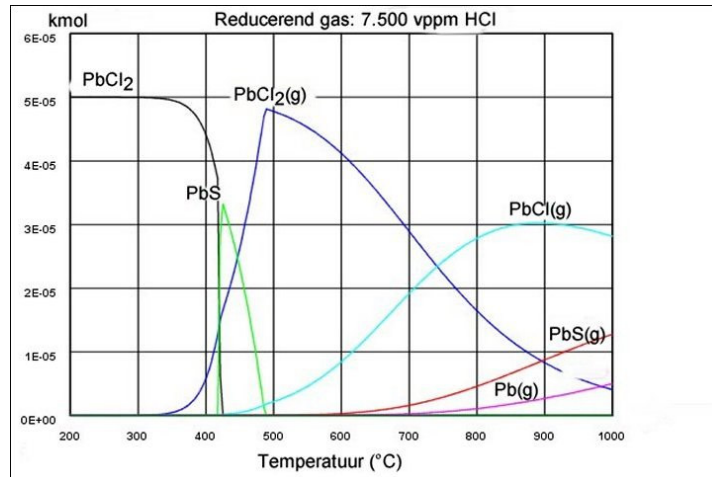
Figuur 13. De thermodynamische stabiele loodverbindingen in een oxiderende gasatmosfeer met 50 vppm HCl. De lood condensatie temperatuur bedraagt 950 °C.



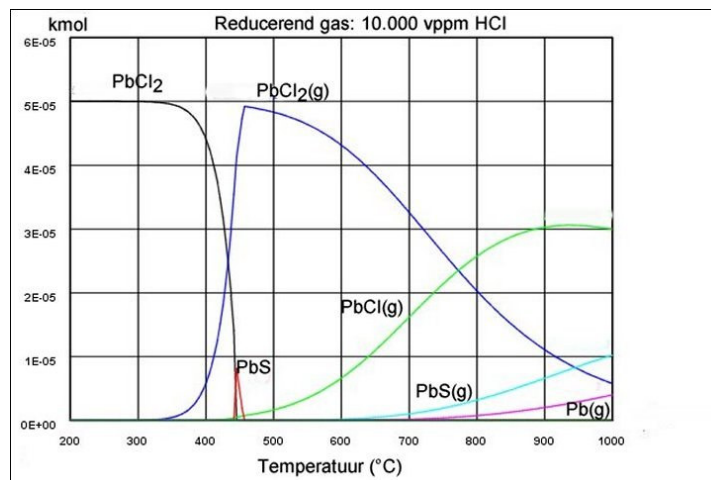
Figuur 14 De thermodynamische stabiele loodverbindingen in een oxiderende gasatmosfeer. Met 5000 vppm HCl. De lood condensatie temperaturen bedraagt 650 °C.



Figuur 15. De thermodynamische stabiele loodverbindingen in een reducerende gasatmosfeer met 5000 vppm HCl. De lood condensatie temperaturen bedraagt 490 °C.



Figuur 16. De thermodynamische stabiele loodverbindingen in een reducerende gasatmosfeer met 7500 vppm HCl. De lood condensatie temperatuur bedraagt 440 °C. Bij toenemende concentraties HCl daalt de condensatie temperatuur en de condensatie van het PbCl₂ gaat meer overheersen.



Figuur 17. De thermodynamische stabiele loodverbindingen in een reducerende gasatmosfeer met 10000 vppm HCl. De lood condensatie temperatuur bedraagt 430 °C. deze hoge HCl concentratie ontstaat bij de condensatie alleen het $PbCl_2$.

De chloriden van de metalen Pb, Sn, Zn en As hebben ook dit condensatie patroon. De verbindingen vormen laagsmeltende zout eutectica, die zeer corrosief zijn. Reducerende gassen komen voor in Low Nox ketels met niet goed afgestelde kolenbranders en in afvalverbrandingsinstallaties. In de module "Corrosie in verbrandingsgassen" wordt hier nader op ingegaan. (laten vervallen)

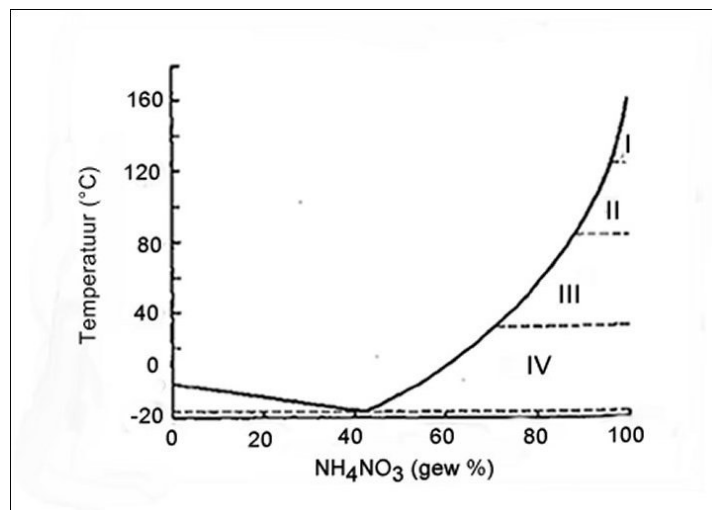
3.2 Afzetting van ammoniumnitraat

In 1999 zijn een aantal schades in afgassenketels in landelijke gebieden aangetroffen, waarbij erg veel ammoniumnitraat op de pijpenbundels aanwezig was (Lefterink¹²). Deze grote hoeveelheid nitraat is toegeschreven aan de verontreiniging in de aangezogen lucht voor de verbranding. Men filtert de lucht, voor de verbranding en koeling van de turbinecomponenten, maar kleine deeltjes (aërosolen kleiner dan 5 micron in diameter) kunnen door het filter slippen.

De belangrijkste componenten en concentraties in de aërosolen in Nederland gedurende de periode 1990-2000 waren:

$7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_4^{2-}$, $3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_3^-$, $3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NH}_4^+$ en $2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Cl}^-$ (aanwezig als NaCl).

Deze hoeveelheden zijn laag, maar gasturbines verbruiken veel lucht en maar 25% van de ingenomen zuurstof wordt voor de verbranding gebruikt. Dat betekent dus dat een aanzienlijke hoeveelheid van het ammoniumnitraat in de aerosolen in de afgassenketel terecht komt.



Figuur 18. De oplosbaarheid van ammoniumnitraat in water (w% op de x-as) tegen de temperatuur (°C). Ammoniumnitraat heeft 5 modificaties: I kubisch, II tetragonaal; III: orthorhombisch, IV: orthorhombisch and V tetragonaal. Zeer geconcentreerde ammonium nitraat oplossingen ontstaan boven het kookpunt van water.

De verbrandingslucht mengt zich met het hete gas en bij 170°C wordt het ammoniumnitraat vast en dan wordt het op de pijpen afgezet. Er wordt steeds meer aerosol aangevoerd waardoor het ammoniumnitraat accumuleert. Zolang de rookgas temperatuur duidelijk boven het waterdauwpunt blijft zal er nog geen probleem zijn, ondanks het feit dat het ammoniumnitraat hygroscopisch is en gemakkelijk oplost in water (0.1183 kg/L (12%) bij 0°C en 0.871 kg/L (87%) bij 100°C) (Zie Figuur 18) .

