
- VOKos -

Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch
optimierende Korrosionsschutzkonzepte in
Verbrennungsanlagen mit heterogenen
Festbrennstoffen

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Abschlussbericht

Förderkennzeichen:	03X3589G
Bewilligungszeitraum:	01.07.2013 - 30.04.2017
Projektleiter Universität Augsburg	Prof. Dr. Ferdinand Haider
Hauptsächlich beteiligter wiss. Bearbeiter:	Daniel Ott, M.Sc.
Datum:	30. Oktober 2017
Verteiler:	Dr. Otten, Dr. Warnecke

Unterschrift:

Prof. Dr. F. Haider

D. Ott, M.Sc.

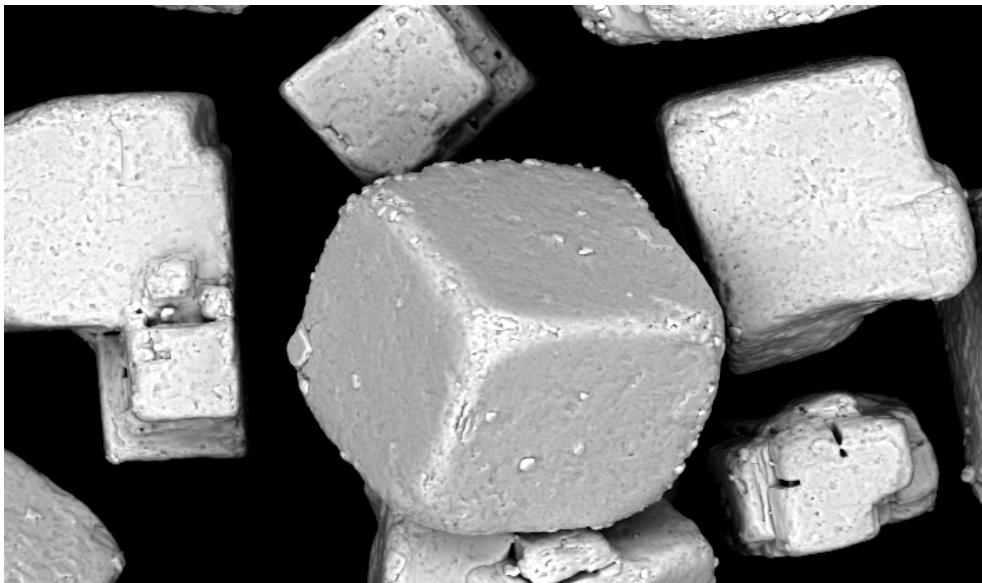


Universität Augsburg
Lehrstuhl für
Experimentalphysik I



Anwenderzentrum
Material- und Umweltforschung
Universität Augsburg

Der vorliegende Abschlussbericht wurde in weiten Teilen direkt der Dissertation (noch nicht veröffentlicht) von Daniel Ott (M.Sc.) entnommen. Titel der Arbeit lautet: Chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen



BSE - Aufnahme eines Natriumchlorid - Kristalls - 200x

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vii
1 Problemstellung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion	4
2.2 Typische Schadensbilder an Überhitzerrohren	9
2.3 Analyse des Belagsaufbaus auf Überhitzern	25
3 Elektrochemische Korrosionsmessung	29
3.1 Messprinzip	30
3.2 Aufbau der Sonde	33
3.3 Temperaturbereinigung des Signals	35
3.4 Betrachtung einzelner Zeiträume	37
3.5 Korrelation verschiedener Anlagenparameter mit dem KLV	40
4 Chemische Reaktionen	43
4.1 Die Korrosionsreaktion und Folgereaktionen	43
4.1.1 Reaktion Chlor mit Eisen	44
4.1.2 Reaktion von Eisenchlorid	47
4.1.3 Deacon-Gleichgewicht	50
4.1.4 Konkurrenzreaktion von HCl oder Cl ₂ mit Eisenoxid	52
4.1.5 Quellen des Chlors	53
4.2 Die Sulfatierungsreaktion	54
4.2.1 Reaktion von Schwefeldioxid mit Chloriden	54
4.2.2 Gleichgewicht zwischen SO ₂ und SO ₃	64
5 Experimentelle Methoden	67
5.1 Methoden der Analyse	67
5.1.1 Ionen Selektive Elektrode	68
5.1.2 Bariumchlorid Fällung	71
5.1.3 Bestimmung der Abzehrung	72
5.1.4 Rasterelektronenmikroskopie	74

5.1.5	Präparation von Korrosionsproben zur Analyse im Licht- oder Elektronenmikroskop	75
5.1.6	Gasanalyse mittels Fourier Transformed Infrared Spectroscopy . . .	77
5.1.7	Berechnungen von thermodynamischen Gleichgewichten und Phasendiagrammen - Factsage	77
5.2	Laborversuch	78
5.2.1	Aufbau und Geometrie	78
5.2.2	Durchführung eines Versuches	82
5.2.3	Vergleichbarkeit mit einer großtechnischen Anlage	83
6	Experimentelle Ergebnisse	86
6.1	Chlorfreisetzung aus reinen Salzen	87
6.2	Einbringen von Stahl in die Versuche - Untersuchung der Abzehrung	89
6.3	Untersuchung der „Kreislaufreaktion“ des Chlor	93
6.4	Einfluss von Eisenoxiden auf die Sulfatierung	95
6.5	Aktivierungsenergie der Sulfatierungsreaktion	100
6.6	Einfluss von Eisenoxiden auf die Korrosion	101
6.7	Variation des Massenverhältnisses NaCl zu Fe ₂ O ₃	107
6.8	Zeitlicher Verlauf der Chlorfreisetzung bei der Sulfatierung	113
6.9	Untersuchung der Sulfatierung mit geringem Sauerstoffpartialdruck	119
6.10	Versuche mit FeCl ₂ auf 15Mo3	121
7	Ansätze zur Aufstellung eines Korrosionsmodells	122
8	Zusammenfassung	125
	Literaturverzeichnis	126

Abbildungsverzeichnis

2.1	Überhitzerpaket 6 im 3. Zug der MVA Schweinfurt nach einer Reisezeit von ca. 18 Monaten	4
2.2	Querschliff eines Überhitzerrohres	5
2.3	Bilder (Rasterelektronenmikroskop - REM) des Metalls und der Korrosionsschichten an verschiedenen Stellen eines Überhitzerrohres	5
2.4	EDX-Mapping der Abbildung 2.4(a)	7
2.5	Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten	8
2.6	Technische Zeichnung des Überhitzerpakets 6	10
2.7	Querschliff eines Überhitzerrohres	10
2.8	Vom Schliff zur Restwandstärke	11
2.9	Abzehrung der ersten Rohrreihe (RR) Richtung Rückwand	12
2.10	Vergleich der Abzehrung bei Probennahme im Abstand von 10cm (Vgl. (a) zu (b))	13
2.11	Vergleich der Abzehrung Richtung Vorderwand und Rückwand	14
2.12	Vergleich der Abzehrung mit und ohne Schutzschale	15
2.13	Vergleich der Abzehrung zwischen erster und zweiter Rohrreihe	16
2.14	Temperaturverlauf am Überhitzerpaket 6 im GKS	17
2.15	Wasser und Sauerstoffgehalt im Rauchgas am Überhitzerpaket 6 im GKS .	18
2.16	HCl und SO ₂ -Gehalt im Rauchgas am Überhitzerpaket 6 im GKS	19
2.17	Korrelation zwischen HCl (y-Achse) und der Temperatur des Rauchgases (x-Achse) aus Abbildung 2.14(a)	20
2.18	Korrelation zwischen HCl (y-Achse) und H ₂ O (x-Achse) aus Abbildung 2.15(a)	20
2.19	Korrelation zwischen HCl (y-Achse) und SO ₂ (x-Achse) aus Abbildung 2.16(a)	21
2.20	Dampfdrücke verschiedener Chloride	22
2.21	Abscheideeffizienz verschiedener Mechanismen nach Partikelgröße	25
2.22	Beläge auf der 1. Rohrreihe des Überhitzerpaket 6 im 3. Zug der MVA Schweinfurt nach einer Reisezeit von ca. 18 Monaten	26
2.23	Untersuchung der Beläge der MVA Schweinfurt 2015	26
2.24	Untersuchung der Beläge aus 17 verschiedenen Anlagen von 2004	27
2.25	Computertomografie eines Belags	28
3.1	Anodischer Teil der Korrosion mit Strommessung	30

3.2	Logarithmus des gemessenen Stroms gegen angelegte Spannung	31
3.3	Strom gegen Überspannung	32
3.4	Schematische Darstellung der Sondenkonstruktion	33
3.5	Explosionsdarstellung des Sondenkopfes mit den drei Messelektroden und der Korrosionsprobe	33
3.6	Sonde nach ca. 1 Jahr Verweilzeit in der MVA	34
4.1	Reaktionsrate k von Chlor mit Eisen in logarithmischer Auftragung	44
4.2	Arrheniusplot für die Reaktion von Chlor mit Eisen	45
4.3	Predominance Diagramm, abhängig von den Partialdrücken Cl_2 und O_2	47
4.4	Thermodynamische Gleichgewichts-Berechnung: 8 mol FeCl_2 , 2 mol O_2 und 1 mol H_2O	49
4.5	Thermodynamische Berechnung des Deacon Gleichgewichts mit festem Partial- druck an Sauerstoff und Wasser (vergleichbar zur Atmosphäre einer MVA)	50
4.6	Deacon Gleichgewicht: Cl_2 -Partialdruck gegen Wassergehalt bei 50000 ppm O_2 und 500 ppm HCl	51
4.7	Gleichgewichtsdiagramme für die Chlorfreisetzung aus NaCl , KCl und CaCl_2	55
4.8	Thermodynamische Berechnung: 4 mol NaCl , 2 mol SO_2 , 2 mol O_2 , 4 mol H_2O und 1 mol Fe_2O_3	57
4.9	Umwandlungskinetik verschiedenener Chloride	58
4.10	Umwandlungskinetik verschiedenener Chloride nach Fritsch et al.	59
4.11	Arrheniusplot für die Umwandlung verschiedener Chloride	61
4.12	Freisetzung von HCl bei der Sulfatierung von verschiedenen Salzen	63
4.13	Thermodynamische Berechnung des Gleichgewichts zwischen SO_2 und SO_3	64
4.14	Reaktionsrate der Umwandlung von SO_2 in SO_3 über verschiedenen Metal- loxiden (TOF = Turn-Over-Frequency, Umwandlungsrate)	65
4.15	Reaktionsrate aufgetragen gegen das Verhältnis von SO_3 zu SO_2	66
5.1	Ionen Selektive Elektrode	68
5.2	Typische Kalibrierkurve der ISE	69
5.3	Test der Abreinigungsmethodik von Stahlproben	72
5.4	Interaktion des Elektronenstrahls mit dem Material	74
5.5	Eingebettete und zersägte Probe eines Überhitzerrohrs mit Belag	75
5.6	Schliff eines Überhitzerrohrs mit Schutzschale	76
5.7	Aufbau des Laborversuchs	78
5.8	Geometrie der Proben	80
5.9	REM an NaCl Partikeln	81
6.1	Umwandlungsrate von NaCl und CaCl_2	87
6.2	REM an CaCl_2 nach Sulfatierung im Labor	88
6.3	Phasendiagramm von NaCl und Na_2SO_4 berechnet mit Factsage	88
6.4	Einfluss des Stahls 15Mo3 auf die Umwandlungsrate	89

6.5	Umsatzrate der Reaktion des freigesetzten Chlors mit Stahl für NaCl + 15Mo3	90
6.6	REM an NaCl + 15Mo3 Proben, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.6(c)	92
6.7	Stop der Chlorfreisetzung nach 4 Stunden - Beobachtung der fortlaufenden Korrosion	93
6.8	BSE - Aufnahme von Fe ₂ O ₃ - 250x	95
6.9	Einfluss von Fe ₂ O ₃ auf die Sulfatierungsreaktion	96
6.10	Einfluss von Fe ₃ O ₄ auf die Sulfatierungsreaktion	97
6.11	Morphologie der Reaktionsprodukte, REM an NaCl + Eisenoxid (verschiedene Präparationen), 750°C - 2 Stunden	98
6.12	Aktivierungsenergie der Sulfatierungsreaktion	100
6.13	Abzehraten unter dem Einfluss der Beigabe verschiedener Eisenoxide . . .	101
6.14	Umsatzrate der Reaktion des freigesetzten Chlors mit den Stahlproben . .	102
6.15	REM an NaCl + Fe ₂ O ₃ (mixed) + 15Mo3 Proben mit Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.15(a) . . .	104
6.16	REM an NaCl + Fe ₂ O ₃ (mixed) + 15Mo3 Proben ohne Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.16(b) .	105
6.17	Variation des Massenanteils von Fe ₂ O ₃ mit Wasser in der Atmosphäre . . .	107
6.18	REM an NaCl + Fe ₂ O ₃ (mixed, Massenanteil 9%) + 15Mo3 Proben mit Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.18(a)	108
6.19	Variation des Massenanteils von Fe ₂ O ₃ ohne und mit Wasser in der Atmosphäre	109
6.20	REM an NaCl + Fe ₂ O ₃ (mixed, Massenanteil 9%) + 15Mo3 Proben ohne Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.20(a)	110
6.21	Variation des Massenanteils von Fe ₂ O ₃ ohne und mit Wasser in der Atmosphäre - Darstellung als Molenbruch	111
6.22	Variation des Massenanteils von Fe ₂ O ₃ ohne und mit Wasser in der Atmosphäre - Darstellung der Abzehrung als Reaktionsrate der Korrosion	112
6.23	Zeitlicher Verlauf der Clorfreisetzung durch die Sulfatierung von CaCl ₂ , Darstellung als Umsatz	113
6.24	Zeitlicher Verlauf der Chlorfreisetzung bei 600°C, NaCl + 15Mo3 + 37 Gew.-% Fe ₂ O ₃	114
6.25	Zeitlicher Verlauf der Chlorfreisetzung bei 500°C, Variation von SO ₂ und O ₂ , NaCl + 15Mo3 + 37 Gew.-% Fe ₂ O ₃	115
6.26	Auftragung des umgewandelten Anteils (und der mathematischen Bestandteile)	117

6.27	Auftragung des berechneten Verhaltens der Freisetzung gegen die mittels FTIR gemessenen HCl Freisetzung bei 600°C (siehe Abbilung 6.24)	117
6.28	Auftragung des berechneten Integrals/umgewandelten Anteils der Freisetzung gegen das Integral der mittels FTIR gemessene HCl Freisetzung bei 600°C (siehe Abbilung 6.24)	118
6.29	Umsatz der Sulfatierung von NaCl (vermischt mit Fe ₂ O ₃) in sauerstoffarmer Atmosphäre mit und ohne H ₂ O	119
6.30	Umsatzrate der Sulfatierung von NaCl (vermischt mit Fe ₂ O ₃) in sauerstoffarmer Atmosphäre mit und ohne H ₂ O	120

Tabellenverzeichnis

2.1	Probennahme am Überhitzerpaket 6	9
2.2	Temperatur (Rauchgas vor Überhitzer 6) und O_2/H_2O - Mittelwerte der MVA Schweinfurt	18
2.3	HCl und SO_2 -Mittelwerte der MVA Schweinfurt	19
4.1	Aktivierungsenergie für Reaktion von Chlor mit Eisen nach Fruehan et al. und Ihara et al.	45
4.2	Zusammenfassung der Gasparameter aus bekannter Literatur zur Sulfatierung	60
4.3	Zusammenfassung der Salzparameter aus bekannter Literatur zur Sulfatierung	60
4.4	Aktivierungsenergien zur Sulfatierungsreaktion	62
4.5	Effekt der SO_3 Konzentration auf die Reaktionsrate der Sulfatierung bei $515^\circ C$ und 100min	65
5.1	Gaszusammensetzungen im Versuch	79
5.2	Durchschnittliche Gaszusammensetzungen einer MVA	79
5.3	Partikelgrößen [μm]	80
5.4	Zusammensetzung 1.5415 (auch 15Mo3)	81
5.5	Vergleich Parameter MVA mit Labor	83
6.1	Gaszusammensetzungen der Versuche mit reinem Salz	87
6.2	Gaszusammensetzungen der Versuche von NaCl auf 15Mo3	89
6.3	Gaszusammensetzungen vor und nach Abschaltung des Schwefeldioxids	93
6.4	Gaszusammensetzungen im Versuch	96
6.5	Aktivierungsenergien zur Sulfatierungsreaktion der eigenen Versuche	100
6.6	Aktivierungsenergie für die Reaktion von Chlor mit Eisen	103
6.7	Gaszusammensetzungen im Versuch	119
6.8	Aktivierungsenergie für die Sulfatierung von Natriumchlorid unter sauerstoffarmen Bedingungen	120

1 Problemstellung

Das Prinzip und System des Recycling ist in modernen Industrienationen bereits fest installiert und Bestandteil des alltäglichen Lebens. Kunststoffe aller Art, Aluminium Dosen und Verpackungen, Papier und Kartone und selbst biologische Abfälle werden bereits standardmäßig in vielen deutschen Städten getrennt gesammelt und verwertet. Dennoch gibt es in der Industrie und vor allem in Haushalten noch Müll, der nur mit sehr großem Aufwand, wenn überhaupt, recyclingfähig ist. Dieser anfallende restliche Haushaltsmüll wird gesammelt und in immer effizienter werdenden Müllverbrennungsanlagen (im Folgenden „MVA“ genannt) verbrannt. Hausmüll kann somit aufgrund seines nicht unerheblichen Brennwertes (Brennwert von Hausmüll in Europa etwa 5700-14000 kJ/kg^[1], zum Vergleich: Steinkohle etwa 28000kJ/kg^[2], Rohbraunkohle ca. 10000 kJ/kg^[3], lufttrockenes Holz ca. 19000 kJ/kg^[3]) zur Strom- und Wärmeerzeugung verwendet werden. In Deutschland betrug der Anteil des durch Müllverbrennungen generierten Stroms im Jahr 2015 ca. 0,9 %^[4].

Der typische Deutsche produzierte im Jahr 2014 etwa 561 kg Haushaltsmüll. Zudem stieg die Menge an haushaltstypischen Siedlungsabfällen im Zeitaum von 1999 bis 2014 um etwa 26 %. Die gesamte Menge an haushaltstypischen Siedlungsabfällen in Deutschland lag im Jahr 2008 bei 43,2 Mio. t^[5]. 42 % gehören hierbei zu den getrennt gesammelten Fraktionen wie Papier und Kunststoffe, welche anderweitig verwertet werden können, und 19% zu den biologisch abbaubaren Abfällen^[6]. Trotz dieses hohen Anteils an gesondert verwerteten Stoffen ist ersichtlich, dass ein nicht unerheblicher Anteil den insgesamt 89 (2014) MVAs zur Verwertung überlassen wird. Deren Gesamtkapazität lag im Jahr 2008 noch bei 19 Mio. t/Jahr^[1].

Hinzuzufügen ist, dass, um die gesamte Menge dieses anfallenden Mülls in einem flächenmäßig begrenzten Land wie Deutschlands verarbeiten zu können, die Deponierung des Mülls seit 2005 nur noch als Schlacke nach der Verbrennung zulässig ist. Ein mehr als willkommener Nebeneffekt der Verbrennung in einer modernen MVA ist die Nutzung der Abwärme zur Strom- bzw. Fernwärmeerzeugung (elektrische bzw. thermische Verwertung).

Problematisch bei der Verbrennung von Haushaltsmüll ist vor allem der komplett heterogene Brennstoff, der zudem auch noch unterschiedlich gefährliche Bestandteile besitzen kann. Neben der für den Anlagenbetreiber schwierigen Situation, den Brennwert seines Brennstoffes nicht exakt zu kennen und dementsprechend die Feuerleistungsregelung sehr

variabel zu halten, ergeben sich aus den für die Anlageninfrastruktur gefährlichen Bestandteilen weitere Probleme. Flugasche, Sulfate und Silikate tragen stark zur Verschmutzung der Anlage als sogenannte Belagsbildner bei und erschweren den Wärmeübergang des Rauchgases auf die verschiedenen eingebrachten Wärmetauscher. Darunter leidet der Wirkungsgrad der Energiegewinnung und somit sinkt auch die Effizienz der Anlage. Eine regelmäßige Reinigung der Anlagen ist folglich nötig. Die chlor- und schwefelhaltigen Bestandteile bereiten bei der Abgasreinigung große Probleme und wirken sich vor allem auf die Lebensdauer der Bauteile nachteilig aus. Hohe Korrosionsraten an empfindlichen Stellen erschweren die langfristige Planung der Anlagenbetreiber und führen zu hohen Stillstandszeiten aufgrund ungeplanter oder regelmäßiger, langwieriger Revisionen. Dies führt zu hohen Kosten (ca. 500000 Euro pro Jahr und Anlage^[7]) für die Anlagenbetreiber und somit auch für die Allgemeinheit, die diese Kosten schlussendlich zu tragen hat. Auch hinsichtlich der Schonung unserer Ressourcen ist dies kritisch zu betrachten, da nicht unerhebliche Mengen an Stahl Jahr für Jahr ausgetauscht werden müssen.

Verschiedene Formen der Korrosion treten in Müllverbrennungsanlagen auf. Beispielsweise kann hier etwa nasse Korrosion, verursacht durch eine Taupunktsunterschreitung verschiedener Säuren, vor allem in der Rauchgasreinigung genannt werden. Bei höheren Temperaturen wird im Allgemeinen die chlorinduzierte bzw. katalysierte Hochtemperaturkorrosion (im Temperaturbereich zwischen 300-600°C) als Hauptverursacher angesehen. Da jedoch höhere Temperaturen höhere Effizienzen bei der Stromerzeugung versprechen, ist das Verständnis der Hochtemperaturkorrosion von großer Wichtigkeit.

2 Stand des Wissens

Die chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion stellt Anlagenbauer und -betreiber vor große Herausforderungen. Neben der laufend fortschreitenden Korrosion aller Bauteile und dem damit verbundenen regelmäßigen Austausch, ist vor allem das unerwartete Auftreten eines Rohrreißers (also das „Durchrosten“ eines Rohres bis zum Austreten des innen befindlichen Wassers) für die Planbarkeit bzw. Verfügbarkeit der Anlage eine große Gefahr.

Im Folgenden sollen die Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion anhand eines Beispiels dargestellt und erklärt werden. Verschiedene Schadensbilder werden auf der Grundlage einer Vielzahl an entnommenen und untersuchten Proben präsentiert. Abschließend werden Untersuchungen der Beläge und der Belagsbilder (vorallem Partikel aus dem Rauchgassstrom) vorgestellt.

2.1 Chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion

Der direkte Korrosionsangriff auf das Metall der Überhitzerpakete bzw. Rohre findet unter einer dicken Schicht an mit der Zeit aufgebauten Belägen statt. Nach einer Reisezeit von etwa 1,5 Jahren stellt sich der Zustand des Überhitzerpakets 6 (Überhitzer mit der höchsten Wassertemperatur) am Beispiel der Müllverbrennung in Schweinfurt (Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt - GKS) wie folgt dar (nach der Entnahme verschiedener Testrohre inkl. derer Beläge zur weiteren Analyse, u.a. der Abzehrungsgeometrie, Belagszusammensetzung und -aufbau):



(a) Foto nach der Entnahme von Testrohren (b) Sicht zwischen die einzelnen Scheiben^[8]

Abb. 2.1: Überhitzerpaket 6 im 3. Zug der MVA Schweinfurt nach einer Reisezeit von ca. 18 Monaten^[9]

In Abbildung 2.1(a) sind die nebeneinander liegenden Überhitzerscheiben gut zu erkennen. In Abbildung 2.1(b) sieht man die einzelnen Rohre einer Scheibe in ihrer Anordnung hintereinander.

Fertigt man einen Querschliff eines entnommenen Überhitzerrohrs an, so offenbart dieser verschiedene Schichten. Gut zu erkennen ist auf dieser ersten lichtmikroskopischen Aufnahme der ungleichmäßige Abtrag.

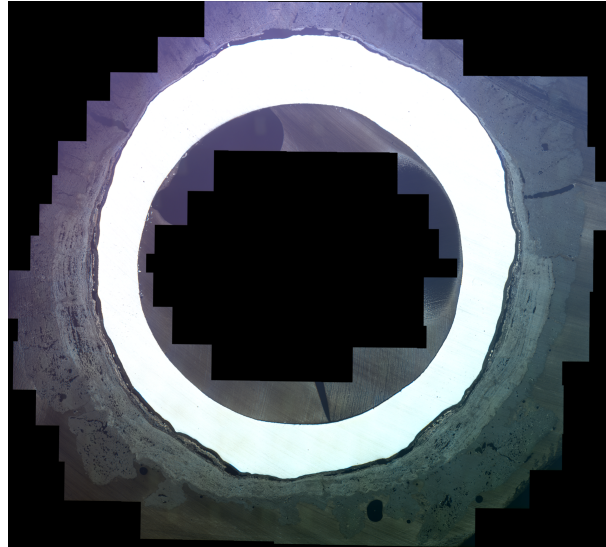
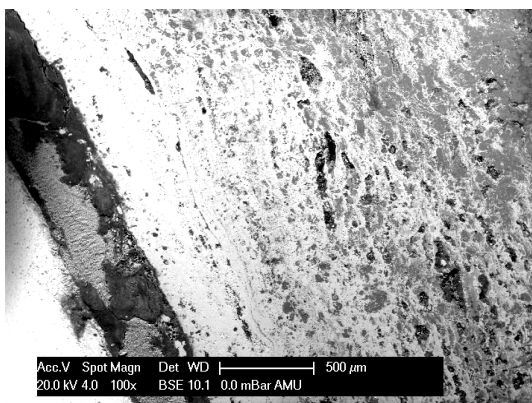
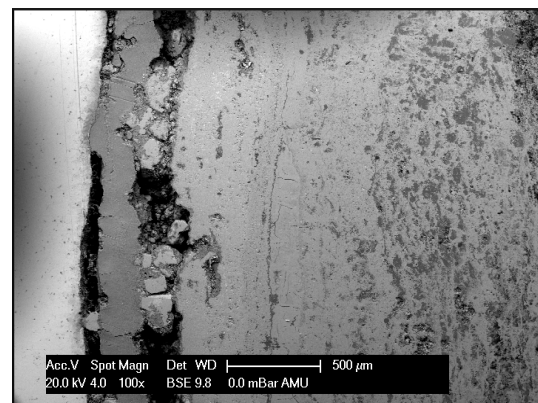


Abb. 2.2: Querschliff eines Überhitzerrohres^[10]

Die Anströmung durch das Rauchgas der Müllverbrennung erfolgte in Abbildung 2.2 von unten. Direkt an der Rohroberfläche (Stahl = weiß) erkennt man bereits eine später als Eisenoxidschicht identifizierte Schicht (hellgrau, vor allem an der unteren Hälfte des Rohrs). Eine genauere Betrachtung erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskop (REM).



(a)



(b)

Abb. 2.3: Bilder (Rasterelektronenmikroskop - REM) des Metalls und der Korrosionsschichten an verschiedenen Stellen eines Überhitzerrohres^[8]

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) ist erkennbar, dass die Schichten und Beläge in unterschiedliche Strukturen unterteilt werden können (Abb. 2.3(a) und 2.3(b)). Direkt nach der Metalloberfläche (auf beiden Bildern links) schließt sich eine dunklere Schicht

und ein Spalt an. Dieser Spalt erscheint charakteristisch für Proben der Hochtemperaturchlorkorrosion. Im Folgenden ist eine dichte Schicht erkennbar, die ebenfalls als Korrosionsschicht eingeordnet wird. Im Weiteren erkennt man den stark heterogenen Belag. Eine weitere Analyse der Proben erfolgt mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Auf der linken Seite der jeweiligen Bilder befindet sich immer die Rohroberfläche, also der Stahl des Überhitzerrohrs.

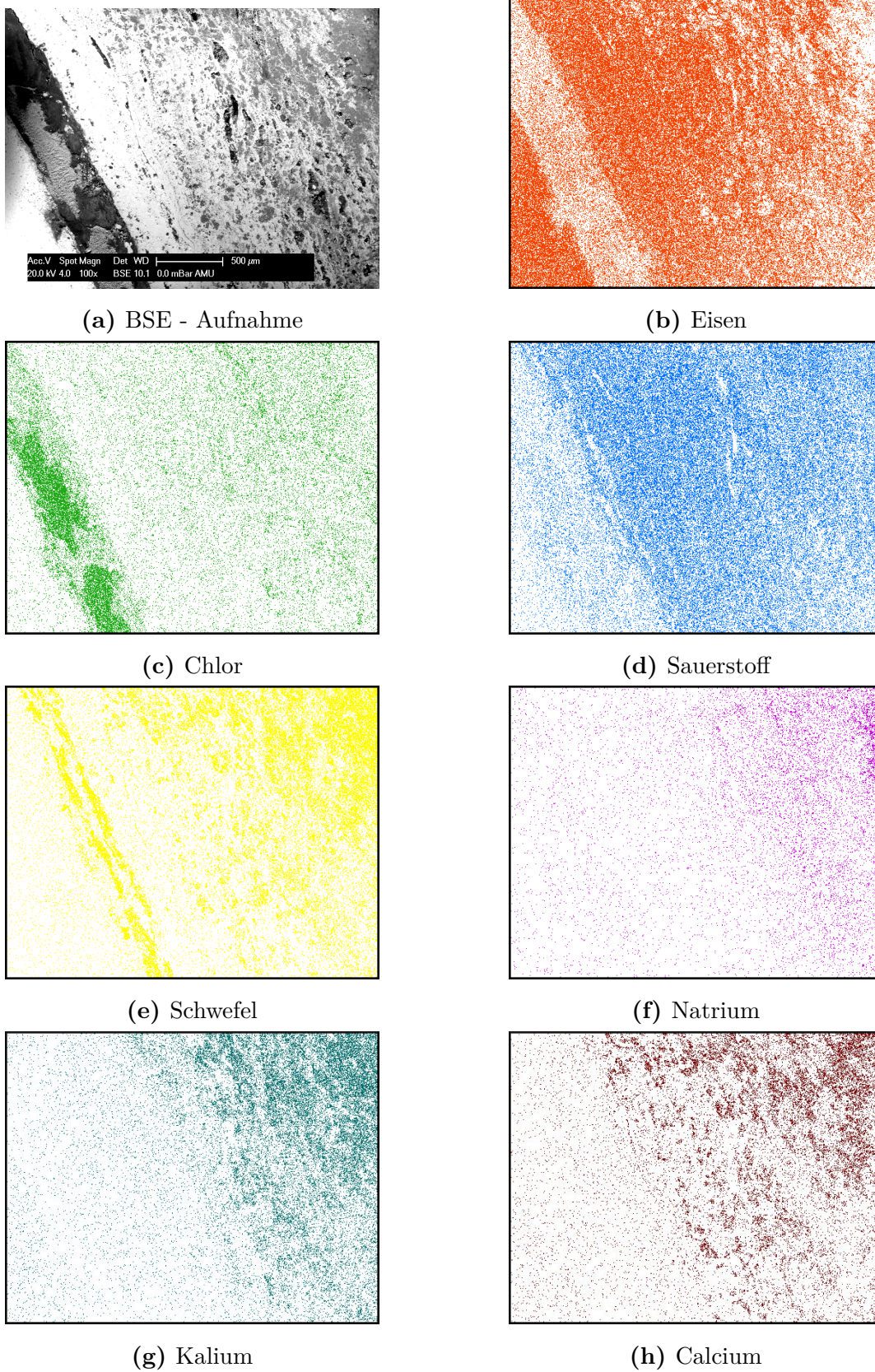


Abb. 2.4: EDX - Mappings der Abbildung 2.4(a)^[8]

Die Analyse mittels EDX offenbart den vielfach bereits aus der Literatur^{[11][12]} bekannten Aufbau der Schichten an der Korrosionsfront. Nach dem Stahl des Überhitzerrohrs erscheint eine chlorhaltige Schicht, welche mittels EDX-Punktskan als FeCl_2 identifiziert werden kann. Zwischen dieser und der folgenden Schicht ist ein Spalt zu beobachten, welcher aufgrund der verschiedenen Wärme-Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Verbindungen bei der Abkühlung auf Raumtemperatur entsteht. Auf diesen folgt bei einem Teil der Proben eine schwefelhaltige Schicht, bis schließlich die sauerstoffhaltigen Schichten einsetzen. Diese werden im allgemeinen als dichte Fe_3O_4 und schon zum Teil mit Sulfaten durchsetzte Fe_2O_3 -Schicht beschrieben. Punktskans unter Verwendung von EDX beweisen diese Annahme. Im weiteren Verlauf gelangt man von den im Allgemeinen zur Korrosionsschicht gezählten Verbindungen (da sie aufgrund der Korrosion an sich entstehen) zu dem Belag, welcher sich in der Müllverbrennung mit zunehmender Reisezeit aufbaut. Dieser ist stark (erd-)alkali- und schwefelhaltig. Der Aufbau der Korrosionsschicht ist in Abbildung 2.5 noch einmal schematisch dargestellt. In der Literatur^{[11][12]} und im Verlauf der Anfertigung dieser Arbeit wurden Schichtdicken der Eisenchlorid-Schicht von einigen Mikrometern bis zu $200\ \mu\text{m}$ beobachtet. Schichtdicken des Fe_3O_4 und Fe_2O_3 wurden jeweils bis ca. $500\ \mu\text{m}$ beobachtet, die Dicke der Fe_2O_3 -Schicht ist jedoch schwerer vom Belag abzugrenzen.

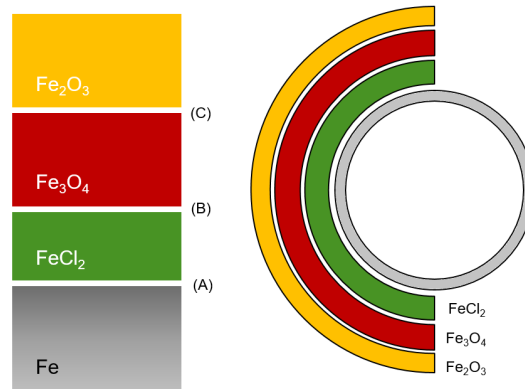


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

2.2 Typische Schadensbilder an Überhitzerrohren

Im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS) ist die Korrosion am Überhitzerpaket 6 im dritten Zug am kritischsten. Aus dieser Beobachtung bzw. Einschätzung des Anlagenbetreibers wurden zur Analyse der Abzehrgeometrien in den Jahren 2014 und 2015 Überhitzerrohre ohne Schutzschale eingebaut. Nach einer Standzeit von 1,5 Jahren wurden diese entnommen und ausgewertet. Zudem wurde auch zum Vergleich die Abzehrung an Überhitzerrohren mit Schutzschale analysiert. Die Dampftemperatur am Einbauort lag bei etwa 410–430°C, die Rauchgastemperatur bei etwa 550–600°C.

Ein Überhitzerpaket besteht aus 17 parallelen Scheiben, welche wiederum aus sieben übereinander liegenden und in Reihe geschalteten Rohren bestehen. Scheibe 1 befindet sich am Rand des Zugs, Scheibe 9 genau in der Mitte und Scheibe 17 am anderen Ende des Zugs. (Vgl. Abb. 2.6(a) und 2.6(b)).

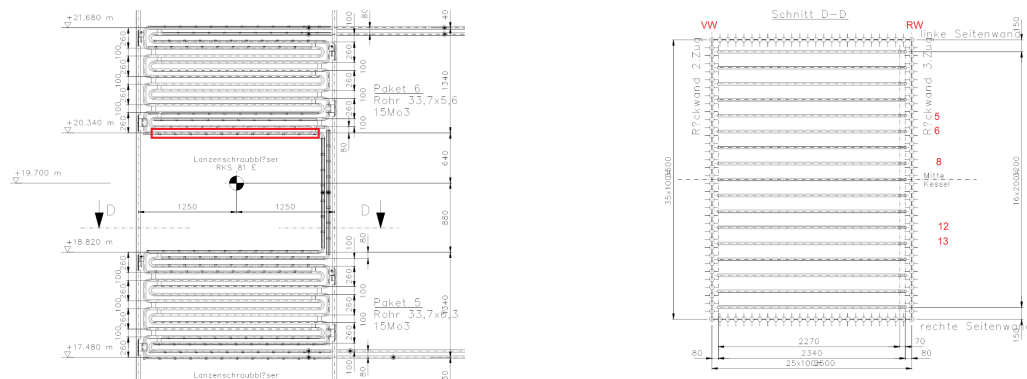
Alle Proben wurden am Überhitzerpaket 6 an zwei verschiedenen (aber baugleichen) Linien der MVA Schweinfurt entnommen. Shower Cleaning im zweiten Zug (mehrtägige Abstände) und Rußblasen an den Überhitzern (im 8-Stunden-Takt) wurden wie üblich während der gesamten Zeitspanne durchgeführt.

Tab. 2.1: Probennahme am Überhitzerpaket 6

Linie GKS	Scheibe	Rohrreihe	Richtung	Schutzschale
13	5	1	VW + RW	
13	8	1	VW + RW	Ja
13	13	1	VW + RW	
11	6	1 + 2	RW	
11	12	1 + 2	RW	

Richtung Vorderwand (VW) bedeutet, dass der Entnahmeort der Probe sich etwa ein Meter zur Wand in Richtung 2. Zug befand, Richtung Rückwand (RW) dementsprechend circa ein Meter zur Wand in Richtung 4. Zug. Bei den Proben aus Scheibe 6 und 12 wurden zusätzlich zwei Querschnitte im Abstand von 10cm präpariert, um die lokalen Unterschiede genauer festhalten zu können (im Folgenden (a) = näher an der Rückwand, (b) = 10cm Richtung Mitte des Zuges herauspräpariert). Diese Unterscheidung der Orte der Probennahme ist wichtig, da die Strömungsgeschwindigkeit der Gase im dritten Zug an der Vorderwand deutlich niedriger ist wie an der Rückwand.

Zur besseren Orientierung sind in Abbildung 2.6(a) und 2.6(b) die technischen Zeichnungen des Überhitzerpakets 6 dargestellt.



(a) Querschnitt durch den 3. Zug einer Müllver- (b) Aufsicht auf die erste Rohrreihe des Überhitzerpakets
brennung

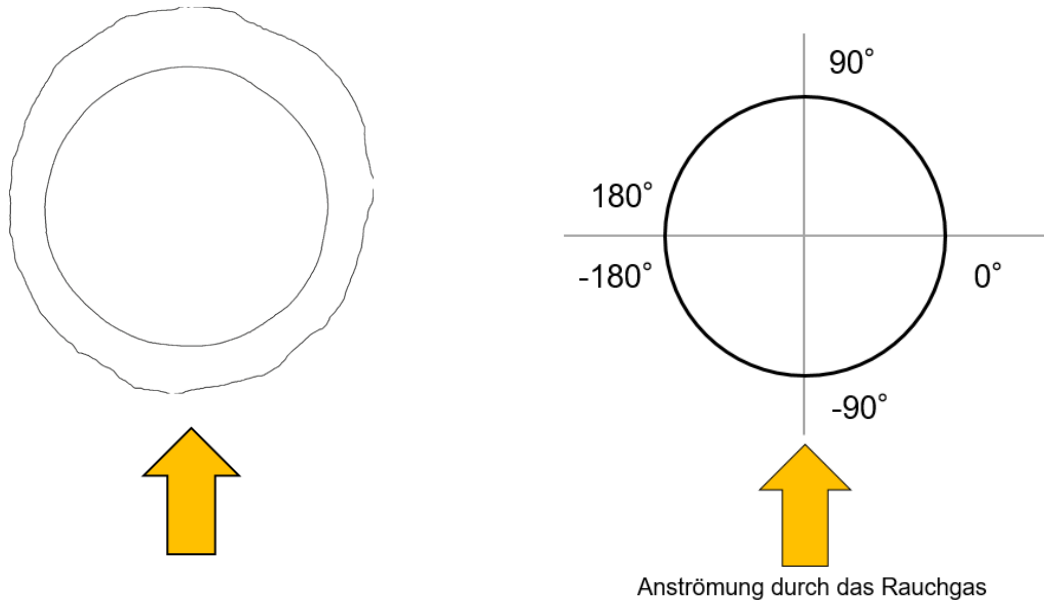
Abb. 2.6: Technische Zeichnung des Überhitzerpakets 6^[9]

Die Auswertung erfolgte in mehreren Schritten. Zuerst wurden aus den Überhitzerrohren Querschnitte gesägt. Diese wurden eingebettet, plan geschliffen und anschließend ein Übersichtsbild mit dem Lichtmikroskop angefertigt.



Abb. 2.7: Querschliff eines Überhitzerrohrs

Anschließend wurde (mit dem Programmpaket Adobe Photoshop^[13]) die Aufnahme in eine Darstellung der Kontur umgewandelt und (mittels des Bildverarbeitungsprogramms ImageJ^[14]) als Koordinaten ausgegeben (mit Origin^[15] wurden diese Daten bearbeitet und nach folgender Geometrie dargestellt).



