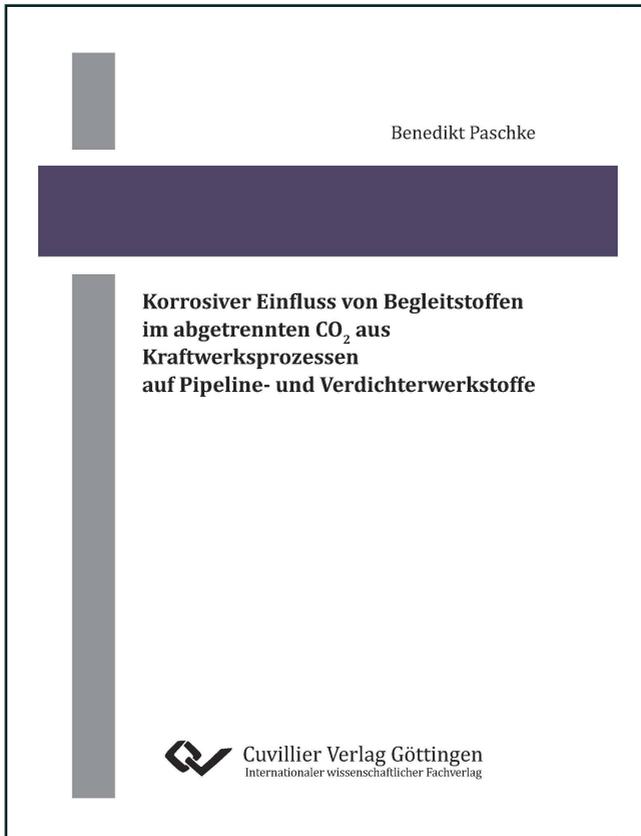




Benedikt Paschke (Autor)

Korrosiver Einfluss von Begleitstoffen im abgetrennten CO₂ aus Kraftwerksprozessen auf Pipeline- und Verdichterwerkstoffe



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6376>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung

Die weltweite Stromversorgung wird heutzutage hauptsächlich durch den Einsatz fossiler Energieträger sichergestellt. Im Jahre 2008 betrug der Anteil des aus fossilen Brennstoffen erzeugten Stroms 61,8 % der weltweit verbrauchten Strommenge. Besonders steht dabei der Brennstoff Kohle im Fokus, auf dessen Verbrennung 41 % der gesamten Stromerzeugung entfällt [1]. Mit der Verbrennung von fossilen Brennstoffen ist die Freisetzung von großen Mengen an CO₂ verbunden. Aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils sind die CO₂-Emissionen bei der Verstromung von Kohle besonders hoch. Da die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre maßgeblichen Einfluss auf den globalen Treibhauseffekt hat, wird die zu beobachtende Klimaerwärmung der letzten Jahrzehnte häufig auf die hohen anthropogenen CO₂-Emissionen zurückgeführt. Es gibt daher Bestrebungen, die CO₂-Emissionen zu senken, um die Klimaerwärmung auf ca. 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu beschränken. Dafür ist laut dem Intergovernmental Panel on Climate Change eine Reduktion der CO₂-Emissionen von 50 bis 85 % bis 2050, bezogen auf die Emissionen im Jahr 2000, nötig [2].

Demgegenüber stehen Prognosen, dass die globale Stromnachfrage bis 2035 jährlich um 2,2 % steigt und dass für die Bereitstellung weiterhin fossile Brennstoffe, insbesondere Kohle und Erdgas, dominieren werden [3]. Um die Reduktionsziele der CO₂-Emissionen dennoch zu erreichen, stehen prinzipiell vier Lösungswege zur Verfügung:

- Effizienzsteigerung
- Energieeinsparung
- Brennstoffshift und Nutzung regenerativer Energieträger
- CO₂-Abtrennung und -Speicherung bei Verwendung fossiler Energieträger



Unter Effizienzsteigerung wird das Bestreben verstanden, existierende Prozesse zu optimieren und über Wirkungsgradverbesserungen die Treibhausgasemissionen zu verringern. Durch Einsparmaßnahmen, wie z. B. einer verbesserten Dämmung von Wohnhäusern, soll der Energiebedarf und damit verbunden der Brennstoffeinsatz reduziert werden, um die Treibhausgasemissionen zu verringern. Als Brennstoffshift wird die Substitution von kohlenstoffreichen Brennstoffen wie Kohle durch kohlenstoffärmere Brennstoffe wie Erdgas bezeichnet. Einen weiteren Ansatz zur Emissionsminderung stellt die Abtrennung und Speicherung, engl. Carbon Capture and Storage (CCS), des CO_2 dar. Diesem letzten Ansatz ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Im Rahmen der CCS-Technologie werden folgende drei Technologiepfade zur Abtrennung von CO_2 unterschieden, aus denen jeweils CO_2 -reiche Fluidströme mit unterschiedlicher Zusammensetzung resultieren:

