

BAM-Dissertationsreihe, Band 61

Dipl.-Ing. Daniela Hünert

Korrosionsprozesse und Aufkohlung von ferritisch-martensitischen Stählen in H₂O-CO₂ Atmosphären

2010, ISBN 978-3-9813550-4-8

Ca. ein Viertel des in Deutschland emittierten CO₂ stammt aus fossil befeuerten Dampfkraftwerken, dessen Anteil es durch die Weiterentwicklung von CO₂-Abtrennungstechnologien mit anschließender Speicherung in geologischen Formationen und durch die Gestaltung neuer CO₂-armer Kraftwerksprozesse zu reduzieren gilt. Die hierzu in Deutschland laufenden Programme werden unter anderem innerhalb des COORETEC-Programms (CO₂-Reduktions-Technologie-Programm) koordiniert [COR-04].

Allen CO₂-Reduktionstechnologien ist gemein, dass die Erzeugung von speicherfähigem CO₂ (Luftzerlegung zur Produktion von reinem Sauerstoff, der Separationsprozess von CO₂ aus dem Rauchgas und das Komprimieren des CO₂) energieaufwändig ist. Um eine CO₂-Abtrennung aus den Rauchgasen und dessen Kompression wirtschaftlich zu machen, wird für kohlebefeuerte Kraftwerke eine Erhöhung des Wirkungsgrades der thermisch-elektrischen Energiewandlung angestrebt [KRA-06]. Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis der gewonnenen elektrischen Leistung zur Wärme, die aus der Verbrennung eines Brennstoffes entsteht [DUB-90]. Er lässt sich für Dampfkraftwerke unter anderem erhöhen durch die Anhebung der Dampfparameter (Druck und Temperatur). Derzeit liegen die Dampfparameter im Bereich von 600°C und 250 bar Druck [VIS-00][VIS-06] und sollen auf 720 °C Dampftemperatur und 350 bar Druck angehoben werden [COR-99].

Eine Erhöhung des Wirkungsgrades des Grundkraftwerks ohne CO₂-Abscheidung von 50 % oder mehr wird angestrebt, um eine CO₂-Speicherung technisch und wirtschaftlich möglich machen [COR-04]. Ein Ziel sind Dampfkraftwerke mit Oxyfuel-Verbrennung, bei denen die Abtrennung von CO₂ nach dem Verbrennungsprozess stattfindet (post-combustion) [VAT-08]. Die Kohle wird mit reinem Sauerstoff an Stelle von Luft zu einem kohlendioxidangereicherten Rauchgas umgesetzt, aus denen sich nach der Kondensation des Wassers, der Entschwefelung und der Entstickung je nach Stickstoffanteil des Brennstoffs ein kohlendioxidreiches Gas generieren lässt. Je nach Kohle und Vorbehandlung der Kohlen variiert der CO₂-Gehalt am Verbrennungsraumausgang (Boiler) zwischen 50 und 70 Vol %.

Der Wasseranteil beträgt 16-25 Vol % und der überschüssige Sauerstoff ändert sich im Bereich von 2,5 und 4,5 Vol % [KAs-08-1][KAs-08-2][BOI-09][CAU-09][STR-09]. Das gleiche Verbrennungsgas entsteht während der druckgeladenen Wirbelschichtfeuerung mit reinem Sauerstoff [HON-09]. Für die Korrosionsuntersuchungen in dieser Arbeit wurde eine Gaszusammensetzung von 70 mol % Kohlendioxid und 30 mol % Wasserdampf genutzt. Ein Schaubild der von Vattenfall im September 2008 in Betrieb genommenen Oxyfuel-Pilotanlage ist in Abbildung 1-1 zu sehen. Wichtige Komponenten sind der gesamte Dampfkreislauf mit Dampfturbine, die Luftzerlegungsanlage zur Erzeugung von reinem Sauerstoff und der Kessel, in dem die eigentliche Verbrennung stattfindet, sowie die Entstaubung und Entschwefelung [VAT-08].

Eine weitere effiziente Technologie mit CO₂-Abscheidung stellt der IGCC-Prozess (Integrated Gasification Combustion Cycle) dar. Er gehört zu den pre-combustion-Technologien, bei denen die Abscheidung des CO₂ vor der Verbrennung stattfindet. An dieser Stelle sei auf die umfangreiche Literatur hingewiesen, in der IGCC-Prozesstechnik thematisiert wird. Die Entwicklung und die Eigenschaften der Werkstoffe spielen bei Erhöhung der Wirkungsgrade in Oxyfuel-Kraftwerken eine bedeutende Rolle, da sie erhöhten Dampfparametern und veränderten Rauchgaszusammensetzungen widerstehen müssen. Heute werden die Dampferzeugerrohre und Dampf führende Rohrleitungen in konventionellen Kohle befeuerten Dampfkraftwerken aus kriechfesten und korrosionsbeständigen Materialien gefertigt, die unter Kraftwerksbedingungen eine Lebensdauer von 100 000 h erreichen sollen [HAH-04][VIS-00][VIS-06][FUJ-92][ENN-07-2]. In Abhängigkeit von der Belastung werden für die verschiedenen Komponenten im Kraftwerk unterschiedliche Werkstoffe eingesetzt, welche optimiert für die anliegenden Bedingungen sind. Der

Kessel (Verbrennungsraum) besteht aus einem Rohrsystem, die Membranwände genannt werden. Diese werden in mit Luft befeuerten Kraftwerken aus niedrig legierten Stählen wie z.B. *13CrMo44* und *T24* gefertigt. Sie werden maximal Temperaturen bis 525 °C ausgesetzt [ASM-96][VIS-00]. Innerhalb des Verbrennungsraumes sind Überhitzerrohre angeordnet, in denen Wasserdampf überhitzt und unter Druck gesetzt wird. Für Überhitzerrohre werden kriechresistente ferritisch-martensitische Stähle genutzt, welche sich durch eine hohe Festigkeit, hohe Bruchzähigkeit, Schweißbarkeit und im Vergleich zu austenitischen Stählen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten auszeichnen [BEN-02][VIS-00][VIS-06]. Die höchsten Einsatztemperaturen liegen für die ferritisch-martensitischen Stähle in Abhängigkeit ihrer Kriechfestigkeit heute bei maximal 620°C [VIS-00][VIS-06]. Typische Vertreter gehören zur Gruppe der hochwarmfesten Stähle 9-12 % Chrom-Stähle (z.B. *X20CrMoV12-1*, T91, T92) [BUR-06].

Die Anhebung der Dampfparameter Druck und Temperatur in Kombination mit der veränderten Rauchgaszusammensetzung im Oxyfuel-Kraftwerk haben einen unbekanntem Einfluss auf die in Kraftwerken typischerweise eingesetzten kriech- und korrosionsresistenten Werkstoffe. In der vorliegenden Arbeit werden entsprechend den beschriebenen Bedingungen Temperaturen zwischen 500 und 650 °C, Drucke von 1, 30 und 80 bar und eine Gaszusammensetzung von 30 mol % H₂O und 70 mol % CO₂ auf verschiedene Stähle angewendet. Die Einflüsse der genannten Parameter sind Gegenstand dieser Arbeit.