

## Kurzfassungen der englischen Beiträge

### Internationale Konferenz " Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam, and Materials"

Stuttgart, 4.–6. Oktober 2005

#### DISKUSSIONSGRUPPEN UND ZUSAMMENFASSUNG

An der Konferenz nahmen Teilnehmer aus 22 Ländern teil:

Australien	Kanada
Belgien	Niederlande
Brasilien	Österreich
Dänemark	Russland
Deutschland	Schweden
Frankreich	Schweiz
Großbritannien	Südafrika
Indien	Tschechische Republik
Irland	Türkei
Israel	U.S.A.
Japan	Vereinigte Arabische Emirate

- In insgesamt 37 Vorträgen wurde der gegenwärtige Kenntnisstand vieler Aspekte der organischen Stoffe in allen energie- und dampferzeugenden Anlagen präsentiert.

Am Ende des zweiten Konferenztages wurde die Konferenz in vier Arbeitsgruppen fortgesetzt. Die Diskussion in diesen Arbeitsgruppen wurde mit dem Ziel geführt, Prioritäten für die zukünftigen Forschungsarbeiten zu definieren. Am Konferenzende trugen die Vorsitzenden der Arbeitsgruppen Aufzählungen der wichtigsten Bereiche, in welchen nach der Meinung der Arbeitsgruppenmitglieder weitere Forschung am dringendsten erforderlich ist, vor. Danach haben die Konferenzleiter eine Zusammenfassung vorgetragen und Vorschläge für die zukünftigen Arbeiten gemacht.

#### Grupe A

Vorsitzende: L. Brenan (Transalta, Kanada)  
F. Gabrielli (Alstom, U.S.A.)

#### Bereiche, in welchen Forschung erforderlich ist (nicht nach Rang geordnet):

- Korrekte Anwendung organischer Konditionierungsmittel für
  - Kraftwerksanlagen
  - Anlagen der Wärme-Kraft-Kopplung
- Erstellung von Richtlinien, die enthalten sollten
  - besseres Verständnis von Spannungsrissskorrosion, Korrosionsermüdung und strömungsinduzierte Korrosion in der Phasenüberganszone der Dampfturbine

- Wirkung von organischen Konditionierungsmitteln und deren Zersetzungsprodukte
- Vorgänge in der Phasenüberganszone in Gegenwart von organischen Stoffen
- umfassende Sammlung von Erfahrungswerten aus Anlagen in Betrieb
- Modernisierung von Wasseraufbereitungsanlagen
  - Membranverfahren
- Forschung auf dem Gebiet des Ionenaustausches, um zu entwickeln
  - bessere Harze
  - Membran-Nachreinigung
- Besseres Verständnis der TOC-Quellen
- Entwicklung von Hilfsmitteln zur Bewertung der ökonomischen Bedeutung
  - von Langzeiteffekten der organischen Stoffe im Wasserdampfkreislauf

#### Grupe B

Vorsitzende: P. Colman (ESB, Irland)  
M. Ball (Consultant, England)

#### Bereiche, in welchen Forschung erforderlich ist (nach Rang geordnet)

1. Wechselbeziehungen zwischen organischen Konditionierungsmitteln und Verunreinigungen im Wasserdampfkreislauf
2. Umfassende Hinweise auf Korrosion
3. Spezifikationen für Turbinendampf in Gegenwart von organischen Stoffen
4. Notwendige Instrumentierung
5. Konservierung und Schutz von Anlagen im Stillstand mit und in Gegenwart von organischen Stoffen
6. Chemische Reinigung mit organischen Wirkstoffen

#### Grupe C

Vorsitzende: D. Raught (Arizona Public Service, U.S.A.)  
M. Rziha (Siemens Power Generation, Deutschland)

#### Bereiche, in welchen Forschung erforderlich ist (nach Rang geordnet)

1. Entwicklung einer "Roadmap" für die Anwendung/Dosierung von Aminen
  - tragen sie zu Verbesserungen im Wasserdampfkreislauf bei?
  - wie soll ein optimales Amin oder Amingemisch bestimmt werden?

