

Korrosionsschutz durch Fluorpolymere in Kraftwerken

Mit verschiedenen Werkstoffen zum Ziel

Fluorpolymere lassen sich vorteilhaft als Korrosionsschutz im Bereich des Rauchgasstroms in mit Kohle oder Öl befeuerten Kraftwerken einsetzen. Die Praxis hat jedoch gezeigt, dass dadurch nicht immer die Erwartungen der Anlagenbetreiber erfüllt wurden. Im Folgenden werden deshalb Einflussfaktoren wie Werkstoffauswahl, Fertigungsverfahren oder Komponenten-design näher durchleuchtet.

Mindestens zwei Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit Korrosion bei Metallen auftritt: Das Vorliegen eines elektrochemischen Potenzials und die Gegenwart eines Elektrolyten. In mit Kohle oder Öl befeuerten Kraftwerken sind diese Voraussetzungen im Rauchgasstrang immer dann gegeben, wenn die Temperatur soweit abgefallen ist, dass eine Taupunktunterschreitung des Gas-Chemikalien-Gemisches eintreten kann. Dies ist typischerweise der Fall vor Eintritt des Rauchgases in die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA), innerhalb der REA sowie bei der anschließenden Wiedererwärmung des gereinigten Rauchgases für den Austritt aus dem Schornstein. Die Kanalsysteme zur Verbindung dieser Systemkomponenten müssen ganz oder teilwei-

se in den vor Korrosion zu schützenden Bereich mit einbezogen werden. Wechselnde Betriebszustände des Kraftwerkes, sowie temporäre Abstellungen, führen zu einer starken Verschiebung der Taupunktgrenzen und erweitern den vor Korrosion zu schützenden Bereich des Kraftwerkes noch zusätzlich. In Bild 1 ist der potenzielle Anwendungsbereich für Fluorpolymerkorrosionsschutzsysteme grün eingezeichnet.

Fluorpolymere der Wahl

Bei dem modifizierten PTFE der zweiten Generation, 3M Dyneon TFM Modified PTFE, handelt es sich um ein PTFE, bei dem die Molekülketten durch Perfluorpropylvinylether (PPVE), einem ebenfalls perfluor-

rierten Modifizier, chemisch modifiziert wurden (Bild 2). Gleichzeitig wurde das Molekulargewicht dieses PTFEs der zweiten Generation abgesenkt, um somit die Partikelverschmelzung des durch Press-Sinter-Verfahren oder Pastenextrusion zu verarbeitenden PTFEs zu verbessern. Eine Kanalbildung entlang der Partikelgrenzen wird gezielt minimiert und die Permeation von Chemikalien gesenkt. Der Modifizier stört wirksam die höhere Kristallisationsneigung des kürzerkettigen, modifizierten PTFEs und sorgt durch Dispergierung kleinster Kristallite in der amorphen Matrix für gute mechanische Eigenschaften, insbesondere für niedrige Kaltflusswerte. Am Ende macht der beste Mix aus Modifiziergehalt und reduziertem Molekulargewicht den Unterschied.

Führt man die Polymerveränderung durch Molekulargewichtsabsenkung in Kombination mit dem Einbau des Comonomers PPVE konsequent weiter, so erhält man ein Perfluoralkoxy, besser bekannt unter der Bezeichnung PFA (Bild 2). Die Vertreter dieser Produktgruppe sind dank ihres niedrigen Molekulargewichts durch die üblichen Thermoplastverarbeitungsmethoden zu verarbeiten. Modifiziertem PTFE und PFA kann nahezu universelle Chemikalienbeständigkeit attestiert werden. Insbesondere sind sie resistent gegenüber den in Rauchgasen auftretenden Chemikaliengemischen oder Aerosolen aus wässriger Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H₂SO₄), schwefeliger Säure (H₂SO₃), den korrespondierenden Säuren der Stickoxide (NO_x) und weiteren Beimengungen an Flußsäure (HF) oder fester Flugasche.

