Abschlussbericht für BMBF Vorhaben

Einrichtung

VANTOM - Neuartige, ressourceneffiziente Korrosionsschutzsysteme gegen kombinierten Schwefel- und Natriumvanadat-Angriff in Anlagen zur Gewinnung von Energie und Vorprodukten aus Reststoffen Abschlussbericht

Förderkennzeichen: 03X3579B

Bewilligungszeitraum: 01/03/2013 bis 29/02/2016

Berichtszeitraum: 31/08/2016

Projektleiter: Mathias Schmahl

Hauptsächlich beteiligte

wissenschaftliche Bearbeiter: Mathias C. Galetz, Xabier Montero, Alexander Donchev, Christoph Beyer, Friedhelm Pogorzelski, Tilo Knaubel

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

VANTOM - Neuartige, ressourceneffiziente Korrosionsschutzsysteme gegen kombinierten Schwefel- und Natriumvanadat-Angriff in Anlagen zur Gewinnung von Energie und Vorprodukten aus Reststoffen

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Ziel des Vorhabens ist es, ein wirkungsvolles Korrosionsschutzkonzept für Werkstoffe zu entwickeln, das Prozessbedingungen zulässt, die essentiell sind, um bisher nicht ressourceneffizient genutzte Energieträger (Raffinerierückstände, Ölschlämme und Ölsande, etc.) einer umweltfreundlichen Verwendung als Ausgangstoff für die chemische Industrie und die Energieerzeugung zuzuführen.



Abbildung 1: Rohölraffinerieprozess (a) und Schema der partiellen Oxidation mit Wärmerückgewinnungsboiler (b).

Ein Beispiel für solche Prozessbedingungen ist die partielle Oxidation, in der Schwerstöl, Kunststoffabfälle, Bitumen oder Biomasse als Ausgangsstoffe verwendet werden können, um aus minderwertigen Energieträgern Energie und wertvolle Ausgangsstoffe der chemischen Industrie zu gewinnen (Abb. 1) Bei Verwertung dieser "Problemenergieträger" führen die Verunreinigungen zu extremem, korrosivem Angriff in den Anlagen, z.B. bei Verwendung von Schwerstöl, in Form von vanadathaltigen Ablagerungen und schwefelhaltigen, reduzierenden Gasen, die heute einen ressourcen- und umweltschonenden Prozess verhindern. Die Yara Brunsbüttel GmbH ist eine der wenigen Firmen weltweit, die trotzdem versucht, den im Vergleich zu anderen Verfahrensvarianten energetisch effizientesten Betrieb der partiellen Oxidation mit Abhitzekesseln zu fahren. Die Abhitzekesselvariante erzielt mit Abstand den höchsten Wirkungsgrad im Prozess. Hier werden allerdings im Moment mangels eines wirksamen Korrosionsschutzkonzepts Stähle eingesetzt, die oft in weniger als einem Jahr Laufzeit Durchbrüche zeigen, weil sie dem hohen H₂S-Gehalt im Gas und vanadathaltigen Schlacke-Ablagerungen in Verbindung mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken nicht standhalten (Abb. 2).



Abbildung 2: Foto eines Boilers (a) und Schema mit in rot markierten Bereichen in denen Löcher auftreten (b).

Angesichts der Produktionsverluste wie auch der beträchtlichen Reparaturaufwendungen ist diese Art der häufig unterbrochenen Betriebsweise mit dem Ziel der Ressourcenschonung nicht zu vereinbaren. Da gleichzeitig die Prozessatmosphäre eine bisher nicht wissenschaftlich erforschte Herausforderung an die eingesetzten Werkstoffe stellt, ist es notwendig neue Wege des Korrosionsschutzes zu erforschen, um in Zukunft wesentlich effizientere Energiegewinnungsverfahren breiter nutzbar zu machen und moderne Prozesse wie Kombikraftwerke mit integrierter Vergasung (Integrated gasification combined cycle - IGCC) für "Problemenergieträger" zu öffnen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Projektlaufzeit war auf 36 Monate festgelegt (Abb. 3). 4 Meilensteine und 7 Arbeitspakete wurden bestimmt, um den Fortschritt des Projekts zu evaluieren.



Abbildung 3: Zeitplan des Projekts VANTOM.

<u>Meilenstein 1</u>: Entwicklung von potenziellen Inhibierungsmethoden. Additivkombinationsmöglichkeiten wurden identifiziert, erfolgsversprechende Beschichtungen müssen im Labor darstellbar sein

<u>Meilenstein 2:</u> Identifizierung erfolgreicher Additive und Beschichtungskonzepte im Labor. Das Inhibierungspotenzial der Systeme für sauerstoffarme sulfidierende Atmosphären ist bewertet. Die entwickelten Beschichtungen führen zu einer Verbesserung. Diese Punkte sind stark risikobehaftet. Sollte nur eine Entwicklung in den Umgebungen deutlich widerstandsfähiger sein, wird das Konsortium sich auf die Optimierung dieser Route konzentrieren. Parallel wurde die Schadenszone im Reaktor eingegrenzt <u>Meilenstein 3</u>: Darstellung eines Prototypsystems für einen Feldversuch. Ein für einen Feldversuch geeignetes System ist entwickelt.

<u>Meilenstein 4</u>: Konzept für einen Einsatz an bestehenden Anlagen. Zu diesem Zeitpunkt soll ein konkretes Konzept für eine industrielle Umsetzung in bestehenden Anlagen ist entwickelt

Abbruchkriterien

- 1. Wenn die technische Umsetzbarkeit der erarbeiteten Lösungen unmöglich wird
- 2. Wenn stark nachlassendes industrielles Interesse an dem Prozess der partiellen Oxidation besteht

Die Arbeitspakete und die durchführenden Stellen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Arbeitspakete und deren	Verteilung auf die Projektpartner.

	E. I. ("1.	14/ - 14	1	Denter
Arbeitspunkt	Federfuhrung	Weitere	beteiligte	Partner
Korrosionsangriff	Yara	DFI	Borsig	Air Liquide
Simulation	Air Liquide	Borsig	DFI	Yara
Beschichtung	DFI	Borsig		
Prüfung	DFI	Air Liquide		
Feldversuch	Yara	Borsig	DFI	
Reparaturmethodik	Borsig	Air Liquide		
Additive	DFI			

AP Korrosionsangriff

Yara: Von Yara wurden umfangreiche Öluntersuchungen durchgeführt, um die Prozessbedingungen mit dem Korrosionsverhalten zu korrelieren. Hierfür war insbesondere die Aufarbeitung der Historie der Untersuchungsberichte (kritische Elementen im Öl, Ausfälle) notwendig.

Borsig Gladbeck: Entnahme von Proben zur Untersuchung des Korrosionsangriffs. Nach einem Schadensfall erfolgt die Durchführung einer umfassenden Dickenmessung der Boiler-Windungen in Abstimmung mit den Partnern, um den geschädigten Bereich genau eingrenzen zu können. In Absprache mit den Partnern Air Liquide und DFI wurden zur Untersuchung lokal Proben aus der Rohrwendel entnommen.

Air Liquide: Es soll ein Vergleich mit ähnlichen Fällen in anderen Anlagen folgen. Daneben erfolgte die Ermittlung der genauen Schadensmechanismen (Wechselwirkung zwischen

Sulfidierung und Belagskorrosion) zusammen mit dem DFI. Air Liquide betreut weltweit zahlreiche Anlagen und kann daher den Korrosionsangriff mit ähnlichen Schäden vergleichen und auf diese Weise das Potenzial der Beschichtung für andere Prozesse identifizieren.

DFI: Es erfolgte die Festlegung und Entnahme von Proben zur Untersuchung der Schlackenbildung und des Korrosionsangriffs mit metallographischer Untersuchung zur Bewertung und zur Eingrenzung des geschädigten Bereichs. Abtragsraten und Schadensbild wurden mit den anderen Partnern diskutiert und mit den Erkenntnissen zur Prozessführung bei Yara sowie den theoretischen Berechnungsergebnissen von Borsig und Lurgi abgeglichen und korreliert um den Schadensmechanismus und die am meisten gefährdeten Bereiche zu identifizieren. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Untersuchung der Zusammensetzung (EDX), Struktur (XRD) und des Schmelzverhaltens (DSC) der Beläge, die von Yara aus dem Reaktor entnommen wurden. Insbesondere soll die Einsatzes unterschiedlicher Feedstockqualitäten Auswirkung eines auf die Ablagerungsbildung untersucht werden. Diese Erkenntnisse bildeten die Grundlage um Bereich einzugrenzen, sowohl hinsichtlich des Reaktors, als den auch der Prozessbedingungen, in dem eine Beschichtung aufgebracht werden musste.

AP Simulation

Yara: Es wurden die die geometrischen Daten des Boilers zur Simulation des Strömungsprofils, sowie der Designtemperaturverteilung zur Eingrenzung des Schadensbereichs zur Verfügung gestellt. Durch das Verständnis der Einflussparameter auf den lokal auftretenden Schaden sowie durch die Untersuchung und die Simulationsrechnungen lassen sich gegebenenfalls konstruktiv Gegenmaßnahmen ergreifen und es lässt sich die korrosive stark beanspruchte Zone eingrenzen. Ziel ist es den Bereich, der im Schadensfall ausgetauscht werden muss zu minimieren bzw. die Beschichtung nur auf einen kleinen Teilbereich des Kessels aufbringen zu müssen. Aufgrund der verwendeten Beschichtungsmethode bot es sich jedoch an den gesamten Kessel zu beschichten.

Borsig Berlin: Simulation der Temperatur- und Strömungsprofile. Auf Grundlage der von Yara ermittelten Daten soll eine Finite-Elementsimulation durchgeführt werden, um den Einfluss z.B. von Belägen auf das Temperaturprofil und die Strömungsverhältnisse gemeinsam mit dem Partner Air Liquide zu ermitteln. Hierzu werden bereits verfügbare globale Modelle für Kessel in der Weise angepasst, dass beschichtete Bereiche

hinsichtlich des lokalen Wärmeeinflusses gezielt untersucht werden. Gleichzeitig kann der Einfluss der Beschichtung aufgezeigt werden.

Air Liquide: Finite Element-Berechnungen. In Abstimmung mit dem Partner Borsig wurden die wesentlichen Betrachtungen zum Strömungsprofil bei der Air Liquide durchgeführt, um z.B. den Einfluss von Querschnittänderungen, Foulingschicht, Öl und Gasbetrieb, Beschichtungen oder Ablagerungen auf das Strömungsprofil zu ermitteln. Insbesondere der Einfluss der Foulingschicht auf die Wärmeverteilung muss im Verlängerungszeitraum verstärkt betrachtet werden, da sich in den Untersuchungen des DFI aufgrund der beobachteten Korrosionserscheinungen 600°C als wahrscheinlichere Oberflächentemperatur auf der Boilerinnenseite erwiesen hat (Designtemperatur ist 450°C). Hierzu ist es erforderlich, das Rechenmodell mit weiteren Daten auszustatten wie Stoffdaten der beobachteten Foulingschicht und auch die nach dem Betrieb gemessenen und Korrosionsschichtdicken (Foulingfaktor). Fouling-Nach der Ermittlung der Verhältnisse im Kessel werden diese mit den Korrosionsdaten korreliert und gemeinsam mit Borsig und Yara werden mögliche Veränderungen diskutiert.

DFI: Thermodynamische Berechnungen. Mittels thermodynamischer Berechnungen ist eine Vorhersage von potenziell entstehenden Verbindungen und Korrosionsprodukten abhängig von Temperatur und Druck möglich. Hierfür ist die Oberflächentemperatur entscheidend. Insbesondere liegt das Augenmerk in der Verlängerungsphase auf der Klärung der Starttemperatur für den Beginn des starken Sulfidschichtwachstums, das einen wesentlichen Beitrag zum Fouling leistet.

AP Beschichtung

Borsig Berlin: Von Borsig wurde die Fertigung für die Beschichtung koordiniert. So erfolgte die Erarbeitung und Festlegung Randbedingungen. die für von eine Beschichtungsherstellung mit dem Fertigungsprozess der Rohrwendeln kompatibel sind. insbesondere die Prozessparameter, wie Dazu wurden Aufheizraten, Maximaltemperaturen und Haltedauern definiert und zusammengestellt. Gemeinsam mit den Firmen Tubetec und Kopschina wurde die industrielle Umsetzbarkeit von verschiedenen Beschichtungsvarianten auf vier Rohre eines Boilers realisiert.

DFI: Entwicklung einer Beschichtung gegen Vanadatkorrosion. Es wurde eine Aluminiumslurrybeschichtung entwickelt, die durch Befüllung des Reaktors aufgebracht werden konnte. Auf den vier Rohren eines Boilers wurden unterschiedliche

Beschichtungsvarianten aufgebracht und anschließend einem Wärmebehandlungsprozess an Luft bzw. Argon unterzogen.

AP Prüfung

Borsig Gladbeck: Kesselrohrdruckprüfung. Nach der Aufbringung der Beschichtung auf den Abhitzekessel musste die mechanische Belastbarkeit des Rohrschnittes mittels Druckrohrinnenprüfung nachgewiesen werden, da es sich bei dem Abhitzekessel um ein Bauteil handelt, dass einer Druckdifferenz von 20 bar ausgesetzt ist. Die Beschichtung führte zu keiner Verschlechterung der geforderten Eigenschaften.

Air Liquide: Korrosionstest unter Druck. Nach der Entwicklung eines geeigneten Beschichtungssystems durch das DFI wurde die Prüfung und Erprobung des Schutzkonzepts unter Druck und Temperaturbeaufschlagung in einer Pilotanlage zur Synthesegaserzeugung in einer realen korrosionsintensiven Industrieatmosphäre beim Projektpartner Lurgi durchgeführt.

DFI: Ein essentieller Punkt war die experimentelle Entwicklung und Prüfung der Schichten im Laborversuch bei Einwirkung von Vanadatschmelzen. Abhängig von der Beschichtung, sollten dadurch schützende Schichten identifiziert werden. Mit den ausgewählten Systemen wurden weitere Tests durchgeführt, bezüglich einer zyklischen Belastung, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und hinsichtlich der Wirktemperatur, ab der die Vanadate mit den Beschichtungselementen reagieren (mittels DSC). Nach der Identifikation und Laborerprobung einer wirksamen Beschichtung wurde das Aufskalieren auf einen Rohrabschnitt für den Feldversuch begleitet. Dieser Schritt erfolgte in enger Abstimmung mit den Projektpartnern.

AP Feldversuch

Yara: Feldversuch in der Anlage. Während des geplanten Feldversuches am Kesselabschnitt soll bereits während des Betriebes die beschichtete Stelle in bestimmten Abständen endoskopisch oder mittels Ultraschallwanddickenmessung untersucht werden und mit den bisherigen Rohrwendeluntersuchungen an unbeschichteten Rohrwendeln, die eine ähnliche Laufzeit aufweisen verglichen werden.

Borsig Gladbeck: Realisierung einer Beschichtung für den Feldversuch. Bei Borsig in Gladbeck erfolgte in enger Abstimmung mit dem Partner DFI die Fertigung eines beschichteten Abhitzekessels.

AP Reparaturmethodik

Borsig Berlin/Yara/ Air Liquide: Prüfung der Beschichtung als Reparaturmethode. Beschichtung als Reparaturmethode wurde von Anfang an von Lurgi stets als wichtiger Punkt propagiert und auch als Punkt beim Antrag unter Eigennutz/Eigenmotivation Air Liquide aufgeführt, auch als Nutzen für Borsig/mittelständische Betriebe. Die Systematik Entwicklung Prozesskette und zugehörige Parameter einer erfolgreichen Reparatur wurde maßgeblich von Lurgi initiiert. Air Liquide hat auch weiterhin an der Ausarbeitung eines praxisnahen Workflows großes Interesse und soll federführend gemeinsam mit den anderen Partnern das Prüfen der Umsetzbarkeit und die mögliche Entwicklung der Prozesskette einer Fertigung der Beschichtung als Reparaturmethode evaluieren. In diesem Zusammenhang wurde auch die Beständigkeit der Beschichtung auf spätere Beizvorgänge (DFI) untersucht. Das beschichtete Wendelsystem bestand zur Hälfte aus einer wiederverwendeten Schlange, die als Indikator für eine mögliche Reparaturvariante herangezogen werden kann. Dafür sind zwingend die Ergebnisse der endoskopischen Untersuchung sowie der Belagsentnahme bei der nächsten Revision notwendig (Borsig/Yara). Bereits als Erfolg hinsichtlich einer möglichen Reparatur ist zu werten, dass es gelang den Kessel für den Feldversuch als Neu-Alt-Kombination auszuführen.

AP Additive

Dechema: Wirksamkeit verschiedener Additive/Beschichtungselemente. In Laborversuchen sollen Additive (Magnesium, Kalzium) metallisch oder als verschiedene Verbindungen (Oxide. Intermetalle) untersucht werden, die potenziell für einen Einbau in Beschichtungen geeignet sind. Zum einen sind dafür direkt Korrosionsuntersuchungen in einem Rohrofen mit künstlicher Atmosphäre gemäß der partiellen Oxidation und künstlicher Belagszugabe vorgesehen. Zum anderen muss das Reaktionsverhalten zwischen den Vanadiumoxiden und den Additiven untersucht werden, um die Parameter (vor allem die nötige Temperatur) für die gewünschte Bildung von hochschmelzenden (unschädlichen) Verbindungen zu bestimmen. Anschließend können die gebildeten Kristallstrukturen mittels XRD bestimmt werden. Hierzu sollen Additive auf einen Stahl aufgebracht werden und im Labor ein Korrosionstest durchgeführt werden. Des Weiteren soll auch hier die Reaktionstemperatur zwischen Additiv und Vanadium untersucht werden. Zudem sollen thermodynamische Berechnungen erfolgen, um eine Abschätzung der Auswirkungen von Additivdosierungen auf die Verlegung von Rohren durch Nebenreaktionen zu geben.

Yara: Prüfung der Additivroute. Nach einem erfolgreichen Laborversuch (Dechema) hinsichtlich der Wirksamkeit von Additivzusatz, soll noch einmal geprüft werden, ob hier ein Feldversuch in Zukunft wirtschaftlich sein könnte. Ein solcher Versuch würde jedoch außerhalb des Projekts geplant und finanziert werden.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Hintergrund

Die Yara Brunsbüttel GmbH ist Betreiber einer mit Schwerstöl gespeisten Anlage zur Erzeugung von Ammoniak und Harnstoff. Diese Anlage arbeitet mit Abhitzekesseln, hergestellt durch den Projektpartner Borsig, unter einem Prozessgasdruck von 63 bar und einem Wasserdampfdruck von ca. 73 bar bei 300°C auf der Außenseite. Die Hauptbestandteile des Gases sind ca. 44,5% H₂, 51,4% CO sowie Methan, Stickstoff und H₂S. Das Prozessgas strömt in den Abhitzekessel mit einer Temperatur von ca. 1400°C, dies entspricht Wandtemperaturen von bis zu maximal ca. 650°C. Seit Jahren kommt es immer wieder zu Schäden in den Abhitzekesseln. Um dem zu begegnen, wurde im Jahr 2005 das Wandmaterial von 10CrMo910 auf den höher-chromhaltigen P91 geändert und die Rohrreduzierungen zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeiten verschoben sowie deren Geometrie verändert. Dennoch traten nach wie vor schon nach relativ kurzen Laufzeiten, in der Größenordnung von 10000h, lokal Durchbrüche in der Rohrwand auf, die dann einen Wassereinbruch in den Kessel verursachen. Im Jahr 2010 wurden zu diesen Schäden bei dem Projektpartner Dechema Forschungsinstitut (DFI) Schadensfalluntersuchungen durchgeführt.

In Abbildung 4 ist die Elementzusammensetzung der Ablagerungen an einem Querschliff einer Stelle eines Rohres gezeigt, das noch keinen katastrophalen Schaden aufweist, gleichzeitig aber die Vorstufe und die Ursache für den korrosiven Angriff erkennen lässt.