2. Erarbeitung eines besseren Verständnisses von Schadensmechanismen
  - zentrale Datenbank
  - mehr Forschung der möglichen Schadensmechanismen
  - Zusammenarbeit zwischen Gruppen und Firmen
3. Entwicklung von Grenzwerten und Richtlinien
  - Verbesserung aller Überwachungsaspekte
  - Fortsetzung der Arbeiten, die von der VGB angefangen wurden
4. Entwicklung von Minderungsstrategien
  - Wiederherstellung der ursprünglichen Eigenschaften von Ionenaustauschern
  - Komponentenschäden
  - korrekte Wasseraufbereitung

#### Gruppe D

Vorsitzende: M. de Wispelaere (Laborelec, Belgien)  
M. Sadler (Consultant, England)

#### Bereiche, in welchen Forschung erforderlich ist (nach Rang geordnet)

1. Identifizierung von Faktoren, die bei der Korrosion im Wasserdampfkreislauf auf organische Stoffe zurückzuführen sind
2. Vorbereitung von Richtlinien über Stufenmaßnahmen, die bei erhöhter Leitfähigkeit hinter stark saurem Kationenaustauscher durchgeführt werden sollen, in einer Anlage
  - mit wenig Personal und Geräteausstattung
  - mit ausreichender Personal- und Geräteausstattung
3. Prüfung von Korrelationen zwischen Korrosion und Anlagendesign und/oder -betrieb
4. Auswirkung der Anwendung von filmbildenden Aminen auf den Turbinenwirkungsgrad und das Verhalten von Kondensator
  - Befilzung von Kondensatorrohren und/oder
  - Entgasungsleistung
5. Entwicklung eines einfachen Verfahrens zur Bestimmung des Acetat- und Formiatgehaltes in Proben von Kraftwerkswässern

#### ALLGEMEINE DISKUSSION IM KONFERENZ- PLENUM

Nach den Präsentationen der Vorsitzenden der Arbeitsgruppen haben die Konferenzteilnehmer weitere zusätzliche Punkte vorgeschlagen:

- Arbeiten in Bezug auf das Verhalten von Polyacrylaten sind erforderlich
- Die entscheidende Frage bei der Konferenz war, ob organische Stoffe einen Schaden der Turbine oder anderen Anlagenteile verursachen können.

- Unsicherheiten in Bezug auf die Anwendung von Aminen und deren Wirkung in der Turbine müssen angesprochen werden
- Kann das Siedeverhalten möglicherweise beeinflusst werden (Siedekrisis erster Art bzw. DNB, departure of nucleate boiling)?

#### ZUSAMMENFASSUNG DER KONFERENZ DURCH DIE KONFERENZLEITER

Zu Beginn der Konferenz haben Dooley und Bursik fünf Schlüsselbereiche in Bezug auf die organischen Stoffe in der Kreislaufchemie, auf welchen der Wissensstand mangelhaft ist, aufgezeigt. Nach den Vorschlägen der Arbeitsgruppen kamen die Konferenzleiter auf die gleichen Punkte zurück und lieferten die folgenden Schlussfolgerungen.

Die Konferenz stellte einen großen Querschnitt über die Wissenschaft, Anwendung und Ergebnisse in allen organischen Stoffen im Wasserdampfkreislauf betreffenden Aspekten dar. Es scheint, dass die wissenschaftlichen Grundlagen sich verbessern. Die Anzahl der Anwendungen ist ebenfalls ansteigend. Die quantitative Beurteilung bleibt jedoch schwach und stellt deshalb mehr Fragen als sie Antworten geben kann. Bevor quantitative Richtlinien abgeleitet werden, sind Antworten auf offene Fragen in den bereits erwähnten fünf Bereichen erforderlich.