(a) Kontur eines Überhitzerrohrs

(b) Analyse eines Überhitzerrohrs im Querschnitt mit Winkeln

Abb. 2.8: Vom Schliff zur Restwandstärke

Alle folgenden Graphen entstanden auf diese Art. Als Y-Achse ist immer die Restwandstärke aufgetragen, als X-Achse der Ort als Winkel am Rohrumfang (siehe Abbildung 2.8(b)). Die Rohrwandstärke vor Einbau der Überhitzerrohre aus Linie 13 betrug 5,8 mm, die der Rohre aus Linie 11 betrug 6,8 mm.

Analyse von 5,6,12 und 13 Richtung Rückwand

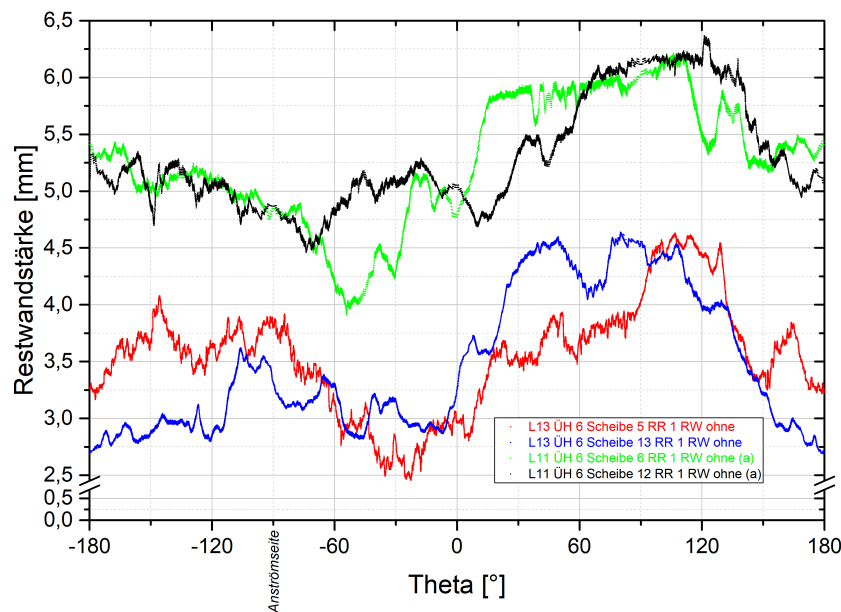


Abb. 2.9: Abzehrung der ersten Rohrreihe (RR) Richtung Rückwand^[10]

Der Vergleich von Überhitzerrohren ohne Schutzschalen bei Entnahmeort in Richtung der Rückwand zeigt die größte Abzehrung in einem Winkelbereich von -60° bis 30° und bei -150° bis -180° . Diese Bereiche werden als Flanken der Rohre bezeichnet. Im Weiteren findet eine starke Abzehrung der ersten Rohrreihe direkt an der Anströmseite statt. Die schwächste Abzehrung findet man, wie erwartet, in einem Bereich von 60° bis 150° . Dies lässt sich dadurch begründen, dass dieser Bereich die strömungsabgewandte Seite des Überhitzerrohrs ist. Alle diese Tendenzen zeichnen sich über beide Linien und verschiedene Jahre der Probennahme ab.

Scheibe 5 und 6 zeigen verglichen mit Scheibe 12 und 13 eine etwas stärkere Korrosion. Scheibe 13 zeigt durchweg eine homogenere bzw. über größere Bereiche verteilte Abzehrung im Bereich der Anströmung.

Die größte beobachtete Abzehrungsrate ist $0,255 \text{ mm}/1000\text{h}$ an Scheibe 5 bei etwa -30° .

Vergleich von lokalen Unterschieden (Probennahme mit 10cm Abstand)

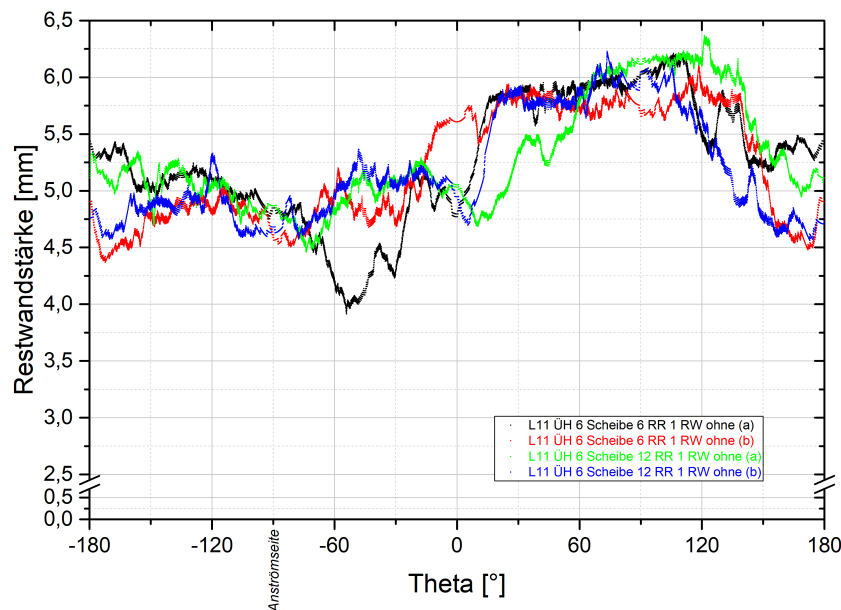


Abb. 2.10: Vergleich der Abzehrung bei Probennahme im Abstand von 10cm (Vgl. (a) zu (b))

Die Korrosion zehrt nicht nur zwischen den einzelnen Scheiben des Überhitzerpakets verschieden ab, sondern auch direkt auf den Rohren sind konkrete Unterschiede festzustellen. Diese kommen aufgrund heterogener Bedingungen im Rauchgaszug der Müllverbrennung zustande (Temperaturverteilung, Strömung aufgrund der Umlenkung der Züge und Rohre, Vorgänge der Abreinigung etc.). Aus diesem Grund wurden bei der letzten Probennahme aus jedem entnommenen Überhitzerrohr zwei Proben im Abstand von 10 cm präpariert. Probe (a) ist hierbei näher Richtung Rückwand, Probe (b) Richtung Zugmitte entnommen.

Wie in Abbildung 2.10 zu sehen ist, stimmen bei allen Proben die Winkelbereiche mit der größten Abzehrung gut überein. Lediglich Scheibe 6 weicht einmal mit einer etwas höheren (a) bzw. niedrigeren (b) Abzehrung vom Gesamtbild ab.

An Scheibe 6 (a) wurde die größte Abzehrung von 0,217 mm/1000h im Bereich von -60° festgestellt.

Vergleich von Rückwand und Vorderwand

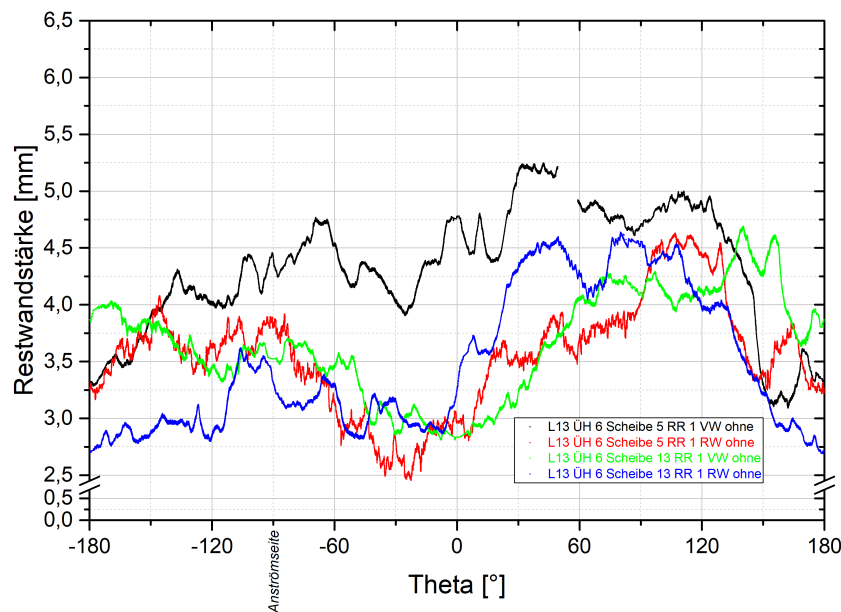


Abb. 2.11: Vergleich der Abzehrung Richtung Vorderwand und Rückwand

Vergleicht man die Abzehrung von Rohren nahe an der Vorderwand mit solchen an der Rückwand, so erkennt man eine deutlich gesteigerte Abzehrung. Eine mögliche Ursache ist die höhere Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases an der Rückwand des dritten Zugs durch die Umlenkung des Rauchgases vom zweiten zum dritten Zug. Ein ähnlich starker Effekt ist bei Scheibe 13 nicht festzustellen. Die maximale Abzehrung ist hier vergleichbar groß zwischen Vorderwand und Rückwand, jedoch ist eine geringe Verlagerung der Abzehrung zu 0° und eine über den kompletten Rohrumfang nicht ganz so starke Abzehrung festzuhalten. Die höhere Strömungsgeschwindigkeit bewirkt einen höheren Eintrag an korrosiven Partikeln, ein direkter Einfluss (etwa durch Abrasion) ist unwahrscheinlich.

Vergleich mit und ohne Schutzschale

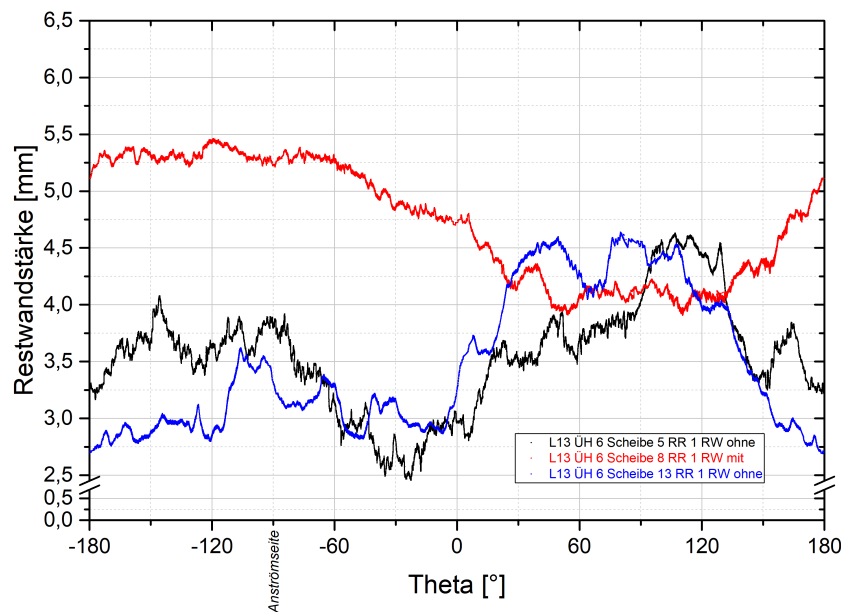


Abb. 2.12: Vergleich der Abzehrung mit und ohne Schutzschale^[10]

In dem typischen Betrieb einer Müllverbrennung werden bei Überhitzern, welche durch Rußblasen abgereinigt werden, auf den ersten Rohrreihen Schutzschalen über die komplette Länge angebracht. Diese decken etwa den Bereich von ca. -180° bis 0° ab. Der Effekt der Schutzschale ist deutlich anhand der Scheibe 8 zu erkennen. Es findet eine minimale Abzehrung unter der Schutzschale statt. Lediglich der nicht abgedeckte abströmseitige Bereich unterliegt den normalen Korrosionsraten, wobei die Abzehrung hier im Vergleich zu den Rohren ohne Schutzschale sogar zum Teil erhöht ist.

Die größte, hier feststellbare Abzehrungsrate bei einem Überhitzerrohr mit Schutzschale ist $0,139 \text{ mm}/1000\text{h}$ bei etwa 110° .

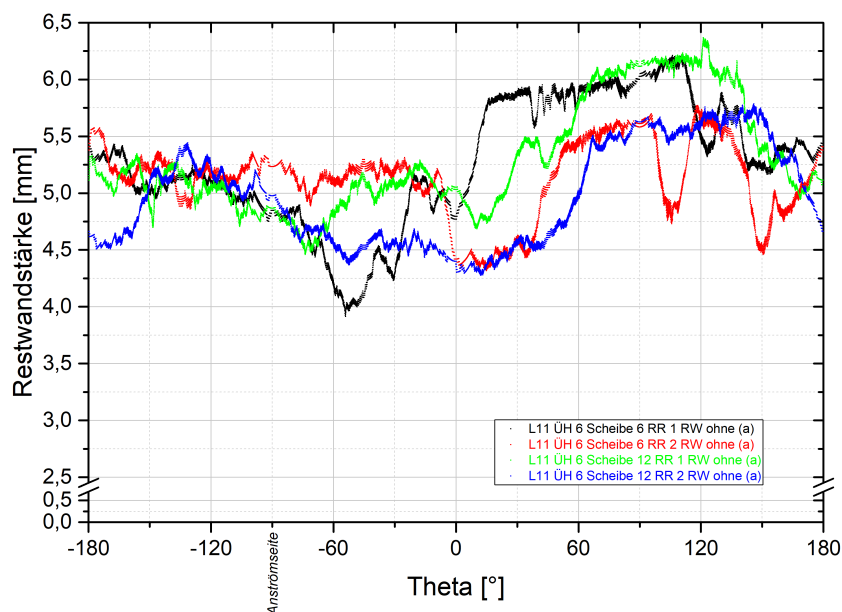
Vergleich von erster und zweiter Rohrreihe

Abb. 2.13: Vergleich der Abzehrung zwischen erster und zweiter Rohrreihe

Die lokale Strömung hat einen direkten Einfluss auf die Korrosionsrate. Aus diesem Grund wurden aus der zweiten Rohrreihe des Überhitzerpakets ebenfalls Proben entnommen und analysiert. Die maximal vorgefundene Abzehrung bewegt sich in sehr ähnlichem Rahmen zwischen erster und zweiter Rohrreihe, allerdings ist eine Verschiebung der Korrosion an den Flanken von ca. -60° bis 0° um etwa 45° bis hin zu maximal 60° zu erkennen. Auch die Abzehrung an der strömungsabgewandten Seite (90°) ist in der zweiten Rohrreihe etwas höher (um ca. 0,5 mm).

Da die stärksten Korrosionserscheinungen am Überhitzerpaket 6 (vor allem in der untersuchten Anlage Schweinfurt) auftreten, ist es nach der Analyse der Schadensbilder wichtig, auch die vorherrschenden Bedingungen zu analysieren.

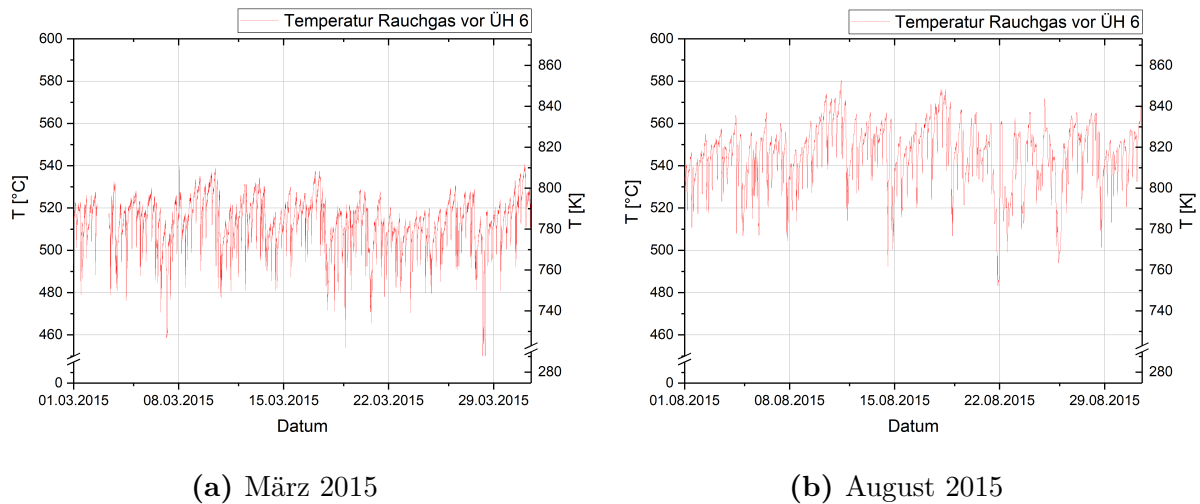


Abb. 2.14: Temperaturverlauf am Überhitzerpaket 6 im GKS

Durch zunehmende Verschmutzung sinkt über die Laufzeit die Wärmeauskopplung, so dass die Gastemperatur ansteigt. Die Rauchgastemperaturen bewegen sich im Bereich von etwa 460°C bis 580°C , je nach Zustand der Verschmutzung des Kessels. Am Beispiel eines Auszugs aus den erfassten Anlagenparametern der MVA Schweinfurt ist die Variation der Rauchgastemperatur im Bereich der Überhitzer 6 dargestellt. Im Abstand von 6 Monaten erhöht sich die Durchschnittstemperatur bereits ersichtlich. Einzelne Peaks zu niedrigeren Temperaturen sind auf durchgeführte Abreinigungen (z.B. Rußblasen) zurückzuführen.

Der Sauerstoff- und Wassergehalt im Rauchgas variiert je nach Zustand (Feuchte) des Mülls und Häufigkeit bzw. Art der eingesetzten Reinigungsverfahren.

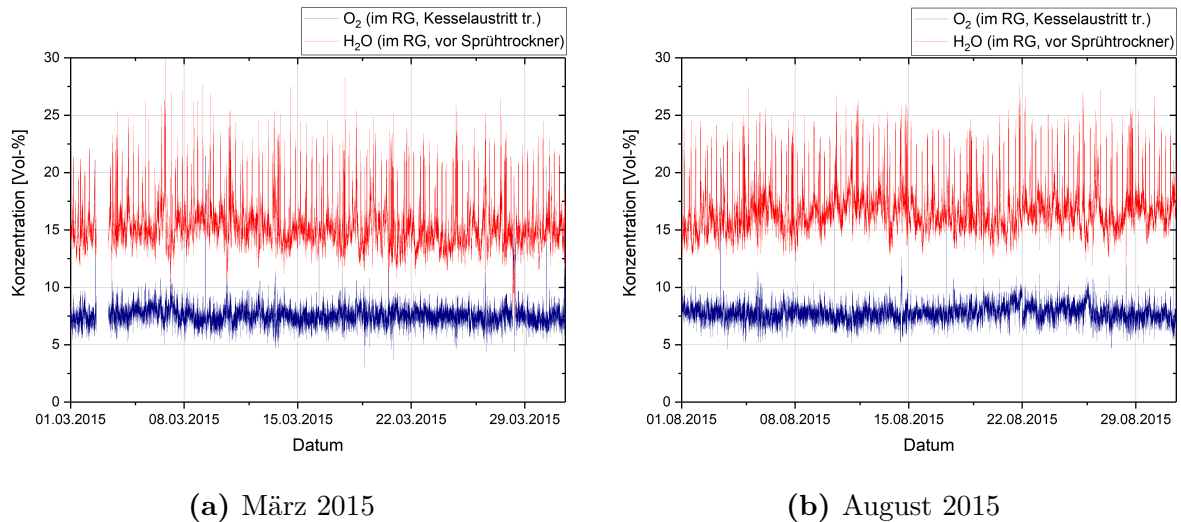


Abb. 2.15: Wasser und Sauerstoffgehalt im Rauchgas am Überhitzerpaket 6 im GKS

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der Rauchgastemperatur am Überhitzer 6 und der Wasser- und Sauerstoffgehalt des Rauchgases vor Eintritt in die Rauchgasreinigung der einzelnen aufgeführten Monate (und zusätzlich noch von zwei weiteren Monaten der Jahre 2014 und 2015) dargestellt.

Tab. 2.2: Temperatur (Rauchgas vor Überhitzer 6) und O₂/H₂O - Mittelwerte der MVA Schweinfurt

	T vor ÜH 6 [°C]	±	H ₂ O [Vol-%]	±	O ₂ [Vol-%]	±
November 2014	530,82	12,89	15,98	2,03	7,24	0,83
März 2015	512,75	12,32	15,29	2,02	7,58	0,83
Juni 2015	534,50	15,44	16,55	2,28	7,49	0,96
August 2015	545,62	14,61	16,75	1,99	7,80	0,75

Das Ansteigen der mittleren Temperatur ist auf den zunehmenden Grad der Verschmutzung, also die zunehmender Bildung eines Belages auf den Oberflächen des Kessels bzw. der Rohre, und somit einen schlechteren Wärmeübergang zurückzuführen. Im Dezember 2014 kam es zu einem Stillstand mit ausgeführter Teilreinigung der Anlage. Dies erklärt das Abfallen der Temperatur zwischen November 2014 und März 2015.

Wie bereits erwähnt, finden sich in den Belägen hohe Mengen an Schwefel und in der Korrosionsschicht am Stahl hohe Mengen an Chlor. Eine Analyse der HCl und SO₂-Gehalte des Rauchgases ist dementsprechend nötig. Die vorliegenden Werte wurden kontinuierlich im Rauchgas der Müllverbrennung vor Eintritt in die Rauchgasreinigung gemessen.

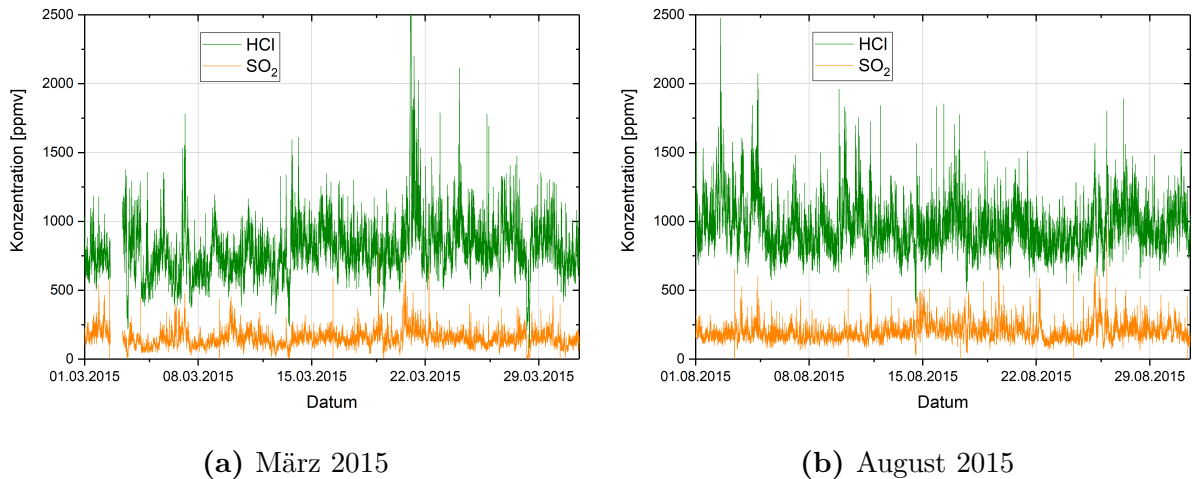


Abb. 2.16: HCl und SO₂-Gehalt im Rauchgas am Überhitzerpaket 6 im GKS

Der HCl und SO₂-Gehalt im Rauchgas unterliegt großen Schwankungen (siehe Abb. 2.16(a) und 2.16(b)). So sind für HCl Werte zwischen ca. 500 und 2500 ppmv und höher möglich, für SO₂ von ca. 100 bis 500 ppmv. Da die Schwankungsbreiten der Inhaltsstoffe im Müll (siehe Tabelle ??) sehr groß sind, kann die Ursache der Variation im Gas nicht mit abschließender Gewissheit bestimmt werden.

Tab. 2.3: HCl und SO₂-Mittelwerte der MVA Schweinfurt

	HCl [ppmv]	±	SO ₂ [ppmv]	±
November 2014	898,45	229,51	156,34	59,99
März 2015	794,68	216,71	151,62	58,31
Juni 2015	979,54	209,73	178,17	64,36
August 2015	952,08	170,25	195,92	63,26

Im Folgenden sind verschiedene charakteristische Werte der Müllverbrennung gegeneinander aufgetragen, um mögliche Korrelationen zu erkennen. Hierfür wird der HCl-Gehalt (Abb. 2.16(a)) gegen die Temperatur, den Wasser- und den Schwefeldioxidgehalt aufgetragen.

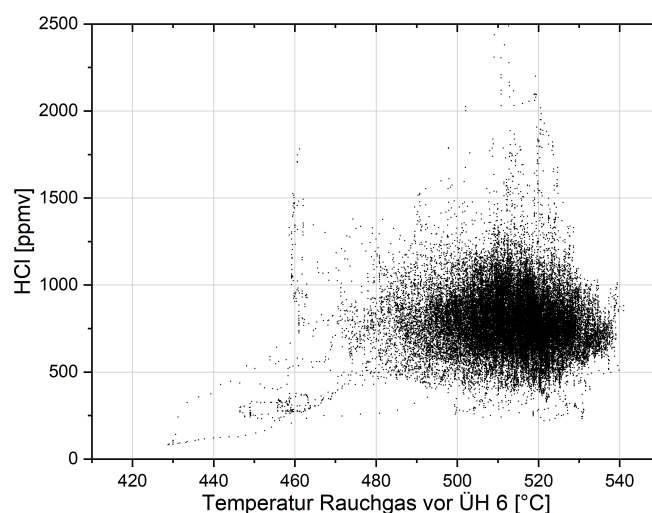


Abb. 2.17: Korrelation zwischen HCl (y-Achse) und der Temperatur des Rauchgases (x-Achse) aus Abbildung 2.14(a)

Die Korrelation des HCl-Gehalts im Rauchgas mit der Temperatur im Abgasstrom zeigt, dass keine Abhängigkeit existiert.

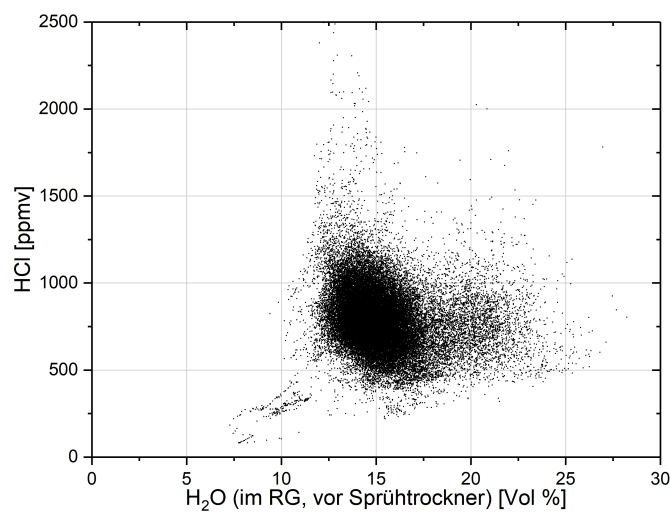


Abb. 2.18: Korrelation zwischen HCl (y-Achse) und H₂O (x-Achse) aus Abbildung 2.15(a)

Vergleicht man den Wassergehalt im Rauchgas mit der HCl-Konzentration, so erkennt man, dass bei einem höheren Gehalt an Wasser die HCl Konzentration auch leicht ansteigt.

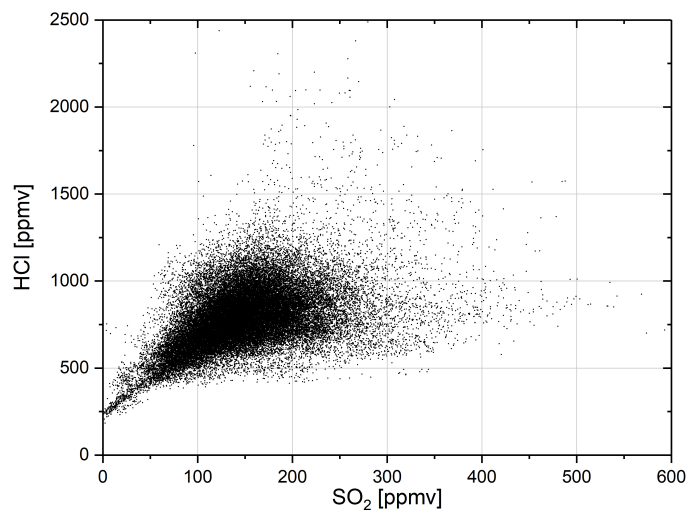


Abb. 2.19: Korrelation zwischen HCl (y-Achse) und SO₂ (x-Achse) aus Abbildung 2.16(a)

Die Korrelation zwischen dem SO₂- und HCl-Gehalt zeigt den deutlichsten Effekt. Ausgehend von einem gewissen Grundgehalt an HCl (bei 0 ppmv SO₂) steigt die HCl-Konzentration mit zunehmenden SO₂-Gehalt um etwa das doppelte (bei einem Anstieg des SO₂ um 100 ppmv steigt der HCl-Gehalt um 200 ppmv) an.

Reaktionschemisch ist dieser Effekt nicht 100% zu erklären, da eine Freisetzung von Chlor durch die Sulfatierung von Chloriden zwar ein Zunehmen des HCl erklärt, jedoch auch eine Abnahme des SO₂ zur Folge haben müsste. Die Korrelation ist somit wahrscheinlich auf eine Kopplung mit dem verbrannten Müll zurückzuführen.

Neben HCl sind im Rauchgas einer Müllverbrennung verschiedene andere Chlorspezies unterschiedlicher Konzentrationen enthalten (z.B. Alkali- und Erdalkalichloride, Eisenchloride, Schwermetallchloride). Die Dampfdrücke und somit Konzentrationen in der Gasphase der einzelnen Spezies lassen sich mit Hilfe ihrer freien Enthalpien (entnommen aus Barin: Thermochemical Data of Pure Substances^[16]) für die verschiedenen Temperaturen berechnen.

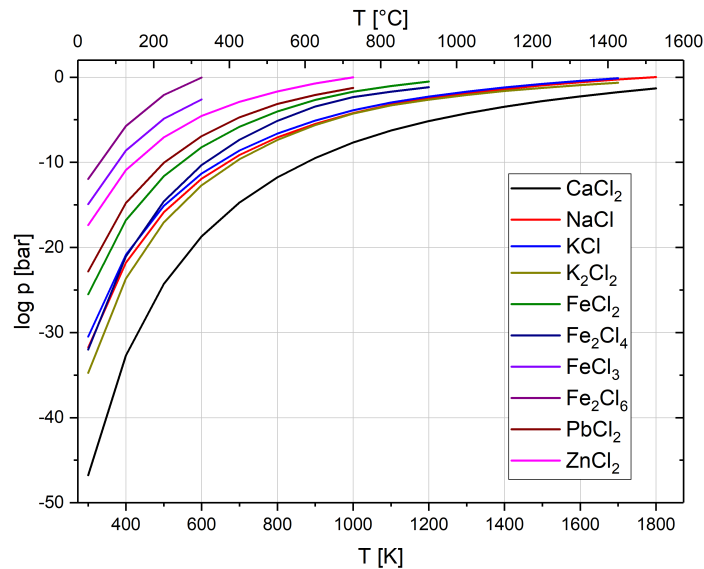


Abb. 2.20: Dampfdrücke verschiedener Chloride^[16]

Die Temperatur der Gase in der Müllverbrennung variiert, wie bereits diskutiert, von etwa 1300°C nach der Verbrennung über ca. 500-600°C an den Überhitzern bis hin zu 200°C und niedriger vor der Rauchgasreinigung. Das Auskondensieren von Chloriden spielt somit bei der Chlorbilanz eine große Rolle. Übersteigt die Konzentration im Rauchgas die thermodynamisch mögliche Konzentration, so ist ein Auskondensieren dieses Überschusses die Folge. Der Hauptteil der Kondensation findet hierbei auf dem Weg zu den Überhitzern auf sehr kleinen Partikeln statt. Dieser Effekt wird in einem späteren Kapitel noch etwas ausführlicher dargestellt.

Zusammenfassend sind hier die Erkenntnisse zu den Einflüssen auf die Stärke der Korrosion auf Grundlage eigener Untersuchungen und Erkenntnissen von Anlagenbetreibern noch einmal festgehalten und diskutiert:

- Die Korrosion der Überhitzerrohre ist auf der Anströmseite höher als auf der Abströmseite.
- Unter Schutzschalen findet weniger Korrosion statt als an Rohren an der gleichen Stelle, Grund dafür ist die höherwertige Legierung (etwa 20% Chrom und 12% Nickel) der Schutzschale.
- Die Temperatur der Oberfläche des Überhitzerrohrs und des Rauchgases sind entscheidend, an Stellen der höchsten Temperatur (Endüberhitzer) wird auch die höchste Korrosion beobachtet (vgl. Flingernsches Korrosionsdiagramm, Abb. ??). Die lokale Rauchgasgeschwindigkeit (Vergleich Vorderwand zu Rückwand) beeinflusst die Korrosionsrate ebenfalls.
- Der Belag baut sich kontinuierlich auf und wird in verschiedenen Abständen unterschiedlich stark abgereinigt (Beispiel MVA Schweinfurt: alle 8 Stunden Rußblasen an den Überhitzern, im Abstand von mehreren Tagen Shower Cleaning im zweiten Zug, im Abstand von einigen Monaten Kurzrevisionen mit Abreinigung, gegen Ende der Laufzeit Abreinigung mittels Sprengreinigung)

Weitere Erkenntnisse aus anderen Untersuchungen:

- Verschiedene MVAs weisen bei ähnlichen Randbedingungen (beispielsweise ähnliche HCl-Gehalte im Rauchgas) stark unterschiedliche Korrosionsraten auf, so kam das GKS 2009 auf Korrosionsraten von 0,33 mm/1000h, die Müllverbrennung Asdonkshof auf Raten unter 0,05 mm/1000h an den Überhitzern^[17].
- Verfahrenstechnik und Konstruktion der Anlagen sind entscheidend für die Korrosion, 2009 wurden Korrosionsraten von 0,25 mm/1000h an Überhitzern mit Schutzschale und 0,5 - 1 mm/1000h an Überhitzern ohne Schutzschalen im GKS beobachtet^[17], dies konnte (vor allem durch eine Absenkung der Rauchgastemperatur vor dem Überhitzer 6) auf ca. 0,25 mm/1000h ohne Schutzschale gesenkt werden.

Unter Zuhilfenahme dieser Beobachtungen und Schlüsse wird am Ende der Arbeit ein Gesamtkonzept zum Verständnis der Hochtemperaturchlorkorrosion erarbeitet und aufgestellt. Zunächst soll im Folgenden allerdings der Belagsaufbau im Fokus stehen.

2.3 Analyse des Belagsaufbaus auf Überhitzern

Der Belagsaufbau und die Untersuchung des Belags unterliegen vielen verschiedenen Einflüssen und Artefakten. So ist die Abscheidung von Partikeln auf Überhitzerrohren abhängig von der Größe der Partikel und deren Fluggeschwindigkeit. Träge Abscheidung der großen Partikel (größer $10 \mu\text{m}$) und z.B. Abscheidung der kleinen Partikel durch Thermophorese (kleiner $5 \mu\text{m}$) sind die vorherrschenden Mechanismen.

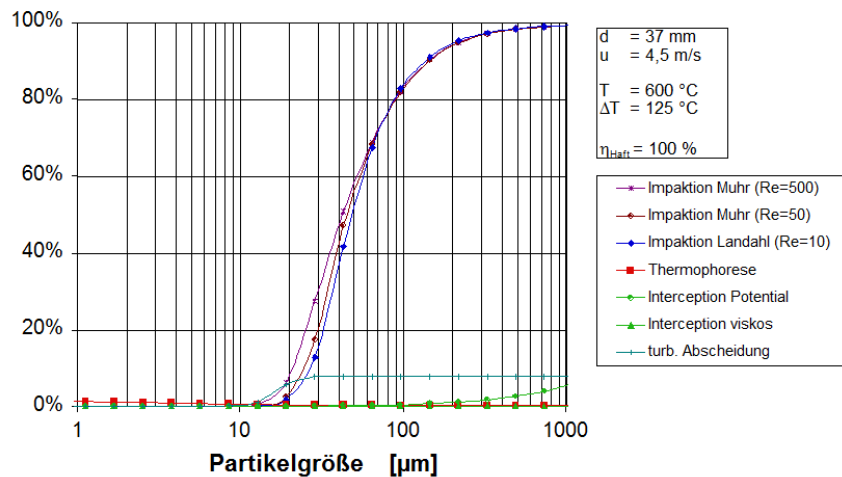


Abb. 2.21: Abscheideeffizienz verschiedener Mechanismen nach Partikelgröße^[18]

Die Abscheideeffizienz großer Partikel auf den Überhitzerrohren ist sehr hoch (ab einer Größe von etwa $200 \mu\text{m}$ beträgt diese annähernd 100%). Die der kleinen Partikel (Partikel kleiner $10 \mu\text{m}$) liegt im niedrigen einstelligen Prozentbereich.

Der mittlere Belagszuwachs auf einem Überhitzerrohr (inkl. Online-Abreinigungen) befindet sich nach einer Berechnung des GKS bei ca. $5 \mu\text{m}/\text{Stunde}$ (etwa $4,5 \text{ cm}/\text{Jahr}$)^[17]. Dies stimmt sehr gut mit den beobachteten Belagsgrößen an entnommenen Rohren überein. Die Struktur des Belags sieht nach 1,5 Jahren etwa wie folgt aus:



(a) Bild eines dichten Belags^[8]



(b) Bild eines Belags in einem intermediären Status - zweigeteilt

Abb. 2.22: Beläge auf der 1. Rohrreihe des Überhitzerpaket 6 im 3. Zug der MVA Schweinfurt nach einer Reisezeit von ca. 18 Monaten

Nach der Abscheidung auf den Überhitzerrohren finden verschiedenste Reaktionen im Belag statt (u.a. Sulfatierung verschiedener Chloride). Bei der Entnahme von Belagsproben ist somit darauf zu achten, mögliche Nachreaktionen zu vermeiden. Darüber hinaus müssen die Proben wasserfrei gehalten werden. Proben aus verschiedenen Bereichen wurden nach der Entnahme gemörsert und mittels EDX im REM untersucht. Aufgrund des teilweisen Transports an Luft und der Präparation an Luft wurde der Sauerstoffanteil herausgerechnet.

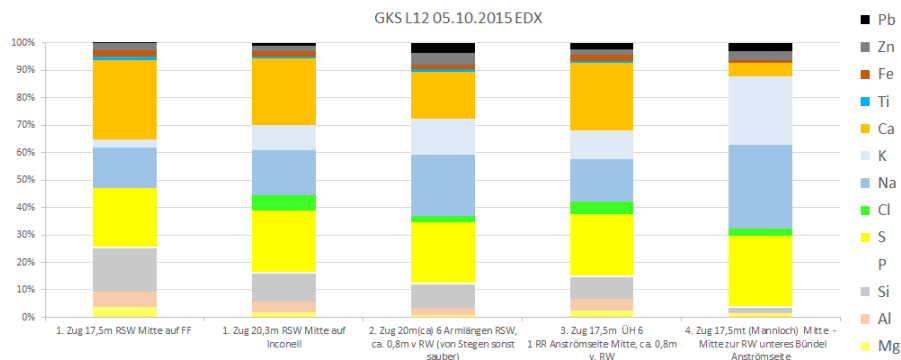


Abb. 2.23: Untersuchung der Beläge der MVA Schweinfurt 2015

Die Beläge weisen über den kompletten Verlauf des Kessels (also in den vier unterschiedlichen Rauchgaszügen) sich verändernde Zusammensetzungen auf. Der Anteil an Kalium nimmt kontinuierlich zu, Chlor ist im Belag auf Feuerfest (also direkt über der Verbrennungszone, Feuerraum) nicht zu detektieren, erst auf Inconel (nach etwa 10 m Rauchgaszug) und im weiteren Verlauf der Züge ist es feststellbar. Der Anteil an Schwermetallen nimmt ebenfalls zu, Aluminium und Silizium nehmen im Gegensatz dazu allerdings ab. Bilanziert man die Anionen und Kationen gegeneinander, so kommt man zu dem Ergebnis, dass im dritten Zug Kalium, Natrium und 30% des Calcium ausreichen, um das Chlor und den Schwefel zu binden. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass das restliche Calcium als Oxid oder einige Alkalien und Erdalkalien als Alumosilikate vorliegen.

Eine Dichteuntersuchung (mittels Pyknometer) einer Belagsprobe des dritten Zugs (17,5 m) bei Raumtemperatur ergab eine mittlere Dichte von $2,783 \text{ g/cm}^3$. Dies ist aufgrund des hohen Anteils an Alkali- und Erdalkalisulfaten (Dichten zwischen $2,7 - 2,9 \text{ g/cm}^3$) und des zum Balanzieren der Anionen- und Kationenbilanz vermuteten Calciumoxids (Dichte = $3,37 \text{ g/cm}^3$) plausibel.

