

Korrosion i biofyrede anlæg

Af Trine Nybo Lomholt, specialist & Søren Klinggaard, projektleder

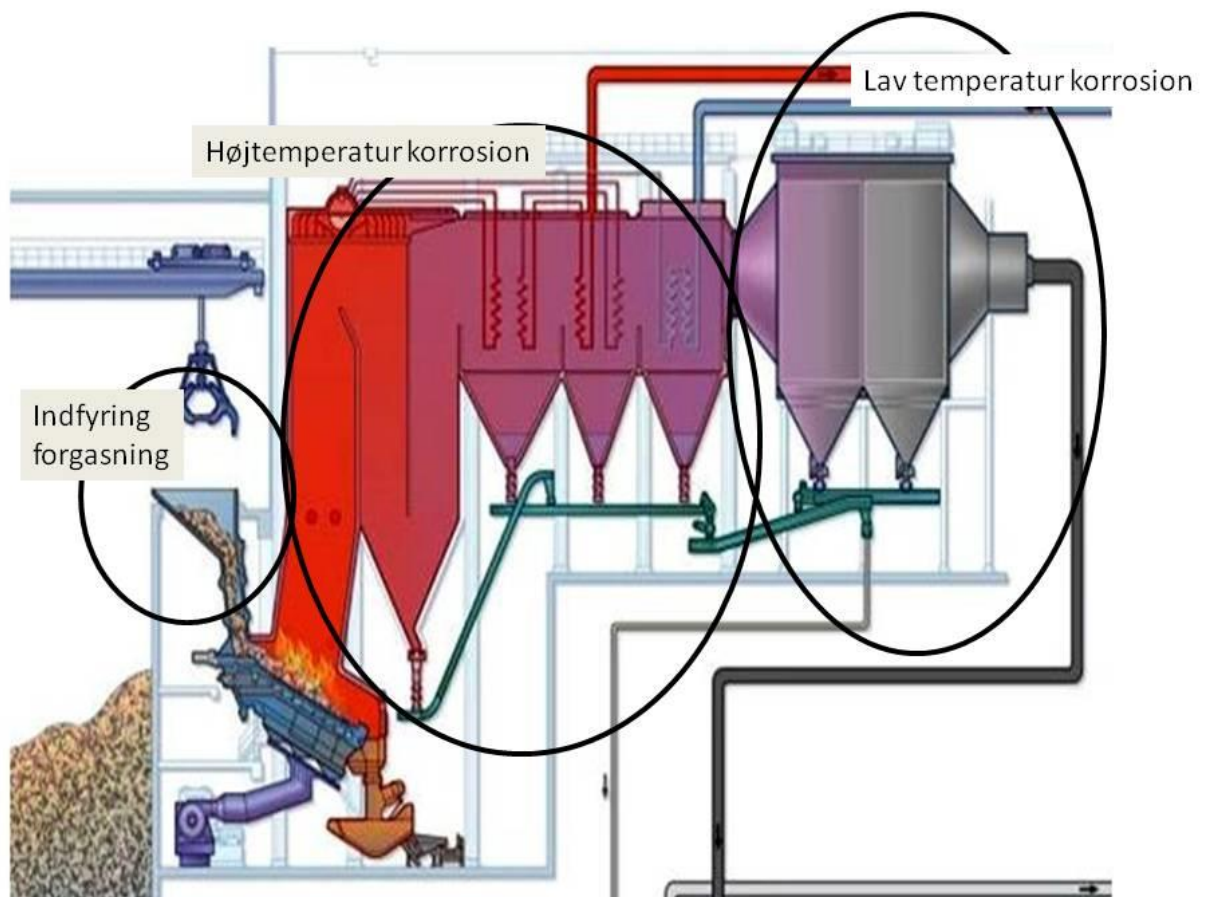
Halm og flis er attraktive brændsler, men når det gælder korrosion, er udfordringerne større ved fyring med biomasse end med fossile brændsler.

Fyring med biomasse forårsager betydeligt større korrosionsmæssige udfordringer end ved fyring med fossile brændsler. Dette skyldes blandt andet den kemiske sammensætning af brændslet, som er anderledes i biomassen i forhold til de fossile brændsler, primært på grund af det højere indhold af kalium og klor i biomassen. I det følgende vil de mest udbredte korrosionsmekanismer, der forekommer under fyring med biomasse blive gennemgået.