##### 1. Wirkung auf Werkstoffe im Wasserdampfkreislauf

Obwohl verschiedene Schadensszenarien während der Konferenz diskutiert wurden (strömungsinduzierte Korrosion, Spannungsrisskorrosion und Korrosionsermüdung), gibt es keinen unwiderlegbaren quantitativen Beweis, dass organische Stoffe und/oder deren Zersetzungsprodukte in den diskutierten Schadensfällen direkt beteiligt waren. Es gab sicher mehrere Hinweise, dass organische Stoffe in Schadensbereichen in erhöhten Konzentrationen auftreten können, es sind jedoch weitere Forschungsarbeiten in repräsentativen Umgebungsbedingungen erforderlich, wenn nützliche Richtlinien für die Betreiber erstellt werden sollen. Was unverzüglich erforderlich ist, sind umfassende Analysen der Grundursachen, damit eine klare Verbindung zwischen Betriebserfahrungen und jeglichen Laborexperimenten hergestellt werden kann. Die Konferenz hat theoretischen Modellvoraussagen geliefert, die zeigen, dass Kohlendioxid in keinem der Schadensmechanismen in der Phasenübergangszone beteiligt ist.

##### 2. Eigenschaften von organischen Stoffen im Wasserdampfkreislauf

Zwei Teilbereiche wurden über die letzten 120 Jahre stark beachtet. Der erste ist die Identifizierung von organischen Stoffen (und deren Klassen) in jeweiligen Kreisläufen. Der zweite ist die Verteilung von Verbin-

dungen zwischen Wasser und Dampf. Die heutigen Kenntnisse auf diesem Gebiet ermöglichen ein besseres Verständnis der Aufkonzentrierung von Zersetzungsprodukten von organischen Stoffen im ersten Kondensat und in Flüssigkeitsfilmen auf den Oberflächen in der Phasenübergangszone in der Turbine. Weitere Arbeiten sind in Bezug auf die Zusammensetzung der organischen Konditionierungsmittel und deren Zersetzungsprodukte sowie auf deren Eigenschaften (Oberflächenspannung, Viskosität, Löslichkeit, usw.) erforderlich, bevor eine quantitative Abschätzung der möglichen Schadensmechanismen durchgeführt werden kann und die nötigen Richtlinien zusammengestellt werden können, wie diese in den Arbeitsgruppen diskutiert wurden.

### 3. Organische Konditionierungsmittel

Hier muss Grundlagenforschung initiiert werden, bevor Betreiber von Hochdruckanlagen organische Konditionierungsmittel akzeptieren werden. Dies muss mit einem umfassenden Überwachungsprogramm verbunden sein, um Änderungen im Wasserdampfkreislauf (Korrosion und Leistung) beurteilen zu können.

### 4. Stillstandskonservierung

Hierzu gab es nur wenige Diskussionen. Forschungsarbeiten zur Anwendung organischer Wirkstoffe zum Schutz gegen Korrosion während des Anlagenstillstandes sind jedoch erforderlich. Im Rahmen dieser Forschungsarbeiten müssten mögliche Auswirkungen auf Kreislaufkomponenten wie Kessel und Turbine sowie auf Harze von Kondensatreinigungsanlagen untersucht werden.

### 5. Rolle der organischen Stoffe bei der Verbesserung des Wirkungsgrades/der Leistung

Auch hierzu fand die Diskussion kaum statt, auch wenn das ökonomische Potential enorm sein könnte. Grundlagenforschung ist erforderlich, um das Mittel, das Oberflächenspannung und deshalb die Bildung von Nuklei ändern kann (ohne dass es zu größeren Problemen im Kreislauf kommt), zu finden.

### 6. Wirtschaftliche Aspekte

Dieser Punkt wurde in den Diskussionsgruppen angesprochen und könnte eine Erweiterung der bereits initiierten Arbeiten (Benchmarking-Prozess und Kosten der Chemie in Kraftwerken) darstellen. Der Vorschlag ist, ein Hilfsmittel zu entwickeln, das dem Betreiber die Entscheidung erleichtert, ob eine Anlage unter Berücksichtigung der Langzeitwirtschaftlichkeitsaspekte abgestellt werden soll.