Barrierewirkung der Polymere

Beide Werkstoffe eignen sich sehr gut zur Auskleidung korrosionsgefährdeter Bereiche im Kraftwerk. Ihre guten Antihafteigenschaften erleichtern das

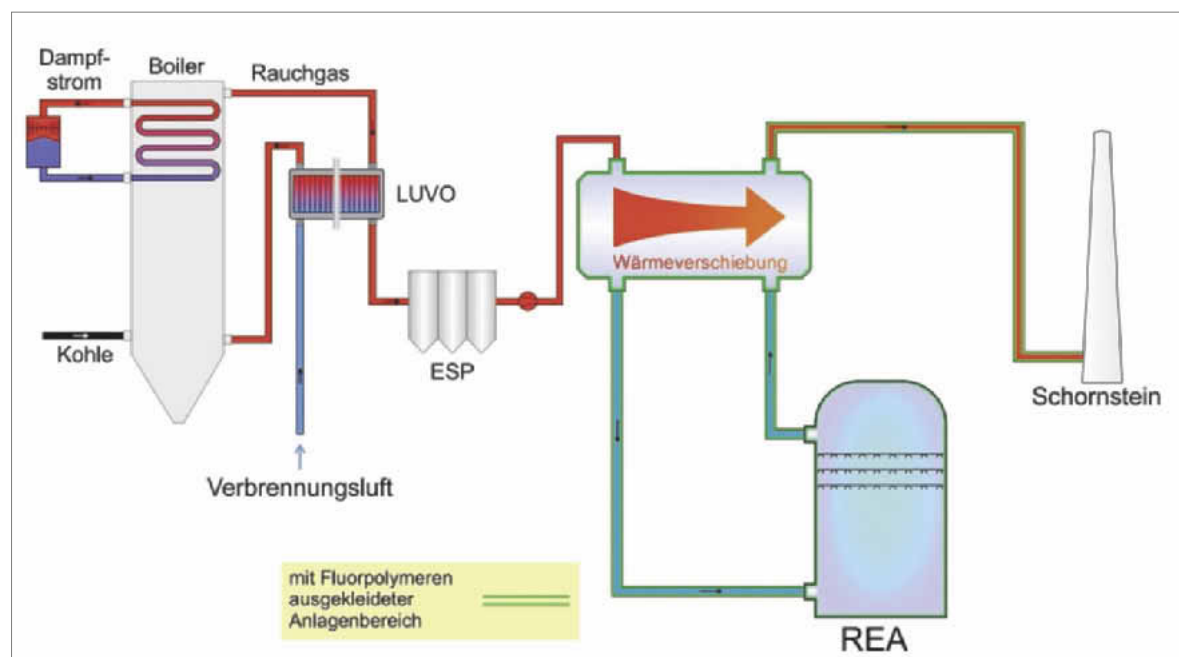


Bild 1: Innerhalb des Rauchgasstroms treten bei Kohlekraftwerken speziell im Bereich der Wärmeverchiebung und der Entschwefelungsanlage (REA) Bedingungen auf, die einen Schutz der Anlagen durch Fluorpolymerauskleidung bzw. Voll-Fluorpolymer-Systemlösungen erforderlich machen

Abreinigen auch bei laufendem Betrieb. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass trotz exzellenter Barriereigenschaften von modifiziertem PTFE und PFA, insbesondere bei höheren Temperaturen eine nicht zu vernachlässigende Permeation durch den Polymerwerkstoff hindurch stattfindet. Das Polymer wird dabei weder geschädigt noch chemisch verändert. Die als Gase vorliegenden chemischen Komponenten wie SO_2 , SO_3 oder HCl treten auf der

produktberührten Seite in den Polymerwerkstoff ein, durchwandern ihn in Form isolierter Atome oder Moleküle, und treten dann auf der anderen Seite wieder aus. Bild 3a zeigt Details zum Permeationsverhalten von gasförmigem Chlorwasserstoff, HCl . Da die Permeation mit der Temperatur stark ansteigt, wurden die Werte, realitätsnah, bei 100°C ermittelt. TFM lässt unter diesen Bedingungen die geringste Permeation zu, gefolgt von PFA. Als beson-

ders signifikant erweist sich auch der Einfluss der Dicke der Barrierschicht im Bereich zwischen 1 und 3 mm. Demnach sollten Auskleidungen nach Möglichkeit eine Stärke größer als 2 mm aufweisen. Nicht-modifiziertes PTFE, das die höchsten Permeationswerte aufweist, sollte für Korrosionsschutzanwendungen in Kraftwerken im Barriereinsatz nur bedingt verwendet werden. Bei Voll-Fluorpolymerkonstruktionen, bei denen Temperatur- und



Bild 2: Molekularer Aufbau von PTFE (links), modifiziertem PTFE (Mitte) und PFA (rechts)

Vier gute Gründe, warum Sie Ventilen mit geringer Leistungsaufnahme von ASCO Numatics vertrauen können.