Als de rookgastemperatuur daalt tot het water dauwpunt of vlak daarboven, vanwege te lage bedrijfstemperatuur of tijdens het uit bedrijf gaan, zal slechts een geringe hoeveelheid water leiden tot een zeer geconcentreerde ammoniumnitraat oplossing. In onderstaande tabel zijn de oplosbaarheden bij verschillende temperaturen (afgeleid uit Figuur 18) weergegeven.

Tabel 3.

Temperatuur (°C)	Oplosbaarheid (%)
38	75
60	80
100	87

Wanneer deze geconcentreerde nitraat oplossing zich vormt op het staaloppervlak zal interkristallijne corrosie optreden.

4 Corrosie in de praktijk

Enkele belangrijke schadegevallen worden in dit hoofdstuk behandeld. Atmosferische corrosie kan optreden bij opslag van C-stalen componenten, wanneer deze zijn opgeslagen onder dekzeilen in warme streken.

In koepelovens in de staal industrie wordt de verbrandingslucht in een luchtverhitter verwarmd. Bij het wisselend opwarmen en afkoelen treedt condensatie van nitraten op hetgeen resulteert in ernstige spanningscorrosie van de stalen wanden.

In afvalwarmte ketels ("Waste Heat Boilers" ofwel "Heat Recovery Steam Generators") wordt geprobeerd de rookgassen zo laag mogelijk te koelen om zo veel mogelijk warmte te benutten. Logisch dat dan de temperatuur daalt tot onder het dauwpunt en men schades kan verwachten.

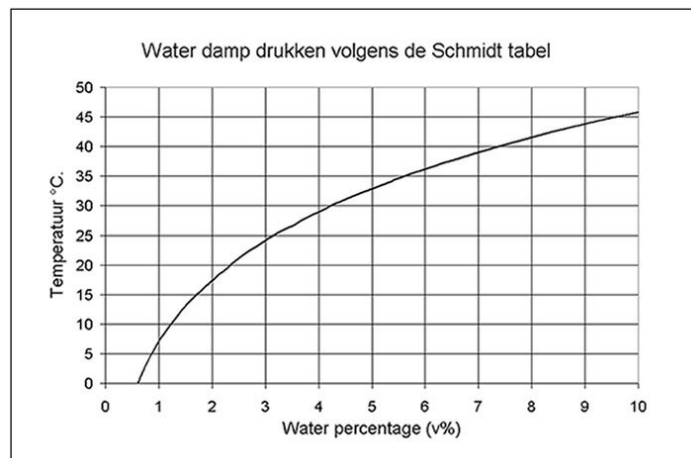
In afvalverbrandingsovens lekten rookgassen in het ketelhuis. Normaal wordt dat goed afgezogen door de ketelhuis ventilatoren, maar bij een breuk van een stoomleiding komt het gebouw vol stoom en watercondensaat te staan. Zoutzuur en zwavelzuur gassen in het rookgas lossen dan op in de mist en het ketelhuis verandert in een rookgaswaster en veel schade is het gevolg.

Bovenstaande 3 schades worden verder hieronder behandeld.

4.1 Atmosferische corrosie bij opslag

Wanneer een component, b.v. een warmtewisselaar, gedurende langere tijd wordt opgeslagen onder een dekzeil in de tropen, dan bestaat groot gevaar voor corrosie in het inwendige van de component. Voorwaarde is wel dat de component in open verbinding staat met de buitenlucht, b.v. doordat pijp-einden niet goed zijn afgesloten met afsluitdoppen. Overdag zal de warme vochtige lucht via onafgesloten pijp-einden in de component worden gezogen. Gedurende de nacht koelt de stalen warmtewisselaar onder het dekzeil af, waarbij de dauwpunt temperatuur van water kan worden onderschreden. Het water komt als een film op de stalen pijpen te liggen en zal de pijpen laten corroderen. Een eenvoudig rekenvoorbeeld geeft een indruk van de hoeveelheid gecondenseerd water.

Stel de dag en nachttemperatuur zijn 35 en 25°C bij een relatieve vochtigheid overdag van 85%. In onderstaande Figuur 19 is de water-damp tabel van Schmidt uit Figuur 1 omgezet in water percentages op de x-as.



Figuur 19. Het water percentage in de lucht bij een 100% relatieve vochtigheid.

Uitgaande van een ideaal gas situatie van de waterdamp kan de hoeveelheid moleculair water (n) dat condenseert worden berekend met de gas wet:

$$n = pV/RT$$

Daarin zijn :

p: druk in Pa (1 Pa = 1 e⁻⁵ bar ; 1 atm. = 1 e⁵ Pa)

V: Volume in m³

R: universele gas constante = 8.314 Joule/Mol/K

T: temperature in K

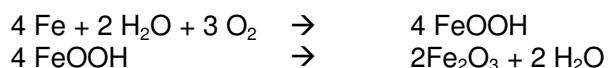
De hoeveelheid waterdamp per m³ lucht in de bundel bedraagt dan overdag:

$$n_1 = 1e5 \cdot 0.85 \cdot 0.056 / (8.314 \cdot (273+35)) = 1.879 \text{ Mol water damp}$$

Wanneer tijdens de nacht de dauwpunt temperatuur wordt onderschreden is de relatieve vochtigheid 100%. De hoeveelheid waterdamp in de lucht bedraagt dan:

$$n_2 = 1e5 \cdot 1.0 \cdot 0.0298 / (8.314 \cdot (273+25)) = 1.278 \text{ Mol water.}$$

Dus tijdens één nacht zal er 1.879-1.278 = 0.60 Mol ofwel 11 ml water condenseren. Dit condens op het pijpoppervlak zal gemakkelijk tot corrosie leiden volgens de reacties:



Beide reacties opgeteld levert:



Het is verleidelijk om de corrosiesnelheid te berekenen uit de eerste reactievergelijking met de vorming van het FeOOH. Zou men dat doen dan blijkt dat bij een pijpdiameter van 6 cm en aannemende dat slechts 5% van het oppervlak van de pijpen wordt aangetast (b.v. op de 6 uur positie van de liggende pijpen) de corrosiesnelheid slechts 0.08 mm/jr te bedragen.

Echter het gecondenseerde water wordt door de corrosie niet opgebruikt, maar komt weer beschikbaar bij de verdere oxidatie van het FeOOH tot Fe₂O₃. Het relatief kleine beetje water is dus in staat een ware verwoesting aan te richten in de warmtewisselaar.

4.2 Nitraat spanningscorrosie in luchtverhitters

De verbrandingslucht voor koepelovens wordt in een luchtverhitter voorverwarmd. Daartoe worden stenen in de luchtverhitter met gasbranders verhit, waarna de verbrandingslucht over deze hete stenen wordt geleid.

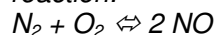
De buitendiameter en de hoogte van de luchtverhitters bij Hoogovens in Ijmuiden bedragen 10.7 en 46.4 m (Blekkenhorst¹³). De maximale temperatuur bij het dak van de luchtverhitter is 1550 °C. Bij dergelijk hoge temperaturen wordt NO_x gevormd. In oudere luchtverhitters is de temperatuur lager (<1340 °C) en NO_x ontstaat dan niet (Bohnenkamp¹⁴). Spanningscorrosie trad daar dan ook niet op. In 1977 werd bij de nieuwe luchtverhitters de eerste spanningscorrosie bij Hoogovens geconstateerd.