Barry Dooley und Albert Bursik, Konferenzleiter  
Stuttgart, 7. Oktober 2005

### Albert Bursik und Barry Dooley

#### Organische Stoffe: Rückblick auf die Kreislaufchemie in fossilbefeuerten Anlagen und mögliche zukünftige Anforderungen

Die vorhandene Reihe von EPRI-Richtlinien für die chemische Fahrweise im Wasserdampfkreislauf für die alkalische Fahrweise (all-volatile treatment, AVT), Kombifahrweise (oxygenated treatment, OT), Phosphatkontinuum (phosphate continuum, PC) und Konditionierung mit Natriumhydroxid (caustic treatment, CT) hat sich auf der ganzen Welt durchgesetzt. Diese Richtlinien enthalten nur wenige Informationen zu der Anwesenheit von organischen Stoffen im Kreislauf. Sie befürworten den Einsatz von organischen Konditionierungsmitteln weder für den Dauerbetrieb noch für die Konservierung während des Stillstandes. Dieser Beitrag und gewiss auch die Konferenz *Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam, and Materials* haben zum Ziel, alle Aspekte der organischen Stoffe im Wasserdampfkreislauf von fossilbefeuerten Anlagen zu überprüfen. Die zwei Stoßrichtungen sind die wissenschaftlichen und anwendungstechnischen Aspekte sowie die Erkennung von Bereichen, in welchen keine ausreichenden Kenntnisse vorliegen. Dadurch wird die Erstellung eines strukturierten Forschungsprogramms ermöglicht. Dabei sind nicht nur die organischen Stoffe, die unbeabsichtigt mit dem Zusatzwasser oder über die Kühlsysteme in den Wasserdampfkreislauf eindringen, sondern auch die zielbewusste Zugabe von organischen Chemikalien als Konditionierungs- oder Konservierungsmittel von Interesse.

### Peter J. Millett und Keith Fruzzetti

#### Der Stand der Anwendung von Aminin in amerikanischen Anlagen mit Druckwasserreaktoren

Vor 1990 wurde in der Mehrzahl amerikanischer Anlagen mit Druckwasserreaktoren (DWR) Ammoniak als das primäre Alkalisierungsmittel zur pH-Wert-Einstellung im Sekundärkreislauf verwendet. Morpholin kam in einer Anlage, die keine Kondensatreinigung hatte, zum Einsatz. Mit der Einführung von Ethanolamin und anderen modernen Aminin im Jahre 1992 konnten die amerikanischen DWR-Anlagen Vorteile der besseren pH-Wert-Kontrolle nutzen und die Kondensatreinigungsanlage weiterhin in der H-OH-Form betreiben. In diesem Beitrag wird die derzeitige Praxis der Aminanwendung unter der Berücksichtigung der pH-Wert-Optimierung im Sekundärkreislauf überprüft.

### Kazuo Marugame, Li-Bin Niu und Hiroshi Takaku

#### Korrosionsverhalten von in Lösungen von Amin-Carboxylat und Amin gebildetem Magnetit

Ein neues Konditionierungsverfahren, bei welchem Amin-Carboxylat und Amin verwendet werden, wurde entwickelt. Das Verfahren kann im Temperaturbereich von 150–364 °C und bei Drücken von 0,5–20 MPa verwendet

werden. Bei dieser Fahrweise werden sehr kleine Magnetitkristalle gebildet (0,3–1,5 µm), während bei der konventionellen Fahrweise die Kristalle 20–40 µm groß sind. Untersuchungen im Labormaßstab haben bestätigt, dass die bei dieser Fahrweise gebildete Magnetitschicht sowohl in stark sauren als auch in stark alkalischen Medien weitgehend beständig ist. Die Schicht, die bei der Anwendung einer konventionellen Konditionierung gebildet wird, leidet stark unter Korrosion und Lochfraß. Ergebnisse aus einer industriellen Kraftwerksanlage stimmen mit den Laborergebnissen überein. Die Bildung einer feinen und dichten Magnetitschicht auf den inneren Kesselrohroberflächen ist in Bezug auf die Vermeidung von Korrosion von Vorteil.