Der Einsatz von Magnetventilen mit geringer Leistungsaufnahme bringt viele finanzielle Vorteile. So können Sie mehr Ventile an Ihre Steuerung anschließen, die Anzahl der Stromversorgungen reduzieren, die Anforderungen für die Kühlung in Schaltschränken herabsetzen oder Kosten für die Verkabelung senken.



Was auch immer Ihre Überlegungen sind, ASCO Numatics bietet Ihnen die Lösung. Die Leistungsaufnahme der Low-Power-Ventile von ASCO beginnt bei lediglich 0,003 Watt. Das macht ASCO Numatics zum bevorzugten Ventillieferanten für Prozessanlagen rund um den Globus.

Um weitere Informationen zu erhalten, rufen Sie uns an unter **+49 (0)72 379 960** oder senden Sie eine E-Mail an asconumatics-de@emerson.com. Besuchen Sie uns auch auf unserer Webseite www.asconumatics.de

John Brent
John Brent,
Engineering Manager

**ASCO
numatics**

Das Emerson-Logo ist eine Waren- und Dienstleistungsmarke von Emerson Electric Co. Das ASCO-Logo ist eine eingetragene Warenmarke von ASCO Valve Inc. © 2011 ASCO. Alle Rechte vorbehalten.

EMERSON
Industrial Automation

EMERSON. CONSIDER IT SOLVED.™

Permeation von HCl, gasförmig, bei 100 °C

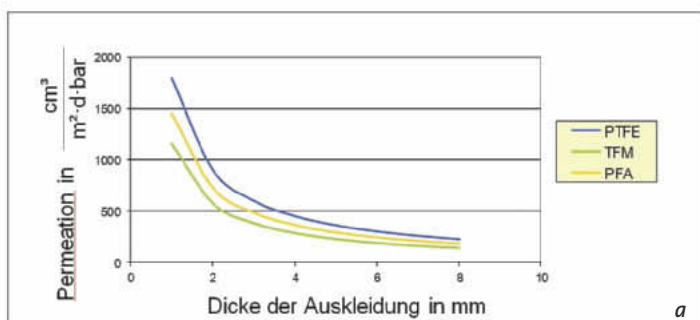
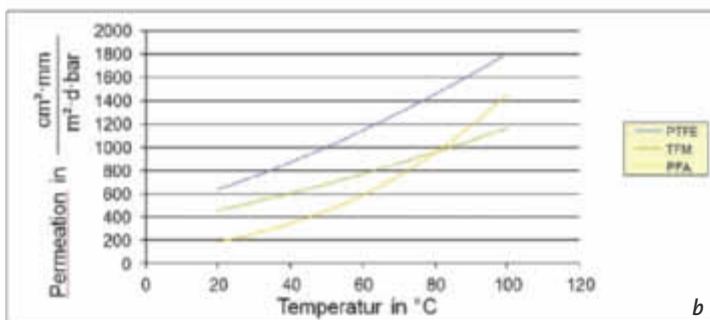
Permeation von HCl, gasförmig, als Funktion der Temperatur
Folienstärke: 1 mm

Bild 3: Bei Temperaturen um 100 °C weist TFM PTFE die besten Barriereigenschaften gegenüber gasförmigem Chlorwasserstoff auf (a), bei Temperaturen bis 80 °C kann PFA mit den geringsten Permeationsraten punkten (b)

Chemikalienbeständigkeit gefordert sind, während die Barriereigenschaften als nachrangig eingestuft werden können, erweist sich jedoch auch Standard-PTFE als guter Problemlöser.