Områder for korrosion i biomasse og affaldsfyrede kedler

Biomasse og affaldsfyrede kedler kan rent korrosionsmæssigt opdeles i tre områder:

- Indfyringszonen (tragte etc.)
- Højtemperaturzonen (forbrændingskammer, overheder, etc.)
- Lavtemperaturzonen (konvektions- og economiser-sektion etc.)



Figur 1: Korrosionszoner i biomasse fyrede kedler

Indfyringszonen

I selve indfyringszonen kan der ske en delvis forgasning af brændslet og dette kan medføre en frigivelse af flygtige kulbrinte forbindelser samt organiske syrer. De frigivne komponenter kan blive ført videre til selve forbrændingszonen, hvor der kan ske en genfordampning af komponenterne og dermed ikke give anledning til en forøget korrosionsrisiko.

Mere kritiske er det, hvis de forgassede komponenter diffunderer tilbage i systemet og her møder materialer med lav temperatur eksempelvis vandkølede vægge. Dette vil bevirke, at der sker en udkondensering af de organiske syrer, hvilket kan bevirke korrosion af kedelrørene. Eksempelvis kan det nævnes, at eddikesyre og myresyre kan begynde at udkondensere allerede ved temperaturer på 110 °C. Udkondenseringen af de organiske syrer vil give anledning til et jævnt korrosionsangreb der i sidste ende kan give anledning til lækage af kedlen.

Afhjælpning af disse korrosionsskader forårsager af udkondensering af aggressive komponenter fra forbrændingsluften kan imødegås/eliminieres ved at foretage en beklædning af de særlig kritiske områder. Herved opnås en højere overfladetemperatur og udkondensering kan forhindres.

Korrosion på risten

Det er ikke særlig udtalt, at der observeres korrosionsangreb i området omkring risten, men snarere i de varmere dele af anlægget. Der er dog to problemstillinger, som kan give anledning til korrosion ved risten. Den første er slid fra sand- og jordfyldt biomasse. Den anden er ujævn iltfordeling over risten. Langs ristens sider kan det være vanskeligt at opretholde iltoverskud, hvorved atmosfæren bliver reducerende. Som følge af den reducerende atmosfære, kan metaloverfladen ikke danne et beskyttende oxidlag. Ydermere vil der ved iltunderskud forekomme en større andel uforbrændte partikler og aflejringer i røggassen. Disse uforbrændte partikler vil brænde ud på metaloverfladerne, og hermed lede til en reaktion med metaloverfladen.

Dette kan bevirke at oxidlaget delvist opløses og bliver porøst. Det porøse oxidlag vil øge adgangen for aggressive stoffer til metaloverfladen og kan give anledning til forøget korrosion.

Korrosion i højtemperaturzonen

Den primære korrosion forekommer i højtemperaturzonen af anlægget, bl.a. på overhederne. I overhederne anvendes ofte stållegeringer tilsat krom, fordi krom danner et beskyttende kromoxidlag på overfladen. Når klor og kalium er til stede i røggassen, kan der ske reaktioner mellem røggassen og metaloverfladerne, som gør, at det beskyttende oxidlag nedbrydes mister sin overfladebeskyttelse. Der er primært tre korrosionsmekanismer, som gør sig gældende i højtemperaturzonen:

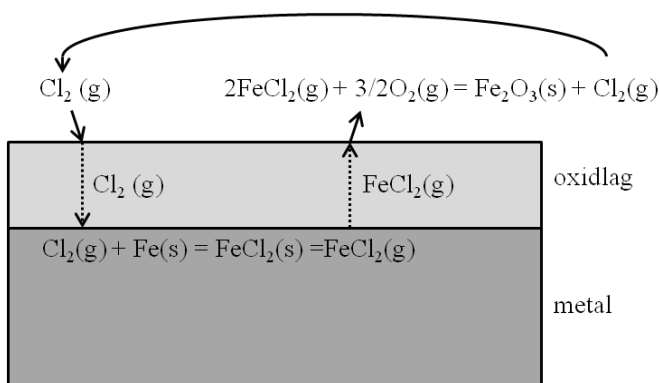
- Klorkorrosion
- Alkalikorrosion
- Saltsmeltekorrosion.