Er is veel gepubliceerd over de nitraat spanningscorrosie in de luchtverhitters (Blekkenhorst¹³, Harp^{15, 16}, Kalfa¹⁷, Sucker¹⁸ and Bühler¹⁹). De eerste schades zijn

gepubliceerd in 1965 (Bühler¹⁹). De luchtverhitters zijn aan de binnenzijde van de stalen wand geïsoleerd, dus niet aan de buitenzijde. Aanvankelijk werd de oorzaak van de spanningscorrosie schades toegeschreven aan de vorming van salpeterzuur als gevolg van het hoge gehalte aan NO₂ in het gas.

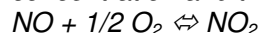
Blekkenhorst¹³ beschrijft het corrosie proces in de luchtverhitters als volgt:

"During firing of the stove the NO concentration increases because of the endotherm reaction:



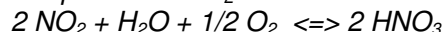
Pressurising the stove at the beginning of the blast period causes diffusion of NO to the steel shell and insulation. During the blasting period the NO concentration is decreased by oxidation to NO₂, diffusing back into the combustion chamber, blowing out etc.

At the start of the blast period, the NO₂ concentration is increased because of the higher NO concentration and the build-up of pressure as can be seen from the following reaction:



Below 650 °C the rate of NO₂-formation is significantly. The formation of NO₂ is fastest in the coldest area of the stove e.g. on the steel shell.

During the blast period the temperature of the steel shell will easily fall below the water dewpoint and NO₂ will dissolve in the water:



According to Blekkenhorst the reaction of the nitric acid and the dissolution of various compounds of the insulation material into the condense, yield a nitrate solution causing SCC of the stove shell."

Ofschoon Blekkenhorst meldde dat de reactieproducten met salpeterzuur verantwoordelijk kunnen zijn voor het nitraat milieu dat spaningscorrosie (SCC) veroorzaakt, geeft hij niet aan welke kationen aanwezig zijn. Omdat er genoeg stenen in de herverhitter aanwezig zijn zou calciumnitraat een van de agressieve producten kunnen zijn.

Er zijn wel meetresultaten van gassen en afzettingen in de luchtverhitters gepubliceerd, in onderstaande tabel samengevat:

Tabel 4.

Gas/afzetting	Hoeveelheid	Plaats	Referentie
NO ₂	80 vppm	Gas	Harp ^{15, 16} , Blekkenhorst ¹³
Nitraat in condensaat	1 tot 100 g/L	Condensaat	Harp ^{15, 16} , Blekkenhorst ¹³
Nitraat	4.5 g/kg	Isolatie laag aan de wand	Harp ^{15, 16} , Blekkenhorst ¹³
Sulfaat	0.6 g/kg	Isolatie laag aan de wand	Harp ^{15, 16} , Blekkenhorst ¹³
Chloride	0.1 g/kg	Isolatie laag aan de wand	Harp ^{15, 16} , Blekkenhorst ¹³
Nitraat	0.7 g/kg	Isolatielaag aan de gaszijde	Bühler ¹⁹
Sulfaat	5.6 g/kg	Isolatielaag aan de gaszijde	Bühler ¹⁹
Chloride	0.1 g/kg	Isolatielaag aan de gaszijde	Bühler ¹⁹

Het dauwpunt van het gas in de luchtverhitter bedraagt 67 °C. Aanwezigheid van de sulfaten in de isolatie wijst erop dat zwavelzuur gezien vanaf de gaszijde eerst condenseert. Daarna zal het NO₂ condenseren als salpeterzuur of het zal oplossen in het gecondenseerde water beneden het waterdauwpunt.

Een andere kijk op de chemie in de luchtverhitters bracht Harp¹⁵. Hij analyseerde het condens en de afzettingen aan de luchtverhitter wand en hij vond ammoniumnitraat, ofschoon het gas geen ammonium bevatte. Ze kwamen tot de conclusie dat ammonium kon worden gevormd bij de corrosie van het staal in het geconcentreerde salpeterzuur. De kathodische reactie bij de corrosie van het staal zou dan de reductie van nitraat in ammonium kunnen zijn.



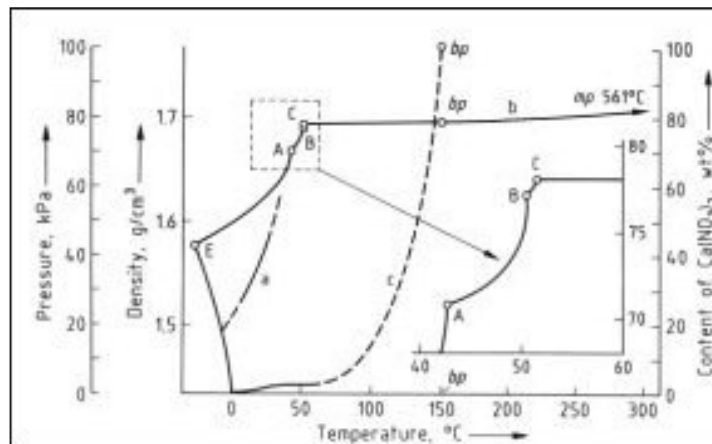
Harp deed enkele interessante experimenten:

In NO (75 vppm) en NO₂ (25 vppm) houdend gas deed hij corrosie experimenten boven en onder het dauwpunt van het gas. Water werd toegevoegd tot dauwpunten van 30, 45 en 60°C waren bereikt. De gassen werden daarna opgewarmd tot boven het dauwpunt (64, 80 en 125°C) en stalen monsters werden gedurende een week in de gassen geëxposeerd.

Het bleek dat op de plaatjes die bij 64°C waren geëxposeerd duidelijk ammoniumnitraat aanwezig was. De oorzaak van de ammoniumnitraat afzetting verklaarde Harp met de hygroscopische eigenschappen van deze stof. Het heeft grote consequenties voor het voorgestelde corrosiemechanisme in de luchtverhitters.

Wanneer de wand van de luchtverhitter boven het waterdauwpunt wordt verwarmd zal het ammoniumnitraat nog steeds water bevatten vanwege zijn sterk hygroscopische eigenschappen.

Omdat de luchtverhitters zijn gevuld met stenen en er een cementen lining tegen de stalen wand zit kan de aanwezigheid van calcium nitraat niet worden uitgesloten. Ca(NO₃)₂ heeft gelijksoortige hygroscopische eigenschappen als ammoniumnitraat. Ca(NO₃)₂ neemt echter per molecuul specifieke hoeveelheden water op. Zie Figuur 20 (Uhlman²⁰).



Figuur 20 Eigenschappen van een verzadigde oplossing van calcium nitraat in water (Zie onderstaande tabel voor meer informatie). Lijn a: dichtheid, lijn b: hoeveelheid calciumnitraat, lijn c: dampspanning

*Tabel.5 Gegevens voor het systeem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$.
De nitraten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Zijn stabiel in de temperatuur gebieden -28.7 tot 42.6 °C, 42.6 tot 50.6 °C, 50.6
tot 51.6 °C en 51.6 tot 151 °C zoals aangegeven in Figuur 20.*

Gegevens van het systeem Calciumnitraat-water. (Zie ook Figuur 20)					
Overgangspunt	Temperatuur (°C)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (wt%)	Gebied	Stabiele hydraat formule	smeltpunt (°C)
E (cryohydric punt)	28.7	12.9			
			E-A	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42.7
A	42.6	70.8			
			A-B	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	51.1
B	50.6	77.2			
			B-C	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
C	51.6	78.1			
			Boven C	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	561
Kookpunt (101.3 kPa) van de verzadigde oplossing	151	79			
Waterdampdruk over een verzadigde oplossing van vast $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$					
Temperatuur (°C)	0	10	20	30	40
Druk (kPa)	0.36	0.69	1.25	1.99	2.63

De oplosbaarheid van calcium nitraat is zeer hoog, zie onderstaande tabel 6.

