

A close-up photograph of a heavily rusted metal plate, likely made of steel. The surface is covered in a thick layer of reddish-brown rust. Several grey hexagonal bolts are visible, some partially obscured by the rust. The background is a plain, light-colored wall.

Application Note AN-PAN-1032

Korrosionsüberwachung in Kraftwerken mit Online- Prozessanalytik

Schnellere Ultraspurenmessungen von Eisen (Fe) und Kupfer (Cu)

ZUSAMMENFASSUNG

Korrosion im Wasser-Dampf-Kreislauf von Kraftwerken führt zu einer kürzeren Lebensdauer der meisten Metallkomponenten und kann zu potenziell gefährlichen Situationen führen. Unter turbulenten Strömungsbedingungen kann es zur Erosionskorrosion (FAC) kommen was zu einer erhöhten Eisenkonzentration im Wasser-Dampf-Kreislauf führt. Darüber hinaus können Probleme mit dem Metalltransport, z. B. von Kupfer aus "Kupferwärmetauschern", zu Ablagerungen auf den Hochdruckturbinschaufeln führen. Die derzeitigen Methoden können diese Probleme zwar überwachen, aber nicht verhindern, da die Analysezeiten extrem

lang sind (bis zu drei Wochen). In dieser Process Application Note wird die Online-Ultraspurenanalyse von Eisen und Kupfer in Kraftwerken beschrieben. Diese Methode liefert Ergebnisse innerhalb von 20 Minuten, was eine schnellere Reaktion auf Messwerte, die sich außerhalb der Spezifikation befinden, bedeutet. In Kombination mit der Leitwarte (DCS) des Kraftwerks gewährleistet die Online-Überwachung von Eisen und Kupfer, dass Korrosion kontrolliert werden kann, bevor sie die Effizienz des Kraftwerks beeinträchtigt, was letztlich zu weniger Stillstandzeiten und geringeren Wartungskosten führt.

EINFÜHRUNG

Korrosion ist der Hauptfaktor, der in Kraftwerken zu kostspieligen und kritischen Stillstandzeiten führt. Die Wasser-Dampf-Kreisläufe fossiler und nuklearer Kraftwerke sind inhärent anfällig für Korrosion, da hier Metallbauteile ständig in Kontakt mit Wasser kommen. Korrosion führt unter anderem bei den Rohrleitungen aus Karbonstahl und den Wärmetauschern aus Kupfer zu einer verkürzten Lebenszeit. Bei hohen Temperaturen reagiert der Dampf mit dem Eisen im Karbonstahl der Dampfkessel und bildet eine dünne Schicht aus

Magnetit (Fe_3O_4) oder Hämatit (Fe_2O_3) (je nachdem wie viel Sauerstoff vorhanden ist), welche die Oberfläche passiviert und gegen eine weitere Korrosion schützt (Schikorr-Reaktion). Unter turbulenten Strömungsbedingungen kann es zur Strömungsbeschleunigten Korrosion (Flow Accelerated Corrosion, FAC) kommen, bei der die hemmende Magnetit- (oder Hämatit-) Schicht abblättert, was zu erhöhten Fe-Konzentrationen im Wasser-Dampf-Kreislauf führt (Abbildung 1).

