

Schmidl, W.; Klotz, S.; Molitor, D; Müller, M.; Schneider, D. (2023)

**Erfahrungen mit Schweißplattierungen
im konvektiven Teil
von Abfallverbrennungsanlagen**

In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Gosten, A. (Hrsg.):
Energie aus Abfall, Band 20
Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, 2023
S. 380-389

Abstract

Weld-overlays of Nickel-based alloys for corrosion mitigation in convectional passes of WtE-plants

Authors: Dipl.-Geol. Werner Schmidl, Dipl.-Geogr. Susanne Klotz, Dipl.-Ing. (FH) Dominik Molitor, M. Sc. Markus Müller, Dipl.-Ing. (FH) Dominik Schneider

Nickel-based alloys are an important part of the corrosion protection concept in many plants for thermal waste treatment and related thermal processes. This is fact for the radiation part [3] but also to an even greater extent for the convective part of said plants. In the convective part are the superheaters in main focus, which suffer from a high thermal load due to their surface temperature for the corrosion protection layer. In the following article, various *scenarios* are shown as to how plants with and, if possible, without weld overlays in the superheater can be optimized and kept in operation for many years. The starting point of all corrosive processes on metallic and also on ceramic protective coatings are the elements K, Na, Ca, Pb and Zn and their reaction partners Cl and SO₂ / SO₃. They are released from the fuel and combine to form various aerosols and gases in the flue gas. At the heat exchanger surfaces, these flue gas components are precipitated from the gas and deposited. There they react in a variety of ways to form a salt-ash deposit. Bound in fouling on the panels the separately deposited salts undergo a complex reaction and form solid solution salts. Their mixed composition has a significant lower eutectic melting temperature than the pure phases. Due to thermodynamic processes in the fouling salt-melts can be formed and also can reach the metal surface, when their melting temperature is low enough. The composition of this salt-ash-fouling and its interaction with the surface of the material causes wear by corrosion. The reason for this is a heat flux, which of necessity also flows through the salt-ash-fouling and heat exchanger material before it can evaporate or overheat water. Salt-melt corrosion and High-temperature chlorine corrosion are the mechanisms behind this type of wear, which can be in- and extensive in certain positions [4]. The following article shows how protective measures range from operational optimisation to weld overlays of different types of nickel-based alloys in varying thickness.

Erfahrungen mit Schweißplattierungen im konvektiven Teil von Abfallverbrennungsanlagen

Autoren:

Dipl.-Geol. Werner Schmidl, Dipl.-Geogr. Susanne Klotz, Dipl.-Ing. (FH) Dominik Molitor, M. Sc. Markus Müller, Dipl.-Ing. (FH) Dominik Schneider

| | | |
|------|---|---|
| 1. | Korrosionsbestimmende Faktoren | 2 |
| 2. | Abhilfemaßnahmen zur Abzehrungsminderung | 3 |
| 2.1. | Betriebliche Optimierung Micro-Retrofit | 3 |
| 2.2. | Partieller Ersatz oder Schutz von Überhitzer-Rohren | 4 |
| 2.3. | Kompletter Tausch eines Überhitzerbündels | 6 |
| 2.4. | Korrosionsschutz durch Nickelbasislegierungen unter erhöhten Temperaturbedingungen..... | 6 |
| 3. | Quellen | 8 |

Schweißplattierungen von Nickelbasislegierungen sind in vielen Anlagen zur thermischen Abfallverwertung und verwandter thermischer Prozesse ein unabdingbarer Bestandteil des Korrosionsschutzkonzeptes. Dies gilt für den Strahlungsteil [3], aber in noch stärkerem Maße für den konvektiven Teil besagter Anlagen. Im konvektiven Teil liegen die Überhitzer, die eine hohe thermische Belastung aufgrund ihrer Oberflächentemperatur für die Korrosionsschutzschicht mitbringen. Im folgenden Artikel werden verschiedene *Szenarien* aufgezeigt, wie Anlagen mit und ggf. auch ohne Schweißplattierungen im Überhitzer optimiert und langjährig betrieben werden können. Neben den verschiedenen realen Belastungsszenarien werden auch die grundlegenden Mechanismen der Hochtemperaturchlorkorrosion noch einmal kurz aufgezeigt, wie sie schon etwas ausführlicher in Band 17 dargestellt wurden [4].