Abbildung 4: Elementverteilungsbilder in den Aschebelägen und der Metallrandzone

In den Elementverteilungsbildern (Abb. 4) sind starke Natrium- und Vanadiumanreicherungen zu sehen, eine Elementkombination, die zur Entstehung von niedrig schmelzenden Verbindungen neigt, die wiederum lokal begrenzt den Rohrwerkstoff stark angreifen können. In der Metallrandzone ist gleichzeitig eine starke Sulfidbildung zu beobachten, ausgelöst durch den H₂S-Angriff. Zusätzlich findet man in der Metallrandzone Chlor und Sauerstoff. Somit kann sich keine homogene Schutzschicht unter dem Belag ausbilden. Deutlich sind zwei unterschiedliche Schichtzusammensetzungen des Belags zu sehen. Zunächst scheint ein Öl mit einem niedrigen Natrium- und einem hohen Kalziumgehalt verwendet worden zu sein.

Die Korrosionsprodukte sind in dem ersten Fall "harmloser", da ein hoher Anteil an Kalzium den Schmelzpunkt der Ablagerungen erhöht und damit die Flüssigphasenkorrosion inhibiert. Als in einer folgenden Ölcharge größere Mengen Natrium und weniger Kalzium vorhanden waren, haben sich lokal gefährliche Natriumvanadatverbindungen gebildet, die dann sehr schnell zum Versagen führten. Die Schäden werden häufig nach einer Rohrverjüngung beobachtet. Die Verwirbelungen im Gasstrom scheinen eine weitere Aufoxidation der Vanadate zu Vanadiumpentoxid sowie die Ablagerung zu begünstigen. Die Korrosion tritt vorwiegend bei ca. 4 Uhr in der

Zugzone am Rohr auf. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine lokale bevorzugte Ablagerung flüssiger Aschen in dieser Zone, die durch Schwerkraft und Gasstromgeschwindigkeit bestimmt ist. Eine offenkundige Möglichkeit die Korrosion zu vermeiden, ist natürlich die Verwendung von reinerem Brennstoff mit niedrigerem Vanadiumgehalt. Dann verschwinden aber auch die zuvor erläuterten wichtigen Vorteile der Nutzung des einerseits minderwertigen Energieträgers Schwerstöl. Werkstofflich oder prozesstechnisch gibt es im Moment für diese Art der Korrosion keine Gegenmaßname, die Stand der Technik und damit industriell umsetzbar wäre, insbesondere weil das Zusammenspiel von Sulfidierung und schmelzflüssigen Phasen nicht erforscht ist.

Bei höheren Gehalten von Vanadium entstehen bei der Verbrennung verschiedene Vanadiumoxide; davon ist z.B. VO₂ flüchtig und in der Gasphase stabil [Halstead et al., 1969]. In sauerstoffarmer Atmosphäre können sich auch festes V₂O₃ und VO bilden [Anderson and Kahn, 1970]. Wenn die Temperatur des Gasstromes abnimmt, kann das Vanadatkondensat Sauerstoff weiteren absorbieren und sich zum kritischen Vanadiumpentoxid (ab 690°C flüssig) umwandeln. Dies ist durch den niedrigen Sauerstoffpartialdruck im Prozessgas aber eher unwahrscheinlich. Wenn zusätzlich Natrium zur Verfügung steht, bildet sich auch bei niedrigem Sauerstoffangebot NaVO₃ [Halstead et al., 1969], mit einem Schmelzpunkt knapp oberhalb von 600°C. Daneben gibt es verschiedene weitere Na-V-O-Verbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten von minimal 525°C (siehe Abbildung 5).



Abbildung 5: Phasendiagramm V₂O₅-Na₂O [Seitersten et al. 1987]

Für die beschriebenen Prozessbedingungen in reduzierenden Atmosphären kommt als wesentlich erschwerend hinzu, dass diese Schmelzpunkte ändern, bereits wenn der Sauerstoffpartialdruck von nur 1 atm auf 0,2 atm vermindert wird (siehe oben links eingefügte Graphik in Abbildung 5).

Unabhängig voneinander sind sowohl Vanadatkorrosion als auch Sulfidierung relativ gut erforscht. Vanadatkorrosion ist, trotz der deutlich niedrigeren Vanadiumgehalte, in Gasturbinen seit langem ein bekanntes Problem und wird dort mittels Inhibitorzusätzen bekämpft [Fichera et al.,1987]. In Gasturbinen wird meist die Menge an Natrium, Vanadium und Magnesium im Öl gemessen und entsprechend dazu eine Mg-haltige Verbindung zugegeben [Hancock, 1983]. Magnesiumoxid reagiert dann während der Verbrennung mit V₂O₅ und Natriumvanadaten zu Magnesiumvanadat $3MgO \cdot V_2O_8$ mit einem Schmelzpunkt von 1125°C bzw. bei niedrigerem Mg-Gehalt zu $2MgO \cdot V_2O_5$ mit einen Schmelzpunkt von immerhin noch 835°C [Fichera et al., 1987].



Abbildung 6: Effekt verschiedener Additive auf den Schmelzpunkt einer Modellasche mit der Zusammensetzung (in Gew.%) 60% V₂O₃, 15%. Na₂SO₄, 10% CaO, 5% PbO, 5% SiO₂ und 5% Fe₂O₃ [Reid, 1971]

Neben Magnesium können aber auch andere bisher nicht im Detail untersuchte Additive wie Kalzium oder Nickel den Schmelzpunkt von Schlacken erhöhen (Abbildung 6). Wenn die Schlacken hingegen flüssig sind, greifen sie die darunterliegenden Schichten und die Grundwerkstoffe stark an. Die metallischen Werkstoffe, die üblicherweise im Apparateund Anlagenbau oder in Gasturbinen Verwendung finden, bilden bei hohen Temperaturen in der Regel eine Schutzschicht aus Korrosionsprodukten aus, die bei idealen Umgebungsbedingungen fest haftend und dicht ausgebildet ist und ein sich stetig verlangsamendes Dickenwachstum aufweist. Bei hohen Gehalten von Schwefel und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken sind Sulfide anstatt von Oxiden stabil. Insbesondere

Chromsulfid wächst sehr langsam. Generell ist in H₂S-haltiger Atmosphäre hinsichtlich der flächenhaften Sulfidkorrosion ein höherer Chromgehalt vorziehen, so schützen Gehalte oberhalb von mehr als 15% sehr gut [Schulte et al. 1998]. Zu beachten ist, dass die kommerziellen Legierungen für hohe Temperaturen fast alle deutliche Anteile an Nickel enthalten. Von stark nickelhaltigen Werkstoffen ist in CO- und H₂S-Atmosphäre aber abzuraten, da sich hier neben den Vanadate auch andere flüchtige bzw. flüssige Korrosionsprodukte bilden können, z.B. gasförmiges Ni(CO)₄ [Higman, 2008] oder ein Nickel/Nickelsulfideutektium bei 635°C, das zu extrem schneller Metallauflösung führt. Im Hinblick auf den Sulfidangriff sind Kobalt und Eisenbasiswerkstoffe besser geeignet mit eutektischen Sulfidschmelzpunkten von 880 bzw. 985°C. Die Wirkung schmelzflüssiger Vanadate auf Sulfidschichten zu untersuchen, ist ausdrücklich Teil des Projekts, da die Schadensfälle bei Yara eindeutig belegen, dass die vorhandenen Sulfidschichten keinen Schutz darstellen, dies bisher allerdings nur für Oxidschichten untersucht wurde. Für Vanadatkorrosion in oxidierenden Bedingungen, die zu den lokalen Angriffen und damit zur Lochbildung führt, gibt es keine werkstofflich einfach zu realisierende Abhilfe. Aluminiumoxidschichten sorgen z.B. im Bereich der Gasturbinentechnik für einen wirksamen Korrosionsschutz, da sie äußerst langsam wachsen und eine extrem hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Dies gilt jedoch nicht, wenn Natrium-Vanadat auftritt. Während reines alpha-Aluminiumoxid relativ stabil ist, obwohl sich ein niedrig schmelzendes Eutektikum mit NaVO₃ bildet (Abbildung 7) [Wu et al., 2003], werden z.B. intermetallische Eisenaluminide bereits bei 600°C stark angegriffen, da sich hier nur metastabile Formen des Aluminiumoxids ausbilden [Amaya, 2003].



Abbildung 7: NaVO₃-Aluminiumoxid Eutektikum

Das Gleiche gilt für Legierungen mit bis zu 25 Gew.% Chrom und einer Chromoxidschicht. Erst ab ca. 30 Gew.% treten hier Verbesserungen auf [Gonzalez-Rodriguez et al., 2006, EKOBAG 2006]. Nicht einmal keramische Dämmschichten bilden einen Schutz. Aus kommerziell häufig verwendetem Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid löst NaVO₃ das Yttrium, was dann zu schneller Rissbildung in der Schicht führt [McKee and Siemers, 1980].

Klassische Hochtemperaturkorrosionsschutzkonzepte versagen somit, die sonst in hochaggressiven Umgebungen durch die thermodynamisch stabilen Oxidbildner Aluminium, Silizium und Chrom oder keramische Schutzschichten häufig zu einer guten Beständigkeit der eingesetzten Werkstoffe führen. Für Siliziumoxid oder Magnesiumoxid ist noch der beste Schutz zu erwarten[Chassagneux et al., 1987], allerdings ist auch dieser Ansatz bisher nicht weiter untersucht.

1.5 Verwendete Fachliteratur

M. Amaya, M. A. Espinosa-Medina, J. Porcayo-Calderon, L. Martinez and J. G. Gonzalez-Rodriguez, High temperature corrosion performance of FeAI intermetallic alloys in molten salts. Materials Science and Engineering A 349, 1-2, p. 12 (2003)

J.S. Anderson and A.S. Kahn, Phase equilibria in the vanadium-oxygen system. J. Less Common Metals, 22, p. 209 (1970)

R. Blize, K Speirs, M. Weinstein, Magnesium-based coating for the sacrificial protection of metals. US Patent 3748172 (1973)

E.M. Chassagneux, G.A. Thomas, Process for Protecting Metallic Surfaces Against Vanadosodic Corrosion US Patent 4844943 (1987)

M.F. Dean, R.L. Blize, Diffusion Coating of Magnesium in Metal Substrates. US Patent 4125646 (1978)

M. Fichera, R. Leonardi, C.A. Farina, Fuel ash corrosion and its prevention with MgO addition. Electrochimica Acta, 32, p. 955 (1987)

J.G. Gonzalez-Rodriguez, S. Haro b, A. Martinez-Villafane, V.M. Salinas-Bravo, J. Porcayo-Calderon. Corrosion performance of heat resistant alloys in $Na_2SO_4 - V_2O_5$ molten salts. Materials Science and Engineering A 435–436, p.258 (2006)

W.D. Halstead, E. Raask, Behaviour of sulphur and chlorine compounds in pulverized coalfired boilers. Journal of the Institute of Fuel, 42, p. 419 (1969)

W.D. Halstead, Deposition and Corrosion in Gas Turbines, Applied Science Pub. Barking (1973)

P. Hancock, Current high temperature corrosion-resistant materials and a personal view of their future prospects. Proc.High Temperature Corrosion of Superalloys, Royal Society, London (1986)

C. Higman, M. van der Burgt, Gasification. Gulf Professional Publishing (2008)

I. Ludwichowski, Seevögel, Zeitschrift Verein Jordsand, Hamburg 21,1(2000)

D.W. McKee, P.A Siemers, Resistance of thermal barrier ceramic coatings to hot salt corrosion. Thin Solid Films 73, 2,p. 439-445 (1980)

R.I. Nilsson, R. Nordlinder, L.G. Hörte, B. Järvholm, Leukaemia, lymphoma, and multiple myeloma in seamen on tankers. Occup Environ Med. 55, 8 p. 517 (1998)

D.A. Pantony and K.I. Vasu, Studies in the corrosion of metals under melts—I: Theoretical survey of fire-side corrosion of boilers and gas-turbines in the presence of vanadium pentoxide. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 30, 2, p.423 (1968)

W. T. Reid, External Corrosion and Deposits-Boilers and Gas Turbines. American Elsevier, New York (1971)

M. Schulte, A. Rahmel, M. Schütze, Sulfidation Behavior of Several Commercial Ferritic and Austenitic Steels. Oxidation of Metals 49, 1/2, p.3 (1998)

M. Seiersten, H.J. Rätzer-Scheibe, P. Kofstad, Sodium vanadate induced corrosion of MCrAIY coatings: burner rig studies. Werkstoffe und Korrosion, 38, p. 532 (1987)

N. Wu, Z. Chen, S.X. Mo, Effect of Al2O3 overlay on hot-corrosion behavior of yttriastabilized zirconia coating in molten sulfate-vanadate salt. Progress in Thermal Barrier Coatings.The American ceramic Society, New Jersey (2003)

D. Ulber, Lurgi http://www.dieter-ulber.de/lurgi/mpg_details.html

EFMA "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry (2000).

EKOBAG - Abschlussbericht Dechema "Entwicklung neuartiger korrosionsbeständiger Kolben- und Baueilbeschichtungen für Großdieselmotoren" (gefördert durch Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Laufzeit Feb. 2004-Feb. 2006)

Energierohstoffe 2005, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (2005)

European Environmental Bureau: Air pollution from Ships (2004)

European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) database (2003) Spiegel, See in Not (1998)

1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das generelle Projektmanagement erfolgte durch die Partner Yara Brunsbüttel GmbH sowie das DFI. Bezüglich der verschiedenen Arbeitspunkte, an denen oft mehrere Partner beteiligt waren, wurde jeweils ein Hauptverantwortlicher benannt, der die Bearbeitung der verschiedenen Arbeitspunkte bei den Partnern koordinierte und in Abstimmung mit den Partnern leitete.

In Abbildung 8 sind die drei wesentlichen Arbeitsschwerpunkte als Überblick dargestellt, die gemeinsam zu einem System zur Lebensdauererhöhung führen sollen.



Abbildung 8: Arbeitsschwerpunkte

Die Festlegung und Bewertung von möglichen Additiven erfolgte durch das Dechema-Forschungsinstitut (DFI) auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen. Im Anschluss daran folgten Versuche zur Auswirkung von Additiven im Labor in DSC Messungen und unter simulierter Prozessatmosphäre am DFI. Während Additive üblicherweise immer dem Öl zugemischt werden, sollte in diesem Projekt die Möglichkeit untersucht werden, ein Additiv lokal aufzubringen, indem es in eine Beschichtung eingebaut wurde. Parallel stellte die Aufklärung des Korrosionsmechanismus einen wesentlichen Teil des Projektes dar, da mit dem Verständnis auch dessen Beherrschung einhergeht. Insbesondere bieten die Schadensfälle der Vergangenheit und die während der Projektlaufzeit erwarteten Schäden die Möglichkeit das Auftreten und den Korrosionsfortschritt mit den Einflussparametern wie Temperaturführung, Gasströmungsgeschwindigkeit, Wärmeübertragung und Kühlung zu korrelieren. Auf Grundlage des erarbeiteten besseren Verständnisses der Ursachen und Wirkung der verschiedenen Einflussparameter konnte dann die Beschichtung gezielt optimiert werden und der Bereich eingegrenzt, im den extremen Korrosionsbedingungen entgegen zu wirken.

Wie bereits im Stand der Technik erläutert, bieten die klassischen Hochtemperaturkorrosionsschutzschichten auf Basis von Al, Cr oder Ti keinen Schutz vor Vanadatkorrosion. Ein Ansatz ist, Mg oder Ca in Kombination mit Si in der Randzone anzureichern. Die reaktiven Elemente Mg oder Ca wirken dann direkt an der Werkstoffoberfläche. Wenn NaVO₃ auftritt, können sich die Mg- und Ca-Oxide damit verbinden und das Auftreten flüssiger Phasen verhindern bzw. hinauszögern.

Daneben haben sich in oxidierender Atmosphäre bei Untersuchungen am Dechema Forschungsinstitut Karbidschichten als sehr widerstandsfähig gegen Vanadatkorrosion erwiesen [Ekobag, 2006]. Daher sollten Karbidschichten insbesondere Chrom- und Titancarbidschichten untersucht werden, die mittels Diffusionsverfahren aufgebracht werden konnten.

Bei der Applikation von Korrosionsschutzschichten sollten die klassisch bereits eingesetzten Stähle weiterhin verwendet werden. Der Grundwerkstoff wurde dann gemäß den mechanischen Anforderungen ausgewählt und die Schutzschicht im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit optimiert. Eine wirksame Beschichtungsmaßnahme bestand in der Anreicherung der für den Korrosionsschutz wirksamen Elemente in der Oberflächenzone des eingesetzten Werkstoffs. Dies sollte über ein Diffusionsverfahren realisiert werden. Mit Hilfe des Pulverpackverfahrens wurden die einzudiffundierenden der Werkstückoberfläche Elemente auf abgeschieden und konnten über Festkörperdiffusion zu der erwünschten Anreicherung in der Werkstoffrandzone führen. Die Dicke der Diffusionsschichten lag je nach Erfordernissen und Werkstoff in der Regel zwischen 30µm und 300µm. Eine weitere Variante der Diffusionsschichten ist das Slurry Coating, das auch in der Anlagenindustrie seine Anwendung findet. Hierbei wird klassisch meist eine Emulsion z.B. aus Chromphosphat und Aluminiumpulver auf die zu beschichtenden Werkstückoberfläche einer Wärmebehandlung aufgetragen und unterzogen. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C erfolgt während einer Glühdauer von einigen Stunden eine Eindiffusion der metallischen Elemente aus dem Slurry in die Werkstoffrandzone. Es wurde untersucht, wie sich Ca- und Mg-reiche Schichten durch dieses Verfahren aufbringen ließen, dabei wurden giftige Verbindungen wie Chromphosphate ausgeschlossen, die in herkömmlichen Beschichtungen verwendet werden.

Die meisten technischen Lösungen für den Korrosionsschutz bei hohen Temperaturen gehen von der Aufbringung einer Schutzschicht vor dem betrieblichen Einsatz aus. Im vorliegenden Projekt sollten jedoch auch die Möglichkeiten eines Korrosionsschutzes bei bestehenden "Alt"-Anlagen ausgelotet werden bzw. während des laufenden Betriebs untersucht und entwickelt werden. Zunächst sollte das vielversprechendste System im Betrieb bei Yara getestet werden, hierbei stand Lurgi für verfahrenstechnische Fragen zur Verfügung. Insbesondere musste geklärt werden, an welcher Stelle die Beschichtung aufgebracht werden musste. Nach dem Betriebsversuch erfolgte die Zerlegung und Inspektion einer Rohrwendel bei der Fa. Borsig (Yara/Borsig) mit anschließender Untersuchung der Rückstände und der Korrosionsprodukte (DFI).

Das Ziel war, die Abhitzekessel auch nach der Fertigstellung beschichten zu können. Neben dem Diffusionsverfahren sind z.B. das thermische Spritzen und das Auftragschweißen geeignete Methoden zur Applikation von Schutzschichten, die jedoch in den Rohrwendeln eines Abhitzekessels nicht eingesetzt werden können und daher ausgeschlossen wurden. Mit der Anwendung der vorgesehenen Diffusionsmethoden konnten technisch und wirtschaftlich realisierbare Möglichkeiten geschaffen werden, um entsprechend wirkungsvolle Schutzschichten in bestehenden Anlagen aufzubringen. Die Wirksamkeit der Beschichtungen wurde zunächst in Laborversuchen untersucht. Parallel musste an einem Abhitzekessel geprüft werden, welcher Bereich beschichtet werden geschah durch eine Untersuchung an den musste. Dies Rohrwendeln zur Bestimmung/Eingrenzung des geschädigten Bereichs (Yara, Borsig). Zudem sollten die Möglichkeiten zu Beschichtungen im Einströmbereich und den Rohrwendeln, ggf. beim Hersteller oder im Betrieb von der Firma Borsig, gemeinsam mit der DECHEMA eruiert werden. Es war zu klären, wie solch ein Beschichtungsprozess mit standardmäßig durchgeführten Beizvorgängen und Wärmebehandlungen kombiniert werden konnte (Borsig/Yara), um bestehende Anlagen nachzurüsten bzw. die Beschichtung im Betrieb erneuern zu können. Eine Aufgabe der Firma Air Liquide war die Einschätzung der Umsetzung und wirtschaftlichen Machbarkeit der Beschichtung sowie technischen Übertragbarkeit auf andere Prozesse und neue Technologien. Am Ende des Projekts fand bei Yara ein Betriebsversuch mit Beschichtungen statt.