Klorkorrosion

Mekanismen bag klorkorrosion er beskrevet indgående i litteraturen og opsummerende kan mekanismen beskrives ved at klorgasserne i røggassen kan passere det beskyttende kromoxidlag på ståloverfladen gennem små revner og defekter.

Når klorgasen har passeret oxidlaget og møder den underliggende metaloverflade, reagerer klor med den metalliske overflade under oxidlaget og danner metalklorider. Ved den høje temperatur, som er til stede, fordampes metalkloriderne og passerer tilbage ud gennem oxidlaget.

Når metalkloriderne møder ilt på overfladen, omdannes de til oxider under frigivelse af klorgas. Den frigivne klorgas kan på ny trænge ind gennem oxidlaget, og derved kører mekanismen i ring. Mekanismen er illustreret i Figur 2, hvor jern (Fe) er brugt som eksempel.



Figur 2: Illustration af klorkorrosion, efter Asteman [1].

Effekten af denne type korrosion er, at metallet opløses under oxidlaget og hæmmer væksten af det beskyttende kromoxidlag. Desuden bliver oxidlaget porøst og afskaller som følge af klorkorrosionen.

Alkalikorrosion

Hidtil har klor været anset som den største årsag til korrosion i biomassefyrede kraftværker. I de senere år er der kommet større fokus på, at alkalimetallerne, primært kalium, også spiller en afgørende rolle i nedbrydningsmekanismen. Når kalium er til stede i røggassen, vil det reagere med kromoxid under dannelse af kaliumkromat. Dette medfører, at krom forbruges i oxidlaget og efterlader et jern-rigt oxidlag. Jernoxid er ikke lige så beskyttende som kromoxid i den pågældende atmosfære, hvorved korrosionshastigheden øges. Ydermere giver det anledning til accelereret klorkorrosion.

Svovl kan i visse tilfælde reducere alkalikorrosion under dannelse af kaliumsulfat i stedet for kaliumkromat, hvilket er mindre korrosivt overfor kromoxid. Det afhænger dog af hvor reaktionen forløber, da reaktionen udløser dannelse af klorgas. Hvis KCl omdannes til kaliumsulfat i røggassen, vil klorgassen sandsynligvis forsvinde med røggassen og ikke udgøre nogen betydelig risiko. Derimod, hvis klorgas dannes under belægningerne, vil det give anledning til klorkorrosion.

Saltsmeltekorrosion

Ved korrosion forårsaget af klor, dannes der metalklorider, som beskrevet ovenfor. Mange metalklorider smelter ved de temperaturer, der er i forbrændingskammeret. Derudover vil mange af de salte, der er i belægningerne fra brændslet, også smelte ved de temperaturer. Metalkloriderne og saltene kan også reagere og danne såkaldte eutektiske forbindelser, som smelter ved endnu lavere temperaturer. Smeltede klorider, salte samt eutektiske forbindelser er yderst korrosive, da de opløser det beskyttende oxidlag på metaloverfladen. Mekanismen hedder saltsmeltekorrosion.

Tidligere erfaringer fra anlæg

I forbindelse med FORCE Technologys virke som rådgiver og i forbindelse med undersøgelse af skader observeret på biofyrede anlæg er følgende generelle erfaringsdatabase blevet opbygget.

Temperatur og røggasflow

Damptemperaturen i et biofyret anlæg er ikke den eneste faktor, der er afgørende korrosionsangrebet, men også metaltemperaturen, røggasflow og varmeflux skal medtages i vurderingen. Metaltemperaturen afhængig af både damptemperatur, røggasflow samt varmeflux.

Det er vigtigt at optimere disse faktorer i samspil med hinanden, for at reducere korrosionshastigheden.

Desuden er det vigtigt at undgå reducerende gasser i anlægget, hvilket kan imødekommes ved at sørge for, at partikler er udbrændte, når de rammer metallerne.