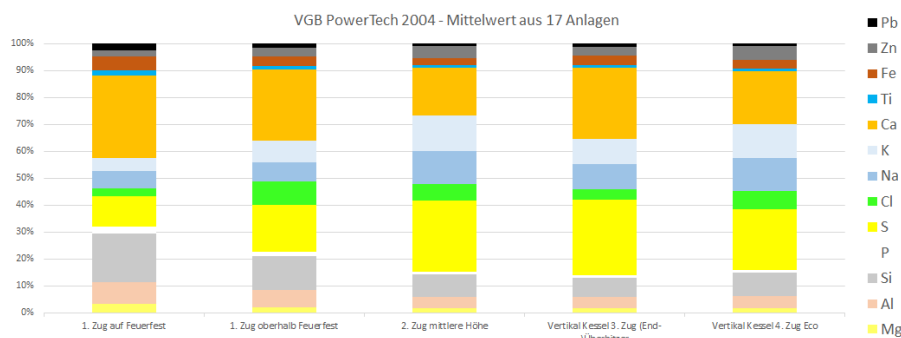


Abb. 2.24: Untersuchung der Beläge aus 17 verschiedenen Anlagen von 2004^[19]

Vergleicht man die aktuell gefundene Zusammensetzung des Belags mit älteren Analysen, so sieht man im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung. Im ersten Zug wurden in früheren Untersuchungen etwas mehr Schwermetalle gefunden. Über alle Züge wurde weniger Natrium festgestellt. Im vierten Zug wurde mehr Calcium, dafür weniger Aluminium und Silizium gefunden. Zu erwähnen ist, dass die aktuellen Untersuchungen mittels EDX, die alten Untersuchungen mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) durchgeführt wurden.

Allerdings ist nicht nur die Zusammensetzung des Belags entscheidend, sondern auch die Struktur des Systems. Aus diesem Grund wurde eine computertomografische Untersuchung des Belags durchgeführt.

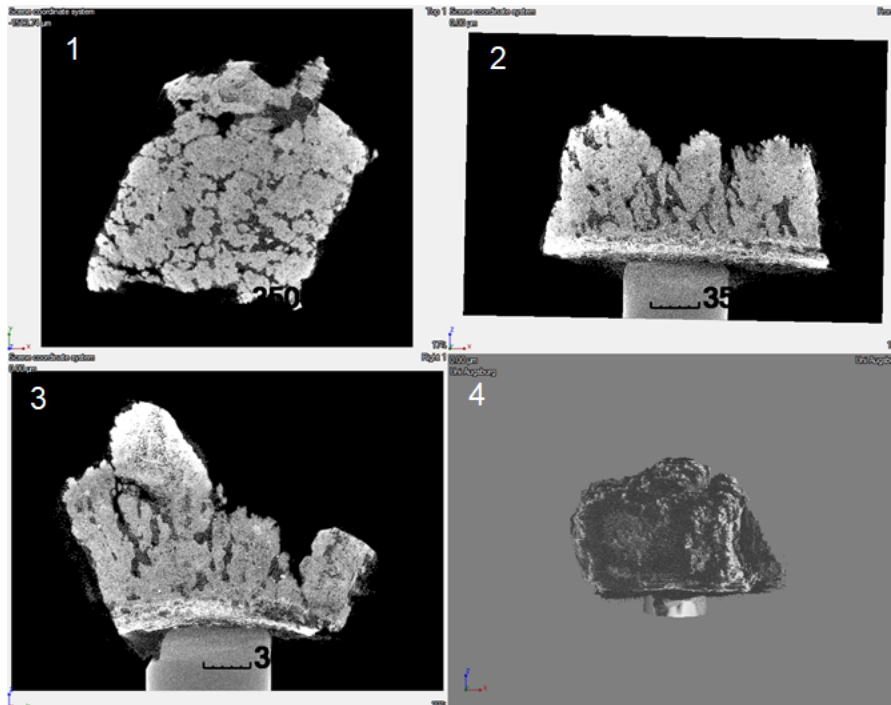


Abb. 2.25: Computertomografie eines Belags^[8]

Die komplette Probe war auf einem Glasstab aufgeklebt. In Abbildung 2.25 erkennt man die offenen Poren des Belags. Es liegen offene Kanäle von der Außenseite des Belags bis fast komplett an die Eisenoxidschicht vor. In Bild 2 und 3 befindet sich auf der Unterseite des Belags eine Eisenoxidschicht.

3 Elektrochemische Korrosionsmessung

Eine Korrosionsreaktion ist ein elektrochemischer Prozess, bei welchem sich ein Metallatom unter der Abgabe von einem oder mehreren Elektronen aus dem Basismaterial herauslöst. Dieser Prozess kann nasschemisch bereits seit vielen Jahren mit Hilfe einer Korrosionszelle gemessen werden. Das korrodierende Material wird dabei in einen Elektrolyten getaucht, und die durch die Korrosion freiwerdenden Elektronen können als Spannung bzw. Stromstärke gemessen werden. Mit Hilfe eines entsprechend konfigurierten Sondenaufbaus wurde seit mehreren Jahren an der Universität Augsburg (Dissertation Waldmann^[11] und Maisch^[12]) und danach durch die Firma Cormorran und Bilfinger die Korrosion im Rauchgas von Müllverbrennungsanlage (und später Kohlekraftwerken) gemessen. Im Folgenden soll genauer auf das Messprinzip der Korrosionsreaktion eingegangen werden und der genaue Aufbau der hierfür eingesetzten Sonde beschrieben werden. Danach wird kurz die Temperaturkorrektur aufgrund der inhomogenen Rauchgastemperatur in der Müllverbrennung diskutiert. Einzelne Zeitabschnitte der Messung zwischen Oktober 2014 und 2015 in der MVA Schweinfurt werden angeführt. Korrelationen zwischen dem gemessenen Korrosionsleitwert und verschiedenen Anlagenparametern (bis zu 94) werden vorgestellt.

Die Auswertung erfolgte zu großen Teilen in Zusammenarbeit mit der bifa / H. Nordsieck.

3.1 Messprinzip

Die Korrosion, also die Abzehrung an Metall bzw. Eisen, kann in eine anodische und eine kathodische Reaktion eingeteilt werden:

Die Anodische Reaktion von Eisen stellt sich folgendermaßen dar:



Eine mögliche Kathodische Reaktion:



Die bei der Anodischen Reaktion freiwerdenden Elektronen können gemessen werden. Dies ist in Abbildung 3.1 durch das Anbringen einer Strommessgeräts veranschaulicht.

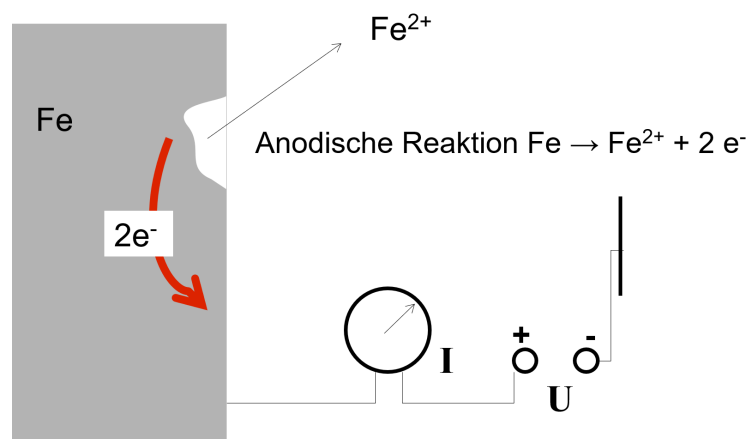


Abb. 3.1: Anodischer Teil der Korrosion mit Strommessung^[20]

Legt man nun eine externe Spannung an, so kann man einen katodischen oder anodischen Prozess erzwingen. Der Stromfluss wird durch die Butler–Volmer–Gleichung beschrieben.

$$I = I_{eq} \cdot \left(\exp\left(-\left(1 - \beta\right) \cdot \frac{Z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (U - U_0)\right) - \exp\left(\beta \cdot \frac{Z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (U - U_0)\right) \right) \quad (3)$$

Trägt man die gemessene Stromstärke gegen die externe Spannung an, so erhält man folgende Abbildung.

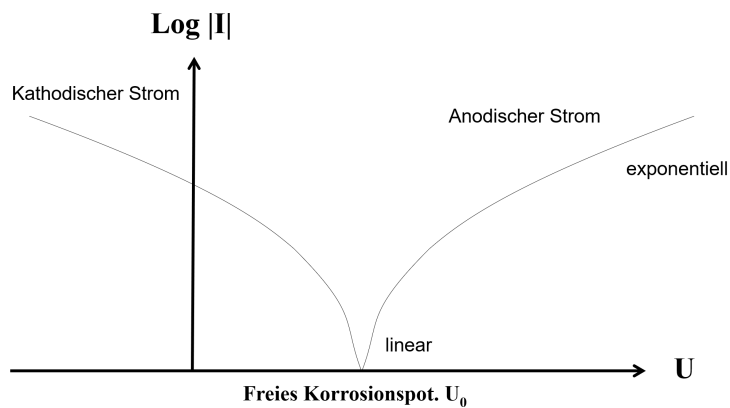


Abb. 3.2: Logarithmus des gemessenen Stroms gegen angelegte Spannung^[20]

Linearisiert man die Butler–Volmer–Gleichung, so kann man durch Messung des linearen Abschnitts (bzw. der Steigung) den Korrosionsleitwert erhalten.

$$I = I_{eq} \cdot \left(\frac{Z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (U - U_0) \right) \quad (4)$$

Die Tangente bei $I = 0$ hat folgende Steigung:

$$\frac{I}{U - U_0} = \frac{Z \cdot F}{R \cdot T} \cdot I_{eq} \quad (5)$$

Der Korrosionsleitwert ist direkt proportional zu $1/R$ (und zum Dickenabtrag pro Zeit).

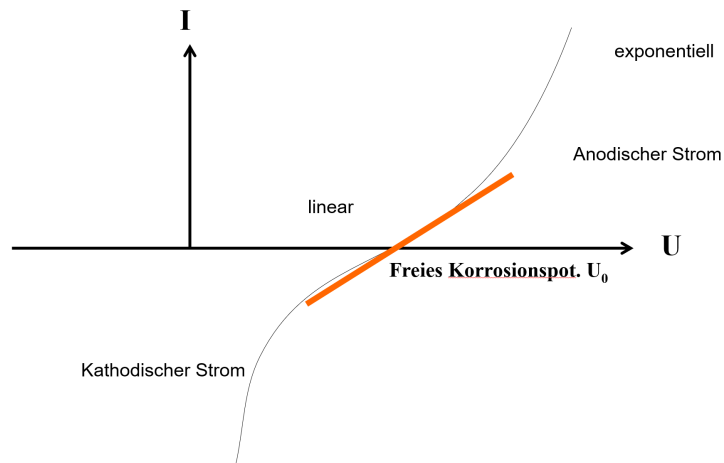


Abb. 3.3: Strom gegen Überspannung^[20]

Zur Messung der Korrosion benötigt man drei verschiedene Elektroden: eine Arbeitselektrode an der die Korrosion stattfindet, eine Gegenelektrode welche den benötigten externen Messtrom liefert und die Referenzelektrode, die ein definiertes Vergleichspotential ausgibt. Wird keine externe Spannung angelegt, so kann man das freie Korrosionspotential messen.

Zur Messung des Korrosionsleitwerts wird mit einer Frequenz von 0,1Hz Sinus eine Spannung von 20 mV angelegt.

3.2 Aufbau der Sonde

Die zur Korrosionsmessung verwendete Sonde ist folgendermaßen aufgebaut:

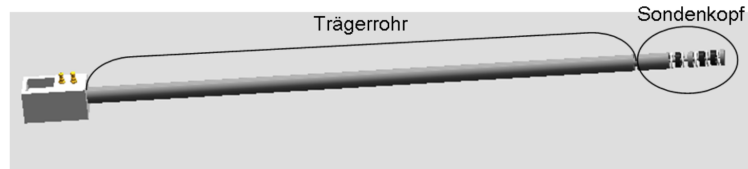


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Sondenkonstruktion^[11]

An einem Trägerrohr (ca. 2,50 m lang) ist der Sondenkopf mit den Elektroden angebracht. Das komplette Rohr wurde kontinuierlich gekühlt dem Rauchgasstrom ausgesetzt.

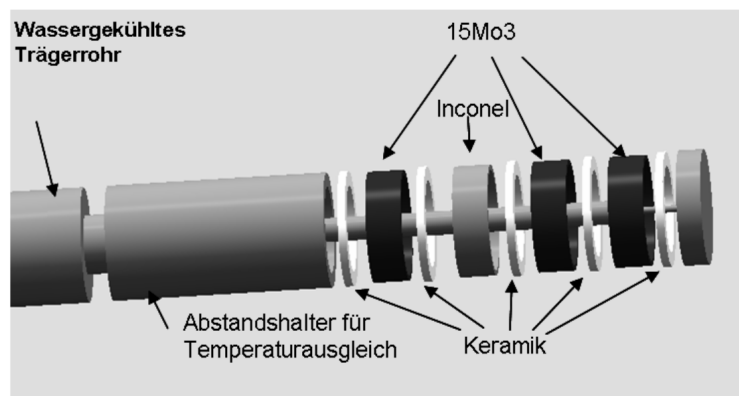


Abb. 3.5: Explosionsdarstellung des Sondenkopfes mit den drei Messelektroden und der Korrosionsprobe^[11]

Am Sondenkopf sind die Elektroden mit Keramik Abstandshaltern (zu Isolierung) angebracht.



Abb. 3.6: Sonde nach ca. 1 Jahr Verweilzeit in der MVA^[9]

Die verwendete Sonde des GKS war über den kompletten Zeitraum der Messung im zweiten Zug auf Höhe des Überhitzers 6 bei 17,5m eingebaut.

3.3 Temperaturbereinigung des Signals

Das gemessene Signal wird als Korrosionsleitwert bezeichnet. Da dieses stark Temperaturabhängig ist, kann man den KLW um die Temperatur bzw. die Temperaturschwankung korrigieren.

$$KLW_{korrigiert} = KLW \cdot \exp\left(\Delta G\left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0}\right)\right) \quad (6)$$

Die Temperaturkorrektur benötigt hierfür verschiedene Parameter. Nach Haider et al.^[21]

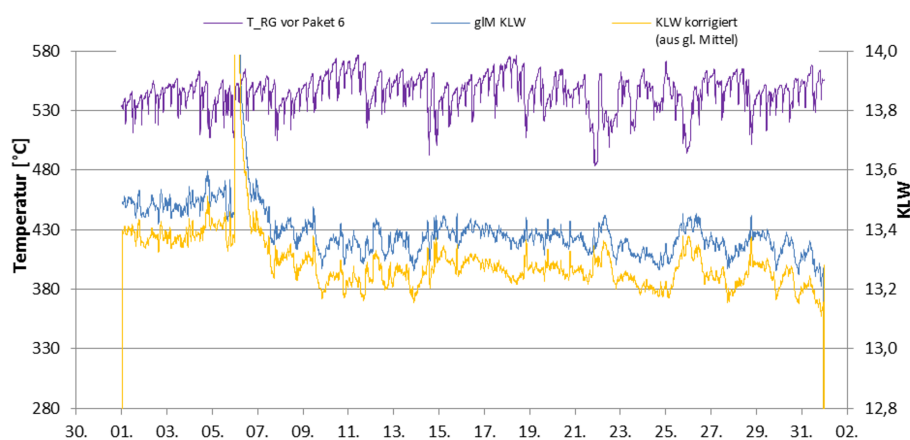


Abb. 3.7: Abbildung des KLW und korrigierten KLW (beides inkl. gleitendes Mittel über 40 min) für den Monat August 2015

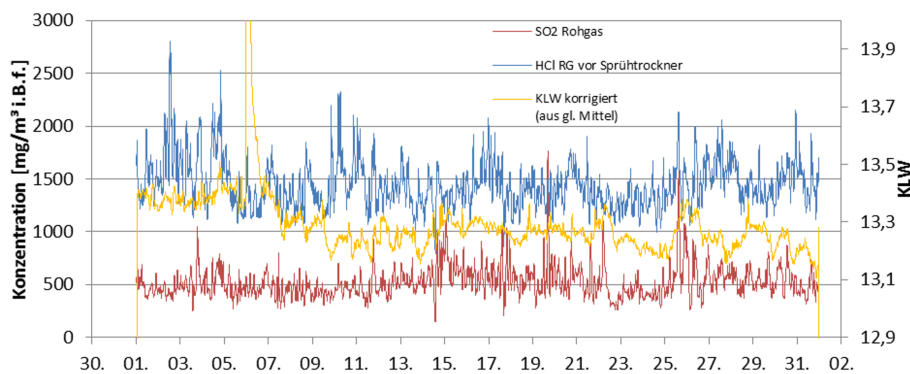


Abb. 3.8: Darstellung des korr. KLW und des HCl bzw SO₂ Gehalts

Die Temperaturkorrektur brachte leider wenig Erkenntnisse, da die Temperaturstabilität des Sondenkopfs durch die Kühlung auf $\pm 1^\circ\text{C}$ gewährleistet ist.

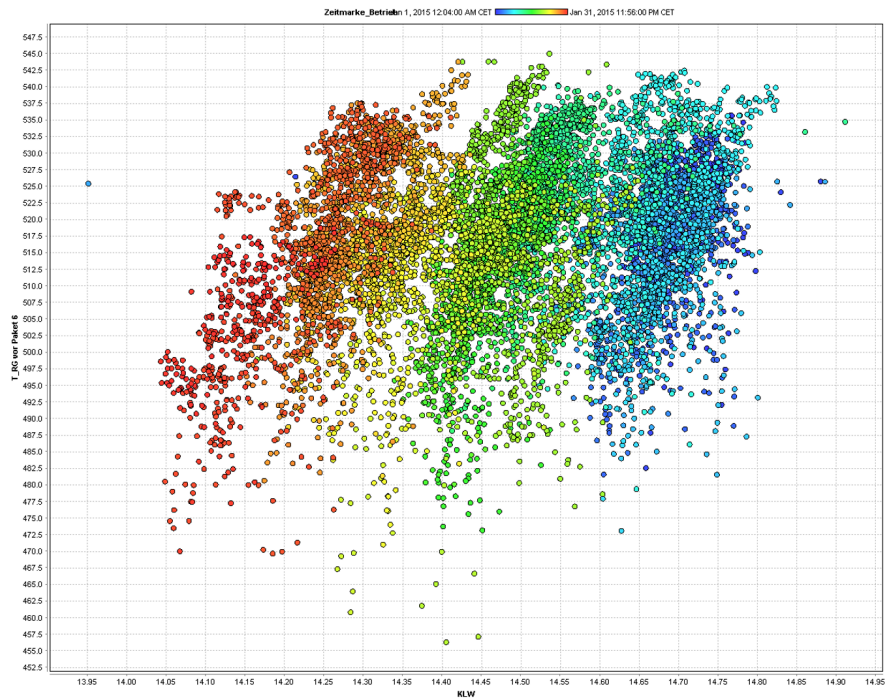


Abb. 3.9: Korrelation der Temperatur mit dem KLW für den Monat Januar 2015

In Abbildung 3.9 sind die einzelnen Zeiträume (Tage) des Monats Januar 2015 farblich codiert. Betrachtet man die einzelnen Zeiten, so erkennt man die Korrelation des KLW mit der Temperatur des Rauchgases am Einbauort. Allgemein ist zu sagen, dass der KLW im Verlauf des Monats zu niedrigeren Werten (also weniger Korrosion) absinkt.

3.4 Betrachtung einzelner Zeiträume

Der KLV wurde über den gesamten Messzeitraum gegen verschiedene Parameter aufgetragen und genauer angeschaut. Verschiedene Auffälligkeiten kamen hierbei zum Vorschein. So erkennt man in Abbildung 3.10, dass nach höheren SO_2 -Peaks der KLV etwa 2-4 Stunden später starken Schwankungen unterliegt. Andererseits treten die ersten Peaks des SO_2 um ca. 14:00 des ersten Tags auf, aber es ist eher ein Absinken des KLV zu beobachten. Es kann auf Grundlage dieses Zeitraums keine klare Aussage getroffen werden.

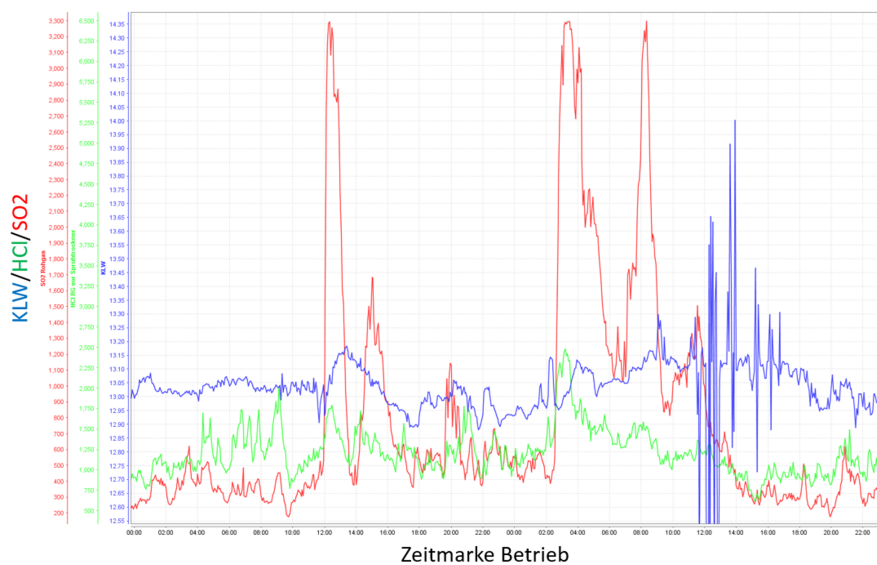


Abb. 3.10: Auftragung des KLV mit dem HCl- und SO_2 -Gehalt für den 27. und 28. Februar 2015

Ein Zusammenhang des KLV mit der Temperatur des Feuerraums bzw. des CO Gehalts ist zu beobachten. Der KLV sinkt als Ursache dieses Einbruches in der Verbrennung stark ab. Dieser Effekt ist sehr wahrscheinlich auf das ebenfalls erfolgende Absinken der Temperatur am Überhitzer 6 zurückzuführen.

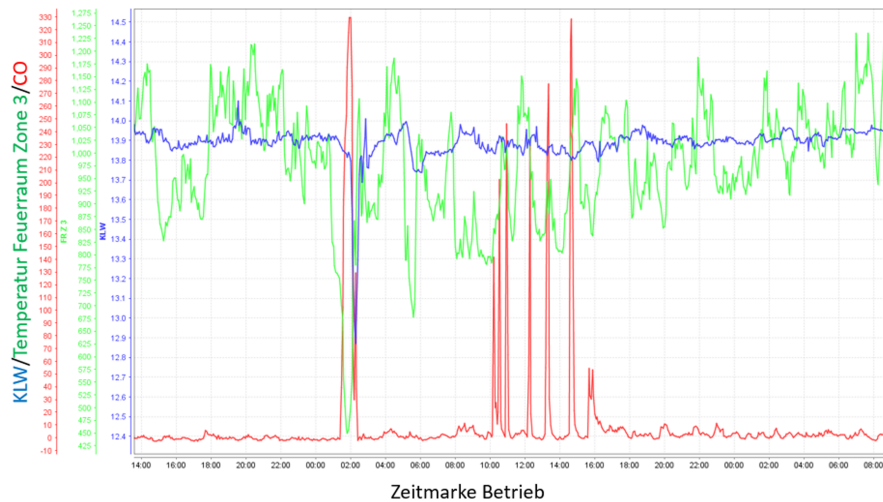


Abb. 3.11: KLV, Temperatur des Feuerraums (Zone 3) und CO-Gehalt für 13. und 14. Februar 2015

Betrachtet man den 13. und 14. Februar, so erkennt man ein gegenläufiges Verhalten des KLV zur Temperatur.

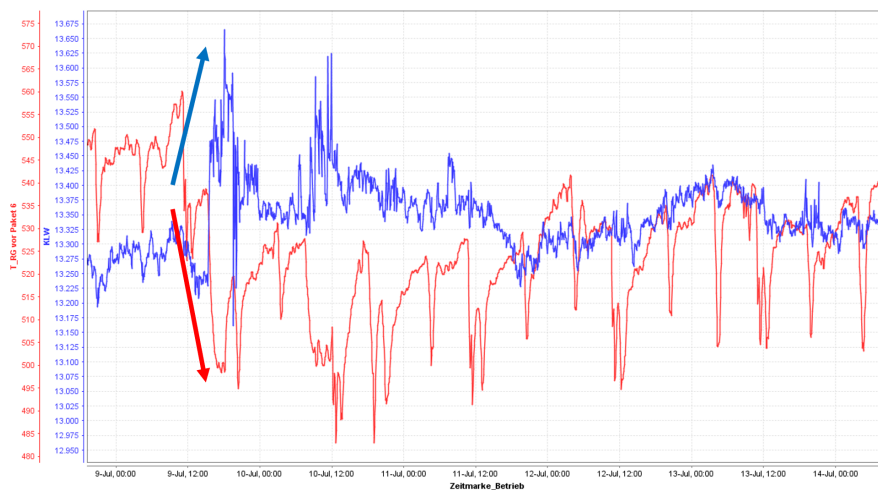


Abb. 3.12: KLV und Temperatur vor Überhitzer 6 für 9. bis 14. Juli 2015

Trägt man den selben Zeitraum mit den HCl und SO₂ Werten auf, so erkennt man für den ersten Peak des K LW einen Anstieg des SO₂. Allerdings ist für den zweiten Peak keinerlei vergleichbarer Effekt in der SO₂-Konzentration zu beobachten.

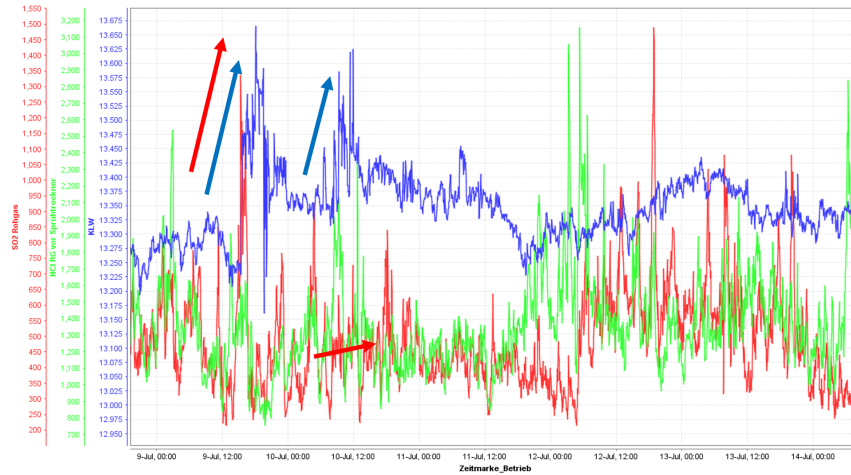


Abb. 3.13: K LW, HCl und SO₂ Gehalt für 9. bis 14. Juli 2015

Erst der Vergleich mit den CO-Werten zeigt eine Übereinstimmung. Allerdings ist der hier auftretende Effekt genau entgegengesetzt zu dem vorher beobachteten Abfall des K LW bei Auftreten der CO-Spitze (Vgl. Abb. 3.11)

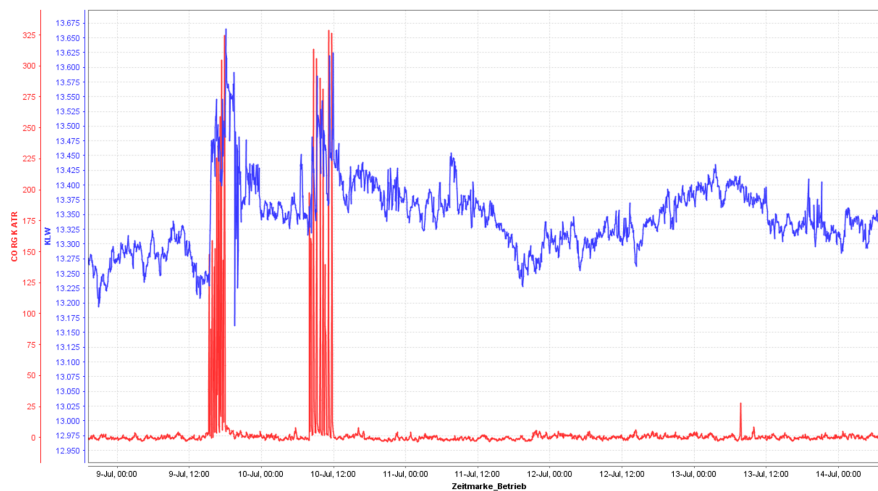


Abb. 3.14: K LW und CO-Gehalt für 9. bis 14. Juli 2015

3.5 Korrelation verschiedener Anlagenparameter mit dem KLW

Trägt man den gemessenen KLW des Monats April 2015 gegen die gemessene Temperatur vor dem Überhitzer 6 auf, so erhält man folgendes Diagramm:

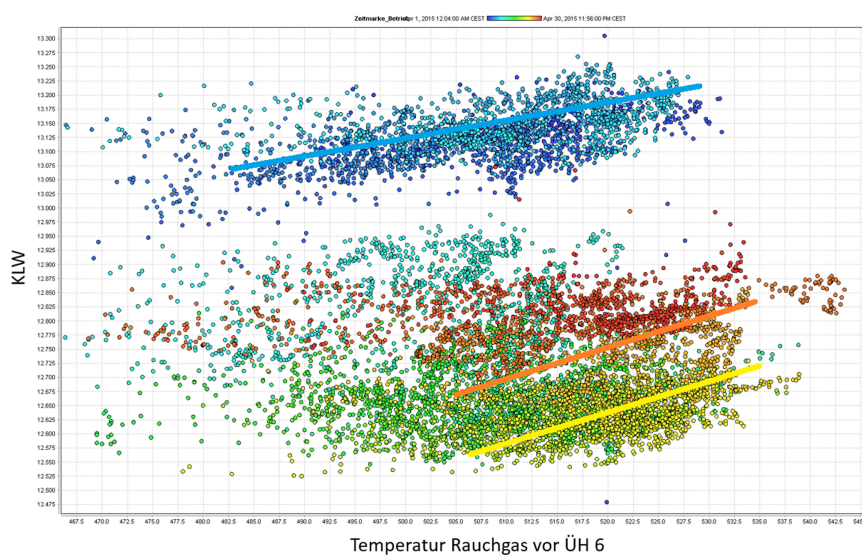


Abb. 3.15: Auftragung des KLW gegen die Temperatur des Rauchgases am Überhitzer 6

Farblich skizziert in Abbildung 3.15 sind die jeweiligen Zeiträume. Vom Anfang des Monats (blau) über die Mitte (grün) bis zum Ende des Monats April (rot). Es ist relativ gut zu erkennen, dass über den gesamten Monat gesehen keine Korrelation zu erkennen ist, sondern erst wenn man kleinere Zeitabschnitte anschaut (Trendlinien).

Wie bereits in Abb. 2.19 für den Monat März zu erkennen, zeigt sich eine Korrelation zwischen dem SO_2 und HCl Gehalt.

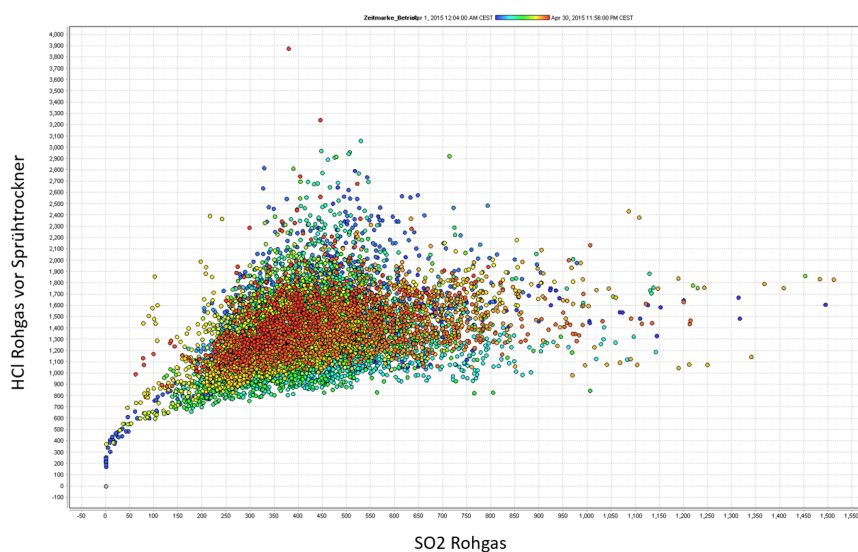


Abb. 3.16

Die Korrelation des HCl Gehalts im Monat April mit dem KLW zeigt keine Auffälligkeiten. Der KLW zeigt mehrere Sprünge, diese sind aber nicht auf den HCl Gehalt im Rohgas zurückzuführen.

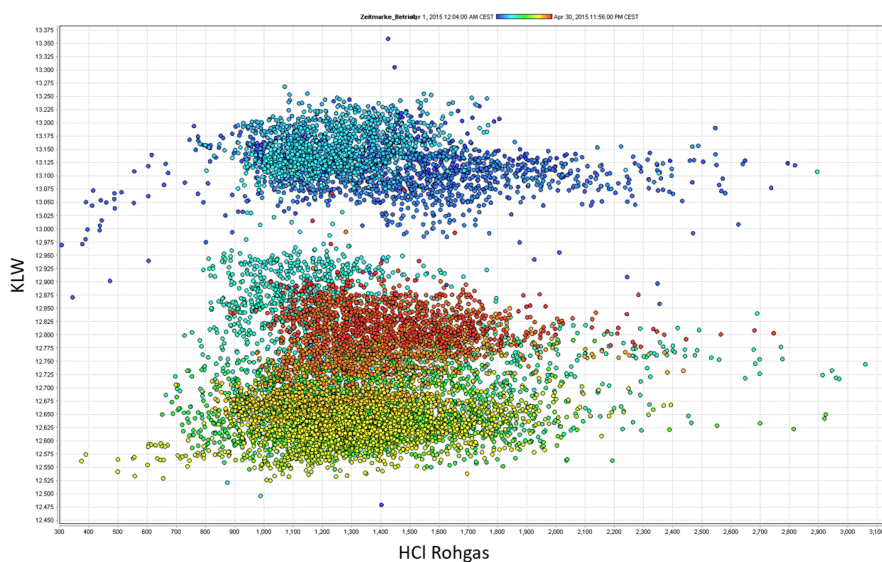


Abb. 3.17

Versucht man den KLV mit dem SO_2 Gehalt zu korrelieren, so sieht man keinen Zusammenhang.

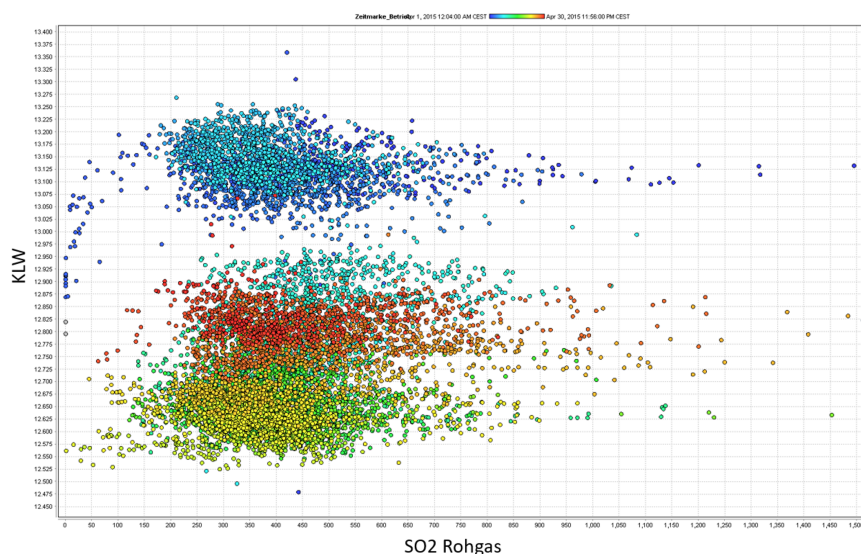


Abb. 3.18

Eine Hauptkomponenten-Analyse der Betriebsparameter mit dem KLV wurde ebenfalls versucht, brachte aber außer den erwarteten Zusammenhängen (Temperatur des Rauchgases in allen verschiedenen Bereichen) keine neuen Erkenntnisse.

Man kann folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Eine starke Temperaturabhängigkeit der Korrosion ist festzustellen. Der KLV korreliert über einen Zeitraum von mehreren Tagen mit der Temperatur des Rauchgases.
- Es ist keine Abhängigkeit vom HCl-Gehalt des Rauchgases zu erkennen, dies entspricht auch allen früheren Untersuchungen.
- Eine Erhöhung des Gehalts an Schwefeldioxid korreliert mit einer Erhöhung des HCl-Gehalts. (Vgl. Abb. 2.19).

4 Chemische Reaktionen

Um das Problem der Korrosion genauer zu analysieren, wurde ein kurzer Einblick in die Abläufe einer Müllverbrennung gegeben, das typische Erscheinungsbild der Hochtemperatur-Chlorkorrosion diskutiert und die unterschiedlichen Formen der Abzehrung in der Müllverbrennung anhand einer Vielzahl an untersuchten Proben dargelegt. Verschiedene mögliche Einflussgrößen (Temperatur und Gasphase) wurden diskutiert und der Aufbau von Belägen und Partikeln erörtert.

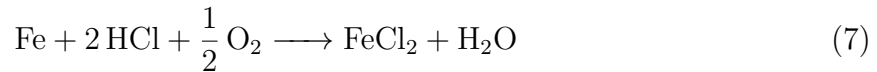
Die bisher erlangten Erkenntnisse sollen nun mit chemischen Reaktionen verknüpft werden, um die Abläufe der Korrosion und Chlorfreisetzung besser verstehen zu können. Hierbei spielen Daten aus der Literatur eine wichtige Rolle, da sie helfen, die einzelnen entscheidenden Reaktionen bereits im vorab (vor den eigenen Untersuchungen im Labor) zu identifizieren.

4.1 Die Korrosionsreaktion und Folgereaktionen

Als Korrosionsreaktion an sich versteht man die Reaktion eines aggressiven Mediums (in diesem Fall einer Chlorspezies) mit, im vorliegenden Fall, einem Metall. Der beobachtete Aufbau der Korrosionsschichten wurde bereits in Kapitel 2.1 (bzw. Abbildung 2.5) erörtert. Folgende Gleichungen können für den beobachteten Aufbau der Korrosionsschichten verantwortlich sein.

4.1.1 Reaktion Chlor mit Eisen

Die grundlegende Korrosionsreaktion ist der Angriff auf das Metall. Im vorliegenden Fall kann davon ausgegangen werden, dass dieser durch eine Chlorspezies vollführt wird und als Endresultat Eisenchlorid vorliegt.



Die Reaktion verschiedener Chlorspezies mit Eisen oder Eisenlegierungen ist seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung. Außer dem detaillierten Erscheinungsbild der Korrosion (Aufbau der Korrosionsschichten, flächiger oder lokaler Angriff), spielt vor allem die Reaktionskinetik, also die Geschwindigkeit der Reaktion, eine wichtige Rolle. Diese ist abhängig von einer Vielzahl an Parametern, vor allem aber von Temperatur, Zeit und Partialdruck der einzelnen Gase. Die Reaktionsrate der Korrosion ist somit die umgewandelte Stoffmenge (durch Korrosion abgezehrtes Eisen) geteilt durch den Partialdruck (der Chlorspezies), die Zeit und die gesamte Oberfläche des Metalls.

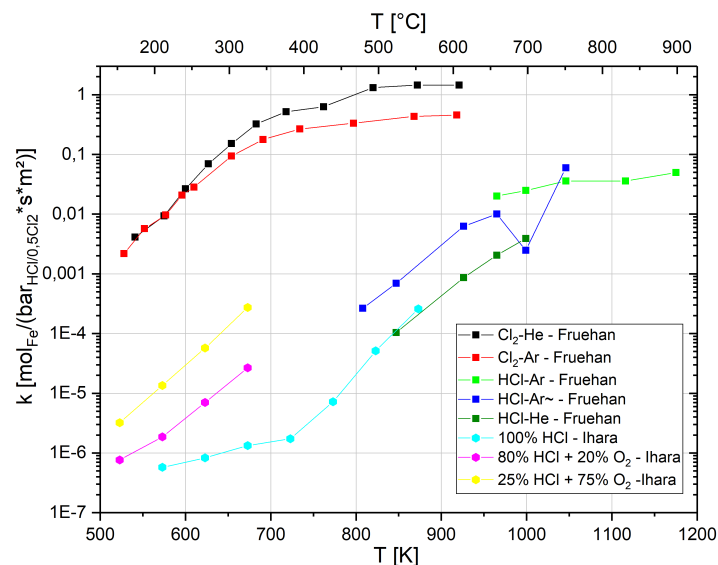


Abb. 4.1: Reaktionsrate k von Chlor mit Eisen in logarithmischer Auftragung^{[22] [23] [24]}

Die Korrosionsversuche von Fruehan et al.^{[22] [23]} wurden mit HCl (im Temperaturbereich von 500 bis 900°C) oder Cl_2 (im Temperaturbereich von 150 bis 600°C) in verschiedenen Trägergasen durchgeführt. Die unterschiedlichen Reaktionsraten in Abhängigkeit von der Benutzung von Argon oder Helium führen Fruehan et al. auf unterschiedliche Interdiffusionskoeffizienten zurück. Leider ist für einen Teil der Versuche von HCl in Argon kein Partialdruck angegeben, sodass dieser für die hier erfolgte Auswertung abgeschätzt wurde, um bei gleicher Temperatur die gleichen Umwandlungsraten (wie bei den Werten mit

Angabe des Partialdrucks) errechnen zu können.