2 Darstellung des Projektverlaufs

2.1 Korrosion Uhrsachen Untersuchungen und Simulation

2.1.1. Problematik / Möglichkeiten der Berechnung

Im Rahmen des BMBF Forschungsvorhabens "VANTOM" sollte wurde eine Strömungssimulation einer Rohrschlange durchgeführt. Diese Rohrschlange führt heißes Prozessgas durch einen mit Wasser gefüllten Abhitzekessel, in dem sich durch den Wärmeeintrag vom Gasstrom kommend auf der Außenseite der Rohrschlange ein Naturumlauf einstellt.

Ein Naturumlauf ist ein auf Dichteunterschiede basierender Kreislauf, in der meist Wasser durch Erhitzung (i.d.R. bis zum Sieden) aufsteigt, sich oberhalb des Kessels in einer Dampftrommel sammelt, dort kondensiert, und/oder als Dampf entnommen wird und anschließend erkaltet wieder durch Rohre in den unteren Bereich des Abhitzekessels geführt wird, sodass sich der Kreislauf schließt.

Grund der Simulation war folgender:

- Es traten Schäden auf der heißen Prozessgasseite der Rohrwendel auf
- Diese Schäden sind auf Temperaturerhöhungen zurückzuführen
- Gemäß dem postulierten Schadensmechanismus ist eine prozessgasseitige Rohrwandtemperatur von mindestens 550 °C erforderlich, die jedoch weit über der Designtemperatur des Rohrmaterials liegt.

Um die Erkenntnisse über den Schadensmechanismus mit den prozessbedingten Beanspruchungen in Zusammenhang zu bringen, ist deshalb eine analytische und numerische Betrachtung / Simulation der Rohrschlangen durchgeführt worden. Neben den Strömungsverhältnissen sind insbesondere die Temperaturen und Wärmetransportvorgänge von Bedeutung, um zu klären unter welchen Bedingungen die kritischen Temperaturen auftreten.

Zu Beginn dieser Dokumentation wird ein Überblick über die Geometrie und die entsprechenden Randbedingungen gegeben.



Abbildung 9 zeigt eine Übersichtszeichnung der insgesamt 4 Steigrohre, die sich ab einer gewissen Höhe jeweils zu einer Helix formen. Diese 4 Helices steigen bis zu einer bestimmten Höhe, von wo aus sie dann in einem kleineren Durchmesser nach unten innerhalb der gesamten Rohrschlange zurückgehen.

Da der für die Korrosion zu untersuchende Bereich allerdings unten in der 1. Windung der jeweiligen Rohrschlange liegt, ist der restliche Bereich stromab der 1. Windung in der Simulation nicht berücksichtigt worden, siehe Abbildung 10 und 11.

Wenn im folgenden der Begriff "Fouling" verwendet wird, umfasst dies alle Erscheinungen der Schichtbildung auf der Metalloberfläche, also sowohl Ablagerungen, als auch Korrosionsprodukte.

Abbildung 9 Gesamtübersicht Abhitzekessel





Abbildung 10 Um 90° gedrehter Zoom in den für die Korrosion anfälligen Bereich (Rohre 2 & 4)

Abbildung 11 Zoom in den für die Korrosion anfälligen Bereich (Rohre 1 & 3)

Die von Borsig Berlin gelieferten Geometriedateien wurden auf den o.g. Bereich reduziert und für die nachfolgende Strömungssimulation entsprechend vernetzt. Der Kugelkopf, welcher - in Bezug auf Abbildung 12 - sich unterhalb der Rohre anschließt, wurde nicht mit modelliert.

Der Einlass für die Strömungssimulation liegt unmittelbar stromab des Kugelkopfes mit seinen 4 Anschlüssen.

Für die Verteilung des abzukühlenden Gasstroms wurde angenommen, dass jedes Rohr mit ¼ des Gesamtmassenstroms durchströmt wird. Daher war es möglich, von den identischen Rohren 1 & 3 sowie 2 & 4 jeweils nur 1 Rohr zu simulieren. Abbildung 12 zeigt Rohr 1 (3) in grün, sowie Rohr 2 (4) in blau, so wie sie simuliert wurden.





Die Tabellen 2 & 3 zeigen die Randbedingungen für die Simulation. Insgesamt wurden 3 Fahrweisen gerechnet, wobei der Ölbetrieb nochmal unterschieden wurde in einem Normalfall und einen "Überlastfall". Der ursprüngliche Auslegungsfall ist der Ölbetrieb. Der Überlastfall ist eine Fahrweise mit erhöhtem Durchsatz in der Anlage, hier traten im wesentlichen die im Forschungsvorhaben betrachteten Korrosionsschäden auf. Im Gegensatz dazu stellt der Gasbetrieb die Fahrweise mit "sauberem" Erdgas als Einsatzstoff (anstatt Öl) dar, wo keine relevanten korrosiven Inhaltstoffe vorkommen. Dieser Fall dient lediglich als Vergleich für die unterschiedlichen CFD-Modelle.

Tabelle 2 Randbedingung	jen		
	Normvolumenstrom	Temperatur	Druck, gasseitig
	Nm³/h	°C	bar
Gasbetrieb	56439	1315 (3D)	
Ölbetrieb	55000	944 & 917	63
Ölbetrieb Überlast	57996	(2D)	

Die für die Simulation als Einlassrandbedingung verwendete Temperatur von 1315°C ist eine Abschätzung aus einer Wärmeübergangsbetrachtung vom Haupt- zum Subreaktor und wurde von Borsig geliefert.

		M	frac_M	R_spez	dotV		n	dotM	Fluent_Input (/4)
		[kg/mol]	[-]	[J/KgK]	[-]	m³/s	[mol/s]	[kg/s]	[Kg/s]
	CO	0.028	0.640	296.9	0.295	4.63	206.54	5.78	
	CO2	0.044	0.085	189.0	0.025	0.39	17.50	0.77	
	CH4	0.016	0.010	519.7	0.008	0.13	5.74	0.09	
	H2	0.002	0.084	4157.2	0.544	8.53	380.95	0.76	
Gasbetrieb	N2	0.028	0.009	296.9	0.004	0.06	2.80	0.08	
	H2S	0.034	0.000	244.5	0.000	0.00	0.07	0.00	
	H2O	0.018	0.171	461.9	0.123	1.92	85.88	1.55	
	Summen	0.17	1		1	15.67	699.47	9.03	2.26
	Molgewicht_Mischung				0.013				
	CO	0.028	0.717	296.9	0.436	6.66	297.17	8.32	
	CO2	0.044	0.078	189.0	0.030	0.46	20.46	0.90	
	CH4	0.016	0.002	519.7	0.002	0.03	1.16	0.02	
Ölbotrich	H2	0.002	0.046	4157.2	0.391	5.98	266.82	0.53	
Olbetheb	N2	0.028	0.007	296.9	0.005	0.07	3.07	0.09	
	H2S	0.034	0.012	244.5	0.006	0.09	4.02	0.14	
	H2O	0.018	0.139	461.9	0.131	2.00	89.35	1.61	
	Summen	0.17	1		1	15.28	682.04	11.60	2.90
	Molgewicht_Mischung				0.017				
						-			
	CO	0.028	0.717	296.9	0.436	7.02	313.35	8.77	
	CO2	0.044	0.078	189.0	0.030	0.48	21.58	0.95	
	CH4	0.016	0.002	519.7	0.002	0.03	1.22	0.02	
Ölbetrieb	H2	0.002	0.046	4157.2	0.391	6.30	281.35	0.56	
Überlast	N2	0.028	0.007	296.9	0.005	0.07	3.24	0.09	
	H2S	0.034	0.012	244.5	0.006	0.10	4.24	0.14	-
	H2O	0.018	0.139	461.9	0.131	2.11	94.21	1.70	
	Summen	0.17	1		1	16.11	719.20	12.24	3.06
	Molgewicht_Mischung				0.017				

Tabelle 3 Gaszusammensetzungen, Massenbrüche & Massenströme für die jeweiligen Fahrfälle

Um eine ganzheitliche Betrachtung des Wärmeübergangs zu vollziehen, wurden die Wärmetransportvorgänge auf der Wasserseite ebenfalls berücksichtigt.

Die Betrachtung kann also in nachfolgendem Schema zusammengefasst werden:



Abbildung 13 Schematische Darstellung des Warmeubergangsproblems inkl. 5mm Foulingschicht innen (real abgebildet) und 50µm Foulingschicht außen (nur mathematisch als Senke abgebildet). Diese Randbedingungen entsprechen "Fouling Dechema", siehte Tabelle 3

2.1.2. Sieden von Wasser in einem Abhitzekessel

Für einen Abhitzekessel ist es unabdingbar, dass dieser in einem Betriebspunkt arbeitet, welcher für die verwendeten Bauteile eine Überhitzung vermeidet und eine maximale Abkühlung des zu kühlenden Gasstroms bietet.

Die Randbedingungen für die Wasserseite des Abhitzekessels wurden ebenfalls von Borsig zur Verfügung gestellt und sind wie folgt:

- T = 293°C
- P = 78bar

Für den angegebenen Druck entsprechen die 293°C annähernd genau die Siedetemperatur.

Um zu überprüfen, in welchem Siedebereich sich der Kessel befindet wurde eine Abschätzung bzgl. der max. Wärmestromdichte gemacht. Abbildung 14 zeigt die sog. Nukijama Kurve. Diese stellt den prinzipiellen Zusammenhang zwischen der Wärmestromdichte q [W/m²], einer Wärmeübergangszahl Alpha [W/m²K] und einer

Temperaturdifferenz deltaT, welche sich aus der Wand- und der Siedetemperatur des Fluids ergibt, dar.

Von technischem Interesse ist der Blasensiedebereich, mit seinen hohen Wärmeübergangszahlen und daraus resultierenden hohen Wärmeströmen, d.h. hohe Kühlwirkung (Bereich II in Abb. 14). Hier kommt es zur Blasenbildung mit hoher Turbulenz, wodurch der Wärmeübergangskoeffizient drastisch ansteigt. Im Gegensatz zum sich anschließenden Filmsiedebereich ist hier noch kein geschlossener Dampffilm auf der Außenseite der Rohrwendel vorhanden, sodass sich durch die Auftriebskraft stets neue Blasen bilden können.

Da der Blasensiedebereich allerdings ein Maximum aufweist (Punkt C in Abb. 14), ab dem es wie eben beschrieben zu einem Absinken der Wärmestromdichte kommt (also auch der Wärmeübergangszahl -> Kühlwirkung verringert sich!), wurde untersucht, ob bei den vorliegenden Fahrfällen es zu einer Überschreitung der maximalen Wärmestromdichte für das Blasensieden auf der Außenseite der Rohrwendel kommt, was zu einer unzulässig hohen Temperatur auf der Prozessgasseite der Rohrwendel zur Folge hätte.

Hierfür wurden 2 Literaturquellen herangezogen, welche mit empirischen Formeln die kritischen Wärmestromdichten angeben.



Abbildung 14 Nukijama Kurve, exemplarisch für Wasser bei 1 bar

Gorenflo, 1982:
$$\frac{q_{crit}}{q_{crit,0.1}} = A_1 * p^{*^{0.45}} (1 - p^{*)^{1.2}} \quad mit \quad A_1 = 3,2 \qquad p^* = \frac{p}{p_{crit}}, fiir \ p^* \ge 0.1$$

Kutateladze, 1950: $q_{\text{max}} = 0.14 * \Delta h_{\nu} * \sqrt{\rho''} * \sqrt[4]{g * \sigma * (\rho' - \rho'')}$

Für den hier herrschenden Druck von 78bar geben beide Gleichungen eine kritische Wärmestromdichte von

Q_krit~4000kW/m²

an. Trägt man beide Korrelationen gegen den Druck auf, erhält man einen Kurvenverlauf, der in Abbildung 15 dargestellt ist. Man erkennt, dass bei dem hier vorherrschenden Druck die Kurven ungefähr ihre Maxima erreichen (unter Berücksichtigung einer gewissen Schwankungsbreite der jeweiligen Korrelation).



Abbildung 15 Verläufe der kritischen Wärmestromdichte für Wasser über den Druck (nach Gorenflo, 1982 und Kutateladze, 1950)

Um einen Verlauf der Wärmeübergangszahl bzw. der Temperaturdifferenz zwischen Rohrwand und Siedetemperatur über die Wärmestromdichte abzubilden, gibt der VDI Wärmeatlas folgenden Zusammenhang an:

$$\boxed{\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = F_q * F(p^*) = \left(\frac{q_1}{q_0}\right)^{n(p^*)} * F(p^*)}$$

Dieser bezieht sich auf einen vermessenen Referenzwert, und bietet die Möglichkeit auf einen entsprechenden Druck hoch zu skalieren. Abbildung 16 zeigt den Verlauf, wobei die kritische Wärmestromdichte der o.g. Korrelationen eingetragen ist.



Abbildung 16 Verlauf der Wärmeübergangszahl -> blau, linke Skalierung, sowie der Temperaturdifferenz deltaT (T_wand-T_siede) -> rot, rechte Skalierung

2.1.3. 1D/2D Simulation

Zur Untersuchung der Strömungs- und Wärmeübertragungsvorgänge wurden 1D, 2D und 3D Simulationen durchgeführt. Eindimensionale Ergebnisse wurden demnach mit einfachen analytischen Formeln berechnet, bei denen naturgemäß der Rechenaufwand gering ist. Fur die zwei- und dreidimensionalen Betrachtungen wurden numerische Strömungssimulationen durchgeführt, wobei die 3D Rechnungen geometrisch die höchste Detailstufe und den größten Aufwand bedeuten.

Der Vorteil einer 1 bzw. 2D Simulation ist der, dass in relativ kurzer zeit globale Kennwerte, die den Wärmeübergang beeinflussen, variiert werden können. Nachteilig ist hierbei der nur bedingt genaue Bezug zur eigentlichen Geometrie. Allderdings kann man durch zahlreiche Parametervariationen eine gewisse Sensivität prüfen, was mit einer aufwendigeren 3D Simulation nicht oder nur bedingt möglich wäre.

Die nachfolgenden Ergebnisse beziehen sich auf den Fahrfall "Ölbetrieb Überlast", da man nach dieser Fahrweise vermehrt korrosive Schaden auf der Rohrwandinnenseite erkennen konnte.

Die den Berechnungen zugrunde gelegten Randbedingungen beinhalten die Variation der Wärmeleitwerte der Foulingschicht (vgl. Foulingfaktoren) innen, sowie der Wärmeübergangszahl außen. Ersteres begründet sich in der Inhomogenität der Foulingschicht, um hier eine gewisse Streubreite der Temperatur fur die innere Rohrwand zu erhalten.

Der Einfluss von entstehenden Schichten (Fouling) durch Ablagerungen und Korrosionsprodukten auf den Wärmetransport und somit auf die Rohrtemperatur wird in den Simulationen durch den Foulingfaktor berücksichtigt. Foulingfaktoren sind zwar in bekannten Auslegungswerke ersichtlich, decken aber nur Standardfalle ab und berücksichtigen nicht die im vorliegenden Fall komplexen Schichtbildungen. Daher müssen Annahmen getroffen werden. insbesondere unter Berücksichtigung der Schichteigenschaften, die sich aus den metallographischen Untersuchungen der geschädigten Rohrschlangen ergeben haben.

Letzteres ist der Tatsache geschuldet, dass die hoch instationäre Blasenbildung beim Sieden numerisch in dieser Größenskala nicht simuliert werden kann, da dies weiterhin akademischer Natur ist und somit in der ingenieursmäßigen Auslegung und Berechnung keinerlei Anwendung findet. Deswegen wurde sich fur eine Variation der Wärmeübergangskoeffizienten außen von

- 2500 W/m²K bis 30000 W/m2K (1D)
- 2500 W/m²K bis 15000 W/m2K (2D) und
- 15000 W/m²K (3D) entschieden,

wobei ein Abfallen des Warmeubergangskoeffizienten außen auf unter 10000 W/m²K als unrealistisch für einen Abhitzekessel anzusehen, hier der Vollständigkeit halber aber mit angegeben ist.

<u>2.1.4. 1D: Ölbetrieb Überlast</u>

Für eine erste Abschätzung der Wärmeübertragung vom Gas zum Wasser wurde eine 1 D Berechnung für die erste Strecke einer Rohrschlange bei Ölbetrieb Überlast durchgeführt:

• Rohr 1 Windung 1 mit den Abmessungen 139,7x11mm.

Da laut Aussage von Yara der Überlastfall der kritische zu sein scheint, wurde dieser für alle Simulationen herangezogen.

Grundlage hierfür sind homogene Wärmeleitwerte des Rohres von 35 W/mK, Rohrwand inneres und äußeres Fouling (das äußere blieb in seinen Kennwerten konstant), sowie ein gasseitiger Wärmeübergangskoeffizient von ~1600 W/m²K. Für die jeweilige Temperaturdifferenz vom Gas zum Wasser diente die später in diesem Bericht geschilderte 3 D Berechnung. Sie unterteilt sich in einem

- Anfahrvorgang ohne Fouling innen oder außen und
- Gas- und wasserseitiges Fouling mit Werten kommend von der Dechema

Die genauen Werte für die Randbedingungen können in Tabelle 4 eingesehen werden. Die Nomenklatur "Fouling Dechema" ist deswegen nötig, da die 3D Simulation noch zusätzlich mit Foulingfaktoren von Borsig kommend durchgeführt wurde.

		Wasser	Fouling_aussen	Rohr	Fouling_innen	Gas
	Dicke [mm]	-	50µm	11	5	-
"Fouling Dechema"	Wärmeleitfähigkeit Lambda [W/mK]	-	6	35	0.5; 1; 2	-
	Foulingfaktor [m ² K/W]	-	8.30E-06	-	0.01; 0.005; 0.0025	-
	Wärmeübergangskoeff. Alpha [kW/m²K]	2.5 15	-	-	-	1.6
	Temperatur [°C]	293°	berechnet	berechnet	berechnet	1120/1292/1274/1247 °C

Tabelle 4 Ergebnisse der 1D Betrachtung für den Beginn einer Rohrschlange für verschiedene alpha_aussen

Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der 1D Betrachtung für die eben genannten Fälle. Die linke Ordinate skaliert die Rechenfälle mit Fouling, die rechte (rot markiert) ohne.

Die für die Rechnungen zugrunde liegenden Temperaturdifferenzen vom Gas zum Wasser wurden aus den 3D Rechnungen extrahiert. Grund hierfür sind die hinreichend genauen Angaben der Temperatur des Gases am Eintritt in den Kugelkopf. Welche Temperatur sich dann genau an einer gewissen Position stromab einstellt, hängt dann von den Wärmeleitfähigkeiten der Foulingschicht innen ab, die für 3 Werte variiert wurden (0,5; 1 & 2 W/mK).



Abbildung 17 Temperaturen der Rohrwand innen für verschiedene Wärmeübergangszahlen außen und verschiedenen Wärmeleitzahlen der Foulingschicht innen

Man erkennt in Abbildung 17, dass für einen wasserseitigen Wärmeübergangskoeffizienten von mehr als 15000 W/m²K sich die Rohrwandtemperatur innen kaum noch ändert. Die geringste Wärmeleitzahl der Foulingschicht innen isoliert das Rohr derart, dass sich ab dieser Grenze von 15000 W/m²K eine Temperatur von ~325°C einstellt, blaue Kurve.

Vergleicht man den Fall, dass die Foulingschicht innen 0,5 W/mK als Wärmeleitwert annimmt, mit dem Fall Lambda = 2 W/mK, erhöht sich die Rohrwandinnentemperatur auf ~380°C bei 15000W/m²K, grüne Kurve.

Im Gegensatz dazu stellt sich beim gleichen Wärmeübergangskoeffizienten für den Anfahrvorgang eine Temperatur von ~580°C ein, rote Kurve.

Man kann hier sehr gut erkennen, dass die Foulingschichten außen wie innen einen isolierenden Effekt auf die Rohrwandtemperaturen haben. Der Fahrfall ohne Fouling zeigt dagegen einen deutlichen Temperaturanstieg von ~200°C.

In Bezug auf die maximalen Wärmestromdichten vom vorangegangenen Kapitel, kann man festhalten, dass die berechneten Wärmestromdichten kaum an die maximal für das Blasensieden zulässigen Werte herankommen. Lediglich der Fahrfall "Anfahren ohne Fouling" weist einen prozentualen Anteil von ~20% der maximal zulässigen Wärmestromdichte aus.