- Oxyfuel-Prozess
- Post-Combustion-Verfahren
- Pre-Combustion-Verfahren

In dieser Arbeit werden Fluidströme und Fluidgemische als CO_2 -reich bezeichnet, wenn sie einen CO_2 -Anteil von ≥ 85 Vol.-% aufweisen. Der restliche Anteil besteht aus Begleitstoffen, die sich je nach Abtrennungstechnologie in Art und Konzentration unterscheiden. Der charakteristische Unterschied in der Zusammensetzung der CO_2 -reichen Fluidströme der drei Technologiepfade besteht darin, dass beim Oxyfuel-Prozess und beim Post-Combustion-Verfahren sauerstoffhaltige, CO_2 -reiche Fluidströme abgetrennt werden. Als Begleitstoffe sind z. B. SO_x , NO_x , H_2O und O_2 , die unter oxidierenden Bedingungen entstehen, zu erwarten. Beim Pre-Combustion-Verfahren dagegen fallen sauerstofffreie, CO_2 -reiche Fluidströme mit Begleitstoffen wie H_2S oder CH_4 an, die unter reduzierenden Bedingungen entstehen.

1.1 Problemstellung

Die CCS-Technologie macht einen Transport des CO_2 zur Speicherstätte erforderlich. Denkbar ist dabei der Transport mittels Pipeline, per Schiff oder per Lkw. We-

gen der enorm großen CO₂-Mengen, die bei einem großen kohlebefeuernten Dampfkraftwerk anfallen, und der langen Distanzen ist der Pipelinetransport die ökonomisch sinnvollste Lösung. Das abgetrennte CO₂ weist je nach Abtrennungsverfahren unterschiedliche Reinheiten auf. Die im CO₂ enthaltenen Begleitstoffe variieren je nach Verfahren hinsichtlich Art und Konzentration. Es ist bekannt, dass reines, trockenes CO₂ nicht korrosiv ist [4]. Einige der enthaltenen Begleitstoffe im abgetrennten CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen können jedoch auf die in Pipelines und Kompressoren eingesetzten Werkstoffe korrosiv wirken. Insbesondere im Bereich der Pipeline werden aus ökonomischen Gründen anstelle von hochlegierten Stählen Kohlenstoffstähle gewählt, die durchaus korrosionsanfällig sind [5]. Um die Nutzungsdauer der Pipeline abzuschätzen, ist es von zentraler Bedeutung, die Korrosivität des zu transportierenden Fluidgemisches beurteilen zu können. Dafür sind fundierte Kenntnisse über den Einfluss der Begleitstoffe auf die Korrosivität des Fluidgemisches erforderlich.

In der bisher vorliegenden Literatur sind die Einflüsse der Begleitstoffe noch nicht mit hinreichender Detailtiefe beschrieben. Dies gilt insbesondere für sauerstoffhaltige, CO₂-reiche Fluidgemische. In den USA wird bereits seit den siebziger Jahren CO₂, welches aus natürlichen Quellen und Vergasungsprozessen stammt und somit eine weitestgehend sauerstofffreie, reduzierende Atmosphäre aufweist, in Pipelines transportiert. Die Korrosivität von sauerstofffreien, CO₂-reichen Fluidgemischen ist deutlich intensiver erforscht worden als die von sauerstoffhaltigen. Zudem beschränken sich bisher veröffentlichte Untersuchungen der Korrosion von CO₂ auf Pipelinewerkstoffe hauptsächlich auf wasserdampfgesättigtes CO₂ oder CO₂ gesättigtes Wasser. Beide Fälle stellen aber nur Störfälle des normalen Betriebs dar. Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf Untersuchungen von CO₂-reichen Fluidgemischen mit gelöstem Wasserdampf bis maximal 1000 ppm Wasserdampfgehalt. Zudem behandeln die meisten bisher veröffentlichten Untersuchungen nur CO₂-reiche Fluidgemische mit sehr wenigen Begleitstoffen. Besonders über den Einfluss von NO_x und SO_x liegen kaum Ergebnisse vor.