1. Korrosionsbestimmende Faktoren

Gewisse Rahmenbedingungen von Korrosion und dadurch bedingter Abzehrung sind quasi unveränderbar. Dazu gehören oft der Brennstoff, die grundlegenden Anlagenparameter Druck und Temperatur (End-ÜH) sowie betriebswirtschaftliche Vorgaben. Andere Voraussetzungen sind kurzfristig veränderbar, aber in ihrer Auswirkung schwer zu beobachten, hierzu zählen Feuerung, Luftführung, Eindüsungen (Wasser, Additive). Ein dritter veränderbarer Bereich sind langfristige Retrofitmaßnahmen und kleinere Optimierungsschritte konstruktiver Art oder Korrosionsschutzmaßnahmen. Hierzu zählen auch metallische Schutzschichten auf Überhitzerrohren. Sind diese nicht von vornherein in einem Kessel realisiert, kann bei voranschreitender Abzehrung deren Installation auch im Rahmen von Stillständen und Tauschmaßnahmen nachgeholt werden. Diesen Weg sind viele Anlagen zur thermischen Abfallkonversion gegangen und es stellt sich oft eine *magische Grenze* von sechs Jahren Standzeit eines konventionellen schwarzen Bündels ein, bevor die Option Cladding gezogen wird.

Aus einem mehr theoretischen und wissenschaftlichen Ansatz können korrosionsbedingende Faktoren aber auch so formuliert werden: Ausgangspunkt aller korrosiven Vorgänge an metallischen und auch an keramischen Schutzschichten sind die Elemente K, Na, Ca, Pb und Zn sowie deren Reaktionspartner Cl und SO₂ / SO₃. Sie werden aus dem Brennstoff freigesetzt und kombinieren sich zu verschiedenen Aerosolen und Gasen im Rauchgas. An den Wärmetauscherflächen werden diese Rauchgaskomponenten durch Kondensation und Desublimation abgetrennt. Dort reagieren sie auf vielfältige Weise und bilden einen Salz-Asche-Belag. Die Zusammensetzung dieses Belags und dessen Wechselwirkung mit der Werkstoffoberfläche bewirkt Abzehrung durch Korrosion. Der wesentliche Grund hierfür ist der gewollte Wärmestrom, der notgedrungen auch den Belag und das Wärmetauschermaterial durchfließt, bevor er Wasser verdampfen oder überhitzen kann.

2. Abhilfemaßnahmen zur Abzehrungsminderung

2.1. Betriebliche Optimierung Micro-Retrofit

Eine Anlage zur thermischen Abfallbehandlung kann durchaus mit einer Überhitzerkomponente aus Kohlenstoffstahl (meist 16Mo3) betrieben werden. Mit den in Deutschland häufigen Parametern um 40 bar Druck und 400 °C Endüberhitzungstemperatur und einem Schwerpunkt auf Haushaltsabfällen sowie einem Bunkermanagement in einem ausreichend großen Müllbunker ist dies gut möglich. Viele der durch die Autoren begleiteten Anlagen haben aus einer *Kennlernphase* der Korrosion nach Inbetriebnahme entsprechende Schlüsse gezogen und durch einzelne betriebliche Optimierungen und kleinere Umbaumaßnahmen eine ausreichende Laufzeit der *schwarzen* Überhitzer erlangt.