Der VDI empfiehlt bei einem Prozentsatz ab 70% eine genauere Überprüfung, um etwaiges Filmsieden zu verhindern - was in diesem Fall jedoch nicht zutrifft.

Abbildung 18 zeigt abschließend den eindimensionalen Temperaturverlauf, durch das hier simulierte Rohr, beginnend bei der Wasser- bis hin zur Gasseite.



Abbildung 28 1D Verlauf der Temperatur Gas -> Wasser für die jeweiligen Wärmeleitzahlen der Foulingschicht für jeweils 2,5kW/m²K und 15kW/m²K als Wärmeübergangskoeffizienten.

BEACHTE: Da es sich um ein Rohr handelt, sind die Verläufe zwischen 2 Temperaturen nicht linear, d.h. die Verbindungslinie zwischen z.B. "Fouling innen" und "Rohrwand innen" ist in Wirklichkeit eine logarithmische Kurve.

2.1.5. 2D: Parametervariation für den Ölbetrieb Überlast

Abbildung 19 zeigt das 2D axialsymmetrische Modell von Rohr 1 bei Windung 1 (R139,7x11), mit dem verschiedene Foulingfaktoren realisiert wurden. In Bezug auf die Wanddurchbrüche ist dieser Rohrabschnitt einer der gefährdetsten.

Basierend auf Einsichten in Schliffe einzelner Rohrabschnitte bei der Dechema in Frankfurt, ist man zu der Erkenntnis gelangt, dass ein Anwachsen der Foulingschicht gasseitig, gerade bei Ölbetrieb bis zu einer Dicke von 5-6mm erfolgen kann. Aus diesem Grund wurde eine 5mm dicke Schicht zwischen der Rohrwand innen und der Fluidzone eingefügt (grün markiert in Abb. 19).

<				100			Fouling außen	→
				Rohr				
				Fouling innen, l	lambda_s2	2		5
Prozess	gas							
T_i=11 T_i=12 T_i=12 T_i=12	T_i=1120°C @ Anfahren, plane 10 Image: Comparison of the second seco				R53.85			
				Rotationsachse				

Abbildung 39 Übersichtszeichnung 2D Modell

Das Fouling Wasserseitig wurde mit einem konstanten Wärmedurchgangskoeffizienten bei 50µm Dicke angenommen. Hierfür wurde keine im Rechengitter separat aufgelöste Schicht erzeugt, lediglich eine mathematische Senke in den zu berechnenden Gleichungen spiegelt dieses Verhalten wider.

Tabelle 5 fasst die Eckdaten der 2D Simulation zusammen. Sie entsprechen bis auf dem hier benötigten Wärmeleitwert des Gases und der nun nicht mehr konstanten Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials denen aus der 1D Simulation.

Die Wärmeleitfähigkeit und die spez. Wärmekapazität des Rohrmaterials sind in Abbildung 20 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Tabelle 5 Parameter für die 2D Simulation

		Wasser	Fouling_aussen	Rohr	Fouling_innen	Gas
Dicke [mm]		-	50µm	11	5	-
Fouling Dechema	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	-	6	f(T)	0.5; 1; 2	0.0364
	Foulingfaktor [m ² K/W]	-	8.30E-06	-	0.01; 0.005; 0.0025	-
	Wärmeübergangskoeff. [W/m ² K]	2.5 15	-	-	-	berechnet
	Temperatur [°C]	293°	berechnet	berechnet	berechnet	1120/1292/1274/1247°C

Wie in der letzten Spalte von Tabelle 5 zu sehen, wurden 4 Inlettemperaturen für das Gas gerechnet. Bei einem Anfahrvorgang ohne Foulingschicht (Schicht 1 in Abb.16) ergibt sich beim Übergang zum Rohrdurchmesser 139,7x11 aus dem 3D Modell eine flächengemittelte Temperatur von 1120°C. Liegt Gasseitiges Fouling vor, so lag diese bei 1292, 1274 bzw. 1247°C (für Wärmeleitwerte der Foulingschicht von 0,5; 1 bzw. 2 W/mK.



Abbildung 20 Wärmeleitzahl Lambda und Spez. Wärmekapazität des bisher verwendeten Rohrmaterials 10CrMo9-10

2.1.6. Ergebnisse der 2D Parametervariation für den Ölbetrieb Überlast

Wie auch in der vorangegangenen 1D Simulation wurde eine Streubreite der Wärmeleitfähigkeit der Foulingschicht innen von 0,5 W/mK bis 2 W/mK simuliert. Allerdings wurde nur bis zu maximalen Wärmeübergangskoeffizienten von15000 W/m ²K gerechnet. (1D bis 30000 W/m²K)

Abbildung 21 zeigt für das in Abbildung 19 dargestellte Modell gemittelte Temperaturen auf der Rohrwandinnenseite.



Abbildung 24 Gemittelte Temperaturen an der Rohrwandinnenseite für verschiedenen Wärmeleitzahlen bei Ölbetrieb Überlast, rote Kurve: rechte Skala

Analog zur Abbildung 17 werden auch hier die Kurven der 3 unterschiedlichen Wärmeleitwerte auf der linken Ordinate skaliert, wogegen der Fahrfall "Anfahren" auf der rechten Seite zu finden ist (rot).

Sie simulierten Ergebnisse befinden sich in gutem Einklang mit den Ergebnissen der eindimensionalen Betrachtung. Offensichtlich wiegen die Unterschiede in den beiden Modellierungsdimensionen nur sehr gering (temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Rohres, Wärmeübergangskoeffizient gasseitig, Geschwindigkeitsprofil...). Um einen Eindruck zu bekommen, wie sich die Wärmestromdichten bei unterschiedlichen Wärmeübergangszahlen und –leitwerten verhalten, zeigt Abbildung 22 deren Verlauf relativ zur maximalen (diese lag bei 4000 W/m²K).

Man sieht also, dass kleine Veränderungen in der Foulingschicht gasseitig einen enormen Einfluss auf das Temperaturbild des Rohres hat. Die äußere, im Vergleich zur inneren sehr dünne, Schicht (50µm) hat hingegen kaum einen Einfluss. (Vergleiche zeigten ein Delta von ~5K)



Abbildung 22 Wärmestromdichten der Rohrwand außen für verschiedene Wärmeleitzahlen der Foulingschicht innen, sowie Wärmeübergangszahlen außen, rote Kurve: rechte Skala

Relativiert man die ab einer Wärmeübergangszahl von 10000W/m²K annähernd konstanten Wärmestromdichten auf die im vorangegangenen Kapitel erläuterten ~4000W/m², dann erhält man Werte, die in Tabelle 6 dargestellt sind.

Tabelle 6 Relative Werte für die Wärmestromdichte außen für verschiedene Wärmeleitzahlen der Foulingschicht bei alpha_außen=15000W/m²K

	q_aussen/q_max
	[%]
kein Fouling	20.3
Lambda 0,5	1.9
Lambda 1	3.5
Lambda 2	6.0

Wie man in Tabelle 6 erkennen kann, liegt man bei gerade mal bei 20% der kritischen Wärmestromdichte des Blasensiedens (und das auch nur für den Fall, dass kein Fouling auftritt). Demnach arbeitet der Kessel im sicheren

Blasensiedebereich.

2.1.7. Modifikation des 2D Modells I Ölbetrieb Überlast

Üblicherweise werden Ablagerungen und Korrosionsprodukte in Simulationen als homogene Foulingschicht berücksichtigt. In der Praxis weisen jedoch solche Schichten
sehr häufig Fehlstellen auf, z.B. Risse, lokale Wachstumsstörungen, Abplatzungen, hervorgerufen durch Spannungen, An und Abfahrvorgänge usw.

Da im vorliegenden Fall insbesondere auch lokale Korrosionsphänomene untersucht werden und auch die Oberflächentemperatur dabei eine dominierende Rolle spielt, wurde eine lokale Störung ebenfalls berücksichtigt und in einem modifiziertem 2D Modell als Kerbe eingearbeitet.

Dazu wurde das Modell aus Abbildung 20 derart modifiziert, dass eine 2 bzw. 10mm lange Kerbe mit 45° Anfasung die bisher geschlossene Foulingschicht aufreißt, und somit erlaubt, dass heißes Gas ungehindert an die Rohrwandinnenseite gelangen kann.

Abbildung 23 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Hierbei ist zu beachten, dass durch die getroffenen Modellierungsannahmen (2D axialsymmetrisch) sich keine Kerbe mit einer gewissen Breite einstellt, sondern eine umlaufende Nut. Darüber hinaus wurde das Modell von 100mm auf 200mm verlängert.

Fouling außen 200	
Rohr 2 bzw. 10 mm	
Fouling innen, lambda_s2	5
T_i=1292°C @ Lambda=0.5W/mK, alpha_aussen=15000W/m²K, plane 10 T_i=1274°C @ Lambda=1W/mK, alpha_aussen=15000W/m²K, plane 10 T_i=1247°C @ Lambda=2W/mK, alpha_aussen=15000W/m²K, plane 10	
Prozessgas	R53.85
Rotationsachse	

Abbildung 23 Übersichtszeichnung 2D Modell mit Kerbe (umlaufende Nut, 2 bzw. 10mm)

Auch hier wurden, wie bereits bei der 2D Simulation ohne Kerbe, die Wärmeleitzahlen der Foulingschicht, sowie die Wärmeübergangskoeffizienten außen variiert. Die entsprechenden Inlettemperaturen stammen wie im vorangegangenen Kapitel aus den jeweiligen 3D Simulationen der entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten, siehe Abbildung 23 über dem Pfeil.

Abbildung 24 zeigt die berechneten Ergebnisse der Maximaltemperaturen für die simulierten Kerbfälle. Zur Einordnung dieser sind die Verläufe der Simulation ohne Kerbe für 2 Wärmeleitzahlen mit dargestellt.



Abbildung 24 Maximaltemperaturen an der durch die Kerbe zum Gasstrom freiliegende innere Rohrwand für verschiedene Wärmeleitzahlen der Foulingschicht innen

Während man für die Temperatur der kleineren Kerbe noch einen gewissen Einfluss der Wärmeleitfähigkeit der Foulingschicht erkennen kann, zeigt die 10mm Kerbe kaum Sensivitäten. Ihre Ausdehnung ist derart, dass sich ein Wirbel ausbilden kann, welcher für alle hier simulierten Wärmeleitzahlen Temperaturen um die 600°C bringt (für alpha_aussen ~15000 W/m²K).

Generell kann man einen deutlichen Temperaturanstieg im Vergleich zum 2D Modell ohne Kerbe verzeichnen: max. ~ +280°C für die 10mm lange Kerbe, und ~ +140°C mehr bei 2mm, siehe Tabelle 7. Diese Zahlen untermauern, dass mit bereits kleinen Diskontinuitäten innerhalb der Foulingschicht, wo sich die heiße Gasströmung reinziehen kann, relativ hohe Rohrwandinnentemperaturen erzielt werden können. Trotz des lokal höheren Wärmeeintrages, betragen die maximalen Wärmestromdichten für die hier berechneten Fälle max. 6% der Obergrenze des Blasensiedens und garantieren somit einen sicheren Betrieb ohne Filmsieden.

Nerbe										
	alpha_aussen=15000W/m²K									
Korbarößo	Lambda Schicht		Temp. Erhöhung in Vgl.							
Kerbgroße	Lambda Schicht		zu "ohne Kerbe"							
	W/mK	°C	°C							
	0.5	466	143							
2mm	1	490	143							
	2	514	128							
	0.5	605	282							
10mm	1	602	255							
	2	600	214							

Tabelle 7 Übersicht Maximaltemperaturen Rohrwand innen auf Höhe der Kerbe & Vgl. zum Rechenfall ohne Kerbe

2.1.8. Modifikation des 2D Modells II Ölbetrieb Überlast

Was passiert, wenn die Gastemperatur sowie die Wanddicke durch Korrosion über die fortlaufende Rohrlänge abnimmt, wurde ebenfalls mit dem vorhandenen "normalen" 2D Modell (ohne Kerbe) untersucht. Hierbei wurde die Geometrie entsprechend verändert, sodass sich die nachfolgend geschilderte Simulation auf den "Messpunkt 15" einer von Borsig in Gladbeck vermessenen Rohrschlange bezieht.

Abbildung 25 zeigt einen Auszug des Abnahmeprüfzeugnisses für Rohr 1 bzw. 3, während Abbildung 26 das dafür vorliegende Messprotokoll samt Messpunkt 15 mit seinen 3 gemessenen Wanddicken darstellt.

Die im Messpunkt 15 vorliegende kleinste Wanddicke von 8,9mm bei der Umfangsposition "B" (siehe Abb. 25 ganz rechts) wurde zur 2D Simulation herangezogen. Hierfür wurde der Außendurchmesser des 1. Rohres von 139,7mm konstant gehalten, und von dort aus die Wanddicke von 8.9mm modelliert. Für die Angabe der Inlettemperatur lieferte die 3D Simulation an dieser Stelle einen flächengemittelten Wert von 851°C.



Abbildung 25 Auszug aus Abnahmeprüfzeugnis, Darstellung der 3 Messpunkte für Wanddickenmessung A,B,C

Borsig Se	rvice	Gn	hdn				٧	Van	dst	ärk	enm	less	sun	g				Borsig Service GmbH 80 mm Auftrags-Nr.: 1000 1 Fabrik Nr.:					Blatt: von						
Prüfgegenstand				Ro	hrs	schl	ang	en	mit	Ro	hr	1.+	Roh	Ir 3.		Ø1	680					5.750709:33							
Bezeichnungssch	hlüssel:		1	R 1 = F	Rohr 1	Ι,	W 1=	Wind	lung 1	١,	/	1 = N	lessp	unkt 1	1	Win	dun					ng 1 Fabrik Nr.:			Fabrik Nr.:		ZG 2669		
Beispiel:	-		R 3,	W 9	1	2 =	Rol	nr 3, 1	Wind	ung 9	1.	Mess	punk	t 12		(siehe	he Skizze im Beiblatt)				Kennwort:			Vantom					
Mass-	Mess	ounit:	R1-A (135°)	, R1-E	3 (90°) + R1-	-C um	- 45° \	rsetz	t (Absi	and de	er Moss	spunkte	e ~ 10	ó mm	/ Anza	hid. N	lesspu	nkte al	bhängi	g von i	Rohr-B	egerad	dius)	19	-		
Rohr dunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		
R 1-A / W 1	9,6	10,3	10,1	10,0	9,6	9,9	10,0	10,0	9,8	10,0	10,1	10,1	10,0	9,9	9,8	9,8	9,7	9,8	9,8	10,1	10,0	9,8	10,1	10,2	10,3	9,9	10,2		
R 1-B / W 1	10,0	9,3	9,3	9,1	9,3	9,2	9,2	9,0	8,9	9,0	9,1	9,1	9,2	9,0	8,9	8,8	8,7	8,7	8,9	9,0	8,9	9,0	9,2	9,3	9,1	8,8	8,7	St	
R 1-C / W 1	10,5	11,0	10,6	10,3	10,4	10,5	10,2	10,3	10,1	10,1	10,1	9,8	9,7	9,6	9,5	9,1	9,3	9,6	10,0	9,7	9,7	9,7	9,5	9,3	9,0	9,6	9,6		
Wechsel des Rohr-Ø	~Ø	139	7 x	1	7																							M	
R 3-A / W 1	11,8	11,9	11,9	11,5	11,1	11,7	11,9	12,0	11,8	11,9	12,3	12,3	12,6	12,1	12,6	11,7	12,3	11,3	11,6	12,0	11,6	12,1	11,8	12,0	11,8	12,0	12,0		
R 3-B / W 1	11,5	11,3	11,0	11,0	11,4	11,5	11,8	12,3	11,7	11,8	12,0	11,5	11,2	11,9	11,5	10,9	11,4	10,3	10,8	11,0	11,2	11,6	11,4	11,9	11,6	11,4	11,6		
R 3-C / W 1	11,9	11,8	11,6	12,0	12,4	12,7	12,5	12,4	12,5	12,4	12,2	12,0	12,0	12,4	12,2	12,0	10,9	10,7	11,9	12,2	12,3	12,2	11,9	11,9	11,9	12,0	11,9		
Wechsel des Rohr-Ø	~Ø	139										-																	

Abbildung 26 Messprotokoll der Rohrschlange ZG2669

Basierend auf diesen Randbedingungen wurden die Rohrwandinnentemperaturen sowie die Wärmestromdichten für wiederum 3 verschiedene Wärmeleitzahlen der Foulingschicht bei 5 verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten berechnet, Abbildung 27.

Man kann erkennen, dass die im Vergleich zur Eintrittstemperatur in den Kugelkopf (1315°C) deutlich geringere Temperatur von 815°C eine entscheidende Rolle spielt. Die Temperaturen bleiben z.B. für eine Wärmeleitfähigkeit der Schicht von 2W/mK deutlich unter der bisher berechneten Temperatur von ~385°C für die höhere Inlettemperatur von 1247°C, vgl. Abb. 21.



Abbildung 27 Gemittelte Rohrwandinnentemperaturen für Messpunkt 15 Rohrschlange ZG 2669 bei einer Einlasstemperatur von 851°C

2.1.9. Zusammenfassung 2D Simulation

Die bisherigen Erkenntnisse aus der Simulation lassen folgende Schlüsse zu

- Die Wärmeleitwerte der Foulingschicht haben einen großen Einfluss auf die Rohrwandinnentemperaturen (analog also auch die Dicke der Schicht -> Foulingfaktor!).
- Kleine Inhomogenitäten der Foulingschicht verursachen lokal höhere Temperaturen (bis zu 160°C für die hier simulierte 10mm Kerbe).
- Kritische Wärmeströme des Blasensiedens werden bei allen hier simulierten Fällen nicht erreicht. Demzufolge kein Abfall der äußeren Wärmeübergangskoeffizienten durch Ausbildung einer geschlossenen Dampfschicht (Filmsieden) außen.
- Eine möglichst genaue Abschätzung der Gastemperatur ist für die Rohrwandtemperatur unabdingbar. Auch hier wurde eine große Sensivität festgestellt.

2.1.10. 3D Simulation

Die zu Beginn des Arbeitspaketes durchgeführten Simulationen waren dreidimensional. Sie dienten neben der Ermittlung der Temperaturverteilung an den Rohren auch für die Bestimmung der Inlet Randbedingungen für die zweidimensionale Simulation.

Die Geometrie ist der Abbildung 12 zu entnehmen. Es wurden 2 Rechengitter erstellt – eins für Rohr 1 bzw. 3 und eins für Rohr 2 bzw. 4. (aufgrund der Gleichheit). Abbildung 28 zeigt den vernetzten Querschnitt des Rechenmodells, einmal mit und einmal ohne Foulingschicht innen.



Abbildung 58 Querschnitt des vernetzten 3D Modells, links mit Foulingschicht (braun), rechts ohne

Die restliche Geometrie geht aus Abbildung 12 hervor. Abbildung 29 zeigt eine zur Verschrottung freigegebene untere Wendel (Rohr1) mit den entsprechenden Markierungen über den Umfang, deren Dicken im Messprotokoll in Abbildung 26 zu sehen sind.

Dadurch, dass die Modellierung der 3D Rohrschlangen kurz hinter dem Kugelkopfeinlass des Abhitzekessel beginnt, wurde hier die Inlettemperatur von 1315°C von Borsig kommend übernommen. Nach entsprechender Abkühlung wurden diese, wie bereits erwähnt, als gemittelte Werte für die entsprechenden Fahrfälle in die 1D bzw. 2D Simulation überführt.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Randbedingungen für die 3D Simulation mit ihren 3 verschiedenen Fahrfällen und 2 Unterscheidungen für die Foulingschichten, zum einen eine 5mm dicke Schicht mit verschiedenen Wärmeleitwerten (Dechema) und zum anderen die von Borsig für die Auslegung benutzten Foulingfaktoren bei konstanter Wärmeleitfähigkeit und variierender, fiktiver Dicke.

