

Het toepassen en het verwerken van nikkellegeringen t.b.v. ontzwavelingssystemen (deel 1)

In de industrie worden tegenwoordig diverse nikkellegeringen gebruikt in gasreinigingssystemen. Een goed voorbeeld zijn de ontzwavelingsinstallaties die in rookgaskanalen staan opgesteld. In dit artikel wordt ingegaan op de specifieke eigenschappen van diverse nikkellegeringen en dat vooral met betrekking tot de corrosiebestendigheid die nodig is in de zure chlorideoplossingen met lage pH-waarden die in afvalgasstromen kunnen voorkomen. Bovendien zal de verwerking en het verantwoord lassen van deze legeringen behandeld worden. Ook zal met het oog op een verantwoorde kostprijs ingegaan worden op ontwerpcriteria en keuzen aangaande het materiaalsoort en uitvoering.

N.W. Buijs

De auteur is werkzaam bij Van Leeuwen Stainless b.v. te Beesd

De laatste jaren zijn er veel brandstoffen ontwikkeld die een laag zwavelgehalte hebben hetgeen ten goede is gekomen aan de steeds maar toenemende milieuvervuiling. Toch is het nog steeds van groot belang dat de zwaveluitstoot nog verder gereduceerd wordt. Daarom zijn er systemen ontwikkeld die na de verbranding een verbinding tot stand brengen tussen zwaveldioxide en kalk/kalksteen en zelfs processen waar zwavel wordt teruggewonnen. Dit heeft geleid tot de ontwikkeling van diverse zogenaamde FGD-gasreinigingssystemen hetgeen staat voor 'Flue Gas Desulfurization'. Ook de betere beheersing en kennis rond de chemische processen die zich hierbij afspelen, hebben in combinatie met een optimale materiaalkeuze geleid tot veel hogere prestatie van de installaties. Het gebruik van nikkellegeringen en nikkelhoudend roestvast staal heeft de afgelopen jaren vooral in Noord-Amerika en Europa aangetoond dat bij een juiste legeringskeuze deze metalen een hoog rendement opleveren van de apparatuur vanwege de lange levensduur en lage onderhoudskosten. Met andere woorden, dankzij nikkelhoudende legeringen zijn veel materiaalproblemen in ontzwavelingsunits opgelost. Een goed voorbeeld is de verbranding van kolen die een hoog zwavel- en chloridegehalte bezitten zoals dat het geval is in Engeland. Bij centrales met een verbrandingsketel van 250 MW komt per uur maar liefst meer dan een miljoen kubieke meter agressieve verbrandingsgassen vrij. Nikkellegeringen zijn in staat dergelijke milieus te weerstaan en worden dan ook met succes toegepast.