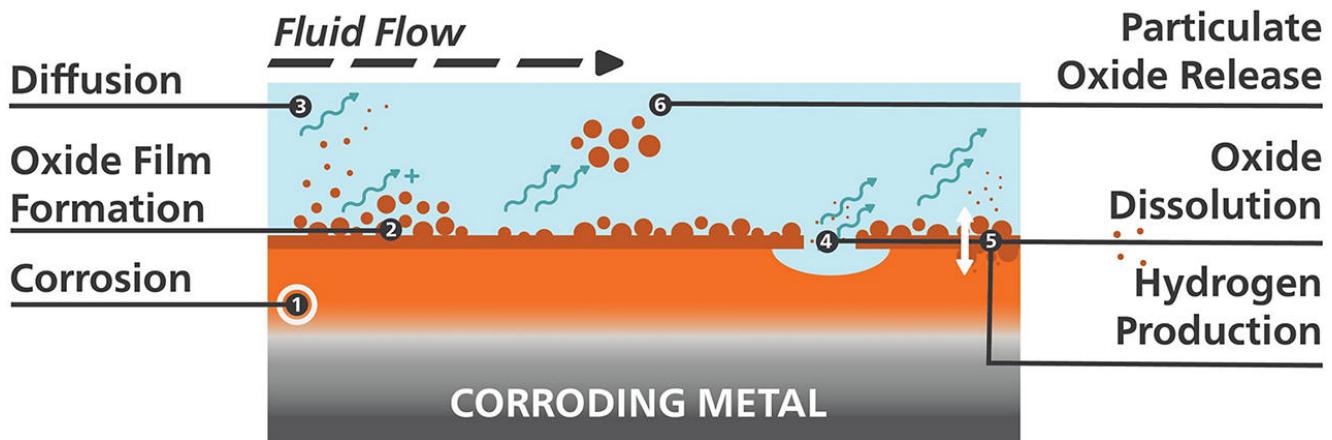


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Erosionskorrosion und Metallablagerungen innerhalb des Wasser-Dampf-Kreislaufs eines Kraftwerks. Angepasst aus [1].

Das darunter liegende Metall korrodiert, um das Oxid wieder zu bilden, und der Fe-Verlust setzt sich fort, was zu einem katastrophalen Ausfall der Rohrleitungen führen kann. In Kraftwerken, in denen innerhalb des Kondensatssystems Wärmetauscherrohre aus Kupferlegierungen verwendet werden, kommt es darüber hinaus zur Korrosion und zum Abtragen von Kupfer, was zu Kupferablagerungen auf den Blättern der Hochdruckturbinen und zu Leistungseinbußen führt. Korrosion und Metalltransport nehmen mit der Leistungsabgabe ab einem bestimmten Schwellenwert zu, und damit auch die Ablagerung auf den Turbinen. Bei einem Wirkungsgradverlust der Turbinenschaufeln von bis zu 10 % bleibt die Leistung zwar gleich, aber es muss 10 % mehr Energie verbraucht werden, und mit steigendem Durchfluss nimmt auch die Korrosion zu.

Die Bestimmung der optimalen Leistungsabgabe bei minimaler Erosionskorrosion ist nicht nur für die

Kosteneinsparung, sondern auch für die Sicherheit der Arbeiter wichtig. Mit den gegenwärtigen Verfahren wird die Wandstärke der Rohre überwacht, allerdings kann eine weitere Verminderung der Stärke durch Korrosion nicht verhindert werden. Wird das Kraftwerk zur Reinigung abgeschaltet und ohne Rücksicht auf die durch die Leistung bestimmte Korrosionsschwelle wieder angefahren, können sich auf den Turbinen fast sofort Metallablagerungen bilden, die bis zur nächsten planmäßigen Wartung zu Effizienz- und Geldverlusten führen. Die Probenahme von Korrosionsprodukten (Corrosion Product Sampling, CPS) ist eine wichtige Messgröße bei der Überwachung der Leistung der Zykluschemie, da Korrosion aufgrund des ständigen Kontakts zwischen Metallteilen und Wasser jederzeit auftreten kann. Die Aufrechterhaltung eines guten Zyklus-Chemie-Programms ist viel einfacher und weniger kostspielig als die Ergreifung von Korrekturmaßnahmen als Folge eines unzureichenden Programms.

Der Metalltransport in den Wasserkreisläufen von Kraftwerken wird derzeit mit CPS-Racks überwacht, die partikelförmige Metalle über einen Zeitraum von einem Tag bis zu einer Woche auf Filtermatten sammeln. Die Pads werden später aufgeschlossen, und die Metalle werden mittels ICP-OES oder ICP-MS analysiert. Die Gesamtdauer der Analyse kann eine bis drei Wochen betragen. Werden lediglich die akkumulierten Korrosionsprodukte überwacht, können Spitzenwerte bei der Abtragung nicht erfasst werden und detaillierte Informationen über die Gründe des Metallverlustes gehen verloren. Das Electric Power Research Institute (EPRI) empfiehlt einen Höchstwert von 2 µg/L Fe, um Auswirkungen von Erosionskorrosion innerhalb des Wasser-Dampf-Kreislauf zu verhindern. Die gegenwärtigen CPS Einrichtungen können in diesem Bereich allerdings keine genauen Messungen anstellen, wie langfristige Vergleiche zeigen.