42



Abbildung 6 Reale Rohrwendel des Rohres 1 bei der Wartung / Austausch. Markierungen für die Wanddickenmessung umfangsseitig

		Wasser	Fouling_aussen	Rohr	Fouling_innen	Gas
	Dicke [mm]	-	50µm	variiert	5mm	-
"Fouling Dechema"	Wärmeleitfähigkeit Lambda [W/mK]	-	6	f(T)	0.5; 1; 2	0.0364
	Foulingfaktor Dechema[m²K/W]	-	8.30E-06	-	0.01; 0.005; 0.0025	-
	Dicke [mm]	-	-	variiert	1.375 (Öl); 0.5 (Gas)	-
"Fouling Borsig"	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	-	-	f(T)	1.25	0.0364
	Foulingfaktor Borsig [m²K/W]	-	-	-	11e-4(Öl); 4e-4(Gas)	-
	Wärmeübergangskoeff. Alpha [kW/m²K]	2.5 15	-	-	-	berechnet
	Temperatur [°C]	293°	berechnet	berechnet	berechnet	1315°C
	Massentrom [Kg/s]	-	-	-	-	Gas, -Ölbetrieb, Ölbetrieb Überlast

Tabelle 8 Randbedingungen 3D Simulation

In Bezug auf das Messprotokoll aus Abbildung 26 stellte sich zu Beginn der Betrachtungen die Frage, wie die Temperaturen an den Messpunkten der Rohrschlange ZG 2669 aussehen. Dafür wurde eine Auswerteroutine geschrieben, die Auswerteschnitte senkrecht zur Strömungsrichtung bei den Messpunkten 15-19, 21 und 26-28 des Rohres 1 (3) erstellt, siehe Abbildung 30. All diese Messpunkte weisen eine Wanddickenverkleinerung von mehr als 2mm auf. Wenn man nun diese Auswerteschnitte mit der Fläche der inneren Rohrwand schneidet, erhält man Kreise, auf denen man beliebige Skalare, wie z.b. die Temperatur abbilden kann. Somit kann man entlang des Kreisumfangs passend zum globalen Koordinatensystem nachvollziehen, an welcher Umfangsposition welche Temperatur vorliegt.

Gerechnet wurden Foulingfaktoren von Borsig kommend ("Fouling Borsig"), sowie eine reale Foulingschicht von 5mm ("Foling Dechema"). Darüber hinaus wurde ein Anfahren ohne Fouling simuliert.



2.1.11. 3D Rohr 1(3): Foulingfaktoren von Borsig, 3 Lastfälle

Abbildung 31 zeigt die prinzipielle Strömungsverteilung innerhalb des Rohres. Man erkennt, dass es eine Geschwindigkeitsüberhöhung im Bereich zwischen Markierung "A" und "B" gibt, vgl. Abb.32.

Eben diese Abbildung zeigt 3 Diagramme für die ausgewählten Messpunkte aus Abb.25 und Abb. 26 die Temperaturverläufe über den Umfang an der Rohrwandinnenseite des Rohres 1 (3) für die Lastfälle:

•	Gasbetrieb	(Foulingfaktor 4e ⁻⁴ m ² K/W)
•	Ölbetrieb	(Foulingfaktor 11e ⁻⁴ m ² K/W)
•	Ölbetrieb Überlast	(Foulingfaktor 11e ⁻⁴ m ² K/W)

für die von Borsig kommenden Foulingfaktoren.

Die 3D Simulation des 1. bzw. 3. Rohres sei hier exemplarisch, um zu sehen, wie der Wanddickenabtrag mit dem dort vorherrschenden Temperaturfeld korreliert.

Dreidimensionale Effekte innerhalb der steigenden Helix führen zu einer krümmungsabhängigen Umlagerung des Massenstroms in Richtung Streckzone der Wendel. In Kombination mit der Schwerkraft kann man somit Bereiche ausfindig machen (Markierung A <-> B, siehe Abbildung 31), in denen die Geschwindigkeit, aber auch die Temperatur ihr Maximum haben. Da in diesem Bereich auch die größten Schädigungen kann man hier einen Zusammenhang auftreten, zwischen Wärmeeintrag und Schadensmechanismus herstellen.



Abbildung 31. 3D Ansicht der Auswerteflächen MP 26-28, Geschwindigkeitskonturen [m/s], Ölbetrieb Überlast, Rohr 1(3), "Fouling Borsig"

Die nachfolgende Auswertung bezieht sich auf die 3 eben genannten Fahrfälle für die Randbedingungen "Fouling Borsig" aus Tabelle 8. Erinnerung: Die Foulingschicht wurde hier nicht real abgebildet, sondern es wurde einfach ein zahlenmäßiger Widerstand in das Rechenmodell eingebaut. Abbildung 32 zeigt über die Umfangsposition die berechneten Temperaturen der jeweiligen Messpunkte aus Abb. 26 bzw. 30. Zur besseren Übersicht, sind auch hier die Markierungen der Wanddickenmessung (Abb.25) hinzugefügt worden.

Generell stellen sich Temperaturen von 420°C bis 470°C ein. Dabei lässt sich festhalten, dass sich für gleiche Foulingfaktoren und leicht unterschiedliche Volumenströme aus den entsprechenden Lastfällen nur geringfügige Abweichungen in den Rohrwandtemperaturen erkennen lassen. Bei allen 3 Messpunkten für den jeweiligen Lastfall herrschen Temperaturen von ~470°C an der Rohrwandinnenseite der Streckzone der Rohrwendel.





Abbildung 32 Temperaturverlauf in Umfangsrichtung unterschiedlicher Messpunkte (MP) für Rohrwand innen (Rohr 3/1) Gasbetrieb (oben rechts), Ölbetrieb (oben links) und Ölbetrieb Überlast (unten) für Randbedingung "Fouling Borsig" (siehe Tabelle 7)

2.1.12. 3D Rohr 1(3): Anfahren ohne Fouling, Ölbetrieb Überlast

Die für den Überlastfall des Ölbetriebs berechneten Temperaturen werden logischerweise durch den Fall übertroffen, dass kein Fouling vorliegt, d.h. eine neue Rohrwendel in Betrieb geht. Für diesen Fall zeigt Abbildung 33 die berechneten Temperaturen, ebenfalls wieder über den Umfang aufgetragen. Man erkennt beim Vergleich "Fouling Borsig" mit "kein Fouling" einen Temperaturunterschied von ~+70°C.



Abbildung 33 Temperaturverlauf in Umfangsrichtung unterschiedlicher Messpunkte (MP) für Rohrwand innen (Rohr 3/1) bei Ölbetrieb Überlast <u>ohne Foulingschichten außen und innen (Anfahren)</u>

2.1.13. 3D Rohr 1(3): Fouling Dechema, Ölbetrieb Überlast

Als letzten zu untersuchenden Punkt galt es, die bei der Dechema eingesehene Foulingschicht von 5mm abzubilden. Dafür wurde das vorhandene Rechengitter für Rohr 1(3) modifiziert, sodass man eine separate Zone im Rechenmodell hat, der man die Eigenschaften der Foulingschicht zuordnen kann, vgl. Abb.28 links. Dieses Vorgehen ist analog zur 2D Simulation. Die Schicht erstreckt sich vom Einlass bis Auslass des Rechengitters mit einer konstanten Dicke von **5mm.** Aufgrund der Modellgröße wurde hier lediglich mit einem Wärmeleitwert von **0,5 W/mK** gerechnet, vgl. Tabelle 8.

Daraus Resultiert ein Foulingfaktor von 0.01. Zum Vergleich, die beiden Foulingfaktoren von Borsig kommend waren 0.0004 bzw. 0.0011 [m²K/W] – es ist also eine entsprechende Absenkung des Temperaturniveaus an der Rohrwandseite innen zu erwarten.

Weiterhin sei angemerkt, dass durch den nun verkleinerten Querschnitt, die Geschwindigkeit entsprechend steigt (Massenstrom blieb konstant), sowie das Wasserseitige Fouling weiterhin bestand, aber aufgrund der dünnen Schicht nicht real, sondern nur als Widerstand "fiktiv" mitmodelliert wurde.

Wie man Abbildung 34 entnehmen kann, ist das prognostizierte Temperaturniveau eingetreten. Der um Faktor 9 höhere Foulingfaktor durch die dicke Schicht hat eine sehr gute Isolierwirkung auf die Rohrwandinnenseite. Nichts desto trotz muss man bedenken, dass etwaige Fehlstellen innerhalb der Foulingschicht, die hier als durchgehend homogen simuliert wurde, einen sprunghaften Anstieg der Temperatur zur Folge haben kann.



Abbildung 34 Temperaturverlauf in Umfangsrichtung unterschiedlicher Messpunkte (MP) für Rohrwand innen (Rohr 3/1) bei Ölbetrieb Überlast <u>mit real abgebildeten Foulingschichten innen und fiktivem</u> <u>Fouling außen</u>

2.1.14. 3D Rohr 1(3): Zusammenfassung

Um die Zusammenhänge zwischen den Korrosionsvorgängen und Temperatur darzustellen, wurde der gesamte Aspekt des Wärmetransports – von der Wasser- bis zur Prozessgasseite einschließlich möglicher Foulingschichten - mit verschiedenen Modellen untersucht.

Hierzu wurde der für den Schadensmechanismus relevante Bereich aus einer 3D Geometrie, welche alle Abhitzeschlangen beinhaltet, extrahiert und für die Berechnung aufbereitet und vernetzt. Darüber hinaus wurden eindimensionale Rechnungen durchgeführt und ein zweidimensionales axialsymmetrisches Modell erstellt, um Einflussgrößen auf die Rohrwandinnentemperaturen und demzufolge auf den Schadensmechanismus herauszustellen.

Unter Berücksichtigung von Stoffdaten, Foulingfaktoren, sowie der metallografischen Untersuchung (Foulingschichtzusammensetzung, Dicke der Schicht..) konnte gezeigt werden, dass die für den postulierten Schadensmechanismus erforderlichen kritischen Temperaturen auf der Prozessgasseite erreicht werden können und deutlich höher sind, als die aufgrund der Auslegung zu erwartenden Temperaturen. Insbesondere mit den in der 2D Simulation zusätzlich berücksichtigten lokalen Störungen in der Foulingschicht wurde eine Methode gefunden, die komplexen Vorgänge bei lokalen Korrosionsvorgängen unter Beteiligung von Wärmetransport besser zu verstehen.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Simulationen attestieren darüber hinaus nicht nur einen großen Einfluss der Beschaffenheit der Foulingschicht, sondern auch eine große Abhängigkeit von der Gas- auf die Rohrwandtemperatur. Kleine Diskontinuitäten in der Foulingschicht gasseitig ziehen große lokale Temperaturanstiege nach sich. Dies begünstigt den hier postulierten Schadensmechanismus.

Zur Auslegung des Kessels ist zu sagen, dass die für den Schadensmechanismus erforderlichen hohen Temperaturen auf der Prozessgasseite nicht auf eine unzureichende Auslegung des Kessels auf der Wasserseite zurückzuführen ist.

Aus der dreidimensionalen Simulation geht hervor, dass die Lage der im Betrieb auftretenden Schädigungen folgende Gemeinsamkeit haben:

- Strömungsgeschwindigkeit
- Temperatur

49

Da eine hohe Strömungsgeschwindigkeit auch einen hohen Wärmeübergangskoeffizienten nach sich zieht, sind die berechneten Felder der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit analog.

Die durchgeführten Simulationen mit den entsprechenden Rechenmodellen sind somit in der Lage, eine Korrelation wichtiger Einflussgrößen der Prozessparameter mit dem Schadensbild herzustellen.

2.2 Korrosion Untersuchungen

2.2.1 Unbeschichtete Stähle

Verschiedene Stähle wurden untersucht. Deren Zusammensetzungen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

	Fe	Ni	Co	Cr	AI	Si	Mn	Ti	v	Мо	w
13CrMo44	96,97	0,243	0,0072	1,02	0,039	0,34	0,62	0,0026	0,0087	0,508	< 0.0050
10CrMo9-10	95,7100	0,086	0,0048	2,253	0,0093	0,225	0,487	0,0017	0,0052	0,973	< 0.0050
P91	87,94	0,367	< 0.0020	9,13	< 0.0010	0,496	0,521	0,006	0,217	0,927	< 0.0070
VM12	83,77	0,246	1,45	11,23	0,0071	0,516	0,334	0,0042	0,237	0,224	1,48
X20CrMo12-1	85,185	0,55		11,25		0,5	1		0,3	1	
AISI441	79,82	0,14	0,011	17,79	0,0029	0,692	0,389	0,141	0,12	0,0069	0,011
Alloy 800	47,22	30,17	0,077	20,02	0,341	0,38	0,722	0,287	0,05	0,236	0,07
Nimonic 90	0,684	56,14	18,03	20,4	1,35	0,12	0,026	2,89	0,03	0,086	< 0.0040
Alloy 693	5,02	59,74	0,043	29,95	3,08	0,121	0,215	0,486	0,027	0,293	0,033

	Р	S	С	Cu	Nb	Sn	Pb	В	N	Zr	Та
13CrMo44	0,0072	< 0.0005	0,121	0,04	0,0021	0,0041	0,0022	0,0003	> 0.036		
10CrMo9-10	0,0082	< 0.0005	0,028	0,1133	0,0012	0,0071	0,0020	0,0002	> 0.036		
P91	0,017	0,0046	0,098	0,042	0,073	0,0034	< 0.0020	< 0.0002	0,086		< 0.020
VM12	0,014	0,0048	0,118	0,043	0,053	0,0063	< 0.0020	0,0033	0,119		0,08
X20CrMo12-1		0,015	0,2								
AISI441	0,029	0,0042	0,019	0,089	0,589	0,012	< 0.0020	< 0.0002	0,058		< 0.020
Alloy 800	0,02	< 0.0005	0,059	0,084	0,054	0,0074	< 0.0020	0,0004	0,101		0,077
Nimonic 90	< 0.0010	< 0.0010	0,091	0,0091	0,053	< 0.0010	< 0.0010	0,0021		0,067	< 0.0050
Alloy 693	< 0.0010	0,0019	0,042	0,013	0,824	< 0.0010	0,011	< 0.0001		0,06	0,015

2.2.1.1.Synthesegas (H_2S) ohne Ascheablagerung:

Sulfidierung ist das hauptsächliche Korrosionsphänomen bei den untersuchten unbehandelten Stählen, die in Synthesegas (H₂ 41,5%, CO 46,4%, H₂O 7%, CO₂ 4,5%, H₂S 0,6%) ausgelagert wurden. Diese Versuche bilden den oberen Bereich des realen Wärmetauschers ab, wo keine Salzablagerungen gebildet werden. Auf Stählen mit geringem Cr-Gehalt (\leq 18%) wird eine äußere FeS-Schicht gebildet, die aufgrund inneren Sulfidierung von eine inneren FeO/FeS-Schicht gefolgt wird. Die äußere FeS-Schicht platzt bei Stählen mit sehr wenig Cr (1-2%) sehr leicht ab. Hoch Cr-haltige Stähle (> 18%) bilden eine äußere CrS-Schicht und eine innere Cr₂O₃-Schicht. Bei Legierungen, die zusätzlich zu einem hohen Cr-Gehalt auch hohe Al-Gehalte aufweisen, werden eine äußere CrS-Schicht und eine innere Al₂O₃-Schicht gefunden. In diesen beiden Fällen tritt aufgrund der Schutzwirkung der Oxide von Al und Cr keine innere Sulfidierung auf. Weiterhin sind die äußeren Sulfidschichten deutlich dünner.



Abbildung 35: Massenzunahme (a) und maximal Metallabtrag (b) unbeschichteter Stähle nach 100h Auslagerung in Synthesegas bei 600°C.

Das Massenänderungsverhalten der unbeschichteten Stähle zeigt den positiven Effekt der Cr-Zugabe gegen Sulfidierung (Abb. 35). Mit zunehmendem Cr-Gehalt nimmt die Schichtdicke ab und die Massenzunahme ist somit geringer. Eine Auftragung der kumulativen Metallabtragsrate zeigt dies ebenfalls. Beide Methoden sind daher geeignet die beobachteten Korrosionsphänomene zu beschreiben. Die kumulative Betrachtung liefert zusätzliche Informationen über die Art der Abtragung, welche in Synthesegas flach ist, während bei Legierungen mit geringen Cr-Gehalten (> 18% Cr) schon nach 100h unter den gewählten Testbedingungen fortschreitende Korrosion beobachtet wird.

2.2.1.2.Synthesegas (H_2S) mit Ascheablagerung:

Diese Experimente bilden den unteren Teil des Wärmetauschers nach, wo Salzablagerungen gebildet werden. In diesem Bereich stellen Sulfidierung durch das Gas und Auflösung des Substrats durch die Aschezusammensetzung die Hauptkorrosionsursachen dar. Dies wurde so auch an realen Wärmetauschern nachgewiesen. Auf Fe/Cr-Legierungen mit Cr-Gehalten weniger als 18% ist die Korrosion ähnlich wie ohne Ablagerung. Diese besteht aus einer äußeren FeS Schicht (Abb. 36). Ein wesentlicher Unterschied zu den Versuchen ohne Ablagerung besteht in dem Auftreten innerer Korrosion, wo Na von den Salzen zu finden ist (Abb. 10b). Die Legierung AISI441 zeigt nach Auslagerung in H₂S haltigem Synthesegas ähnliches Verhalten wie andere niedrig legierte Stähle (13CrMo44, 10CrMo9-10, P91, VM12 and X20CrMoV12-1). Nahe den Korrosionsprodukten werden Na₂SO₄ mit gelösten Fe, Na-Vanadat und V₂O₅ gefunden. FeS bildet sich zwischen der Salzablagerung und den Korrosionsprodukten. Der obere Teil der Korrosionsprodukte, unter dem FeS, besteht aus einer dünnen, dunklen, durchgehenden V-reichen Schicht. Na und S sind in großen Mengen in einer dicken Schicht auf dem nicht angegriffenen Rest des Substrats zu finden. Diese Korrosionsfront weist eine starke Fe Verarmung und eine leichte Cr Verarmung auf. Cr wird in den unteren zwei Schichten mit zunehmendem Abstand zum Substrat als Cr-Sulfid, Cr-Oxid und Cr-Vanadat nachgewiesen. Die Feststoffe auf der Legierung Alloy 693 nach Auslagerung sind V-Oxid, Na-Sulfat und verschiedene Na-Vanadate (Abb. 36b). Die ESMA Elementverteilungsbilder zeigen hohe Cr-Konzentrationen (Cr-Sulfat, Cr-Vanadat) in der Nähe zum Substrat. Eine dünne Al₂O₃ Schicht wird auf dem Substrat unter den Cr-Vanadaten gefunden. Na und S werden im Gegensatz zu den Fe-Basislegierungen nicht in den Korrosionsschichten nachgewiesen. Dies verdeutlicht die Bedeutung der Al₂O₃ Bildung zur Vermeidung der Korrosion unter Ablagerungen in Synthesegas.





2.2.1.3.Luft mit Ascheablagerung:

Versuche an Luft wurden durchgeführt, um den Luftzutritt in einen Wärmetauscher nach Start/Stopp zu simulieren (Abb. 37). Dies passiert relativ häufig. Dadurch wird der Sauerstoffpartialdruck im Innern erhöht, was den Korrosionsmechanismus ändert. Synthesegas ist reduzierend, so dass V-Oxide nur in tiefen Oxidationsstufen des V gebildet werden. Dagegen treten an Luft Vanadatsalze mit hohen Oxidationsstufen auf. Die Oxide mit niedrigen Oxidationsstufen haben einen höheren Schmelzpunkt (>600°C) als die mit höheren Stufen. Der höhere Sauerstoffpartialdruck stabilisiert korrosive Vanadate mit niedrigen Schmelztemperaturen (ca. 540°C).





Auf Stählen mit niedrigem Cr-Gehalt (z.B. 13CrMo44, 10CrMo9-10) besteht das Salz zum Großteil aus Na₂SO₄ mit gelöstem Eisen (Abb. 38). In der Nähe des Substrat ändert sich diese Zusammensetzung leicht, und Na-Vanadat wird detektiert.



Abbildung 38: REM-Aufnahme (a) und ESMA-Elementverteilungsbilder (b) von 13CrMo44 nach 100h Auslagerung in Luft bei 600°C mit Na₂SO₄-V₂O₅ (40-60 Gew.%) Ablagerung.

Verschiedene Korrosionsschichten können unterschieden werden. Eine dunkle, dichte Fe-Vanadatzone findet sich im oberen Bereich. Darunter befindet sich eine poröse Mischung aus Fe-Sulfiden und -Oxiden. Im Gegensatz zu Synthesegas wird hier kein Na detektiert. Die Schicht direkt oberhalb des Substrats zeigt die typischen Merkmale von Sulfidierung unter oxidierenden Bedingungen.