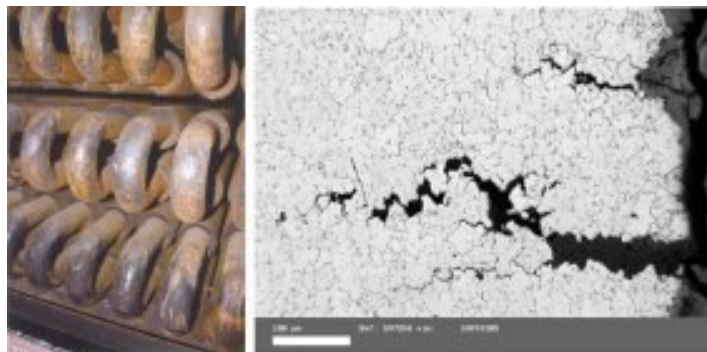
Tabel 6. Oplosbaarheid van calcium nitraten.

Temperatuur	Oplosbaarheid (kg/L)	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
0 °C	2.66	
18 °C		1.21
30 °C	6.60	
100 °C		3.76

Met betrekking tot SCC is het bekend dat het niet werkelijk van belang is welk type nitraat aanwezig is. Nitraat SCC wordt gevonden in calcium nitraat, ammonium nitraat, kalium nitraat, natrium nitraat, lithium nitraat en salpeterzuur (ASM, 1986).

4.3 Afgassenketels warmtewisselaars

In de jaren negentig hadden verschillende afgassenketels (in engelse literatuur Heat Recovery Steam Generators, afgekort HRSG) problemen door nitraat spanningscorrosie. De scheuren werden meestal gevonden in de lage temperatuur warmtewisselaars (70 tot 90 °C). Voor deze warmtewisselaars wordt over het algemeen een eenvoudig C-staal (St.35.8) gebruikt (Leferink¹²). Meestal traden de scheuren op in de bochten in gevinde pijpen, waar de inwendige spanningen relatief hoog zijn. Gevinde pijpen worden toegepast om het warmteoverdragend oppervlak van de wisselaar te verhogen Microscopische onderzoeken toonden aan dat de scheurvorming interkristallijn was.



Figuur 21. De bochten in gevinde pijpen van een warmtewisselaar in een afgassenketel, die last had van nitraat SCC.. De foto rechts laat een lichtmicroscopische opname zien van een gepolijst en geëts oppervlak waar de scheurvorming was opgetreden. (Foto KEMA, Leferink¹²).

Een gemiddelde gas samenstelling van een afgassenketel in de jaren negentig was: 18 v% CO, 50 vppm NO₂, 6.5 v% H₂O and 75v% N₂.

Over het algemeen wordt er uit veiligheidsredenen een geurstof (tetra hydro thyofeen) aan natuurlijk gas toegevoegd. En ook in de verbrandingslucht is wat S aanwezig als gevolg van luchtverontreiniging. Beide factoren zorgen er voor dat er minstens 0.15 vppm SO₃ in het rookgas van de afgassenketel aanwezig is. Uit Figuur 3 kan dan worden geconcludeerd dat dit in een 6.5% water houdend rookgas een dauwpunt van 95 °C veroorzaakt.

Dus er kunnen kleine hoeveelheden zwavelzuur condenseren in een afgassenketel. In de meeste installaties wordt de vorming van zwavelzuur voorkomen door de rookgastemperatuur boven het zwavelzuur dauwpunt te houden. Maar tijdens de perioden van opstarten en uit bedrijf gaan zal de temperatuur onvermijdelijk beneden het zwavelzuur dauwpunt komen en geringe algemene corrosie door zwavelzuur is niet te voorkomen.

Echter, in geval van een hoge concentratie aan NO_x in het rookgas zullen salpeterzuur en ammoniumnitraten ontstaan (volgens het in paragraaf 5.2 beschreven mechanisme van Harp [1985, 1990]). Deze nitraten zullen ernstige spanningscorrosie veroorzaken.

Aanwezige spanningen (in bochten en op gevinde pijpen) zullen de aantastingsnelheid zeer vergroten en leiden tot scheurvorming door SCC.

Wijziging van het materiaal St35.8 in 15Mo3 gaf geen verbetering. Uit praktijkervaring bleek ook dat spanningsvrij gloeien van de bochten van beide staalsoorten het optreden van spanningscorrosie niet verhinderde. In sommige publicaties werd aangegeven dat dit de

oplossing zou zijn (Bunning et al., 1990; , Dahl, 1978; Drodten et al., 1999; en Krautschick et al., 1987, 1988).

Om de spanningscorrosie tegen te gaan werden voorlopig de volgende maatregelen genomen:

- De inlaattemperatuur werd verhoogd tot 90 °C
- Er werd een nieuw type brander geïnstalleerd die in een lager NO₂ (< 20 vppm) gehalte resulteerde. Na installatie van deze branders werd de inlaattemperatuur weer verlaagd naar 70 °C.

Een typisch hoog NO₂ houdend GT gas bevat 50 vppm NO₂ en 6.5 % water en heeft een dauwpunt van 32.7 °C. Het waterdauwpunt van dit gas is hoger namelijk 38 °C. Tijdens bedrijf is de inlaat temperatuur minstens 70 °C, hetgeen condensatie uitsluit. Alleen in de perioden van uit bedrijf gaan en het opstarten kan salpeterzuur ontstaan doordat het NO₂ oplost in de gecondenseerde waterdruppels. De concentratie van het salpeterzuur zal ongeveer 10% zijn (zie Figuur 9).

Dus het meest realistische mechanisme voor nitraat spanningscorrosie in de afgassenketels in Nederland is het oplossen van NO₂ in condenserend zwavelzuur en de aangevoerde aërosolen. Door de inlaattemperatuur te verhogen boven het zwavelzuur dauwpunt kan de vorming van zwavelzuur-salpeterzuur mengsels worden voorkomen.

Echter, zoals al werd gemeld in paragraaf 4.2 worden in landelijke gebieden waar de lucht veel aërosolen met ammoniumnitraat bevatten, in de afgassenketel veel vast ammoniumnitraat aangetroffen. Hierbij kan door het hygroscopisch karakter van ammoniumnitraat bij hogere temperaturen nitraat spanningscorrosie optreden.

Men moet dus met beide mechanismen rekening houden.

4.4 Afgassenketels ,cold casings

In sommige afgassenketels wordt de isolatie aan de binnenzijde van de stalen omkasting gemonteerd. Tussen de isolatie en het hete gas worden nog roestvast stalen platen aangebracht (liner). Het voordeel is de lagere temperatuur van de omkasting, waarbij de mechanische eigenschappen van het staal dus beter zijn (geen kruip bijvoorbeeld). Men kan ook lichter construeren.

Maar er heerst een temperatuurgrediënt over de isolatie. De dauwpunten van water, NO₂ en SO₃ zijn aangegeven. De plaatsen waar condensatie optreedt zijn in Figuur 22 aangegeven voor 2 situaties: bij het opstarten/uitbedrijf gaan en bij normale bedrijfsvoering.