Die kontinuierliche Online-Ultraspurenanalyse von Fe und Cu im Wasser-Dampf-Kreislauf von Kraftwerken ist mit dem **2060 Process Analyzer (Abbildung 2)** von Metrohm Process Analytics möglich. Dieses automatisierte Prozessanalysensystem erlaubt eine frühe Erkennung von Korrosionsprozessen und auch die Überwachung der Bildung und Zerstörung der schützenden Oxidschicht (**Abbildung 3**). Kontinuierliche Analysen erlauben das Absenden von Alarmmeldungen bevor gelöste Metalle in den Kondensatstrom und damit auf die Turbinenschaufeln gelangen und dort Schäden verursachen können. In Kombination mit dem Leitwarte (DCS) des Kraftwerks stellt die Online-Überwachung von Fe und Cu sicher, dass die Korrosion kontrolliert werden kann, bevor sie den Wirkungsgrad des Kraftwerks beeinträchtigt, was letztlich zu geringeren Ausfallzeiten und niedrigeren Wartungskosten führt.



Abbildung 2. 2060 Process Analyzer für photometrische Messungen von Eisenspuren und Kupfer im Wasser-Dampf-Kreislauf von Kraftwerken.

EINFÜHRUNG

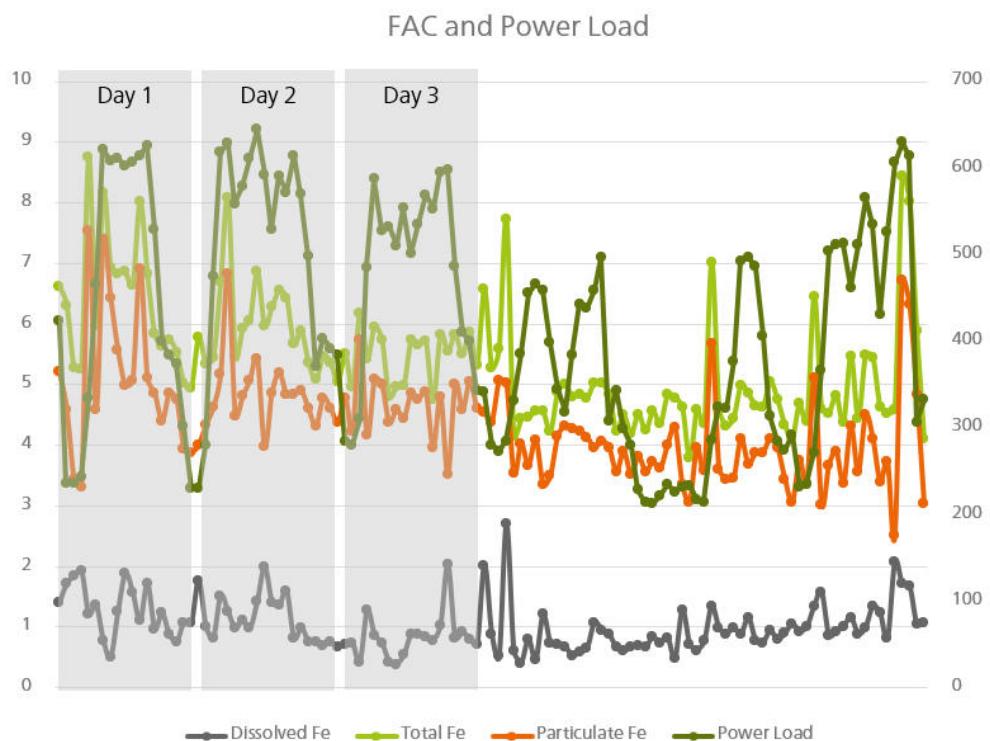


Abbildung 3. Daten aus einem Metrohm-Prozessanalysator in einem Kraftwerk, der zur Überwachung von gelöstem, gesamtem und partikulärem Eisen (in µg/L) verwendet wird, in Abhängigkeit von der Leistungslast (MW).

ANWENDUNG

Der Eisen- und Kupfergehalt wird mittels Säureaufschluss der Probe und anschließende photometrische Bestimmung mit TPTZ bzw. Bicinchoninat als Farbreagenzien mit dem **2060 Process Analyzer** von Metrohm Process Analytics bestimmt (Abbildung 2). Metallkomplexe wie

Magnetit, Hämatit, Eisenoxid (Fe_2O_3) und Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) werden mit Hilfe von Salpetersäure (HNO_3) in ihre gelösten Formen aufgespalten. Die Gesamtanalysezeit beträgt 20 Minuten.