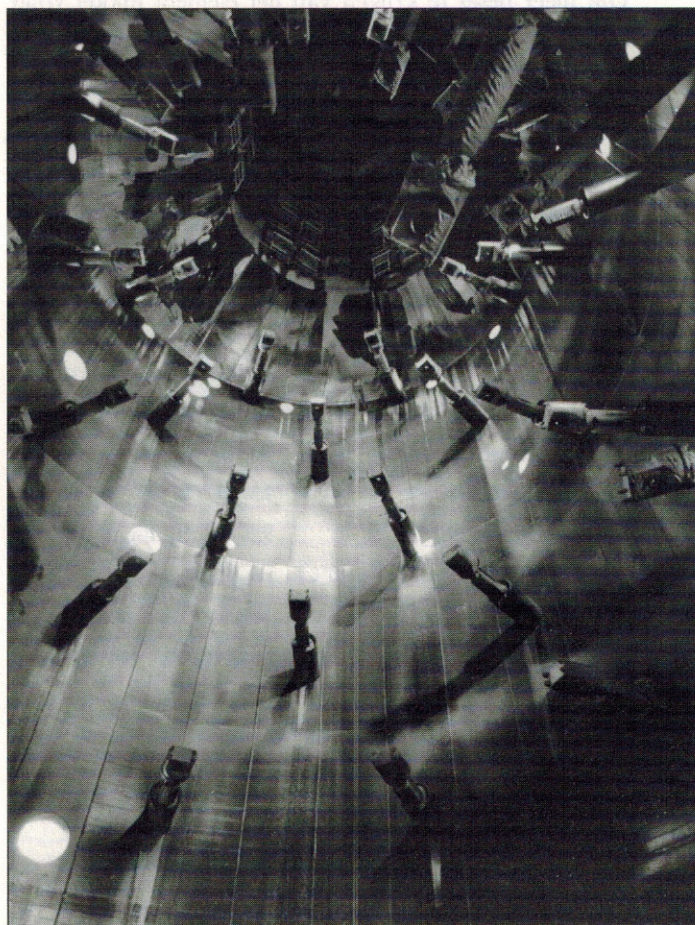
Het metaal nikkel

Nikkel wordt als erts op vele plaatsen in de aardbodem gevonden doch het is slechts op een beperkt aantal vindplaatsen lonend om dit erts te delven, zoals bijvoorbeeld in Canada, Noorwegen en New Caledonië. Goede ertsen bevatten 1,2-5% nikkel. Een veelvoorkomende erts-samenstelling is:

circa 40% SiO_2 , 20% MgO , 15% Fe_2O_3 , 10% H_2O , 10% NiO , 1% Al_2O_3 , 0,7% MnO_2 , 0,2% CoO en 0,1% CaO . De kleur van het erts is groen, maar naarmate er meer ijzer aanwezig is, ontstaan er gele en bruine verkleuringen.

Er zijn verschillende methoden om nikkel te winnen, zoals:

- Smelten van het erts met cokes met een toeslag van kalksteen. Dit kan in een koepeloven plaatsvinden.
- Het nikkelerts wordt met een flux tot briketten geperst en deze worden met circa 30% cokes in ovens gesmolten. De flux bestaat meestal uit CaS .

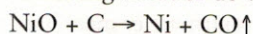


Rookgasontzwavelingsinstallatie binnenzijde
n.v. Electriciteitsbedrijf Zuid-Holland

Foto: Ron Bazuin

Het toepassen en het verwerken van nikkellegeringen t.b.v. ontzwavelingssysteem (deel 1)

Het ruwe nikkeloxide dat zo vrijkomt, bevat nog veel ijzeroxiden en het wordt daarom met een siliciumhoudende flux in een Bessemer convertor gezuiverd. Na deze zuivering bevat het product circa 80% NiO en circa 20% S (zwavel). Het product wordt verpulverd in een kogelmolen waarna het geroost wordt teneinde het zwavel te verwijderen. Na dit roosten blijft er praktisch zuiver NiO over. Dit nikkeloxide wordt met koolstof samengeperst tot tabletten waarna deze 48 uur verhit worden. Tijdens deze verhitting vindt er de volgende reactie plaats:



Dit nikkel heeft een zuiverheid van circa 99,25%. Indien een hogere zuiverheid wordt vereist, kan men dit bereiken door middel van elektrolyse.

Door het toevoegen van allerlei elementen kan men diverse nikkellegeringen verkrijgen met behulp van het smeltproces. Voor alle nikkellegeringen geldt dat het fosfor- en zwavelgehalte zo laag mogelijk moet worden gehouden vanwege hun schadelijkheid.

Om meer besef te krijgen van het element nikkel volgt hieronder een overzicht van de fysische en mechanische eigenschappen van nikkel:

Fysische eigenschappen:

Atoomgewicht	58,69
Kristalstructuur (20°C)	kubisch vlak gecenterd parameter $a = 3,5167 \text{ \AA}$
Dichtheid (soortelijk gewicht)	8,89
Smeltpunt	1435-1445°C
Kookpunt	$\pm 2730^\circ\text{C}$
Specifieke warmte (27-100°C)	440 J/kg°K
Latente smeltwarmte	309 J/g
Lineaire uitzettingscoëfficiënt	$13 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{K}$ (27-100°C)
Elektrische weerstand (20°C)	9,5 mikrohm-cm
Warmtegeleidingsvermogen (27-100°C)	76 W/m°C
Curiepunt	368°C
Magnetische permeabiliteit	initieel: 110; max. 600

De mechanische eigenschappen van nikkel zijn:

Treksterkte	461 MPa
Rekgrens 0,2%	147 MPa
Rek	40%
Insnoering	45%
Hardheid	110 HB
Elasticiteitsmodulus	205,8 GPa

Nikkel is het achtentwintigste element in het periodiek systeem en heeft door zijn kubisch vlakken gecenterd rooster een relatief hoge ductiliteit vanwege de vele glijvlakken. Het zwavelgehalte in het nikkel dient bijzonder laag gehouden te worden omdat dit het nikkel sterk verbrost. Bij het smelten van nikkel kan het zwavel gebonden worden door het toevoegen van een weinig mangaan en/of magnesium. Specifieke voordelen van het metaal nikkel zijn naast de zeer goede corrosiebestendigheid de constante magnetische permeabiliteit, de geringe thermische uitzetting en de buitengewoon goede eigenschappen bij hoge temperatuur.