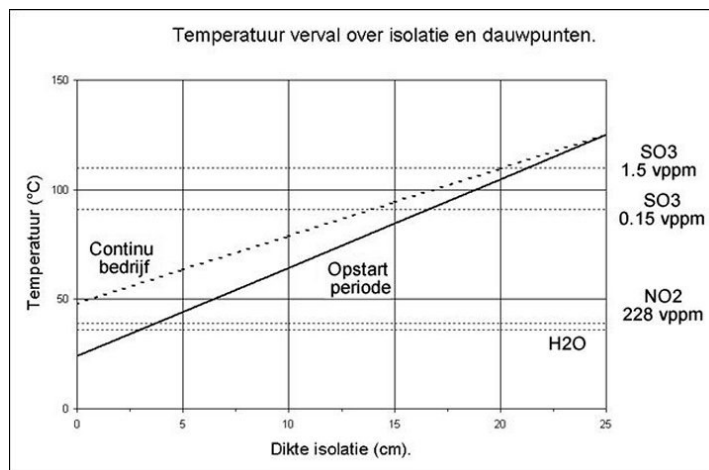


Figure 22. Schematische weergave van het condensatie proces in de isolatie voor een opstart/uit bedrijf gaan situatie en tijdens normaal bedrijf. Het oppervlak van de omkasting ligt op punt 0 en de liner op 25 cm afstand van de omkasting. De gestippelde lijnen geven de dauwpunten aan. Continu en opstart periode waren in oude Figuur verwisseld

Bij de opstart/uitbedrijf gaan perioden zal de temperatuur van de omkasting beneden het water dauwpunt zijn. Bij een NO_2 gehalte lager dan 150 vppm zullen NO_2 en NO oplossen in het watercondensaat, waarbij salpeterzuur ontstaat. Bij zeer hoge NO_2 concentraties zal salpeterzuur beginnen te ontstaan boven het water dauwpunt in de isolatie op een diepte van ca 3 cm vanaf de omkasting. Het SO_3 begint te condenseren op een diepte van 16.3 cm bij 0.15 vppm SO_3 en op 21.3 cm bij 1.5 vppm SO_3 . NO_2 zal oplossen in het zwavelzuur, resulterend in zwavelzuur/salpeterzuur mengsel.

Bij een normale bedrijfscondities zal de temperatuur van de omkasting boven het waterdauwpunt en dat van NO_2 liggen en condensatie treedt dan niet op. Echter het zwavelzuur/salpeterzuur mengsel zal wel worden gevormd in de isolatie op een diepte van 13.8 en 20 cm.

Omdat de bedrijfscondities niet steeds stabiel zijn (gas en omkasting temperaturen zullen variëren in een zeker gebied), zal de temperatuur over de isolatie ook wijzigen. Met de tijd zal de gehele dikte van de isolatie gevuld worden met zwavelzuur en salpeterzuur en de corrosieproducten van C-staal en reactieproducten met de isolatie. Ammonium en calciumcarbonaat zijn hygroscopisch.

Volgens Harp^{15,16} zal ammoniumnitraat pas bij een temperatuur van 120°C niet meer corrosief zijn omdat het watergehalte dan te laag is (minder dan 5%). Calciumnitraat verliest al zijn kristalwater bij 51.5°C. Dit betekent dat onder normale bedrijfscondities de nitraatzouten nog wel corrosief zijn.

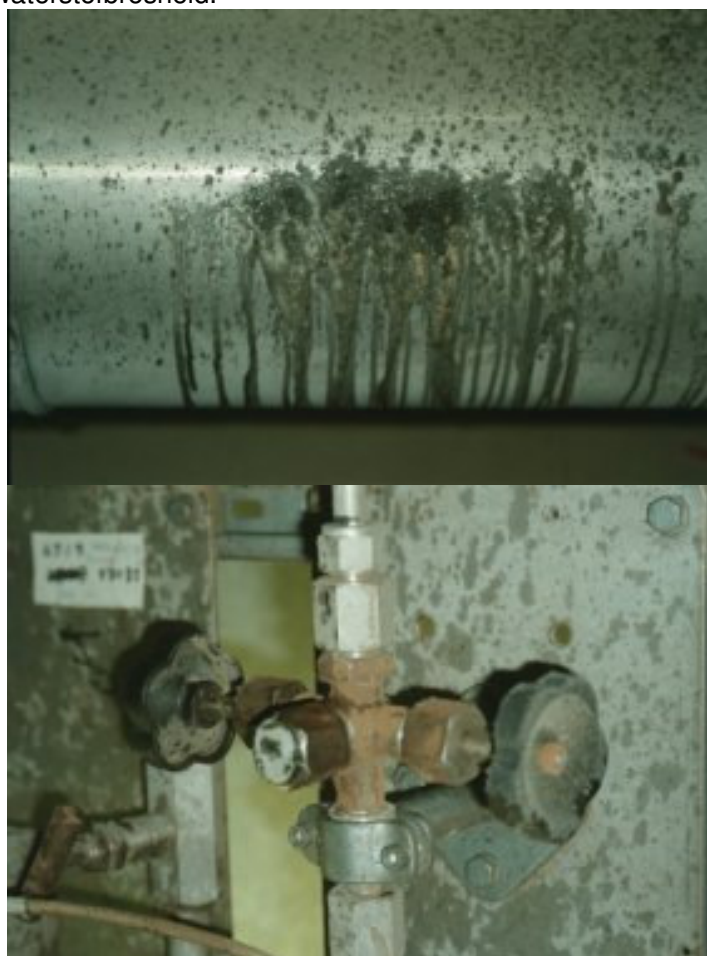
4.5 Corrosie in een afvalverbrandingsoven

In een nieuwe afvalverbrandingsinstallatie werd het afval verbrand op een discontinu bewegend verbrandingsrooster. Regelmatige overdrukpieken waren het gevolg en rookgas en vliegasekte weg uit de ketel in het ketelgebouw (de Weijer²⁷).

Tijdens de beginperiode van de installatie raakte een dichtingring lek en een grote hoeveelheid gecondenseerde stoom kwam in het ketelhuis terecht. Na afkoeling werd de afdichting zo snel mogelijk vervangen en de installatie werd weer in bedrijf genomen. Na circa 2 weken werd ernstige corrosie waargenomen op verschillende plaatsten in het ketelhuis:

- De gegalvaniseerde roosters van de gangpaden
- De stalen constructie van het gebouw
- De beplating van de ketel
- De proces pijpen.
- De veren, die worden gebruikt voor de ophanging van de ketel.

De ophangveren waren gescheurd en moesten alle worden vervangen. Direct na de stoom lekkage waren al veel veren gebroken als gevolg van de zure mist boven in het ketelhuis. De normale conditie in het ketelhuis is een droge atmosfeer en dan wordt er geen condensatie waargenomen. Microscopisch onderzoek van de veren leerde dat de scheurvorming een gevolg was van waterstofbroosheid.



Figuur 23 Aangetaste aluminium beplating en aangetaste stalen regelaars. (Foto ARN, de Weijer²⁷)

Het gehele ketelhuis is met water schoongemaakt om het zuur te verwijderen. De gasconcentratie in het ketelhuis ten gevolge van lekkage in de ketel; en de overdrukpieken kan bij benadering worden berekend. Bij deze berekening werden de volgende parameters meegenomen:

- Onderdruk in de ketel
- De waarde van de drukpieken
- De tijd perioden van de overdrukken
- De lengte van de open lasnaad
- De ventilatie in het ketelhuis.

Aangenomen is dat het rookgas zich homogeen in het ketelhuis verspreidde en dat plaatselijk nog geen condensatie optrad. In de directe omgeving van de het lek in de ketelwand zal een hogere rookgas concentratie aanwezig zijn dan aan de wand van het ketelhuis.