1.2 Motivation und Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die für die Korrosion kritischen Begleitstoffkomponenten im CO_2 zu identifizieren, zum Verständnis der ablaufenden Korrosionsmechanismen beizutragen und erste Abschätzungen über zu erwartende Korrosionsraten zu liefern. In dieser Arbeit werden Ergebnisse aus Korrosionsversuchen dokumentiert und bewertet. Der Fokus lag dabei auf realitätsnahen Fluidgemischen für die drei Abtrennungungsverfahren. Die Versuche waren insbesondere darauf ausgerichtet, das Korrosionsverhalten von Fluidgemischen zu untersuchen, bei denen Wasser in gelöster und nicht in flüssiger Form vorliegt. Wasserdampf wird in dieser Arbeit als gelöst bezeichnet, wenn der Wasserdampfgehalt unterhalb des Sättigungsgehaltes eines Fluidgemisches liegt und somit ein einphasiges CO_2 -reiches Fluidgemisch vorliegt. Als flüssiges Wasser wird in dieser Arbeit eine neben dem CO_2 -reichen Fluidgemisch vorkommende zweite, wässrige Phase bezeichnet, die unter den hier betrachteten Bedingungen flüssig ist und auftritt, sobald der Wasserdampfsättigungsgehalt des CO_2 -reichen Fluidgemisches überschritten wird. Die Korrosivität von flüssigem Wasser mit und ohne Berücksichtigung von O_2 als weiterer Begleitstoffkomponente im CO_2 wurde bereits in der Literatur untersucht, stellt aber nur einen Störfall im Pipelinebetrieb dar. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten geht es gerade darum, solche Bedingungen zum Untersuchungsgegenstand zu machen, die typische CO_2 -Pipelinetransportbedingungen widerspiegeln und somit realitätsnahe Korrosionsverhältnisse mit gelöstem Wasserdampf abbilden.

Zudem sollte überprüft werden, ob die Ergebnisse der Korrosionsversuche Rückschlüsse auf die zu wählende Prozessführung der unterschiedlichen Abtrennungstechnologien zulassen.

1.3 Vorgehensweise

Um den Einfluss von Begleitstoffen im abgeschiedenen CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen auf Pipeline- und Verdichterwerkstoffe zu untersuchen, wurde am Institut für Energietechnik der TU Hamburg-Harburg ein Versuchsstand aufgebaut. Der

Versuchsstand besteht aus vier Autoklaven, in denen Werkstoffproben für eine bestimmte Versuchsdauer in definierten Fluidgemischen ausgelagert wurden.

Um die kritischen Begleitstoffkomponenten zu identifizieren, wurden Versuche im Autoklav 4 durchgeführt, welcher über Sichtfenster verfügt. Durch die Sichtfenster konnte beobachtet werden, ob die Zugabe eines Begleitstoffs oder die Kombination mehrerer Begleitstoffe die Korrosion initialisiert. Die Sichtfenster haben es zudem ermöglicht, den Korrosionsverlauf im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Schichtbildung und die Farbentwicklung der Korrosionsschicht zu beobachten. In den drei weiteren Autoklaven wurden zumeist einwöchige Auslagerungsversuche durchgeführt. Durch visuelle Kontrolle der Proben, Analysen der entstandenen Oxidschichten und Ermittlung der Korrosionsraten über den Massenverlust wurden kritische Begleitstoffkomponenten identifiziert und deren Auswirkung auf die Korrosionsraten untersucht. Für die drei Abtrennungstechnologien wurden dazu jeweils verschiedene Szenarien mit unterschiedlichen Fluidzusammensetzungen, in denen die Pipeline- und Kompressorwerkstoffe ausgelagert wurden, definiert.

Die ersten Versuche wurden mit Oxyfuel-Fluidgemischen durchgeführt, da das Oxyfuel-Szenario Zero-Emission die höchsten Konzentrationen an Verunreinigungen enthält. Erwies sich ein Werkstoff korrosionsresistent gegenüber dem Fluidgemisch des Oxyfuel-Szenarios Zero-Emission, so mussten keine weiteren Versuche in Fluidgemischen anderer Oxyfuel-Szenarien oder des Post-Combustion-Szenarios Post I durchgeführt werden, da diese die gleichen Begleitstoffe, jedoch in geringeren Konzentrationen, aufweisen. Für Pre-Combustion-Fluidgemische galt dies nicht, da diese andere Begleitstoffe beinhalten.

Obwohl der Fokus auf den Versuchen mit CO₂-reichen Fluidgemischen mit gelöstem Wasserdampf lag, wurden der Vollständigkeit halber einige Versuche mit flüssigem, CO₂-gesättigtem Wasser durchgeführt, um auch Störfälle in der Pipeline und in den Kompressoren zu berücksichtigen.