Nikkel 200 is technisch zuiver nikkel met een hoge ductiliteit, dat ook wel commercieel zuiver nikkel wordt genoemd. Bovendien beschikt het over een goede warmtegeleiding en een uitstekende resistentie tegen zeer vele corrosieve media. Vanwege de zuiverheidsgraad heeft nikkel relatief lage mechanische waarden. Nikkel 201 is nagenoeg identiek aan nikkel 200; het koolstofgehalte is echter niet hoger dan 0,025%. Beide kwaliteiten bieden vooral onder reducerende omstandigheden een zeer goede corrosiebestendigheid. In oxiderende milieus ontstaat er een passieve oxidefilm aan het oppervlak die ervoor zorgt dat het nikkel bestand is tegen natronloog, droge chloorwaterstoffen en droog broom. Ook blijkt dat nikkel 200 en 201 een prima bestendigheid heeft tegen spanningscorrosie zowel in etsende alkalische als in chloridehoudende oplossingen.

De corrosiebestendigheid van nikkellegeringen in FGD-gasreinigingssystemen

Nikkellegeringen zijn per definitie legeringen waarin het nikkelgehalte domineert. De goede corrosiebestendigheid wordt bewerkt door een dunne passieve oxidehuid die in veel gevallen rijk is aan chroom en zuurstof. Deze huid zal zich spontaan herstellen indien er een beschadiging optreedt, mits er uiteraard zuurstof aanwezig is. De samenstelling van deze oxidehuid varieert in afhankelijkheid van de chemische samenstelling van de legering. De passiviteit van deze oxidehuid wordt bevorderd door een toename van het chroom- en nikkelgehalte terwijl een toename van het molybdeen een hogere weerstand oplevert tegen lokale aantastingen zoals put- en spleetcorrosie. Nikkel speelt ook een belangrijke rol in het vernieuwen van een beschadigde oxidehuid en verbetert bovendien de verwerkbaarheid en lasbaarheid. Nikkellegeringen zijn hoge-prestatielegeringen die volgens zeer hoge normen en

Het toepassen en het verwerken van nikkellegeringen t.b.v. ontzwavelingssystemen (deel 1)

voorschriften vervaardigd worden, teneinde betrouwbare karakteristieken te krijgen die nu eenmaal nodig zijn voor de kritische FGD-toepassingen. Ook de lastoevoegmaterialen zijn dusdanig ontwikkeld dat de lasverbindingen uiteindelijk geen zwakke schakel in de ketting zullen vormen. De lasprocedures zijn inmiddels zo perfect geworden, mede omdat de ruime laservaringen voortdurend zijn aangewend voor optimalisatie van het geheel.

De legeringskeuze

Het probleem waar veel ontwerpers mee te maken hebben is het bepalen van de juiste legeringskeuze voor een bepaalde gasreinigingsinstallatie tegen de zo laag mogelijke prijs. Het milieu in een gasreiniger is namelijk voor ieder geval weer anders omdat de combinatie van verbrande brandstoffen, de kwaliteit van het water, het ontwerp en de productieparameters daar aanleiding toe geven. Er zijn uitgebreide proeven gedaan om de invloed te bepalen van de chloorionenconcentratie, de pH en de

temperatuur op diverse nikkellegeringen die bedoeld zijn voor FGD-gasreinigingssystemen. Onder meer is gebleken dat er een zeker verband bestaat tussen lokale aantasting, de pH en de chlorideconcentraties. Dit verband verschaft dan meer duidelijkheid wat de beperkingen zijn van de verschillende nikkellegeringen en waar op bepaalde plaatsen weer betere kwaliteiten zijn vereist. In tabel 1 is daarom een overzicht weergegeven van de toepasbaarheid van verschillende nikkel-chroom-molybdeenlegeringen in gasreinigingssystemen in afhankelijkheid van de pH en de chlorideconcentratie.