Tabelle 1. Zu überwachende Parameter im Wasser-Dampf-Kreislauf von Kraftwerken.

Analyt	Konzentration ($\mu\text{g/L}$)
Fe(II, III) und Fe(OH) ₂	0–10
Gesamt-Fe	0–10
Cu	0–11

ANMERKUNGEN

Dieser Analysator wurde auf der Grundlage des technischen Leitfadens der International Association for the Properties of Water and Steam gebaut: Corrosion Product Sampling and Analysis for Fossil and Combined Cycle Plants [2]. Die oben aufgeführten Bereiche (**Tabelle 1**) sind in der Regel sehr niedrig und spiegeln möglicherweise nicht die erwarteten Werte wider, da CPS-Racks nicht mit der gleichen Genauigkeit messen können. Es ist davon auszugehen, dass viele Kraftwerke derzeit viel höhere

Werte an gelöstem Fe und Cu im Wasser-Dampf-Kreislauf aufweisen, die Probleme verursachen. Die Messbereiche für die gelösten Metalle können aus diesem Grund leicht erweitert werden. Weitere Online-Anwendungen sind für Kraftwerke verfügbar, wie z. B.: Calcium und Sulfat in der Rauchgaswäsche, Borsäure im Primärwasserkreislauf, Aminkonzentration und CO₂-Belastung, Kieselsäure im Kesselspeisewasser und vieles mehr.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Zugehörige Dokumente

[WP-076: Prozessanalysatoren als proaktive Lösungen für die Online-Korrosionsüberwachung](#)

[AN-PAN-1045: Online-Überwachung von Kupferkorrosionsinhibitoren im Kühlwasser](#)

VORTEILE FÜR DIE PHOTOMETRIE IM PROZESS

- Schutz der Unternehmenswerte mit eingebauten Alarmen bei festgelegten Warngrenzen zur Vermeidung von Korrosion

- Sichereres Arbeitsumfeld für Mitarbeiter (korrosive Umgebung)
- Gewährleistung der Einhaltung von Umweltstandards



REFERENZEN

1. Dooley, B.; Lister, D. Flow-Accelerated Corrosion in Steam Generating Plants. **2018**, 51.
2. IAPWS Technical Guidance Document: Corrosion Product Sampling and Analysis for Fossil and Combined Cycle Plants
<http://www.iapws.org/techguide/CorrosionSampling.html> (accessed 2021-12-16)

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

GERÄTEKONFIGURATION



2060 Process Analyzer

Der 2060 Process Analyzer ist ein Online-Analysengerät für die Nass-Chemie, das sich für zahlreiche Anwendungen eignet. Dieser Prozessanalysator bietet ein neues Baukastensystem, das eine zentrale Plattform hat, den sogenannten „Basisschrank.“

Der Basisschrank besteht aus zwei Teilen. Der obere Teil enthält einen Touchscreen sowie einen Industrie-PC. Im unteren Teil befindet sich der flexible Nassteil, in dem die Hardware für die eigentliche Analyse untergebracht ist. Wenn die Kapazität des Nassteils aus der Grundausstattung nicht ausreicht, um eine analytische Herausforderung zu bewältigen, kann der Basisschrank auf bis zu vier weitere Nassteilschränke erweitert werden. So lässt sich sicherstellen, dass selbst für die anspruchsvollsten Anwendungen genügend Platz vorhanden ist. Die zusätzlichen Schränke lassen sich so konfigurieren, dass jeder Nassteilschrank zwecks Erhöhung der Betriebszeit des Analysengeräts mit einem Reagenzienschrank, der über eine integrierte (kontaktlose) Füllstandserfassung verfügt, kombiniert werden kann.

Der 2060 Process Analyzer bietet verschiedene nasschemische Methoden: Titration, Karl-Fischer-Titration, Photometrie, Direktmessung und Standardadditionsverfahren.

Zur Erfüllung aller Projektanforderungen (oder all Ihrer Bedürfnisse) sind auch Probenaufbereitungssysteme erhältlich, die eine stabile Analyselösung garantieren. Wir können jedes Probenaufbereitungssystem liefern, unter anderem zum Kühlen oder Heizen, Druckmindern oder Entgasen, Filtrieren und für vieles mehr.