



**Gemeinschaftskraftwerk
Schweinfurt GmbH**

GKS • Hafenstraße 30 • 97424 Schweinfurt



bifa
Umweltinstitut



Vorhaben EU 16:

**Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung
Charakterisierung und Analyse der Beläge und
des Korrosionsangriffs in MVA**

- Belag -

Schlussbericht

April 2007



Projektbeteiligte

Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

Dr. Ragnar Warnecke (09721 6580-120)

Dipl.-Ing. Volker Müller

Lehrstuhl für Experimentalphysik I + II
Institut für Physik, Universität Augsburg
Universitätsstr. 1, 86135 Augsburg

Prof. Dr. Ferdinand Haider

Prof. Dr. Siegfried Horn

Dipl. Phys. Barbara Waldmann

Bernhard Stöcker

Andreas Spörhase

Julia Wagner

Wiebke Bendix

Francesco Depentori

Dr. Vladimir Tsurkan

Dr. David Schrupp

Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung
Universitätsstr. 1a, 86135 Augsburg

Dr. Wolfgang Biegel

Robert Merkle

Inhalt

1	Einleitung	11
2	Ziel des Vorhabens	13
3	Stand des Wissens.....	14
3.1	Ursachen der Korrosion.....	14
3.2	Maßnahmen gegen Korrosion	20
3.3	Kenntnisse über Beläge	21
4	Randbedingungen und Anforderungen.....	22
4.1	Messstelle in der Anlage und Struktur der Untersuchungen	22
4.2	Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden	24
4.3	Beeinflussung der Probenahme	26
5	Ergebnisse	29
5.1	Beläge aus der Anlage	29
5.2	Analyse der Phasen in Belag und Korrosionsprodukt.....	31
5.3	Chemische Zusammensetzung und räumliche Elementverteilung des Belags- und Korrosionsprodukts von Überhitzerrohren (MVA Schweinfurt)	35
5.4	Vergleich von korrodierten Überhitzerrohren mit Sondenkörpern	37
5.5	Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Oberflächenstruktur	39
5.6	Analyse von gereinigten Oberflächen von Überhitzerrohren.....	41
5.7	Ablauf der zeitlichen Entwicklung des Schichtaufbaus im Korrosionsprodukt auf Sondenkörpern (MVA Schweinfurt).....	45
5.8	Zeitentwicklung der chemischen Zusammensetzung des Belags.....	48
5.9	Vergleich von Korrosionsprodukt und Belag von Sondenprobenkörpern aus der MVA Schweinfurt (normale Korrosion) und einer Vergleichsanlage mit geringer Korrosion („MVA B“)	51
5.10	Vergleich von Korrosionsprodukt und Belag von Sondenprobenkörpern aus der MVA Schweinfurt (normale Korrosion) und einer Vergleichsanlage bei ähnlichen Abgastemperaturen („MVA AZ“.....	53
5.11	Vergleich von Korrosionsprodukt und Belag von Sondenprobenkörpern aus der MVA Schweinfurt (normale Korrosion) und einer Vergleichsanlage bei deutlich höheren Abgastemperaturen („MVA AX“)	54
5.12	Diskussion des Belagaufbaus unterschiedlicher Anlagen	57
5.13	Belagsaufbau bei Absenkung der Rohroberflächen-temperatur	58
5.14	Belagsaufbau unter veränderter Abgaszusammensetzung	60
5.15	Nachreaktionen des Korrosionsprodukts und des Belags bei 430°C an Luft	64
5.16	Laborexperimente.....	68
6	Thermodynamische Rechnungen und Diskussion.....	71
6.1	Thermodynamische Rechnungen	71
6.2	Modellbildung und Vergleich mit Messergebnissen.....	79
7	Zusammenfassung	87
8	Literaturverzeichnis	89



Vorhaben EU 16: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung
**Charakterisierung und Analyse der Beläge und
des Korrosionsangriffs in MVA
-Belag-
Schlussbericht**

Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Werkstoffe

Werkstoff-Nr. 1.5415

Zusammensetzung :

	C	Mo	Mn	Cr	Ni	P	S
Massen -%	0,1-0,3	0,25- 0,35	0,4-0,9	< 0,30	< 0,300	≤ 0,030	≤ 0,025
Atom- %	min. 0,47	min. 0,15	min. 0,41	<0,32	<0,28	≤0,05	≤0,04

Inconel (Alloy 625), Werkstoff-Nr. 2.4856

Zusammensetzung :

	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Nb/T a	Si	Ti	Ni
min.				20,0				8,0	3,15			Rest
max.	0,40	0,10	1,0	23,0	0,5	3,0	0,5	10,0	4,15	0,5	0,40	
Ato m-% max.	0,88	0,49	1,0	26,2	0,5	3,2	0,5	6,18	2,65	1,0	0,49	56,79

Piranhälösung 1:2 Mischung aus 30% H₂O₂ und 98% H₂SO₄

Chemische Verbindungen

CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
HBr	Bromwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
SO _x	Schwefeloxide (Summe SO ₂ + SO ₃ , berechnet als SO ₂)

ECO	Economizer
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
MVA	Müllverbrennungsanlage, thermische Restabfallbehandlungsanlage
ÜH	Überhitzer
VD	Verdampfer

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1:	Einordnung der Korrosionsmodelle in das Feld möglicher Einflussgrößen (nach [Warnecke, 2004], bearbeitet)	18
Abbildung 3-2:	Schema möglicher Optimierungsmaßnahmen	20
Abbildung 4-1:	Schema des Kessels mit Markierungen für die Position der Sonde und der Probenahmestellen der im Stillstand entnommenen Beläge.	23
Abbildung 4-2:	Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen und Experimente....	24
Abbildung 4-3:	Zur Probencharakterisierung eingesetzte Messmethoden.....	25
Abbildung 4-4:	Mikrosondenanalyse eines rohrnahen Belags nach einer Woche. Blau das Profil für Blei, rosa Eisen, rot Chlor, grün Schwefel.....	26
Abbildung 4-5:	Röntgendiffraktogramm von Proben nach Entnahme aus flüssigem Stickstoff, nach weiteren drei Tagen bei Raumtemperatur und nach zehn Tagen bei Raumtemperatur. Die Kurven sind wegen der besseren Übersichtlichkeit mit Abstand übereinander gesetzt.	27
Abbildung 1-1:	Zusammensetzung der Beläge an verschiedenen Stellen (a) Feuerraum, (b) 1.Zug oberste Schicht, (c) 1. Zug weißer Belag (d) 1. Zug dunkler Belag, (e) 2. Zug, (f) 3. Zug, (g) 4. Zug	
Abbildung 5-2:	Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel)	30
Abbildung 5-3:	Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel)	31
Abbildung 5-4:	indiziertes Röntgendiffraktogramm von Belag 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) mit Hinweis auf FeCl_2 , FeCl_3 , Fe_2O_3 und möglicherweise FeOCl	32
Abbildung 5-5:	Differentialkalorimetrische Untersuchung von Belag 3-6(dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) . (a) Aufheizkurve mit drei irreversiblen (oberste Kurve) und einem reversiblen Peak (alle Kurven), (b) Abkühlkurve mit reversiblen Peaks	32
Abbildung 5-6:	Röntgendiffraktogramme des Belages 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) bei unterschiedlichen Temperaturen.	34
Abbildung 5-7:	TGA/MS-Analyse des Belags 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) . Die Probe wurde auf 1000°C geheizt, dort gehalten, wieder abgekühlt und ein zweites Mal geheizt. Die Cl-Freisetzung (blau) setzt erst bei 500°C ein. Die Auftragung zeigt das Massenspektrometrische Signal für die einzelnen Fraktionen (SO_2 rot, Cl blau, CO_2 rosa, H_2O violett), die Proben temperatur (gestrichelt) als Funktion der Messzeit.	35
Abbildung 5-8:	Chemische Zusammensetzung der Korrosionsgrenzschicht zwischen Stahl und Belag eines Überhitzerrohrstücks (MVA Schweinfurt, Querschnitt); Jede Farbe	

entspricht einem Element: Chlor, Schwefel, Sauerstoff (3. Zug, 550°C Abgastemperatur, 430°C Rohrwandtemperatur) 36

Abbildung 5-9: Schichtaufbau an Sonde nach 3 Monaten (3. Zug: 550°C Abgastemperatur; 430°C Oberflächentemperatur) mit ausgeprägter Eisensulfidschicht und der typischen Zweiteilung der Eisenoxidschicht..... 37

Abbildung 5-10: Schichtaufbau an Sondenring nach 3 Monaten mit schwach ausgeprägter Eisensulfidschicht (3. Zug; Rohrtemperatur=430°C; Abgastemperatur=550°C)..... 38

Abbildung 5-11: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt auf einem Überhitzerrohr (links) das insgesamt ca. zwei Jahre, nach dem Abreinigen noch drei Monate in der Anlage (550°C Abgastemperatur, 430°C Rohrtemperatur) und einem Sondenring der bei gleichen Bedingungen ca. drei Monate in der Anlage war 39

Abbildung 1-2: Sekundärelektronenbilder von Sondenprobenringen aus 15Mo3, die unterschiedliche Oberflächenbehandlung erfahren haben

Abbildung 1-3: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor, Schwefel** und **Sauerstoff** an der Grenzfläche zwischen Stahl und Korrosionsprodukt des **unbehandelten** Rings nach drei Wochen in der Anlage Anlage (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

Abbildung 1-4: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor, Schwefel** und **Sauerstoff** an der Grenzfläche zwischen Stahl und Korrosionsprodukt des **abgedrehten** Rings nach drei Wochen in der Anlage (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

Abbildung 5-15: Die gebräuchlichsten Reinigungsmethoden für Überhitzerrohre während einer Revision 42

Abbildung 5-16: Elementverteilungsbilder der Oberfläche eines gewaschenen, aus der Anlage entnommenen Überhitzerrohres (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C) 43

Abbildung 5-17: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Chlor, Schwefel und Sauerstoff auf der Oberfläche des gewaschenen Rohrstücks (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C) 44

Abbildung 1-5: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor, Schwefel** und Sauerstoff auf der sandgestrahlten Oberfläche eines Rohrstücks aus der Anlage (430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgas-temperatur)

Abbildung 1-6: Elektronenbild der sandgestrahlten Oberfläche eines korrodierten Überhitzerrohres aus der Anlage (3. Zug; 430°C Rohrwand-temperatur/ 550°C Abgastemperatur)

Abbildung 5-20: Elementverteilungsbilder aus der REM/EDX - Analyse eines Rings nach 0,5 h Verbleib in der Anlage (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)45

Abbildung 5-21: Elementverteilungsbilder aus der REM/EDX- Analyse eines Rings nach 20,5 -stündigem Verbleib in der Anlage (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)46

Abbildung 5-22: REM/EDX -Analyse eines Rings nach 10 - tägigem Verbleib in der Anlage (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur) 47

Abbildung 5-23: Variation der Schichtdicken und des Abtrags als Funktion der Zeit. Die Chloridschicht sättigt nach ca.200 h, die Oxidschicht nach etwa 400h, während die Abzehrung fortschreitet. (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur)48

Abbildung 5-24: zeitliche Entwicklung des Belagsaufbaus im GKS (3. Zug, Endüberhitzer, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C) 49

Abbildung 5-25: Konzentration der wichtigsten Elemente im Belag; Mittelwert zu verschiedenen Zeiten auf der Anströmseite (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur)	50
Abbildung 5-26: Konzentration der wichtigsten Elemente im Belag; Mittelwert zu verschiedenen Zeiten auf der Abströmseite (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur)	50
Abbildung 5-27: MVA B: Überlagerung der mit EDX gemessenen Verteilungen der dominanten Elemente auf einem Sondenring, der nach fünf Wochen (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur) entnommen wurde	51
Abbildung 5-28: Elementverteilung auf der Anströmseite über das Korrosionsprodukt und den Belag eines Sondenrings, der fünf Wochen in Anlage MVA B war (550°C Abgastemperatur, 430°C Rohrwandtemperatur)	52
Abbildung 5-29: Überlagerung der Elementverteilungen von Eisen, Chlor und Sauerstoff an der Stahloberfläche direkt unter der Eisenchloridschicht (links GKS; rechts Anlage B)	53
Abbildung 5-30: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Überhitzerrohrs aus der MVA AZ (Abgastemperatur ca. 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C).....	54
Abbildung 5-31: Korrosionsfront eines Sondenrings aus MVA AX. Links: niedrige Vergrößerung mit ausgeprägter Kohlenstoffschicht. Rechts: höhere Vergrößerung, Chloridschicht deutlich sichtbar (Übergang 1./2. Zug; 800°C Abgastemperatur; 430°C Rohrwandtemperatur).....	55
Abbildung 5-32: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Sondenrings, der drei Monate in der MVA AX war (Übergang 1./2. Zug, 44 m, Abgastemperatur 800°C, Rohrwandtemperatur 430°C)	56
Abbildung 5-33: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Sondenrings, der drei Monate in der MVA in Schweinfurt war (GKS Linie 11, 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)...	57
Abbildung 5-34: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Sondenrings, der fünf Wochen in der MVA B war (3. Zug, 23,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C).....	58
Abbildung 5-35: Verteilung der wichtigsten Elemente über den Belag eines Sondenrings, der bei 280°C sechs Wochen in der Anlage war (GKS Linie 11, 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 280°C).....	59
Abbildung 5-36: MVA BG: Elementverteilung über einem Verdampferbelag (ohne Korrosions-produkt) vom Stahl (links) bis zur abgaszugewandten Belagsoberfläche (rechts) (Rohrwandtemperatur 280°C)	60
Abbildung 1-7: Korrosionssonde mit Aersolzuleitung	
Abbildung 1-8: Elementverteilungsbilder der dem Aerosolstrom zugewandten äußeren Belagsschicht eines Probenrings (GKS, Linie 11, 17,5 m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)	
Abbildung 1-9: Überlagerung der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenze zwischen Stahl (rechts unten im Bild) und Belag (links oben) (550°C Abgas-temperatur, 430°C Rohrwandtemperatur)	
Abbildung 5-40: Sonde aus dem Versuch mit NaCl-Dosierung: Verteilung der relevanten Elemente von der Stahloberfläche (links) bis zur Belagsoberfläche (rechts) in Atomprozent; Seite die direkt dem Aerosolstrom ausgesetzt war. (GKS Linie 11, 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C).....	64

Abbildung 1-10: Sondenring nach ungefähr drei Monaten in der Anlage und einer Woche außerhalb der Anlage im Ofen

Abbildung 1-11: Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht auf einem Sondenring nach ca. drei Monaten in der Anlage und anschließend einer Woche bei 430°C im Ofen (Position der Sonde: 3. Zug, 17,5 m , Abgastemperatur = 550°C, Rohrwandtemperatur = 430°C)

Abbildung 5-43: Überlagerung der Elementverteilungen an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt von Chlor, Schwefel und Sauerstoff (links) bzw. Natrium, Kalium und Calcium (rechts). Jede Farbe steht für ein Element. (Position der Sonde: 3. Zug, 17,5 m , Abgastemperatur=550°C, Rohrwandtemperatur=430°C)..... 67

Abbildung 5-44: Elementverteilungen über dem Belag vom Stahl (links) bis zur Abgas zugewandten Belagsseite (rechts) 67

Abbildung 5-45: Keramiktöpfchen mit Stahlplättchen unten und geschmolzener Eisenchloridschicht oben drüber: 69

Abbildung 5-46: Dicke der nach Glühen an Luft gebildeten Oxidschicht mit und ohne innere Stahlplättchen 70

Abbildung 6-1: Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm 72

Abbildung 6-2: Fe – Cl Phasendiagramm..... 73

Abbildung 6-3: Diagramm der aus Fe₂O₃, SO₂, und CaCl₂ entstehenden Phasen bei 700 K74

Abbildung 6-4: Diagramm der aus Fe₂O₃, SO₂, und NaCl entstehenden Phasen bei 700 K 75

Abbildung 6-5: Diagramm der aus Fe, Cl₂ und O₂ entstehenden Phasen bei 700 K 76

Abbildung 6-6: Phasendiagramm des Systems Fe₂O₃ – Cl₂ – SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms befindet sich gasförmiges (FeCl₃)₂ im Gleichgewicht mit Feststoffphasen.77

Abbildung 6-7: Phasendiagramm des Systems Fe – Cl₂ – O₂ - SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms koexistieren FeCl₂ FeS und FeS₂ und Fe₂O₃ und Fe₃O₄. 78

Abbildung 6-8: zeitliche Entwicklung der Schichtstruktur an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag 79

Abbildung 6-9: schematisches Modell der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen 82

Abbildung 7-1: Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke, 2004] für das GKS, rote und grüne Kurven sind aus Sondenmessungen (siehe Text)..... 88

1 Einleitung

Der steigende Konsum in den Industriegesellschaften zieht den Anfall von trotz intensiver Anstrengungen nicht geringer werdenden Mengen an Abfall nach sich. Da der meiste Abfall dort produziert wird wo auch die Flächen zur Deponierung knapp sind, steht nicht zuletzt auch aus ökologischen Gründen mittlerweile die thermische Verwertung als besonders zuverlässiges Verfahren im Vordergrund der Abfallbeseitigung.

Während dieser Abfall früher nur aus hygienischen Gründen verbrannt wurde, dient die Verbrennung heute auch zur Energiegewinnung. Dabei wird den Abgasen über ein System von Wärmetauschern Wärme entzogen, die zur Erzeugung von in der Regel überhitztem Wasserdampf genutzt wird.

Ein schwerwiegendes Problem ist dabei die hohe Korrosivität der entstehenden Abgase, die zu einem im Vergleich zu fossilen Brennstoffen extrem hohen Materialabtrag an den metallischen Wärmetauscherrohren führen. Besonders die Korrosion im Bereich der Kesselwände und Überhitzer stellt einen bedeutenden Faktor in der Kostensituation der Mehrheit der Müllverbrennungsanlagen (MVA), aber auch Biomasse-Verbrennungsanlagen (BVA) und Ersatzbrennstoff-Verbrennungsanlagen (EVA) dar. Durch eine Reduktion der Korrosion sind einerseits verminderte Aufwendungen für Wartung und Instandhaltung zu erwarten und andererseits kürzere Stillstände während der Revision und damit höheren Jahresdurchsätzen möglich. Eine Möglichkeit, die Korrosion weiter zu vermindern, bietet die Optimierung der Prozesssteuerung der MVA. So kann aktuellen Schwankungen der Müllzusammensetzung bzgl. ihrer korrosiven Wirkungen Rechnung getragen, aber auch in begrenztem Maße auf zukünftige Entwicklungen bei der Müllzusammensetzung reagiert werden.

In der Vergangenheit wurden bereits große Anstrengungen gemacht, die Ursachen von Korrosionsprozessen zu klären und daraus geeignete Gegenmaßnahmen abzuleiten. Obwohl dadurch bereits eine Verbesserung der Situation eingetreten ist, scheint das Potenzial für eine weitere Verminderung von Korrosionsprozessen noch nicht ausgeschöpft. Interessant ist dabei, dass an fast baugleichen Anlagen und bei ähnlicher Müllzusammensetzung ein deutlich unterschiedlicher Korrosionsangriff auftritt (siehe Projekt EU 14).

Für eine Optimierung ist ein Wissen über die zeitlichen Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern der MVA und dem Korrosionsangriff notwendig. Um solche zeitlichen Zusammenhänge zu erfassen und zu korrelieren, wurden zeitlich aufgelöste Messungen des

Korrosionsangriffs bei gleichzeitiger Erfassung der Prozessparameter der MVA durchgeführt. Dazu wurde eine Sonde entwickelt und betrieben, mit der eine Online-Überwachung der Korrosionsrate auf der Basis elektrochemischer Verfahren erfolgt und eine Probennahme für offline Untersuchungen in kurzen Zeitintervallen möglich ist. Um die Korrosionsrate der Sonde auf die Überhitzer der Anlage übertragen zu können, wurde die Sonde in größtmöglicher Nähe des Überhitzerbündels eingebaut und mit Elektroden bzw. Probenkörpern aus einem niedrig legierten Kohlenstoffstahl (15Mo3) bestückt, der auch für die Überhitzer verwendet wird. Außerdem wurde die Probertemperatur auf einen der Temperatur der Überhitzerrohroberflächen möglichst ähnlich Wert eingestellt.

Da dieses Projekt in sehr enger Kooperation und starkem Überlapp mit Projekt EU19 („Sonde“) durchgeführt wurde, haben wir uns entschlossen, Teile des Berichts für beide Projekte identisch zu verfassen. Dies erspart ein übermäßiges Zitieren und Querverweisen. Ebenso sind Autoren beider Arbeitsberichte neben Frau Waldmann Prof. Horn, Prof. Haider und partiell Dr. Warnecke.