Wie verändern sich die Barriereigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen, die sowohl an verschiedenen Einbauorten im Kraftwerk gegeben sind, aber auch bedingt durch variierende Kraftwerksauslastung auftreten können? Die Antwort zeigt Bild 3b. Für Chlorwasserstoffgas zeigt PFA bis zu Temperaturen um 80 °C (355 K) die besten Barriereigenschaften. Bei höheren Temperaturen erweist sich modifiziertes PTFE als der Werkstoff mit der geringeren Permeation. Der Bereich der Glasumwandlungstemperatur – er liegt für modifiziertes PTFE höher (120 bis 145 °C) – spielt hierbei eine Rolle, ebenso die, wenn auch geringe, Polarität der Werkstoffe.

Konstruktive Maßnahmen

Permeation kann man nicht gänzlich vermeiden. Deshalb muss sie bei der Konstruktion berücksich-

tigt werden. Nur dadurch kann eine langlebige Konstruktion erfolgreich realisiert werden. Bei Auskleidungen von Kanälen im Rauchgasstrom mit einer Folie aus modifiziertem PTFE oder PFA nach dem „Lose-Hemd-Verfahren“, also durch Fixierung der Folie mittels Bolzen an der Innenseite des Rauchgaskanals ohne dass eine Verklebung erfolgt, ist auf eine wirksame Hinterlüftung zu achten. Dadurch werden die in geringen Mengen durch die Schutzfolie hindurchdiffundierenden, gasförmigen korrosiven Stoffe abgeführt und der Taupunkt im Zwischenbereich Folie-Kanalwand wird nicht erreicht: Das System bleibt trocken und deshalb kann keine Korrosion auftreten.

Werden Gas-Flüssigkeit-Wärmetauscher unter Verwendung von PTFE- oder PFA-Schläuchen hergestellt, muss damit gerechnet werden, dass das Wärmeüberträgermedium, im Regelfall Wasser, im Innenbereich der Schläuche, über die Betriebszeit nachsäuert. Erforderliche Gegenmaßnahmen können leicht über die Zugabe von Puffersystemen bzw.

über den regelmäßigen Austausch des Überträgermediums getroffen werden. Durch diese Maßnahmen können nachhaltig Korrosionserscheinungen im Wärmeträgersystem eingedämmt oder gar vermieden werden. Die Tabelle gibt Aufschluss über Anlagenkomponenten für den Korrosionsschutz in Kraftwerken, die in Frage kommenden Polymere sowie die polymerspezifischen Fertigungsmethoden.

Rückgewinnung der Monomere

Wenngleich es sich bei Korrosionsschutzsystemen auf Basis von Fluorpolymeren in der Regel um langlebige Systemlösungen handelt, so kann es aufgrund der sehr aggressiven Konditionen dennoch erforderlich sein, dass im Rahmen von Revisionsarbeiten Komponenten und Systeme partiell oder ganz ersetzt werden müssen. Für die anfallenden, teilweise hochkontaminierten End-of-Life-Produkte der Fluorpolymerkomponenten bestand bisher nur die Möglichkeit der Entsorgung über die Deponie. Durch das neu entwickelte Up-Cycling-Verfahren von Dyneon können nun diese Abfälle wieder in ihre Ausgangskomponenten, das Monomer Tetrafluorethylen (TFE), zurückgespalten werden. Das gewonnene TFE wird dann anschließend, nach Aufreinigung, wieder zu neuen Fluorpolymeren umgesetzt, die in ihren Eigenschaften keine Unterschiede zu den Ursprungsprodukten aufweisen.

» prozesstechnik-online.de/cav1014400

Autoren

Dr. Gabriele Gottschalk-Gaudig
Market Development Manager,
Dyneon

Wolfgang Neumann
Application & Product Development Europe,
Dyneon

Dr. Michael Schlipf
Consultant für Dyneon

Anlagenkomponenten für den Korrosionsschutz

Komponente	Polymer	Fertigungsmethode
Folien zur Auskleidung im Lose-Hemd-Verfahren	Modifiziertes PTFE, TFM PTFE (S-PTFE)	Schälen der Folie aus großen, gesinterten Blöcken oder Hohlzylindern
	PFA	Schmelzeextrusion, Chill-Roll Verfahren
Schläuche für Schlauchbündelwärmetauscher	PFA	Schmelzeextrusion
	Modifiziertes PTFE, (E-PTFE)	Pastenextrusion
Elemente zur Fixierung	PFA	Spritzguss