Ihara et al.^[24] untersuchten drei verschiedene Zusammensetzungen (im Temperaturbereich von 150 bis 550°C), wobei 25% HCl und 75% O₂ die höchste Reaktionsrate vorweisen. Aus den festgestellten Reaktionsraten ist es möglich, folgenden Arrheniusplot zu generieren.

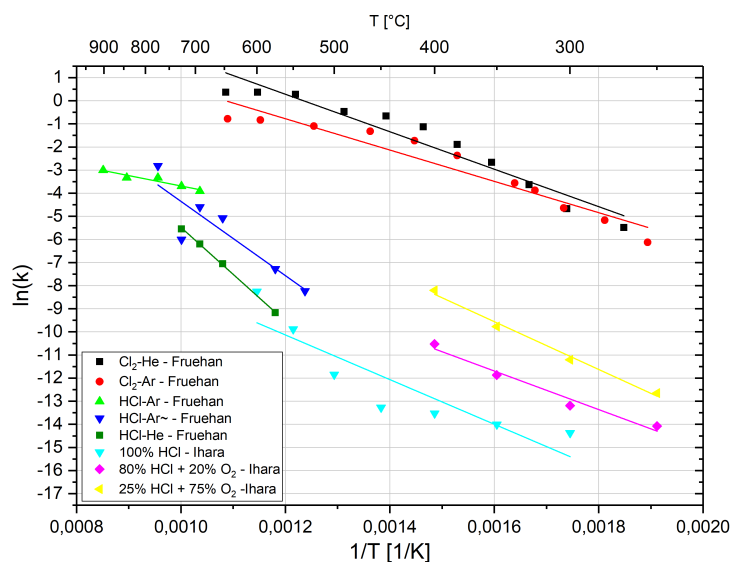


Abb. 4.2: Arrheniusplot für die Reaktion von Chlor mit Eisen^{[22] [23] [24]}

Die Aktivierungsenergie der einzelnen Reaktionen lässt sich aus der Steigung der Geraden der linearen Fits berechnen.

Tab. 4.1: Aktivierungsenergie für Reaktion von Chlor mit Eisen nach Fruehan et al.^{[22] [23]} und Ihara et al.^[24]

Fruehan ^{[22] [23]}	E_A [kJ/mol]	\pm	$\ln(A)$	\pm
Cl ₂ (He)	67,39	5,82	10,01	1,03
Cl ₂ (Ar)	56,33	5,19	7,35	0,96
HCl (Ar)	37,26	6,55	0,79	0,74
HCl (Ar~)	133,52	33,43	11,71	4,37
HCl (He)	168,95	3,13	14,84	0,40
Ihara ^[24]				
100% HCl	80,30	17,22	1,45	2,95
80% HCl (20% O ₂)	69,40	8,13	1,66	1,65
25% HCl (75% O ₂)	86,01	5,75	6,99	1,17

Die Reaktion von Cl₂ mit Eisen weist eine Aktivierungsenergie zwischen 56 und 67kJ/mol

auf. Betrachtet man allerdings die Fit-Kurven, so ist zu erkennen, dass je nach Temperaturbereich (unter bzw. oberhalb von 400°C) vermutlich zwei verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Prozesse vorliegen, welche unterschiedlich schnell ablaufen.

Auch für die Fit-Kurve der 100% HCl Versuche von Ihara et al. ist der lineare Fit wahrscheinlich eher ungünstig. Allgemein ist festzuhalten, dass die Aktivierungsenergie aller HCl-Versuche eine sehr hohe Streuung aufweist (je nach verwendeten Träger- bzw. zusätzlichem Reaktionsgas), es ergibt sich jedoch ein Mittelwert von ca. $95,5\text{kJ/mol}$.

4.1.2 Reaktion von Eisenchlorid

Für das bei der Korrosionsreaktion entstandene Eisenchlorid ist es möglich, mit einer Software zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten (Factsage 7.1a von GTT - Klaus Hack) ein sog. predominance Diagramm zu berechnen, welches die vorherrschenden Phasen bei unterschiedlichen Partialdrücken und einer festen Temperatur im Thermodynamischen Gleichgewicht anzeigt.

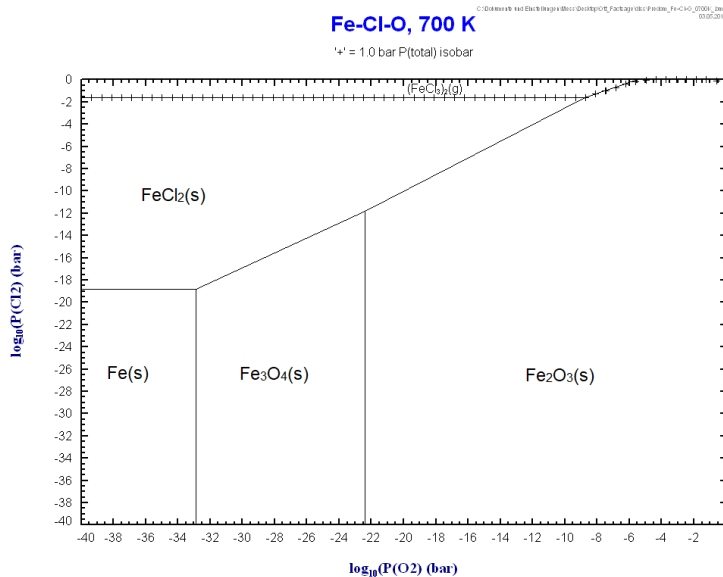
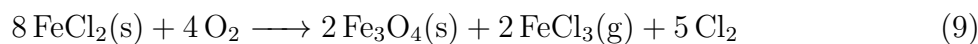


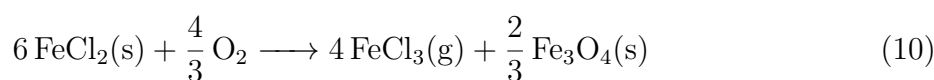
Abb. 4.3: Predominance Diagramm, abhängig von den Partialdrücken Cl_2 und O_2

Eisenchlorid (FeCl_2) ist bei einer Temperatur von 427°C erst ab einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-10} bar stabil. Die bei höheren Partialdrücken möglichen ablaufenden Reaktionen können wie folgt beschrieben werden:



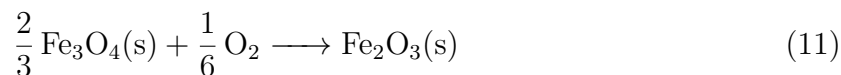
$$\Delta G_f(700 \text{ K}) = -227,29 \text{ kJ/mol}$$

Oder:



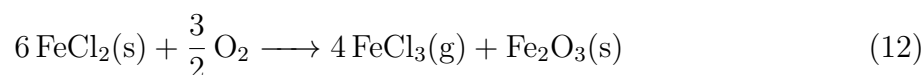
$$\Delta G_f(700 \text{ K}) = +204,18 \text{ kJ/mol}$$

Das entstehende Fe_3O_4 kann weiterreagieren gemäß:



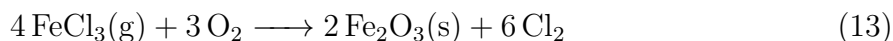
$$\Delta G_f(700 \text{ K}) = -47,23 \text{ kJ/mol}$$

Somit kann je nach anwesender Sauerstoffmenge auch die folgende Reaktion stattfinden:



$$\Delta G_f(700 \text{ K}) = -83,62 \text{ kJ/mol}$$

Im weiteren Verlauf:



$$\Delta G_f(700 \text{ K}) = -308,98 \text{ kJ/mol}$$

Aus FeCl_2 entsteht also je nach Menge des anwesenden Sauerstoffs entweder Fe_3O_4 (wenig Sauerstoff) oder Fe_2O_3 (viel Sauerstoff). Chlor als Cl_2 kann sowohl bei der Oxidierung von FeCl_2 als auch von FeCl_3 entstehen. Zu beachten ist, dass FeCl_3 bei einer Temperatur von 427°C gasförmig ist. Aus diesem Grund kann es für den Transport von Eisen zwischen den Korrosionsschichten und heraus aus diesen verantwortlich gemacht werden. Der Partialdruck der Eisenoxide ist bei den vorherrschenden Temperaturen hierfür viel zu niedrig, ebenso wie der von FeCl_2 (etwa 10^{-5} bar bei 450°C).

Berechnet man die Stoffmengen für die Spezies FeCl_2 , O_2 und H_2O (und zur Balanzierung der Anteile N_2), so erhält man folgenden Graphen:

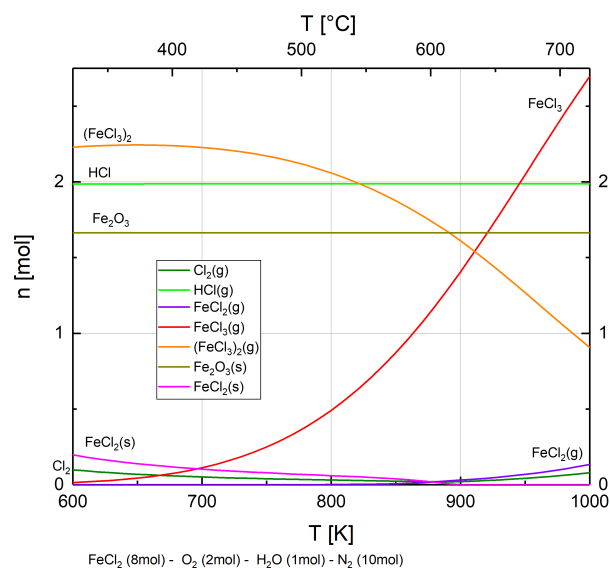


Abb. 4.4: Thermodynamische Gleichgewichts-Berechnung: 8 mol FeCl_2 , 2 mol O_2 und 1 mol H_2O

Berechnungen können nur das thermodynamische Gleichgewichts-Verhalten der Reaktionspartner darstellen. Die sich aus der Reaktionskinetik und der Verfügbarkeit der einzelnen Reaktionspartner ergebende Geschwindigkeit der Reaktionen wird hierbei nicht betrachtet. Aus den vorgestellten Berechnungen kann man lediglich die Richtung der Reaktionen herleiten und beschreiben.

Eisenoxid und HCl sind im vorliegenden Temperaturbereich mit den gegebenen Elementen stabil. Gasförmiges Eisen(III)-chlorid liegt in zwei Formen vor, nämlich als $(\text{FeCl}_3)_2$ und bei höheren Temperaturen als FeCl_3 .

Die Menge an FeCl_2 nimmt zuerst ab und tritt erst bei hohen Temperaturen gasförmig wieder auf.

4.1.3 Deacon-Gleichgewicht

Das Deacon-Gleichgewicht beschreibt die Reaktion zwischen HCl und Cl₂. Die Reaktion erfolgt mit Wasser oder/und Sauerstoff und stellt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein.

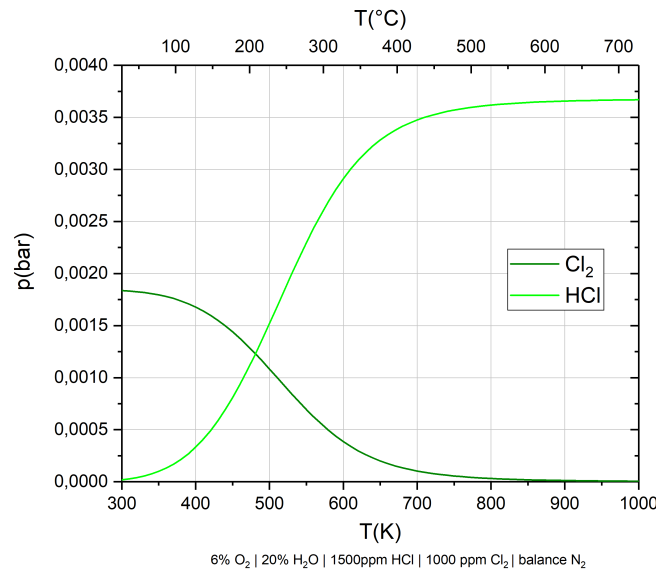


Abb. 4.5: Thermodynamische Berechnung des Deacon Gleichgewichts mit festem Partialdruck an Sauerstoff und Wasser (vergleichbar zur Atmosphäre einer MVA)

Abhängig vom H₂O und O₂ Partialdruck verschiebt sich der Übergang zu höheren oder niedrigeren Temperaturen. Im vorliegenden Fall (vergleichbar zur MVA) stellt sich das Gleichgewicht der Partialdrücke für etwa 200°C ein. Bei 430°C (Rohrwandtemperatur der Überhitzer) existieren nur noch etwa 2% des Chlors in Form von Cl₂.

Durch Umstellen der Formel für die Reaktionskinetik der Gleichung 14 erhält man folgende Abhängigkeit:

$$\frac{[p(\text{Cl}_2)]^2}{[p(\text{HCl})]^4} \propto \frac{p(\text{O}_2)}{[p(\text{H}_2\text{O})]^2} \quad (15)$$

Es ist anhand der Formel 15 möglich zu sehen, welchen Einfluss der Anteil der jeweiligen Spezies (Wasser oder Sauerstoff) auf das Gleichgewicht hat. Erhöht sich der Sauerstoffpartialdruck, so steigt die Cl₂-Konzentration, senkt man den Sauerstoffpartialdruck, so steigt die HCl-Konzentration.

Dieser Zusammenhang lässt sich u.a. wie folgt darstellen:

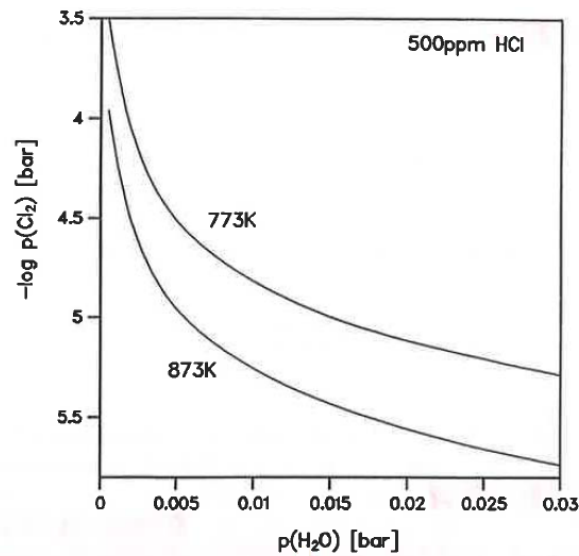
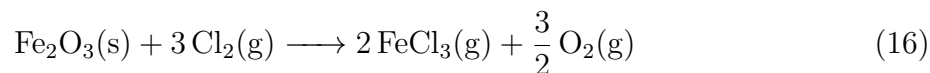


Abb. 4.6: Deacon Gleichgewicht: Cl_2 -Partialdruck gegen Wassergehalt bei 50000 ppm O_2 und 500 ppm HCl^[25]

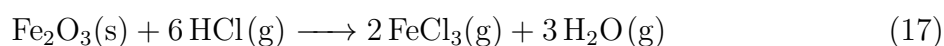
Bei einem festen Gehalt an Sauerstoff und einer gegebenen Menge an HCl steigt der Cl_2 Partialdruck mit sinkendem Wassergehalt.

4.1.4 Konkurrenzreaktion von HCl oder Cl₂ mit Eisenoxid

Die Reaktion von HCl oder Cl₂ mit Eisenoxid als Konkurrenzreaktion zu der Reaktion mit Eisen ist alternativ vorstellbar. Fruehan et al.^[26] untersuchten dies ebenfalls. Folgende Reaktionen sind möglich:



$$\Delta G_f(700 \text{ K}) = +154,49 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_f(700 \text{ K}) = +120,22 \text{ kJ/mol}$$

Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, dass die Porosität des Eisenoxids eine Rolle spielt. Bei Cl₂ erreichten sie im dichteren Eisenoxid die höhere Umsatzrate, im Fall des HCl war genau das Gegenteil der Fall. Die Reaktionsraten erscheinen linear mit dem Partialdruck der jeweiligen Chlorspezies zu sein, wobei die Reaktionsrate von HCl etwa doppelt bis dreifach so hoch erscheint (bei einer um 100°C höheren Versuchstemperatur bei den Versuchen mit Cl₂, die Versuche mit HCl fanden bei 900°C statt, die mit Cl₂ bei 1000°C statt). Allgemein wurden Versuche im Temperaturbereich von 800 bis 1200°C durchgeführt.^[26]

4.1.5 Quellen des Chlors

Für die Korrosionsreaktion entscheidend ist die Anwesenheit von Chlor. Hierzu lassen sich verschiedene Quellen identifizieren:

- Enthalten im Rauchgas der Müllverbrennung
- Freisetzung aus der Reaktion von Eisenchlorid zu Eisenoxid
- Reaktion von chlorhaltigen Salzen (Chloriden) mit Schwefel (im Folgenden diskutiert)

4.2 Die Sulfatierungsreaktion

Die während der Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen ablaufenden möglichen Reaktionen wurden bereits weitgehend erörtert und diskutiert. Ein dabei wichtiger ablaufender Prozess ist die Freisetzung von Chlor im Belag. Im Folgenden werden die dafür hauptsächlich verantwortlich gemachten Reaktionen präsentiert und erste Einblicke in die Kinetik dieser Reaktionen auf Grundlage von Ergebnissen aus der Literatur gegeben.

4.2.1 Reaktion von Schwefeldioxid mit Chloriden

Die Sulfatierungsreaktion liefert abhängig vom Wassergehalt unterschiedliche Reaktionsprodukte, in diesem Zusammenhang soll auf das Kapitel 4.1.3 Deacon-Gleichgewicht (S.50) verwiesen werden.

Eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen der Chloride mit der Gasatmosphäre einer Müllverbrennungsanlage ist vorstellbar. Im der Folgenden Abbildung ist für alle Reaktionen der natürliche Logarithmus der Reaktionsrate gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Aus dieser Darstellung lässt sich vorhersagen ob eine Reaktion stattfindet oder nicht:

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (18)$$

$$\ln(k) = -\frac{\Delta G}{R \cdot T} \quad (19)$$

Ist $\ln(k) < 0$ für eine Reaktion, so bedeutet dies das $\Delta G > 0$ ist. Das Edukt ist also stabiler wie das Produkt.

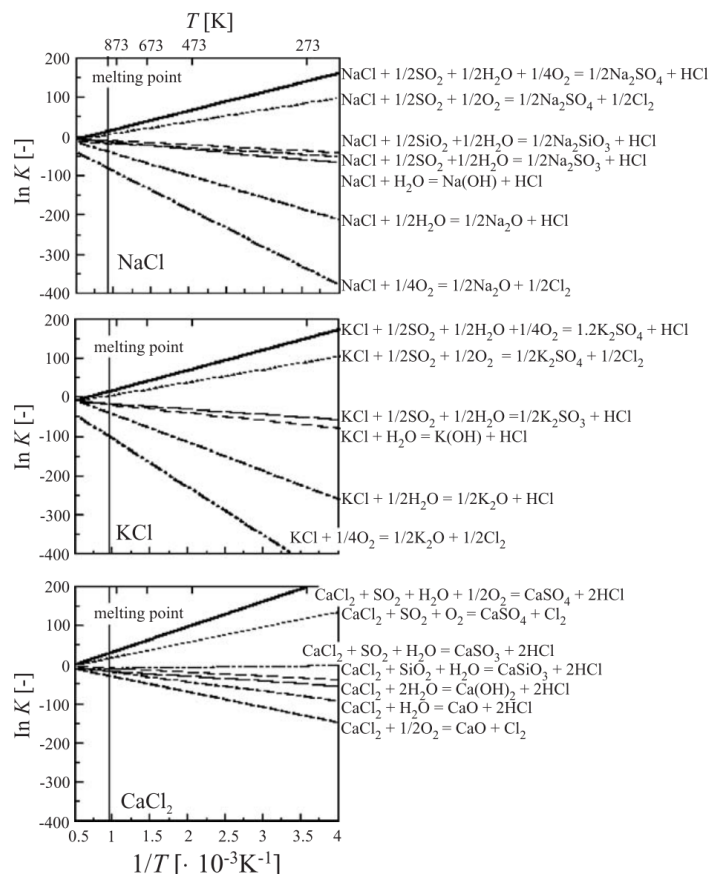
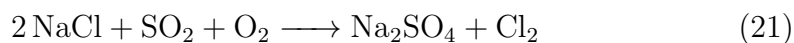
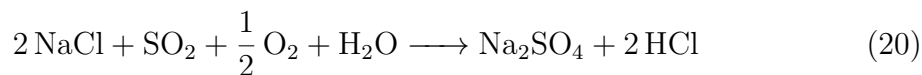


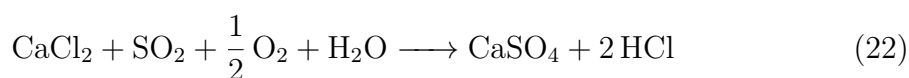
Abb. 4.7: Gleichgewichtsdiagramme für die Chlorfreisetzung aus NaCl, KCl und CaCl₂^[27]

Für $\ln(k) > 0$ muss $\Delta G < 0$ sein, die Reaktion läuft also in Richtung der Produkte ab. Die bei 400°C wahrscheinlich ablaufenden Reaktionen, die alle Reaktionen mit Chlorfreisetzung beschreiben, sind also:

- Sulfatierung von Natriumchlorid (Kaliumchlorid analog):



- Sulfatierung von Calciumchlorid:



Das freigesetzte Chlor kann nun seine korrosive Wirkung entfalten. Die Sulfatierungsreaktion erfolgt allerdings in mehreren Teilschritten. Als kinetisch limitierender Schritt der

Sulfatierungsreaktion wird im Allgemeinen die Oxidation des SO_2 zu SO_3 angesehen. Diese kann unter anderem durch Eisenoxid katalysiert werden. Aus diesem Grund ist diese Reaktion gesondert dargestellt. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird auf diesen Effekt weiter eingegangen.

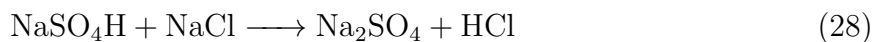
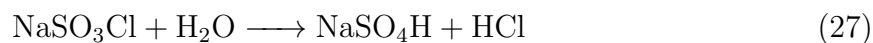
Reaktion des SO_2 zu SO_3 :



Der weitere Schritt ist nun die Reaktion z.B. eines NaCl -Moleküls mit dem SO_3 :



Erst das Auftreffen eines O_2 oder H_2O Moleküls und eines weiteren NaCl -Moleküls bilden die stabilen Produkte (siehe auch Glarborg et al.^[28]):



Mit Hilfe des Programms Factsage ist es möglich, die thermodynamisch vorliegenden Phasen der Reaktion von z.B. NaCl zu Na₂SO₄ im interessanten Temperaturbereich von 600 – 1000K (etwa 327 – 727°C) zu berechnen.

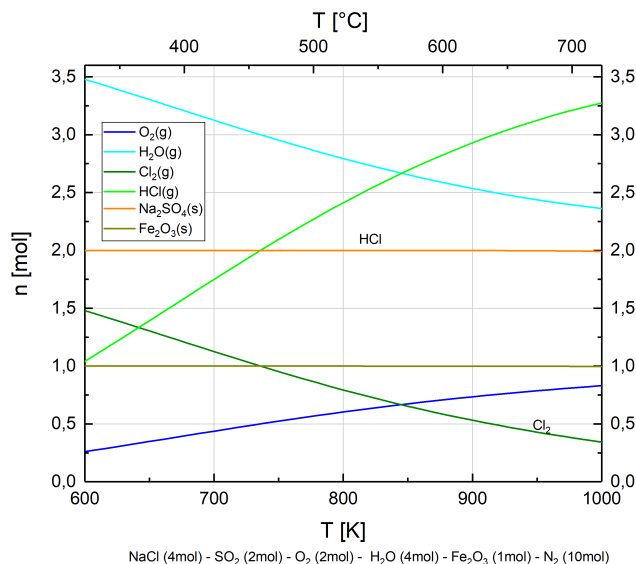


Abb. 4.8: Thermodynamische Berechnung: 4 mol NaCl, 2 mol SO₂, 2 mol O₂, 4 mol H₂O und 1 mol Fe₂O₃

Natriumsulfat und Eisenoxid sind in der gegebenen Atmosphäre über den kompletten Temperaturbereich stabil. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt somit komplett auf der Seite der Produkte. Der Wasser- und Sauerstoffgehalt beeinflusst lediglich die Konzentration an HCl und Cl₂. Schwefel geht bei perfekter Stöchiometrie komplett in das Natriumsulfat über.

Die Kinetik der Sulfatierungsreaktion ist bereits seit einiger Zeit Gegenstand der Forschung. Bekannte Veröffentlichungen und eigene Untersuchungen an der Universität Augsburg und des bifa Umweltinstitut Augsburg werden im Folgenden diskutiert und die Ergebnisse präsentiert, um einen ersten Einblick in die Reaktion zu gewähren.

Die Umsatzrate der Sulfatierung wird aus dem Umsatz der Salzproben im Experiment berechnet. Die Abhängigkeit von der Versuchszeit wird als linear angenommen und die Reaktion als Oberflächenreaktion charakterisiert. Die Umsatzrate der Sulfatierung errechnet sich dann aus der umgesetzten Menge (mol) geteilt durch die Zeit (s), den Partialdruck an Schwefeldioxid (bar) und die zur Verfügung stehende Fläche der Partikel (m^2 , berechnet aus einer mittleren Partikelgröße und auf eine Würfel bezogen).

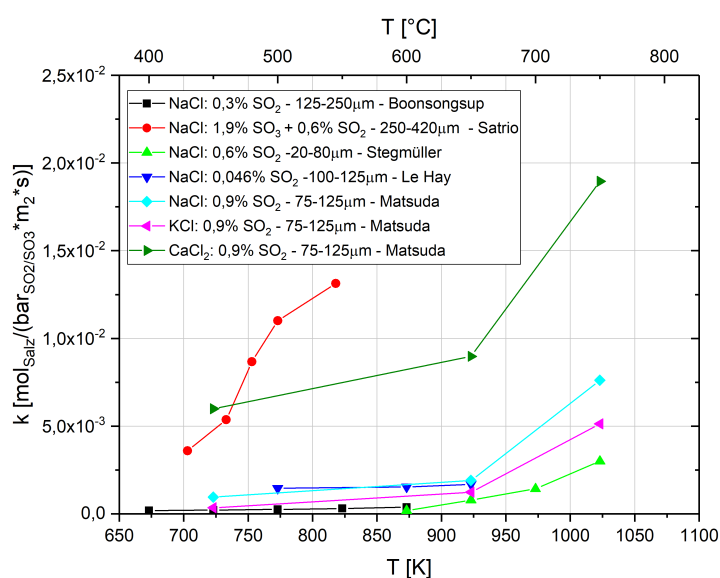


Abb. 4.9: Umwandlungskinetik verschiedener Chloride^{[27] [29] [30] [31] [32]}

Die Umsatzraten wurden aus verschiedenen Veröffentlichungen berechnet, um eine einheitliche Analyse der Ergebnisse zu gewährleisten. Zur Berechnung der Fläche der einzelnen Salzpartikel wurde die mittlere Größe des angegebenen Größenbereichs der Partikel herangezogen. Calciumchlorid weist die höchste Umwandlungsrate der untersuchten Chloride auf. Lediglich in dem von Satrio et al.^[29] benutzten Laboraufbau mit eingesetztem Vorkatalysator für die Oxidation des Schwefeldioxids werden höhere Umsatzraten für die Reaktion des Natriumchlorids erreicht. Zudem verwenden Satrio et al. einen Wirbelschichtlaboraufbau, der mit erheblich höheren Gasflussraten arbeitet. Sonstige Untersuchungen weisen unabhängig von der Partikelgröße, den gewählten Gasparametern (SO_2 immer im Überschuss im Vergleich zum Salz vorhanden) und den unterschiedlichen Laboraufbauten vergleichbare Umwandlungsraten auf.

Fritsch et al.^[33] untersuchten bereits 1966 die Kinetik der Reaktion von Natriumchlorid und Calciumchlorid mit Schwefeldi- und trioxid (und ansonsten ausschließlich der Beigabe von O₂) im Temperaturbereich von 500-600°C.

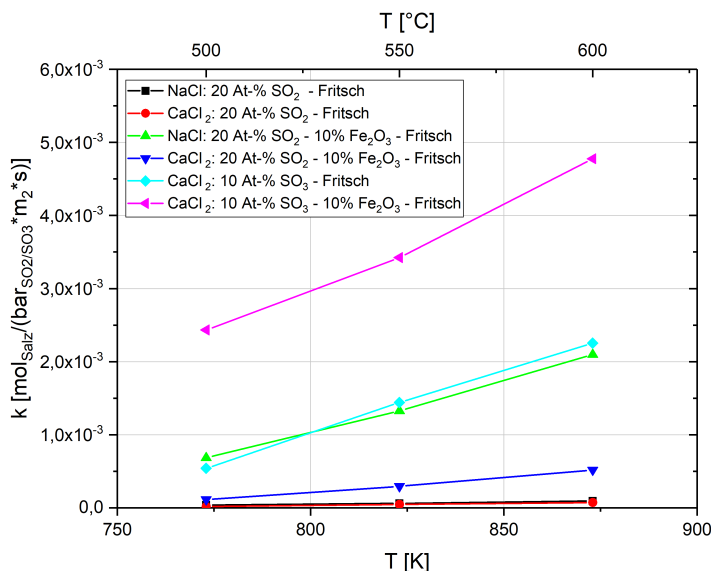


Abb. 4.10: Umwandlungskinetik verschiedenener Chloride nach Fritsch et al.^[33]

Sie gelangten zu der Erkenntnis, dass Eisenoxid bei der Zugabe von SO₂ als Katalysator wirkt und die Umwandlungsreaktion beschleunigt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zugabe von über einem Prozent SO₃ allerdings nur noch von der Schwefeltrioxid Menge abhängt und nicht mehr von der zugegebenen Menge an Eisenoxid. Als vorgeschalteten Katalysator setzten sie Platinasbest bei 450°C ein. Fritsch et al. gelangten des Weiteren zu der Erkenntnis, dass bei der von ihnen gewählten Präparationsmethode (zusammengesinterte Preßlinge aus Salz und Eisenoxid) die Sulfatierungsreaktion in drei Teilbereiche eingeordnet werden kann: einen 10-20 minütigen Anlaufbereich der Reaktion, dann einen linear verlaufenden Reaktionsteil (bei Zugabe von SO₂ etwa 100 Minuten lang, bei SO₃ Zugabe etwa 5-25 Minuten lang) und einen sich gegen Ende der Reaktion verlangsamen den Abschnitt.

Des Weiteren charakterisierten sie die Oxidation von Schwefeldioxid. So wurden bei reinen Salzen etwa 0,001-0,007 At.-% des Dioxids in Trioxid umgewandelt und bei reinem Eisenoxid etwa 0,1-0,55 At.-%. Die Umwandlung verlief hierbei auch direkt proportional zur zugegebenen Menge an SO₂. Eine erhöhte Zugabe von SO₂ im Reaktionsgas führte zu einer erhöhten Menge an SO₃. Gemischte Proben aus Salz und Eisenoxid ergaben bei 1 % Fe₂O₃ etwa 0,02-0,12 At.-% und bei 10 % Eisenoxid etwa 0,1-0,6 At.-% SO₃. Sie postulieren eine katalytische Eigenschaft des Eisenoxids, welche die Oxidation des SO₂ über die Zwischenprodukte FeSO₄ und FeO zu SO₃ vollzieht. Zudem wurde eine Reaktion des Chlors mit dem Eisenoxid beobachtet, welches sie durch die Abscheidung geringer Mengen an FeCl₃ an kalten Stellen der Messapparatur belegen.

Bei der Untersuchung der Sulfatierungsreaktion kam eine große Anzahl an Parametern zum Einsatz. Die große Übereinstimmung und gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist unter diesem Gesichtspunkt sehr erstaunlich.

Tab. 4.2: Zusammenfassung der Gasparameter aus bekannter Literatur zur Sulfatierung

	Jahr	SO ₂ [Vol-%]	O ₂ [Vol-%]	H ₂ O [Vol-%]	v _{gas} [L/min]	T [°C]
Boonsongsup ^[30]	1997	0,3	5	10	0,9	400 - 600
Matsuda ^[27]	2005	0,9	5	10	0,2	450 - 750
Satrio ^[29]	2002	2,5	0,35	2,5	15,6	430 - 545
Stegmüller ^[31]	2011	0,6	5	20	1,35	600 - 750
Le Hay ^[32]	2005	0,046	18	3	6	500 - 650
Fritsch ^[33]	1966	0-100	100-0	0	0,8	500 - 600

Insbesondere scheint die Variation des SO₂ Gehalts und der Gasgeschwindigkeit bei Überschuss an Schwefeldioxid keinen Einfluss zu besitzen. Erstaunlich ist auch, dass die Partikelgröße, und damit die Oberfläche der Partikel, keinen Einfluss auf die ermittelten Reaktionsraten zu haben scheint. Satrio et al.^[29] benutzten einen SO₂ Katalysator und konnten, wie bereits Fritsch et al.^[33], den gleichen Effekt der Konzentration von SO₃ auf die Reaktion beobachten.

Tab. 4.3: Zusammenfassung der Salzparameter aus bekannter Literatur zur Sulfatierung

	Salz	Partikelgröße [μm]	Zeit [min]	Besonderheiten
Boonsongsup ^[30]	NaCl	125 - 250	180	
Matsuda ^[27]	NaCl, KCl, CaCl ₂	75 - 125	120	
Satrio ^[29]	NaCl	250 - 420	100	SO ₂ Katalysator Wirbelschicht
Stegmüller ^[31]	NaCl	20 - 80	120	
Le Hay ^[32]	NaCl	100 - 125	120	
Fritsch ^[33]	NaCl, CaCl ₂	n.a.	150	SO ₂ Katalysator Salz-Presslinge

Le Hay et al.^[32] untersuchten auch den Einfluss des Wassergehalts im Rauchgas (3 und 18 Vol.-%) und erkannten keine Relation zur Rate der Sulfatierung.

Trägt man die aus der Literatur erhaltenen Werte im Rahmen eines Arrheniusplots auf, so ist es möglich, die Aktivierungsenergie und die sog. Anklopfrequenz der Reaktion zu erhalten.

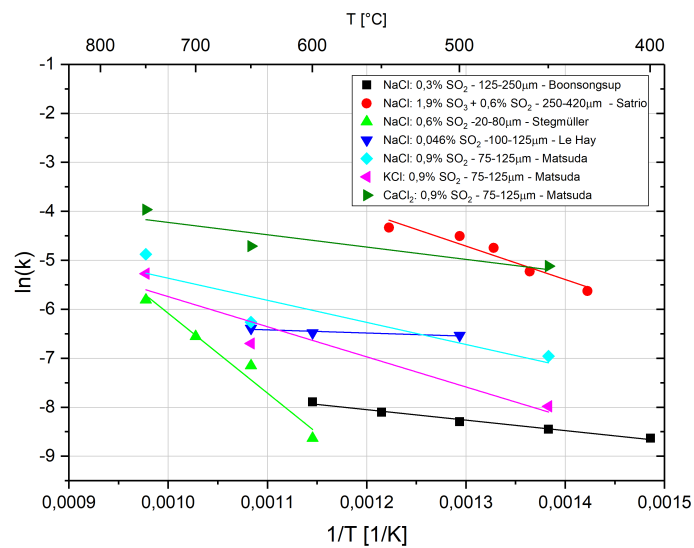


Abb. 4.11: Arrheniusplot für die Umwandlung verschiedener Chloride

Tab. 4.4: Aktivierungsenergien zur Sulfatierungsreaktion

	E_A [kJ/mol]	\pm	A [1/s]	\pm
Boonsongsup ^[30] - NaCl	17,78	1,29	0,004	0,0009
Matsuda ^[27] - NaCl	37,51	18,55	0,43	5,21
Matsuda ^[27] - KCl	51,14	15,84	1,49	11,97
Matsuda ^[27] - CaCl ₂	20,92	9,82	0,18	0,53
Satrio ^[29] - NaCl	56,78	9,30	64,07	217,39
Stegmüller ^[31] - NaCl	135,53	16,68	27173,57	199213,16
Le Hay ^[32] - NaCl	5,36	2,07	0,003	0,0011
Fritsch ^[33]				
NaCl: 20 At-% SO ₂	50,07	2,09	0,092	0,033
CaCl ₂ : 20 At-% SO ₂	78,19	11,71	3,67	16,77
NaCl: 20 At-%SO ₂ - 10% Fe ₂ O ₃	62,95	4,39	12,54	11,32
CaCl ₂ : 20 At-% SO ₂ - 10% Fe ₂ O ₃	85,95	9,46	75,82	227,67
CaCl ₂ : 10 At-% SO ₃	80,58	14,49	161,59	1191,84
CaCl ₂ : 10 At-% SO ₃ - 10% Fe ₂ O ₃	37,80	1,03	0,87	0,14

Die berechneten Aktivierungsenergien unterliegen einer großen Schwankungsbreite. Allgemein lässt sich die Aussage treffen, dass je höher die benötigte Aktivierungsenergie ist, desto höher ist auch die Anklopffrequenz, also die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion stattfinden kann.

Die Freisetzung des Chlors bzw. somit auch die Reaktion des Salzes mit dem Schwefeldioxid verläuft laut Matsuda et al.^[27] nicht linear mit der Zeit. Diese Aussage stammt aus der Messung der HCl Konzentration im Gasstrom über den kompletten Zeitraum der Reaktion.

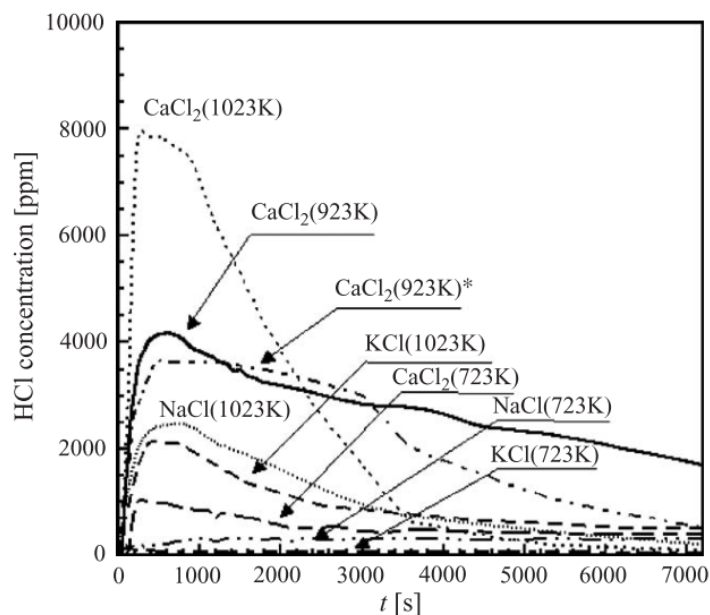


Abb. 4.12: Freisetzung von HCl bei der Sulfatierung von verschiedenen Salzen^[27]

Je höher die Temperatur ist, desto stärker ausgeprägt ist der erste Peak. Bei niedrigeren Temperaturen (z.B. 723 K) ist kein bzw. je nach untersuchtem Salz ein sehr geringer Anfangspeak und danach ein annähernd linearer Freisetzungsverlauf zu beobachten. Dies passt sehr gut zu dem von Satrio et al.^[29] beobachteten, annähernd linearen Umsatz von Natriumchlorid nach beliebigen Zeiten.

4.2.2 Gleichgewicht zwischen SO_2 und SO_3

Wie bereits erwähnt und aus verschiedenen Quellen bekannt, ist die Geschwindigkeit der Sulfatierung stark abhängig von dem Angebot an SO_3 bzw. der Reaktion von SO_2 zu SO_3 ^{[29][34]}. Sie kann durch den Einsatz eines als Katalysator fungierenden Metalloxids stark beschleunigt werden.