2 Ziel des Vorhabens

Die Korrosionsbeanspruchung im Bereich der Endüberhitzer wird als wesentlich durch eine chlorierende Atmosphäre und chlorid/sulfatreiche Ablagerungen verursacht angenommen. Grund für diese Annahme ist das Vorhandensein von hoch chlorhaltigen Grenzschichten in Verbindung mit dem Grundwerkstoff an der Korrosionsfront. Allerdings waren wesentliche Details der Korrosionsmechanismen und des zeitlichen Ablaufs des Korrosionsangriffs und deren Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Belagsschichten noch nicht vollständig geklärt. Die Entwicklung eines schlüssigen Modells zur Beschreibung dieser Vorgänge ist aber wichtig, um eventuelle korrosionsmindernde Maßnahmen von Prozesseite her zu ergreifen.

Im Rahmen dieses Projektes wurden mittels der in Zusammenarbeit mit Projekt EU19 entwickelten Sonde Materialproben des im Bereich der Überhitzer üblichen Werkstoffs 15Mo3 in den Kessel nahe den Überhitzern eingebracht und nach vorgegebener Zeit mit anhaftenden Belägen wieder entnommen. In Verbindung mit dem elektrochemischen Korrosionssignal (s. Projekt EU19) konnten hiermit die Entwicklung des Korrosionsangriffs, sein zeitlicher Ablauf, der chemische Aufbau nahe der Korrosionsfront und die Zusammensetzung der Beläge verfolgt werden. Die Sonde bietet die Möglichkeit, Proben unter definierten Temperaturbedingungen zu halten und in verschiedenen Zeitabständen eine Vielzahl von Proben zu entnehmen. Dadurch können trotz sich verändernder Müllzusammensetzung statistisch belastbare Ergebnisse erzielt werden. Zur Erarbeitung eines Modells über die Prozesse an der Korrosionsfront zwischen Stahl und Belag wurden sowohl die elektrochemischen Messungen als auch die Ergebnisse aus der Analyse der Beläge auf den Sondenringen herangezogen. Ergänzend wurden zur Überprüfung des Modells außerdem thermodynamische Rechnungen durchgeführt.

Eine Untersuchung von Rohrproben und Belägen aus allen Zügen, die während Revisionen entnommen wurden, sollte sicherstellen, dass die Verhältnisse auf den Sondenringen denen realer Überhitzerrohre entsprechen. Die Belagsuntersuchungen sollten zusätzliche Informationen über Variationen der Belagszusammensetzung an verschiedenen Stellen der Anlage geben.

Diese Untersuchungen tragen zusammen mit den in EU12 und EU13 erhaltenen Informationen zur Erarbeitung eines vollständigen Modells über korrosionsrelevante Prozesse im Abgas bei.

3 Stand des Wissens

Seit ungefähr vierzig Jahren werden Untersuchungen zur Dampferzeugerkorrosion in Müllverbrennungsanlagen angestellt [Warnecke, 2000]. Trotz kontroverser Diskussionen der genauen Zusammenhänge besteht allgemeine Übereinstimmung darin, dass sich fast alle Korrosionserscheinungen an Überhitzerrohren in MVA auf Reaktionen mit Chlorverbindungen zurückführen lassen. Es wurden folgende Modelle zur Erklärung der Korrosionserscheinungen entwickelt

3.1 Ursachen der Korrosion

Im Allgemeinen können, je nach Anlagenkonzept, drei Haupt-Korrosionszonen in MVA ausgemacht werden

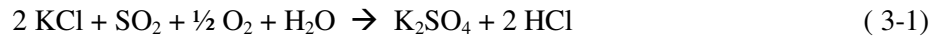
- der Übergangsbereich von Feuerfest (FF) auf die ungeschützte Rohrwand
- im Übergang vom 1. zum 2. Zug, wenn dort Schotten eingebaut sind
- und im Bereich der Überhitzer (ÜH)

Nach bisherigem Erkenntnisstand wird die Korrosion hauptsächlich durch Substanzen mit hohem Chlor-, Alkali- und Erdalkalimetallanteil verursacht, die in Form von gasförmigen Anteilen oder Aerosolen in den Abgaspartikeln und schließlich in den Rohrbelägen deponiert werden. In der Literatur werden auch Schwermetallverbindungen als mögliche Korrosionsursache diskutiert [SCHROER, 2003].

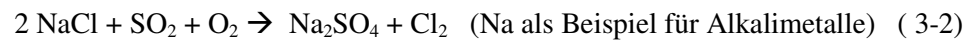
Im Bereich vom Übergang FF auf die Rohrwand des ersten Zugs können Chloride erstmals aus dem Abgasstrom kondensieren, was zu einer hohen Konzentration von Metallchloriden in diesem Bereich führt. Durch eine Sulfatierung solcher Metallchloride entstehen chlorhaltige Gase, die durch den porösen Belag zu den Grenzschichten Belag/Korrosionsprodukte/Wandmaterial vordringen können. Um die beobachteten hohen Korrosionsraten zu erklären, wird in manchen Modellen das Auftreten von Metallchloridschmelzen (siehe Abbildung 3-1(III)) angenommen. Der Korrosionsangriff erfolgt dann durch chlorhaltige Gase unter Bildung von Chloriden des Rohrmaterials bei gleichzeitiger Bildung von Oxiden und durch Angriff der chloridischen, oft eutektischen Salzschnmelzen.

Die im Bereich der Überhitzer deponierten Partikel [siehe Bericht zu Projekt EU13] sind im allgemeinen reicher an Sulfaten als in vorgelagerten Bereichen der MVA, bestehen aber immer noch zu einem großen Teil aus Chloriden, die in den Belägen mit Schwefeloxiden zu Sulfaten reagieren.

Die Gesamtreaktion wurde von Vaughan et al. für Kalium beispielhaft beschrieben als [Vaughan, 1978]



Andere Autoren (z.B. [Kautz, 1972]) sehen elementares Chlor (Cl_2) als ein Produkt der Sulfatierung an, das direkt korrosiv wirken kann:

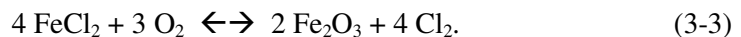


Letztere Reaktion ist zumindest für trockenes Gas vorherrschend, sie wurde von Fielder et al. [Fielder, 1984] eingehend untersucht.

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt jedoch nicht spontan, weil der Umsatz von Gas-Feststoff-Reaktionen von den niedrigen Diffusionsraten im Feststoff abhängig ist. Eine mögliche Teilreaktion ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen O_2 , SO_2 und SO_3 , die ohne Katalyse nur langsam erfolgt. Die Sulfatierung von partikelförmig abgelagerten Chloriden kann somit lokal zu erhöhten Konzentrationen an elementarem Chlor führen, entweder direkt oder indirekt wegen der lokal erhöhten HCl-Konzentration über das sog. Deacon-Gleichgewicht von HCl mit O_2 , Cl_2 und H_2O .

Das elementare Chlor wird von Kautz und anderen das als die eigentlich aggressive Spezies angesehen [Kautz, 1972]. Nach Brown erreicht unter nicht kondensierenden Bedingungen der direkte Angriff von HCl auf Stahl erst bei Temperaturen oberhalb von 480°C dieselben Korrosionsraten wie der Angriff von Cl_2 bei 200°C [Brown, 1947] (zitiert bei [Vaughan, 1978]).

Nach dem bisherigen Modell diffundieren flüchtige Anteile des primär gebildeten Eisen(II)chlorids durch die Schicht der Korrosionsprodukte nach außen und werden bei höherem Sauerstoffpartialdruck oxidiert



Durch diese Reaktion wird der durch den Belag eindiffundierende Sauerstoff gezehrt, was es erst ermöglicht, dass an der Rohroberfläche der Sauerstoffpartialdruck für das stabile Auftreten von Eisen(II)chlorid ausreichend gering ist. Zur Metalloberfläche zurück diffundierendes Chlor hält einen Kreislaufprozess in Gang, der so lange aktiv bleibt, wie die Chlorverluste durch Diffusion nach außen durch Gewinne über die Sulfatierung gasförmig und partikulär antransportierter Chloride ausgeglichen werden können [Fielder, 1984].

Literaturangaben zufolge ist die Sulfatierung durch SO_2 eine eher langsame Reaktion, deren Geschwindigkeit proportional zu der zugänglichen Oberfläche des Salzes und dem SO_2 -Partialdruck ist. Die Reaktionsraten liegen für Natriumchlorid (NaCl) bei 500°C in der Größenordnung von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$ [Felder, 1984; Matsuda, 2005]. Die Autoren berücksichtigten von den, an der Reaktion beteiligten Gasen nur den SO_2 -Partialdruck, die Konzentrationen von Sauerstoff und Wasser wurden in dem Konzentrationsbereich, der sich in Verbrennungsanlagen findet, festgelegt und nicht variiert.

Eine weitgehende Sulfatierung des Flugstaubs durch SO_2 im Verlauf der Leerzüge ist angesichts der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu erreichen, auch wenn sich die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht, weil mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht zwischen Chloriden und Sulfaten zur Seite der Chloride verschoben ist.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von NaCl mit SO_3 verläuft dagegen etwa 1000-fach schneller [Felder, 1984]. Für die Sulfatierung im Flugstrom zur Vermeidung chloridhaltiger Beläge kommt damit dem SO_3 eine sehr viel höhere Bedeutung zu als dem SO_2 . Die Sulfatierung einmal abgelagerter Chloride lässt sich nicht unterdrücken.

Die wichtigsten Mechanismen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Dabei bestimmen die folgenden Faktoren die Korrosionsrate:

- die Anströmgeschwindigkeit und -richtung (Fracht) der Abgase und Partikel auf die Rohre
- die Konzentration von Chloriden im Abgas und in den Belägen (u.a. abhängig von RG-Temperatur, sprich: Vorgeschichte des Abgases)
- der Aufbau und die Morphologie der Chloridpartikel
- die Menge der durch Sulfatierung der Chloride in den Ablagerungen freigesetzten Chlorgase (u.a. abhängig von SO_2 - und SO_3 -Gehalt)

die Temperatur des Materials (bestimmt durch Wasserdruck, Abgastemperatur und freigesetzte chemische Reaktionswärme in den Belägen) (beeinflusst Gleichgewicht und Kinetik)

Tabelle 3-1: derzeit diskutierte Korrosionsmodelle [Warnecke,2004]

I-IV: Mangel bzw. Zerstörung oxidischer Schutzschichten	
I	Eisen(II)chlorid (FeCl ₂)-Bildung am „blanken“ Stahl (Initialkorrosion mit oder ohne Erosion)
II	FeCl ₂ -Bildung in „sauerstoffarmer“ Abgasatmosphäre (z.B. 1. Zug)
III	Korrosion durch eutektische Chloridschmelzen (oberhalb ca. 200 °C)
IV	Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen (z.B. Überhitzer bei Metalltemperaturen > 550 °C)
V: Angriff von „elementarem“ Chlor	
V	Korrosion durch Chlor bei der Sulfatierung von Chloriden im Belag (z.B. Überhitzer), Aufbau eines Kreisprozesses, bei dem Chlorverluste durch die Sulfatierung von Chloriden nachgeliefert werden (sog. „aktivierte Oxidation“).

Einen weiteren Mechanismus stellt die “down time” Korrosion durch hydrolysierte Salze dar.

In Abbildung 3-1 sind die Abhängigkeiten der in Tabelle 3-1 aufgeführten Korrosionsmodelle von den möglichen Einflussgrößen Temperatur und chemische Zusammensetzung von Abgas und Belägen dargestellt.

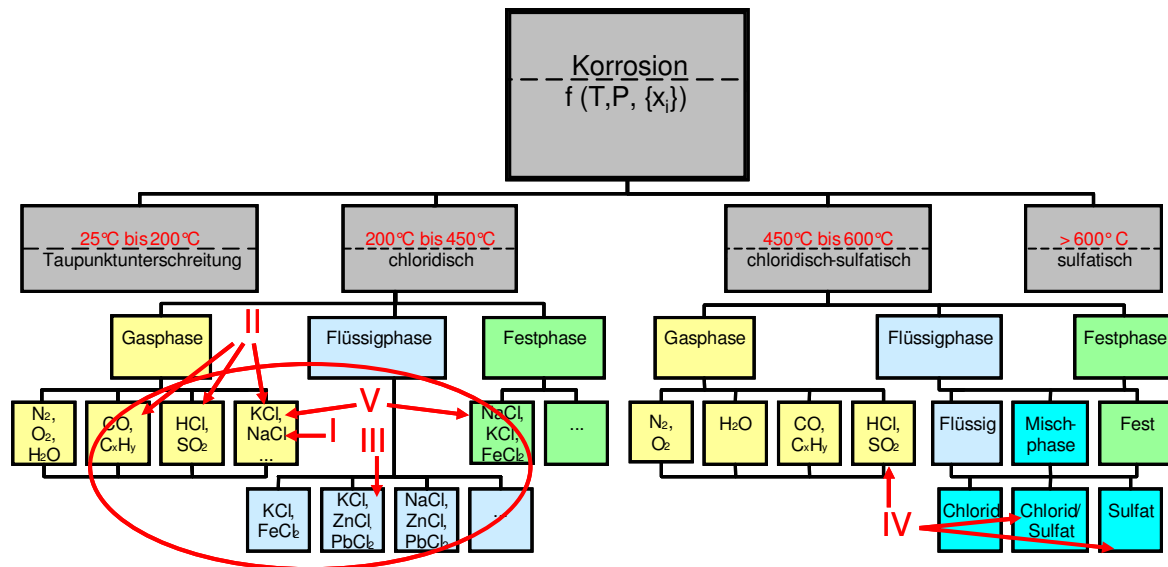


Abbildung 3-1: Einordnung der Korrosionsmodelle in das Feld möglicher Einflussgrößen (nach [Warnecke, 2004], bearbeitet)

Mechanismus I kann nur in der Anfangsphase, also nach dem Anfahren einer neuen oder einer gereinigten Anlage auftreten. Für Mechanismus II ist ein Mangel an verfügbarem Sauerstoff, also eine unzureichende Verbrennung nötig. Für Mechanismus III und IV wurde für den Bereich der Endüberhitzer nach unseren Untersuchungen (s. unten) kein Hinweis gefunden.

Die Schadensbefunde an Überhitzerrohren weisen übereinstimmend darauf hin, dass der Bereich des Rohres am stärksten angegriffen wird, an dem die größte Partikelfracht ankommt. Dies spricht dafür, dass dem Mechanismus V aus Tabelle 3-1 für die Korrosion an Überhitzerrohren eine besondere Bedeutung zukommt. Damit das dort beschriebene Modell der aktivierten Oxidation stimmig ist, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein:

- Weil FeCl_2 nur bei hinreichend geringem Sauerstoffgehalt thermodynamisch stabil ist, müssen die Beläge eine hinreichende Konzentration an Sauerstoff zehrenden Spezies aufweisen, dass der Sauerstoffverbrauch durch die Korrosionsvorgänge zu entsprechend niedrigen Partialdrücken führt.
- Es muss ein Überschuss an Chlor zur Bildung von FeCl_{2+x} an der Grenze Eisenoxid/Eisenchlorid vorliegen, um den Transport durch die Chloridschicht zu

gewährleisten. Hierfür muss ständig Chlor von außen nachgeliefert werden, weil die Reaktion sonst zum Erliegen kommt. Für den Ausgleich der Chlorverluste kommt einerseits das im Abgas vorhandene HCl in Frage, andererseits gasförmig (Cl_2 , gasförmige Metallchloride) oder in Partikeln als Chlorid transportiertes Chlor.

- Um die in diesem Projekt gefundenen stationären Schichtdicken zu erhalten, muss die Rohrwandtemperatur hinreichend hoch sein, um einen Transport von gasförmigem $(\text{FeCl}_3)_2$ nach außen zu erlauben. Allerdings liegt dies unter Normalbedingungen schon ab ca. 320°C (bei 1 bar) gasförmig vor, so dass dies nur eine sehr schwache Einschränkung ist.

Unsere Untersuchungen an Überhitzerrohren haben in Übereinstimmung mit der Literatur ergeben [SPIEGEL,2003], dass sich auf diesen eine wohl definierte Schichtfolge aus Eisenchlorid, abhängig von den Betriebsbedingungen eventuell Eisensulfid, und darauf Eisenoxid ausbildet. Nach thermodynamischen Berechnungen können Sulfide nur bei extrem geringem Sauerstoffpartialdruck (Abbildung 6-1) an der Reaktionsfront stabil sein, und werden folgerichtig nicht in allen Untersuchungen gefunden. In den äußeren Bereichen der Eisenoxidschicht finden sich eingelagert Chloride und Sulfate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Es wurde auch vermutet, dass sich in der Nähe der Rohrwand Phasen befinden, die bei den hier typischen Rohrwandtemperaturen von ca. $400^\circ\text{-}450^\circ\text{C}$ schmelzflüssig vorliegen. Das legt nahe, dass der Fortschritt des Korrosionsangriffs entweder durch Festkörperdiffusion, aktivierte Reaktion des Chlors mit Eisen, Gasdiffusion oder von allem zusammen kontrolliert wird.

Eine genauere Diskussion dieser verschiedenen Modelle findet sich im Bericht zu Projekt EU12 (Gasanalyse).

Weitere teils vorher bereits bekannte Tatsachen sind, dass nach Laborexperimenten gasförmiges HCl nicht hinreicht, um die gefundenen Korrosionsraten zu erklären [Spiegel, 2006]. Bezüglich der Aggressivität des Cl_2 gibt es nur sehr wenige Untersuchungen. Des weiteren muss ein konsistentes Bild den unterschiedlichen Angriff zwischen An- und Abströmseite erklären und möglichst ein plausibles Bild ergeben, weshalb Anlagen mit im wesentlichen gleicher Bau- und Betriebsweise sehr unterschiedliche Korrosionsraten besitzen können.

3.2 Maßnahmen gegen Korrosion

In der Vergangenheit getroffene Schutzmaßnahmen gegen Korrosion waren bis zu einem gewissen Grad erfolgreich. Diese Maßnahmen können aus folgenden Eingriffen in die Prozessparameter bestehen (vgl. Abbildung 3-2):

- Steuerung der Luftzufuhr für eine vollständigere Verbrennung und das Aufrechterhalten von Schichten oxidischer Korrosionsprodukte
- Absenkung von Bauteiltemperaturen bei Auftreten von hohen Abgastemperaturen
- Zugabe von Additiven (z.B. Ammoniumsulfat), die dem Abgas Metallchloride entziehen
- Einsatz von Materialien höherer Korrosionsbeständigkeit in Form von Beschichtungen oder Verschalung der Rohrwände und Überhitzerrohre.

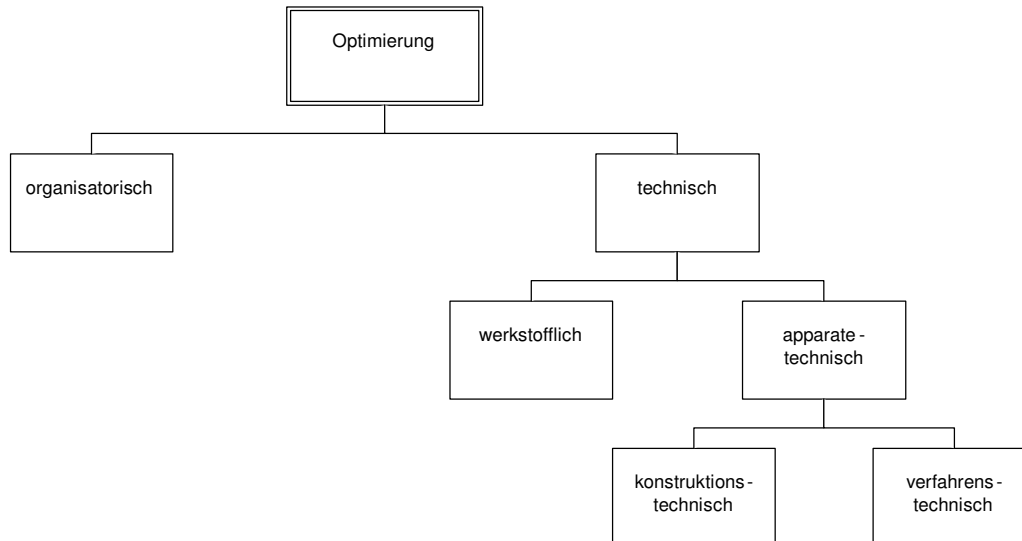


Abbildung 3-2: Schema möglicher Optimierungsmaßnahmen

Als geeignet haben sich beim letzten Punkt insbesondere hochlegierte Ni-Cr-Stähle erwiesen, bei denen Ni einen besseren Schutz gegen chlorhaltige Gase und Cr aufgrund des sich bildenden Cr-Oxids einen Schutz gegen Sulfatschmelzen bietet. Insbesondere wurde als Material die Legierung Alloy 625 eingesetzt, dessen thermisches Ausdehnungsverhalten eine Kombination mit niedrig- und mittellegierten Stählen zulässt. Weitere in Betracht gezogene Materialien zur Beschichtung sind siliziumhaltige Legierungen wie Alloy 626Si, 686 und Fe-Cr-Si Legierungen. Einen Überblick über zurzeit diskutierte Materialien findet sich in [SCHROER, 2003].