Toelichting op tabel 1: 316L, 317L en 904L zijn roestvaststaalkwaliteiten met een oplopende corrosiebestendigheid. Alloy G3, C276 en C22 zijn nikkellegeringen met een oplopende corrosiebestendigheid.

Een materiaalkeuze die men met behulp van deze tabel kan maken is bijvoorbeeld dat men bij een pH van 2,0 en een chloridegehalte van 200.000 ppm de nikkellegering C276 moet gebruiken. Voor een globale indruk van de analyses wordt verwezen naar tabel 2.

Tabel 1 Richtlijnen voor de juiste materiaalkeuze.

		mild	matig	agressief	zeer agressief
	chloriden ppm	100 - 500	1000 - 5000	10.000 - 50.000	100.000 - 200.000
mild	pH 6,5	316L 316L	316L 317LM	904L G3	G3 625
matig	pH 4,5	316L 316L	317LM 904L	G3 G3	625 625
agressief	pH 2,0	317LM 317LM	904L G3	G3 G3	625 C276
zeer agressief	pH 1,0	904L 904L	G3 G3	G3 625	C276 C22

Tabel 2 Globale chemische samenstelling van diverse roestvast-staaltypen en nikkellegeringen.

	chemische samenstelling in gewichtsprocenten								
materiaal	Ni	Mo	Cr	Fe	Cu	W	Nb	N	C max
type 316L	10	2	16	70	—	—	—	0,02	0,04
type 317LM	15,5	4	18,5	62	—	—	—	0,06	0,02
alloy 904L	25	5	21	45	2	—	—	—	0,02
alloy G3	48	7	22	20	2	—	—	0,03	0,01
alloy 625	61	9	22	3	—	—	4	—	0,01
alloy C276	56	16	16	5	—	3,5	—	—	0,01
alloy C22	59	13	22	3	—	3	—	—	0,01

Het toepassen en het verwerken van nikkellegeringen t.b.v. ontzwavelingssystemen (deel 1)

Het verwerken van nikkellegeringen

Ten onrechte worden nikkellegeringen vaak voor FGD-systemen genegeerd omdat men er zonder meer vanuit gaat dat deze verhoudingsgewijs te duur zouden zijn. Indien men echter alle voordelen benut en de juiste procedures volgt, dan komt men snel tot de ontdekking dat een significante prijsreductie het gevolg is. Ten aanzien van de voordelen kan men denken aan een lichter gewicht door minder corrosietoeslag, het gebruik van gecladde platen en het bekleden van stalen apparaten met platen van een nikkellegering. In dit artikel zal daar later nog aandacht aan geschonken worden. Op afbeelding 1 ziet men een globale prijsvergelijking van gereede producten die vervaardigd zijn van massieve, gecladde en beklede platen. Het geheel is gebaseerd op een substraat van 6 mm koolstofstaal en een cladlaag van 1,6 mm. Onder een cladlaag wordt verstaan een metallische binding tussen substraat en cladlaag terwijl een beklede plaat een 'los hemd' is dat meestal door middel van het plaatselijk smeltlassen bevestigd wordt. Dit laatste mag in principe nooit gebruikt worden bij druktoestellen. Ook zijn in de vermelde prijzen de onderhoudskosten verwerkt voor een periode van 30 jaar. De kosten voor gecladde en beklede uitvoeringen van de hoogwaardige nikkellegeringen alloy 625 en C-276 zijn min of meer vergelijkbaar met de kosten die men zou maken bij het gebruik van hoogwaardige kunststoffen zoals glasvezelversterkte epoxyhars en neopreen die ook nog wel eens als bekleding aangebracht worden op koolstofstaal. Gecladde en beklede roestvast-staalsoorten

zijn in de regel zelfs goedkoper dan bekledingen van epoxyhars of de glasvezelversterkte uitvoering daarvan. Om meer inzicht te krijgen over deze variabelen volgens onderstaand korte omschrijvingen. Cladden kan zowel explosief als door middel van walsbekleden plaatsvinden. In onderstaande uiteenzetting wordt in principe altijd walsbeklede platen bedoeld als het om cladden gaat, tenzij anders is vermeld.