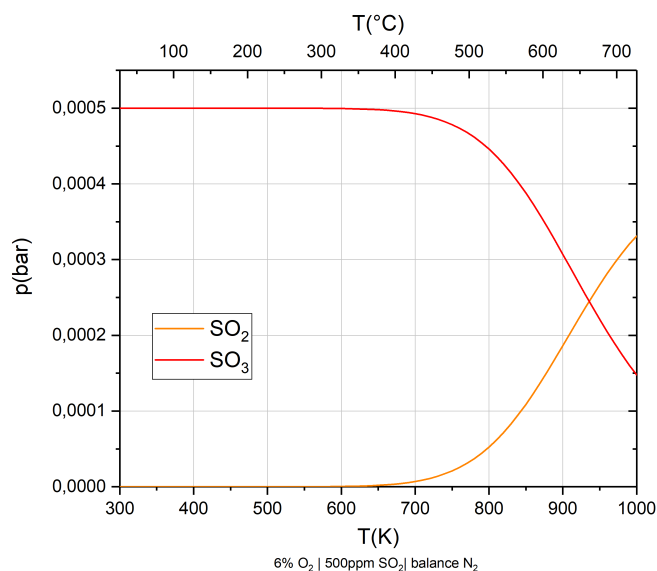


Abb. 4.13: Thermodynamische Berechnung des Gleichgewichts zwischen SO_2 und SO_3

Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts zeigt bis zu einer Temperatur von 400°C , dass die Bilanz komplett auf der Seite des SO_3 liegt. Jedoch ist die Umwandlung von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid beim Abkühlen von höheren Temperaturen herab stark kinetisch gehemmt.

Dunn et al.^[35] untersuchten den Effekt verschiedener Metalloxide (aufgebracht auf einen Körper aus Titanoxid) auf die Oxidation von Schwefeldioxid.

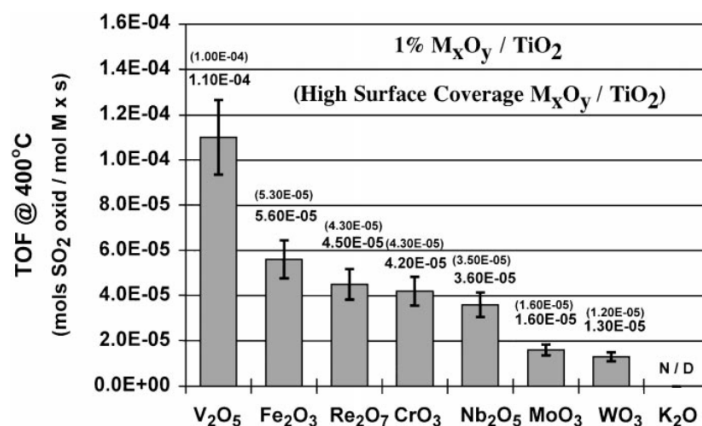


Abb. 4.14: Reaktionsrate der Umwandlung von SO₂ in SO₃ über verschiedenen Metalloxiden (TOF = Turn-Over-Frequency, Umwandlungsrate)^[35]

Nach Vanadiumoxid besitzt Eisenoxid die stärkste katalytische Wirkung^[35].

Satrio et al.^[29] untersuchten den Effekt der SO₃ Konzentration auf die Geschwindigkeit der Sulfatierung.

Tab. 4.5: Effekt der SO₃ Konzentration auf die Reaktionsrate der Sulfatierung bei 515°C und 100min^[29]

SO ₃ [Vol-%]	SO ₂ [Vol-%]	k [mol _{N_aCl} / (bar _{SO₂+SO₃} *s*m ²)]
1,9	0,6	0,01101
1,7	0,9	0,00907
1,1	1,4	0,00372
0,6	1,9	0,00131

Der Einfluss des Grades der Voroxidierung des Schwefeldioxid zu -trioxid ist deutlich an dem Verlauf der Umsatzrate zu erkennen. Die Summe der Anteile an Schwefeldioxid und -trioxid bleibt konstant, lediglich der Anteil des Trioxids variiert.

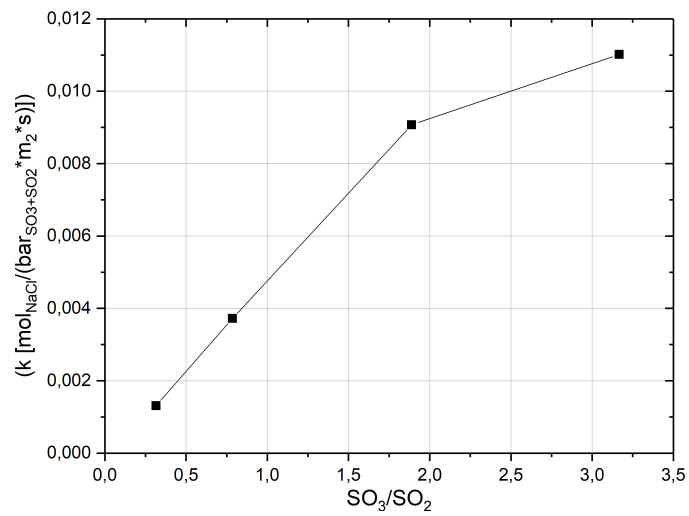


Abb. 4.15: Reaktionsrate aufgetragen gegen das Verhältnis von SO_3 zu SO_2 [29]

Je höher der Anteil an SO_3 ist, desto höher ist die Reaktionsrate der Sulfatierungsreaktion. Aus diesem Grund wird dieser Schritt im Allgemeinen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Sulfatierungsreaktion bezeichnet.

5 Experimentelle Methoden

Da die bisher beschriebenen Reaktionen von großem Interesse für das Verständnis der Hochtemperaturkorrosion sind, war es Ziel dieser Arbeit, die Sulfatierung und Korrosion mit einer Vielzahl weiterer Parametervariationen im Labor zu untersuchen. Der Laboraufbau zur Untersuchung dieser Reaktionen soll an einer späteren Stelle dieses Kapitels detaillierter beschrieben und die Vergleichbarkeit zur Müllverbrennung diskutiert werden. Zuerst wird allerdings auf die für die Anfertigung dieser Dissertation und der erfolgten Auswertungen angewandten chemischen und physikalischen Analysemethoden eingegangen und danach die Probenpräparation und Untersuchung für Proben aus der großtechnischen Anlage erörtert.

5.1 Methoden der Analyse

In den folgenden Kapiteln sind kurz die zur Auswertung aller Laborversuche eingesetzten Verfahren und die zur Analyse von Proben hauptsächlich zum Einsatz gekommenen Geräte beschrieben.

Der Sulfatierungsgrad wurde auf verschiedene Arten bestimmt. Zum einen wurde das entstehende Chlor im Gas nachgewiesen, zum andere das gebildete Sulfat bestimmt. Die Korrosion wurde quantitativ durch die Bestimmung der Eisenabzehrung der Metallproben durchgeführt. Qualitative Analysen einzelner Proben wurden vor allem durch Elektronenmikroskopie durchgeführt.

5.1.1 Ionen Selektive Elektrode

Das im Labor verwendete Gasgemisch inklusive der bei der Reaktion entstehenden Gase gelangen nach Durchlaufen des Ofens durch zwei mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflaschen. Diese können auf in der Reaktion freigesetztes Chlor (bzw. Chloridionen) untersucht werden. Die Analyse der Chloridionen wurde mit einer ionenselektiven Elektrode (im Folgenden "ISE") der Firma Pasco (ISE Model No. CI-6732^[36]) durchgeführt.

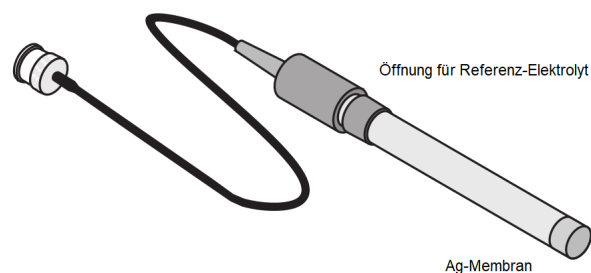


Abb. 5.1: Ionen Selektive Elektrode^[36]

Eine ISE zur Messung des Gehalts an Chlorid-Ionen besteht aus einer Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl) Elektrode, die mit einer einmolaren Kaliumnitrat (KNO_3) –Lösung als Elektrolyt befüllt ist, und einer ionenselektiven Ag_2S Membran. Die verwendete Elektrode ist eine Elektrode zweiter Art, das heißt sie misst nicht direkt die Aktivität der Chlorionen, sondern die Aktivität der Silberionen, welche aus der Membran in die Lösung gehen.

Aus den Waschflaschen zu je 500 ml wurden jeweils Proben mit 50 ml zur Analyse entnommen. Die Untersuchung fand im Normalfall am selben oder nächsten Tag nach der Durchführung eines Versuchs statt. Bei jeder Messung wurden mindestens zwei NaCl Standards ähnlicher Konzentration zur Kalibrierung und Überprüfung der ISE gemessen. Die Probe wurde mittels Magnet- oder mechanischem Rührer während der Messung umgerührt. Zu den Standards und den Proben wurden auf 50 ml je 1 ml einer 5 mol/L starken Natriumnitrat (NaNO_3)-Lösung zur Einstellung der Beweglichkeit der Ionen gegeben. Anschließend wurde die ISE in die Lösung getaucht und bis zur Erreichung eines stabilen Messwertes gewartet. Die Konzentration der Chlorionen der vorderen und hinteren Waschflasche wurden aufaddiert, um die gesamte Konzentration zu berechnen.

Verschiedene Korrekturen müssen gemacht werden um eine möglichst fehlerfreie Analyse zu gewährleisten.

- Die Wassermenge der Waschflaschen verändert sich bei Versuchen mit Wasser in der Gasatmosphäre über die Zeit, da der Wasserdampf beim Durchströmen der auf Raumtemperatur befindlichen Waschflaschen wieder auskondensiert. Hierzu wurde die Konzentration der Chlorionen nicht auf 500 ml, sondern auf die verdampfte und zusätzlich wieder aufgefangene Wassermenge bezogen.
- SO_3 löst sich ebenfalls in Wasser bis zu einer gewissen Konzentration und bildet Schwefelsäure, welche durch die SO_4^{2-} -Ionen eine Verschiebung der Messwerte durch eine Querempfindlichkeit der ISE bewirken. Um dies mit einzuberechnen, wurden Standards aus Proben der Waschflaschen des Versuchs ohne Chlorfreisetzung hergestellt.
- Die zur Analyse entnommenen Proben weisen einen niedrigen pH-Wert um ~ 1 auf. Die Steigung der Spannung der ISE mit der Ionen-Konzentration ist aber nur im Bereich pH 2-12 linear, deshalb muss für niedrigere pH-Werte eine pH-abhängige Kalibrierung vorgenommen werden (ansäuern der NaCl-Standards).

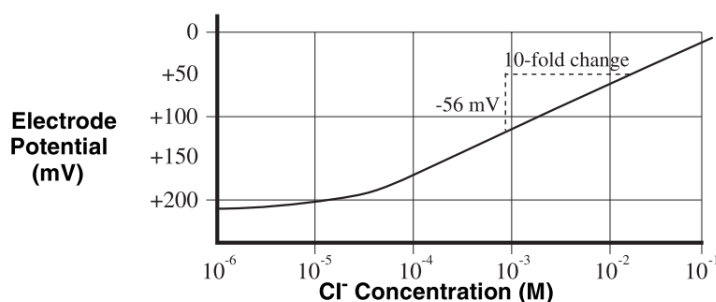


Abb. 5.2: Typische Kalibrierkurve der ISE^[36]

- Die mithilfe von NaCl angefertigten Standards wurden bei gleicher Chloridkonzentration auch mit HCl überprüft.
- Alle Proben wurden gemeinsam im selben Raum (klimatisiert) gelagert und vermessen, um eine Beeinflussung durch Veränderungen der Temperatur zu vermeiden.

Ein Problem bei der Analyse ist, dass sich im sauren Milieu in wässriger Lösung in der Anwesenheit des starken Reduktionsmittels SO_2 , Cl_2 in Cl^- -Ionen umwandelt. Eine Unterscheidung, in welcher Form Chlor aus der Sulfatierungsreaktion freigesetzt wird, ist somit mit dieser Messmethode nicht möglich. Die Analyse mittels ISE unterliegt aufgrund der verschiedenen angewandten Korrekturen einem deutlich merkbaren Fehler. Dieser wird mit mindestens 3% angenommen. Des Weiteren verschlechterten sich die verwendeten

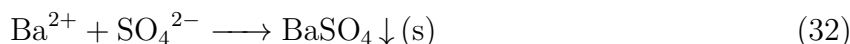
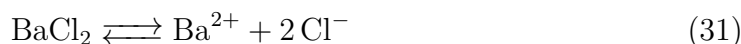
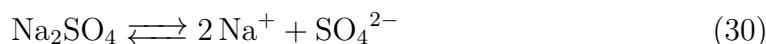
Elektroden mit der Zeit dramatisch, sodass es nötig war, mehrmals neue zum Einsatz zu bringen.

5.1.2 Bariumchlorid Fällung

Zur Analyse des Umsatzes des Salzes im Laborversuch wurden des Weiteren gravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Diese soll hier am Beispiel der Sulfatierung des Natriumchlorids dargestellt werden.

Alle Produkte der Sulfatierungsreaktion wurden in destilliertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wurde angesäuert (bis ca. $\text{pH} = 2$, verhindert das Ausfällen von Bariumsulfid) und nach Zugabe des Bariumchlorids anschließend für ca. 2 Stunden bei ca. 80°C gehalten, um das Fällungsprodukt BaSO_4 zu erhalten. Nach Filtrierung durch einen Keramikfilter (VWR 511-0281 DIN, $6\ \mu\text{m}$ Porengröße) wurde das entstandene Sulfat im Ofen getrocknet und anschließend gewogen.

Schematische Beschreibung der Fällungsreaktion:



Die Berechnung des Umsatzes der Sulfatierungsreaktion erfolgte anschließend aus der Menge an eingewogenem Salz und entstandenem Bariumsulfat.

Die Analyse der Sulfatierung von CaCl_2 musste aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser anders erfolgen. Die Probe wurde nach der Auslagerung im Ofen in 20 ml Wasser aufgelöst (CaCl_2 ist sehr gut wasserlöslich) und anschließend abfiltriert und nach der Trocknung gewogen. Zu der abgewogenen Menge wurde die Menge an CaSO_4 , die sich in Wasser löst, dazuaddiert.

Die Bariumchloridfällung unterliegt einem Fehler aufgrund der mehrmaligen Filtration der Lösungen und dem Ausfällen der Sulfationen bei erhöhten Temperaturen. Experimente mit bekannten (dem Durchführendem des Tests jedoch unbekanntem) Chlorid–Sulfat–Gemischen brachten jedoch eine sehr gute Wiederfindungsrate (etwa 5%-Fehler). Da jede Probe allerdings zum Ofen transportiert, eingebaut und ausgebaut und anschließend mit dest. Wasser aufgelöst werden musste, wird hier ein Fehler von 10% angenommen.

5.1.3 Bestimmung der Abzehrung

Die im Laborversuch zur Untersuchung der Korrosion eingesetzten Stahlproben wurden zur Bestimmung der Abzehrung von allen entstandenen Korrosionsprodukten gereinigt. Zuerst wurden die Proben grob mit Wasser abgespült und anschließend in eine Lösung aus konzentrierter Salzsäure (32%, je 20 ml) und 1,3-di-n-butyl-2 thiourea (je 0,5 g/20ml) gegeben und für ca. 10 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt^[37]. Die gereinigten Proben zeigten nun eine matte Oberfläche frei von Korrosionsprodukten und wurden nach der Reinigung mit destilliertem Wasser und der Trocknung an Luft abgewogen. Zusammen mit dem Gewicht vor dem Laborversuch ist es nun möglich, die Abzehrrate anzugeben. Die Masse der Stahlproben vor dem Versuch lag bei $\sim 4,5$ g und die Oberfläche der Proben betrug ~ 587 mm².

Um die benutzte Methode der Abreinigung der Korrosionsprodukte zu testen, wurden fünf Proben für drei Stunden bei 700°C unter Luft ausgelagert und anschließend eine bestimmte Zeit in der Lösung im Ultraschallbad von Korrosionsprodukten befreit. Die sogenannte Nullprobe war eine sechste Stahlprobe, welche keinerlei vorherigen Behandlung ausgesetzt war, und das Verhalten des Säurebads im Ultraschall auf blanken Stahl zeigen sollte.

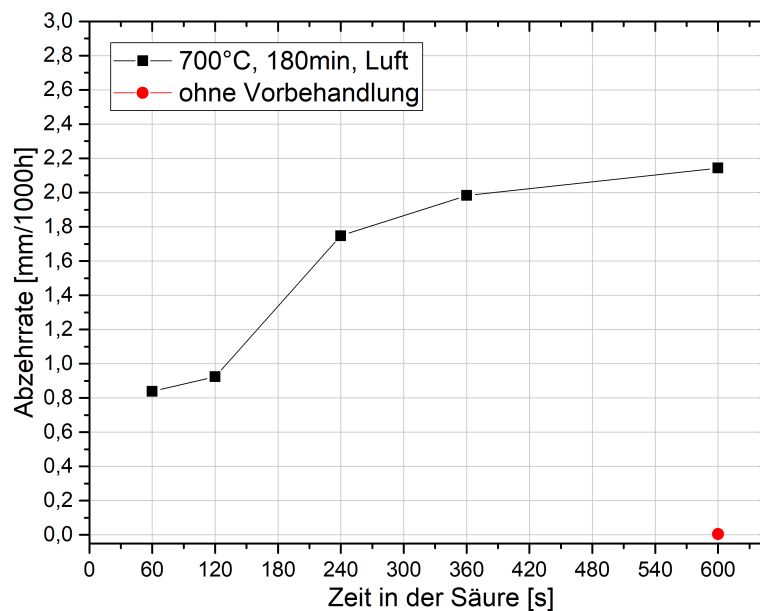


Abb. 5.3: Test der Abreinigungsmethodik von Stahlproben

Nach einer Abreinigungszeit von etwa 6 Minuten weisen die Proben nur noch geringe Massenänderung auf. Die Nullprobe verändert sich über die komplette Zeit der Behandlung nicht in ihrer Masse.

Der Fehler der Reinigung wird mit etwa 0,2 mm/1000h angenommen, auch da die Be-

legung der Proben mit dem Salzgemisch oder die Platzierung in den Tiegeln bei dem verwendeten Versuchsaufbau nicht zu 100% einheitlich erfolgen kann (dies gilt natürlich auch für die Bestimmung der Sulfatierungskinetik). Die Oberfläche der verwendeten Stahlproben unterliegt zudem geringen Schwankungen. Alle Proben wurden mittels CNC-Fräse in der institutseigenen Werkstatt baugleich angefertigt.

5.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

Für die qualitative Analyse von Korrosionsproben und deren Korrosionsschichten ist das Rasterelektronenmikroskop (im Folgenden „REM“) das Mittel der Wahl. Von einer Kathode werden Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 1 - 30 kV auf eine Probe geschossen. Durch ein entsprechendes elektromagnetisches Linsensystem sind hierbei Strahlbreiten von μm bis zu mehreren nm möglich. Je nach angelegter Beschleunigungsspannung beträgt die Eindringtiefe der Elektronen in das Material etwa 1-5 μm , wobei es möglich ist, sekundäre Elektronen (im folgenden „SE“) aus $\sim 1 \mu\text{m}$, Rückgestreute Elektronen (im folgenden „BSE“ - Back Scattered Electrons) aus $\sim 2,5 \mu\text{m}$ und Röntgenstrahlung (mittels Energie Dispersiver X-ray Sensors - „EDX“) aus $\sim 5 \mu\text{m}$ Tiefe zu analysieren. Ergebnisse der EDX-Analysen werden zumeist noch ZAF - korrigiert (Z = Atomzahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz des umgebenden Materials). Dies ist in Abbildung 5.4 veranschaulicht.

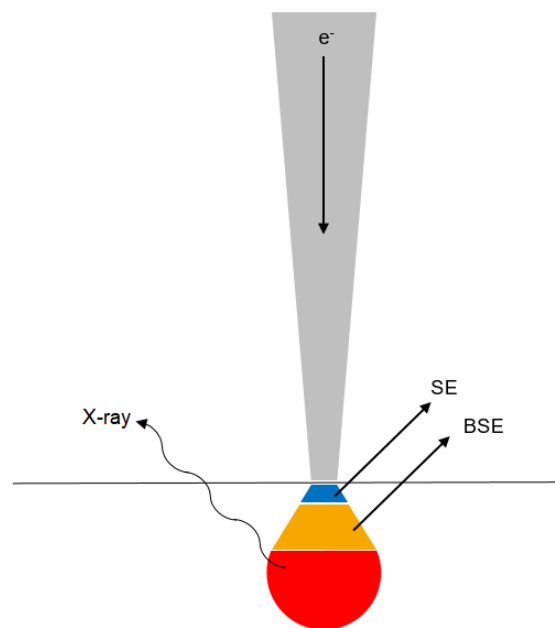


Abb. 5.4: Interaktion des Elektronenstrahls mit dem Material

Die auf diese Weise aufgenommenen Bilder genügen der Untersuchung von Korrosionsproben aus dem Labor oder der Müllverbrennung, da zumeist keine besonders hohen Auflösungen benötigt werden und die Möglichkeit besteht, auch größere Proben in das Gerät einzubauen (Durchmesser 5 cm und Dicke 1 cm oder vergleichbar). So kann eine gute Statistik relativ schnell erhoben und ein Überblick über die Probe erlangt werden.

5.1.5 Präparation von Korrosionsproben zur Analyse im Licht- oder Elektronenmikroskop

Die Präparation von Proben für die Untersuchung mittels REM oder Lichtmikroskopie ist bei salz- und chlorhaltigen Proben und sehr zerbrechlichen Strukturen in Folge der Reaktionen und der Korrosion mit einigen Schwierigkeiten und einigem Aufwand verbunden. Auf unbedingte Wasserfreiheit bei der Präparation und ununterbrochener Lagerung in einem Exsikkator ist zu achten. Für die Anfertigung der Proben in dieser Arbeit kamen zwei verschiedene Arten der Präparation zur Anwendung.

Proben aus dem Laborversuch wurden direkt nach dem Abkühlen in Epoxydharz (EpoFix Harz und Härter der Firma Struers) eingebettet, Proben aus der Anlage wurden entweder direkt vor Ort in einen Exsikkator eingebracht und an die Universität Augsburg transportiert oder, falls dies aufgrund ihrer Größe nicht möglich war, auf schnellstem Wege an die Universität befördert und anschließend in Epoxydharz eingebettet.

Der sehr porös erscheinende Belag der Korrosionsproben aus der MVA erleichtert das Einbetten stark, da er das Epoxydharz bereitwillig bis in die kleinste Pore aufnimmt. Ein weiterer Vorteil dieses Einbettverfahrens ist die sehr geringe Wärmeentwicklung beim Aushärten, was jedoch mit längeren (bis zu 24 Stunden) Aushärtezeiten in Kauf genommen werden muss.



Abb. 5.5: Eingebettete und zersägte Probe eines Überhitzerrohrs mit Belag

Nach erfolgreichem Einbetten wurden die Proben entweder per Hand oder mittels eines Trennschleifers zerteilt. Hierbei wurde Wert darauf gelegt, möglichst langsam und schonend vorzugehen, da aufgrund des wasserfreien Zerteilens entstehende Wärme nur schlecht abgeführt werden kann.



(a) Erstes Ergebnis nach Schleifen mit #400 Grit (b) Zusammengesetztes Bild aus Lichtmikroskopischen Aufnahmen (#4000 Grit)^[10]

Abb. 5.6: Schliff eines Überhitzerrohrs mit Schutzschale

Proben, die bereits in der geeigneten Form vorlagen und keines Zerteilens mehr bedurften, wurden mit handelsüblichen Teflonband straff eingewickelt.

Anschließend wurden alle Proben wasserfrei mit SiC-Papier, beginnend bei #80 Grit bis zu #4000 Grit, geschliffen.

Bei allen Arbeiten mit Epoxydharz ist darauf zu achten, dass möglichst keine Stäube eingeatmet werden.

Für die weitere Analyse der Proben ist die Zeitdauer von Beendigung des Präparierens bis zur Analyse entscheidend, da selbst im Exsikkator unter angeschlossener Vakuumpumpe und Einsatz von Trockenmittel (z.B. Silica-Gel) eine Weiter-Reaktion der Chloridschicht am Stahl nicht zu verhindern ist. Deshalb ist es ratsam, den letzten Schritt des Schleifprozesses erst direkt vor der Analyse durchzuführen. Vor Einbau in das REM ist es des Weiteren ratsam, die Qualität der Probe mittels Lichtmikroskopie kurz zu überprüfen.

5.1.6 Gasanalyse mittels Fourier Transformed Infrared Spectroscopy

Zur Analyse der Reaktionsgase am Ausgang des Versuchsofens im Labor kam für einige Versuche ein Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (kurz: FTIR) der Firma Gasmet, Modell DX4000 zum Einsatz. Von dem Gasauslass des Versuchsaufbaus wurde über beheizte Schläuche (180°C) und eine Pumpe mit Filter (ebenfalls beheizt) das Laborrauchgas in das FTIR eingeleitet. Die Probenkammer inkl. Spiegel waren ebenfalls beheizt. Zusätzlich wurde der Innenraum des FTIR konstant mit Stickstoff gespült.

Das FTIR vermisst das durch die Probenkammer hindurchströmende Gas mittels einer Infrarot-Quelle und unter Zuhilfenahme eines Interferometers. Nur infrarotaktive Moleküle (Dipolmoment) können durch dieses Verfahren vermessen werden. Das aufgenommene Interferogramm wird anschließend Fourier-Transformiert, um ein Infrarot-Spektrum zu erhalten.^[38]

Problematisch für den Einsatz eines FTIR für die Analyse von Gasen, die Chlor- und Schwefel enthalten, ist, dass es zur Korrosion an den Spiegeln des Interferometers kommt und es dadurch sehr schnell zu einem notwendigen Austausch führen kann. Wichtig ist deswegen vor allem das Spülen der kompletten Gasleitungen inklusive des eigentlichen FTIR mit Stickstoff vor und vor allem nach dem Versuch. Das Beheizen des kompletten Versuchsaufbaus bis hin zum FTIR bedingt somit zwei Vorteile: zum einen, dass durch Auskondensieren die Gaszusammensetzung nicht verfälscht wird (z.B. Verlust von Wasser oder HCl) und zum anderen, dass sich keine flüssigen Phasen auf den Bauteilen ausbilden, da diese besonders stark korrosiv wirken können.

5.1.7 Berechnungen von thermodynamischen Gleichgewichten und Phasendiagrammen - Factsage

Zur Berechnung und Darstellung von thermodynamischen Gleichgewichten und Phasendiagrammen kam das Programm Factsage in der Version 7.1a der Firma GTT zum Einsatz.

Mithilfe der mitgelieferten Datenbanken und der Module Phase Diagram und Equilib ist es möglich, Phasendiagramme zu erstellen und Gleichgewichtsberechnungen durchzuführen. Bei der Verwendung des Equilib-Moduls wurden zwei verschiedene Modi verwendet: entweder die Vorgabe von festen Stoffmengen verschiedener Moleküle oder die Angabe definierter Stoffmengen und Aktivitäten einzelner Gasphasen (also Partialdrücke). Die Rohdaten wurden anschließend mit der Software Origin (2017G) von Originlab aufbereitet.

5.2 Laborversuch

Im Folgenden soll der Aufbau der Laborversuche und die verschiedenen untersuchten Parameter im Versuch vorgestellt und die Vergleichbarkeit mit großtechnischen Anlagen herausgearbeitet werden.

5.2.1 Aufbau und Geometrie

In Abbildung 5.7 ist der verwendete Laboraufbau schematisch dargestellt. Dunkelgrau (links in der Abbildung) sind die Gasdurchflussregler, hellgrau sind beheizte Leitungen außerhalb des Röhrenofens, rot ist der Röhrenofen mit eingebrachtem Quarzglasrohr und Probe dargestellt. Hellblau sind die mit destilliertem Wasser befüllten Waschflaschen, die weiße Waschflasche direkt nach dem Stickstoff Durchflussregler ist zur Sicherheit gegen eventuell zurückfließendes Wasser in Richtung des Gasflussreglers eingebaut.

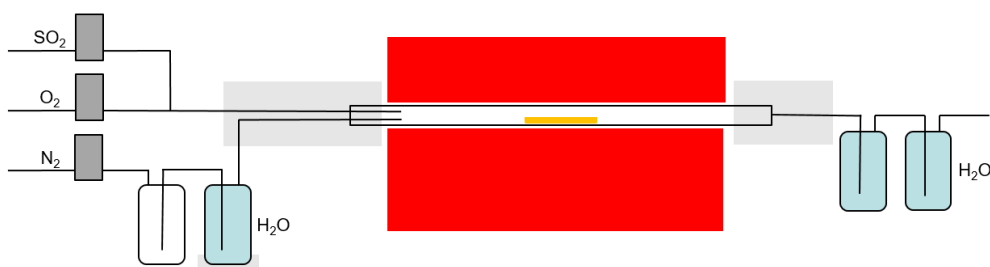


Abb. 5.7: Aufbau des Laborversuchs

Stickstoff (N_2) wurde für die Durchführung der Laborversuche aus der Hausleitung des Instituts für Physik der Universität Augsburg entnommen und mittels Kunststoff-Schläuchen (System Festo) zum Gasdurchflussregler transportiert. Sauerstoff (O_2 , 99,999% Reinheit) und Schwefeldioxid (SO_2 , 99,98% Reinheit) wurden komplett mittels Edelstahlrohre (System Swagelock) befördert. Der Wassergehalt (H_2O) des Gasstroms wurde durch eine beheizte Waschflasche, welche mit dem Stickstoffstrom nach dem Gasdurchflussregler durchströmt wurde, eingestellt. Über die Temperatur lässt sich hierbei die Menge an Wasser einstellen. Die Zuleitungen wurden komplett aus Edelstahl realisiert, Teflonschläuche kamen lediglich zum Einsatz, um die Gasleitungen mit dem Quarzglasrohr zu verbinden. Mittels mehrerer Heizbänder wurden die Leitungen über 100°C gehalten, um ein Auskondensieren des Wassers in den Gasleitungen zu verhindern. Zudem wurde auf kurze Wege geachtet.

In Tabelle 5.1 werden die verschiedenen Gaszusammensetzungen, die im Laborversuch verwendet wurden, mit den jeweiligen Geschwindigkeiten des Gasflusses angezeigt.

Tab. 5.1: Gaszusammensetzungen im Versuch

#	v_{Gas} [m/s]	N ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	SO ₂ [Vol.-%]
(1)	0,0763	94,91	2,66	1,90	0,53
(2)	0,0717	72,50	20,24	6,59	0,67
(3)	0,0678	88,80	5,42	5,32	0,71
(4)	0,0572	90,90	0,00	8,26	0,84
(5)	0,0687	76,02	23,27	0,00	0,70
(6)	0,0728	71,34	22,18	6,48	0,00
(7)	0,0525	99,08	0,00	0,00	0,92
(8)	0,0567	91,67	0,00	8,33	0,00

Tab. 5.2: Durchschnittliche Gaszusammensetzungen einer MVA

v_{Gas} [m/s]	N ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	SO ₂ [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]
5	65	20	6	0,0002	10

Die Geschwindigkeit des Gasflusses ist aufgrund des Durchmessers des Quarzrohrs (2,1 cm) und der Volumina der Gase, welche pro Minute (insgesamt etwa 1500 ml/min) hindurchfließen, berechnet. Atmosphäre zwei ist der Müllverbrennung am ähnlichsten, lediglich der Schwefeldioxid Anteil ist geringer (Vgl. Tabelle 5.5) und anstatt etwa 10% des Stickstoffs befindet sich Kohlenstoffdioxid im Rauchgas.

Die genaue Geometrie der Proben im Ofen wird in Abbildung 5.8 dargestellt. Auf eine maßstabsgetreue Darstellung wurde geachtet. Der Probentiegel bestand bei allen Versuchen aus Aluminiumoxid.

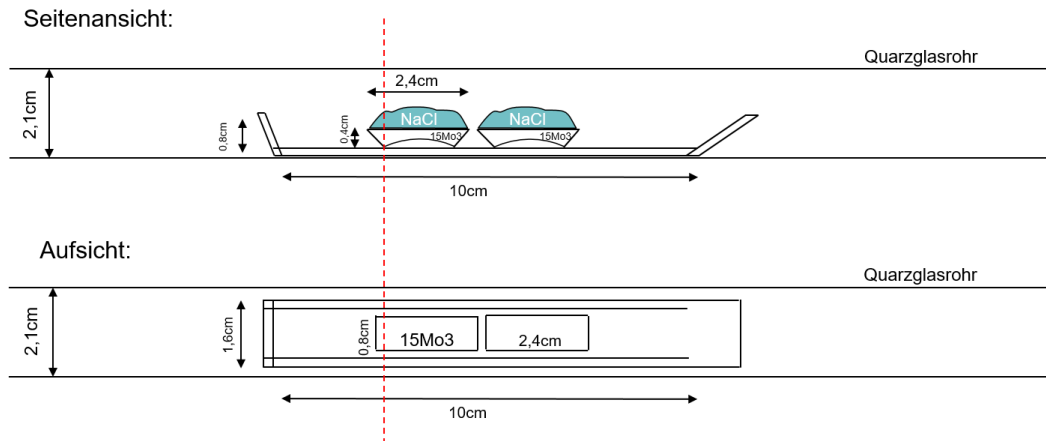


Abb. 5.8: Geometrie der Proben

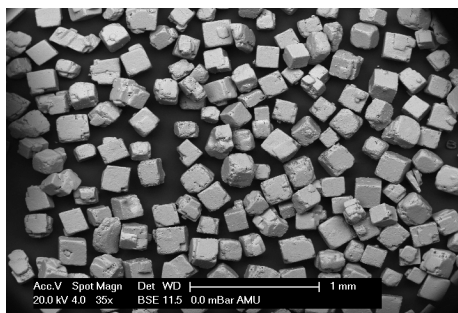
Aufgrund der Proben im Quarzglasrohr verändert sich der freie Querschnitt um die Proben herum, sodass sich hier die effektive Gasgeschwindigkeit erhöhen muss. Das Quarzrohr besitzt eine Querschnittsfläche von 346 mm^2 , welche durch eine eingebrachte Stahlprobe mit Tiegel sich um etwa 74 mm^2 auf 272 mm^2 reduziert. Die Geschwindigkeit des Gases erhöht sich somit von $0,071 \text{ m/s}$ auf $0,091 \text{ m/s}$ (vergleiche Querschnitt an der rot-gestrichelten Linie).

Für die Versuche wurden verschiedene Salze und Oxide verwendet.

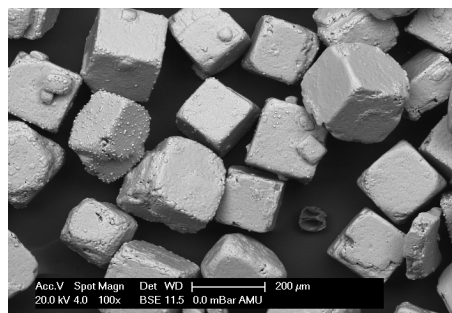
Tab. 5.3: Partikelgrößen [μm]

90	<	NaCl	<	180
45	<	CaCl ₂	<	71
		Fe ₂ O ₃	<	5
		Fe ₃ O ₄	<	44
74	<	Al ₂ O ₃	<	149
2	≈	CaO	≈	20

Die Partikelgrößen von Natrium- und Calciumchlorid wurden mittels Siebung bestimmt. Für die Eisenoxide und das Aluminiumoxid sind die Angaben der Hersteller angegeben. Die Größe des Calciumoxids wurde durch Abmessung verschiedener Proben im Rasterelektronenmikroskop festgestellt.



(a) Aufnahme 35x



(b) Aufnahme 100x

Abb. 5.9: REM an NaCl Partikeln

Die Untersuchungen bestätigen die Partikelgröße der Natriumchlorid-Partikel.

Der für die Versuche verwendete Stahl trägt die Bezeichnung 1.5415 oder auch 16Mo3 (alt: 15Mo3).

Tab. 5.4: Zusammensetzung 1.5415 (auch 15Mo3)^[39]

C	Si	Mn	P	S
0,12 - 0,20	≤ 0,35	0,40 - 0,90	≤ 0,030	≤ 0,025
Al	Cr	Cu	Mo	Ni
≤ 0,040	≤ 0,30	≤ 0,30	0,25 - 0,35	≤ 0,30

16Mo3 ist ein handelsüblicher Baustahl, der für Überhitzerrohre aufgrund seiner niedrigen Kosten eingesetzt wird. Er eignet sich für einen Einsatzbereich von Temperaturen bis 500°C und ist einigermaßen korrosionsbeständig.

5.2.2 Durchführung eines Versuches

Folgende Parameter wurden hauptsächlich variiert: Gaszusammensetzung und -geschwindigkeit, Temperatur, Zeit, Salz, Additive (Stahl, Oxide) und Anordnung der Additive.

Die für den Versuch benötigte Menge an Salz und anderen Reaktionsteilnehmern wurden alle mit einer Waage der Genauigkeit 0,00001g abgewogen und in einen Aluminiumoxid Tiegel gegeben. Falls Stahlproben verwendet wurden, wurden diese (in den meisten Fällen zwei Stück) als erstes eingebracht. Darauf wurden die verschiedenen Gemische gegeben. Bei einem geschichteten Aufbau wurden z.B. das Salz und das Eisenoxid (beides, falls nicht gesondert erwähnt, je ein Gramm) nacheinander aufgebracht. Bei gemischten Proben wurden vorher die abgewogenen Substanzen vermischt und die homogene Menge an Salz und Zusatz aufgebracht. Die Proben wurden luftdicht in einem Becherglas bis zum Einbau in den Versuch aufbewahrt.

Die Proben wurden zum Einbau mittels eines Metallstabs in die Mitte des bereits vorgeheizten Ofens geschoben. Zügig wurde nun der gesamte Versuch luftdicht verschlossen und die Spülung mit Stickstoff begonnen. Je nach Versuchsgestaltung geschah dies etwa 5-10 Minuten, um z.B. bei einem Versuch mit einer wasserfreien Atmosphäre auch eine trockene Probe sicherzustellen.

Die Dichtigkeit des Versuchsaufbaus (Schliffverbindungen NS29) und aller sonstigen Verbindungen wurde fortwährend mittels eines Wasser-/Seifengemisches überprüft.

Anschließend (nachdem die Temperatur des Ofens nach Einbringen der Probe wieder stabil war) wurden die weiteren Reaktionsgase mittels Gasflussmesser zugeführt. Bei Versuchen mit Wasser in der Atmosphäre wurde vorher bereits die gewünschte Temperatur des Wassers in der Waschflasche sichergestellt. Eine Temperatur $> 100^{\circ}\text{C}$ der Gasleitungen zu Versuchsbeginn wurde ebenfalls durch frühzeitiges Anschalten der Heizungen sichergestellt.

Der Versuch wurde durch Abschalten der Zufuhr von Reaktionsgasen und den Ausbau der Probe aus dem Ofen/Quarzglasrohr beendet. Die Proben kühlten, mit Ausnahme einiger weniger Fälle, immer an Luft bzw. in einem luftdicht verschlossenen Gefäß ab. Aus den beiden hinteren Waschflaschen wurden zur weiteren Untersuchung jeweils Proben entnommen.

Die Analyse des Umsatzes des Salzes durch die Sulfatierungsreaktion durch die Analyse des Chlor-Ionen Gehalts in den Waschflaschen kann in Kapitel 5.1.1 Ionen Selektive Elektrode (S.68) nachgelesen werden, die Bestimmung des Sulfatgehalts der Salzprobe in Kapitel 5.1.2 Bariumchlorid Fällung (S.71) und die Bestimmung der Eisenabzehrung der mit eingebrachten Stahlproben in Kapitel 5.1.3 Bestimmung der Abzehrung (S.72).

5.2.3 Vergleichbarkeit mit einer großtechnischen Anlage

Ziel des Laborversuchs ist es, aufgrund der konstanten Parameter verlässliche Ergebnisse zu erzielen, welche so in Anlagen großtechnischer Anwendung aufgrund der sich rasch ändernden Bedingungen, der schwierigen Probennahme und den vielen unterschiedlichen Fremdeinflüssen nicht möglich wären. Um diesem Anspruch zu genügen, ist es wichtig, eine gute Vergleichbarkeit mit der Anlage herzustellen bzw. die Unterschiede zu kennen und klar festzuhalten.

Die Bedingungen in der Anlage wurden bereits in Kapitel ?? ?? (S.??) beschrieben. Im Folgenden sollen nun einzelne Anlagenparameter mit denen des Versuchs konkret verglichen werden.