Auf Stählen mit mittleren und hohen Cr-Gehalten (P91, VM12 und AISI441) findet man hauptsächlich Na₂SO₄ mit gelöstem Fe-Vanadat. Die Korrosionsschichten bestehen im

oberen Teil aus Cr- und Fe-Oxiden, während der untere Bereich, nahe zum Substrat aus Cr-Sulfid besteht (Abb. 39). Auch hier wird kein Na gefunden und das Aussehen entspricht dem in oxidierenden Atmosphären.

Hochlegierte Ni-Fe-Cr-Al Stähle weisen stärkeren Angriff in Luft auf als in Synthesegas, wenn sie unter dem gleichen Satz ausgelagert werden (Vgl. Abb. 36b und 39b). Die Korrosion unterscheidet sich deutlich. Oberhalb des Substrats wird Ni-Sulfid gefunden, was in Synthesegas nicht nachgewiesen wird. Eine dicke Cr-Vanadatschicht bildet sich auf dem Ni-Sulfid. Aluminiumoxid ist stabil unter deduzierenden Synthesegasatmosphären, aber in oxidierender Luft können sich Al-Vanadate (sog. Bronzen) bilden. Diese sind nicht schützend, so dass Sulfidierung erfolgen kann. Das Salz besteht zum überwiegenden Teil aus Na-und Al-Vanadat, worin Al-Oxid und -Sulfid ausgeschieden sind. Ni- und Cr-Vanadate werden wenn überhaupt in sehr geringen Mengen ebenfalls detektiert.



Abbildung 39: REM-Aufnahmen und ESMA Elementverteilungsbilder von AlSI441 (a) und Alloy 693 (b) nach 100h Auslagerung in Luft bei 600°C mit Na₂SO₄-V₂O₅ (40-60%) Salzablagerung

Die Metallabtragsrate verschiedener unbeschichteter Stähle ist in Abbildung 40 aufgetragen. Die Abtragsrate ist für Fe/Cr-Stähle höher als für Ni/Cr-Legierungen. Die

Legierungen Alloy 693 zeigt allerdings nach längeren Auslagerungszeiten (> 700 Stunden) Breakawayverhalten mit zunehmendem Metallverlust. Die Abtragsrate für Fe/Cr-Stähle nimmt konstant mit hoher Steigung zu, wobei 13CrMo9-10 starke Schwankungen aufweist. Überraschnderweise sind die Mulden auf AISI441 (18%Cr) tiefer als bei VM12, P91 oder X20CrMo12-1 (9-12% Cr).



Abbildung 40: Metallabtragsrate von unbeschichteten Stählen an Luft bei 600°C mit Na₂SO₄-V₂O₅ (40-60%) Salzablagerung.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Diese Informationen sind jedoch nur qualitativ, da Breakaway den Metallverlust stark beschleunigen kann.

Tabelle 10: Gemessene Muldentiefe und gemittelte Korrosionsraten verschiedener Stähle unter Na₂SO₄-V₂O₅ (40-60 Gew.%) Ablagerung bei 600°C in Luft.

	Deepest metal recession					
	Slope/µm.h ⁻¹	Cut with axis/h				
13CrMo44	0,096	170,7				
10CrMo9-10	0,088	129,9				
P91	0,06	110,2				
VM12	0,092	102,1				
X20CrMoV12-1	0,108	93,1				
AISI441	0,122	104,5				
Alloy 800	0,012	92,4				
Nimonic 90	0,024	51,5				
Alloy 693 (before breakaway)	2x10 ⁻⁵	81,2				
Alloy 693 (after breakaway	0,671	-385,9				

2.2.1.4. Zusammenfassung:

Synthesegasatmosphäre (H₂S)

- Synthesegasatmosphäre bewirkt Sulfidierung der Stähle in reduzierender Atmosphäre
- Unter reduzierenden Bedingungen ist die Sulfidierung sehr korrosiv und bewirkt extrem hohe Metallabtragsraten.
- Die Metallabtragsraten nehmen mit zunehmenden Gehalten von Cr und Al in den Stählen ab. Cr₂O₃ und Al₂O₃ sind sehr stabil gegen Sulfidierung.

Synthesegasatmosphäre (H₂S) mit Salzablagerung:

- Synthesegas mit Ascheablagerung bewirkt geringeren Metallabtrag als ohne Ablagerung. Dies lässt sich auf den limitierten Transport des Schwefels an das Substrat erklären, wenn eine dichte Ablagerung das Substrat vom Gas trennt.
- Bei Anwesenheit von Vanadaten liegt V hauptsächlich in niedriger Oxidationsstufe vor, so dass Na und S die korrosiven Ionen darstellen. Diese finden sich immer an der Grenze Korrosion/Metall.
- Die Abtragsraten (ähnlich wie im Fall ohne Ablagerung) nehmen mit zunehmendem Cr- und Al-Gehalt im Substrat ab. Cr₂O₃ and Al₂O₃ schützen gegen Sulfidierung.

Luft mit Salzablagerung:

- Die Korrosion ist eine Kombination von muldenförmigen Angriff durch S aus dem Salz und der Auflösung der schützenden Oxidschicht durch Vanadatbildung.
- Vanadatablagerungen verursachen verstärkt tiefe lokale Mulden, während Sulfidierung eher flachen generellen Angriff bewirkt.
- Ein höherer Cr-Gehalt verringert die Tiefe der Mulden aber erhöht den mittleren Korrosionsangriff.
- Al ist nicht schützend, da niedrig schmelzende Al-Vanadate gebildet werden.

Eine gewisse Materialauswahl kann aus der Metallabtragsrate unter den verschiedenen Bedingungen getroffen werden (Abb. 41). Diese Abbildung verdeutlicht aber, dass unbeschichtete Legierungen je nach der gewählten Testbedingung nicht unbedingt beständig sind. Sulfidierung in Synthesegas ist für Stähle mit niedrigen Cr-Gehalten die bestimmende Schädigungsart, währen bei höherlegierten Legierungen die Zugabe von Salzen zu stärkeren Abtragsraten führt. Legierungen mit hohen Cr- und Al-Gehalten werden an Luft am stärksten geschädigt.



Abbildung 41: Vergleich der maximalen Abtragsrate verschiedener Stähle nach 100 Stunden Auslagerungen unter verschiedenen Bedingungen (Salzablagerung Na₂SO₄-V₂O₅ 40-60%).

2.2.2 Beschichtete Stähle

2.2.2.1.Beschichtungen

Pulverpackverfahren: Diese Beschichtungsmethode ist nicht für viele weitere Elemente umsetzbar, die die Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstoffe verbessern können (v.a. Al oder Cr). Der Prozess wird im Allgemeinen in einer inerten Gasatmosphäre (Ar/5 Vol. % H₂) durchgeführt, um eine Oxidation der metallischen Elemente während der Beschichtung zu verhindern. Die Pulverpackmischung besteht aus einer inerten Füllsubstanz, in diesem Fall Al₂O₃, einem Aktivator und den Substanzen, die eindiffundieren sollen, z.B. Aluminium oder Chrom oder einer Kombination aus Substanzen (siehe Abbildung 42).



Abbildung 42: Prinzip des Pulverpackverfahrens

Das Metall zur Beschichtung der Probe wird durch den thermisch zersetzten Aktivator in eine flüchtige intermediäre Verbindung gebracht, in diesem Fall in sein Halogenid, und so durch die inerte Füllsubstanz über Gasdiffusion zur Probenoberfläche transportiert. Dort dissoziiert das Halogenid in die Beschichtungssubstanz und das Halogen-Anion. Das Halogen-Molekül rekombiniert mit metallischen Elementen aus dem Pulver, und so kann die Reaktion erneut ablaufen. Die Beschichtungssubstanz wechselwirkt mit der Probenoberfläche und wird adsorbiert.

Das gebildete Chrom oder Aluminium diffundiert über einen Festkörperdiffusionsmechanismus in die Werkstoffrandzone ein und reichert sich dort an bzw. bildet verschiedene Phasen mit den Legierungselementen des Grundwerkstoffs. Die nötige Temperatur für den Diffusionsprozess variiert je nach gewünschtem Effekt. Manche Elemente diffundieren bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, z.B. Aluminium; andere, wie z.B. Chrom, benötigen höhere Temperaturen (1000-1050°C) zur Einwärtsdiffusion in Stahl. Die Anpassung der Pulverpackparameter Zeit, Temperatur und Pulverpackmischung ermöglicht eine genaue Einstellung der Diffusionsschichten.

Cr-Pulverpackbeschichtungen von 13CrMo44 oder P91 produzieren dünne Cr-reiche Diffusionsschichten auf der Oberfläche und eine dickere Interdiffusionszone mit dem Substrat (Abb. 43a). Die Pulverpackbeschichtung mit AI bewirkt ie nach unterschiedliche intermetallische Beschichtungstemperatur Aluminidphasen. Bei Temperaturen zwischen 690 und 750°C wird Fe₂Al₅ gebildet (Abb. 43b), während sich bei Temperaturen oberhalb von 1000°C dickere FeAI-Diffusionsschichten ausbilden (ohne Abb.).

59



Abbildung 43: REM-Aufnahmen und ESMA-Tiefenprofile von 13CrMo44 nach Cr-Pulverpackbeschichtung bei 1050°C für 4 Stunden (a) und von P91 nach Al- Pulverpackbeschichtung bei 750°C für 10 Stunden (b).

Slurry Beschichtung: Beim Schlickerverfahren zur Diffusionsschichterzeugung wird eine Suspension bestehend aus einem Lösungsmittel, dem zu diffundierenden Füllstoff/Metall und einem Binder auf die Oberfläche des zu beschichtenden Materials aufgebracht. Im Anschluss erfolgen ein Trocknungsschritt sowie der Diffusionsprozess. Je nach Beschichtungsmethode und Material kommen unterschiedliche Zusammensetzungen der Schlicker zum Einsatz.

Kommerziell erhältliche Schlickersysteme zur Aluminisierung beinhalten in der Regel geringe Mengen krebserregender Cr(IV)-Verbindungen und/oder Phosphorsäure oder sind auf organischer Basis, was einerseits die Handhabung erschwert und andererseits kritisch für Mensch und Umwelt ist. Allen Schlickersystemen ist gemein, dass die Diffusion als zusätzlicher Fertigungsschritt in der Regel unter Schutzgasatmosphäre (Ar oder Ar/H₂) oder im Vakuum stattfindet. Die Schutzgasatmosphäre verhindert den Zutritt von Sauerstoff und damit die Oxidation des Diffusionsmetalls und des Substrats, was beides die Diffusion behindert. Die Schlicker können mit dem Pinsel, durch Tauchen oder werden. Sprühen aufgebracht Je nach Verfahren erfolgen unterschiedliche Vorbehandlungen, und die Viskosität der Schlicker wird angepasst. Davon abhängig sind auch die maximal mögliche Einbringung des zu diffundierenden Metalls und die Trocknungstemperatur, bei welcher die Schlickerzusätze ausgebrannt werden. Die aufgebrachte Dicke des Schlickers beeinflusst auch die resultierenden Phasen [12], welche sich in ihrer Korrosionsbeständigkeit unterscheiden. Im Gegensatz zum Pulverpackverfahren, welchem bei eine kontinuierliche Anreicherung des Substratmaterials mit dem Beschichtungselement während des Diffusionsschrittes erfolgt, basiert das Schlickerverfahren auf einer exothermen Reaktion zwischen dem Diffusionsmetall (z.B. Al) und den Elementen des Grundmaterials (v.a. Fe, Ni). Nach Erreichen der Schmelztemperatur des Diffusionsmetalls, benetzt dieses die Oberfläche. In Folge kommt es zur exothermen Aluminidbildung verbunden mit einem starken, lokalen Anstieg der Temperatur. Dieser Vorgang ist innerhalb sehr kurzer Zeit im Sekundenbereich abgeschlossen. Anschließend erfolgt die Festkörperdiffusion mit Einwärtsdiffusion von AI und Auswärtsdiffusion der Substratelemente. Dabei werden nach und nach aluminiumreiche Phasen in aluminiumärmere umgewandelt und die Schichtdicke wächst. Das bedeutet, dass unterschiedliche Legierungen aufgrund unterschiedlicher Reaktivität der Elemente miteinander ein unterschiedliches Diffusionsverhalten zeigen. Zudem stören Oxide diesen Prozess. Aluminiumoxid, welches auf der Oberfläche der Pulverpartikel immer vorhanden ist, muss erst durch das flüssige Aluminium aufgebrochen werden. Chromoxide an der Oberfläche des Substrats wiederum verhindern den Kontakt der zu reagierenden Elemente, weswegen in der Regel eine Vorbehandlung der Substratoberfläche in Form von Schleifen oder Sandstrahlen erfolgt. Eine Beschreibung der Vorgänge beim Schlickerdiffusionsprozess kann z.B. [13, 14] entnommen werden.

Die Zugabe einer eutektischen Mischung von Al und Si (12% Si) anstelle von reinem Al verändert die Diffusionsschichten. Die Beschichtung ist ähnlich, aber Si-reiche Schichten sind festzustellen (Abb. 44). Die Ergebnisse beim Alitieren mit dem Pulverpackverfahren oder der Slurrybeschichtung unterscheiden sich praktisch nicht (Vgl. Abb. 43b und 44a). Beide Methoden sind daher geeignet, um Schutzschichten aufzubringen.

61



Abbildung 44: REM-Aufnahmen und ESMA-Tiefenprofile von P91 mit Al-Slurry-beschichtung (a) und AlSi-Slurrybeschichtung (b) bei 750°C für 10 Stunden.

2.2.2.Synthesegas (H_2S) ohne Ascheablagerung:

Al und Cr Diffusionsbeschichtungen wurden auf Stählen mit geringen und mittleren Cr-Gehaltenappliziert, um deren Widerstand gegen Sulfidierung in Synthesegasatmosphäre zu erhöhen. Diese Stähle sind ohne Beschichtung nicht stabil (Abb. 45). Die Pulverpackbeschichtung mit Cr entfaltet für ca. 500 Stunden eine Schutzwirkung. Nach 1000 Stunden verliert diese Beschichtung allerdings ihre Schutzwirkung. Dies ist lokal auftretenden bis zu 200 µm tiefen Mulden zu entnehmen (ohne Abb.). Al-Beschichtungen dagegen verhalten sich je nach Beschichtungstemperatur unterschiedlich. Die Beschichtungen, die bei tieferen Temperaturen aufgebracht wurden weisen eine bessere Schutzwirkung auf, da diese eine Fe₂Al₅-Aluminiddiffusionsschicht mit höherem Al-Gehalt (ca. 70%) bilden als die FeAI-Schichten (50% AI) bei höheren Packtemperaturen. Hier spielt nur die Temperatur aber nicht die Methode eine Rolle.



Abbildung 45: Mittlerer Metallverlust von 13CrMo44 (a) und P91 (b) ohne Beschichtung, mit Cr-, Al-Pulverpackbeschichtung bei 1000°C (LA) und Al-Pulverpack- sowie Al-Slurry-beschichtung bei 750°C (HA-S,P) während Auslagerung in Synthesegas bei 600°C.

In Abbildung 46 zeigt den Verlauf der Korrosion auf beschichteten 13CrMo44 Proben, die mit dem Pulverpackverfahren Al mit niedriger Aktivität bei 1000°C beschichtet wurden. Die Korrosion setzt ca. nach 250 h ein (Abb. 46b), und nach 1000 h ist die Beschichtung völlig zerstört.



Abbildung 46: LiMi-Aufnahmen von 13CrMo44 mit Al-Pulverpackbeschichtung (niedrige Aktivität) nach 100 h (a), 250 h (b) und 1000 h (c) Auslagerung in Synthesegas bei 600°C.

2.2.2.3.10CrMo9-10 beschichtet mit Vanadatascheablagerung Synthesegas (H_2S):

Die Legierung 10CrMo9-10 wurde intensiver untersucht, da diese bei Yara in konventionellen Wärmetauschern eingesetzt wird. Verschiedene Beschichtungen und Salzmischungen getestet. Abbildung 47 zeigt den Metallverlust in Synthesegas bei 600°C unter den verschiedenen Bedingungen. Unbeschichtete Proben verhalten sich unter allen Bedingungen am schlechtesten. Der höchste Metallabtrag wird ohne Salzablagerung beobachtet. Dies wird auf die Sulfidierung zurückgeführt. Der Metallverlust unter Salz nimmt ab, wenn der Na-Gehalt zunimmt. Die starke Sulfidierung dominiert bei geringen Na-Anteilen, während die Auflösung des Substrats über Vanadate bei höheren Na-Anteilen überwiegt, was aber geringere Abtragsraten verursacht.-



Abbildung 47: Maximaler Metallverlust von 10CrMo9-10 Proben ohne Beschichtung, mit Al- und AlSi-Slurrybeschichtung nach 100 h Auslagerung in Synthesegas bei 600°C mit verschiedenen Na₂SO₄-V₂O₅ Salzablagerungen (Gew.%).

Der metallographische Querschnitt (Abb. 48) einer 10CrMo9-10 Probe nach 100 h Auslagerung in Synthesegas mit Na₂SO₄-V₂O₅ (30/70 Gew.%) Salzablagerung weist ähnlich wie bei ALSI441 (Abb. 36) eine dreilagige Korrosionszone mit einer äußeren FeS-Schicht, einer V-Reichen mittleren Schicht und einer unteren Na und S haltigen Schicht auf. Dies beweist, dass sich Stähle mit weniger als 18% Cr unter den Bedingung ähnlich verhalten. Die Zugabe von V₂O₅ verstärkt den Angriff und führt zu dickeren Belägen.



Abbildung 48: REM-Aufnahme (a) und ESMA-Elementverteilungsbilder (b) einer 10CrMo9-10 Probe nach 100 h Auslagerung in Synthesegas bei 600°C mit Na₂SO₄-V₂O₅ (30/70 Gew.%) Salzablagerung

Al- oder AlSi-Slurrybeschichtungen erhöhen die Korrosionsbeständigkeit der Legierung. Der Metallabtrag konnte mit beiden Beschichtungen reduziert werden (Abb. 47). Al₂O₃bzw. Al₂O₃ + SiO₂-Schichten werden gebildet (Abb. 49).



Abbildung 49: REM-Aufnahme und ESMA-Elementverteilungsbilder von 10CrMo9-10 mit AlSi- (a) und Al- (b) Slurrybeschichtung nach 100 h Auslagerung in Synthesegas bei 600°C mit Na₂SO₄-V₂O₅ (30/70 Gew.%) Salzablagerung. Die AlSi-Beschichtung erweist sich als besser, da diese im Gegensatz zur Al-Beschichtung keine vertikalen Risse aufweist. Diese Risse erlauben den Zutritt des Schwefels durch die äußere Fe_2Al_5 Diffusionsschicht und enden an der FeAl Interdiffusionszone.

2.2.2.4.10CrMo9-10 beschichtet mit Vanadatascheablagerung in Luft:

Beschichtete und unbeschichtete 10CrMo9-10 Proben wurden an Luft bei 600°C und 650°C mit Ablagerungen von $Na_2SO_4-V_2O_5$ (40/60 Mol%) ausgelagert. Die maximalen Metallabtragsraten bei beiden Temperaturen werden in Abbildung 50 verglichen. Unbeschichtete und Cr-beschichtete verhalten sich bei beiden Temperaturen schlecht. Alund AlSi-Beschichtungen verhalten sich besser. Die Schutzwirkung von AlSi mit steigender Temperatur zu, da auch SiO₂ gebildet wird.





Auf unbeschichtetem sowie Cr-beschichtetem 10CrMo9-10 wird Sulfid an der Grenze Substrat/Korrosionsschicht nachgewiesen (Abb. 51). Über einer äußeren Cr₂O₃-Schicht finden sich verschiedene Vanadate. Das Si aus dem AlSi-Coating bildet eine SiO₂-Barriere, welche den Al-Fluss vermindert und die Reaktivität des Schwefels verringert., so dass ein Schutz bewirkt wird.