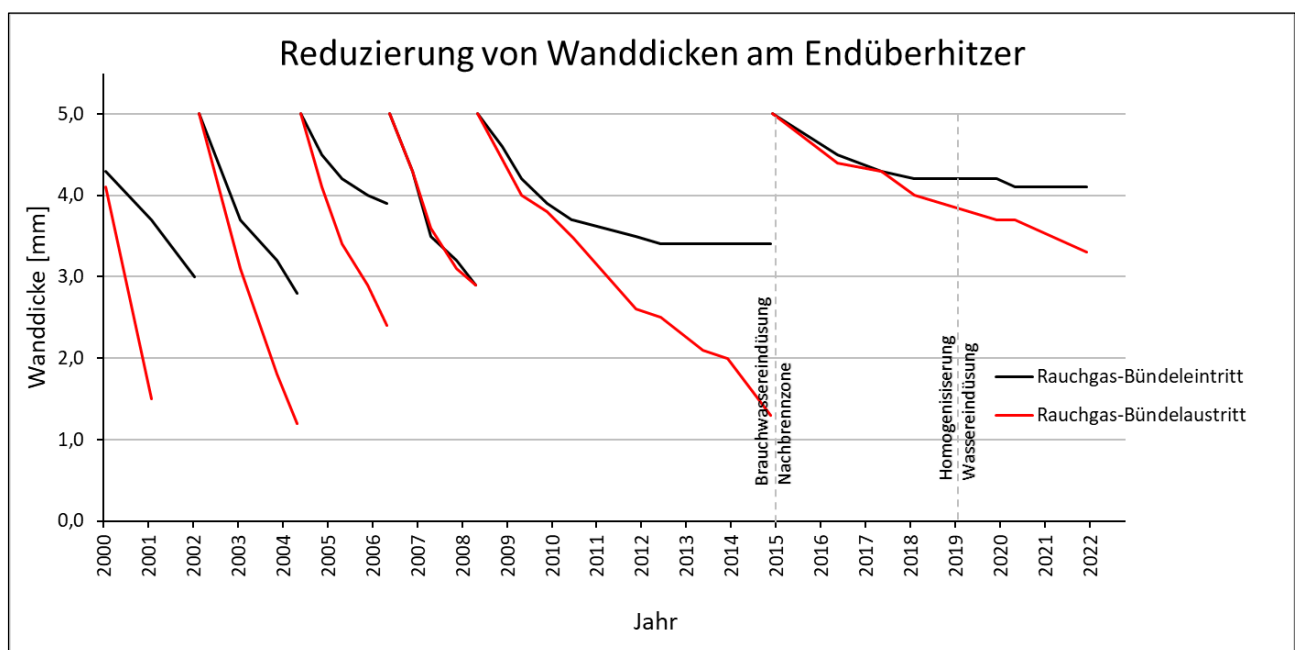


Abbildung 1: An einem Standort mit den Dampfparametern 400 °C/40 bar verlängerten sich die Tauschzyklen des schwarzen Überhitzers sukzessive über die Jahre; die Abzehrungsrate hat sich von 0,3 mm / 1.000 h auf ein Zehntel mit 0,03 mm / 1.000 h abgemildert. Ursächlich dafür waren bei gleichbleibendem Brennstoff verschiedene Optimierungsmaßnahmen des Kessels, die letztendlich zu einer zufriedenstellenden Standzeit des Bauteils führten.

2.2. Partieller Ersatz oder Schutz von Überhitzer-Rohren

In manchen Überhitzerbündeln stellen sich Abzehrungsvorgänge durch Korrosion vor allem an bestimmten Punkten im Bündel ein. Dies ist durch die allmähliche Abkühlung des Rauchgases bis hin zu den spezifischen Sättigungstemperaturen der verschiedenen Rauchgasbestandteile bedingt, die in Kombination mit dem gegebenen Wärmestrom und den damit zusammenhängenden Materialtemperaturen zu einem mehr oder weniger starken Korrosionsangriff führen. Die beiden Temperaturen und der daraus im Belag anfallende thermische Gradient führen zu einem Wärmefluss an bestimmten Punkten im Rohr (meist zwischen 45-90° von der geometrischen Rauchgasanströmseite her). Dabei findet eine kritische Aktivierung von Alkali-Schwermetall-Chloriden und -Sulfaten statt. Dieser Wirkungsbereich von Salzschnmelzen und Hochtemperatur-Chlorkorrosion kann als thermo-chemisches Fenster der betreffenden ÜH-Komponente einer Anlage beschrieben werden und wandelt sich in seiner Lage von Standort zu Standort, manchmal auch von Kessel zu Kessel an einem Standort.