Tab. 5.5: Vergleich Parameter MVA mit Labor

	Faktor ($\frac{\text{Labor}}{\text{MVA}}$)	
Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	MVA	5,0
	Labor	0,071
SO ₂ Konzentration [mol/m ³]	MVA	0,00821
	Labor	0,273
HCl Konzentration [mol/m ³]	MVA	0,0246
	Labor	~0,0190

Die Berechnung des durchschnittlichen SO₂ Durchflusses basiert auf 200 ppmv in der Anlage, der des HCl auf 600 ppmv. Als HCl Gehalt für den Versuch wurde für diesen Vergleich ein Umsatz von 0,1 g NaCl pro Stunde bei einem Gasfluss von 0,0015 m³ pro Minute angenommen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die SO₂ Konzentration deutlich über dem Niveau der Anlage liegt, da jedoch die Strömungsgeschwindigkeit im Labor deutlich unterhalb der Anlage ist (etwa um den Faktor 70 langsamer), unterscheidet sich die Menge SO₂, welche die Probe pro Zeit sieht, nur etwa um den Faktor 2. Der HCl Gehalt liegt relativ nahe an der hier angenommenen mittleren Konzentration der Anlage. Bezieht man die langsamere Geschwindigkeit des Gases im Labor mit ein, so erhält man über die Zeit gesehen einen höheren Gehalt an HCl im Rauchgas.

Des Weiteren beobachtet man noch unterschiedliche andere Gase im Rauchgas der Müllverbrennung, vornehmlich Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid. Sauerstoff und Wasser wurden ähnlich den Anlagenparametern eingestellt, auf Kohlenstoffdioxid wurde gänzlich verzichtet, da man hier lediglich einen Einfluss auf den Sauerstoffgehalt bei unvollständiger Verbrennung annehmen kann. Eine konstante Nachlieferung an (Salz-)Partikeln durch ein Aerosol wurde in Betracht gezogen, aber wieder verworfen. Solange die Zeiten kürzer sind als die komplette Reaktion der Chlorid-Partikel dauert, sollten ausreichend

Chloride der Reaktion zur Verfügung stehen. Auf einen relativ einfachen Versuchsaufbau wurde zudem Wert gelegt, um die Ergebnisse detailliert einzelnen Prozessen bzw. Variationen der Parametern zuschreiben zu können.

Bei der Durchführung der Versuche im Labor kann es trotz gewissenhafter Durchführung zu verschiedenen Fehlerquellen kommen:

- Temperatur

Die Temperatur der Gase im Ofen (Vorwärmung bereits in der Gaszuleitung auf $>100^{\circ}\text{C}$) durch das Einbringen von Gasen mit Raumtemperatur ist als Fehlerquelle zu diskutieren. Der Fehler wird hier aufgrund der relativ niedrigen Gasflussrate als gering ($\pm 1^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zur gewünschten Temperatur, zeitlich stabil) eingeschätzt, da die Zeit ausreicht, um die Gase aufzuheizen (Gasgeschwindigkeit von ca. 5-7 cm/s, je nach Gaszusammensetzung). Zudem bestätigten Versuche zur Ermittlung der Temperatur im Ofen bei eingeschalteter Gaszufuhr und eingebrachtem Thermoelement (anstelle einer Probe) die Annahme.

Die Temperatur des Ofens: ein Thermoelement genau an der Stelle der Probe im Ofen an der Außenseite des Quarzglasrohrs sorgte für eine konstante Temperaturüberwachung während aller Messungen. Ein Vorheizen der Probe vor Versuchsbeginn stellte eine konstante Temperatur über den kompletten Versuchszeitraum von Anfang an sicher. Allgemein ist somit die Genauigkeit der Temperatur im Ofen auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ anzugeben.

- Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung wurde während der kompletten Versuchszeiträume durch Gasdurchflussregler konstant gehalten. Der Fehler wird hier auf unter 1% (Genauigkeit der Anzeige) angegeben. Der Wassergehalt im Rauchgas wurde durch Wägung (Wasserverlust der durchströmten, vorderen Waschflasche) ermittelt, aus der Wägung wird ein weiterer Fehler von etwa 1% angenommen. Zudem kam es vor allem bei den ersten Versuchen zu einer Kondensation an den Innenwänden den Gaszuleitungen, diese wurde jedoch durch Einbau verschiedener Heizelemente an den Gasleitungen im weiteren Verlauf vermieden.

Die Reinheit der Gase weist unterschiedliche Grade auf. So befindet sich in der Stickstoff-Hausleitung Fremdsauerstoff im zweistelligen ppmv Bereich. Die Zuführung mit Hilfe von Schläuchen aus Polyurethan kann zudem aufgrund der Gasdurchlässigkeit zu einer weiteren geringen Verschmutzung führen. Das Wasser wurde demineralisiert und an Raumluft aufgeheizt. Die angegebenen Wassermengen sind außerdem nur ein Mittelwert aller durchgeführten Versuche, da diese im Bereich um

bis zu maximal 5 Vol.-% schwankten.

- Probenpräparation, Analyse und Durchführung

Das Vermischen einzelner Proben und die Präparation der Gemische auf den Stahlproben unterliegt einer gewissen, schwer zu vermeidenden, anwenderabhängigen Schwankung. Die eingesetzte Waage hatte eine Genauigkeit von 0,00001 g. Nimmt man an, dass der Fehler die letzten zwei Stellen betrifft, so ist die Genauigkeit der Waage im Milligramm-Bereich weiterhin gegeben. Hier wird ein Fehler von unter 1% angenommen.

Die Partikelgröße der eingesetzten Salze wurde mehrmals untersucht und als konstant eingestuft.

Die Position der Probe im Ofen unterlag trotz sorgfältigem Einbaus auch einer gewissen Schwankung. Der Bereich stabiler Temperatur des verwendeten Röhrenofens betrug nur etwa 15cm, sodass größere Abweichungen beim Einbau hier durchaus einen großen Einfluss haben können.

Die Verweilzeit der Proben im Ofen unterlag weiteren Schwankungen. Die Zeiten zwischen Ausschalten der Gase bis zu dem vollständigen Leerspülen des Reaktionsraums mit Stickstoff und Ausbau bzw. Abkühlen der Probe an Raumluft bringt zweifelsfrei auch einen Fehler für die Sulfatierung und vor allem für die Korrosion mit sich.

6 Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Laborversuche vorgestellt. Verschiedene Parameter wurden variiert und deren Einfluss auf die Sulfatierung oder Korrosion soll dargestellt werden. Quantitative Ergebnisse aus dem Labor werden unterstützt durch einzelne REM Untersuchungen der Laborproben.

Zuerst wurde die Chlorfreisetzung aus reinen Salzen untersucht. Im Weiteren wurden verschiedene Additive (Stahl, Eisenoxide) zugegeben, um die Sulfatierungskinetik gezielt zu beeinflussen und zu beschleunigen. Zusätzlich ist es möglich, die Korrosion der eingebrachten Stahlproben zu analysieren. Verschiedene Gaszusammensetzungen wurden jeweils untersucht. Anschließend wurde das Verhältnis von Eisenoxid zu Salz gezielt verändert. Der zeitliche Verlauf der Chlorfreisetzung wurde genauer betrachtet.

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse wurden entweder vom Autor selbst oder im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten am Lehrstuhl Experimentalphysik 1 an der Universität Augsburg unter der Betreuung und Mithilfe des Autors erarbeitet. Zu erwähnen sind folgende Arbeiten: Bachelorarbeit: O. Behr^[40] und B. Eggle-Sievers^[41], Masterarbeit: A. Eluri^[42], S. Pentz^[43] und (noch nicht fertiggestellt) M. Bhuiyan.

6.1 Chlorfreisetzung aus reinen Salzen

Die Freisetzung des Chlors aus Salzen unter Laborbedingungen wurde zuerst ohne die Zugabe von Additiven untersucht. Siebfraktionen von NaCl oder CaCl₂ wurden bei unterschiedlichen Temperaturen über einen Zeitraum zwischen 2 - 24 Stunden im Labor ausgelagert. Verschiedene Laborgasatmosphären wurden eingestellt, zeigten bei einem Überschuss an SO₂ jedoch keinerlei Einfluss auf die Reaktionsrate.

Tab. 6.1: Gaszusammensetzungen der Versuche mit reinem Salz

#	v_{Gas} [m/s]	N ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	SO ₂ [Vol.-%]
(1)	0,0763	94,91	2,66	1,90	0,53
(2)	0,0717	72,50	20,24	6,59	0,67
(3)	0,0678	88,80	5,42	5,32	0,71

KCl zeigt die gleiche Sulfatierungscharakteristik wie NaCl und wurde deshalb im Verlauf dieser Arbeit nicht eingehender untersucht.

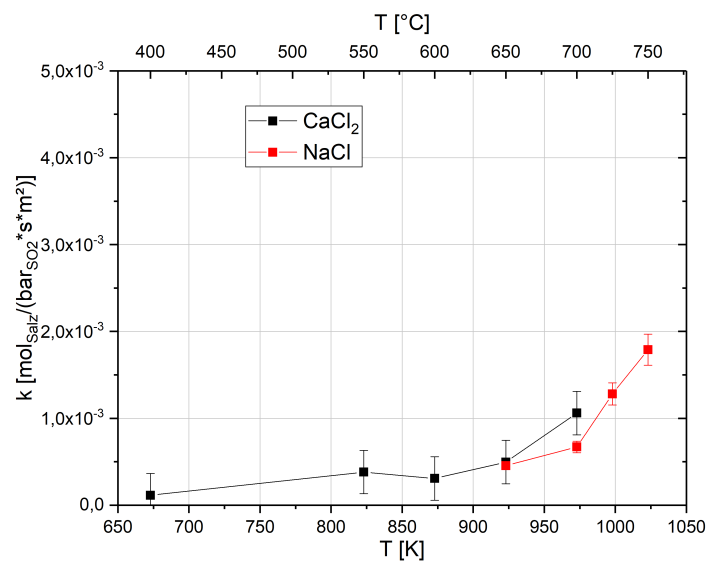
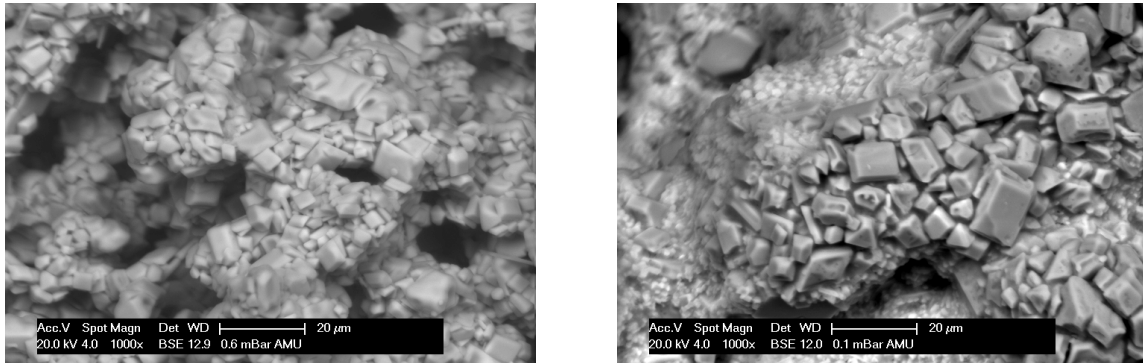


Abb. 6.1: Umwandlungsrate von NaCl und CaCl₂ ^[44]

Eine etwas höhere Umsatzrate für CaCl₂ als für NaCl ist festzustellen, sie fällt jedoch geringer aus als erwartet (siehe Kap. 4.2, Abb. 4.9). Je höher die Temperatur gewählt wurde, desto geringere Versuchszeiten waren erforderlich, um den Fehler bei der Auswertung im Vergleich zum Umsatz so gering wie möglich zu halten. Allerdings reicht die für pure Salze festgestellte Umsatzrate nicht, um die Chlorfreisetzung in der MVA zu erklären, da sie deutlich zu langsam abläuft. So benötigt die komplette Chlorfreisetzung eines 5 μ m Partikels aus NaCl bei einer Umsatzrate von 0,0005 mol/(bar*s*m²) und 400 ppmv

SO₂ etwa 42 Stunden (die Chlorfreisetzung in der Müllverbrennung erfolgt typischerweise innerhalb von ca. vier Stunden). Aus diesem Grund wurde als nächstes die Sulfatierungsreaktion auf einer Stahlprobe untersucht.



(a) 650°C - 2 Stunden, BSE - Aufnahme 1000x (b) 700°C - 2 Stunden, BSE - Aufnahme 1000x

Abb. 6.2: REM an CaCl₂ nach Sulfatierung im Labor

Calciumchlorid offenbart auf den REM - Bildern nach erfolgter Auslagerung im Labor eine stark zusammengesinterte Struktur, die jedoch noch viele offene Poren aufweist. Thermodynamische Berechnungen zum Phasendiagramm zwischen Natriumchlorid und Natriumsulfat liefern folgendes Resultat:

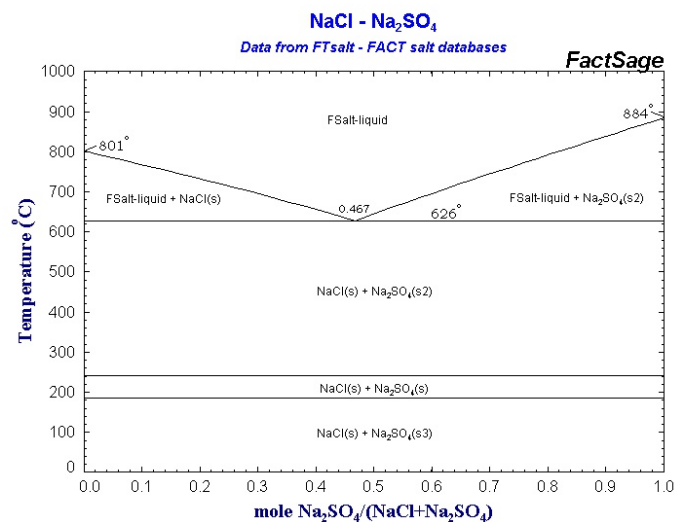


Abb. 6.3: Phasendiagramm von NaCl und Na₂SO₄ berechnet mit Factsage

Die Schmelzpunkte der einzelnen reinen Substanzen liegen jeweils über 800°C. Im Eutektikum bei ca. 50 At.-% Sulfat senkt sich der Schmelzpunkt auf 626°C ab. Somit ist klar, wieso REM-Bilder von Auslagerungstemperaturen über dieser eutektischen Schmelztemperaturen Zustände aufweisen, die auf geschmolzene Teile hinweisen.

6.2 Einbringen von Stahl in die Versuche - Untersuchung der Abzehrung

Da, wie bereits diskutiert, die Sulfatierungskinetik abhängig von der Umwandlung des SO_2 zu SO_3 ist, wurden Salzproben auf Stahl ausgelagert. Die folgenden Versuche wurden nur noch bei einer der Müllverbrennung möglichst ähnlichen Atmosphäre durchgeführt.

Tab. 6.2: Gaszusammensetzungen der Versuche von NaCl auf 15Mo3

#	v_{Gas} [m/s]	N_2 [Vol.-%]	H_2O [Vol.-%]	O_2 [Vol.-%]	SO_2 [Vol.-%]
(2)	0,0717	72,50	20,24	6,59	0,67

Als zusätzlichen Nebeneffekt neben der Untersuchung der Sulfatierung ist es möglich, die Korrosion als Abzehrung der Stahlproben zu beobachten. Um zu überprüfen, welcher Teil der Korrosionsrate durch das freigesetzte Chlor verursacht wird und welcher aus der im Folgenden sogenannten Grundkorrosion resultiert, wurden verschiedene Abzehraten bei unterschiedlichen Gasatmosphären untersucht. Diese Versuche fanden bei 600°C statt. Hier wurde entweder das zur Sulfatierung benötigte Schwefeldioxid weggelassen ($2,68\text{ mm}/1000\text{h}$) oder bei voller Atmosphäre kein Salz auf die Stahlproben gegeben ($1,44\text{ mm}/1000\text{h}$). In einer Atmosphäre ohne Schwefeldioxid und ohne Salz auf der Stahlprobe (reine Sauerstoff-Korrosion) erhält man eine Korrosionsrate von $1,76\text{ mm}/1000\text{h}$.

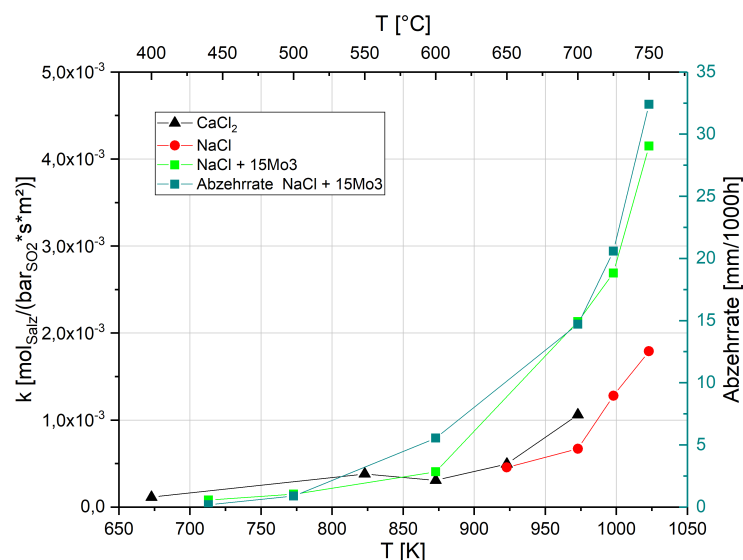


Abb. 6.4: Einfluss des Stahls 15Mo3 auf die Umwandlungsrate

Die Umwandlungsrate von NaCl, aufgebracht auf 15Mo3 Stahlproben, ist im Vergleich zum Laborversuch ohne Stahl deutlich gesteigert und liegt zum Teil über der Umwand-

lungsrates von reinem CaCl_2 . Ein Temperatureffekt ist weiterhin deutlich zu identifizieren. Allerdings reicht der deutlich gesteigerte Umsatz des Natriumchlorid zu -sulfat im Bereich der vorherrschenden Rauchgastemperaturen (zwischen $550\text{-}600^\circ\text{C}$) immer noch nicht aus, um die komplette Freisetzung des Chlors aus dem Belag im Rahmen der verfügbaren Zeit zu erklären (Abreinigung der Überhitzer alle 8 Stunden durch Rußblasen).

Bereinigt um den jeweils höheren Chlorgehalt wird die Umsatzrate der Korrosion in Abbildung 6.5 dargestellt. Zu diesem Zweck wurde aus der freigesetzten Menge Chlor und dem Gesamtvolumen des strömenden Versuchsgas ein minimaler Partialdruck an Chlor ausgerechnet. Analog zur Rate der Chlorfreisetzung weist die Korrosionsrate einen deutlich ausgeprägten Verlauf aus. Dies liegt zu einem Teil an der größeren freigesetzten Menge an Chlor, aber auch an der erhöhten Temperatur. Die Umsatzrate liegt deutlich über der von Fruehan et al.^{[22][23]} (Kap. 4.1) festgestellten Reaktionsrate. Zu vermuten ist, dass der reale Chlorpartialdruck direkt an der Stahlprobe im Versuch um ein Vielfaches höher ist. Dies würde die festgestellte Reaktionsrate absenken da der Chlorpartialdruck sich bei der Berechnung im Nenner befindet.

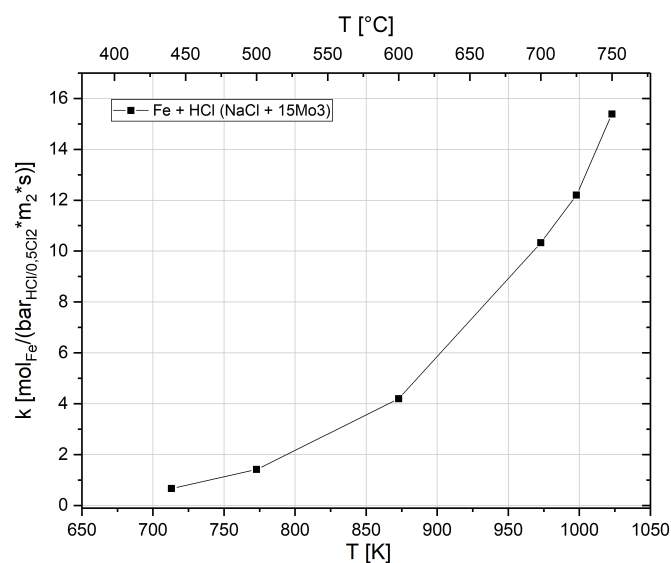
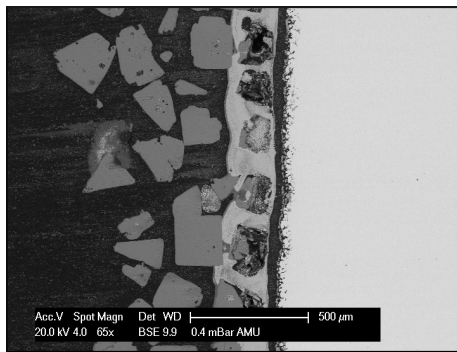


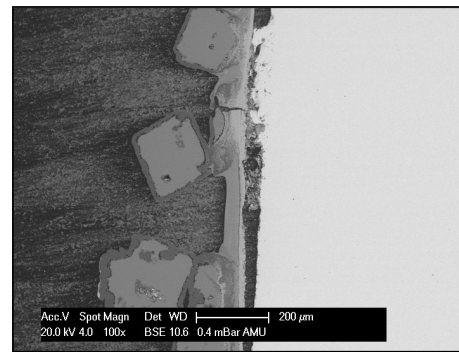
Abb. 6.5: Umsatzrate der Reaktion des freigesetzten Chlors mit Stahl für $\text{NaCl} + 15\text{Mo}_3$

Betrachtet man die Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 6.6), so erkennt man auf der Oberfläche des Stahls vereinzelt Eisenchlorid, gefolgt von einem Spalt, welcher durch das Abkühlen der Proben entsteht, und anschließend einer dickeren Eisenoxidschicht. Gut zu erkennen ist das Natriumchlorid, welches nur am Rand sulfatiert ist (dunklere Schicht aus Natriumsulfat um helleres Natriumchlorid herum). Schwefel ist auch in der Korrosionsschicht aus Eisenoxid vorzufinden. Die Zeit von vier Stunden bei 600°C reichte somit trotz der gesteigerten Umsatzrate nicht aus, um das Chlor der Partikel auch nur annähernd komplett freizusetzen. Der Effekt der Umsatzsteigerung ist auf die katalytische Funktion des Metalls für Umwandlung von SO_2 in SO_3 zurückzuführen. Allerdings

sind die verwendeten Stahlproben wohl aufgrund ihrer doch relativ kleinen Oberfläche im Vergleich zu den Natriumchlorid-Partikeln nicht die besten Katalysatoren.



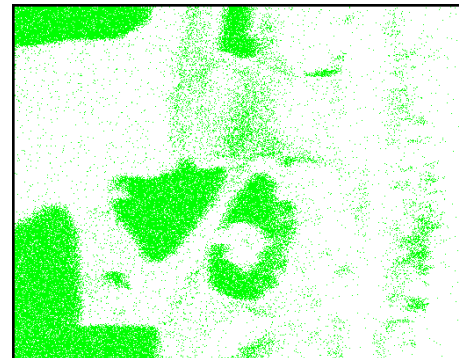
(a) BSE - Aufnahme 65x



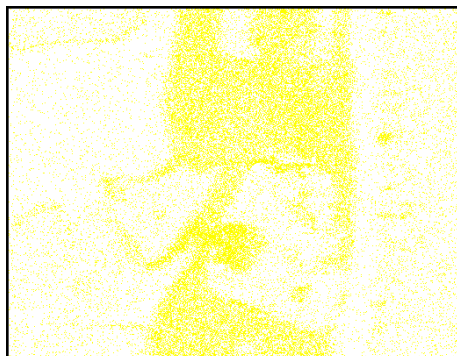
(b) BSE - Aufnahme 100x



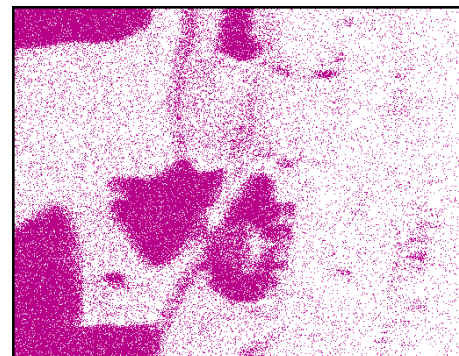
(c) BSE - Aufnahme 250x



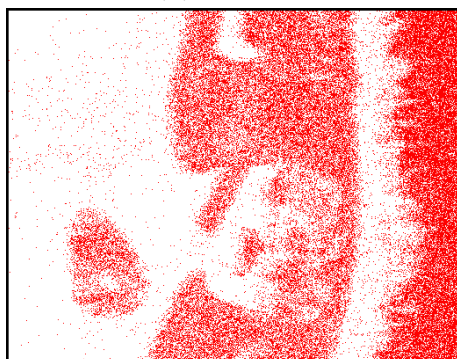
(d) Chlor



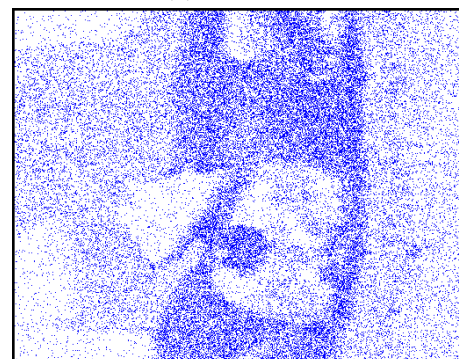
(e) Schwefel



(f) Natrium



(g) Eisen



(h) Sauerstoff

Abb. 6.6: REM an NaCl + 15Mo₃ Proben, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.6(c)^[8]

6.3 Untersuchung der „Kreislaufreaktion“ des Chlor

Die Berechnung zur Reaktionsrate des freigesetzten Chlors mit dem Metall (siehe Abb. 6.5) ergibt im Vergleich zur Literatur (siehe Abb. 4.1) etwa 10–100 fach höhere Werte. Um diese Beobachtung genauer zu analysieren, wurde ein Versuchskonzept erarbeitet bei dem die Freisetzung des Chlors gestoppt werden konnte und die weitere Korrosion (sozusagen die Kreislaufreaktion, also das mehrmalige korrosive Wirken eines Chlor-Moleküls) beobachtet wurde. Bei einer Temperatur von 600°C wurden Proben mit Natriumchlorid auf 15Mo3 im Labor für vier Stunden bei voller Atmosphäre (Gaszusammensetzung #2) ausgelagert. Nach vier Stunden wurde die Zufuhr an Schwefeldioxid abgeschaltet. Die Proben wurde zwischen einer und sechs Stunden weiter im Gasstrom bei entsprechender Temperatur ausgelagert.

Tab. 6.3: Gaszusammensetzungen vor und nach Abschaltung des Schwefeldioxids

#	v_{Gas} [m/s]	N ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	SO ₂ [Vol.-%]
(2)	0,0717	72,50	20,24	6,59	0,67
(6)	0,0728	71,34	22,18	6,48	0,00

Die Grundkorrosion (Masseverlust) der Stahlproben ohne Chlor bei 600°C und vier Stunden beträgt $1,16 \pm 0,44\%$.

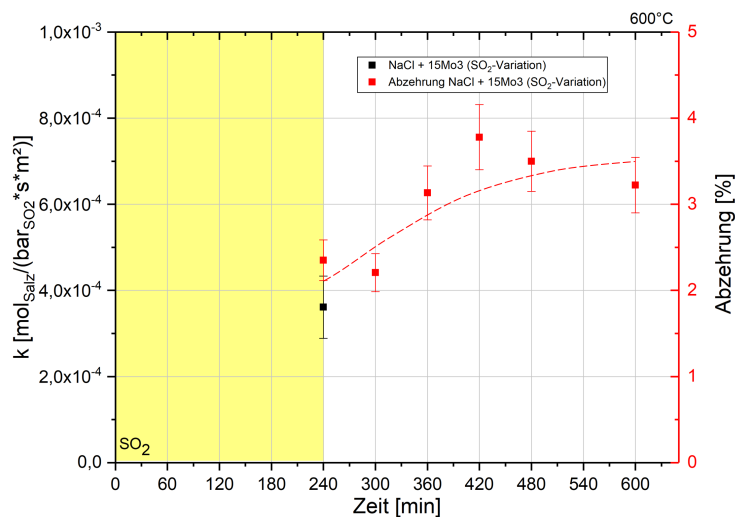


Abb. 6.7: Stop der Chlorfreisetzung nach 4 Stunden - Beobachtung der fortlaufenden Korrosion^[8]

Nach den ersten vier Stunden steigt die Abzehrung weiterhin an. Erklärung hierfür kann eine mehrmalige Reaktion des Chlors nach folgendem Prinzip sein: (I) Chlor reagiert mit Eisen, (II) Eisenchlorid reagiert mit Sauerstoff, (III) Eisenoxid und Chlor (HCl oder Cl₂)

bilden sich, (IV) Chlor kann wieder mit dem Stahl reagieren, (siehe auch Gleichungen 7 bis 13 auf Seite 44 ff.). Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist der Aufbau einer porösen, abplatzenden Eisenoxidschicht durch den Einfluss des Chlors (beschrieben u.a. durch Hancock et al. 1977^[45]) und somit das Fehlen einer Schutzschicht.

6.4 Einfluss von Eisenoxiden auf die Sulfatierung

Laut Dunn et al. [35] ist Eisenoxid ein guter Katalysator für die Oxidation von Schwefeldioxid. Die umsatzsteigernde Wirkung durch die Beigabe von Stahl beruht vermutlich auf der katalytischen Wirkung der sich bildenden Oxide, erklärt jedoch nicht die Geschwindigkeit der Sulfatierung in der Anlage.

Zwei- und dreiwertiges Eisen (Fe_2O_3 und Fe_3O_4) wurde auf ihren Einfluss in unterschiedlichen Präparationsweisen getestet. „Layered“ bedeutet hierbei, dass das Natriumchlorid auf dem Eisenoxid aufgestreut wurde, bei Versuchen mit Stahl jedoch, dass als erstes die Stahlproben eingebracht wurden, darauf das Salz verteilt und anschließend das Eisenoxid auf das Salz gestreut wurde. Die Mengen von je einem Gramm wurden hier so gewählt, dass eine vollkommene Bedeckung der darunterliegenden Substanz erreicht wurde. „Mixed“ bedeutet, dass, nach Abwiegen der einzelnen Mengen an Oxid und Salz, diese zu einem visuell homogenen Gemisch vermengt und erst dann in den Aluminiumoxid-Tiegeln gegeben wurden. Versuche fanden hier wiederum bei verschiedenen Atmosphären statt, wobei hier die nennenswerteste Veränderung die Atmosphäre ohne Wasser ist.

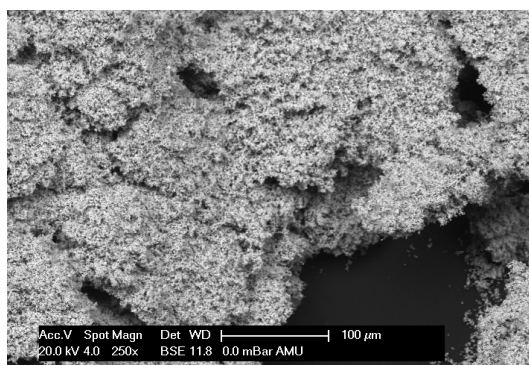


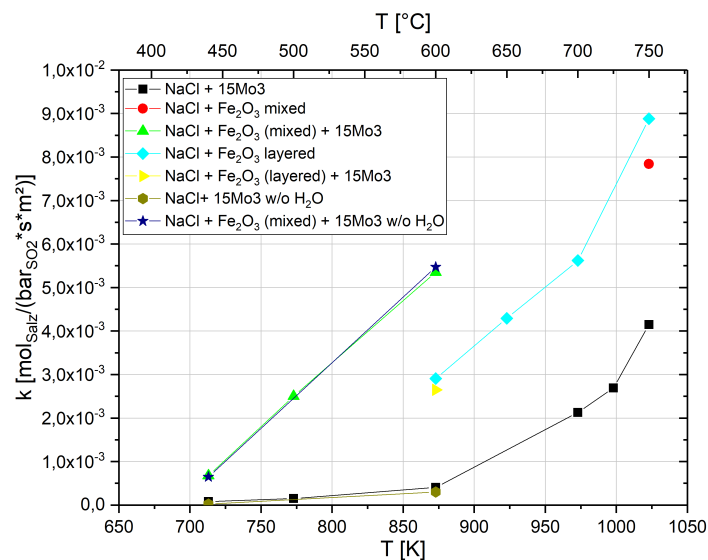
Abb. 6.8: BSE - Aufnahme von Fe_2O_3 - 250x

Die Betrachtung des verwendeten Eisenoxid-Pulvers offenbart eine kleine Korngröße im Vergleich zum Natriumchlorid. Daraus resultiert eine sehr große Oberfläche, die katalytisch wirken kann (analog Fe_3O_4).

Tab. 6.4: Gaszusammensetzungen im Versuch

#	v_{Gas} [m/s]	N ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	SO ₂ [Vol.-%]
(1)	0,0763	94,91	2,66	1,90	0,53
(2)	0,0717	72,50	20,24	6,59	0,67
(3)	0,0678	88,80	5,42	5,32	0,71
(4)	0,0572	90,90	0,00	8,26	0,84

In Abb. 6.9 ist die Umsatzrate der Sulfatierung abhängig von der Präparation und der Temperatur bei Zugabe von Fe₂O₃ dargestellt.

**Abb. 6.9:** Einfluss von Fe₂O₃ auf die Sulfatierungsreaktion^[8]

Versuche ohne Wasser in der Atmosphäre weisen den gleichen Umsatz auf wie mit Wasser. Versuche mit vermischter oder geschichteter Probenpräparation weisen nur geringe Unterschiede auf. Die Zugabe von Stahl zu Salz und Eisenoxid scheint die Umwandlung noch einmal mehr zu beschleunigen. Eine Beschleunigung (etwa Verdopplung) der Chlorfreisetzung ist festzustellen. Rechnet man das vorher bereits erwähnte Beispiel der Chlorfreisetzung aus einem 5 μ m großen Partikel mit einer Umsatzrate von 0,005 mol/(bar·s·m²) und 400 ppmv SO₂ erneut aus, so erhält man eine Zeitspanne von etwa 4 Stunden bis zur kompletten Freisetzung des Chlors. Dies entspricht ungefähr den in der Anlage beobachteten Zeiten.

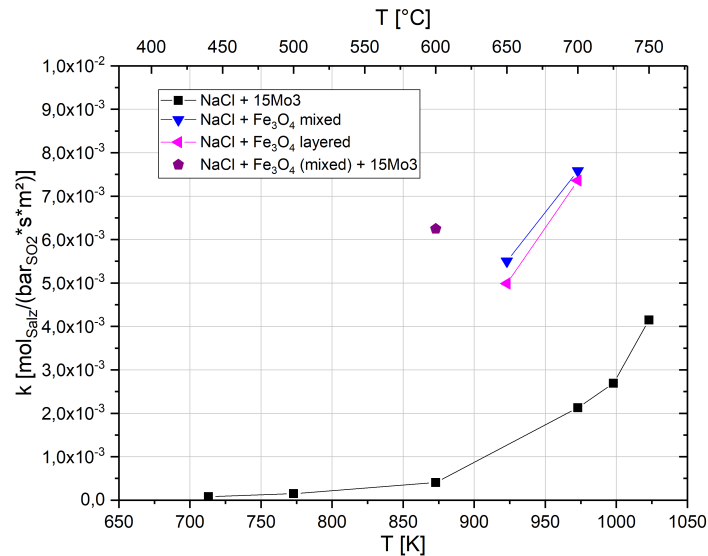


Abb. 6.10: Einfluss von Fe_3O_4 auf die Sulfatierungsreaktion

Der Vergleich der Umwandlungsraten bei der Zugabe von Fe_3O_4 mit der Zugabe von Fe_2O_3 ergibt, dass beide Oxide einen steigernden Effekt auf die Umsatzrate besitzen. Auch, dass der Umsatz bei der Präparation auf Stahlproben noch einmal steigt, ist reproduzierbar.

Die Zugabe von Calciumoxid zum Versuch als Konkurrenzreaktion zur Sulfatierung des Natriumchlorids wurde ebenfalls versucht. Da in den in einer MVA deponierten Partikeln ist auch eine erhebliche Menge CaO enthalten ist, das als Entschwefelungsmittel eingesetzt wird, stellt sich die Frage, ob CaO in einer Konkurrenzreaktion die Sulfatierung der Chloride verlangsamt. Dies war im untersuchten Parameterfeld jedoch wirkungslos. Die Sulfatierung des Calciumoxids stellte sich als vergleichbar schnell (bei 700°C und ohne Katalysator in Atmosphäre #2 ergeben sich für ein Gramm Natriumchlorid ein Umsatz von ca. 8%, für ein Gramm Calciumoxid von etwa 7%) zur Reaktion mit Natriumchlorid dar und stellte keine effektive Senke bei SO_2 Überschuss dar. Allerdings wurde der Einfluss gekoppelt mit einem höheren SO_3 Gehalt nicht überprüft.^[40]

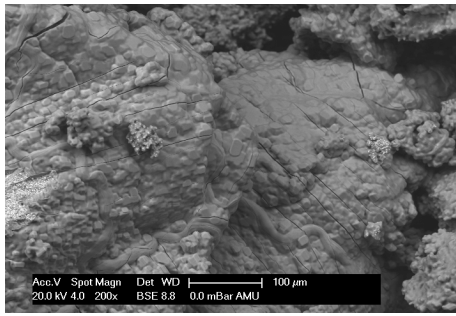
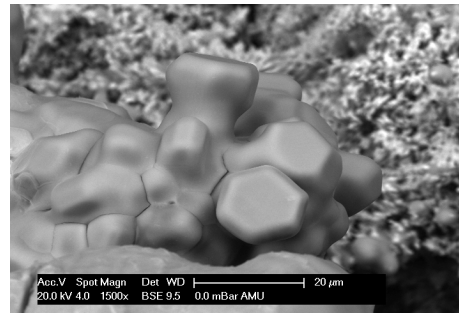
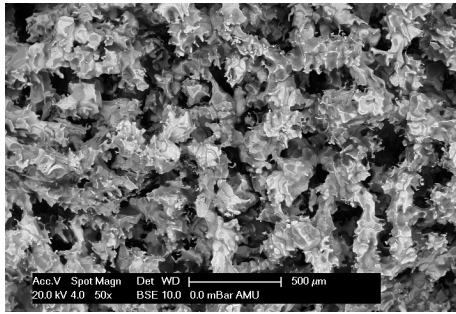
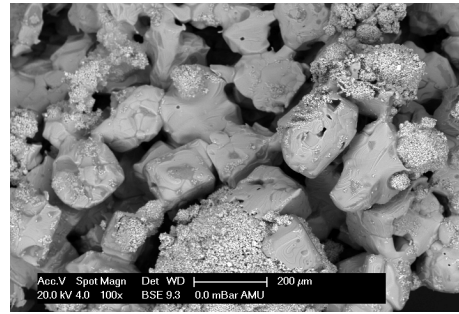
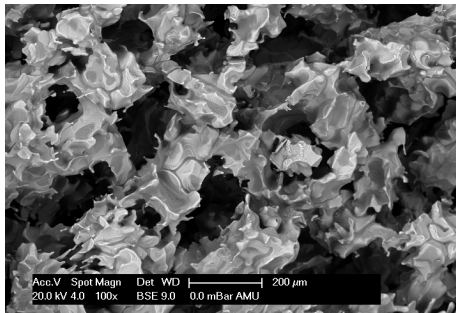
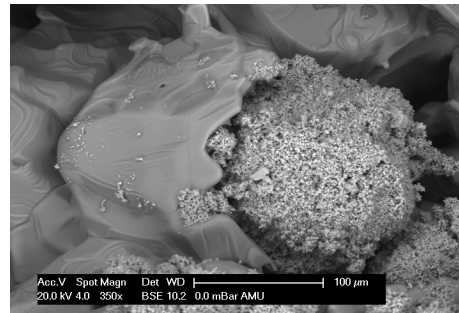
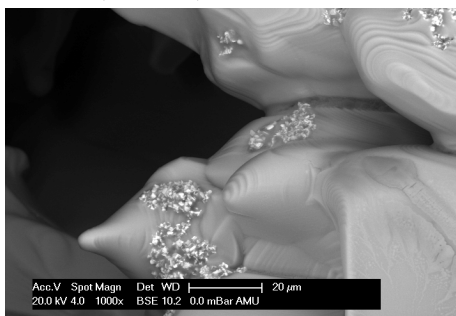
(a) Fe_2O_3 (mixed), BSE - Aufnahme 200x(b) Fe_2O_3 (mixed), BSE - Aufnahme 1500x(c) Fe_2O_3 (layered), BSE - Aufnahme 50x(d) Fe_3O_4 (layered), BSE - Aufnahme 100x(e) Fe_3O_4 (layered), BSE - Aufnahme 100x(f) Fe_3O_4 (layered), BSE - Aufnahme 350x(g) Fe_3O_4 (layered), BSE - Aufnahme 1000x

Abb. 6.11: Morphologie der Reaktionsprodukte, REM an NaCl + Eisenoxid (verschiedene Präparationen), 750°C - 2 Stunden

REM Aufnahmen nicht eingebetteter Proben zeigten ein unterschiedliches Bild. Einige wiesen eine fest verbackene Struktur mit höchst fragil aussehenden Gebilden auf (Abbildung 6.11(a) und 6.11(b)), andere besaßen jedoch weiterhin eine sehr offene Porosität (Abbildung 6.11(c) und 6.11(e)). In Abbildung 6.11(d) erkennt man noch in weiten Teilen die Form der eingebrachten Natriumchlorid-Partikel. Die letzten zwei Abbildungen

(6.11(f) und 6.11(g)) zeigen die Interaktion der Chloride bzw. Sulfate mit dem Eisenoxid.