De toename van de rookgasconcentratie in het ketelhuis kan met de volgende vergelijking worden berekend:

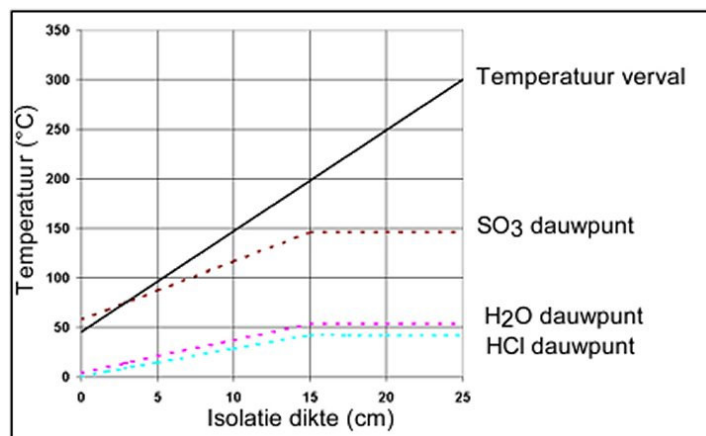
$$C = \text{lek} / \text{ventilatie} * (t/(1+t))$$

De uiteindelijke samenstelling van de atmosfeer in het ketelhuis samen met de dauwpunten zijn in onderstaande tabel vermeld.

Tabel 7. Samenstelling van het rookgas in de ketel, de atmosfeer in het ketelhuis en de verschillende daarbij behorende dauwpunten.

Gas	Rookgas in de ketel	Ketelhuis
SO ₃ vppm	18	0.033
SO ₂ vppm	140	0.260
HCl vppm	871	1.6
H ₂ O v%	125 mbar (12,5%)	7.2 mbar (0.72 %)
Dauwpunt H ₂ O	54	4.5
Dauwpunt SO ₃	146	58
Dauwpunt SO ₂	48	2
Dauwpunt HCl	42	1

Over de isolatielaag tussen de membraanwand en de aluminium beplating neemt de temperatuur af van ongeveer 300°C naar 45°C. De temperatuur in het ketelhuis bedraagt ca 30°C, wanneer de ketel in bedrijf is. SO₃ en HCl in het ontsnappende rookgas moeten als corrosieve gassen worden beschouwd.



Figuur 24 Het temperatuur verval over de isolatie buiten de membraanwand met de verschillende dauwpunten.

De SO₃ concentratie neemt af door verdunning van 18 vppm aan de membraanwand tot 0.033 vppm aan de aluminium beplating (gelijk aan de waarde in het ketelhuis). De berekende zwavelzuur dauwpunten voor deze concentraties zijn 146 en 58 °C.

De zwavelzuur druppels worden gevormd op het snijpunt van de temperatuurlijn en de dauwpuntlijn in Figuur 24, dus bij 75 °C en op ca 3 cm afstand van de aluminium beplating. De zwavelzuur concentratie bedraagt dan 70%. Zie Figuur 8. Condensatie van zwavelzuur treedt dus al op voordat het rookgas de aluminium beplating bereikt.

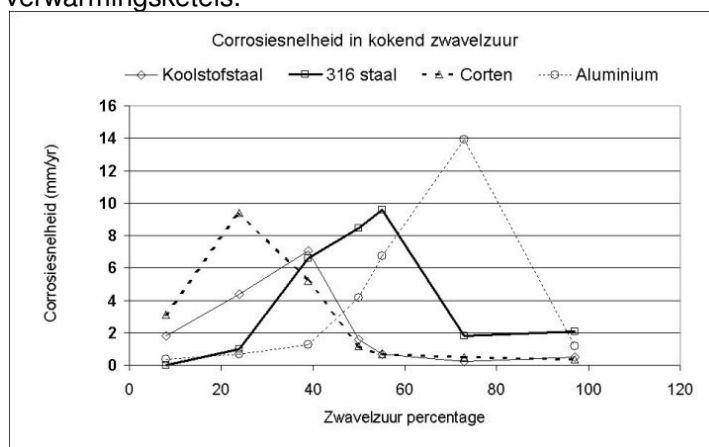
De dauwpunten van het zoutzuur in het rookgas bij de membraanwand en in het ketelhuis zijn erg laag. De zoutzuur concentraties bedragen 871 vppm (onverdund rookgas) en 1.6 vppm zoutzuur (verdund rookgas in het ketelhuis). De daarbij behorende dauwpunten bedragen 58 en 1 °C (bij de heersende waterdamp druk). Zoutzuur condenseerde niet in de isolatie binnen de aluminium beplating. Droog zoutzuur gas was in het ketelhuis aanwezig en werd met de ketelhuisventilatoren afgezogen.

Echter, zodra het ketelhuis was gevuld met het watercondensaat als gevolg van de breuk in de pakking van de stoomleiding, lost het ontsnappende zoutzuur gas direct op in de waterdampmist. De ventilatoren kunnen deze zware waterdruppeltjes niet gemakkelijk uit het ketelhuis afzuigen. Het zuur bleef in het ketelhuis achter en dit verklaart de ernstige corrosie na de pakkingbreuk. De corrosie werd vooral aangetroffen aan de ketelhuiswanden, de gegalvaniseerde gangpaden en bordessen en aan accessoires. De geharde springveren voor de ketelophanging braken als gevolg van waterstofbroosheid. Bovendien was er een gigantische schade door schoonmaak operatie en de periode van stilstand.

5 Invloed staalsamenstelling bij corrosie in condensaat

5.1 Corrosiesnelheid in zwavelzuur

Verschillende materialen (C-staal, Corten, AISI 316 en Aluminium) vertonen een maximum corrosiesnelheid bij verschillende zwavelzuur concentraties. Het materiaal aluminium heeft tot 40% zwavelzuur de laagste corrosiesnelheid., vandaar dat het veel wordt toegepast in hoog rendement verwarmingsketels.



Figuur 25. Corrosie van verschillende materialen in kokend zwavelzuur.

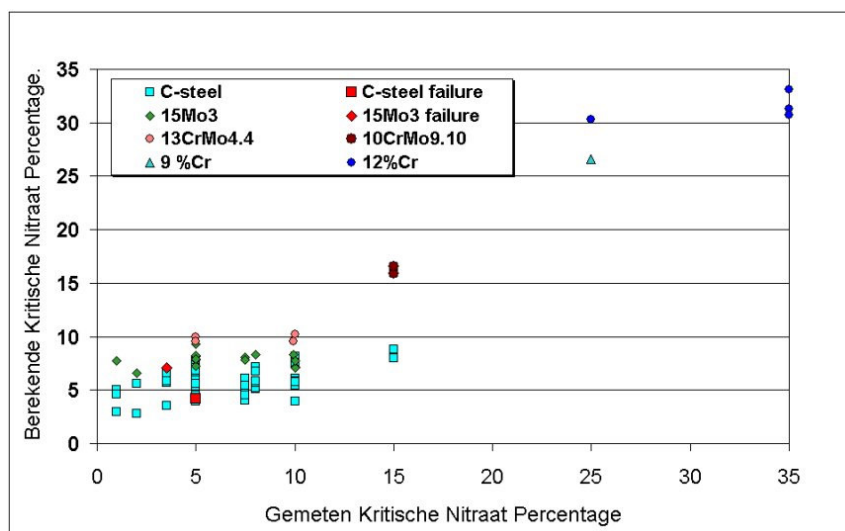
5.2 Nitraat interkristallijne corrosie (nitraat SCC)

Parkins^{28,29} vermeldt dat spanningscorrosie in nitraat omgeving altijd begint met interkristallijne corrosie en dat de scheurvorming moet worden beschouwd als een door spanningen (strain-assisted intergranular corrosion) ondersteunde interkristallijne corrosie. Op het corrosielaboratorium van KEMA werd de weerstand van eenvoudige C-stalen getest in ammonium nitraat oplossingen (Leferink¹²).