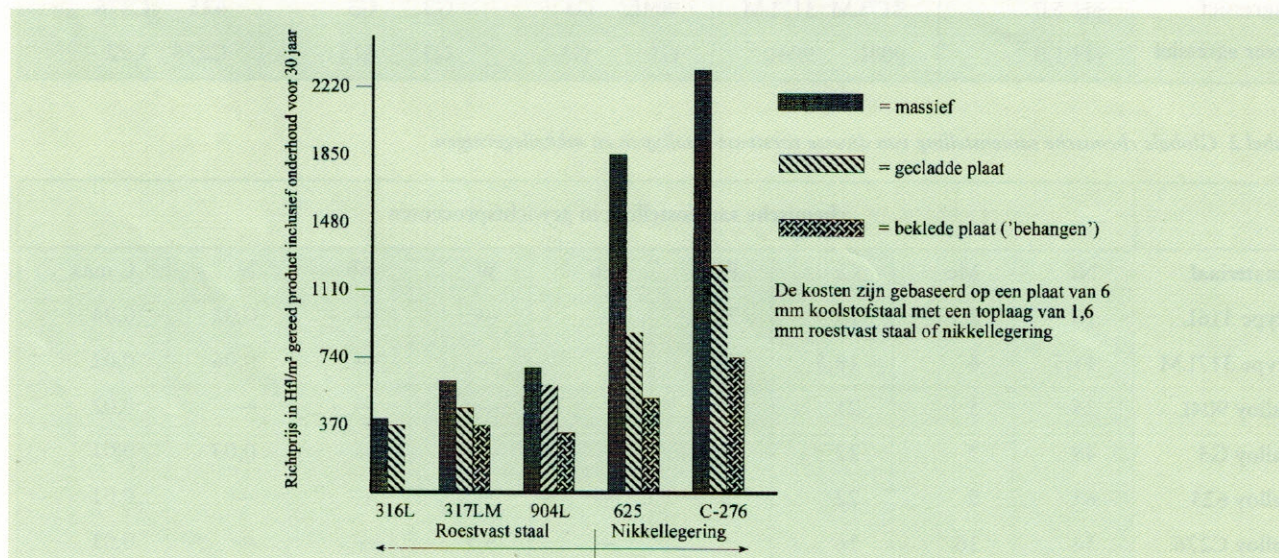
Massief metaal

Massieve hoogwaardige metalen zijn in de regel slechts nodig aan de proceskant en daarom is het belangrijk een sandwichsysteem te kiezen zodat het relatief goedkope koolstofstaal voor de mechanische sterkte zorgt en het hoogwaardige metaal voor de corrosiebestendigheid. Zodra de metaalprijzen uitstijgen boven f 7,50 per kg is het prijstechnisch veelal al verstandig een geclad of bekleed metaal toe te gaan passen. Dit is helemaal dus het geval bij alloy 625 en C276.

Beklede platen

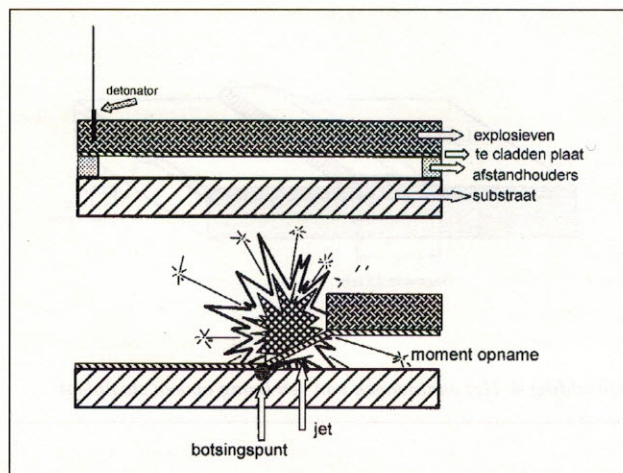
Metallisch gebonden cladplaten die zowel door walsbekleden of door explosief lassen tot stand zijn gekomen, zijn tegenwoordig in allerlei uitvoeringen in het algemeen uitstekend leverbaar. Ook zijn er zeer goede verwerkings- en lasprocedures opgesteld om een zeer goed eindresultaat van het gereede product te bewerkstelligen.