Die Korrosionsbeständigkeit speziell des Alloy 625 wurde in den letzten Jahren von der Firma CheMin [HERZOG, 2005] intensiv untersucht unter besonderer Berücksichtigung der verwendeten Schweißverfahren bei Auftrag auf die Rohrwände. Eine weitere Möglichkeit

zum Schutz niedriglegierter Stähle vor Korrosion besteht in Beschichtungen. Hier wurde in den letzten Jahren die Technik des Flammsspritzens eingesetzt, mit der Materialien wie z.B. Alloy 625 aber auch viele andere aufgebracht wurden [CRIMMANN,2006]. Allerdings waren die Schichten bislang nicht hinreichend kompakt um eine Korrosion wirksam zu verhindern.

Ein neuer Weg die Korrosion über eine verbesserte Sulfatierung im Abgasweg zu vermindern, besteht in einer stärkeren Durchmischung der Reaktionspartner in einem geeigneten Temperaturbereich (600 °C bis 850 °C). Eine stärkere Durchmischung kann erzielt werden durch:

- statische Mischer (d.h. Einbauten)
- dynamische Mischer (d.h. Eindüsung von Fluiden).

Eine Beurteilung der Wirksamkeit solcher Maßnahmen ist bisher im Allgemeinen nur langfristig während eines Stillstands der Anlage möglich, nämlich durch die Untersuchung von Anlagenteilen, die dem Korrosionsangriff ausgesetzt waren. Eine schnellere Beurteilung ist durch zuverlässige, in die Anlage eingebrachte Sonden möglich, die den Korrosionsangriff online und in Abhängigkeit der Anlagen- und Prozessparameter erfassen.

3.3 Kenntnisse über Beläge

In der Vergangenheit sind zahlreiche Untersuchungen zur Charakterisierung der Beläge durchgeführt worden. Dabei ist ein Schwerpunkt die mineralische Analyse der Beläge gewesen, wobei Interpretationen hinsichtlich der Wechselwirkungen mit der Verfahrenstechnik und Konstruktion vorgenommen wurden. Unter vielen Anderen sind hier insbesondere zu nennen [Spiegel W., 2007], [Harpeng, 2006] und [Kautz, 2005].

4 Randbedingungen und Anforderungen

4.1 Messstelle in der Anlage und Struktur der Untersuchungen

In Abbildung 4-1 ist die Messstelle der Korrosionssonde in einen Kesselschnitt der Linie 11 der GKS eingezeichnet. Die Sonde wurde zwischen die Überhitzer fünf und sechs eingebaut, da dort die Korrosion im Überhitzerbereich am stärksten ist. Die Abgastemperatur beträgt an dieser Stelle ca. 550°C und die Oberflächentemperatur der Überhitzerrohre liegt bei ungefähr 430°C. Ebenfalls sind die Stellen, an denen Belagsproben während eines Stillstands der Anlage zur Analyse entnommen wurden eingezeichnet.

Vorhaben EU 16: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung
**Charakterisierung und Analyse der Beläge und
 des Korrosionsangriffs in MVA**
 -Belag-
 Schlussbericht

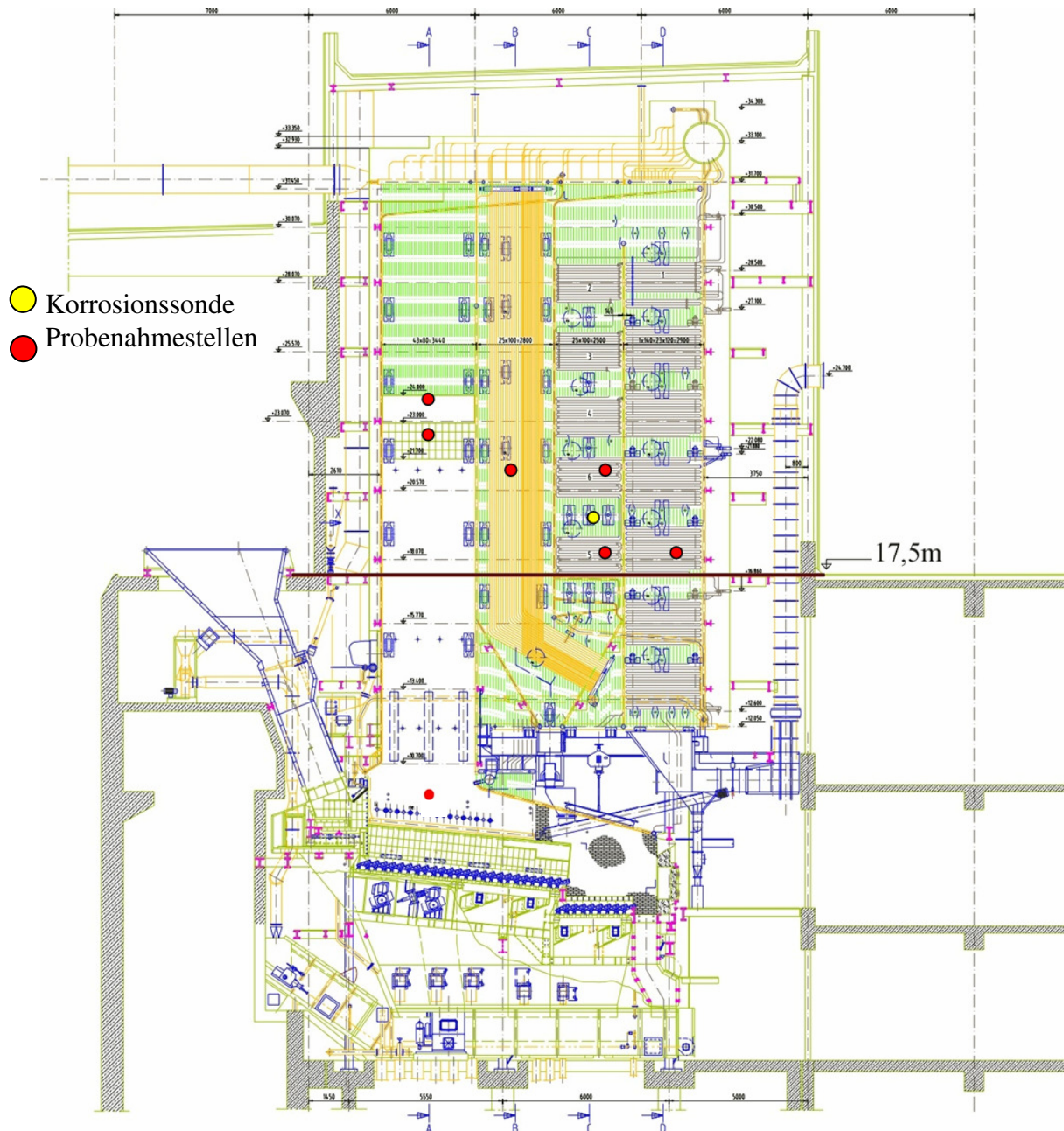


Abbildung 4-1: *Schema des Kessels mit Markierungen für die Position der Sonde und der Probenahmestellen der im Stillstand entnommenen Beläge. Nummerierung der Überhitzer-Rohrbündel nach Dampfflussrichtung.*

Mit den aus der Anlage entnommenen Proben, sowie den korrodierten Sondenringen wurde, wie in Abbildung 4-2 dargestellt, durch systematische Untersuchungen und Vergleiche mit anderen Anlagen versucht Zusammenhänge aufzudecken und so ein möglichst umfassendes Modell der Korrosionsvorgänge zu entwickeln.

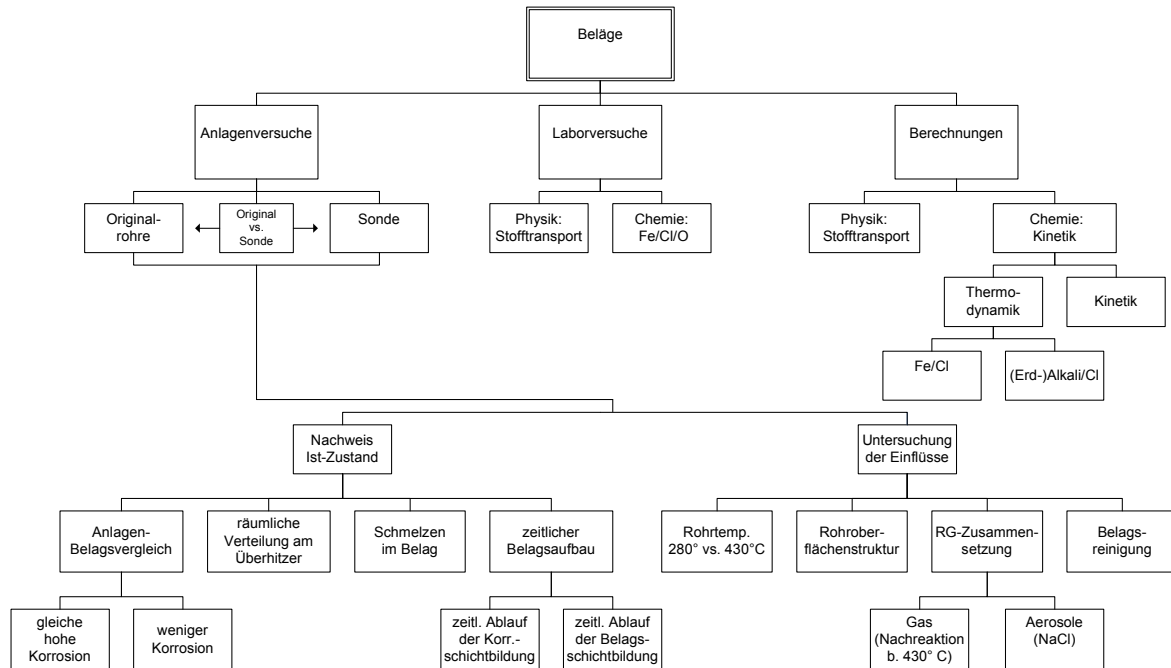


Abbildung 4-2: Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen und Experimente

4.2 Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

In der ersten Phase des Projekts wurden während einer Revision korrodierte Überhitzerrohre und Belagsproben aus allen Bereichen der Anlage entnommen und analysiert. Die Belagsproben sowohl von der Sonde als auch aus der Anlage wurden auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersucht, um Informationen über die Morphologie, Kristallstruktur, Elementzusammensetzung, Reaktionen und Umwandlungen innerhalb der Beläge zu erhalten. Außerdem wurden in diesem Zusammenhang ausgedehnte Versuche zu Nachreaktionen in den Belägen gemacht. Zur Untersuchung der Beläge und korrodierten Rohrstücke wie auf für die später im Projekt analysierten Probenringe wurden die folgenden Techniken eingesetzt (vgl. Abbildung 4-3):

- REM/EDX: Raster-Elektronenmikroskop (Leo Gemini) mit energiedispersiver Röntgenanalytik.
- EPMA/WDX: Elektronenstrahl-Mikrosonde (Cameca SX50) mit winkeldispersiver Röntgenanalytik
- TGA/MS: Thermogravimeter mit Massenspektrometer (Netzsch)
- DSC: Differentialkalorimeter (Perkin-Elmer DSC7)
- XRD: Röntgendiffraktometer mit Paralleldetektor und Heizkammer (Enraf-Nonius)

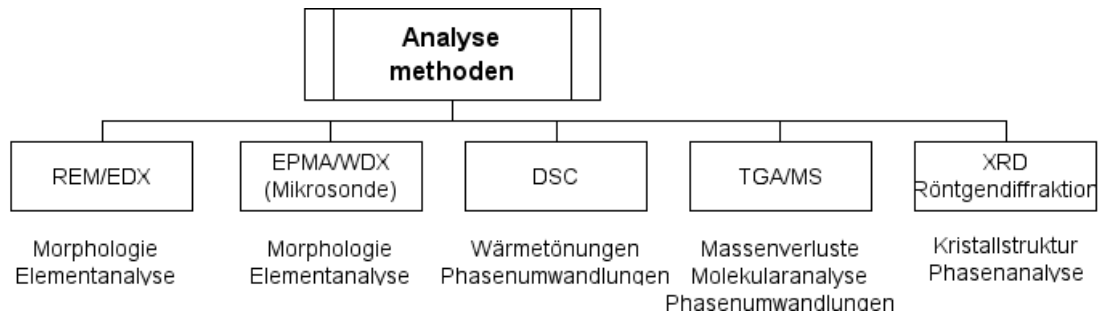


Abbildung 4-3: Zur Probencharakterisierung eingesetzte Messmethoden

Mit dem ersten der genannten Geräte kann mit hoher Auflösung die Morphologie der Beläge und der Korrosionsschichten untersucht werden. Ergänzend kann eine chemische Analyse mit EDX erfolgen. Ein gewisser Nachteil ist, dass nicht alle chemischen Elemente zuverlässig unterschieden werden können, da gelegentlich Linienüberlappungen auftreten. Daher wurde in einigen Fällen die Elektronenstrahlmikrosonde mit winkeldispersiver Röntgenanalytik eingesetzt (Beispiel: s. Abbildung 4-4). Hier wird zwar das genannte Problem vermieden, aber der Zeitaufwand ist erheblich höher. Daher wurde für die meisten Proben REM/EDX eingesetzt. Abbildung 4-4 zeigt die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ der emittierten Röntgenstrahlung. Letztere wird vom Gerät als Vielfaches des Netzebenenabstands d des Analysatorkristalls ausgegeben.

Mit den beiden thermoanalytischen Geräten (TGA und DSC) können Phasenumwandlungen in der Probe beim Aufheizen detektiert werden. In der TGA wird die Gewichtsänderung einer Probe beim Aufheizen (z.B. durch Abdampfen flüchtiger Fraktionen) gemessen. Zusätzlich besteht hier die Möglichkeit, die molekulare Masse der flüchtigen Teile in einem Massenspektrometer zu bestimmen und hierdurch auf ihre chemische Zusammensetzung zu schließen. Im DSC werden Wärmetönungen durch Umsetzungen beim Aufheizen und beim Abkühlen vermessen. Anders als in der TGA können hiermit auch Umwandlungen im festen Zustand detektiert werden. Mit dem letzten Gerät (XRD) kann eine kristallographische Phasenanalyse erfolgen und es können durch Aufheizen der Probe auch thermische Umwandlungen nachgewiesen werden. Die Messung erfolgt im Vergleich zu sonst üblichen Geräten verhältnismäßig schnell, da das Gerät mit einem winkelauflösenden Detektor ausgerüstet ist und dadurch besonders gut für Heizmessungen geeignet ist.

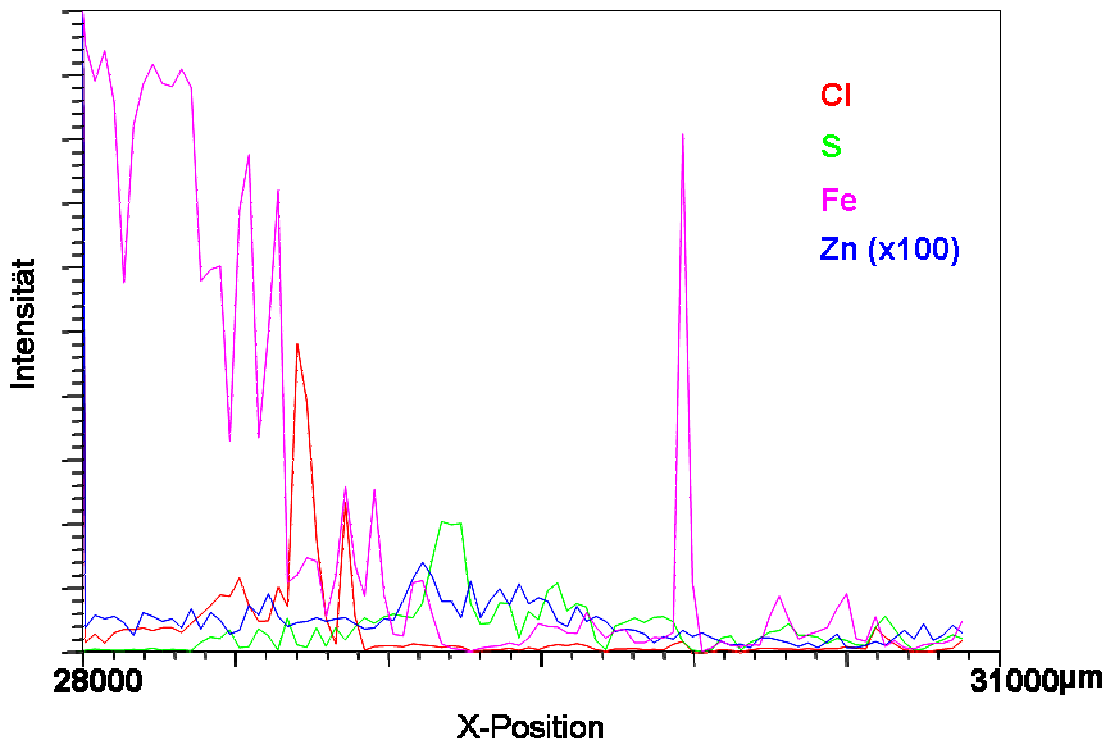


Abbildung 4-4: *Mikrosondenanalyse eines rohrnahen Belags nach einer Woche. Blau das Profil für Blei, rosa Eisen, rot Chlor, grün Schwefel*

Um zu überprüfen, unter welchen Bedingungen die Phasen, die an der Korrosionsfront und in den Belägen gefunden werden, miteinander im Gleichgewicht stehen können und unter welchen Parametern (Temperatur, Partialdrücke der Gaskomponenten) sie existieren können, wurde das Programmpaket FactSage beschafft. Dieses Programmpaket erlaubt unter anderem Berechnungen von thermodynamischen Gleichgewichten, von Reaktionsenthalpien und von Dominanzdiagrammen. Es enthält eine Datenbank thermodynamischer Daten für eine Vielzahl von Reinelementen und Verbindungen, außerdem in gewissem Umfang auch Löslichkeitsdaten. Durch numerische Minimierung der gesamten freien Enthalpie (oder Energie) bei gegebenen Stoffmengen, Partialdrücken oder anderen thermodynamischen Variablen können die oben genannten Gleichgewichte oder Dominanzen berechnet werden.

4.3 Beeinflussung der Probenahme

Um Veränderungen der Proben nach der Probennahme zu minimieren, wurde eine Transportbox, die evakuiert und mit Inertgas gespült werden kann, konstruiert.

Es wurde eine Plexiglasbox mit Pumpstutzen gebaut, die mit einer Vorpumpe evakuiert und mit Argon oder anderen Inertgasen gefüllt werden kann. Sie bietet Platz für mehrere Rohrabchnitte und/oder Tüten mit Belagsproben.

Um zu testen, ob bei Raumtemperatur bereits Umwandlungen erfolgen, wurden Proben direkt nach Entnahme aus dem flüssigen Stickstoff sowie in unterschiedlichen Zeitabständen danach analysiert. Das Ergebnis von Röntgenanalysen direkt nach Entnahme aus flüssigem Stickstoff, nach 3 Tagen und nach 10 Tagen zeigt Abbildung 4-5. Man sieht deutlich, dass in der Kristallstruktur der Probe keine Veränderungen ablaufen. Das schließt allerdings nicht aus, dass nicht schon in der Abkühlphase in der MVA Umwandlungen erfolgt sind. Bei den weiteren Probennahmen wurde daher von einem Transport unter Flüssigstickstoff abgesehen. Ein Transport unter Inertatmosphäre ist hingegen durchaus angebracht, da zumindest einzelne Bereiche der Beläge stark hygroskopisch sind und an Normalatmosphäre Änderungen zeigen können (siehe Abbildung 4-5).

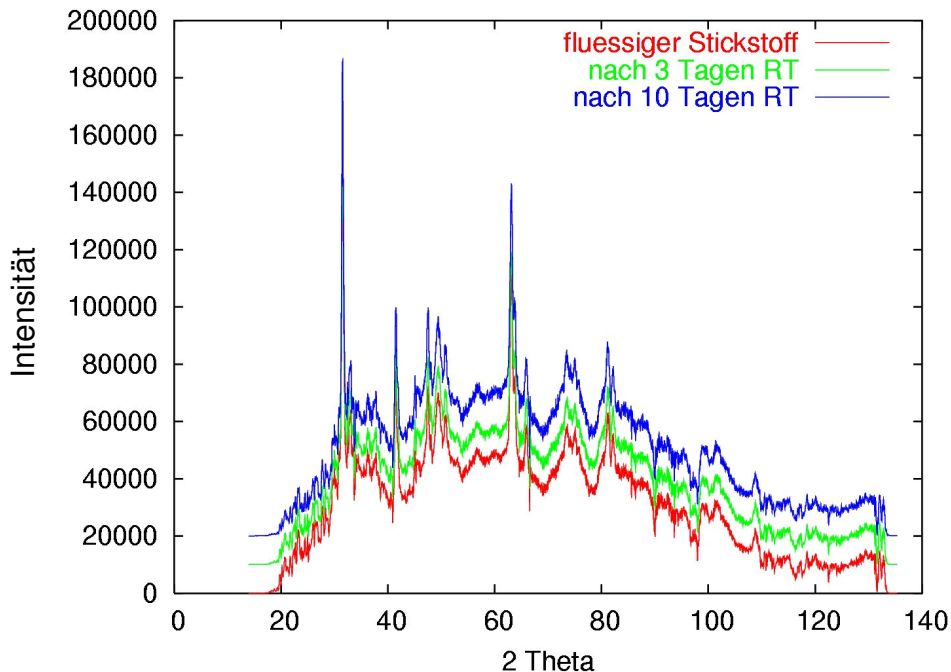


Abbildung 4-5: Röntgendiffraktogramm von Proben nach Entnahme aus flüssigem Stickstoff, nach weiteren drei Tagen bei Raumtemperatur und nach zehn Tagen bei Raumtemperatur. Die Kurven sind wegen der besseren Übersichtlichkeit mit Abstand übereinander gesetzt.