Staal monsters werden gedurende 100 uur bij een temperatuur van 90 °C in beluchte ammoniumnitraat oplossingen ondergedompeld. De concentraties van de oplossingen varieerden van 2 tot 35 wt.%. Na de test werden de monsters met een optische microscoop onderzocht op de diepte en het soort van de aantasting. Wanneer de aantasting meer dan 3 korrels diep was dan werd het materiaal beschouwd als gevoelig voor interkristallijne corrosie in die nitraat oplossing. Er werd een duidelijke correlatie gevonden tussen de staal samenstelling en de ammoniumnitraat concentratie waarin de corrosiediepte 3 korrels was. Voor alle materialen (C-staal, 15Mo3, 13CrMo44, 10CrMo910 and 12% Cr steel) was de correlatie:

$$\text{Kritische ammonium nitraat (\%)} = 6\text{Mo} + 2\text{Cr} + 1\text{Mn} + 8 - 12\text{Si} - 8\text{Cu} - 1\text{C}$$

De correlatie tussen de gemeten en berekende percentages wordt gegeven in Figuur 26.



Figuur 26. Correlatie tussen gemeten en berekende kritische nitraat concentratie

Er was geen verschil in weerstand tussen de stalen C-staal en 15Mo3.

In de afgelopen jaren werden de stalen afkomstig van schade als gevolg van nitraat spanningscorrosie geanalyseerd op chemische samenstelling en de kritieke nitraat concentratie berekend. Resultaten worden gegeven in onderstaande tabel 8.

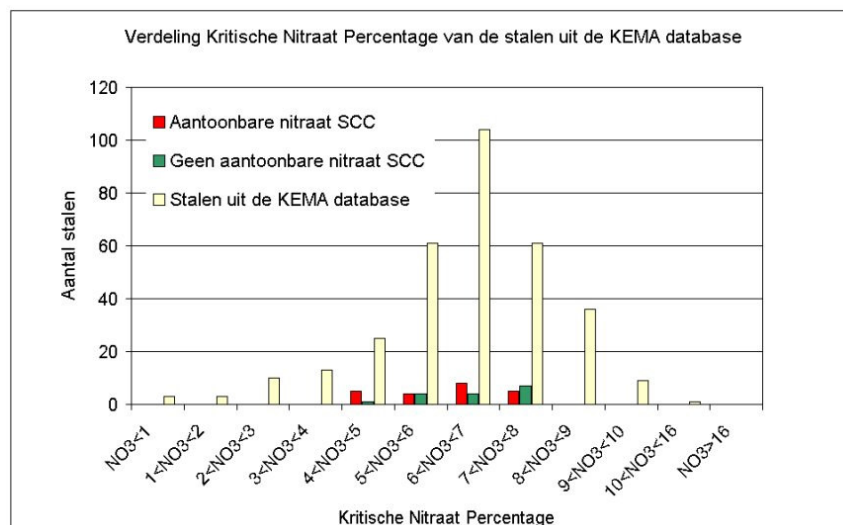
Tabel 8 – Chemische analyses van de stalen afkomstig van nitraat spanningscorrosie schadegevallen

Nummer	Staal-soort	Element (wt%)						Berekende kritische nitraat percentage
		Cr	Cu	Mo	C	Mn	Si	
1*	C-staal	0.08	0.21	0.02	0.11	0.61	0.31	3.4
2	15Mo3	0.08	0.14	0.25	0.17	0.67	0.22	6.4
3	15Mo3	0.14	0.18	0.27	0.15	0.61	0.23	6.2
4	C-staal	0.07	0.2	0.02	0.12	0.46	0.22	4.4
5	C-staal	0.06	0.04	0.01	0.11	0.48	0.25	5.2
6*	15Mo3	0.08	0.32	0.33	0.12	0.61	0.15	6.3
7	C-staal	0.07	0.14	0.01	0.08	0.49	0.15	5.7
8	C-staal	0.08	0.52	0.03	0.05	1.17	0.14	3.6
9	C-staal	0.02	0.021	0.002	0.13	0.959	0.324	4.8
10	C-staal	0.03	0.024	0.006	0.111	1.19	0.193	6.7
11	C-staal	0.058	0.42	0.052	0.05	1.09	0.17	4.1
12	C-staal	0.036	0.44	0.03	0.05	1.11	0.17	3.8
13	C-staal	0.036	0.44	0.03	0.05	1.12	0.17	3.8
14	C-staal	0.036	0.48	0.03	0.06	1.16	0.15	3.7
15	C-staal	0.036	0.33	0.03	0.06	1.23	0.19	4.5
16	C-staal	0.036	0.25	0.03	0.07	1.07	0.34	3.2
17	C-staal	0.1	0.11	0.03	0.07	0.49	0.17	5.9

* Deze stalen zijn ook getest in ammonium nitraat.

De laagste en hoogste waarde voor de kritische nitraat percentage waren 3.2 en 6.7 %. In de ketels waar spanningscorrosie was vastgesteld werden ook pijpen gemonsterd zonder schade. Ook van deze stalen werd de kritische nitraat percentage berekend. Deze weken niet duidelijk af van de stalen met aantoonbare schade.

Van alle stalen uit de KEMA database (Huijbregts³⁰) werd de Kritische Nitraat Percentage berekend en weergegeven in onderstaande Figuur 27. De stalen afkomstig van de ketels met aantoonbare nitraat SCC zijn mooi verdeeld over alle stalen uit de database. Dat geldt ook voor de materialen zonder aantoonbare spanningscorrosie uit de ketels met schade. Vandaar is het niet mogelijk om op basis van zijn samenstelling een C-staal te selecteren, dat meer weerstand zou kunnen hebben tegen interkristallijne nitraat corrosie.



Figuur 27 Verdeling van de C-stalen en laaggelegerde stalen uit de KEMA database voor berekende kritische nitraat interkristallijne corrosie.

Een optie om nitraat spanningscorrosie te bestrijden is te kiezen voor meer gelegerde stalen, zoals 10CrMo9.10. Echter vaak wordt vastgesteld dat de nitraat concentratie geleidelijk wordt opgebouwd tot hoge concentratie en dan zal ook de kritische waarde kunnen worden bereikt voor dit materiaal. Onder deze condities zal de toepassing van een staal met een hogere kritische nitraat percentage alleen het moment van de scheurvorming wat vertragen.

Een betere oplossing is om de chemische bedrijfscondities te verbeteren en de vorming van nitraat afzettingen te voorkomen. Nog een alternatief is om de wanden regelmatig te reinigen van nitraat afzettingen.