Onder explosief lassen wordt ook wel verstaan een variant van het kouddruklassen van diverse of gelijksoortige metalen. Dankzij een explosieve lading die tot ontploffing



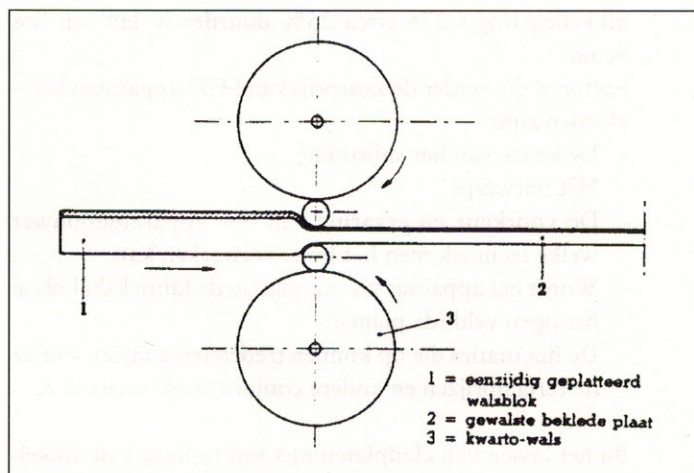
Afbeelding 1

Het toepassen en het verwerken van nikkellegeringen t.b.v. ontzwavelingssystemen (deel 1)



Afbeelding 2

wordt gebracht boven de te cladden plaat, ontstaat een drukgolf die de oxidehuiden doet breken van de metaaloppervlakken. Deze oxiden spuiten als een materiestroom (jet) tussen de platen weg waardoor er een maagdelijk contact komt tussen de twee te verbinden metalen. De druk is zo enorm hoog dat de metaalatomen in elkaars beïnvloedingssfeer komen waardoor er per definitie een zeer sterke metaalbinding ontstaat (zie afbeelding 2). Aangezien dit proces behoorlijk duurder is dan walsbekleden zullen we ons hoofdzakelijk richten tot dit laatstgenoemde proces. Hoewel dit proces als bekend wordt verondersteld, is het geen overbodigheid te vermelden dat walsbeklede platen ook dankzij het walsproces een metalische binding geven. Meestal start men met dikke explosief beklede platen die daarna heet uitgewalst worden (zie afbeelding 3). In tabel 3 ziet men de voor- en nadelen van de twee genoemde processen ten opzichte van elkaar.



Afbeelding 3 Het walsen van geplatteerde blokken.

Ook kan men dus een losse 'lining' aanbrengen op een substraat van koolstofstaal hetgeen het minst kostbaar is. In het vakjargon wordt dit dus ook wel een 'los hemd' genoemd.

Met bovenstaande technieken zijn er al heel wat tonnen roestvast staal en nikkellegeringen verwerkt teneinde een corrosiebestendige laag te creëren aan de proceskant. Veelgebruikte materialen hiervoor zijn roestvast staal type AISI 316 en de nikkellegeringen 625 en C276. Vooral de aan- en afvoerkanalen van schoorstenen in een FGD-installatie worden hiermee voorzien c.q. bekleed. Uit een studie is gebleken dat een walsbeklede plaat van 6,4 mm koolstofstaal die bekleed is met 1,6 mm hoogwaardig metaal 10 tot 50% minder kost dan dat die gehele plaat van dat hoogwaardig metaal was gemaakt. Ook kwam naar voren dat een walsbeklede plaat van staal met de

Tabel 3 Voor- en nadelen van bekledingstechnieken.

	walsbekleden	explosief plateren
dikte	beperkt	nagenoeg onbeperkt
levertijd	lang	kort
afschuifwaarde	relatief laag	hoog
prijs	relatief laag	duur
treksterkte van de verbinding	relatief laag	hoog
productieplaats	'overall' mogelijk	alleen op speciale plaatsen
metaalcombinaties	beperkt	alle metaalcombinaties zijn in principe mogelijk

Het toepassen en het verwerken van nikkellegeringen t.b.v. ontzwavelingssystemen (deel 1)

nikkellegering C276 circa 25% duurder is dan een 'los hemd'.

Factoren die verder de kostprijs van FGD-apparaten beïnvloeden zijn:

- De keuze van het substraat;
- Het ontwerp;
- De voorkeur en ervaring van een apparatenbouwer welke techniek men het beste verwerken kan;
- Wordt het apparaat vervaardigd in de fabriekshal of op het open veld (de plant)?;
- De fluctuaties die op kunnen treden ten aanzien van de materiaalprijzen en andere conjuncturele invloeden.