Es wurde mehrfach durch obige Versuche auch der Effekt der Veränderung der Beläge im Rahmen der unmittelbaren Probenahme aus dem laufenden Kessel untersucht. Die Versuche ergaben alle, dass in den Belägen keine Strukturumwandlungen während der Lagerung stattfanden. Es ist jedoch dennoch sinnvoll die Beläge unter Inertatmosphäre zu lagern, da diese teilweise stark hygroskopisch sind und sich so an Luft schnell Wasser einlagert.

Auch die gemeinsam mit Projekt EU19 entnommenen Probenringe aus der Korrosionssonde wurden, um Veränderungen während des Transports oder der Lagerung zu minimieren, sofort nach der Entnahme in eine Inertgasatmosphäre gebracht. Hierzu werden sie oberhalb eines Behälters, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, abgekühlt und anschließend in einem ebenfalls mit flüssigem Stickstoff (als Gasreservoir) gefüllten Exsikkator transportiert.

In Augsburg werden die Probenringe in einer Handschuhbox, die evakuiert und mit Stickstoff geflutet werden kann, unter Stickstoff gelagert.

5 Ergebnisse

5.1 Beläge aus der Anlage

Während einer Stillstandszeit im Februar 2004 wurden aus dem gesamten Bereich der Anlage (Linie 11: Feuerraum, 1. Zug, Schotten, Überhitzer, Eco) Belagsproben entnommen und für Analysen nach Augsburg gebracht.

In Abbildung 5-1 sind die mit EDX ermittelten Zusammensetzungen der entnommenen Beläge in den einzelnen Balkendiagrammen dargestellt. Man kann eine Zunahme des Schwefelgehalts in den Belägen mit zunehmendem Abstand vom Feuerraum erkennen, damit gekoppelt (im Bereich der Überhitzerrohre allerdings stark vom Abstand des Belags von der Rohrwand abhängig – in Rohrnähe ist der Chlorgehalt im Allgemeinen höher als in rohrfernen Bereichen) eine Abnahme des Chlorgehalts. Der hohe Eisengehalt im Belag des dritten Zugs stammt vermutlich aus Korrosionsprodukten. Des Weiteren findet man eine Zunahme von Alkalianteilen, im Wesentlichen Natrium und von Blei mit zunehmendem Abstand vom Feuerraum.

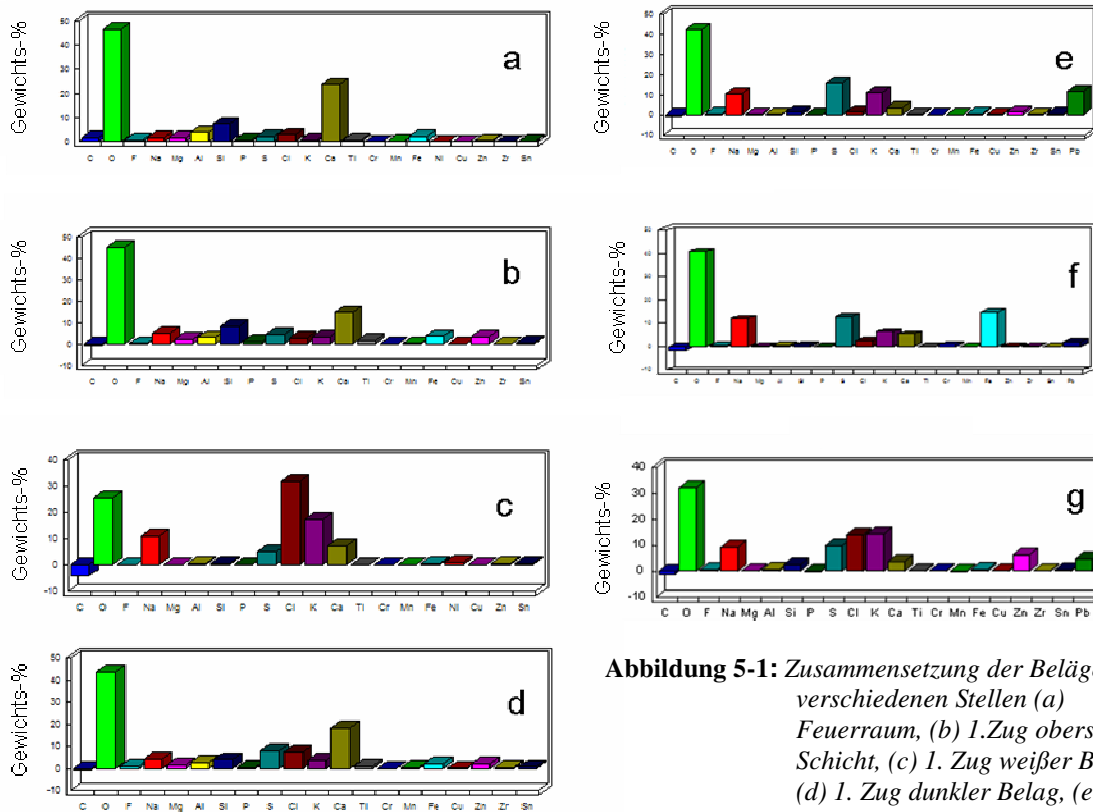


Abbildung 5-1: Zusammensetzung der Beläge an verschiedenen Stellen (a) Feuerraum, (b) 1. Zug oberste Schicht, (c) 1. Zug weißer Belag (d) 1. Zug dunkler Belag, (e) 2. Zug, (f) 3. Zug, (g) 4. Zug

In Abbildung 5-2 ist die Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf von verschiedenen Müllverbrennungsanlagen dargestellt. Abbildung 5-3 zeigt die Veränderung der Belagszusammensetzung an der Linie 11 im GKS.

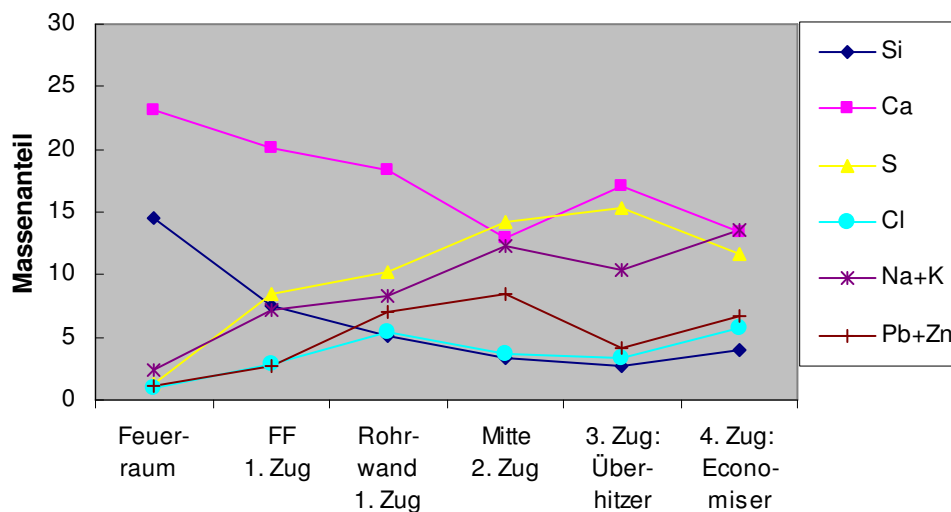


Abbildung 5-2: Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel) Mittelwerte einer Vielzahl von Belagsuntersuchungen an verschiedenen abfallbefeuelten Kesseln. Daten aus [Harpeng, 2006]

Es ist zu erkennen, dass die Tendenzen der Veränderungen in der Belagszusammensetzung den, in anderen Anlagen gemessenen ähnlich sind.

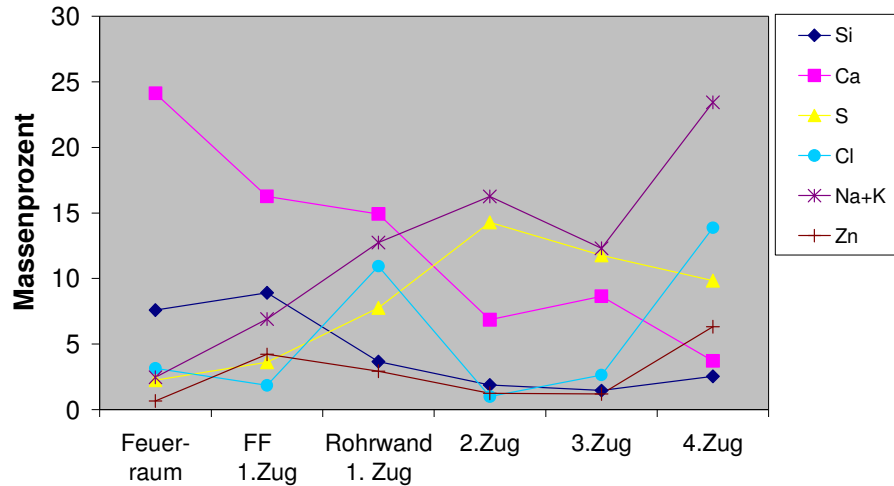


Abbildung 5-3: *Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel) Mittelwerte der an verschiedenen Stellen des Kessels (siehe Abbildung 4-1) entnommenen Belagsproben im GKS, Linie 11*

So existiert in beiden Diagrammen ein Maximum des Schwefelanteils, nur die Lage ist in beiden Fällen leicht unterschiedlich. Auch die Veränderung der Anteile der anderen Elemente ist in beiden Diagrammen im Wesentlichen gleich. Ein Unterschied ergibt sich in den sehr viel höheren Schwankungen im Chlorgehalt von einem Messpunkt zum anderen, insbesondere im 1. Zug oberhalb Feuerfest (FF) und am Kesselende (4.Zug). Ein weiterer Unterschied zeigt sich im Siliziumanteil, der im GKS im Feuerraum geringer ist, während er in den anderen Anlagen in diesem Bereich abnimmt. Ferner sind die Elemente Na+K im GKS stärker vertreten, wohingegen Ca in etwas geringerem Maße im GKS auftritt.

Diese Unterschiede werden im Projekt EU („Array“) 14 zu diskutieren sein.

5.2 Analyse der Phasen in Belag und Korrosionsprodukt

Abbildung 5-4 zeigt das Röntgendiffraktogramm eines Belags aus dem dritten Zug, der in Rohrnähe entnommen wurde. Die Analyse zeigt (allerdings wegen der großen Zahl von Linien nicht zweifelsfrei) das Vorkommen von FeCl_3 , Fe_2O_3 und möglicherweise FeOCl .

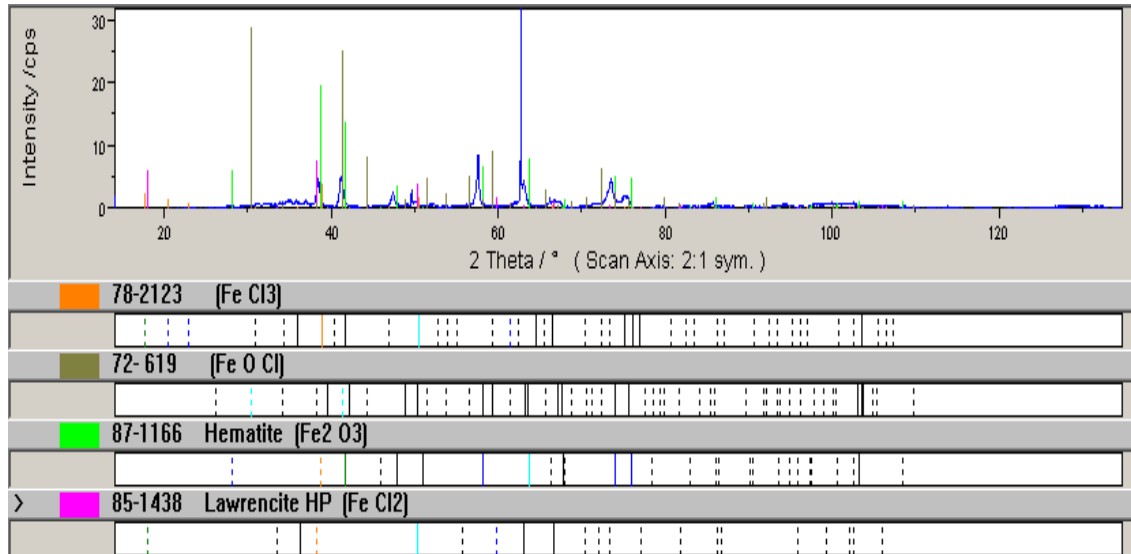


Abbildung 5-4: indiziertes Röntgendiffraktogramm von Belag 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) mit Hinweis auf FeCl₂, FeCl₃, Fe₂O₃ und möglicherweise FeOCl.

Ergebnis von Heizuntersuchungen: An Proben, die aus dem dritten Zug in Rohrnähe an der Anströmseite entnommen wurden, wurde mittels DSC, TGA/MS und Heizröntgen (d.h. Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen bei verschiedenen Temperaturen) nach möglichen Phasenumwandlungen in den Belägen gesucht. Abbildung 5-5a) zeigt die Aufheizkurve beim ersten, zweiten und dritten Heizen, Abbildung 5-5b) die zugehörigen Abkühlkurven. Die starken Peaks beim ersten Heizen rühren vermutlich von adsorbiertem Wasser her (ein Hinweis darauf, dass ein Transport unter Inertgas notwendig ist), diese sind irreversibel. Ein reversibler Peak tritt bei ca. 300°C auf.

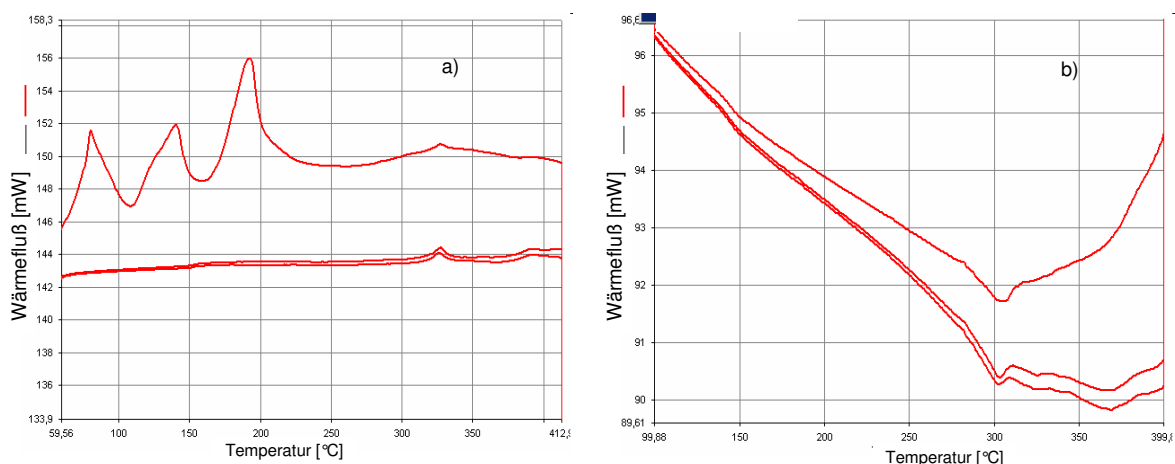


Abbildung 5-5: Differentialkalorimetrische Untersuchung von Belag 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah). (a) Aufheizkurve mit drei irreversiblen (oberste Kurve) und einem reversiblen Peak (alle Kurven), (b) Abkühlkurve mit reversiblen Peaks (alle Kurven)

Abbildung 5-6 zeigt Röntgenspektren, die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 50°C und 400°C aufgenommen wurden. Die Kurven sind wegen der besseren Übersichtlichkeit mit Abstand übereinander gesetzt. Das unterste Spektrum ist bei 50°C aufgenommen worden, das oberste bei 400°C. Die Spektren zeigen ebenfalls in diesem Temperaturbereich eine strukturelle Umwandlung (Auftreten neuer Röntgenlinien), so dass auszuschließen ist, dass die Umwandlung ein Schmelzvorgang ist. Eine Zersetzung von FeCl_3 , die bei dieser Temperatur zu erwarten ist, ist ebenfalls auszuschließen, da sie nicht reversibel ist.

Dies bestätigt sich auch in der TGA-Analyse (Abbildung 5-7), in der eine Cl-Freisetzung erst oberhalb von 500°C gefunden wurde. Die Messkurven der TGA-Untersuchung zeigt Abbildung 5-7. Die rote Kurve zeigt die mit dem Massenspektrometer gemessene Menge an Schwefeldioxid, die beim Aufheizen freigesetzt wird, die violette ist das freigesetzte Chlor. Der Temperaturverlauf ist an der gestrichelten Kurve abzulesen. Welches Chlorid sich bei den gemessenen ca. 500°C zersetzt, bleibt leider offen. FeCl_3 , das in den EDX-Untersuchungen identifiziert wurde, hat laut Literaturangaben einen Schmelzpunkt von 306°C und eine Zersetzungstemperatur von ca. 315°C, FeCl_2 eine Schmelztemperatur oberhalb von 600°C. Auch dies kann wieder als Hinweis auf entweder nicht-stöchiometrische Verbindungen oder aber auf ein bisher nicht identifiziertes Oxychlorid gewertet werden. Wie unten erläutert, wäre ein nicht-stöchiometrisches FeCl_2 (mit Cl-Überschuss) die plausibelste Erklärung, die in unser Bild des rohrnahen Transports passt.

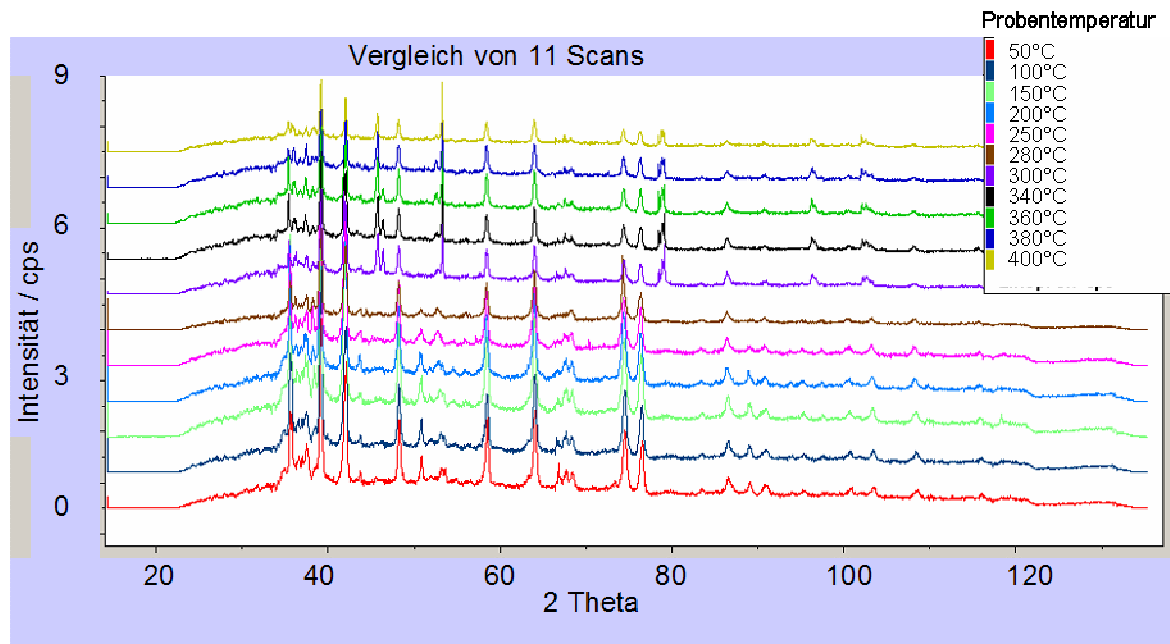


Abbildung 5-6: Röntgendiffraktogramme des Belages 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Kurven sind zur besseren Übersicht mit Abstand übereinander gelegt.

Nach diesen Ergebnissen kann bisher nicht bestätigt werden, dass eine Phase (insbesondere ein rohrnahes Chlorid) bei der Betriebstemperatur von ca. 400°C schmelzflüssig vorliegt, wie es in der Literatur bisher mehrfach postuliert wurde.