6 Conclusies

- Ofschoon er in de literatuur voldoende kennis aanwezig is over condensatie van corrosieve gassen worden er veel ontwerpfouten gemaakt in technische installatie. Bedrijf onder condities van condenserende gassen maakt het noodzakelijk zorgvuldig na te denken over de bedrijfstemperaturen en de risico's van condensatie.
- Aanbrengen van isolatie aan de binnenzijde van het rookgaskanaal en/of ketel (hot casing) is goedkoper dan het aanbrengen aan de buitenzijde (cold casing), maar geeft wel sneller aanleiding tot corrosie. In de isolatie zal op den duur condensatie van zwavelzuur en mogelijk ook salpeterzuur optreden.
- Condensatie van salpeterzuur kan spanningscorrosie veroorzaken in C-staal. Echter reactieproducten van salpeterzuur of isolatie kan de vorming van ammoniumnitraat en calciumnitraat tot gevolg hebben, evenzeer spanningscorrosie veroorzakende stoffen.
- Calcium en ammoniumnitraat zijn beide hygroscopische stoffen en kunnen water opnemen zelfs boven het dauwpunt van het rookgas, hetgeen resulteert in de vorming van een zeer corrosieve omgeving met betrekking tot spanningscorrosie.
- Nitraat SCC begint met interkristallijne corrosie hetgeen voornamelijk wordt beheert door chemische corrosie. Gloeibehandelingen of de selectie van een hoger sterkte materiaal zal de spanningscorrosie niet kunnen voorkomen. Een laag gelegerd 2% Cr staal heeft een redelijke bestandheid tegen interkristallijne corrosie in nitraat, hetgeen een betere weerstand tegen spanningscorrosie oplevert.

7 Literatuur referenties

1. ASM Handbook 1986
2. Blekkenhorst F. Brandenburg J.H., Stolwijk C.S.M. (1980). Stress corrosion cracking in hot blast stoves at Hoogovens IJmuiden" Iron and Steel Engineer March 1980, pg 55-59.
3. Bohnenkamp Konrad, Streckel Heinz, Cakir Ahmed (1983), "Zur interkristallinen Spannungsrissskorrosion von Stählen für Winderhitzer - Einfluss des stickstoffs." Archiv. Eisenhüttenwesen 54, Nr 7, pg 295-300.
4. Buhler Hans-Eugen, Kalfa Horst (1981), "Ursachen und Vermeidung der interkristallinen Spannungsrissskorrosion an Hochofenwinderhitzern." Radex-Rundschau Heft 3 pg 518-530.
5. Bunning A., Dahl W., Schwenk W. (1990), "Einfluss des Molybdangehaltes niedriglegierter Stähle auf die Spannungsrissskorrosion in Nitratlösungen unter CERT-Belastung "Werkstoffe und Korrosion vol 41, pp. 49-58.
6. Cox W., W. M.M.Huijbregts, R.G.I. Leferink Corrosion: Environments and Industries, , Volume 13C of ASM Handbook, 2006, pg 491-496. Components Susceptible to Dew-Point Corrosion.
7. Dahl W. (1987), "Untersuchungen zum einfluss von Temperatur, Nitratkonzentration und Potential sowie molybdangehalt und Gefugezustand auf die Spannungsrissskorrosion von Kohlenstoffstählen." Werkstoffe und Korrosion vol 38, pp 243-259.
8. Drodten P., Herbsleb G., Kuron D., Savakis S., Wendler-Kalsch E. (1991) Potentialabhängigkeit der korrosion Mo-freier und Mo-haltiger Stähle in calciumnitrat-Lösung und natronlauge. Werkstoffe und Korrosion 1991, vol. 42, pp. 128-138.
9. Harp G. Klima R., Sucker D.(1985), "Gasatmosphäre und Kondensat beim Winderhitzerprozess im Hinblick auf die Spannungsrissskorrosion", Stahl und Eisen 105, nr 2, pg 99-104.
10. Harp Gunther, Klima Rolf-Dieter, Sucker Dietrich (1990), "Einfluss betrieblicher massnahmen auf die Bildung korrosiver Kondensate beim Windhitzerbetrieb." Stahl und Eisen 110, nr 6, pg 121-127.
11. Hoftzyer P.J., Kwanten F.J.G. (1972) in G. Nonhebel (ed): Gas Purification Processes for air Pollution Control, Butterworths, London.
12. Huijbregts W.M.M., Leferink R.G.I., Anti-Corrosion Methods and Materials Vol 53, No 1, (2006) , pg 3-11 Influence of Steel Composition on Strain Induced Corrosion Cracking and Other Types of Corrosion
13. Huijbregts W.M.M., R.G.I. Leferink, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol 51, No 3, (2004), pg173-188. Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates
14. Huijbregts W.M.M., de Jong M.P, Timmermans C.W.M. , Anti-Corrosion Methods and Materials Volume 47 Number 5 2000 pg. 274-279. Hazardous accumulation of radioactive lead on the water wall tubes in coal fired boilers
15. Kalfa Horst, Buhler Hans-Eugen (1985), "Untersuchung der spannungsrissskorrosion an winderhitzern." Teil 2: Verknüpfung der betriebsergebnisse mit Laboruntersuchungen. Stahl und Eisen 105, Nr. 17 pg 877-884.
16. Krautschick H.J., Bohnenkamp K., Grabke H.J.(1987), "Influence of phosphorous on the intergranular stress corrosion cracking of carbon " Werkstoffe und Korrosion 38, 103 - 110 (1987).

17. Krauschick H.J., Grabke H.J., Diekmann W. (1988), "The effect of phosphorous on the mechanism of intergranular stress corrosion cracking of mild steels in nitrate solutions" *Corrosion Science*, vol 28, no. 3, pp. 251-258.
18. Land E. (1977), "The theory of acid deposition and its application to the dew point meter." *Journal of the Institute of Fuel*. June.
19. Leferink R.G.I., Huijbregts W.M.M. (2002). Nitrate stress corrosion cracking in waste heat recovery boilers. *Anti-corrosion Methods and Materials*, Vol. 49 No. 2, 2002, pg. 118-126.
20. Parkins R. N.(1980), "Predictive approaches to stress corrosion cracking failure", *Corrosion Science*, 1980, Vol. 20, pg. 147-166.
21. Parkins, R. N.(1973), "Environmental aspects of stress corrosion cracking in low strength ferritic steels", *Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys conference held at Unieux-Firminy (FR) June 12-16, 1973*, Pg. 601-624.
22. Perry, R. H., Chilton, C. H., *Chemical Engineers Handbook* 5th edition McGraw Hill, New York, 1973.
23. P-T diagram van water <http://www.du.edu/~jcalvert/phys/phase.htm>
24. Schmidt K.R. (1959), *Mitteilungen der V.G.B.* 63, 391-401 (1959)
25. Sucker Dietrich, Harp Gunther, Doerweiler Werner (1981). "Kondensate und gasatmosphäre in Winderhitzersystemen im Zusammenhang mit der interkristallinen spannungsrissskorrosion". *Stahl und Eisen* 101, heft 15/81, pg 25-31.
26. Ullman (1974), *Encyclopedie der Technischen al Chemie*. Vol 7, pg 515.)
27. Verhoff, F. H., Banchemo, J., *Predicting Dew Points of Flue gases*, Chem. Eng. Prog., August 1974.
28. Weast, R. C, *Handbook of Chemistry and Physics*, (1988), 69 the Edition, CRC Press, Inc. Pg B67.
29. Weijer Ton de, Huijbregts Wally, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 50, No. 5, (2003), pg 334-340. Severe corrosion in a waste incinerator plant due to flue gas and steam leakage,
30. Yen Hsiung Kiang (1981), "Predicting dew points of acid gasses" *Chemical Engineering* Febr, 9.