6.5 Aktivierungsenergie der Sulfatierungsreaktion

Aus der Sulfatierung der reinen Salze und mit der Beigabe von Stahl und Eisenoxiden lässt sich folgender Plot bilden.

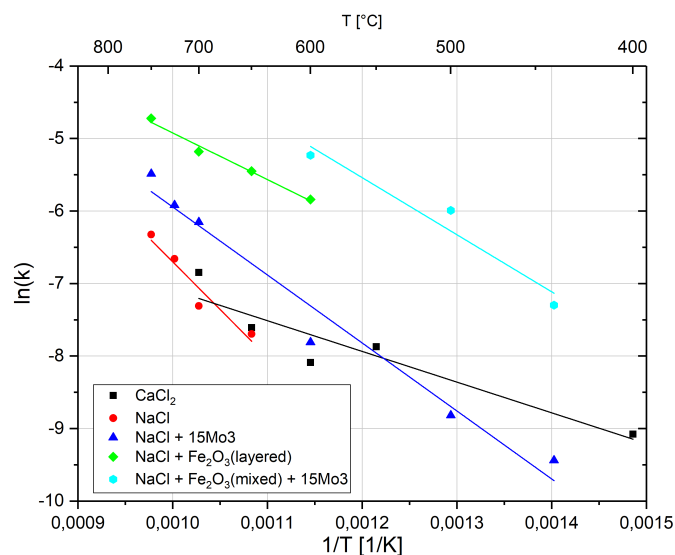


Abb. 6.12: Aktivierungsenergie der Sulfatierungsreaktion

Aus dem Arrheniusplot lassen sich die Aktivierungsenergien berechnen. Aufgetragen wurden nur Versuche mit mehr wie zwei unterschiedlichen Versuchstemperaturen.

Tab. 6.5: Aktivierungsenergien zur Sulfatierungsreaktion der eigenen Versuche

	E_A [kJ/mol]	\pm	$\ln A$	\pm
CaCl_2	35,21	7,63	-2,85	1,10
NaCl	109,28	21,16	6,44	2,60
NaCl + 15Mo3	77,97	6,88	3,43	0,95
NaCl + Fe_2O_3 (layered)	53,52	4,64	1,51	0,59
NaCl + Fe_2O_3 (mixed) + 15Mo3	65,45	15,97	3,90	2,46

Die Reaktion des Calciumchlorids zu -sulfat weist die niedrigste benötigte Aktivierungsenergie auf und stimmt gut mit dem von Matsuda et al.^[27] bestimmten Wert überein. Ausgehend von der Aktivierungsenergie für reines Natriumchlorid senkt sich die benötigte Energie kontinuierlich mit der Beigabe von Stahlproben und Eisenoxidpulver ab. Dies gibt gut den von Fritsch et al.^[33] bestimmten Zusammenhang des Absinkens der Aktivierungsenergie mit der Zugabe von Eisenoxid bzw. SO_3 wieder. Es scheint, dass die Aktivierungsenergie in Anwesenheit von Eisenoxid auf ca. 60-70 kJ/mol sinkt.

6.6 Einfluss von Eisenoxiden auf die Korrosion

Die Analyse der Abzehraten bei der Zugabe von Eisenoxid liefert ein erstaunliches Bild (Abb. 6.13). Trotz gesteigerter Chlorfreisetzung zeigten alle Versuche mit Eisenoxid und Wasser in der Atmosphäre eine geringere Abzehrung als die Versuche ohne Eisenoxid. Bei wasserfreier Atmosphäre zeigte sich eine erhöhte Abzehrung. Eine mögliche Begründung für diesen Effekt der niedrigen Abzehrung trotz hoher Chlorfreisetzung könnte sein, dass das Eisenoxid an der Reaktion mit den Chlor-Molekülen teilnimmt. Ein rein geometrisch abschirmender Effekt wurde zuerst vermutet, wurde aber durch Versuche mit Zusatz von pulverförmigem Aluminiumoxid widerlegt (Abzehrung von Versuch NaCl + Al₂O₃ + 15Mo₃ bei 600°C und 4 Stunden ergab vermischt 6,9 mm/1000h, geschichtet 5,9 ± 0,5 mm/1000h). Die erhöhte Abzehrung in den Versuchen in einer wasserfreien Atmosphäre ist auf die Freisetzung des Chlors als Cl₂ zurückzuführen^[22].

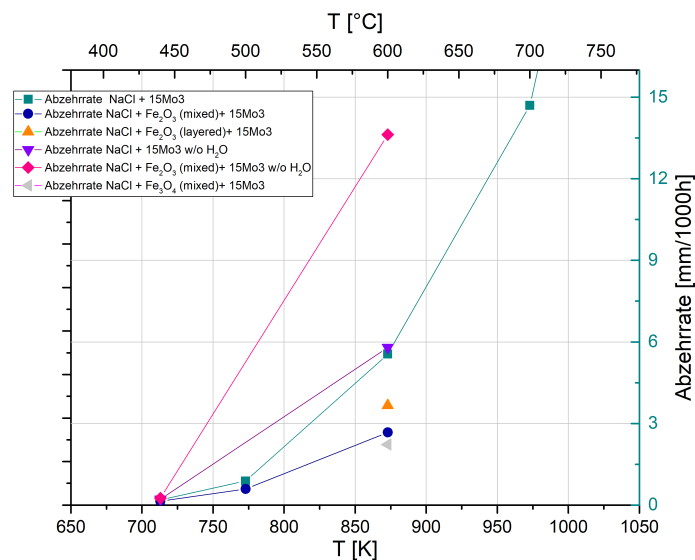


Abb. 6.13: Abzehraten unter dem Einfluss der Beigabe verschiedener Eisenoxide

Der beobachtete Kurvenverlauf (geringere Abzehrung des Stahls bei Eisenoxidzugabe und Wasser in der Atmosphäre) lässt sich möglicherweise durch folgende Reaktionen beschreiben:



Ein Versuch im Labor ergab einen Massenverlust (bei vier Stunden und 600°C von je einem Gramm Natriumchlorid und Eisenoxid) von 3% des beigegebenen Eisenoxids bei einem Umsatz von 80% des Salzes. Nur ein geringer Teil des freiwerdenden Chlors führt

also zu einem Abtransport an Eisenoxid.

Da die Abzehrrate bei den Versuchen nicht nur aufgrund unterschiedlicher Reaktionskinetiken, sondern auch aufgrund der freigesetzten Menge an Chlor im Versuch unterschiedlich sein kann, wurde die Reaktionsrate des Chlors mit dem Eisen ausgerechnet. Hier sind außer den unterschiedlichen Zeiten nun auch die freigesetzten Mengen an Chlor als Partialdrücke eingerechnet (und die Oberfläche der Stahlproben) und eine größere Aussagekraft dieser Auftragung wird (durch die Bereinigung um die Menge an freigesetztem Chlor) erwartet.

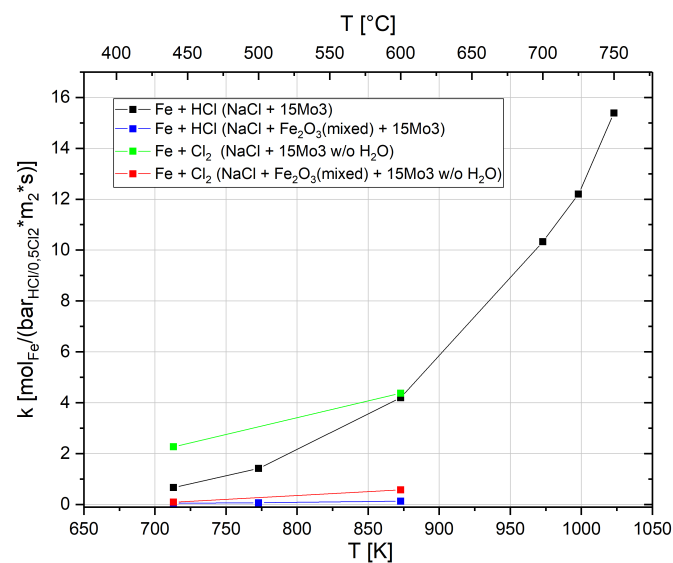


Abb. 6.14: Umsatzrate der Reaktion des freigesetzten Chlors mit den Stahlproben

Bei Umrechnung der Abzehraten in Umwandlungsraten/Reaktionsraten ergibt sich ein etwas klareres Bild. Der Einfluss des Eisenoxids auf die Möglichkeit einer Reaktion des Chlors (egal in welcher Form) mit dem Metall stellt sich als noch größer dar. Die Reaktionsrate der Korrosion bei 600°C für die Versuche ohne Eisenoxid unterscheiden sich trotz der unterschiedlichen Chlorfreisetzung (trocken oder nass) kaum.

Aus der Umsatzrate lassen sich die Aktivierungsenergien berechnen. Die Berechnung der Aktivierungsenergie wurde nur für Versuche mit mehr als zwei unterschiedlichen Temperaturen (also mehr als zwei unterschiedlichen Punkten) vorgenommen.

Tab. 6.6: Aktivierungsenergie für die Reaktion von Chlor mit Eisen

	E_A [kJ/mol]	\pm	A [1/s]	\pm
Fe + HCl (NaCl + 15Mo3)	61,27	0,63	19930,37	1659,94
Fe + HCl (NaCl + Fe ₂ O ₃ (mixed) + 15Mo3)	29,65	5,60	7,54	10,28

Vergleicht man die berechneten Aktivierungsenergien mit den aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergien von Fruehan et al.^{[22][23]} (siehe Seite 45, Tabelle 4.1), so ist zu erkennen, dass bei Versuchen ohne Zugabe von Eisenoxid die Energie mit den Werten der Korrosion von Cl₂ übereinstimmt. Die Zugabe von Eisenoxid halbiert die benötigte Aktivierungsenergie, so dass der Wert mit der Korrosion von HCl übereinstimmt.

Nachdem Versuche mit Eisenoxid als Katalysator eine sehr hohe Umsatzrate ergaben, sich allerdings widersprechende Korrosionsraten vor allem auch ohne Wasser in der Atmosphäre zeigten, wurden Untersuchungen an Proben mittels REM durchgeführt.

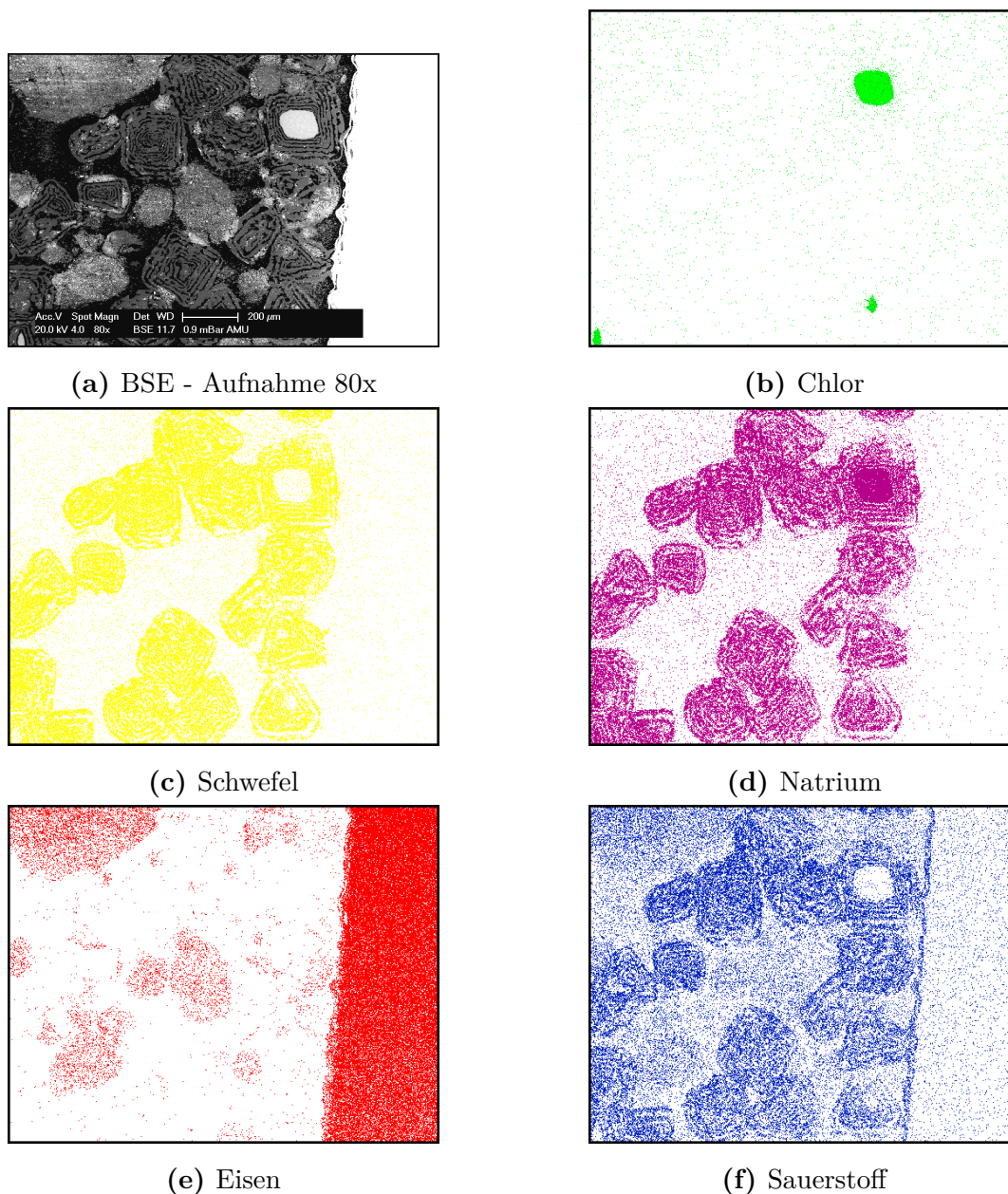
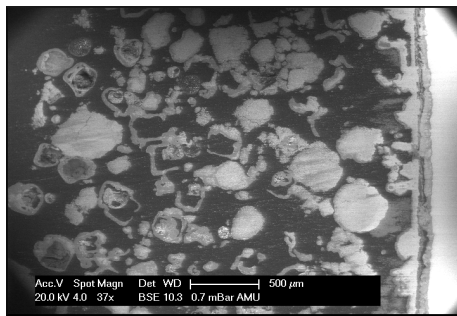
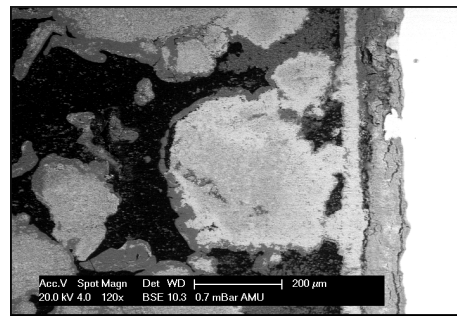


Abb. 6.15: REM an $\text{NaCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mixed) + 15Mo_3 Proben mit Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.15(a) [8]

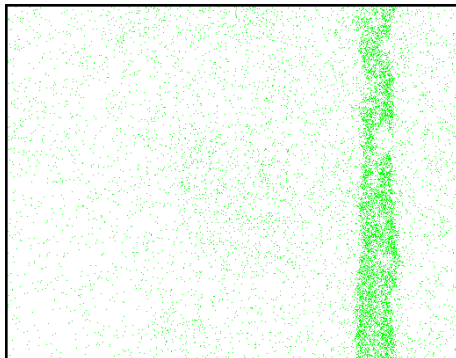
In allen Aufnahmen von Laborproben befindet sich die Stahlprobe immer am rechten Bildrand. Im BSE-Bild zu erkennende schwarze Zwischenräume sind, falls nicht gesondert aufgeführt, mit Epoxydharz aufgefüllt (im EDX als Kohlenstoff zu identifizieren). Bei 50% Massenanteil Fe_2O_3 ergibt sich folgendes Bild: Direkt am Stahl ist kein Chlor vorzufinden. Das einzige noch mittels EDX vorzufindende Chlor befindet sich in Form von Natriumchlorid in der Mitte von dichten Natriumsulfat-Schichten. Direkt am Stahl ist eine dünne Oxidschicht festzustellen. Die meisten ehemaligen Natriumchlorid-Partikel sind durchgehend durchsulfatiert und bilden eine sog. „Zwiebel“-Struktur aus. Zugegebenes Eisenoxid ist ebenfalls unverändert vorzufinden.



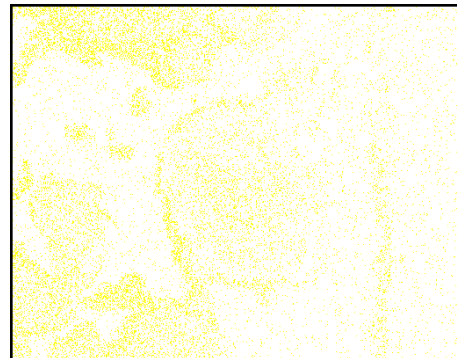
(a) BSE - Aufnahme 37x



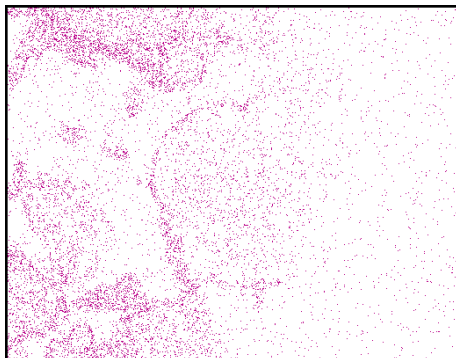
(b) BSE - Aufnahme 120x



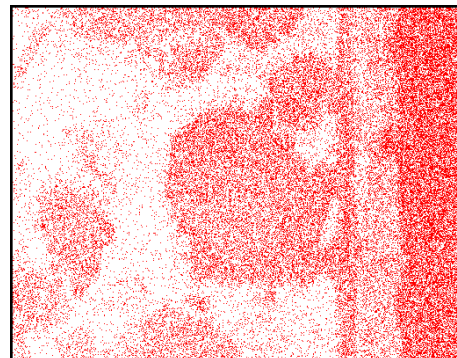
(c) Chlor



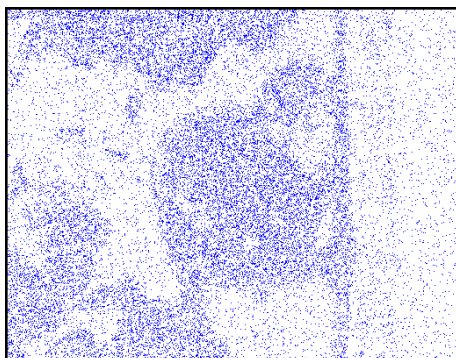
(d) Schwefel



(e) Natrium



(f) Eisen



(g) Sauerstoff

Abb. 6.16: REM an $\text{NaCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mixed) + 15Mo_3 Proben ohne Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.16(b)^[10]

Bei einem Massenanteil von 50% Fe_2O_3 in wasserfreier Atmosphäre ergibt sich folgendes Bild: Chlor und Natrium sind nicht mehr an dem gleichen Ort vorzufinden. Die ehe-

maligen Natriumchlorid-Partikel liegen nur noch als Hülle aus Natriumsulfat vor. Bei genauerer Betrachtung findet man Natrium und Schwefel/Sauerstoff auch wie eine Art „Niederschlag“ auf der Oberfläche der Eisenoxid-Partikel. Eine dicke Chlorschicht findet sich am Stahl wieder, gefolgt von einer dünneren Oxidschicht. Diese beobachtete Abfolge der Korrosionsschichten entspricht als einzige aus zahlreichen Versuchen dem in der Müllverbrennung beobachtetem Aufbau.

6.7 Variation des Massenverhältnisses NaCl zu Fe₂O₃

Bereits Fritsch et al. [33] experimentierten mit verschiedenen Massenanteilen Eisenoxid bei der Sulfatierung. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass ein Zusatz von 10% Fe₂O₃ die Sulfatierung deutlich beschleunigt. Diese Ursache kann man, wie bereits diskutiert, auf die katalytische Funktion des Eisenoxids bei der Oxidation von Schwefeldioxid zurückführen. Die ersten eigenen Versuche erfolgten mit einem Massenanteil von 50% Eisenoxid im Gemisch aus Salz und Oxid. Analysen des Belags aus einer Müllverbrennung ergaben allerdings einen deutlich geringeren Massenanteil des Eisenoxids am Gesamtbelag bzw. im Vergleich zu den Alkali- und Erdalkalisalzen. Aus diesem Grund wurde der Massenanteil systematisch verringert (bei einer unveränderten Menge an Natriumchlorid). Eine Abhängigkeit der Umwandlungsrate des Natriumchlorids vom Eisenoxid Anteil wurde beobachtet. Die katalytische Funktion des Oxids wirkt bis zu einem Massenanteil von 14% annähernd linear, flacht dann ab und weist wiederum bei 34% einen starken Anstieg auf. Im Weiteren Verlauf flacht die Freisetzung wieder ab, bzw. unter Einbeziehung der Fehlerbalken ist davon auszugehen, dass sie konstant bleibt.

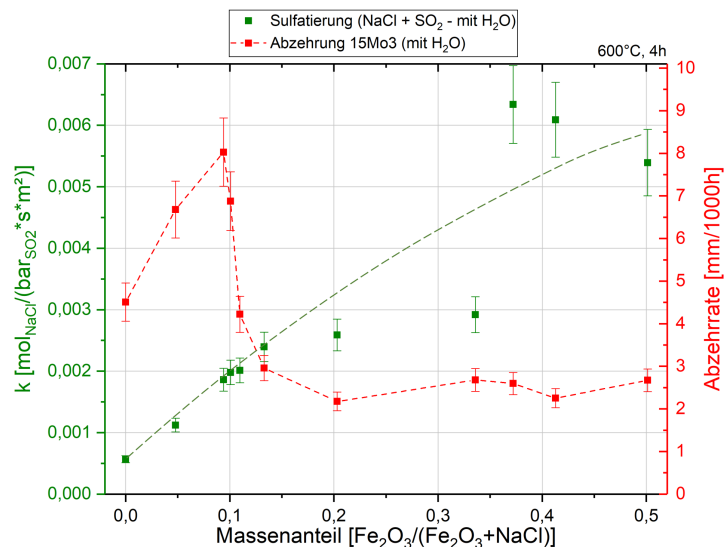
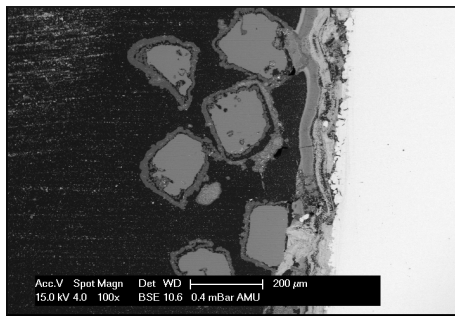
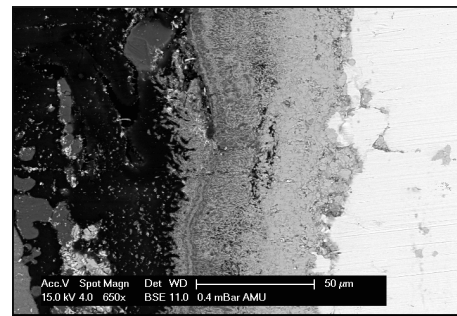


Abb. 6.17: Variation des Massenanteils von Fe₂O₃ mit Wasser in der Atmosphäre

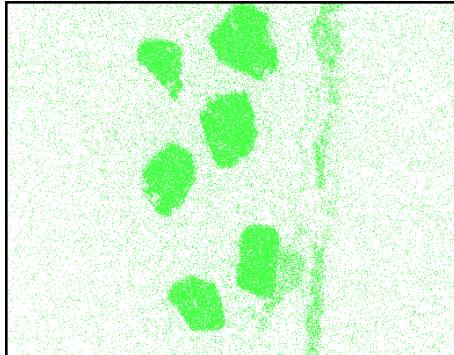
Ein deutlich anderes Bild ergibt sich bei der Analyse der Abzehrung der Stahlproben. Die höchste Abzehrung wird bei einem Massenanteil von 9% Eisenoxid vorgefunden, gefolgt von einem rapiden Abfall auf eine Korrosionsrate von ca. 2,5 mm/1000h. Eine geometrische Abschirmung der Stahloberfläche wurde zuerst angenommen, allerdings durch Versuche mit Aluminiumoxidpulver widerlegt. Eine Teilnahme des Oxids an der Reaktion mit Chlor ist deshalb vorstellbar (siehe Kapitel 6.4).



(a) BSE - Aufnahme 100x



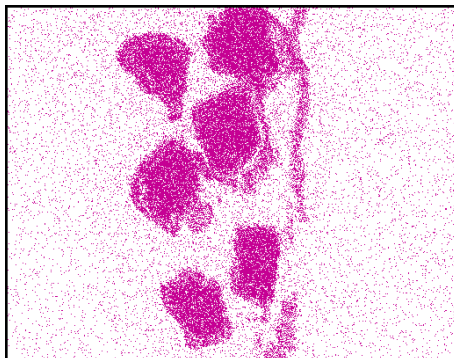
(b) BSE - Aufnahme 650x



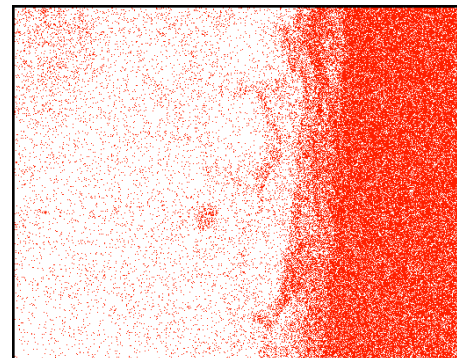
(c) Chlor



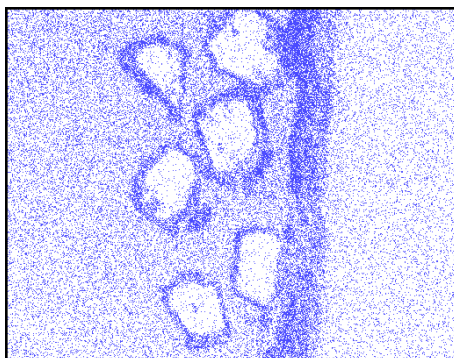
(d) Schwefel



(e) Natrium



(f) Eisen



(g) Sauerstoff

Abb. 6.18: REM an $\text{NaCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mixed, Massenanteil 9%) + 15Mo_3 Proben mit Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.18(a)

Proben mit einem Massenanteil von 9% wurden für die Analyse mittels REM präpariert. Auf den BSE-Aufnahmen ist der sulfatierte, dunklere Rand um die helleren Natriumchlorid-Partikel gut zu erkennen. Eine mit wenigen Unterbrechungen versehene Eisenchloridschicht ist an der Korrosionsfront zu beobachten, gefolgt von einer Schicht, welche aus Natrium, Eisen, Schwefel und Sauerstoff zu bestehen scheint. Das Vorfinden einer Chlorschicht an der Oberfläche des Stahls scheint symptomatisch für hohe vorgefundene Korrosionsraten zu sein.

Im weiteren Verlauf wurden ausgewählte Versuche in wasserfreier Atmosphäre wiederholt, um das Verhalten des dort entstehenden Cl_2 zu untersuchen. Die Reaktionsrate des Salzes erscheint, wie bereits erwähnt, unabhängig vom Wassergehalt des Rauchgases zu sein.

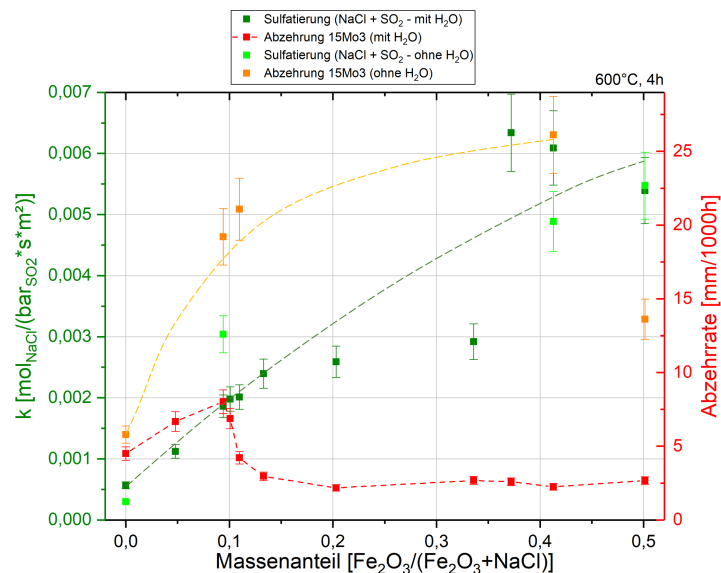


Abb. 6.19: Variation des Massenanteils von Fe_2O_3 ohne und mit Wasser in der Atmosphäre

Die Reaktionsraten der Sulfatierung bei trockenen Versuchen scheinen einem ähnlichen (etwas höher liegenden) Verlauf zu folgen als in nasser Atmosphäre. Die Abzehrungen der Stahlproben sind im Vergleich deutlich gesteigert, weisen aber einen vergleichbaren Verlauf auf. Bei einem Massenanteil von 11% des Eisenoxids erhält man eine Abzehrung von etwa 21mm/1000h, bei 42% 26mm/1000h, welche bis zu einem Massenanteil von 50% wieder fällt. Dies deutet darauf hin, dass auch das Cl_2 mit dem Eisenoxid reagiert. Trotzdem weist die Cl_2 -Korrosion einen längeren konstanten Anstieg der Abzehrung auf.

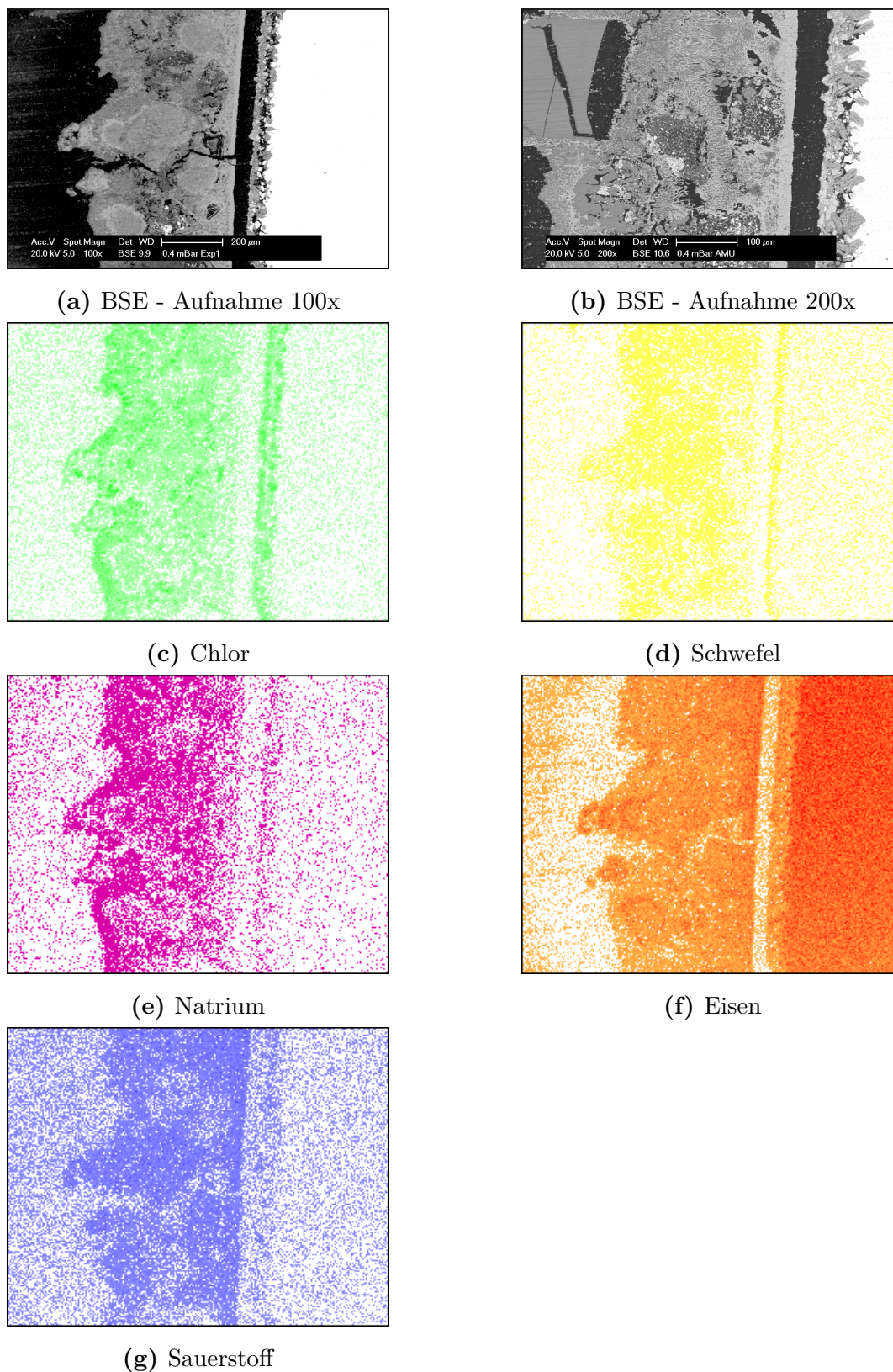


Abb. 6.20: REM an $\text{NaCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mixed, Massenanteil 9%) + 15Mo_3 Proben ohne Wasser in der Atmosphäre, 600°C - 4 Stunden, EDX - Mapping der Abbildung 6.20(a)^[10]

In Abbildung 6.20(b) erkennt man ein durch die Präparation zerbrochenes Natriumchlorid-

Partikel. Die EDX-Abbildungen zeigen eine deutliche Eisenchloridschicht, gefolgt von einer Eisensulfid-Schicht. Eisenoxid ist im späteren Verlauf, stark durchsetzt von Natrium, Schwefel und Chlor, vorzufinden. Die vorgefundene Chloridschicht ist deutlich kompakter und weniger unterbrochen wie in den Versuchen mit Wasser, was wiederum sehr charakteristisch für die hohe vorgefundene Korrosionsrate ist.

Mithilfe der freigesetzten Menge an Chlor ist es möglich, einen Molenbruch aus abgezehrter Menge an Eisen, geteilt durch die freigesetzte Menge an Chlor, zu bilden. Bei einem Faktor von eins wird genau ein Eisen-Atom durch ein HCl oder 0,5 Cl₂ Moleküle angegriffen, ist der Faktor größer eins, so wird ein Eisen-Atom durch weniger als ein HCl-Molekül angegriffen. Umgekehrt formuliert, muss ein HCl-Molekül mehrere Eisen-Atome herausgelöst haben, bei kleiner eins gibt es einen Überschuss an Chlor-Verbindungen. Ein Faktor von 0,5 bedeutet, dass jedes Chlor mit dem Eisen zu FeCl₂ reagiert ist.

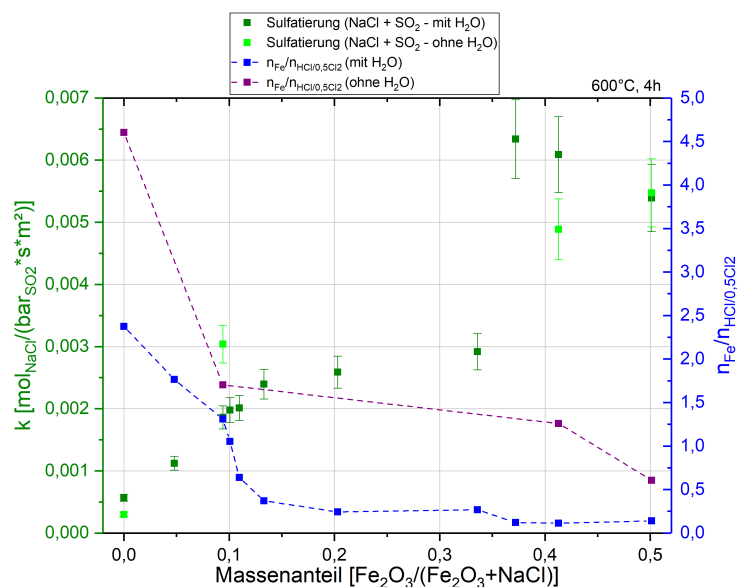


Abb. 6.21: Variation des Massenanteils von Fe₂O₃ ohne und mit Wasser in der Atmosphäre - Darstellung als Molenbruch

In Abbildung 6.21 ist zu erkennen, dass bei etwa 10% Oxid (und Wasser in der Atmosphäre) das Verhältnis von abgezehrtem Eisen zur freigesetzten Menge an Chlor gerade eins ist. Ohne Wasser in der Atmosphäre ist dies erst bei etwa 40% Anteil des Oxids der Fall. Anzunehmen ist, dass bis zu einem Massenanteil von etwa 10% die Freisetzung des Chlors der limitierenden Schritt für die Korrosion ist. Über diesem Anteil ist mehr Chlor vorhanden, der nicht mehr korrosiv wirken kann. Hier ist von einer Senkung der Korrosionsrate durch das Eisenoxid auszugehen.

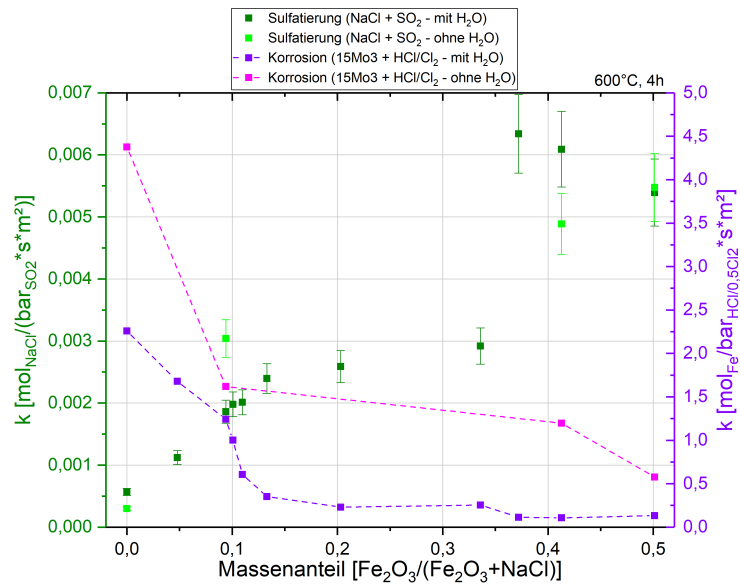


Abb. 6.22: Variation des Massenanteils von Fe_2O_3 ohne und mit Wasser in der Atmosphäre - Darstellung der Abzehrung als Reaktionsrate der Korrosion

Stellt man die Abzehrung des Stahls als Reaktionsrate der Chlorverbindungen mit dem Eisen dar, so erhält man ein ähnliches Bild.