Weitere TGA-Untersuchungen wurden an an- und abströmseitigen Belägen vorgenommen, wobei auch hier erst bei deutlich höheren Temperaturen als denen der Rohrwand eine Chlorfreisetzung erfolgte. Es wurden mehrfach Analysen mit den oben genannten Methoden an verschiedenen Proben durchgeführt, die alle keine Hinweise auf Schmelzen lieferten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind auch konsistent mit thermodynamischen Rechnungen, die im relevanten Temperaturbereich für die im rohrnahen Bereich gefundenen Elementzusammensetzungen keine Schmelzphasen ergeben.

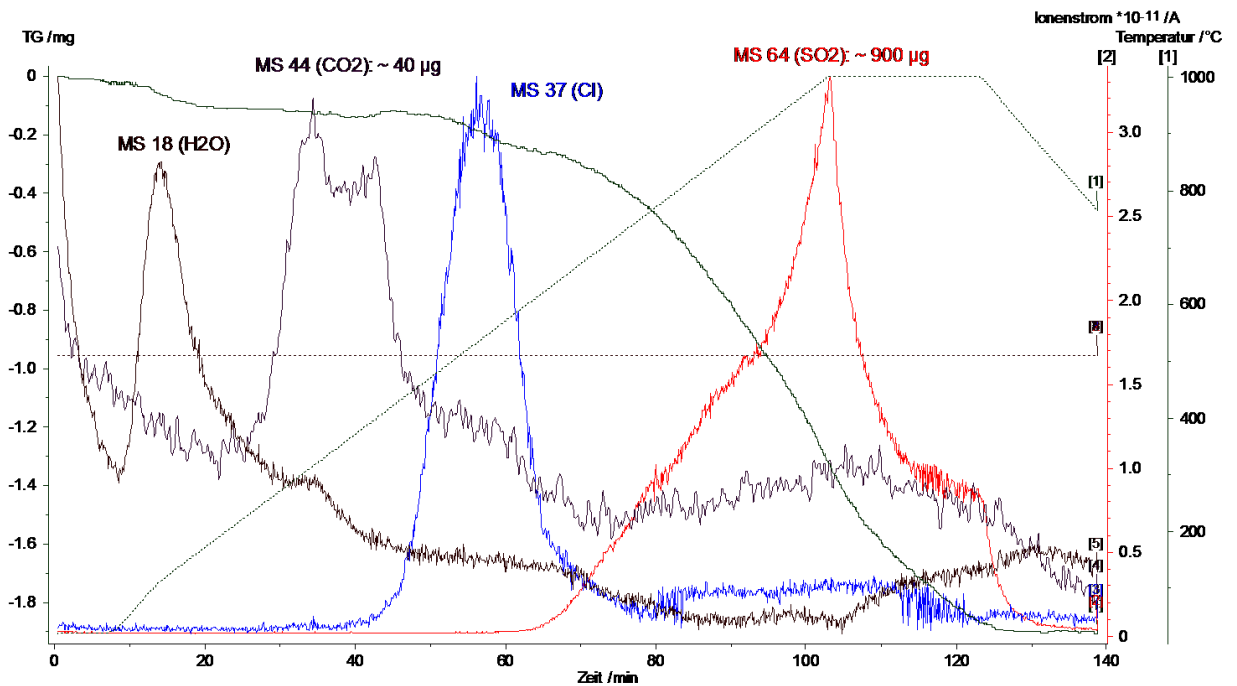


Abbildung 5-7: TGA/MS-Analyse des Belags 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) . Die Probe wurde auf 1000 °C geheizt, dort gehalten, wieder abgekühlt und ein zweites Mal geheizt. Die Cl-Freisetzung (blau) setzt erst bei 500 °C ein. Die Auftragung zeigt das Massenspektrometrische Signal für die einzelnen Fraktionen (SO₂ rot, Cl blau, CO₂ rosa, H₂O violett), die Proben temperatur (gestrichelt) als Funktion der Messzeit.

5.3 Chemische Zusammensetzung und räumliche Elementverteilung des Belags- und Korrosionsprodukts von Überhitzerrohren (MVA Schweinfurt)

Im Stillstand entnommene Überhitzerrohre aus der Anlage wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop auf ihre Struktur und chemische Zusammensetzung hin untersucht. Da die Rohre in regelmäßigen Abständen abgereinigt werden, entspricht der Zustand zur Zeit der Entnahme einer Verweildauer von ca. drei Monaten in der Anlage. Um festzustellen, ob die Sondenproben repräsentativ für die Überhitzerrohre aus der Anlage sind wurde der auf dem Überhitzerrohr gefundene Aufbau des Korrosionsprodukts mit dem eines korrodierten Sondenrings verglichen, der ebenfalls drei Monate unter gleichen Bedingungen im Abgas war.

Abbildung 5-8 zeigt den Aufbau des Korrosionsprodukts im rohrnahen Bereich eines Überhitzerrohrs der MVA Schweinfurt nach dreimonatigem Verbleib in der Anlage.

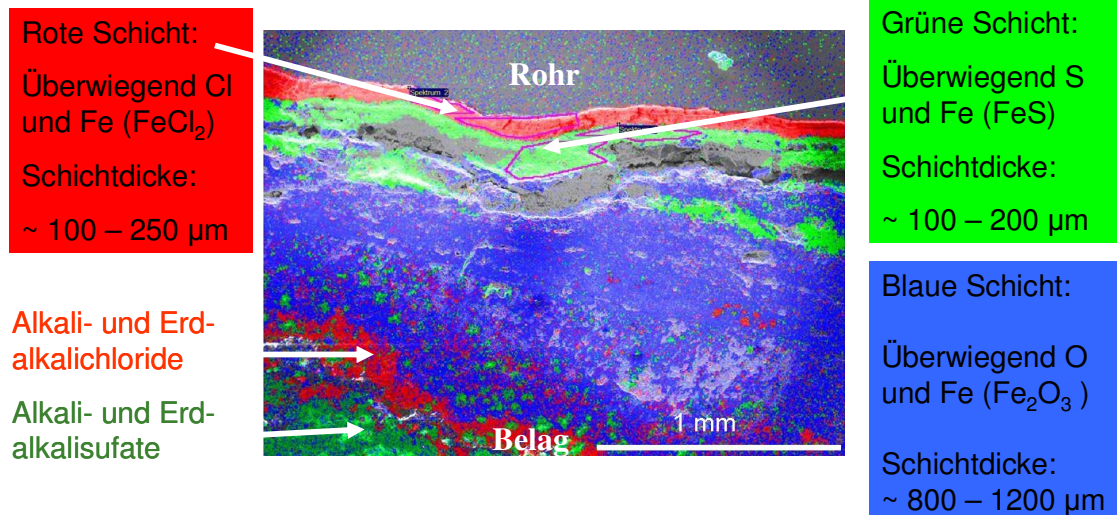


Abbildung 5-8: Chemische Zusammensetzung der Korrosionsgrenzschicht zwischen Stahl und Belag eines Überhitzerrohrstücks (MVA Schweinfurt, Querschnitt); Jede Farbe entspricht einem Element: Chlor, Schwefel, Sauerstoff (3. Zug, 550°C Abgastemperatur, 430°C Rohrwandtemperatur)

Die nachgewiesenen Phasen sind in ausgeprägten Schichten angeordnet. Unmittelbar an das Rohr anschließend findet sich eine dichte FeCl_2 – Schicht, die eine Dicke von 100-250 μm (abhängig von der Position auf der Rohroberfläche relativ zur Anströmrichtung) aufweist. Daran schließt sich eine eisen- und schwefelreiche Schicht an, die als FeS_x ($x < 1$) identifiziert wurde, und deren Dicke 100 – 200 μm beträgt. Darauf liegt eine Eisenoxidschicht (die Eisenoxidschicht kann aus FeO , Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 oder einem Gemisch dieser Verbindungen bestehen) von 800 -1200 μm Dicke. Ab etwa der Mitte ist die Oxid-Schicht mit Alkali- und Erdalkalichloriden durchsetzt, weiter außen liegt ein dichter Bereich von Alkali- und Erdalkalichloriden vor, an den sich entsprechende Sulfate anschließen.

Wichtig für die Beurteilung des Korrosionsprozesses ist neben dem oben beschriebenen, immer wieder gefundenen Schichtaufbau, dass nahe der Korrosionsfront praktisch keine anderen chemischen Elemente auftauchen als die genannten, Eisen, Sauerstoff, Chlor, etwas weiter außen Schwefel, Alkalimetalle (Natrium und Kalium) sowie Calcium.

Dies stützt die Befunde der thermischen Analyse, die keine Indikationen für schmelzflüssige Phasen ergab. Wie die unten beschriebenen thermodynamischen Rechnungen ergeben, ist für Verbindungen dieser Elemente bei den Temperaturen der Rohrwand keine Schmelze zu erwarten.

5.4 Vergleich von korrodierten Überhitzerrohren mit Sondenkörpern

Der Vergleich mit der auf Sondenringen gefundenen Schichtstruktur, die in der MVA Schweinfurt auf der Korrosionssonde (EU19) dem Abgas ausgesetzt waren, zeigt eine fast identische Schichtstruktur (Abbildung 5-9), d.h. eine Schichtfolge Eisenchlorid, Eisensulfid und Eisenoxid. Dabei fällt auch hier auf, dass sich die Eisenoxidschicht als Funktion des Abstands von der Rohrwand noch einmal in zwei Bereiche unterteilen lässt: unmittelbar an die Eisensulfidschicht anschließend liegt eine fast reine Eisenoxidschicht vor, während in größerer Entfernung ein Gemisch von Eisenoxid und Alkali- und Erdalkalisulfaten auftritt.

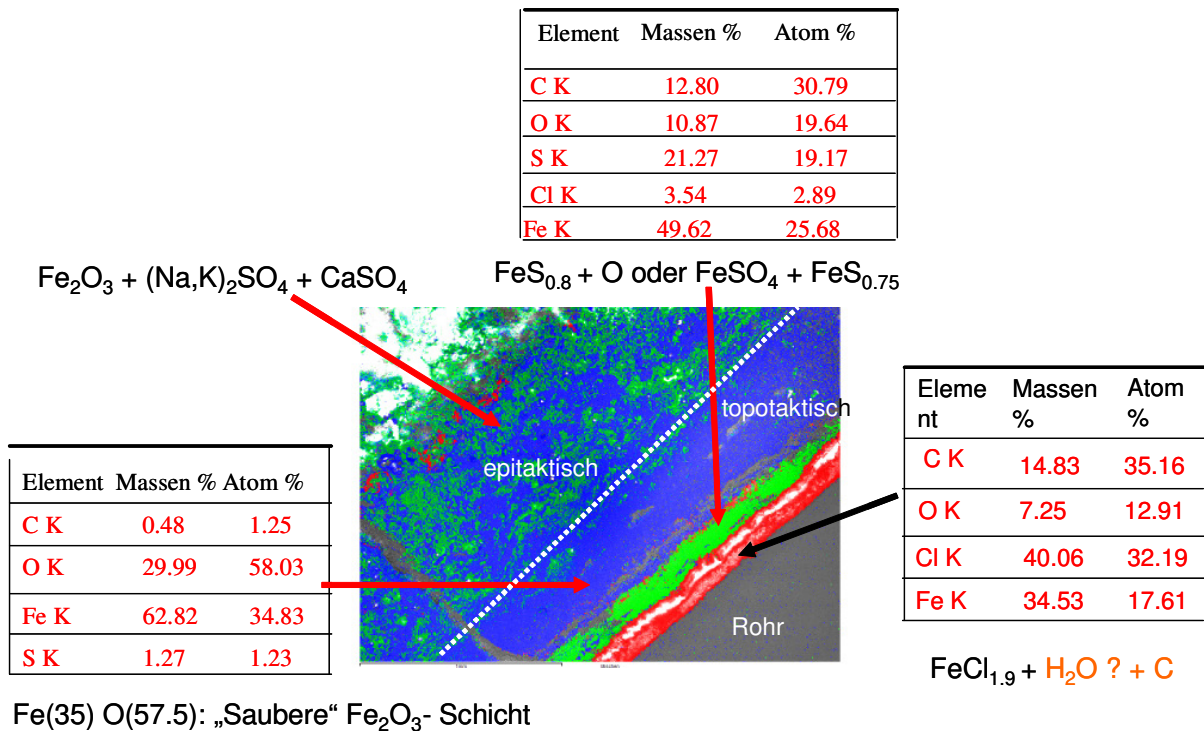


Abbildung 5-9: Schichtaufbau an Sonde nach 3 Monaten (3. Zug: 550°C Abgastemperatur; 430°C Oberflächentemperatur) mit ausgeprägter Eisensulfidschicht und der typischen Zweiteilung der Eisenoxidschicht

Eine mögliche Erklärung hierfür bietet ein Schichtwachstum der Eisenoxidschicht von der Rohrwand nach innen durch Einwärtsdiffusion von Sauerstoff, wodurch früher gebildete Sulfate und abgelagerte Chloride scheinbar nach außen transportiert werden (gelegentlich als topotaktisches Wachstum bezeichnet), während der äußere Bereich des Oxids sich durch Eisentransport nach außen gebildet hat (epitaktisches Wachstum) und dabei vorhandene Ablagerungen überwächst.

Die Eisensulfidschicht ist nicht in allen Bereichen gleich stark ausgeprägt, wie Abbildung 5-10 zeigt.

Auch im Fall der Sonde zeigt sich wie bei dem Überhitzerrohr der MVA Schweinfurt eine erhöhte Konzentration von Chloriden am äußeren Rand der Eisenoxidschicht.

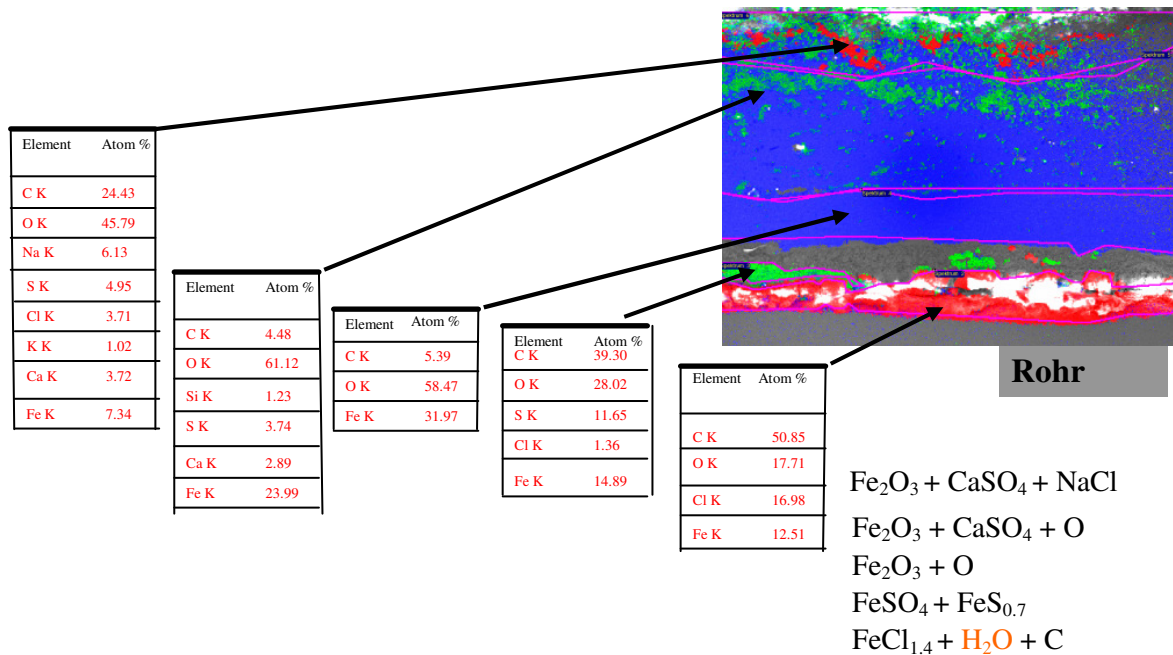


Abbildung 5-10: Schichtaufbau an Sondenring nach 3 Monaten mit schwach ausgeprägter Eisensulfidschicht (3. Zug; Rohrtemperatur=430°C; Abgastemperatur=550°C)

Abbildung 5-11 zeigt Überlagerungen der Verteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt auf einem Überhitzerrohr und einem Sondenring, die ungefähr gleich lang dem Abgas unter gleichen Bedingungen ausgesetzt waren.

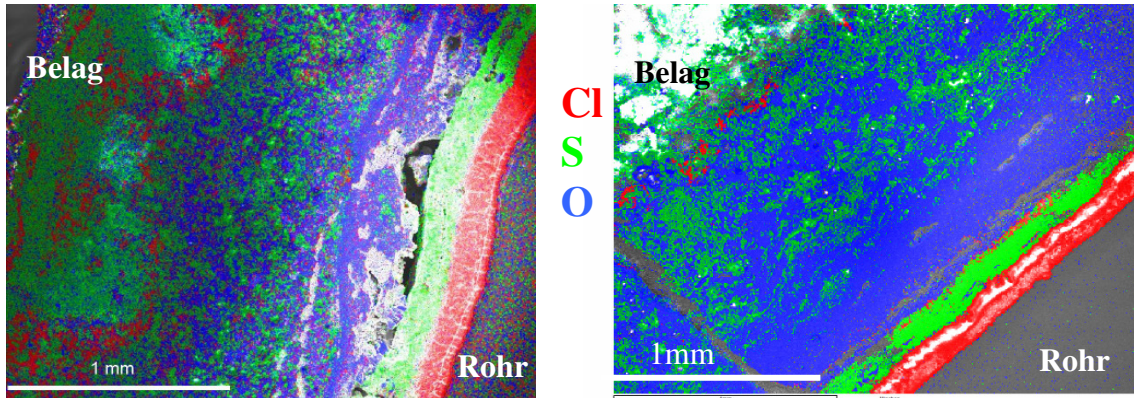


Abbildung 5-11: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von *Chlor*, *Schwefel* und *Sauerstoff* an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt auf einem Überhitzerrohr (links) das insgesamt ca. zwei Jahre, nach dem Abreinigen noch drei Monate in der Anlage (550°C Abgastemperatur, 430°C Rohrtemperatur) und einem Sondenring der bei gleichen Bedingungen ca. drei Monate in der Anlage war

Die Schichtstruktur ist in beiden Fällen gleich. Aus der chemischen Analyse mittels EDX ergibt sich auch für die einzelnen Schichten die gleiche Zusammensetzung.

Die Ergebnisse der Sondenmessungen können aus diesem Grund als repräsentativ für die Überhitzerrohre angesehen werden.

5.5 Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Oberflächenstruktur

Bei den Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde an der Korrosionsfront immer wieder Muldenkorrosion gefunden. Zur Klärung der Entstehung dieser Mulden wurden Materialproben mit speziell präparierten Oberflächen auf der Sonde montiert. In Abbildung 5-12 sind Elektronenbilder der Ringe vor dem Einbau zu sehen. Man sieht in der Oberflächenstruktur einen deutlichen Unterschied.

1) zeigt die normale Oberfläche eines 15Mo3 Rohrs ohne Behandlung. Auf der Oberfläche (rechter Rand der Probe im Bild) ist die produktionsbedingte Oxidschicht zu sehen.

2) und 3) sind Extremfälle der Oberflächenstruktur. Probe 2) wurde 15 s in Piranhalösung (siehe Abkürzungsverzeichnis) geätzt, so dass die Oberfläche sehr unregelmäßig ist und viele Löcher aufweist. Bei der dritten Probe wurde die Oberfläche um 0,2 mm abgedreht, wodurch eine sehr glatte Oberfläche entstand, bei der auch die Unebenheiten, die durch die Herstellung eines 15Mo3 Rohres entstehen, entfernt wurden.