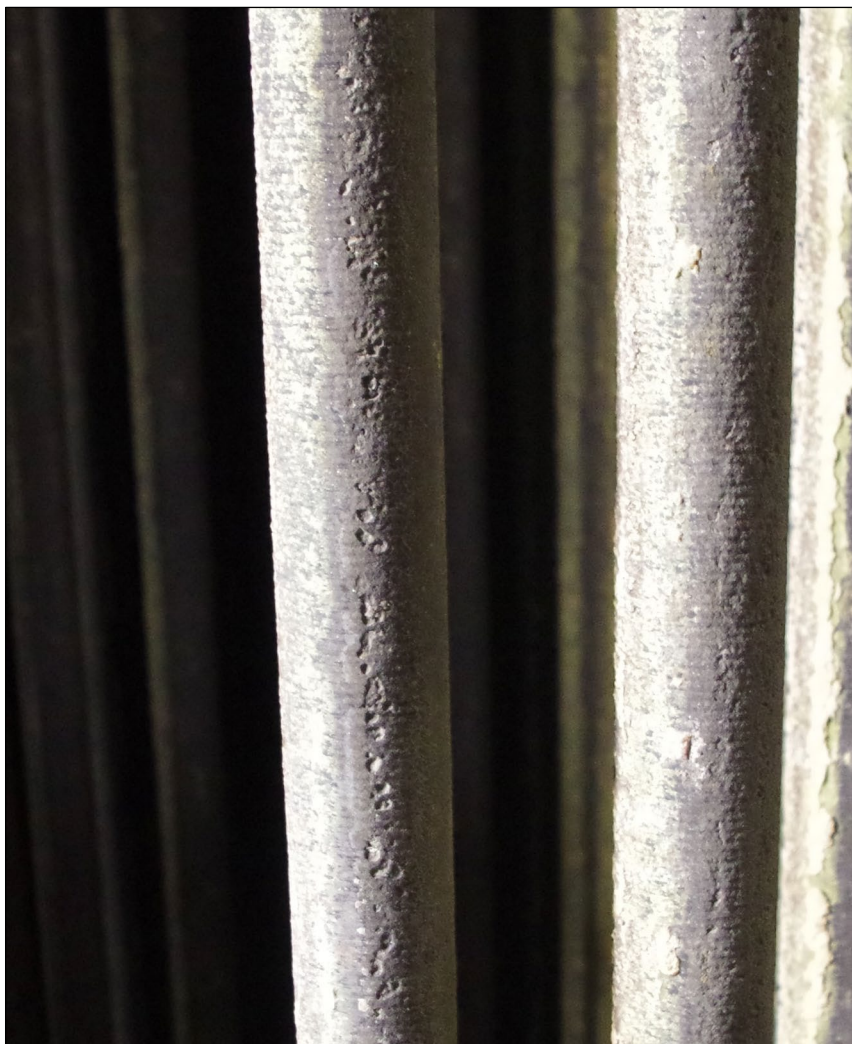


Abbildung 2a: Abzehrung durch Korrosion an auftragsgeschweißten Rohren erfolgt oft in Form eines muldenförmigen Angriffs durch Salzschnmelzen. Diese konzentrieren sich häufig auf den Bereich, an dem die höchste Wärmestromdichte übertragen wird. In einem Überhitzerbündel, hier eine „Seitenansicht“ 90° zur Rauchgasströmung, ist dies oft der Bereich 45 bis 90° zur geometrischen Rauchgasanströmung.

Sind durch gezielte und wiederholte Wanddickenmessungen im Stillstand die kritischen Bereiche bekannt, ist es bei hohen Abzehraten eine sinnvolle Option die betreffenden Bündelpartien auszutauschen bzw. in eine mit Nickelbasislegierung gecladdete Version umzuwandeln. Hier erweisen sich Horizontalzüge mit ihrer vertikalen Rohranordnung als vorteilhaft, da sich über die einzelnen Sammler, an denen meist zwei Rohrreihen sitzen, einzelne Bündelpartien umwandeln lassen. Durch die Reisezeitverlängerung der als schutzbedürftig erkannten Partien von Bündeln können Tauschmaßnahmen am Rest und an anderen Bündeln erschwert werden. Hierzu muss bedacht werden, dass bei einem Teilersatz von einzelnen Partien eines ÜH, die verbleibenden Bündel mit einer anderen Standzeitperspektive noch separat austauschbar und vor allem beobachtbar bleiben müssen. Auch in vertikalen Zügen mit Rohrschlangen können partielle Lösungen durchgeführt werden. Meist wird jedoch dort die komplette Bündelumwandlung realisiert. In allen Szenarien zu bedenken ist auch die Auswirkung auf die umliegenden Bauteile wie Schutz- und Vorverdampfer sowie anschließende Bündel. Hierzu kann es sinnvoll sein die Erkenntniszeit zum Monitoring der Abzehraten und -mechanismen über CheMin-Sonden zu verkürzen [1].