Brændselstype

Fyring med halm giver anledning til de højeste korrosionsrater inden for biomasse, hvilket primært skyldes det relativt høje indhold af K og Cl. Selvom træpiller og træflis har et betydeligt lavere indhold af Cl og K end halm, kan der optræde korrosionsrater tilsvarende dem, der ses i halmfyrede kedler. Dette skyldes et lavere indhold af andre elementer (Al, Si, S), som alkalimetallerne ellers vil reagere med. Som følge heraf, kan KCl forefindes på gasfase efter forbrændingen, og det vil kondensere på overfladerne og føre til samme korrosionstype (og rate) som under halmfyring.

Det skal også nævnes, at man bør være yderst påpasselige med affaldstræ, da den kemiske sammensætning er anderledes end rent træ, hvilket har stor indflydelse på korrosionen. Affaldstræ kan indeholde bly eller lignende kemiske forbindelser, som resulterer i korrosionsmekanismer som ved affaldsforbrænding.

Legeringstype samt kromindhold

I kulfyrede kraftværker er det velkendt, at et højt kromindhold i legeringerne giver lave korrosionshastigheder. Dette er ikke nødvendigvis tilfældet for biomassefyrede kraftværker. Her er kromindholdets effekt på korrosionshastigheden også afhængig af legeringstype samt temperaturen.

De typiske legeringer, der anvendes til overhederne kan opdeles i tre kategorier:

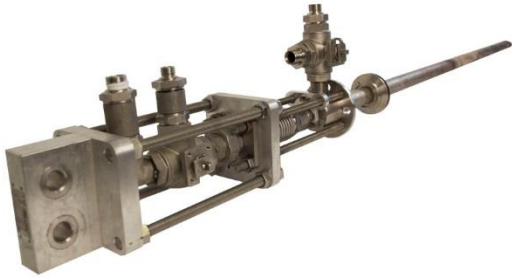
- Ferritisk/martensitiske stål (Cr <12 wt%)
- Austenitiske stål (Cr 15-18 wt%)
- Højtlegerede austenitisk stål og Ni-baserede legeringer (Cr 20-30 wt%).

I de ferritiske/martensitiske stållegeringer ses typisk et ydre, jævnt korrosionslag, uden betydeligt korngrænseangreb. Materialetabet forårsages af afskalning af det ydre korrosionslag. Korrosionshastigheden falder med stigende kromindhold. På austenitisk stål er korrosionslaget typisk opdelt i et tyndt ydre oxidlag og en underliggende zone med korngrænsekorrosion, hvilket indikerer en effekt af klor. De austenitiske stål kan tåle højere temperaturer end de ferritiske/martensitiske, så dette ændrede udseende forekommer typisk ved højere temperaturer. Angrebet bliver værre med højere temperatur og kromindhold i stålet. På de højtlegerede austenitiske stål samt Ni-baserede legeringer ses et lignende to-delt korrosionslag, dog er den interne zone ikke begrænset til korngrænser men angriber også inde i kornene. Dybden af den interne korrosionszone vokser med øget kromindhold, som en effekt af klorkorrosion.

Monitering af korrosionsforhold i biofyret anlæg.

Som det fremgår af ovenstående er der mange faktorer der har indflydelse på korrosionsforholdene ved afbrænding af biobrændsel. En del af disse forhold bevirke at det kan være vanskeligt at forudsige hvilken omfang korrosionen i kedlen vil blive.

FORCE Technology arbejder målrettet imod at kunne opbygge en ekspertise således at forudsigelsen omkring korrosionsforholdene bliver bedre og et vigtigt værktøj i dette er korrosionsmålinger udført med ny udviklet korrosionssonde. Korrosionssonden kan ses på figur 3. Korrosionssonden er luftkølet og opbygget på en måde således at overflade temperaturen kan indreguleres nøjagtigt og det således er muligt at teste effekten af røggassen ved forskellige temperaturer. Korrosionssonden har været i anvendelse på Dansk testcenter for biomasse og har målt korrosionsforhold ved afbrænding af træpiller. Der er planlagt en række andre test og vi håber at vi kan få lejlighed til at præsentere disse her ved en senere lejlighed.



Figur 3: Korrosionssonde



Figur 4: Nærbillede af korrosionsprobe efter eksponering i ca. 1 måned i biomassefyret anlæg

Referencer

- [1] H. Asteman and M. Spiegel, Corrosion Science, 49 (2007) 3626–3637