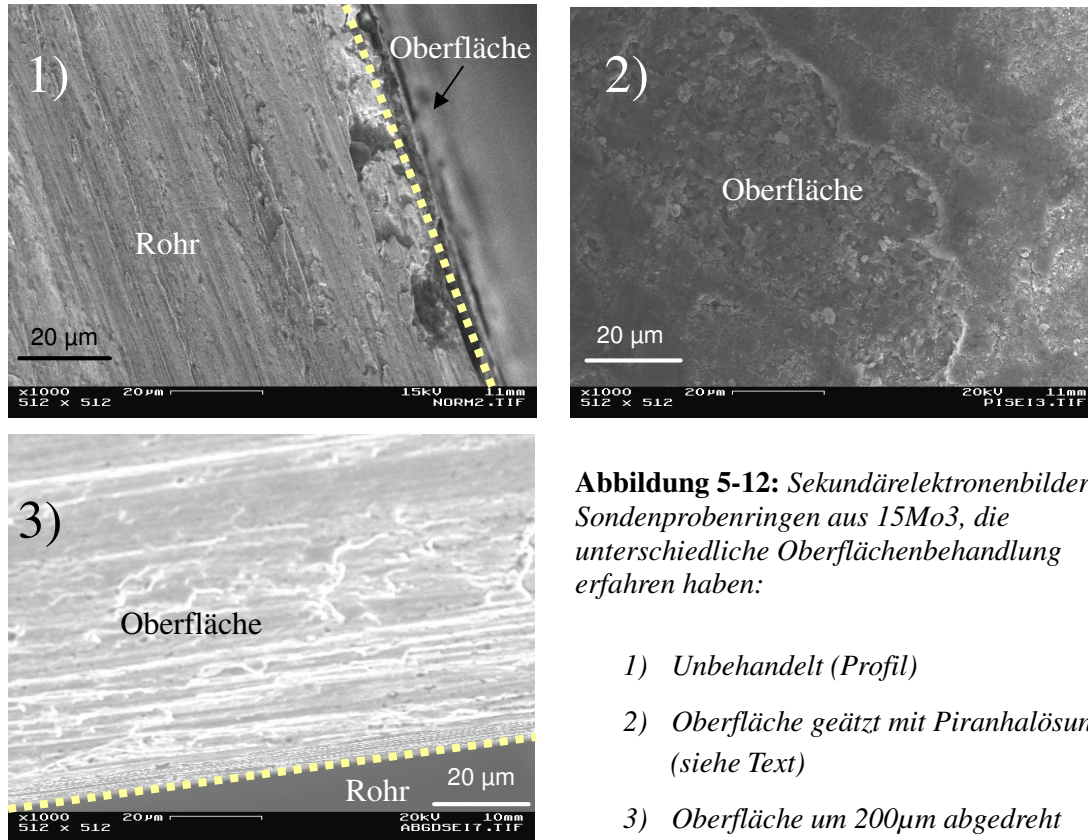


Abbildung 5-12: Sekundärelektronenbilder von Sondenprobenringen aus 15Mo3, die unterschiedliche Oberflächenbehandlung erfahren haben:

- 1) Unbehandelt (Profil)
- 2) Oberfläche geätzt mit Piranhalösung (siehe Text)
- 3) Oberfläche um 200µm abgedreht (Profil)

Beide präparierten Ringe wurden montiert, der geätzte Ring konnte aber wegen eines Schadens an der Sonde leider nicht analysiert werden. Die Ringe wurden drei Wochen in der Anlage (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C) dem Abgas ausgesetzt. In Abbildung 5-13 und Abbildung 5-14 ist je eine Überlagerung der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenze zwischen Stahl und Belag des Ringes mit der abgedrehten Oberfläche und des unbehandelten Sondenrings nach drei Wochen in der Anlage dargestellt.

Die Elementverteilungen an der Grenzfläche zeigen den üblichen Schichtaufbau aus Eisenchlorid innen am Stahl; relativ sauberes Eisenoxid darüber und weiter außen, die mit Sulfaten und Chloriden durchsetzte Eisenoxidschicht. Die Schichtfolge ist auf beiden Ringen gleich.

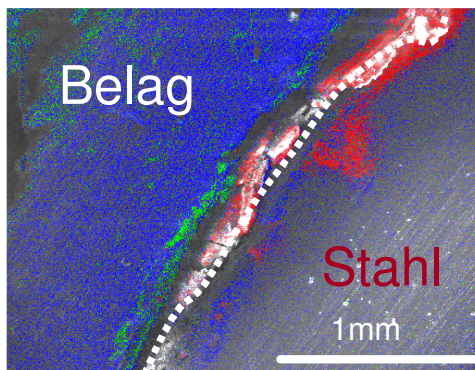


Abbildung 5-13: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor**, **Schwefel** und **Sauerstoff** an der Grenzfläche zwischen Stahl und Korrosionsprodukt des **unbehandelten** Rings nach drei Wochen in der Anlage (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

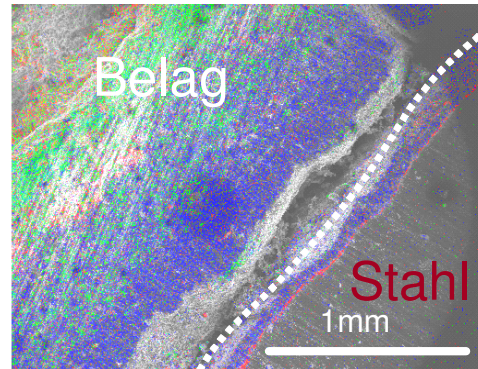


Abbildung 5-14: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor**, **Schwefel** und **Sauerstoff** an der Grenzfläche zwischen Stahl und Korrosionsprodukt des **abgedrehten** Rings nach drei Wochen in der Anlage (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

Die Eisenchloridschicht scheint bei dem unbehandelten Ring dicker zu sein. Möglicherweise können sich in den Rissen und Fehlstellen der Oxidschicht Chloride anreichern und so die Chlorkonzentration am Stahl erhöhen. Die statistische Absicherung dieser Ergebnisse ist jedoch nicht gegeben, da der Versuch nur einmal durchgeführt werden konnte.

5.6 Analyse von gereinigten Oberflächen von Überhitzerrohren

Bei einer Revision werden zur Verbesserung des Wärmeübertrags die Überhitzerrohre von den aufgewachsenen Belägen gereinigt. Je nach Anlage geschieht dies auf unterschiedliche Weise. In Abbildung 5-15 ist eine Übersicht über die möglichen Reinigungsmethoden, die zur Entfernung der Beläge auf Überhitzerrohren angewandt werden, dargestellt.

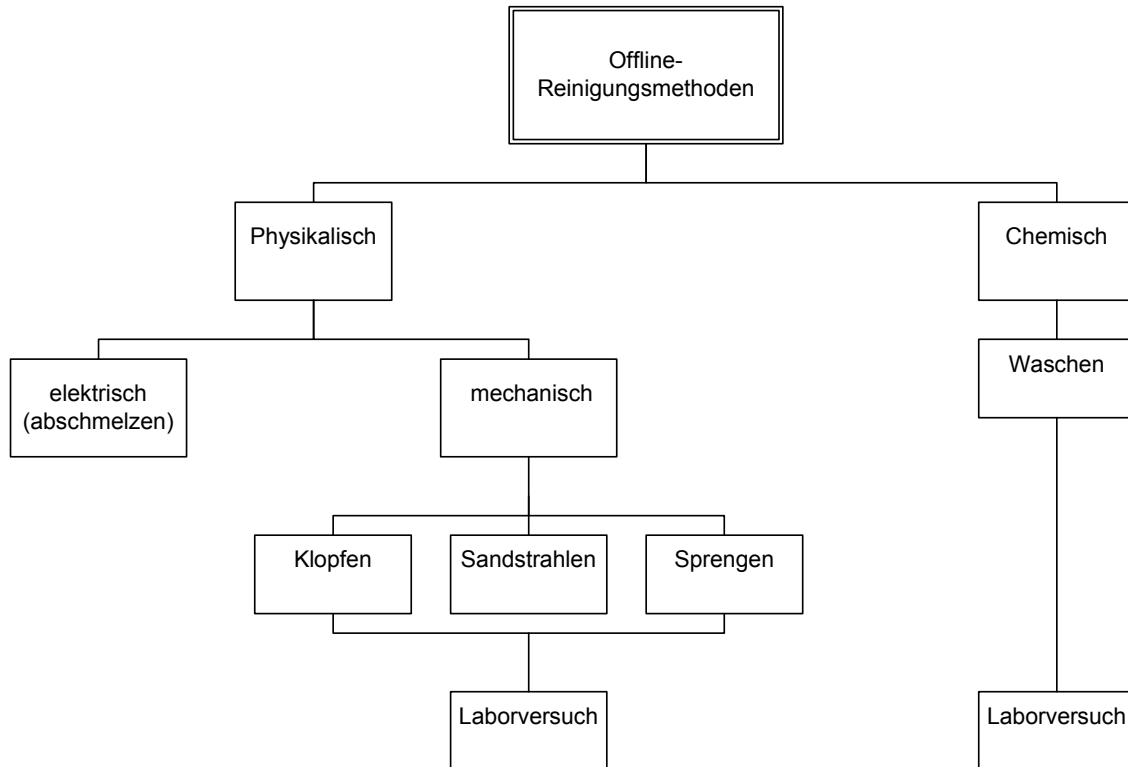


Abbildung 5-15: *Die gebräuchlichsten Reinigungsmethoden für Überhitzerrohre während einer Revision*

Es wurde vermutet, dass durch diese Reinigung die schützende Oxidschicht von den Rohren entfernt wird und es so nach der Revision zu einem erhöhten Korrosionsangriff kommen kann. Um zu überprüfen, was auf der Rohroberfläche nach einer Reinigung zurückbleibt, wurden Rohrstücke, die längere Zeit in der Anlage waren, herausgenommen und auf verschiedene Arten gereinigt.

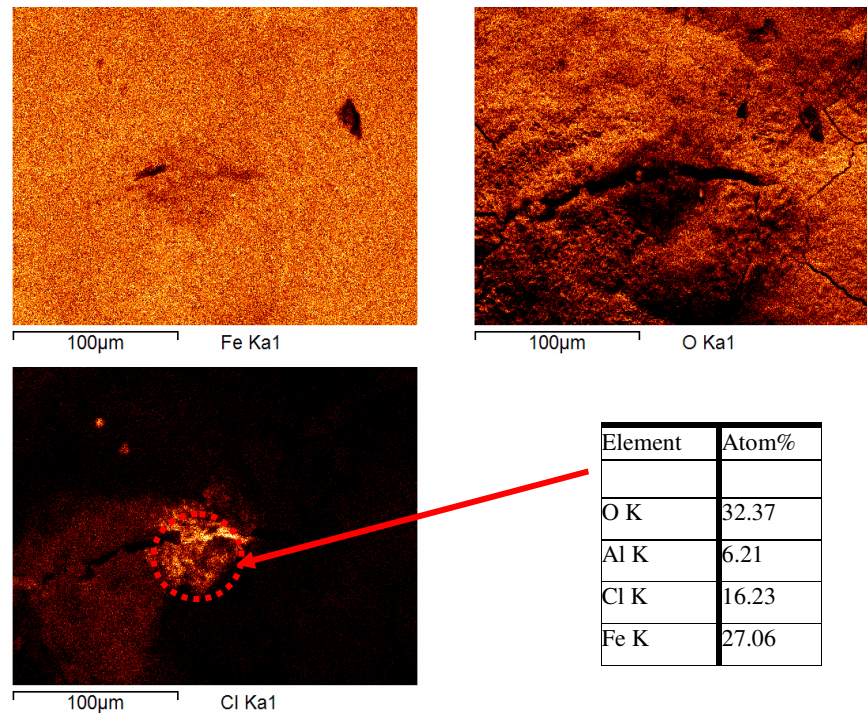


Abbildung 5-16: *Elementverteilungsbilder der Oberfläche eines gewaschenen, aus der Anlage entnommenen Überhitzerrohres (3. Zug, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)*

In Abbildung 5-16 sind Verteilungsbilder der dominanten Elemente auf einer Rohroberfläche, die mit einer Stahlbürste unter fließendem Wasser gebürstet wurde, dargestellt.

Auf den Elementverteilungsbildern sieht man, dass die Oberfläche mit einer Oxidschicht bedeckt ist, unter der sich immer noch die Eisenchloridschicht befindet. Deswegen findet man in den Rissen der Eisenoxidschicht eine hohe Chlorkonzentration. Dass die Oxid- und die Chloridschicht beim Waschen weitgehend erhalten bleiben sieht man auch in Abbildung 5-17. Dort sind überlagerte Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff von zwei verschiedenen Stellen der Oberfläche abgebildet.

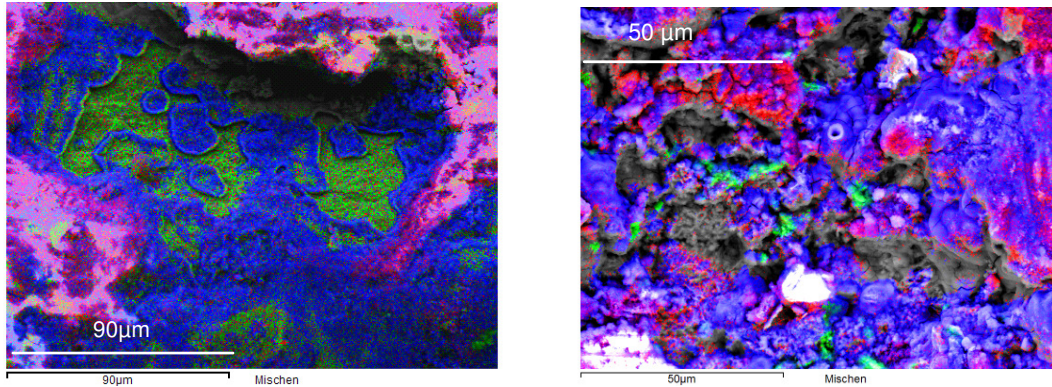


Abbildung 5-17: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor**, **Schwefel** und **Sauerstoff** auf der Oberfläche des gewaschenen Rohrstücks (3. Zug, Abgastemperatur 550 °C, Rohrwandtemperatur 430 °C)

Eine weitere Möglichkeit, die Rohroberflächen zu reinigen ist Sandstrahlen. In den Abbildung 5-18 und 5-18 sind das Elektronenbild der Oberfläche eines sandgestrahlten Rohres und die Überlagerung der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff abgebildet. Auch hier sieht man die, trotz massiver Oberflächenbearbeitung, am Rohr verbleibende Oxidschicht. Auf dem Elektronenbild sind durch den Einschlag von Siliziumoxidkugeln verursachten Mulden auf der Oberfläche zu erkennen.

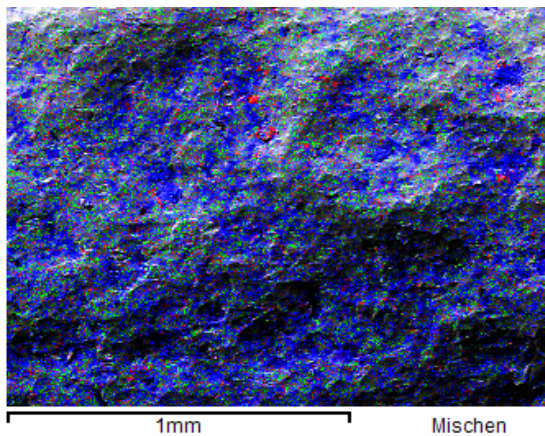


Abbildung 5-18: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor**, **Schwefel** und **Sauerstoff** auf der sandgestrahlten Oberfläche eines Rohrstücks aus der Anlage (430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)

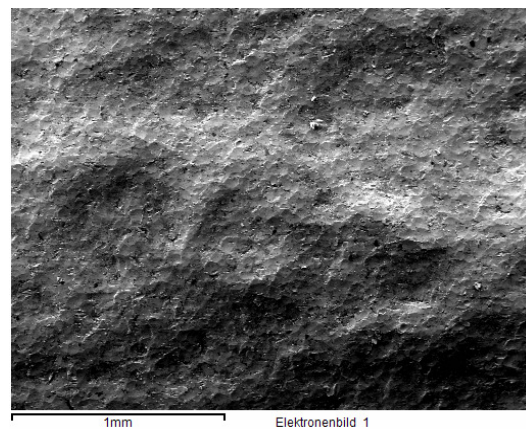


Abbildung 5-19: Elektronenbild der sandgestrahlten Oberfläche eines korrodierten Überhitzerrohrs aus der Anlage (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)

Zwischen den Mulden sind kleine Spalten entstanden, in denen die Chlorkonzentration (siehe Abbildung 5-18) erhöht ist.

Diese Untersuchungen wurden mit den verschiedenen Reinigungsmethoden mehrfach wiederholt und zeigen, dass bei der Reinigung der Rohre hauptsächlich die Oxidschicht vom Rohr entfernt wird und die fest haftende Eisenchloridschicht am Rohr zurückbleibt.

Sogar nach einer massiven mechanischen Behandlung wie Sandstrahlen lässt sich noch Chlor auf der Oberfläche finden. Im anschließenden normalen Betrieb lagern sich neue Chloride direkt auf der Oberfläche an, weil der alte Belag entfernt wurde. Diese Chloride können dann, zumindest in der Anfangsphase, sehr nahe an der verbliebenen Chloridschicht sulfatiert werden und so direkt an der Korrosionsfront Chlor freisetzen. Die auf dem Rohr verbliebene Eisenchloridschicht wirkt als Katalysator und kann somit in der Anfangsphase nach der Reinigung zu verstärkter Korrosion führen.

Unabhängig von der Art und Güte der Reinigung der Wärmeübertrager, bleibt stets eine Chloridschicht auf dem Rohr erhalten, die offensichtlich zu einer schnellen neuen Korrosion führt.

5.7 Ablauf der zeitlichen Entwicklung des Schichtaufbaus im Korrosionsprodukt auf Sondenkörpern (MVA Schweinfurt)

Um die Frage der Entstehung eines solchen Schichtaufbaus zu klären, wurden die Möglichkeiten der Sonde genutzt, Proben für beliebige Zeitspannen in das Abgas einzubringen. Es wurden mit Hilfe der Sonde nun 15Mo3-Ringe gleichen Durchmessers für die folgende Zeitdauern Δt in die Nähe des Überhitzers gebracht und anschließend analysiert: $\Delta t = 5 \text{ min}, 0,5 \text{ h}, 1 \text{ h}, 4 \text{ h}, 12,5 \text{ h}, 20,5 \text{ h}, 10 \text{ d}, 3 \text{ Wochen}$ und 6 Wochen . Um sicher zu gehen, dass vor allem bei den kurzen Zeiten keine Verfälschungen durch Aufheizverzögerungen auftraten, wurde die Sonde vor dem Einbau in die Anlage in einem separaten Ofen an Luft auf die Betriebstemperatur von 430°C gebracht.

Die folgenden Abbildungen zeigen einige repräsentative Beispiele.

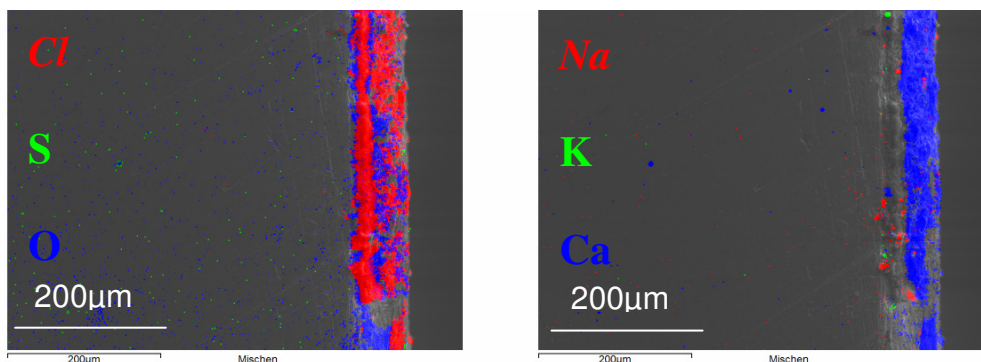


Abbildung 5-20: *Elementverteilungsbilder aus der REM/EDX - Analyse eines Rings nach 0,5 h Verbleib in der Anlage (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)*

Abbildung 5-20 zeigt die Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib in der Anlage. Die hellen Bereiche in den gezeigten vier Bildern repräsentieren jeweils das im Bild angegebene Element. Die Analyse zeigt die Existenz einer wohl ausgebildeten FeCl_2 - Schicht nach bereits einer halben Stunde, in der keine anderen Kationen in signifikanter Konzentration nachgewiesen werden konnten. Interessant ist die Tatsache, dass im gezeigten Bereich in der an die FeCl_2 -Schicht angrenzenden Schicht nur Ca und O nachgewiesen wird, und kein Schwefel auftritt. Es ist nahe liegend, die Entstehung der Eisenchloridschicht einer Reaktion zwischen Eisen (Eisenoxid) und CaCl_2 (deponiert in Form von auftreffenden Partikeln) zuzuordnen. Auffällig ist ein hoher Kohlenstoffanteil in Rohrnähe, der eventuell auf reduzierende Bedingungen, verursacht durch die Präsenz von Kohlenwasserstoffen während der Reaktion hindeutet. Die Möglichkeit einer Reaktion von Fe, O, und CaCl_2 zu FeCl_2 und CaO wird auch durch thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen bestätigt (siehe Kapitel 6.1).

Nach 20,5 – stündigem Verbleib in der Anlage (Abbildung 5-21) findet man weiter eine wohl definierte FeCl_2 – Schicht, darauf eine nun weiter angewachsene Eisenoxidschicht. Weiter außen liegend befindet sich ein Gemisch von Alkali- und Erdalkalichloriden und -sulfaten.