Bij het lassen van cladplaten met een toplaag van nikkellegering 625 of C276 is het van groot belang dat er een goede doorlassing komt, omdat dit de kans verkleint voor koolstofopname in de laszone. Bovendien stelt zo'n doorlassing niet van die hoge eisen aan de lasnaadvoorbereiding en zijn de lasprocedures minder complex hetgeen weer leidt tot arbeidsbesparingen. Er zijn reeds diverse lasprocedures opgesteld voor het lassen van walsbeklede platen die ieder op zich specifieke voordelen hebben. De factoren die invloed hebben op een bepaalde procedure kunnen zijn:

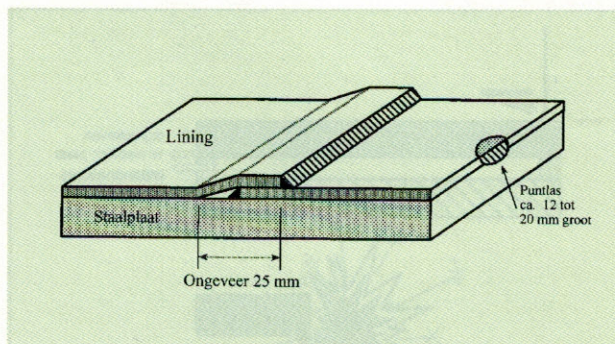
- de laspositie;
- of beide zijden toegankelijk zijn;
- of de montage op een continu kwalitatief hoog niveau gehouden kan worden.

Voor elke las in een walsbeklede plaat zijn er twee belangrijke aspecten die men steeds in het oog moet houden en dat zijn:

- Om een optimale corrosiebestendigheid van de las te verkrijgen moet men erop letten dat er geen koolstofopname of andere opmenging kan plaatsvinden die aan het oppervlakte van de las doordringt. Daarom moet men met meerdere lagen lasrupsen werken waardoor die kans nagenoeg tot nul is gereduceerd.
- Men dient te voorkomen dat legeringselementen worden opgenomen in het staal omdat een dergelijk opname kan leiden tot verbrossing c.q. microscheurtjes. Dit bewerkt ook dat de mechanische waarden naar beneden gaan.

Het bekleden van een lining

Het 'losse hemd' is in veel gevallen nog steeds zeer gewild in FGD-systemen. Men kan hierbij denken aan het aanbrengen van dunne lagen nikkellegering 625, C276 en



Afbeelding 4 Het aanbrengen van een lining op een staalplaat.

C22. Nikkellegering C276 wordt verreweg het meeste gebruikt. Deze legering is zeer bekend als Hastelloy C276® hetgeen een geregistreerd handelsmerk is van Haynes International. Dergelijke linings worden zowel in nieuwe als gebruikte installaties aangebracht. Een typisch voorbeeld hoe zo'n lasverbinding eruit ziet kan men zien op afbeelding 4.

De voorbereiding van het 'linen'

Enige aanbevelingen betreffende de voorbereiding die mede zullen leiden tot een goed eindresultaat zijn:

- Naast een grondige reiniging van het oppervlakte is het van groot belang dat bij reeds gebruikte installaties de vuilaanslag aan de binnenkant wordt verwijderd door bijvoorbeeld zandstralen. Het is juist deze vuilaanslag die de laskwaliteit ernstig zal benadelen omdat er allerlei componenten in het gesmolten lasmetaal kunnen worden opgenomen, met alle nadelige gevolgen van dien. Als de oppervlakte is gecorrodeerd dan dient deze eerst behandeld te worden met een beitsmiddel teneinde de corrosieproducten grondig te verwijderen. Zijn bijvoorbeeld de corrosieproducten zuur van aard, dan moet men een alkalische oplossing gebruiken. Deze chemische reiniging is van extra groot belang als men van doen heeft met putcorrosie. Ook moet men ervoor zorgen dat ieder uitsteeksel op de onderplaat wordt verwijderd, zodat de lining in één vlak komt te liggen met die onderplaat. Uiteraard moet er ook een goede lay-out gemaakt worden en zal men voor goede afmetingen van de liningplaten moeten zorgen opdat men goed uitkomt in de hoeken en andere plaatsen in een apparaat.

Deel 2 van dit artikel volgt in Roestvast Staal 1 / 97.