Abbildung 2b: Nach wiederholt kurzer Standzeit der ersten Rohrreihen der Endüberhitzer an einem Standort mit den Dampfparametern 400 °C/40 bar wurden die genannten Rohrreihen durch auftragsgeschweißte Rohre ersetzt. Die Abbildung zeigt die ersten beiden Claddingrohrreihen und die dahinter anschließenden schwarzen Stahlrohre in einem Horizontalzug. Die Standzeit der ersten beiden Reihen betrug vor Umsetzung der Maßnahme drei bis vier Jahre. Das gesamte Bündel kann aktuell voraussichtlich sieben bis acht Jahre betrieben werden. Ein Recycling der gecladdeten Bauteile durch Wiederverwendung ist meist möglich.

2.3. Kompletter Tausch eines Überhitzerbündels

Durch langfristige Änderungen des Brennstoffes oder der gewollten Leistungsabnahme kann es auch zu Mehrbelastungen der Endüberhitzerkomponente einer Anlage kommen, die einen noch verkraftbaren instandhalterischen Aufwand (Bauteil-Wechsel alle vier bis sechs Jahre) in einen Bereich verschiebt, der planerisch und ökonomisch nicht mehr darstellbar ist. Im Gegensatz zur unter 2.1 beschriebenen sukzessiven Optimierung kann es sein, dass sich die Standzeit immer weiter verkürzt und damit eine mit Nickelbasislegierung gecladdete Ausführung oder thermisch gespritzte Schichten zum Zuge kommen. Zur Auswahl stehen bei Schweißungen eine kleine Reihe von Optionen hinsichtlich Materialwahl und Schichtdicke. Meist findet das Material Alloy 625 (2.4831) Verwendung und in Schichtdicken zwischen 1 - 2,5 mm im Spiralnahtschweißverfahren aufgebracht.