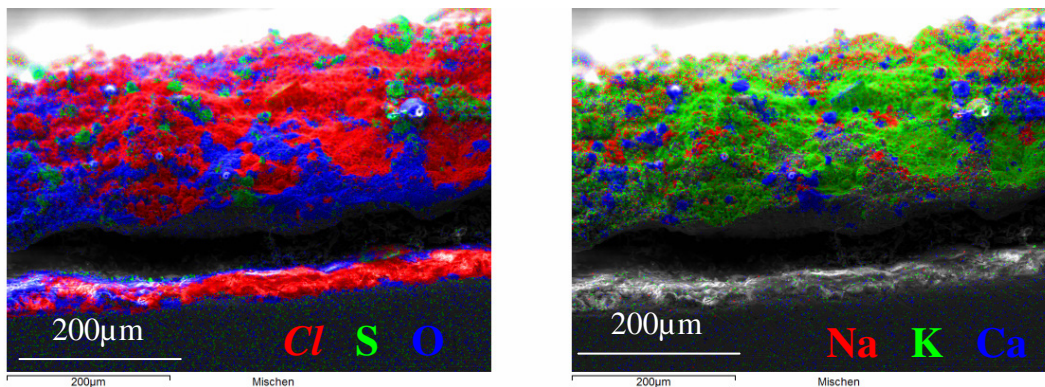


Abbildung 5-21: *Elementverteilungsbilder aus der REM/EDX- Analyse eines Rings nach 20,5 -stündigem Verbleib in der Anlage (3. Zug; 430 °C Rohrwandtemperatur/ 550 °C Abgastemperatur)*

Nach zehn Tagen (Abbildung 5-22) tritt im Anschluss an die FeCl_2 – Schicht und die Eisenoxidschicht eine zusätzliche geschlossene schwefelhaltige Schicht, wahrscheinlich in Form von Sulfaten (Ca, Na, K) auf.

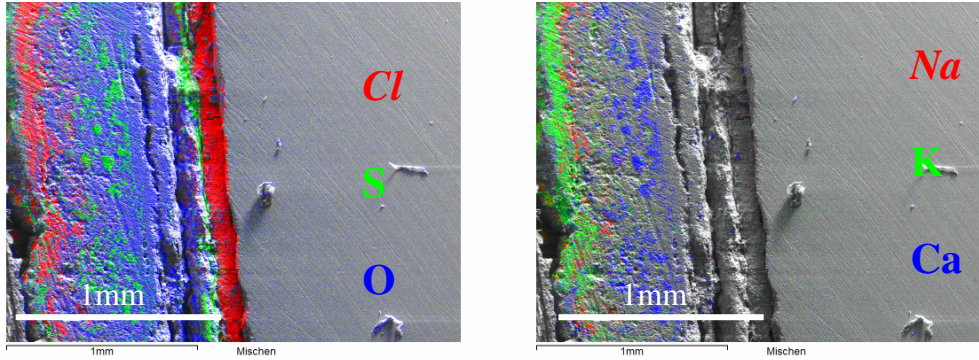


Abbildung 5-22: REM/EDX -Analyse eines Rings nach 10 - tägigem Verbleib in der Anlage
 (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)

Im weiteren Verlauf entwickelt sich der Schichtaufbau zu dem in Abbildung 5-8 bzw. Abbildung 5-9 gezeigten. Der Verlauf des Wachstums der Schichtdicken von Eisenchlorid und Eisenoxid ist in Abbildung 5-23 dargestellt. Nach einem anfänglichen starken Anstieg der Schichtdicken beobachtet man, dass die FeCl_2 – Schichtdicke nach rund 200 h, die Fe_2O_3 – Schichtdicke nach rund 600 h sättigt. Da der Abtrag weiterhin zunimmt bedeutet das, dass die Eisenoxidschicht sich mit zunehmendem Abstand von der Rohrwand wieder auflöst. Analysen im Abstand $2 \text{ mm} < d < 6 \text{ mm}$ zeigen nur noch kleine Eisenkonzentrationen und auch nur eine vernachlässigbare Chlorkonzentration (siehe Abbildung 5-33).

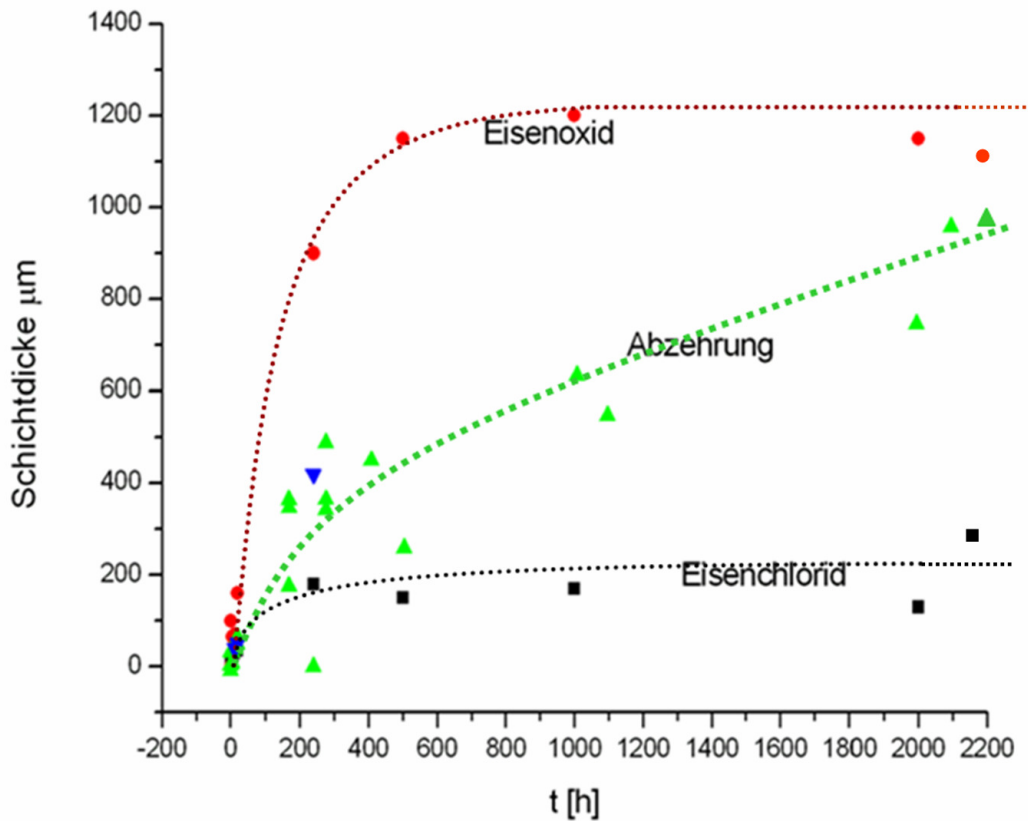


Abbildung 5-23: Variation der Schichtdicken und des Abtrags als Funktion der Zeit. Die Chloridschicht sättigt nach ca.200 h, die Oxidschicht nach etwa 400h, während die Abzehrung fortschreitet. (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur)

5.8 Zeitentwicklung der chemischen Zusammensetzung des Belags

Chemische und morphologische Eigenschaften der Partikel im Abgas wurden im Projekt EU13 (Partikel) im Detail untersucht. Zum Abscheideverhalten von Partikeln unterschiedlicher Größe und damit verbunden unterschiedlicher Zusammensetzung gibt es in der Literatur verschiedene Aussagen. Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Partikel beeinflusst die Zusammensetzung der Beläge. Um festzustellen ob sich die Belagszusammensetzung mit der Zeit verändert, wurde ein Mittelwert der Belagszusammensetzung der Sondenringe aus den Kurzzeitversuchen von 5 min bis 1272 h ermittelt. In Abbildung 5-24, Abbildung 5-25 und Abbildung 5-26 sind diese Mittelwerte in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Abbildung 5-24 zeigt die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung des Belags gemittelt über den ganzen Sondenring.

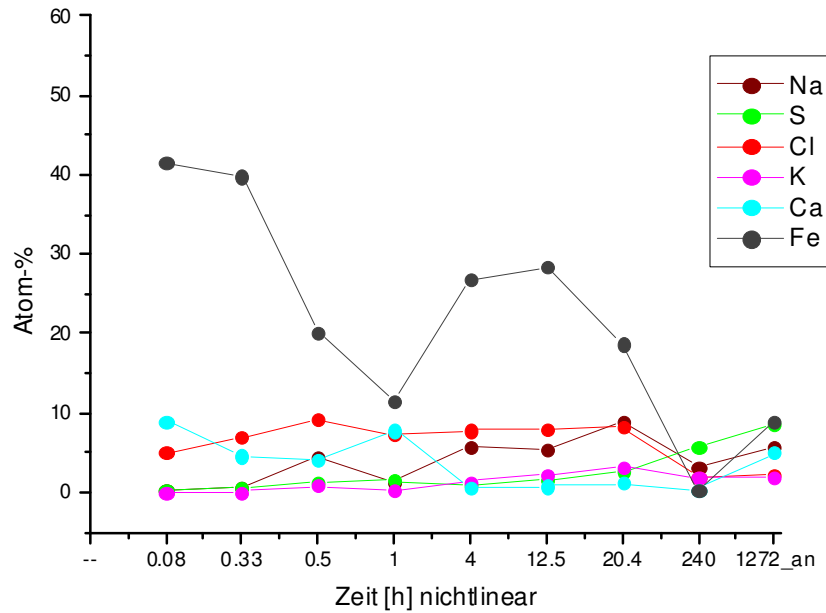


Abbildung 5-24: zeitliche Entwicklung des Belagsaufbaus im GKS (3. Zug, Endüberhitzer; Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

Man erkennt, dass der Calciumanteil anfangs sehr hoch liegt, während Alkalielemente (insbesondere Natrium) erst mit Verzögerung auftreten. Dies weist darauf hin, dass Calciumsalze auf dem blanken Stahl eine höhere Haftwahrscheinlichkeit haben.

Die anionischen Anteile sind (neben Sauerstoff) anfangs vom Chlor dominiert, während erst nach geraumer Zeit ein nennenswerter Schwefelanteil gefunden wird. Letzteres lässt sich mit der fortschreitenden Sulfatierung der Chloridablagerungen erklären. Auffällig ist, dass die Abnahme des relativen Cl-Anteils nach ca. 200 h zeitlich zusammenfällt mit dem Einschwenken der Chloridschichtdicke auf einen konstanten Wert. Eine konstante Dicke der Chloridschicht bei gleichzeitig anwachsender Gesamtdicke des Belags bedeutet einen Abfall des relativen Cl-Gehalts im Belag.

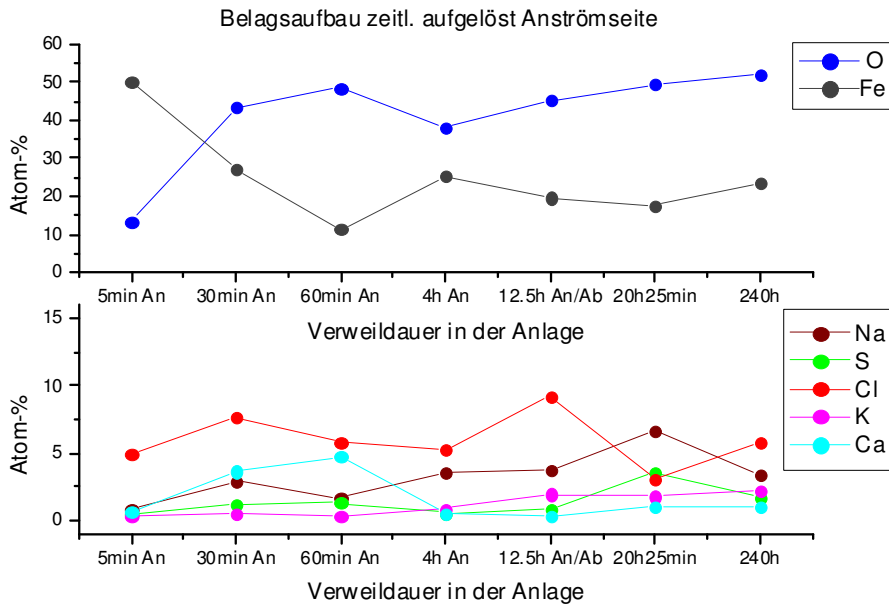


Abbildung 5-25: Konzentration der wichtigsten Elemente im Belag; Mittelwert zu verschiedenen Zeiten auf der Anströmseite (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur)

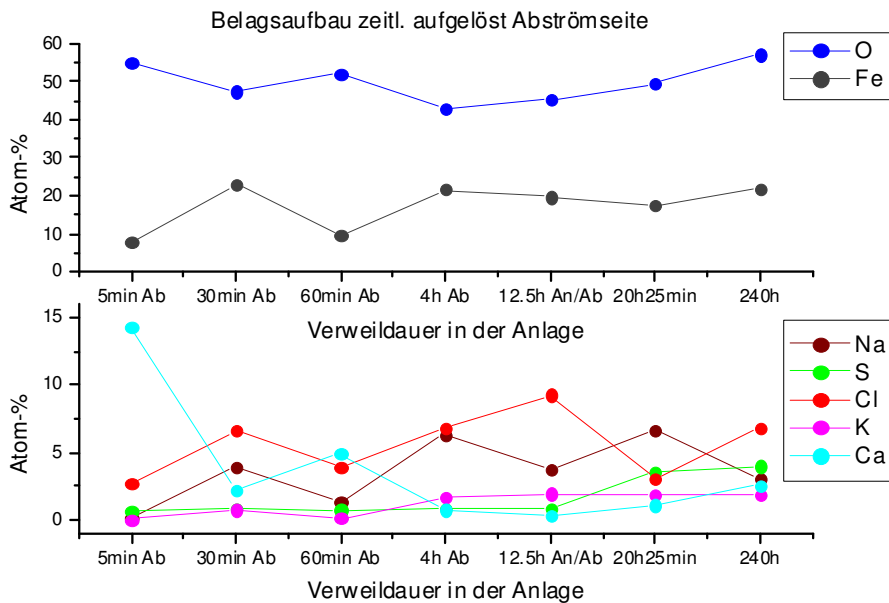


Abbildung 5-26: Konzentration der wichtigsten Elemente im Belag; Mittelwert zu verschiedenen Zeiten auf der Abströmseite (3. Zug; 430 °C Rohrwandtemperatur / 550 °C Abgastemperatur)

Abbildung 5-25 und Abbildung 5-26 zeigen die zeitliche Entwicklung der Belagszusammensetzung unterschieden nach An- und Abströmseite. Durch die deutlich geringere

Korrosion auf der Abströmseite ist der Fe-Gehalt in Rohrwandnähe gering, bei gleichzeitig hohem Ca-Gehalt. Es scheint, dass sich am Anfang (5 min) auf der Abströmseite bevorzugt Calcium abgelagert. Dieser Wert stammt aber aus einer Einzelmessung und ist möglicherweise mit einem größeren Fehler behaftet. Um statistisch signifikante Aussagen zu erlangen, wäre es sinnvoll zusätzliche Messreihen durchzuführen.

Die chemische Zusammensetzung der Beläge zeigt in den ersten Stunden ansonsten nur geringe Unterschiede zwischen An- und Abströmseite, so dass möglicherweise eher ein physikalischer Effekt die stark unterschiedliche Korrosionsgeschwindigkeit erklären kann.

5.9 Vergleich von Korrosionsprodukt und Belag von Sondenprobenkörpern aus der MVA Schweinfurt (normale Korrosion) und einer Vergleichsanlage mit geringer Korrosion („MVA B“)

Wie eingangs bereits gesagt, kann sich das Korrosionsverhalten zwischen Anlagen ähnlicher Bauart und vergleichbaren Betriebsbedingungen drastisch unterscheiden. Um diesen Unterschied genauer zu verstehen, wurde eine Messsonde für eine Periode von fünf Wochen in einer Anlage mit niedriger Korrosion (hier aus Gründen der Vertraulichkeit nur mit „MVA B“ bezeichnet) eingebaut. Zusätzlich wurde ein Überhitzerbelag aus einer Anlage mit vergleichbarer Korrosion („MVA AZ“) analysiert.

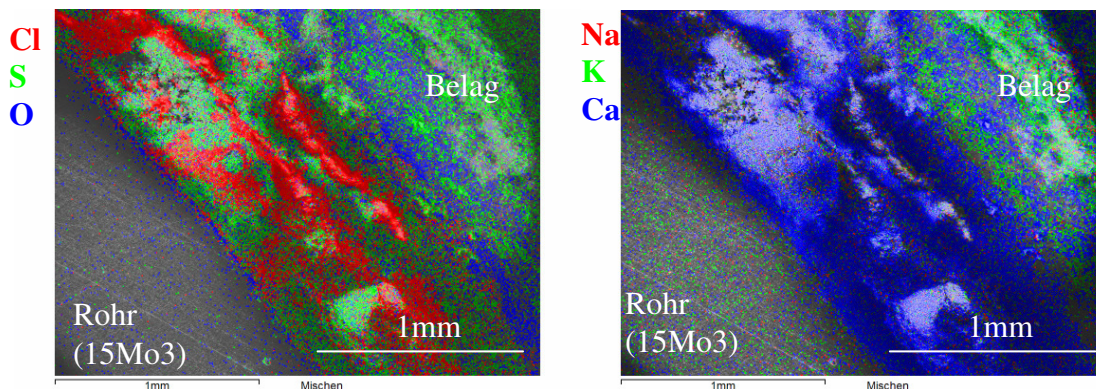


Abbildung 5-27: MVA B: Überlagerung der mit EDX gemessenen Verteilungen der dominanten Elemente auf einem Sondenring, der nach fünf Wochen (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur) entnommen wurde

Abbildung 5-27 zeigt die Verteilung von Cl, S und O auf einem Sondenring, der nach fünf Wochen der Anlage MVA B entnommen wurde. An der Korrosionsfront findet man eine von Sulfid durchsetzte Eisenchloridschicht, die erhebliche Anteile von Calcium aufweist. An diese schließt sich eine Oxidschicht an. Auch diese Schicht ist nicht so klar ausgeprägt wie es in entsprechenden Ringen der Anlage Schweinfurt der Fall ist. Möglicherweise

verhindert hier das rohrnahe Sulfid/Sulfat ein weiteres Vordringen des Chlors an die Rohrwand und mindert hierüber die Korrosion. Die Sulfidschicht weist in jedem Fall auf reduzierende Bedingungen nahe der Rohrwand hin, die (s. unten) Folge der geringeren Korrosion sein könnten.

Abbildung 5-28 zeigt die Verteilung der wichtigsten Elemente als Funktion des Abstands zur Rohrwand auf der An- und der Abströmseite. Auch der hohe S-Gehalt in der Chloridschicht ist sowohl auf der An- als auch auf der Abströmseite deutlich zu erkennen.

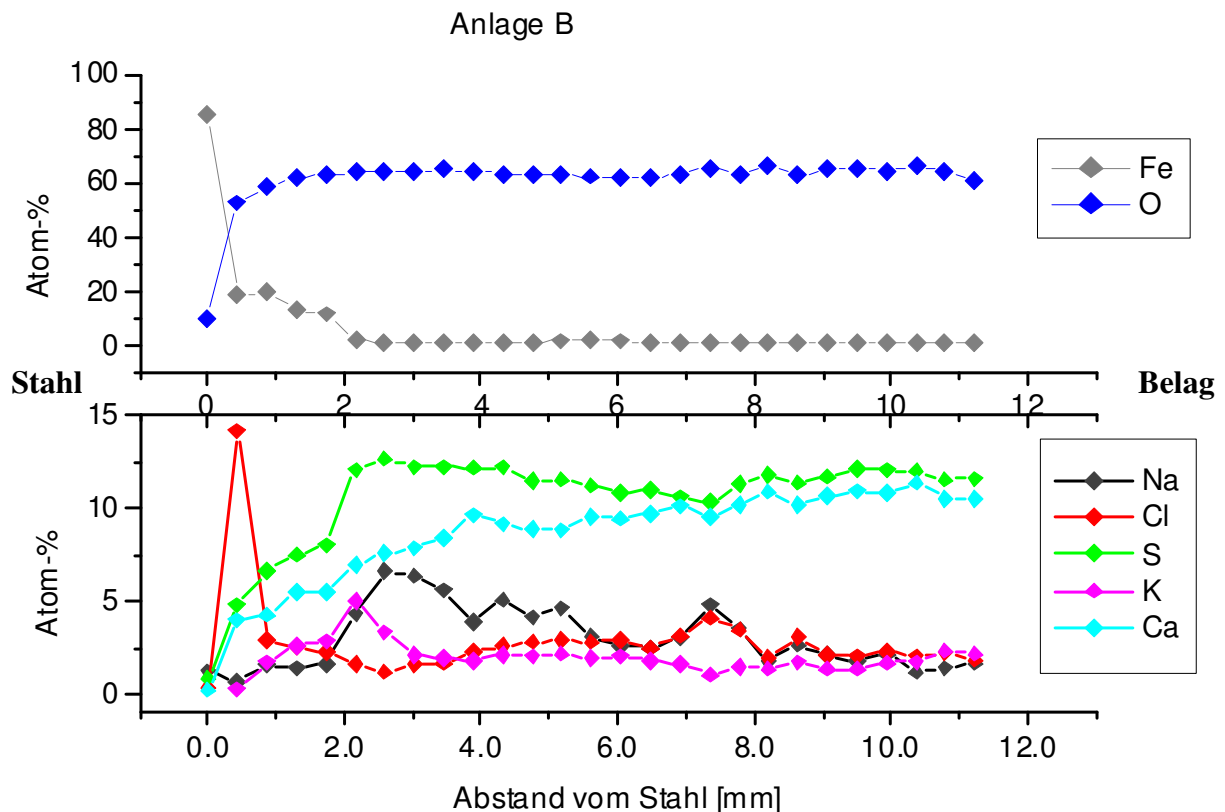


Abbildung 5-28: Elementverteilung auf der Anströmseite über das Korrosionsprodukt und den Belag eines Sondenrings, der fünf Wochen in Anlage MVA B war (550 °C Abgastemperatur, 430 °C Rohrwandtemperatur)

Zusätzlich zu den EDX Analysen der Korrosionsgrenzschicht wurden an den aus Anlage B entnommenen Sondenringen hochauflösende EDX Analysen des Stahls direkt unter der Eisenchloridschicht gemacht. Auch hier zeigen sich Unterschiede im Vergleich der Sondenringe aus Schweinfurt und Anlage B. Die Sondenringe aus Anlage B haben im oberflächennahen Bereich des Stahls eine bis zu 100µm dicke durchgehende Eisenoxidschicht, die mit Chlor durchsetzt ist.