Abbildung 51: REM-Aufnahmen und ESMA-Elementverteilungsbilder von 10CrMo9-10 mit Al-Slurry- (a) und AlSi-Slurrybeschichtung mit Na₂SO₄-V₂O₅ (40/60%) Salzablagerung nach 100 h Auslagerung in Luft an 650°C

2.2.2.5.Zusammenfassung

Al- und AlSi-Coatings, sowohl Pulverpack als auch Slurry, können die Sulfidierung von Stählen mit geringen Cr-Gehalten reduzieren. Die Beschichtungstemperatur sollt so gewählt werden, dass eine möglichst Al-reiche äußere Aluminidschicht erzeugt wird. Dies passiert bei moderaten Temperaturen. Daher zeigen die Beschichtungen, die bei 700-750°C aufgebracht wurden, das beste Verhalten in Synthesegas. Diese Beschichtungen sind auch gegenüber Salzablagerungen aus Na-Sulfat und Na-Vanadat am geeignetsten, wobei hier die AlSi-Beschichtungen etwas besser sind. Der positive Effekt des Si ist bei etwas höheren Auslagerungstemperaturen ausgeprägter, da SiO₂-Bildung dann schneller abläuft.

2.2.3. Inhibitorzusätze bei 10CrMo9-10

2.2.3.1. Mit Vanadatascheablagerungen in Synthesegas (H_2 S):

Die Legierung 10CrMo9-10 wurde umfangreicher untersucht, da diese bei Yara GmbH für konventionelle Wärmetauscher eingesetzt wird. Die Wirkung der Zugabe verschiedener Inhibitoren bei 450°C und 600°C in Synthesegas ist in Abbildung 52 zu sehen.



Abbildung 52: Maximaler Metallverlust von 10CrMo9-10 unter Na₂SO₄-V₂O₅-Salzen und Zugabe verschiedener Additive nach Auslagerung in Synthesegas bei 600°C und 450°C für 100 h (Na₂SO₄-V₂O₅, A=30/70 Gew.%, B=70/30 Gew.%, C=34/66 Gew.%)

Auslagerungsversuche bei 600°C haben ergeben, dass alle ausgewählten Ca-haltigen Inhibitoren (CaSO₄ and Ca₃(PO₄)₂) größere Metallverlust bewirken als gleiche Versuche ohne Vanadatsalzablagerungen. Sulfidierung stellt in reduzierenden Atmosphären (Synthesegas) den Hauptangriff dar. Die Simulierung von Ascheablagerungen durch Zugabe von Vanadatsalzen führen zu geringeren Metallverlusten durch Sulfidierung, da durch Verdichtung der Ablagerungen der Gaszutritt an das Substrat behindert wird und somit der Angriff weniger stark ausgeprägt ist. Die Zugabe von Additiven senkt die Schmelzpunkte dieser Phasen und verringert somit deren Sintern. Ablagerungen mit einem geringen Sintergrad zeigen keinen Einfluss auf die Gasströmung und die Korrosion ist gleich wie ohne Ablagerungen. Eine niedrigere Temperatur führt ebenfalls zu geringerem Angriff aufgrund sowohl der Temperaturabsenkung aber auch der Verdichtung der Ablagerung. Bei 450°C ergeben sich aus der Zugabe von Inhibitoren keine Effekte.

Der metallographische Querschliff der in eine Na₂SO₄-V₂O₅ (18/82 Gew.%) eingebetteten Probe mit Ca₃(PO₄)₂-Inhibitor, die bei 600°C ausgelagert wurde, ist in Abbildung 53 gezeigt. Klassische Sulfidierung ist zu sehen. Eine äußere FeS-Schicht und eine innere Sulfid/Oxid-Schicht werden gefunden. Das Auswärtswachstum wird durch die Salzablagerung plus Inhibitor gehemmt. In Synthesegas verschlechtern die Inhibitoren die Situation, da der positive Effekt durch eine dichte Ablagerung verhindert wird.



Abbildung 53: REM-Aufnahme (a) und ESMA-Elementverteilungsbilder (b) einer unbeschichteten in Na₂SO₄-V₂O₅ (18/82 Gew.%) mit 15 Gew.% Ca₃(PO₄)₂ Inhibitor eingebetteten 10CrMo9-10 Probe nach 100h Auslagerung in Synthesegas bei 600°C

2.2.3.2.Inhibitorzusätze bei beschichtetem und unbeschichtetem 10CrMo9-10 mit Vanadatascheablagerung in Luft:

Die ausgewählte Mischung (Na₂SO₄-V₂O₅ 40-60 Mol%, pulvern C) ist bei den Testbedingungen flüssig. Diese Mischung ist die aggressivste, da diese sowohl Na-Vanadat als auch Schwefel enthält. Die Zugabe von CaO und MgO (je 10 Gew.%) wurde für unbeschichtete und beschichtete 10CrMo9-10 Proben untersucht.

Der Metallverlust für 10CrMo9-10 mit und ohne Additivzugabe und Beschichtung ist der Abbildung 54 zu entnehmen. Der niedrigste Metallverlust für unbeschichtete Substrate wird bei Zugabe von MgO festgestellt. Die Zugabe von CaO bewirkt gegenüber einer Mischung ohne Additiv keine Verbesserung. Muldenkorrosion tritt in beiden Fällen auf

Die Zugabe von 10% CaO Inhibitor wirkt sich in keiner Weise auf die Eisenvanadatbildung aus. CaO reagiert mit Na₂SO₄ unter Bildung von CaSO₄ anstelle von höher schmelzenden

Ca-Vanadaten. CaSO₄ wird zusammen mit Na₂SO₄ gefunden, was sich wegen eines Eutektikums bei 918°C ebenfalls negative auswirken kann. Im Gegensatz dazu werden bei MgO-Zugabe MgSO₄ und Mg-Vanadate gebildet. Die Tendenz von MgO Sulfat zu bilden ist weniger ausgeprägt als bei CaO. Dies führt dazu, dass mehr MgO zur Vanadatbildung zur Verfügung steht.



Abbildung 54: Maximaler Metallabtrag von unbeschichtetem, Al und AlSi-Slurry und Cr Pack beschichtetem 10CrMo9-10 in Na₂SO₄-V₂O₅ (34/66 Gew.%, Pulver C) mit und ohne Additive nach Auslagerung an Luft bei 650°C für 100h.

Der Metallverlust für Al-Slurrybeschichtungen ist ähnlich zu dem der unbeschichteten Substrate. Die Zugabe von MgO zeigte den geringsten Metallverlust. Al-Beschichtungen sind gegenüber Vanadatangriff an Luft nicht schützend. MgO weist eine geringere Tendenz zur Sulfatbildung auf als CaO. Bei Anwesenheit von Al kann AlVO₄ gebildet werden, was mit V₂O₅ niedrig schmelzende Eutektika bilden kann. Dies beschleunigen die Korrosion.

Auf AlSi-Beschichtungen wirkt sich die Zugabe von Inhibitoren negativ aus (Abb. 43b). Die Zugabe von CaO verursacht den stärksten Metallabtrag, gefolgt von MgO-Zugabe. Den geringsten Abtrag findet man ohne jegliche Zugabe. Bei 650°C wird auf der AlSi-Slurrybeschichtung eine relativ dichte SiO₂-Schicht gebildet. Im Vergleich zu der Auslagerung bei 600°C zeigt sich, dass die um 50°C höhere Temperatur sich positiv auf die SiO₂-Bildung auswirkt. Diese Schicht ist gegenüber Vanadiumpermeation undurchlässig. Scheint aber den Zutritt von S an das Substrat nicht unterbinden zu können, da S unterhalb der AlSi-Schicht nachgewiesen wurde. Ein Schutz gegen S wird durch Al erzielt. MgO bildet Silikate (MgSiO₃ oder Mg₂SiO₄), so dass weniger MgO zur

Vanadatbildung bzw. weniger Si zur SiO₂-Bildung zur Verfügung stehen. Daher ist die Zugabe von MgO bei dieser Beschichtung weniger günstig.

MgO verhält sich bei Cr-Beschichtungen am besten. Der Metallverlust ist ähnlich zu dem bei AlSi-Beschichtungen und verbleibt in der Inkubationsphase, d.h. einer der beiden Fälle, wo kein Metallabtrag auftritt. CaO wirken bei Cr am schlechtesten. Cr-Schichten ohne Additive zeigen einen lokalen Angriff

Die wichtigsten Aspekte dieser Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- MgO ist ein besserer Inhibitor als CaO. CaO reagiert bevorzugt mit S unter Sulfatbildung anstatt mit V, so dass keine höher schmelzenden Ca-Vanadate gebildet werden.
- MgO wirkt bei Cr-Coatings auf 10CrMo9-10 am besten.
- AlSi-Coating verhält sich besser als jeder Inhibitor, besonderes bei höheren Temperaturen (650°C)

2.3 Coating Scale-Up:

Das Aufskalieren der Beschichtungsmethoden war der bedeutsamste Aspekt des gesamten Projekts. Üblicherweise haben am DFI beschichtete Proben eine Größe von wenigen cm², während die Innenwände eines Wärmetauschers eine Fläche von ca. 9500 cm² bzw. 9,5 m² einnehmen. Ein Wärmetauscher besteht aus vier Rohrwendeln, zwei innere Rohre mit einem kleineren Durchmesser und zwei äußere Rohre mit einem größeren Durchmesser. Alle Rohre sind an den Böden miteinander an eine sogenannte Bullennase verschweißt.

Nicht nur der größere Maßstab bedingt Veränderungen der Beschichtungsparameter sondern auch die Form und die Konstruktion. Das Aufskalieren bedingt neben der Parameteranpassung auch eine große Komplexität bei der Logistik. Die Organisation der einzelnen Prozessschritte war nur durch die sehr enge Zusammenarbeit der verschiedenen Partner BORSIG, Kopschina, TubeTec, Air Liquide, Yara und DFI möglich. Die Anpassung der Prozessparameter wurde am DFI basierend auf den Parametern, die die Hersteller der Wärmetauscher BORSIG und TubeTec lieferten, durchgeführt. Die Oberflächenvorbereitung geschah am DFI auf Vorgabe von Fa. Kopschina, die im

71

Unterauftrag von BORSIG die Rohre reinigt und vorbehandelt. Nach Einstellung der notwendigen Parameter wurden im Labormaßstab Evaluierungsversuche durchgeführt. Die beste Parameterkombination wurde schließlich für das Aufskalieren genutzt.

Folgende Schritte sind für das Aufbringen einer Aluminiumdiffusionsschicht auf die Innenwände der Wärmetauscherrohre notwendig:

- 1. Oberflächenvorbehandlung.
- 2. Aufbringen des Schlickers.
- 3. Trocknung des Schlickers.
- 4. Wärmebehandlung.
- 5. Begutachtung der Beschichtung.

Oberflächenvorbehandlung:

Die Standardbehandlung am DFI ist das Sandstrahlen. Dies kann bei den Wärmetauscherrohren so nicht durchgeführt werden. Für eine gute Haftung des Coatings vor der Wärmebehandlung ist jedoch eine saubere und von störenden Oxiden freie Oberfläche von Nöten, die eine bestimmte Rauheit besitzt. Diese Voraussetzungen sind auch nötig, damit die Eindiffusion von Al nicht behindert wird. Hierzu wurden daher chemische Reinigungsschritte als Alternative zur Vorbehandlung der Rohrinnenwände studiert. Typische Behandlungsmethoden für den Stahl 10CrMo9-10 wurden von Fa. Kopschina geliefert. Passivierung mit Rodine[®] 50 Lösung und Ätzungen mit Zitronensäure und Phosphorsäure wurden mit dem herkömmlichen Sandstrahlen am DFI verglichen.

Eine Wärmebehandlung der unbehandelten Oberfläche an Luft bewirkt Beschichtungen schlechter Qualität sowie geringer Bedeckung (Abb. 55). Sandgestrahlte und passivierte Proben zeigen sowohl an Luft als auch unter Argon die besten Ergebnisse.


Abbildung 55: Querschnitte von mit Al/Ge-Slurry beschichteten 10CrMo9-10 Proben nach 1 h Wärmebehandlung bei 690°C nach Sandstrahlen in Luft (a) und Ar (e), Passivieren in Luft (b) und Ar (f), Ätzen mit Zitronensäure in Luft (c) und Ar (g) sowie Ätzen mit Phosphor-säure in Luft (d) und Ar (h). Die dunkler erscheinenden Aluminide an der Oberfläche stellen die intermetallische Schicht dar.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Fa. Kopschina wurde Passivierung als Oberflächenreinigungsmethode für die Beschichtung im industriellen Maßstab gewählt. Nach Beendigung der Reinigung wurde die Passivierungsflüssigkeit abgelassen und die Rohre mit Wasser gespült. Die gebeizte und passivierte Oberfläche ist in Abbildung 56b gezeigt. Im Vergleich dazu ist in Abb. 56c ein geschliffener Bereich gezeigt. Einfacher gestaltete sich die Vorbehandlung der sogenannten "Bullennase" (engl. bull-nose), die komplett sandgestrahlt werden konnte (Abb. 56d).



Abbildung 56: Aufstellung des Wärmetauschers während der Passivierung (a), Rohrinnenwand des Wärmetauschers nach Passivierung (b), Vergleich passivierte und zusätzlich geschliffene Oberfläche (c), sandgestrahlte "Bullennase" (d).

Aufbringen des Schlickers:

Der Schlicker wurde direkt in die Rohre gegeben. Das Schlickervolumen wurde so festgelegt, dass eine berechnete Menge von mindestens 16 mg pro cm² vorlag. Diese Menge ergab im Labormaßstab eine Diffusionsschichtdicke von ca. 50 µm nach Wärmebehandlung. Die so berechnete Mindestmenge an Schlicker betrug 8 kg für einen Wärmetauscher. Diese Menge wurde verdoppelt, um eventuelle Verluste auszugleichen bzw. Reserven zu haben. Eine Schlickermenge von 18 kg entspricht dem Volumen der größten halben Windung des Wärmetauschers, so dass die gesamte Luft aus dem Rohr verdrängt wird und ein völliger Kontakt zwischen Schlicker und Rohrinnenwand gewährleistet wird. Die Füllung eines kompletten Wärmetauschers wurde aufgrund der

dann benötigten großen Massen (675 I) verworfen. Dies würde in diesem Fall auch sehr teuer.

Das Einfüllen des Schlickers erfolgt von Hand (Abb. 57a). Das beschichtete Rohr ist in Abb. 30b abgebildet. Die Beschichtung ist noch feucht. Um ein Herablaufen des flüssigen Schlickers zu verhindern, muss umgehend nach Befüllen getrocknet werden.



Abbildung 57: Füllen der ersten Hälfte des Wärmetauschers mit Schlicker (a) und die noch feuchte Beschichtung direkt nach Auftragung (b)

Drei Beschichtungen wurden aufgebracht, um die Wirkungen der verschiedenen Zusammensetzungen zu bewerten:

- 1. Äußeres Rohr: Al-Slurry, welches in Ar wärmebehandelt wurde.
- 2. Äußeres Rohr: AlSi-Slurry, welches in Ar wärmebehandelt.
- 1. Inneres Rohr: Al-Slurry, welches in Ar wärmebehandelt wurde.
- 3. Inneres Rohr: AlGe-Slurry (20 Gew.% Ge), welches in Ar wärmebehandelt wurde.
- 3. "Bullennase": AlGe-Slurry (20 Gew.% Ge), welches in Luft wärmebehandelt wurde.

Trocknung des Schlickers:

Das Trocknen kleiner beschichteter Laborproben (flache Coupons) erfolgt bei Raumtemperatur (RT) innerhalb von 5 Minuten. Dies kann bei den Rohren so nicht durchgeführt werden, da sonst der feuchte Schlicker von den Wänden laufen würde. Daher musste eine neue schnelle Trocknungsmethode entwickelt werden. Hierzu wurde heiße Luft mittels eines Ventilators durch die Rohre geblasen (Abb. 58).



Abbildung 58: Foto der Anlage zur Trocknung eines beschichteten Wärmetauschers (a) und Aufnahme des Ventilators (b).

Beim ersten Versuch ergaben sich keine optimaler Ergebnisse. Hierbei wurde der Wärmetauscher alle Stunde um 180° gedreht, wobei allerdings das Coating nicht homogen auf der Wand verteilt wurde (Abb. 59). Idealerweise wird der Wärmetauscher beim Trocknen kontinuierlich sehr langsam gedreht. Der Trocknungsvorgang war nach einer Nacht noch nicht abgeschlossen. Beim zweiten Versuch wurde mit einer kontinuierlichen Drehung um 45° alle 15 Minuten getrocknet. Die Beschichtung war nach 2 Stunden getrocknet, aber diese Prozedur ist langwierig, da die warme Luft immer wieder abgeschaltet werden muss, um Turbulenzen zu vermeiden. Aber es konnte ein homogeneres Coating mit gleicher Dicke über die gesamte Rohrwand erzielt werden (Abb. 59b).



Abbildung 59: Coating nach Trocknung mit diskontinuierlichem Drehen (a) und mit kontinuierlichem langsamem Drehen (b) um die horizontale Achse.

Die "Bullennase" wurde mit einem Pinsel beschichtet und einfach bei RT an Luft getrocknet (Abb. 60). Die Beschichtung war homogen und ohne Spuren von Rissen.



Abbildung 60: Slurry-Beschichten der "Bullennase" (a) und getrocknetes Coating (b).

Wärmebehandlung:

Das Aufheizen wurde analog den Spezifikationen für die Wärmebehandlung nach dem Schweißen für 10CrMo9-10 ausgeführt. Die Rampe betrug 80°/h und die Haltezeit bei

690°C darf 1 Stunde nicht überschreiten. Diese Wärmebehandlung unterscheidet sich von der im Labor optimierten Variante (750°C / 2 Stunden).

Die Schlickerzusammensetzung musste an die Beschichtung an Luft angepasst werden. Al-basierte Schlicker können bei langsamen Heizrampen keine Eisenaluminide ausbilden, da das Substrat zuvor oxidiert und somit die Eindiffusion von Al verhindert wird. Um dieses Problem zu lösen, wurden Elemente dem Schlicker zugesetzt, die eine höhere Neigung zur Oxidbildung besitzen oder eine höhere Bildungskinetik bei niedrigeen temperaturen aufweisen. Diese Metalle arbeiten als "Sauerstofffänger", da diese mit dem Sauerstoff reagieren, so dass dieser keine Oxide mit dem Substrat bilden kann. Mg und Si (metallische oder legiert) bewirkten trotz hoher Oxidbildungsenthalpie keine Verbesserung. Die Zugabe von Ge (20 Gew.%) produzierte die besten Beschichtungen. Nach der Beschichtung mit dem modifizierten Schlicker war die gesamte Oberfläche mit einer ca. 30 µm dicken Eisenaluminidiffusionsschicht bedeckt.

AlGe-Coatings mit einer Wärmebehandlung an Luft wurden auf einem Wärmetauscher und der "Bullennase", Al- und AlSi-Coatings mit herkömmlicher Zusammensetzung wurden auf 3 Wärmetauscherrohren aufgebracht. Die letzteren Beschichtungen mussten unter Schutzgas wärmebehandelt werden. Daher wurde über ein Ventil Stickstoff (N₂+ 5% H₂) eingefüllt und die Enden der Rohre verschlossen. So präparierte Rohre wurden schließlich der Wärmebehandlung unterzogen.

Begutachtung der Beschichtung:

Die Begutachtung der Schichten erfolgt gewöhnlich unter dem Mikroskop (LM oder REM) am metallographischen Querschliff. Diese zerstörende Methode konnte an den beschichteten Wärmetauschern nicht angewendet werden. Hierfür wurden optische Methoden angewendet. Eine endoskopische Kamera wurde in die Rohre eingeführt werden. Aufnahmen dieser Kamera sind in Abb. 61 zu sehen. Diese Begutachtung beschränkte sich nur auf die optische Erscheinung des Coating (Risse, ...). Defekte und Inhomogenitäten konnten so aufgezeichnet werden. Die Schichtdicke konnte damit nicht bestimmt werden. Es wird deutlich, dass deutliche Dickenunterschiede in den Slurrybeschichtungen lokal zum Abplatzen dieser Bereiche führen können (Abb. 61a), während gleichmäßige Schichtdicken keine Defekte aufweisen (Abb. 61b).

78



Abbildung 61: Ungleichmäßige Beschichtung (a) und homogene Beschichtung (b) nach Wärmebehandlung.

Die Schweißnähte können durch die Wärmebehandlung beschädigt werden. Daher wurden Untersuchung auf Undichtigkeiten durchgeführt, indem die Rohre mit Wasser gefüllt und mit Druck beaufschlagt wurden.