### Melanie Montgomery und Ole Hede Larsen

#### Felduntersuchungen von unterschiedlichen Auftrags-schweißungen in einer Müllverbrennungsanlage

Eine Versuchs-Verdampferheizfläche wurde angefertigt und im ersten Zug der Müllverbrennungsanlage Haderslev eingebaut. Bei den Versuchen sollten Alternativen zu Alloy 625 auf ihr Verhalten untersucht werden. Die Art der Aufbringung von Alloy 625 (manuelles Auftragsschweißen, maschinelles Auftragsschweißen und Lichtbogen-Sprühbeschichtung) war auch ein Auswertungsparameter. Zusätzlich zu dem Einsatz in der Versuchsheizfläche wurde die korrosive Umgebung mittels Analysen von Belägen und Korrosionsprodukten aus den unterschiedlichen Kesselbereichen untersucht. Diese wurden auf Morphologie und Zusammensetzung mit einem Elektronenmikroskop und energiedispersiver Spektrometrie analysiert. Aufgrund der Analyseergebnisse wurde festgestellt,

dass sich die korrosiven Bedingungen während der Versuchsperiode geändert haben. Dadurch wird ein direkter Vergleich der Werkstoffe, die im ersten Jahr eingesetzt wurden, mit denen, die im zweiten Jahr eingebaut wurden, schwierig. Alle in Betracht kommenden Werkstoffe konnten jedoch mit Alloy 625 verglichen werden, da dieser Werkstoff in jedem Versuchselement eingebaut war. Es wurde beobachtet, dass alle Testsektionen sich in Bezug auf allgemeine Korrosion und Lochfraß ähnlich wie maschinell aufgeschweißte Alloy 625-Schichten verhalten haben. Alloy 622 zeigte aufgrund der Dendritstruktur zusätzlich bevorzugte Korrosion.

### Raúl B. Rebak

#### Umgebungsbedingte Rissbildung von Ni-Cr-Mo-Legierungen – eine Übersicht

Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen sind gegenüber gleichmäßiger Flächenkorrosion, lokaler Korrosion und Rissbildung, die durch bestimmte Zusammensetzung des Mediums bedingt ist (environmentally assisted cracking, EAC), sehr resistent. Chrom wirkt als nützlicher Legierungsbestandteil unter oxidierenden saueren Bedingungen, Molybdän unter reduzierenden Bedingungen. Alle drei Elemente (Ni, Cr und Mo) wirken synergetisch und bewirken die Beständigkeit in Medien wie heiße Laugenlösungen und heiße Flussäurelösungen sowie bei der Oxidation in überkritischem Wasser. Nicht alle Ni-Cr-Mo-Legierungen sind gegenüber von Rissbildung in den erwähnten Medien gleich empfindlich. Die meisten Daten in Bezug auf EAC sind für die ältesten Ni-Cr-Mo-Legierungen wie N10276 und N06625 verfügbar.

Liebe Leser,

die Abonnementpreise für unsere Zeitschrift haben sich von 1999 bis 2005 nicht geändert. Beginnend mit 2006 gelten neue Preise, sowohl für die einzelnen Hefte als auch für das Jahresabonnement. Bitte besuchen Sie unsere Homepage [www.ppchem.net](http://www.ppchem.net), lesen Sie die Subscription Rates for 2006 und laden Sie diese herunter unter

<http://www.ppchem.net/subscription/subscription.php>

Der einfachste und billigste Weg für Abonnementzahlungen ist die Zahlung mit einer Kreditkarte. PowerPlant Chemistry GmbH akzeptiert die VISA Card, MasterCard und American Express Card. Das Formblatt für Kreditkartenzahlung wird gemeinsam mit der Abonnementrechnung oder auf Anforderung verschickt. Die Zahlungsbestätigung (eine PDF-Datei) erfolgt ausschließlich per E-Mail.

Beginnend mit der Januarausgabe 2006 wird die Zeitschrift PowerPlant Chemistry® in zwei Versionen erhältlich sein: wie bisher als gedruckte Ausgabe und als E-Paper. Bitte lesen Sie unsere Subscription Rates for 2006, aus der Sie weitere Informationen entnehmen können. Bitte beachten Sie auch, dass für das E-Paper-Abonnement das Single Site License Agreement (für persönliche Abonnenten) oder das Multiple Site/Consortium Agreement (für Firmen und Institutionen) akzeptiert und unterschrieben werden muss. Die entsprechenden Vordrucke können Ende Oktober von unserer Homepage heruntergeladen werden.

PowerPlant Chemistry GmbH