6.8 Zeitlicher Verlauf der Chlorfreisetzung bei der Sulfatierung

Die Chlorfreisetzung erfolgt laut Matsuda et al.^[27] nicht linear. Bei hohen Temperaturen (750°C) ist ein Anfangspeak der HCl Konzentration im Rauchgas festzustellen, der bei Temperaturen um 450°C stark abgeflacht ist und nur noch leicht absinkt (siehe Abbildung 4.12, S. 63). Stegmüller^[31] beobachtete im Gegensatz hierzu eine lineare Zunahme der Sulfatierung mit der Zeit, also eine konstante Kinetik der Reaktion. Vergleichende Versuche wurden an Calciumchlorid im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt:

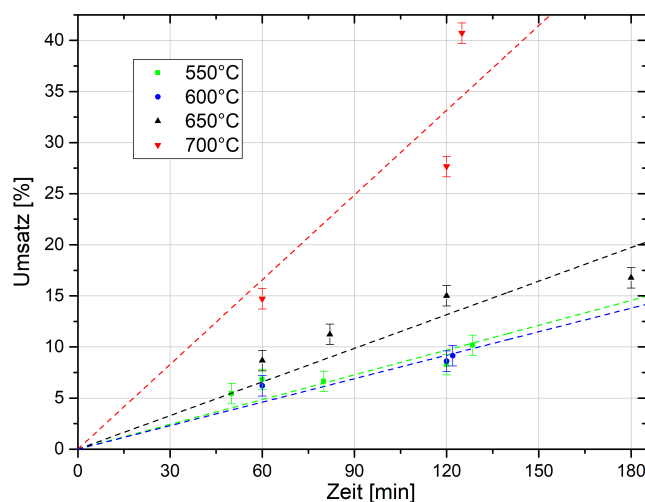


Abb. 6.23: Zeitlicher Verlauf der Chlorfreisetzung durch die Sulfatierung von CaCl_2 - Darstellung als Umsatz^[44]

Die Sulfatierung von Calciumchlorid bei vier verschiedenen Temperaturen und nach verschiedenen Zeiten bestätigt die Untersuchungen von Matsuda nicht. Allerdings sind die kürzesten untersuchten Versuchszeiten 50 Minuten, die im Vergleich zu einer Peakbreite von ca. 30 Minuten doch zu groß ist (Matsuda et al.^[27]), um Unterschiede detailliert feststellen zu können. Die Fehler bei der Analyse der sulfatierten Proben sind zudem zu groß, um im Temperaturbereich von 500-600°C einen großen Unterschied zwischen den Temperaturen bei der Sulfatierung des Calciumchlorids wiedergeben zu können. Aus diesen Gründen wurden im weiteren Verlauf Analysen der entstehenden Reaktionsgase mit FTIR an Natriumchlorid durchgeführt.

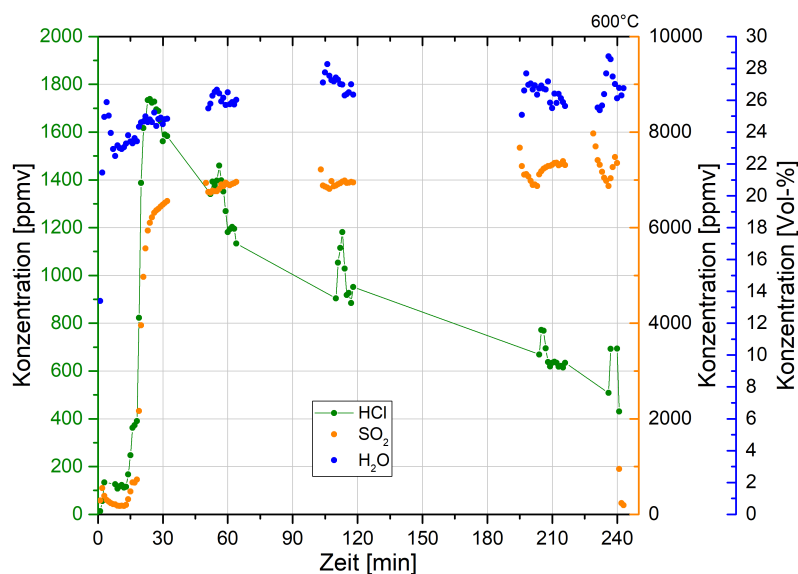


Abb. 6.24: Zeitlicher Verlauf der Chlorfreisetzung bei 600°C,
 $\text{NaCl} + 15\text{Mo}_3 + 37 \text{ Gew.-% Fe}_2\text{O}_3$

Der SO_2 , HCl und H_2O Gehalt wurde mittels FTIR gemessen. Bei hohen Wassergehalten kann es ohne entsprechende Kalibrierung bei dem verwendeten FTIR zu etwas ungenauen Ergebnissen bezüglich des genauen Wassergehalts kommen.

Aufgrund der aggressiven Gase wurde nicht konstant mit dem FTIR gemessen, sondern immer wieder mit einigen Minuten Abstand. Zum Ein- und Ausbau des FTIR wurde die Gaszufuhr kurz unterbrochen. Aus diesem Grund kam es zu leichten Schwankungen der Konzentration in der Gasphase, auch aufgrund von Temperaturschwankungen in der Verbindung zwischen Ofen und FTIR.

Für den ersten Versuch wurde eine Gemisch von NaCl mit 37 Gew.-% Fe_2O_3 auf 15Mo_3 bei 600°C gewählt. Die Gasatmosphäre enthielt Wasser, da dies außer für die Versuchsgestaltung auch für die Messung mittels FTIR notwendig ist, da das ansonsten entstehende Cl_2 kein Dipolmoment besitzt und somit nicht mittels FTIR gemessen werden kann. Aufgrund der Versuchsgestaltung dauerte es etwa 15 Minuten, bis SO_2 die Probe und das dahinter geschaltete FTIR erreichte. Gleichzeitig mit der Messung des Schwefeldioxids steigt auch die HCl Konzentration in der Gasatmosphäre an. Berechnet man aus dem mittleren gemessenen HCl -Gehalt (geometrisches Mittel = 1034,12 ppmv) die Reaktionsrate der Sulfatierung, so erhält man $0,00657 \text{ mol}/(\text{bar}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2)$. Diese weicht nur um 6% von der mittels Bariumchlorid-Fällung bestimmten Umsatzrate von $0,00615 \text{ mol}/(\text{bar}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ab. Die Eisenabzehrung liegt mit 2,595 mm/1000h im Rahmen der bisherigen Werte. Die Messungen bestätigen die von Matsuda et al. festgestellte zeitabhängige Freisetzung.

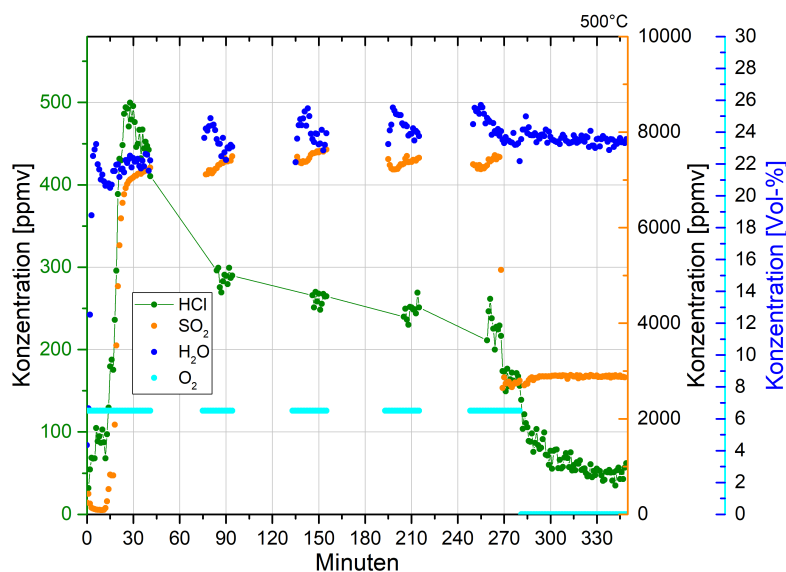


Abb. 6.25: Zeitlicher Verlauf der Chlorfreisetzung bei 500°C, Variation von SO₂ und O₂,
NaCl + 15Mo₃ + 37 Gew.-% Fe₂O₃

Die Parameter des Versuchs bei 500°C entsprachen genau denen des 600°C-Versuchs, lediglich bei einer niedrigeren Temperatur. Nach einer kurzen Anfangszeit war der gleiche simultane Anstieg des HCl und SO₂ Gehalts zu beobachten, lediglich die Höhe des HCl-Peaks war auf etwa $\frac{1}{3}$ reduziert. Der weitere Kurvenverlauf entspricht weitestgehend dem Verlauf bei 600°C. Nach 4 Stunden wurde die SO₂ Durchflussrate auf etwa die Hälfte gesenkt. Nachdem sich ein etwas niedriger aber stabiler HCl-Gehalt einstellte, wurde zusätzlich noch die O₂ Zufuhr abgeschaltet. Aus dem geometrischen Mittel der HCl Konzentration erhält man einen Wert für die Umsatzrate der Sulfatierungsreaktion von 0,00216 mol/(bar·s·m²). Dieser stimmt wieder sehr gut mit den Werten der aus der Bariumchloridfällung bestimmten Umsatzrate von 0,0025 mol/(bar·s·m²) überein.

Die Angabe der Umwandlungsrate der Sulfatierungsreaktion wurde im Verlauf dieser Arbeit bisher immer als linear mit der Zeit angegeben. Die Ergebnisse aus dem FTIR zeigen aber, dass die Chlorfreisetzung nicht linear verläuft, sondern stetig abnimmt. Aus diesem Grund wird im Folgenden versucht, die Umwandlungsrate proportional zum bisher umgesetzten Anteil, also abhängig vom Radius und der Zeit, anzugeben.

Annahme: Kugelförmige Teilchen mit Radius R . Gesamtvolumen aller $N_{Chlorid}$ Partikel V_{Ges} :

$$V_{Ges} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R(t)^3 \cdot N_{Chlorid} \quad (35)$$

$$R(t) = R_0 - \kappa \cdot t \quad (36)$$

mit κ = Schrumpfungsgeschwindigkeit (des Radius) [m/s]

Umgewandeltes Volumen:

$$V_{Ges,0} - V_{Ges}(t) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_{Chlorid} \cdot (R_0^3 - (R_0 - k \cdot t)^3) \quad (37)$$

$$= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_{Chlorid} \cdot (3 \cdot R_0^2 \cdot k \cdot t - 3 \cdot R_0 \cdot k^2 \cdot t^2 + k^3 \cdot t^3) \quad (38)$$

Der Anteil des umgewandelten Volumens ist dann:

$$\frac{V_{Ges,0} - V_{Ges}(t)}{V_{Ges,0}} = 3 \cdot \frac{k \cdot t}{R_0} - 3 \cdot \frac{k^2 \cdot t^2}{R_0^2} + \frac{k^3 \cdot t^3}{R_0^3} \quad (39)$$

$$= \text{Massenanteil} = \text{Molanteil} = \frac{M_{Ges,0} - M_{Ges}(t)}{M_{Ges,0}} \quad (40)$$

Die Umsatzrate k [mol/(bar·s·m²)] ist:

$$k = \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{M(t)}{A(t) \cdot p} \right) \quad (41)$$

Mit der gesamten Oberfläche $A(t)$:

$$A(t) = 4 \cdot \pi \cdot N_{Chlorid} \cdot R(t)^2 = 4 \cdot \pi \cdot N_{Chlorid} \cdot (R_0 - \kappa \cdot t)^2 \quad (42)$$

und:

$$M(t) = \frac{V_{Ges}(t)}{V_{mol}} \quad (43)$$

Ergibt:

$$k = -\frac{\kappa}{3 \cdot V_{mol} \cdot p} \quad (44)$$

Trägt man die einzelnen Bestandteile des umgewandelten Volumens (linear, negativ quadratisch, positiv kubisch) einzeln und ebenfalls deren Summe auf, so ergibt sich folgendes Bild:

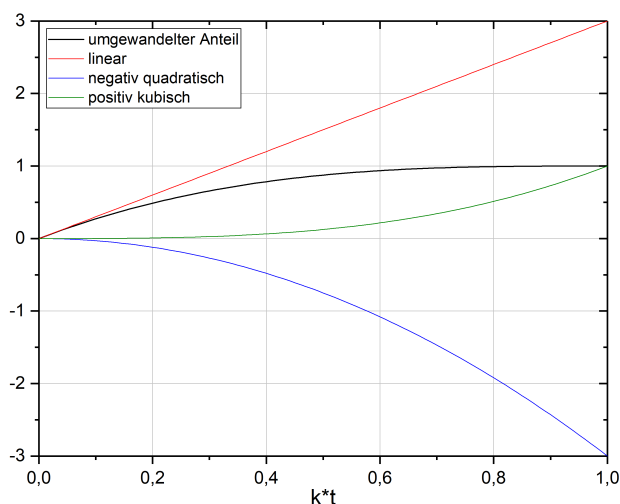


Abb. 6.26: Auftragung des umgewandelten Anteils (und der mathematischen Bestandteile)

Die erste Ableitung des umgewandelten Anteils zeigt die Umwandlung pro Zeit, also die Freisetzung des Chlors aus dem Chlorid.

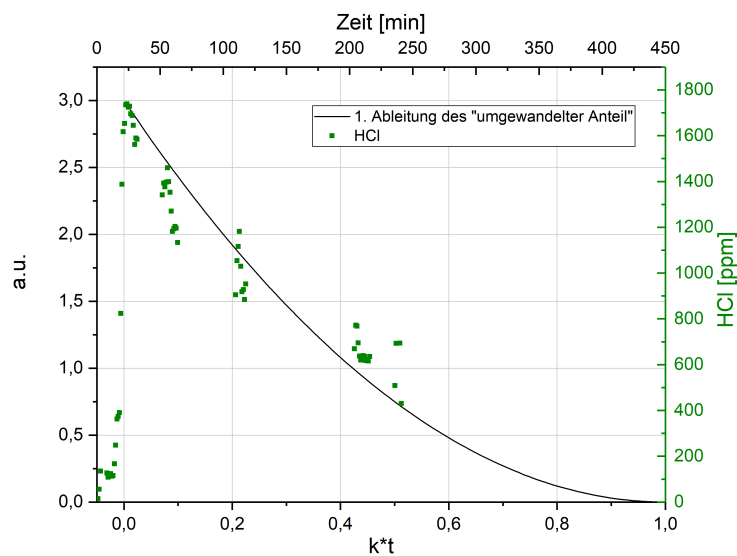


Abb. 6.27: Auftragung des berechneten Verhaltens der Freisetzung gegen die mittels FTIR gemessenen HCl Freisetzung bei 600°C (siehe Abbildung 6.24)

Vergleicht man die theoretisch berechnete Freisetzung mit der real gemessenen, so ergibt

sich eine gute Übereinstimmung. Integriert man die freigesetzte Menge HCl des Laborversuchs, so erhält man die freigesetzte Menge bzw. den freigesetzten Anteil.

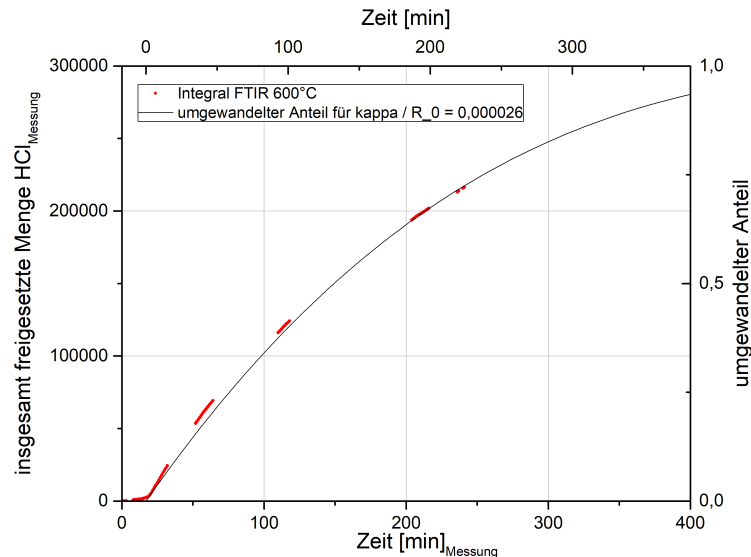


Abb. 6.28: Auftragung des berechneten Integrals/umgewandelten Anteils der Freisetzung gegen das Integral der mittels FTIR gemessene HCl Freisetzung bei 600°C (siehe Abbildung 6.24)

Für einen Wert von $\kappa = 1560 \cdot 10^{-11}$ m/s ($R_0 = 0,00006$ m) ergibt sich $k = 2,7 \cdot 10^{-2}$ mol/(bar·s·m²). Zum Vergleich: die bei Annahme einer linearen Sulfatierung berechnete Umwandlungsrate ist $6,54 \cdot 10^{-3}$ mol/(bar·s·m²), d.h. um einen Faktor vier kleiner. Dieser große Unterschied ist auf den fortgeschrittenen Umsatzes des Salz zurückzuführen. Es wurden bereits 83% des vorhandene Natriumchlorid im Versuch umgesetzt, so dass sich der Effekt der Verarmung an verfügbarem Chlorid deutlich zeigt. Andere Messungen, welche bereits bei deutlich früheren Umsätzen (also Zeiten) zur Analyse unterbrochen wurden, zeigen ein deutlich lineareres Verhalten des Umsatzes der Sulfatierung, der gemachte Fehler ist also deutlich kleiner. Betrachtet man die ersten 200 Minuten in Abbildung 6.28, so kann man beinahe eine lineare Umwandlung in diesem Bereich annehmen.

6.9 Untersuchung der Sulfatierung mit geringem Sauerstoffpartialdruck

Ein weiterer interessanter zu untersuchender Aspekt bei der Zugabe von Eisenoxid ist, ob es eine rein klassische katalytische Wirkung vorweist oder an der Oxidation des Schwefeldioxids aktiv teilnimmt und infolgedessen Sauerstoff-Atome abgibt und aufnimmt. Aus diesem Grund wurden Versuche in sauerstoffarmer Atmosphäre durchgeführt. Der Restsauerstoffgehalt in 100 ml/min Versuchsgas wurde im Versuchsaufbau mittels einer geeichten Lambdasonde auf $40,88 \pm 0,48$ ppmv bestimmt.

Tab. 6.7: Gaszusammensetzungen im Versuch

#	v_{Gas} [m/s]	N ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	SO ₂ [Vol.-%]
(5)	0,0687	76,02	23,27	0,00	0,70
(7)	0,0525	99,08	0,00	0,00	0,92

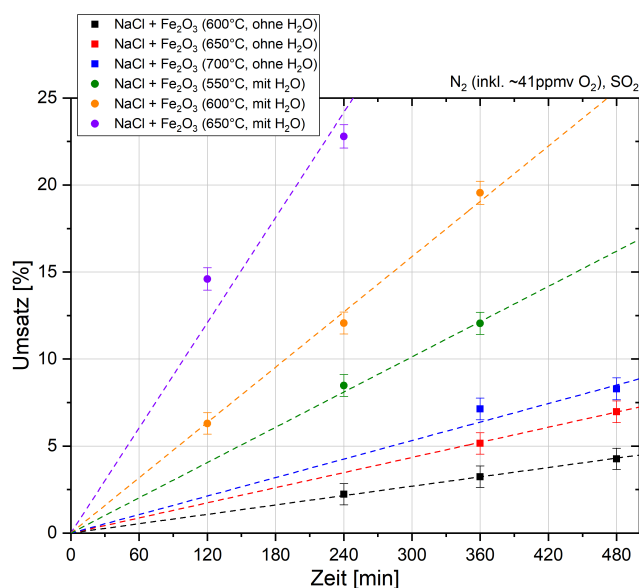


Abb. 6.29: Umsatz der Sulfatierung von NaCl (vermischt mit Fe₂O₃) in sauerstoffarmer Atmosphäre mit und ohne H₂O

Beide Versuchsreihen (mit und ohne Wasser) zeigen eine klare Temperaturabhängigkeit. Bei der Zugabe von Wasser ist der Umsatz im Vergleich stark gesteigert.

Versuche mit verringertem Massenanteil an Eisenoxid (600°C, 4 Stunden, Wasser in der Atmosphäre) ergaben für 20% einen Umsatz von 7,61% und bei 33% einen Umsatz von 9,13%.

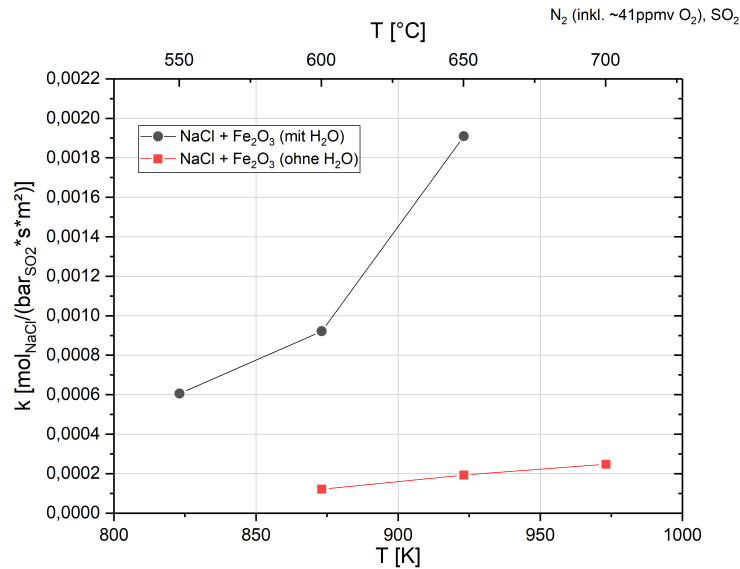


Abb. 6.30: Umsatzrate der Sulfatierung von NaCl (vermischt mit Fe₂O₃) in sauerstoffarmer Atmosphäre mit und ohne H₂O

Die Berechnung der Aktivierungsenergien ergibt folgende Ergebnisse:

Tab. 6.8: Aktivierungsenergie für die Sulfatierung von Natriumchlorid unter sauerstoffarmen Bedingungen

	E_A [kJ/mol]	\pm	A [1/s]	\pm
NaCl + Fe ₂ O ₃ (ohne H ₂ O)	50,17	8,48	0,0016	0,0003
NaCl + Fe ₂ O ₃ (mit H ₂ O)	67,98	9,33	0,1122	0,0048

Die Temperaturabhängigkeit erscheint in feuchter Atmosphäre stärker ausgeprägt zu sein als in trockener. Die vorgefundenen Aktivierungsenergien entsprechen denen in Atmosphären mit Sauerstoff. Der Restsauerstoff scheint bei der Sulfatierung mit Eisenoxid keine Rolle zu spielen, da Sauerstoff durch das Oxid und des weiteren durch das Wasser im Versuch vorhanden ist. Versuche ohne Zusatz von Eisenoxid und Wasser ergaben eine nicht-messbare Sulfatierung durch den Restsauerstoff.

6.10 Versuche mit FeCl_2 auf 15Mo3

Nachdem die Bildung von Eisenchlorid bei der Korrosion des Stahls in Anlage und Labor nachgewiesen ist, wurden Versuche zur Reaktion von Eisenchlorid begonnen. Zur Untersuchung der Reaktion von Eisenchlorid in einer sauerstoffreichen Atmosphäre auf Stahlproben wurde der Versuchsaufbau bzw. die Versuchspräparation etwas modifiziert (siehe auch Kapitel 5.2.1 Aufbau und Geometrie (S.78)). Eisenchlorid wurde aufgrund seiner starken hygroskopischen Eigenschaft in einer Handschuhbox abgewogen und auf die Stahlproben gegeben. Es wurden etwa 0,1g FeCl_2 vorne auf das erste drittel der vorderen Stahlprobe gegeben und der verwendete Tiegel im Bereich der Stahlproben mit einem Al-Ox Plättchen abgedeckt, sodass ein Spalt von etwa 1 mm zur Oberfläche des Stahls übrig blieb. Dies geschah, um eine mögliche Kreislaufreaktion des Chlors zu begünstigen (Abdampfen von FeCl_3 , Oxidation des FeCl_3 gemäß Gleichung 13 z.B. auf der Oberfläche der Abdeckung zu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Freiwerden des Chlors, welches nun wieder mit den Stahlproben reagieren kann).

Die Versuche fanden bei 440°C für einen Zeitraum von 30 min bis zu vier Stunden an Stickstoff und Sauerstoff statt. Die Grundkorrosion bei 440°C der Stahlproben bei dieser Atmosphäre liegt bei ca. 0,233 mm/1000h.

Bereits nach 30 min wurde bei einer Menge von 0,1 g FeCl_2 ein Umsatz von 62% erreicht, nach einer Stunde 83% und nach zwei Stunden ist das Eisenchlorid komplett umgesetzt in Eisenoxid. Bei dieser Art der Präparation ist es jedoch leider nicht möglich, zwischen vorher beigegebenem Eisenchlorid und Eisenchlorid, welches als Folgereaktion der Freisetzung des Chlors und des Angriffs auf das Metall entsteht, zu unterscheiden. Aus diesem Grund wird auf das Auswerten einer genauen Umsatzrate verzichtet, eine vorsichtige Berechnung ergibt etwa $9 \cdot 10^{-10} \text{ mol}_{\text{FeCl}_2}/(\text{bar}_{\text{O}_2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$.

Aus der Korrosion der Proben erhält man eine mittlere Abzehrrate von 1,65 mm/1000h. Dies ist stark erhöht im Vergleich zur gemessenen Grundkorrosion.

7 Ansätze zur Aufstellung eines Korrosionsmodells

Ausgehend von den Beobachtungen und Analysen aus der Anlage, unterstützt von Erkenntnissen früherer Arbeiten und Aussagen verschiedener Anlagenbetreiber und den im Rahmen der Arbeit gemachten Untersuchungen im Labor sollen die entscheidenden Rahmenpunkte, die ein Modell erfüllen muss, im Folgenden kurz zusammengefasst werden (siehe hierzu bereits S. 23).

- Die Korrosionsrate in Müllverbrennungsanlagen ist nicht abhängig von der HCl-Konzentration im Rauchgas.
- Die Korrosionsrate in Müllverbrennungsanlagen ist stark abhängig von der Temperatur des Rauchgases und der Wandtemperatur der Überhitzer.
- Die Korrosionsrate in Müllverbrennungsanlagen ist abhängig von der Anströmgeschwindigkeit der Rohre durch das Rauchgas.
- In Partikeln wird mehr Chlor gefunden als im Belag, die Chlorfreisetzung erfolgt im Belag.
- Die Abzehrung der Rohre zeigt eindeutig eine Abhängigkeit von der Anströmung, somit auch vom Antransport an Chloriden (und insbesondere des partikulären Chlors).
- Das in der Gasatmosphäre der MVA vorhandene SO_2 liegt in hinreichender Konzentration vor, um die Sulfatierung der Chloridpartikel zu ermöglichen. Eine Steigerung beschleunigt die Umsetzung nur aufgrund des erhöhten Partialdrucks.

Diese Tatsachen können durchgehend erklärt werden durch das bekannte Modell der Korrosion aufgrund chloridhaltiger Partikel, die Gasphasenkorrosion spielt nur eine untergeordnete Rolle. Ursächlich hierfür ist die Sulfatierung der chloridischen Partikel, wobei

neben der Menge an hierdurch freigesetztem Chlor die Korrosion entscheidend vom Verhältnis HCl zu Cl_2 bestimmt ist.

Im folgenden soll der Versuch unternommen werden, die im Rahmen des Teilprojekts erzielten Ergebnisse in ein weitergehendes künftiges quantitatives Korrosionsmodell einzuordnen. Hierfür sind folgende Schritte nötig: Ausgehend von einer gegebenen Partikelfracht, ihrer Zusammensetzung und der Deposition der Partikel auf den Überhitzerrohren kann im ersten Schritt die Freisetzung chlorhaltiger Gase durch die Sulfatierungsreaktion beschrieben werden. Im nächsten (noch nicht abschließend verstandenen) Schritt muss der Transport dieser Gase durch den Belag beschrieben werden, im letzten Schritt die Reaktion der Chlorgase mit der Stahloberfläche. Hinzu kommen weitere Reaktionsschritte wie ein Kreislaufprozess des Chlors, wie in Kap. 6.3 beschrieben.

Die Sulfatierung hängt von folgenden Einflussgrößen ab:

- der Temperatur
- der Partikelgröße
- dem Partialdruck des SO_2
- dem Wassergehalt der Atmosphäre
- der Anwesenheit katalytisch wirkender Belagskomponenten wie Eisenoxiden

Hierzu wurden die folgenden Zusammenhänge gefunden:

- Die Sulfatierungsrate hängt über eine Arrheniusgleichung von der Temperatur ab und es wurden die zugehörigen Aktivierungsenergien bestimmt.
- Die Sulfatierungsrate ist in guter Näherung proportional zur Partikeloberfläche. Dies wurde bestätigt durch das in Kap. 6.8 dargestellte Modell zur Erklärung des mit FTIR bestimmten Umsatzes als Funktion der Zeit (und damit schrumpfenden Partikeln).
- Es wurde in einem Versuch verifiziert, dass die Sulfatierungsrate in etwa proportional zum Partialdruck des SO_2 ist.
- Der Wassergehalt der Atmosphäre hat nur geringen Einfluss auf die gesamte Sulfatierungsrate, allerdings verschiebt sich mit abnehmendem H_2O -Anteil das Gleichgewicht der entstehenden gasförmigen Cl-Verbindungen von HCl nach Cl_2 . Im Extremfall, der wasserfreien Atmosphäre, kann nur Cl_2 als Reaktionsprodukt entstehen.

- Katalytisch wirkende Belagskomponenten wie Eisenoxide können die Sulfatierungsreaktion stark beschleunigen, wobei (s.u.) die Korrosionsrate dieser Beschleunigung nur bedingt folgt. Wie in Abb. 6.17 sichtbar, findet man eine monotone (in etwa lineare) Steigerung der Umsatzrate mit dem Verhältnis von Fe_2O_3 zu $NaCl$.

Für den nächsten Schritt, den Transport der Gase durch den Belag, wurde begonnen, ein numerisches Modell zu erstellen, das hierfür eine Gasdiffusionsgleichung aufstellt. Die Diffusionskoeffizienten hierfür sind aus der Literatur bekannt oder können mittels einfacher Gleichungen berechnet werden. Weiterhin geht die Porosität der Beläge hier mit ein, diese wurde durch Computertomographie für einzelne Fälle bestimmt. Wichtig ist, dass die Gasdiffusion anders als Festkörperdiffusion und -reaktionen nur schwach von der Temperatur abhängt.

Der dritte Schritt, die Reaktion der Chlorgase mit dem Stahl wurde in früheren Arbeiten und Teilprojekten anderer Partner eingehend quantitativ untersucht. Daneben wurde in unseren Untersuchungen die Korrosionsrate unter gegebenen Bedingungen der Sulfatierung bestimmt, so dass hier ebenfalls quantitative Zusammenhänge vorliegen.

Wie gezeigt wurde, folgte die Korrosionsrate als Funktion der Temperatur wiederum einer Arrheniusfunktion. Auch hier konnten die Aktivierungsenergien berechnet werden. Neben der Temperatur als Hauptfaktor spielt das Verhältnis von Cl_2 zu HCl eine entscheidende Rolle. Die Korrosionsrate als Funktion dieses Verhältnisses wurde von Fruehan^[22] ^[23] bestimmt. Leider war es in unseren Experimenten bisher messtechnisch nicht möglich, diesen Anteil zu bestimmen. Ein einfacher Ansatz könnte sein, den Anteil an gebildetem HCl proportional zum H_2O -Anteil im Reaktionsgas anzusetzen.

Noch zu klären bleibt allerdings folgender Befund: zwar steigt die Rate der Sulfatierung der Chloride mit zunehmendem Eisenoxidanteil, doch steigt die Korrosionsrate nur bis ca. 10% Oxidanteil, um anschließend wieder zu fallen. Eine Erklärung könnte sein, dass hier zwei konkurrierende Prozesse ablaufen, zum einen die beschleunigte Umsetzung durch Katalyse der Oxidation von SO_2 , zum andern möglicherweise eine Reduktion des Anteils von gebildetem Cl_2 zugunsten eines höheren Anteils von HCl . Die andere Möglichkeit, eine Reaktion der Eisenoxide zu -chloriden, kann weitgehend ausgeschlossen werden, da dies mit einem Massenverlust des Oxids verbunden wäre. Messungen zeigten, dass dieser Massenverlust (im Bereich weniger Prozent) nicht ausreicht, die verlangsamte Korrosion zu erklären.

Zwar kann hierauf bisher keine abschließende Antwort gegeben werden, es ist aber aufgrund unserer Ergebnisse möglich, für ein gegebenes Verhältnis von Eisenoxiden zu Alkalichloriden eine Korrosionsrate zu bestimmen.

Der letzte Teil eines solchen Modells muss die Kreislaufreaktionen des Chlors von $FeCl_2$ über $FeCl_3$ zu Fe_2O_3 mit Freisetzung von Cl_2 quantifiziert werden. Hierzu sind erste Resultate in Kap. 6.3 vorhanden, weitere Messungen sind aber nötig.

8 Zusammenfassung

Es wurde ein Modell der Hochtemperaturkorrosion aufgestellt und validiert. Zuerst wurde der bekannte und gut dokumentierte Aufbau der Korrosionsschichten aus Müllverbrennungen bestätigt. Eine Vielzahl an Überhitzerproben wurden aus einer Müllverbrennung entnommen und die Abzehrungsgeometrie wurde erstmals umfangreich und winkelaufgelöst dokumentiert. Ein breites Feld an Literatur bezüglich der Korrosions- und Chlorfreisetzungskinetik wurde aufbereitet und ein System chemischer Reaktionen vorgeschlagen. Zur weiteren Untersuchung wurden Laborversuchen in einem weiten Temperaturbereich und mit der Variation von unterschiedlichsten Parametern untersucht. Die gefundenen Sulfatierungsraten geben plausibel die Realität der Chlorfreisetzung einer Müllverbrennung wieder, ein klarer Zusammenhang mit dem Anteil an Eisenoxid wurde vorgefunden. Die im Labor beobachteten Korrosionsraten und -schichten entsprechen den in der Anlage vorgefundenen, ein deutlicher Unterschied zwischen HCl und Cl₂ wurde bestätigt. Interessante Erkenntnisse im Bezug auf das Verhältnis zwischen Chlorfreisetzung und Korrosionsrate in Anwesenheit verschiedener Mengen Eisenoxid konnten gemacht werden. Erstmals wurde ein neues System der Beschreibung der zeitaufgelösten Sulfatierungskinetik vorgeschlagen und anhand von Labormessungen bestätigt.

Einige Fragen bedürfen der zukünftigen Klärung: Wie hoch ist das Korrosionspotential eines Chlors, welches aus einem Eisenchlorid wieder freigesetzt wird? Wie lässt sich die Sulfatierung vielleicht in die entgegengesetzte Richtung beeinflussen, also verlangsamen? Wie genau erklärt sich die Stabilität der Fe₃O₄- und FeCl₂-Schicht?

Literaturverzeichnis

- [1] U. Richers. Abfallverbrennung in Deutschland - Entwicklungen und Kapazitäten - KIT 7560. Technical report, Karlsruhe Institute of Technologie, 2010.
- [2] T Kiga, S Takano, N Kimura, K Omata, M Okawa, T Mori, and M Kato. Characteristics of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion. *Energy Conversion and Management*, 38:S129–S134, 1997.
- [3] Michael Herrmann and Jürgen Weber. *Öfen und Kamine: Raumheizungen fachgerecht planen und bauen*. Beuth Verlag, 2011.
- [4] AG Energiebilanzen e.V. Bruttostromerzeugung in Deutschland ab 1990 nach Energieträgern. page 2015, 2015.
- [5] Statistisches Bundesamt. Abfallbilanz Deutschland 2014. Technical Report 1, 2004.
- [6] Statistisches Bundesamt. Zusammensetzung der Haushaltsabfälle 2008, 2010.
- [7] Ragnar Warnecke and VOKos Konsortium. Vorhabenbeschreibung Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen. Technical report, 2013.
- [8] Daniel Ott, Ferdinand Haider, and Ragnar Warnecke. Modellierung der Reaktionen und des Stofftransports in Überhitzerbelägen. *VDI-Konferenz Feuerung und Kessel*, 2016.
- [9] Ragnar Warnecke and Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt. Daten des Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt.
- [10] Daniel Ott, Ferdinand Haider, and Ragnar Warnecke. Berechnungen und Laborversuche zu Reaktionen in Belägen und an der Korrosionsfront. *VDI-Konferenz Feuerung und Kessel*, 2017.
- [11] Barbara Waldmann. *Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2007.

- [12] Simone Maisch. *Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern in Müllverbrennungsanlagen mittels Charakterisierung der deponierten Partikel und elektrochemischer Online-Messung*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2011.
- [13] Adobe. Programm: Adobe Photoshop, 2016.
- [14] National Institutes of Health. Programm: ImageJ, 2004.
- [15] Originlab. Programm: Origin 2017 64bit, 2017.
- [16] Ihsan Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2008.
- [17] Christian Frank Deuerling. *Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer*. PhD thesis, 2009.
- [18] Bernd Benker, Jens Harpeng, and Ragnar Warnecke. Deposition an und Permeation in Belägen. Technical report, 2005.
- [19] Ragnar Warnecke. Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. *VGB Powertech*, 9:52–59, 2004.
- [20] Ferdinand Haider and Andreas Buchschuster. Monitoring von Hochtemperaturkorrosion - Elektrochemische Grundlagen und Realisierung. Technical report, 2008.
- [21] F Haider, M Ziegler, S Maisch, B Waldmann, A Buchschuster, and R Warnecke. Elektrochemische Sondenmessungen zur Hochtemperaturkorrosion – neue Ergebnisse und Dateninterpretation. pages 1–23, 2011.
- [22] R. J. Fruehan. The rate of chlorination of metals and oxides: Part I. Fe, Ni, and Sn in chlorine. *Metallurgical Transactions*, 3(10):2585–2592, 1972.
- [23] R. J. Fruehan and L. J. Martonik. The rate of chlorination of metals and oxide: part II. iron and nickel in HCl(g). *Metallurgical Transactions*, 4(12):2789–2792, 1973.
- [24] Yoshinao Ihara, Hideji Ohgame, Kazutake Sakiyama, and KOji Hashimoto. The Corrosion Behavior of Fe-NI Alloys in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 23(11):682 – 692, 1982.
- [25] M Spiegel. *Hochtemperaturkorrosion niedrig- und hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen*. PhD thesis, 1994.

- [26] R. J. Fruehan and L. J. Martonik. The rate of chlorination of metals and oxide: part III. The Rate of Chlorination of Fe₂O₃ and NiO in Cl₂ and HCl. *Metallurgical Transactions*, 4(12):2789–2792, 1973.
- [27] H. Matsuda, S. Ozawa, K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima, and T. Yanase. Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. *Chemical Engineering Science*, 60(2):545–552, 2005.
- [28] Peter Glarborg and Paul Marshall. Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates. *Combustion and Flame*, 141(1-2):22–39, 2005.
- [29] J. a. B. Satrio, S. B. Jagtap, and T. D. Wheelock. Utilization of Sulfur Oxides for the Production of Sodium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(15):3540–3547, 2002.
- [30] L. Boonsongsup, K. Iisa, and W. J. Frederick. Kinetics of the Sulfation of NaCl at Combustion Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(10):4212–4216, 1997.
- [31] Tobias Stegmüller. Untersuchung der Sulfatierung von Natriumchlorid. 2011.
- [32] Aurore Le Hay and Hermann Nordsieck. HCl and sulfation of chloride containing particles in municipal waste operated boilers. Technical report, 2005.
- [33] E. Fritsch, J. Gerlach, and F. Pawlek. Zur Kinetik der Reaktion zwischen reinem und Fe₂O₃-haltigem NaCl oder CaCl₂ mit einer Gasphase aus SO₂, O₂ und SO₃. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 344:248–262, 1966.
- [34] K. Iisa, Y. Lu, and K. Salmenoja. Sulfation of potassium chloride at combustion conditions. *Energy and Fuels*, 13(6):1184–1190, 1999.
- [35] Joseph P. Dunn et al. Oxidation of SO₂ over supported metal oxide catalysts. *Journal of catalysis*, 181:233–243, 1999.
- [36] Pasco. Instruction Manual Chloride Ion Selective Electrode. Technical Report 012.
- [37] NACE International. Recommended Practice Preparation , Installation , Analysis , and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. *NACE Standard Recommended Practice*, (21017), 2005.
- [38] Konrad Reuter. *Praktikum der Instrumentellen Analytik und Physikalischen Chemie*. Books on Demand, Norderstedt, 2017.
- [39] ThyssenKrupp. 16Mo3 bzw. 1.5415. Technical report.
- [40] Onno Behr. Einfluss von CaO auf die Sulfatierungsreaktion von NaCl. 2015.

-
- [41] Benedikt Philipp Eggle-Sievers. Hochtemperatur-Chlorkorrosion in sauerstoffarmer Atmosphäre. 2017.
- [42] Amita Deepthi Eluri. Influence of iron oxide on the sulfatation kinetics Of Alkali chlorides. 2015.
- [43] Sebastian Pentz. Einfluss von Metalloxiden auf die Sulfatierung von Chloriden und chlorinduzierte Korrosion. 2016.
- [44] Daniel Ott, Ferdinand Haider, and Ragnar Warnecke. Transport und Reaktion in Überhitzerbelägen - Experimente und Modellierung. *VDI-Konferenz Feuerung und Kessel*, 2015.
- [45] P. Hancock, D. L. Hildebrand, and D. D. Cubicciotti. Proc. Symp. on High Temperature Metal Halid Chemistry. *Electrochem. Soc. Princeton N.J.*, pages 645–669, 1977.
- [46] M Spiegel. *Reaktionen und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallische Rohrwerkstoffe*. PhD thesis, 2001.