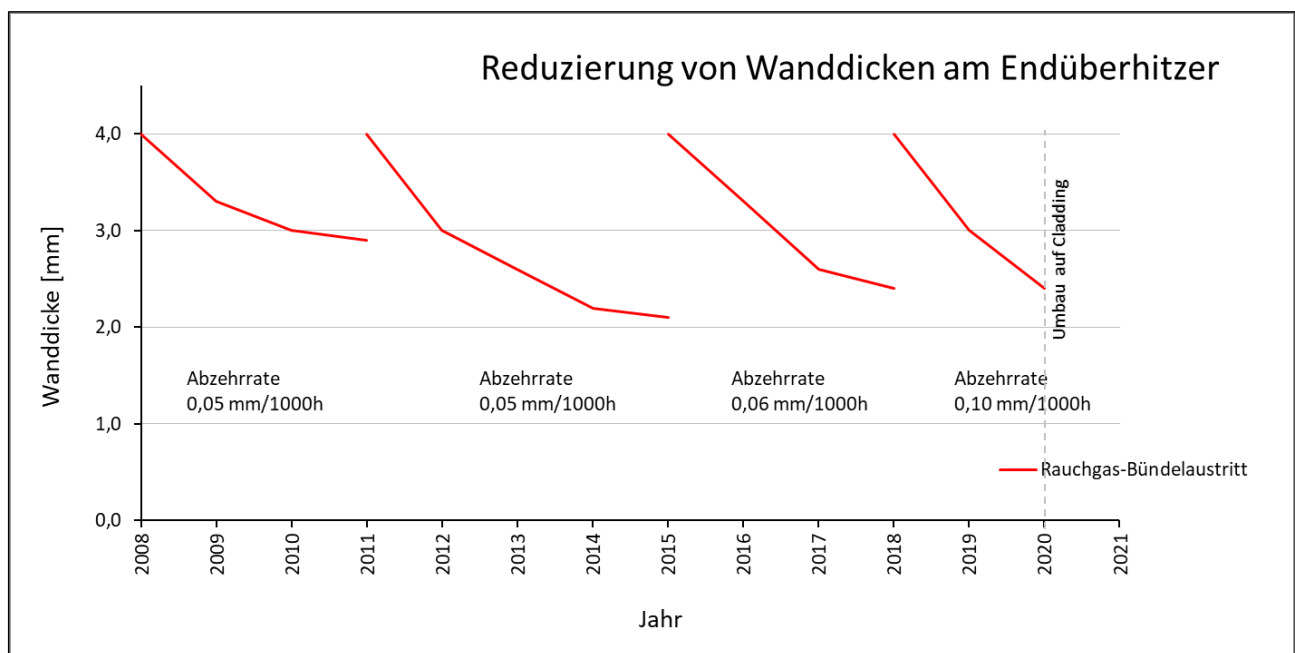


Abbildung 3: An einem Standort mit den Dampfparametern 440 °C/70 bar war durch stetig wachsende Kalorik und Kunststoffanteile im Brennstoff eine Verkürzung der ÜH-Standzeiten abzulesen. Der Tauschzyklus verkürzte sich von vier auf drei und zuletzt auf zwei Betriebsjahre. Hier wurde mit einem Komplettausgleich des Bündels Abhilfe geschaffen. Ein notwendiger Tausch des mit Alloy 625 in Spiralnaht ausgeführten Bündels ist nach den letzten Stillstandsbeobachtungen lange nicht absehbar.

2.4. Korrosionsschutz durch Nickelbasislegierungen unter erhöhten Temperaturbedingungen

Sind in einer Anlage die Parameter so gesetzt, dass eine Endüberhitzungstemperatur deutlich über 400 °C realisiert ist, werden meist von vornherein auftragsgeschweißte Nickelbasislegierungen zum Schutz der Überhitzerbündel eingesetzt. Bewegen sich die Endüberhitzungstemperaturen in Richtung 500 °C, ist es sinnvoll auf einen erhöhten Korrosionswiderstand durch eine andere Legierung zu setzen (Alloy 686 2.4606) [2]. Durch wechselnde Weltmarktsituationen können einzelne Legierungsbestandteile wie z.B. Wolfram (nur in Alloy 686) oder Niob (nur in Alloy 625) starken Preisschwankungen unterliegen oder begrenzt verfügbar sein. Daher bleibt der Vergleich der unterschiedlichen Korrosionsbeständigkeit unter den gegebenen Einsatzbedingungen ein fortlaufend aktuelles Thema für die Wirtschaftlichkeit einer Maßnahme.

Am Beispiel eines Standortes mit End-ÜH Temperatur 500 °C liegen hier langjährige Erfahrungen zum Einsatz und Korrosionsverhalten von Alloy 686 vor, sowie auch Testergebnisse der Legierungen Alloy 625 und Alloy 686 aus im Regelbetrieb durchgeführten Sondentests zum Vergleich der beiden Werkstoffe. Die Abzehraten des End-ÜH lagen nach Inbetriebnahme mit einer Schweißplattierung mit Alloy 686 bei Werten von 0,1 mm / 1.000 h bis zu 0,4 mm / 1.000 h. Ein Bündeltausch war in einem etwa zweijährigen Zyklus unter den gegebenen Bedingungen immer noch notwendig. Eine Vergrößerung des im Rauchgasstrom voran liegenden Schutzverdampferbündels konnte hier Abhilfe schaffen. Die ursprüngliche Fläche wurde vervierfacht. So konnte eine Rauchgastemperaturabsenkung von ca. 60 K vor dem End-ÜH erreicht werden. Vor allem im Randbereich wurden die Temperaturen deutlich abgesenkt, so dass dort kaum mehr Abzehrung festzustellen ist. Durch diese bauliche Maßnahme wurde die Abzehrrate deutlich abgesenkt auf nunmehr 0,02 mm / 1.000 h bis 0,05 mm / 1.000 h und der Austauschzyklus auf vier bis sechs Jahre verlängert.