Keines der beschichteten Rohre wies Leckagen auf. Diese konnten daher in die Anlage eingebaut und unter industriellen Bedingungen getestet werden

Die Bullennase konnte nur optisch begutachtet und dabei fotografiert werden (Abb. 62).



Abbildung 62: Übersichtsaufnahme der beschichteten Bullennase (a) und Detail der Beschichtung (b) nach Wärmebehandlung an Luft bei 690°C für 1h.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Projektpartner haben ein besseres Verständnis der während der partiellen Oxidation ablaufenden Korrosionsmechanismen erzielt und mit der wissenschaftlichen Gemeinschaft diskutiert. Die Korrosionsbedingungen wurden auf die Einflüsse der Partialdrücke sowie der Rohölzusammensetzungen erweitert. Diese erweiterten Untersuchungen können auch in anderen Industriezweigen mit ähnlichen Korrosionsproblemen, die z.B. durch Schweröle, die V enthalten, in Schiffsmotoren oder Flugzeugturbinen verursacht werden, Anwendung finden. Auch bei der direkten Kohlevergasung sind die Ergebnisse nutzbar.

Eine Lösung für den überwiegenden Korrosionsangriff wurde gefunden. Alternative Materialien müssen genügend Cr oder Al enthalten. Aus Kostengründen ist es sinnvoll billigere Materialien mit geringem Cr-Gehalt mit Al-haltigen (gegen Sulfidierung) und Sihaltigen (gegen Vanadium induzierte Korrosion) Schichten zu versehen. Eine Kombination von beiden, aufgebracht die durch die Slurrymethode, wurde entwickelt. Dort, wo keine Coatings möglich sind, wird die Zugabe von MgO empfohlen.

Die wichtigste und zugleich nützlichste Errungenschaft für die Industriepartner war die Entwicklung einer Beschichtungsroute für einen ganzen Wärmetauscher. Coatings wurden im industriellen Maßstab mit der Slurrymethode aufgebracht. Diese ist sehr kostengünstig und an den REACH-Standard angepasst. Auch für die wissenschaftlichen Partner sind diese Ergebnisse von sehr großer Bedeutung, da es gelungen ist innerhalb kürzester Zeit eine Beschichtung vom Labormaßstab in eine industrielle Fertigung zu überführen. Die Organisation und die Koordination eines solchen Prozesses sind auch für andere Verfahren und deren Aufskalieren von Bedeutung.

Alle diese Erfolge reduzieren durch Erhöhung der Lebensdauer der Wärmetauscher die Materialkosten für deren Produzenten und Nutzer. Die Anwendungsgebiete für solche Wärmetauscher können ebenfalls ausgeweitet werden. Die Beschichtungen erlauben generell höhere Temperaturen, aggressive Prozessumgebungen oder Rohstoffe. Dies wurde im Rahmen des VANTOM-Projekts zum ersten Mal in industriellem Maßstab demonstriert.

80

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Aufgrund der Aggressivität der Beläge beschäftigen sich weltweit kaum Forscher mit Vanadatkorrosion. In Japan wurde eine Forschergruppe identifiziert, die allerdings ausschließlich an Luft Untersuchungen durchführt.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

"Vanadium-Containing Oil Ash Corrosion of Boilers under Oxidizing and Syngas Atmospheres"

X. Montero, M. C. Galetz

Oxidation of Metals 83 (5-6) (2015) 485-506

"Vanadate accelerated boiler corrosion"

X. Montero, M. C. Galetz

Microscopy of Oxidation 8, April 14-16, 2014, University of Notthingham, UK

"Vanadium Induced Corrosion in the Partial Oxidation (POx)"

X. Montero, M.C. Galetz

NACE-CORROSION 2015, 15-19 March, Dallas, Texas

"Vanadium Ash Corrosion of Boilers Using Heavy Fuel Oil"

X. Montero, M.C. Galetz

227th ECS Meeting, May 24-28, 2015, Chicago, USA

"Lifetime increase of boiler components corroded by vanadium containing oil ash"

X. Montero, M.C. Galetz

2015 Gordon Research Conference and Seminar on High Temperature Corrosion, July 26-31, New London, New Hampshire, USA

"Inhibitors and coatings against vanadate-containing oil ash corrosion of boilers" X. Montero, M.C. Galetz Surface and Coatings Technology, Volume 304, 25 October 2016, Pages 211-221

"Effect of different vanadate composition on oil ash corrosion of boilers" X. Montero, M.C. Galetz

Corrosion Science (submitted)

3 Erfolgskontrollbericht

(siehe Anlage)

Erfolgskontrollbericht für BMBF Vorhaben

Einrichtung

VANTOM - Neuartige, ressourceneffiziente Korrosionsschutzsysteme gegen kombinierten Schwefel- und Natriumvanadat-Angriff in Anlagen zur Gewinnung von Energie und Vorprodukten aus Reststoffen Erfolgskontrollbericht

Förderkennzeichen: 03X3579B

Bewilligungszeitraum: 01/03/2013 bis 29/02/2016

Berichtszeitraum: 31/08/2016

Projektleiter: Mathias Schmahl

Projektbearbeiter und beteiligte wissenschaftliche Bearbeiter: Mathias C. Galetz, Xabier Montero, Alexander Donchev, Christoph Beyer, Friedhelm Pogorzelski, Tilo Knaubel

1 Beitrag der Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms

Innerhalb des VANTOM Projekts wurden viele in "MatRessource" angeführte Punkte bearbeitet. Der Korrosionsschutz wurde als einzige Möglichkeit zur Kostenreduzierung bei der Synthesegasproduktion gefunden. Ohne ausreichenden Korrosionsschutz erhöhen sich die Unterhaltskosten um ca. 70.000€ aufgrund Montage oder Schweißen. Die Reparaturkosten steigen dann um ca. 250.000€. Da diese an andern Orten durchgeführt werden, müssen zusätzlich noch Transportkosten von ca. 5.000€ berücksichtigt werden. Schließlich fallen noch die Kosten für Produktionsausfälle an, die zwischen 0 und 100.000€ liegen können, da während der Reparatur das Synthesegas einfach verbrannt werden muss.

Ersetzen der Materialien: Verschiedene Stähle wurden untersucht, um Alternativwerkstoffe zu finden, die unter den Bedingungen bei Yara GmbH ohne starken Metallverlust eingesetzt werden können. Die Ergebnisse der unbehandelten Stähle haben gezeigt, dass nur sehr viel teurere Werkstoffe als die herkömmlichen Werkstoffe die nötige Resistenz aufweisen (Ni-Basis Legierungen oder Al- und Cr-reiche Stähle). Dies ist nicht wirtschaftlich, zusätzlich ist die Fertigung eines Wärmetauschers aufgrund der limitierten Schweißbarkeit schwierig.

Recycling: Die Ergebnisse erlauben ein Wiederverwenden der Wärmetauscher, die sonst entsorgt werden müssten. Während des Scale-Up wurde der obere Abschnitt eines gebrauchten Wärmetauschers mit einem neuen unteren Abschnitt zusammen beschichtet. Dieser beschichtete Wärmetauscher ersetzt seit April 2015 einen ausgefallenen Wärmetauscher.

Erhöhung der Energie- und Materialeffizienz: Die Synthesegasproduktion wurde ausgewählt, um den Verbrauch an Rohstoffen zu reduzieren sowie die Energiekosten zu senken. Der Prozess der partiellen Oxidation, der bei Yara GmbH angewendet wird, erlaubt die Nutzung von Rohölrückständen. Die Kombination von Boiler und Wärmetauscher (Wärmerückgewinnung) nach der partiellen Oxidation der Öle steigert die Effizienz um ca. 5% im Vergleich mit anderen Ansätzen, die weniger Korrosion zeigen (Schlacke- oder Aschequench). Als weiterer Vorteil bei der Wärmerückgewinnung wird der Wasserverbrauch deutlich reduziert.

Erhöhung der Bauteillebensdauer: Der Hauptschwerpunkt des Projekts lag in der Erhöhung der Lebensdauer der Bauteile, da eine Substitution der Werkstoffe aufgrund von

Produktionsproblemen ausscheidet. Kostengünstige und umweltfreundliche Schlicker wurden entwickelt und appliziert, so dass Al- und Si-haltige Diffusionsschichten auf den herkömmlichen Wärmetauschern gebildet werden. Diese Wärmetauscher erleiden regelmäßig Korrosionsschäden, die im ungünstigsten Fall nach ca. 5.000 Stunden auftreten. Ein beschichteter Wärmetauscher wurde im April 2015 in die Anlage von Yara GmbH eingebaut. Die bisherige Einsatzdauer ist im Vergleich zu diesen Zeiträumen allerdings noch zu kurz, um eine endgültige Aussage über die Erhöhung der Lebensdauer unter realen Einsatzbedingungen zu treffen, wie sie aus den Laborergebnissen zu erwarten ist.

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Die wichtigsten untersuchten Fragenstellungen standen im Zusammenhang mit dem Verständnis der Korrosionsphänomene, die zu Löchern in den Rohrwänden der Wärmetauscher geführt haben, bzw. deren Vermeidung. Die vielfältigen Ergebnisse werden in den nächsten drei Punkten zusammengefasst:

Verständnis des Korrosionsmechanismus

Die Innenwände der Wärmetauscher werden sulfidiert, da das Synthesegas hohe Anteile an H₂S enthält. Durch Sulfidierung werden dicke Schichten in den heißesten Bereichen der Wärmetauscher gebildet. Sulfidierung bewirkt besonders bei Fe/Cr-Stählen mit niedrigen Cr-Gehalten hohe Metallverluste. Aufgrund der Verbrennung des Schweröls (hohe V-Gehalte) bilden sich im unteren Bereich der Wärmetauscher Vanadium-haltige Ascheablagerungen, während die oberen Bereiche "nur" Sulfidierung erleiden. Die Porosität solcher Ablagerungen hängt sehr stark von dem Anteil der Alkali- und Erdalkalimetalle ab, die sehr variieren können, je nachdem was für ein Öl verwendet wird. Der Temperaturgradient zwischen der Gastemperatur (1200°C) und der Außenwandtemperatur (450°C) des Wärmetauschers führt zu entsprechend hohen Temperaturen im den Ablagerungen, was zum Schmelzen der Vanadate führen kann (ca. 550°C).

Die geschmolzenen Vanadate können durch Risse in den Sulfidschichten das Substrat erreichen und dort zur Bildung von Fe-und Cr-Vanadaten führen. Diese Reaktion findet lokal in Bereichen statt, in denen Beläge mit kritischer Zusammensetzung auftreten, was muldenförmigen Angriff bewirkt. Hier ist der Metallabtrag im Vergleich zu der an sich schon schnellen Sulfidierung noch beschleunigt.

85

Die gebildeten Vanadate kristallisieren in oxidischer Form aus der Vanadatschmelze aus. Durch den S- und O-Gradient in der Schmelze werden diese Ausscheidungen im äußeren Bereich in Sulfide umgewandelt, was dazu führt, dass der freiwerdende Sauerstoff wieder mit dem Substrat unter Bildung neuer Fe- und Cr-Vanadate reagieren kann (Abb. 63).

Während eines Anlagenstillstands gelangt zusätzlich Sauerstoff in das System, was das Sulfidierungspotential verringert. Dieser Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks bewirkt eine Veränderung des Mechanismus von Sulfidierung unter reduzierenden Bedingungen zu Vanadat-induzierter Auflösung der Schichten. Vanadate sind unter oxidierenden Bedingungen deutlich reaktiver und bilden lokal fortschreitende Mulden.

Die Kombination dieses zweifachen Angriffs (reduzierende Sulfidierung und oxidierende Vanadatschmelze) während des Einsatzes der Wärmetauscher bewirkt einen starken lokalen Metallverlust. Dieser kann im schlechtesten Fall nach weniger als 5.000 Stunden zum Auftreten von Löchern und somit dem Ausfall des Wärmetauschers führen.



Abbildung 63: Schematische Beschreibung der Korrosion unter Vanadatablagerungen in Synthesegas auf Stählen mit niedrigem Cr-Gehalt

Untersuchung der Korrosionsschutzmethoden

Korrosionsschutz für Wärmetauscher kann durch neue Materialien, Schutzschichten oder Inhibitoren im Öl erzielt werden. Eine Kombination dieser drei Ansätze ist nicht möglich, da einerseits die Komplexität der Atmosphäre (Inhibitoren können die Sulfidierung verstärken) und andererseits eine mangelhafte industrielle Umsetzung (unrealisierbare Aufskalierung) dies verhindern.

Inhibitorzugabe: MgO wirkt an Luft besser als CaO. CaO reagiert mit dem Schwefel der Atmosphäre unter Bildung niedrigschmelzender eutektischer Phasen (CaSO₄). V₂O₅ wird nicht gebildet, was die Schmelztemperatur der Vanadate erhöhen würde. In Synthesegas verhindern die Inhibitoren die Bildung einer dichten Salzablagerung, welche die Sulfidierung verringert.

Coatings: Ein AlSi-Coating wirkt besser als jeder Inhibitor, besonders bei höheren Temperaturen (650°C sowohl in Luft als auch in Synthesegas). Die Zugabe von MgO verbessert besonders Cr-beschichtetes 10CrMo9-10. Si-haltige Beschichtungen sind wirksam, da diese eine geringe Reaktivität mit Vanadaten zeigen und gegen Sulfidierung schützen. Beschichtungen mit Al schützen gegen Sulfidierung zeigen aber gegen Vanadate in oxidierenden Atmosphären nur eine geringe Schutzwirkung.

Legierungsausahl: Hohe Cr- (über 18 Gew.%) und Al-Gehalte (über 3 Gew.%) sind notwendig, um bei 600°C, der maximalen Wandtemperatur eines Wärmetauschers, gegen Sulfidierung zu schützen. Hingegen bildet Al in oxidierenden Atmosphären niedrig schmelzende Vanadateutektika, so dass sich keine gute Schutzwirkung ergibt. Eine Materiallösung aus Sicht der Korrosionsreaktion ist daher nicht sinnvoll. Solche hochlegierten Stähle sind sehr teuer und deren Fertigung ist mit Problemen verbunden.

Coatingsentwicklung und Scale-Up

Am DFI wurden kostengünstige und umweltfreundliche Beschichtungen im Labormaßstab mit dem Ziel entwickelt, diese nach Aufskalierung in der Anlage von Yara GmbH in Brunsbüttel einzusetzen. Die gefundenen Parameter für die Wärmebehandlung sind ein Kompromiss zwischen der maximalen Temperatur für eine Wärmebehandlung des Werkstoffs (Spezifikationen von BORSIG und Air Liquide) und der für das beste Coating (Zusammensetzung und Gefüge). Das Aufskalieren war einer der wichtigsten Punkte im Projekt. Die Probengröße am DFI bewegt sich gewöhnlich im cm² Bereich, während die Innenwandfläche eines Wärmetauscherrohres ca. 10 m² beträgt. Ein Wärmetauscher besteht aus 4 Rohrwendeln. Die zwei inneren Rohre haben einen kleineren Durchmesser als die beiden äußeren Rohre. Alle Rohre sind am Grund an eine sogenannte "Bullenanse" angeschweißt (Abb. 64).



Abbildung 64: Schemata eines Wärmetauschers außen (a), innen (b) und der "Bullennase" (c)

Nicht nur der im Vergleich zum Labor größere Maßstab sondern auch die Form und die Konstruktion erzwingen Modifizierungen im Beschichtungsverfahren. Die limitierenden Parameter sind wie folgt:

- Form: Im Labor dient Sandstrahlen zur Vorbereitung der Probenoberflächen. Die Komplexität eines Wärmetauschers dagegen verlangt andere Metahoden, um eine saubere, raue Oberfläche zu erlangen.
- Größe: Im Labor erfolgt die Beschichtung unter Inertgas, damit keine Oxidation des Substrats erfolgt oder Veränderungen während der Diffusion auftreten. In großem Maßstab ist eine reine Schutzgasatmosphäre jedoch sehr aufwendig (Kontrolle, Vakuum, ...). Das Slurryverfahren wurde daher so modifiziert, das auch an Luft beschichtet werden konnte.
- Konstruktion: Im Labor erfolgt schnelle Wärmebehandlung, um Veränderungen der Oberfläche währenddessen zu vermeiden. Aufgrund der geschweißten Konstruktion eines Wärmetauschers sind keine raschen Temperatursteigerungen möglich. Ein

langsames Aufheizen an Luft führt zu Oxidation, daher wurden die Slurries angepasst.

Die Beschichtung von herkömmlichen Wärmetauschern aus 10CrMo9-10 mit Al- und AlSi-Schutzschichten erfolgte über das Schlickerverfahren. Wie zuvor angeführt bewirkt das Al die Bildung von intermetallischen Eisenaluminiden, die gegen sulfidierende Atmosphären schützen, während das Si gegen Vanadate in oxidierenden Atmosphären schützt.

Der Prozess des Aufskalierens wies neben der Anpassung der Parameter eine große Komplexität der Logistik auf. Die verschiedenen Prozessschritte konnten nur durch die enge Zusammenarbeit der Kooperationspartnern BORSIG, Kopschina, TubeTec, Lurgi, Yara and DECHEMA-Forschungsinstitut realisiert werden. Diese Zusammenarbeit ermöglichte zum ersten Mal die Beschichtung realer Anlagen bei den Anwendern und leferte viele Informationen für spätere ähnliche Aktivitäten.

3 Stellungnahme zur Verwertung der Ergebnisse

3.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom Zuwendungsempfänger oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden (Patente)

Aus dem Projekt wurden keine Schutzrechte erworben.

3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) z.B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungsund Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt).

Auch andere Industrien, die ähnliche Korrosionsprobleme erleiden oder solche Coatings bräuchten, könnten die entwickelten Beschichtungen übernehmen. Vanadatkorrosion kommt in verschiedenen industriellen Prozessen (Abb. 65) vor, die alle von VANTOM profitieren können.



Abbildung 65: Industrielle Prozesse mit Korrosion durch Vanadatablagerungen

Mittels Slurry Beschichtung aufgebrachte intermetallische Coatings können auch in anderen Industrien genutzt werden, in denen Vanadat induzierte Korrosion keine Rolle spielt. Metal-Dusting, Sulfidierung oder durch Halogene verursachte Hochtemperatur-korrosion kann durch Aluminiddiffusionsbeschichtungen verhindert werden (Abb. 66).



Abbildung 66: Korrosive Elemente bei industriellen Hochtemperaturprozessen und die entsprechenden Schutzschichten

Die Beschichtungskosten sind im Folgenden angeführt:

- DFI: Kosten f
 ür die Slurrybeschichtung zwischen 2500€ bis 6800€, abh
 ängig davon, ob die W
 ärmebehandlung an Luft oder in Schutzgasatmosph
 äre durchgef
 ührt werden kann (aufgrund der Modifikationen f
 ür das Slurry teurer)
- 3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) u.a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z.B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u.a. einzubeziehen.

Die Forschung an den Beschichtungen in industriellem Maßstab sowie deren Herstellung wird in wissenschaftlichen Zeitschriften, auf wissenschaftlichen Konferenzen, industriellen Messen und Plattformen über das DECHEMA-Netzwerk präsentiert.

Die Aufskalierung ist schon erfolgt und die beschichteten Wärmetauscher wurden schon während des Projekts eingesetzt. Eine Überprüfung der Coatings hat noch nicht stattgefunden, da diese noch nicht versagt haben. Bei positiver Evaluierung kann die Beschichtung eines kompletten Wärmetauschers innerhalb von 5 Tagen erfolgen (ohne Berücksichtigung logistischer Vorbereitungen). Die beteiligten Firmen haben so einen einzigartigen und unersetzbaren Wissensvorsprung durch das VANTOM Projekt errungen.

3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse.

Bildung eines Joint Ventures, um kostengünstige Diffusionsbeschichtungen durch umweltfreundliche Al-basierte Schlicker industriell anzubieten.

4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Eine Beschichtung mit Ni/Mg Inhibitoren zeigte nur eine unzureichende Schutzwirkung, da eine starke Sulfidierung aufgrund niedrig schmelzender Ni/NiS-Eutektika innerhalb der Schicht auftrat.

5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die Forschungsergebnisse werden auf nationalen und internationalen Konferenzen präsentiert und in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.

6 Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

Unvorhersehbare interne Probleme einiger Partner haben zu Verzögerungen geführt, so verursachten z.B. die verzögerten Umbaumaßnahmen am DFI längere Ausfallzeiten der Laboratorien.