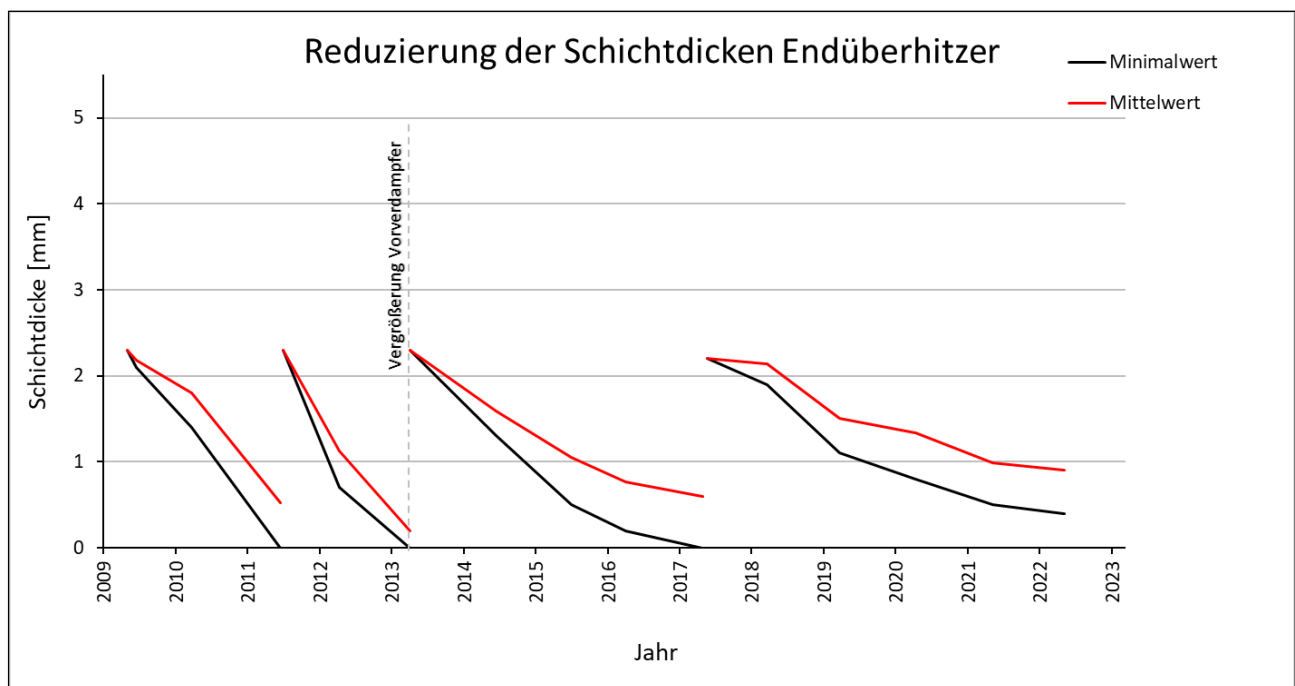


Abbildung 4: Der mit Alloy 686 gecladdete Endüberhitzer zeigte zunächst kurze Standzeiten von etwa zwei Betriebsjahren. Durch die Vergrößerung des Vorverdampfers wurde die Temperatur um etwa 60 K abgesenkt, wodurch sich die Standzeit auf vier bis sechs Jahre erhöhte.

Die Abzehrung hat sich seit dem Umbau des Vorverdampfers von der Rauchgaseintrittsseite des Überhitzers mehr in Richtung der Rauchgasaustrittsseite verschoben. Wegen der deutlichen Verringerung der Abzehraten im End-ÜH können Überlegungen angestellt werden, ob Alloy 686 der Werkstoff Alloy 625 eine Alternative wäre. Mittels des Einsatzes vergleichender Werkstoffsonden bei gleichen Betriebsparametern und Zeiträumen konnten die beiden Legierungen im Korrosionstest untersucht werden. An beiden Claddingapplikationen zeigten sich nach Einsatz im Kessel mit steigender Werkstofftemperatur deutlich zunehmende Korrosionsvorgänge. Bei Werkstofftemperaturen bis ca. 500 °C ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Materialien festzustellen. In einem engen Temperaturbereich bietet die 686-Plattierung einen besseren Schutz, ab einer bestimmten Temperatur sind die Abzehraten wiederum ähnlich. Dieser Befund wird von weiteren Sondenversuchen von CheMin in verschiedenen Anlagen im konvektiven Teil bestätigt. Die Lage des Temperaturfensters und besonders auch dessen Breite, in dem Alloy 686 einen höheren Schutz bietet, variiert dabei von Kessel zu Kessel deutlich.

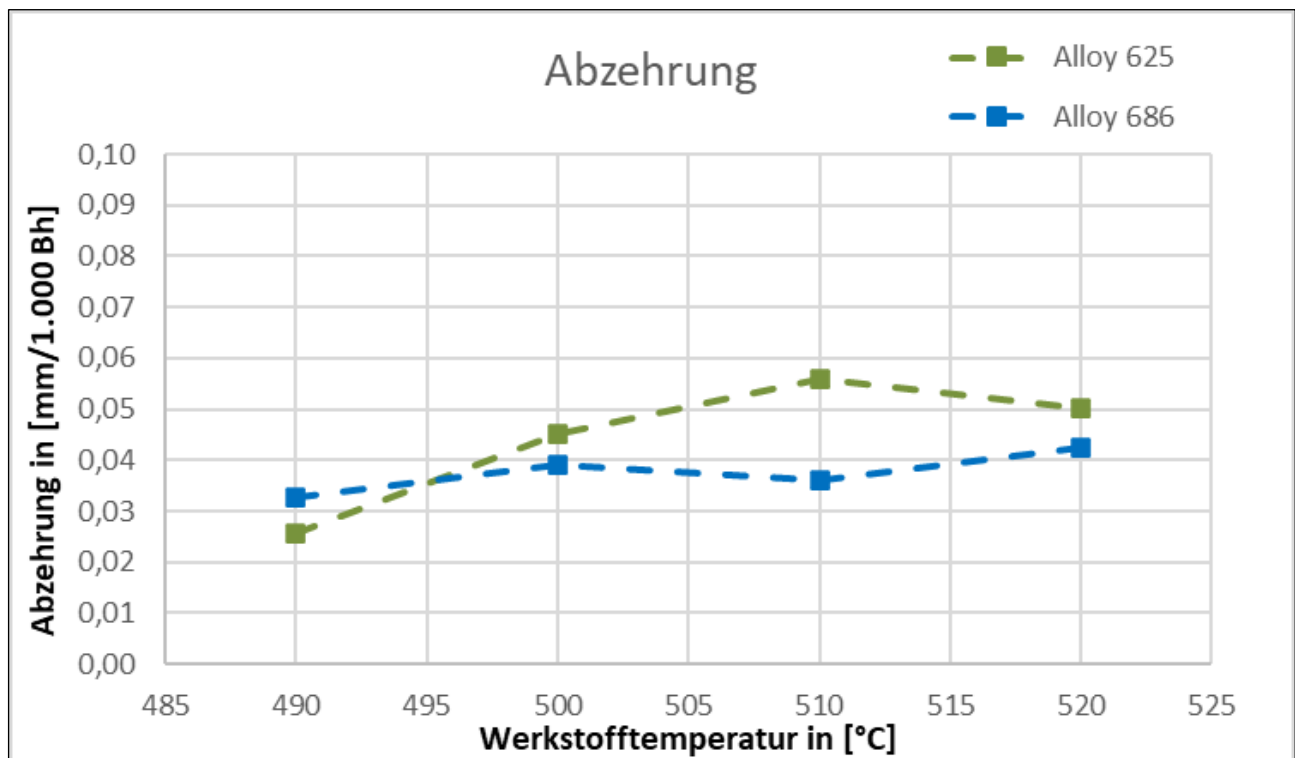


Abbildung 5: Durch den Einsatz zweier Werkstoffsonden konnten Abzehraten an Alloy 686 und 625 unter gleichen Betriebsbedingungen bestimmt und miteinander verglichen werden. Bei einer Werkstoffoberflächentemperatur von ca. 490 °C zeigen beide Werkstoffe in dieser Anlage ein ähnliches Verhalten. Bei ca. 500 °C zeigt das Alloy 686-Cladding eine verminderte Abzehrrate, bei 510 °C eine deutlich verminderte. Bei höheren Temperaturen nähern sich die beiden Werkstoffe wieder an. Ähnliche Befunde sind aus anderen Anlagen bekannt, wobei das Temperaturfenster, in dem das 686-Cladding eine bessere Performance zeigt, stark von Belagszusammensetzung und Wärmestromdichte abhängt.

3. Quellen

- [1] Kaiser, M.; Schneider, D.; Brell, J.; Molitor, D.; Kuttner, T. (2015): Effizienzsteigerung – Anwendung der Temperature-Range-Probe zur Optimierung der Werkstoffwahl in MVA. VGB PowerTech, Ausgabe 10/2015, S. 53–58
- [2] Laudenbach, S.; Bremicker, M. (2022): 686 und mehr – Cladding weitergedacht. In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Gosten, A. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 19, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, S. 579–586
- [3] Schmidl, W.; Klotz, S.; Molitor, D.; Müller, M.; Schneider, D. (2022): Schweißplattierungen in Abfallverbrennungsanlagen – Korrosion an verschiedenen Einsatzorten und Sonderpositionen. In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Gosten, A. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 19, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, S. 588–600
- [4] Schmidl, W.; Klotz, S.; Molitor, D.; Schneider, D. (2020): Praktische Qualitätsbestimmung von Schweißplattierungen. Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz, 03. - 04. Februar, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Gosten, A. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 17, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, S. 619–626 Korrosionsbestimmende Faktoren