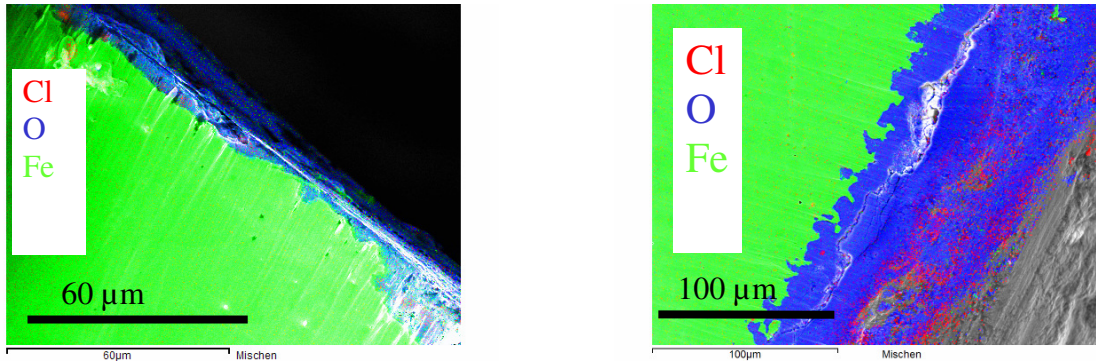


Abbildung 5-29: Überlagerung der Elementverteilungen von Eisen, Chlor und Sauerstoff an der Stahloberfläche direkt unter der Eisenchloridschicht (links GKS; rechts Anlage B)

In Schweinfurt ist diese Oxidschicht viel dünner, nur bis zu 10 µm dick und auch nicht durchgehend. Es finden sich auch Bereiche in denen die Oxidschicht von Eisenchlorid durchbrochen wird. Diese Durchmischung von Chlorid- und Oxidbereichen kann auf fluktuierende Sauerstoff- bzw. Chlorkonzentrationen zurückzuführen sein. Die dickere und durchgehende Oxidschicht in Anlage B deutet dann auf eine im Mittel höhere Sauerstoffkonzentration hin. Das ist auch mit der niedrigeren Korrosionsrate in Anlage B und dem weiter unten (siehe Abschnitt 5.15) beschriebenen Experiment, in dem die Chlorzufuhr gestoppt wurde konsistent.

5.10 Vergleich von Korrosionsprodukt und Belag von Sondenprobenkörpern aus der MVA Schweinfurt (normale Korrosion) und einer Vergleichsanlage bei ähnlichen Abgastemperaturen („MVA AZ“)

Aus einer Anlage mit ähnlichem Korrosionsverhalten (hier mit „MVA AZ“ bezeichnet) wurden während eines Stillstands Rohrabschnitte entnommen und in analoger Weise charakterisiert. Wiederum findet man – hier gut ausgeprägt, in Einklang mit dem der MVA Schweinfurt ähnlichen Korrosionsangriff – eine deutliche Eisenchloridschicht direkt am Rohr, an die sich eine Eisenoxidschicht anschließt (siehe Abbildung 5-30). Erst weit außen liegen Sulfate vor, eine Sulfidschicht war aber nicht zu erkennen.

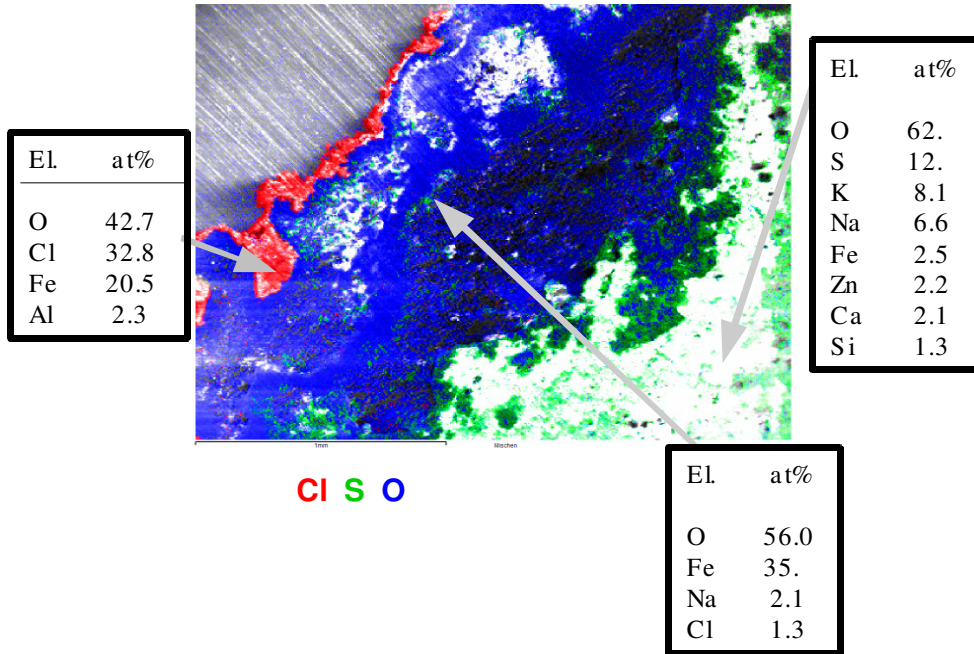


Abbildung 5-30: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Überhitzerrohrs aus der MVA AZ (Abgastemperatur ca. 550 °C, Rohrwandtemperatur 430 °C)

5.11 Vergleich von Korrosionsprodukt und Belag von Sondenprobenkörpern aus der MVA Schweinfurt (normale Korrosion) und einer Vergleichsanlage bei deutlich höheren Abgastemperaturen („MVA AX“)

An einer dritten Anlage mit sehr starker Korrosion („MVA AX“) konnten erste Messungen durchgeführt werden (Abbildung 5-31). Die Position der Endüberhitzer ist in dieser Anlage allerdings deutlich verändert gegenüber GKS (am Übergang von Zug 1 nach Zug 2), so dass die Ergebnisse nur bedingt übertragbar sind. Besonders auffällig ist hier die breite Chloridschicht und anders als in allen anderen untersuchten Anlagen eine Kohlenstoffschicht mit einer Dicke von bis zu einem Millimeter. Die Anwesenheit von Kohlenstoff weist auf eine unvollständige Verbrennung mit reduzierender Atmosphäre im Bereich der Messsonde hin. Möglicherweise wird hier die Cl-induzierte Korrosion verstärkt durch so genanntes metal dusting.

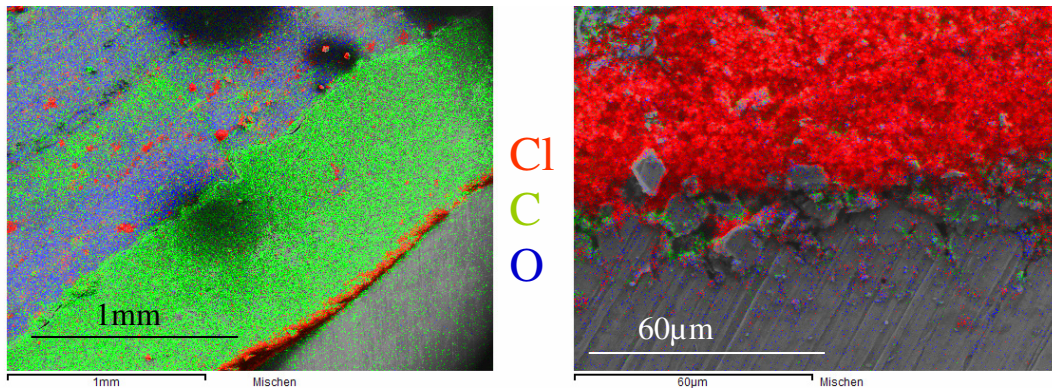


Abbildung 5-31: *Korrosionsfront eines Sondenrings aus MVA AX. Links: niedrige Vergrößerung mit ausgeprägter Kohlenstoffschicht. Rechts: höhere Vergrößerung, Chloridschicht deutlich sichtbar (Übergang 1./2. Zug; 800°C Abgastemperatur; 430°C Rohrwandtemperatur)*

Abbildung 5-32 zeigt die den Konzentrationsverlauf der wichtigsten Elemente vom Stahl (links) über den Belag zur Abgasseite (rechts), der sich im Belag auf den Sondenringen während des dreimonatigen Verbleibs in Anlage AX gebildet hat. Wie in den EDX Verteilungsbildern ist auch hier die dicke Kohlenstoffschicht zu sehen. Im Anschluss daran folgt zwar wie in den anderen Anlagen eine Eisenoxidschicht, die aber hier sehr viel Kohlenstoff enthält (>30%). Der hohe Kohlenstoffgehalt zieht sich bis zur Abgasseite des Belags durch. Dieses Bild und die hohe Korrosionsrate in Anlage AX deuten auf eine sehr hohe CO Konzentration im Abgas hin. Gegenüber dem C-Gehalt im GKS von < 5 % (mit einer erheblichen Messgenauigkeit), allerdings an einer anderen Messposition, liegen hier andere Verhältnisse vor.

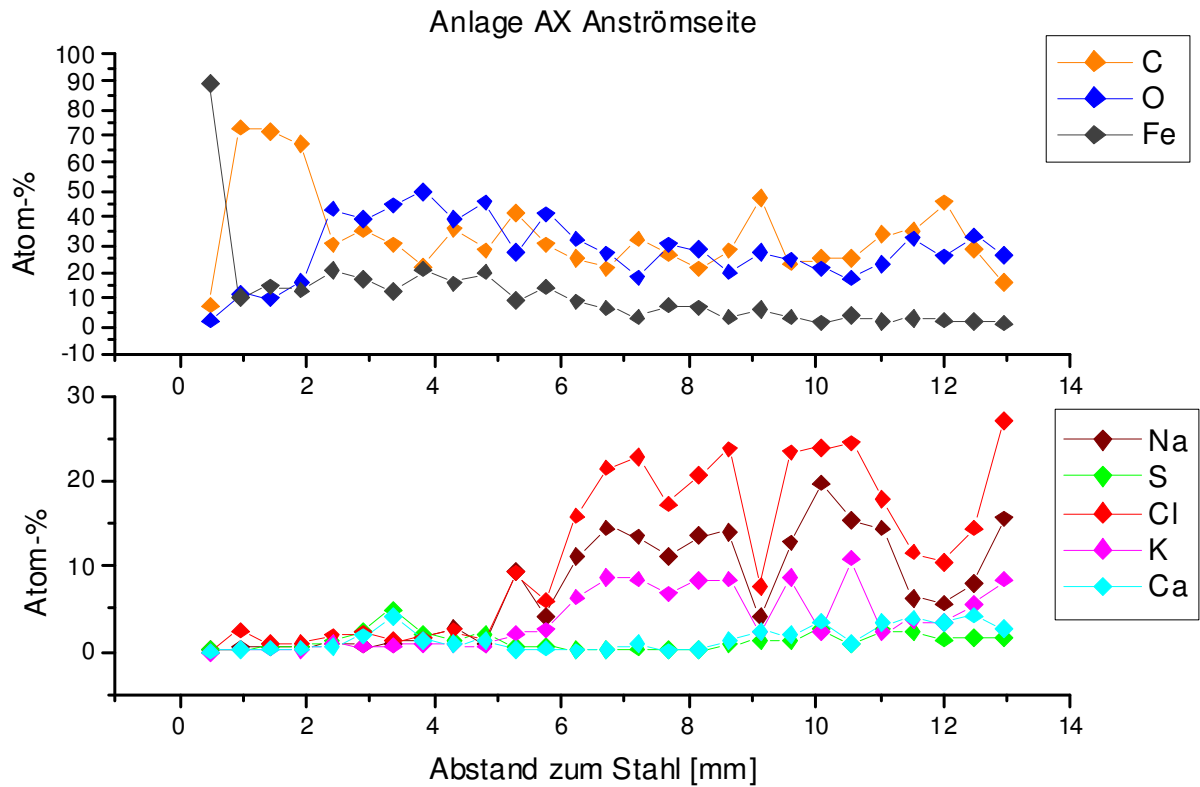


Abbildung 5-32: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Sondenrings, der drei Monate in der MVA AX war (Übergang 1./2. Zug, 44 m, Abgastemperatur 800°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

5.12 Diskussion des Belagaufbaus unterschiedlicher Anlagen

Zum Vergleich mit obigen Elementverteilungen zeigt Abbildung 5-33 die in der Schweinfurter Anlage typischerweise nach drei Monaten gemessene Elementverteilung über Korrosionsprodukt und Belag.

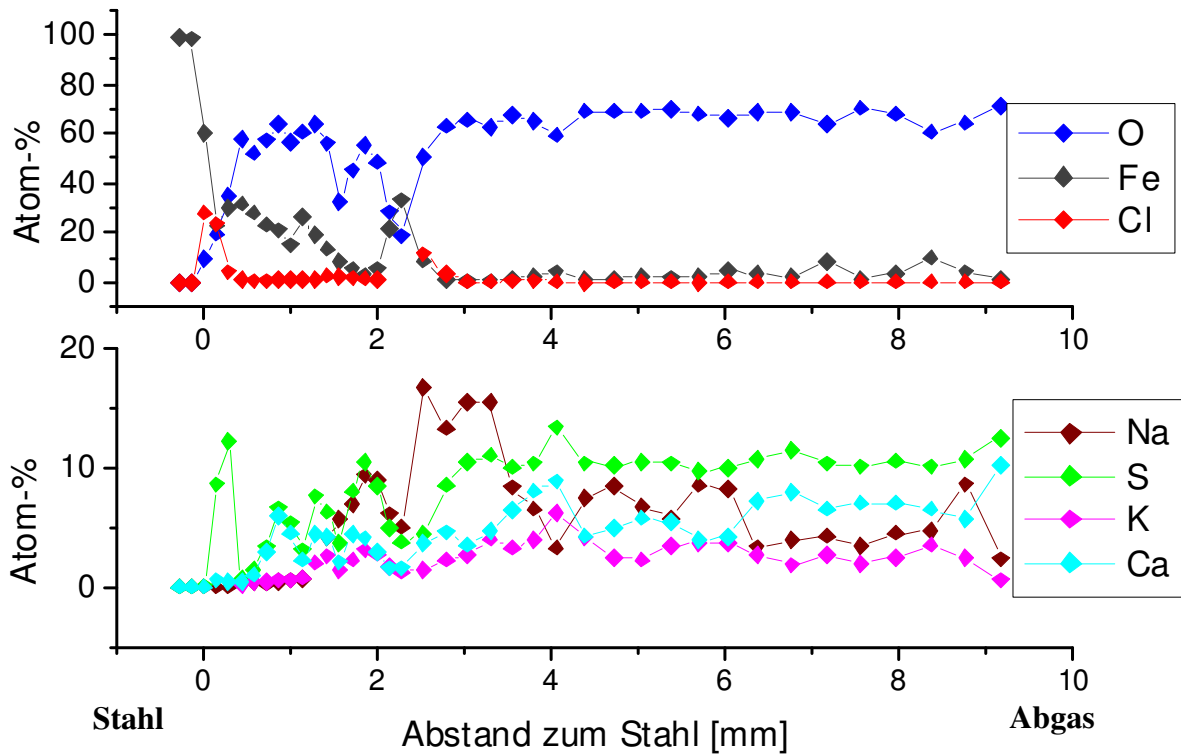


Abbildung 5-33: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Sondenrings, der drei Monate in der MVA in Schweinfurt war (GKS Linie 11, 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

Abbildung 5-34 zeigt die Verteilung der wichtigsten Elemente im Korrosionsprodukt und Belag eines Sondenrings, der unter gleichen Bedingungen (Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C) fünf Wochen in Anlage B dem Abgas ausgesetzt war.

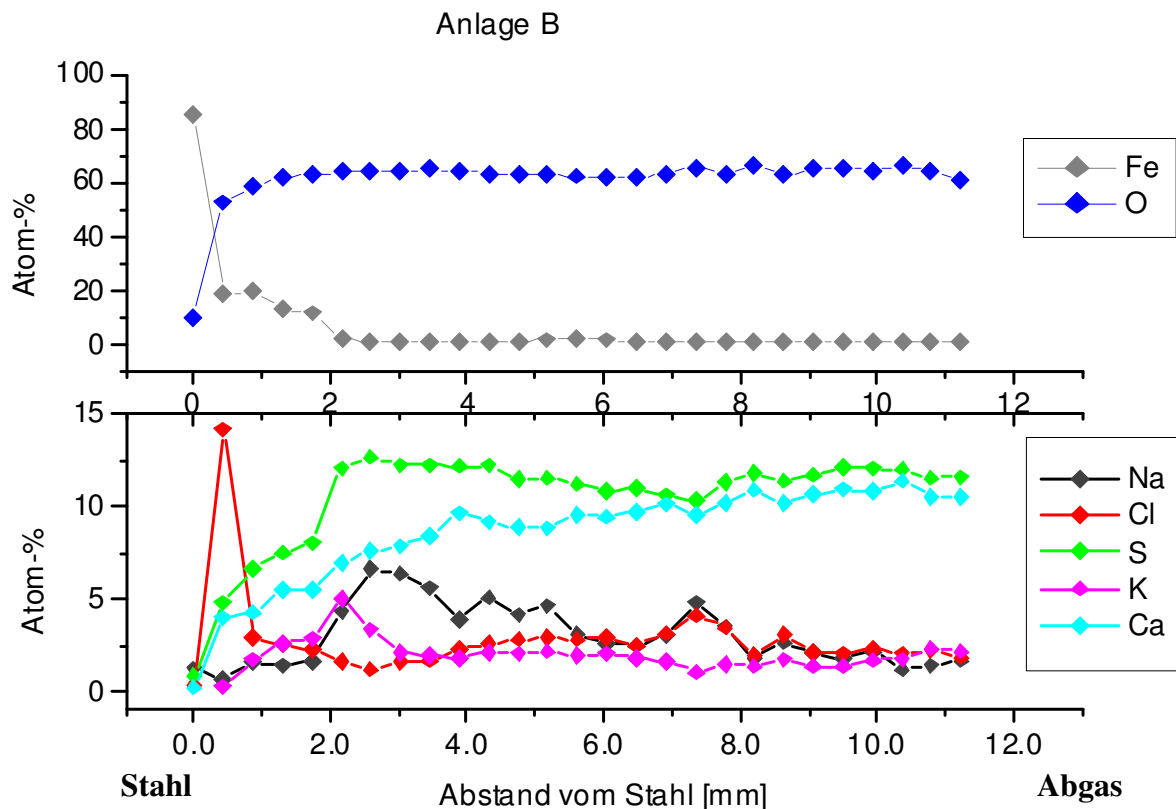


Abbildung 5-34: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Sondenrings, der fünf Wochen in der MVA B war (3. Zug, 23,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

Die Verteilung der Elemente ist in beiden Anlagen ähnlich. Im Mittel sind auch die Anteile der Elemente gleich. Ein Unterschied ist der durchgehend hohe Schwefel- und Calciumanteil in der Eisenchlorid und -oxidschicht. Das ist, wie in Abschnitt 5.9 beschrieben, ein Indiz für eine im Mittel höhere Sauerstoffkonzentration in dieser Anlage. Der Vergleich der Elementverteilungen im Belag der Sondenringe aus diesen beiden Anlagen mit der MVA AX ist schwierig, da der größte Unterschied im Kohlenstoffanteil liegt und die Messung der Kohlenstoffkonzentration mittels EDX mit einem sehr hohen Fehler behaftet ist. Der Kohlenstoffanteil liegt in den anderen Anlagen so niedrig (etwa <10 Atom-%), dass der Fehler zu groß ist um Aussagen über Schwankungen machen zu können.

5.13 Belagsaufbau bei Absenkung der Rohroberflächen- temperatur

In den verschiedenen Teilen der Anlage herrschen sehr unterschiedliche Abgas- aber auch Rohrwandtemperaturen. Um zu klären, welcher der beiden Parameter ausschlaggebend ist,

wurde an der Korrosionssonde in Zug drei (d.h. bei einer Abgastemperatur von ca. 550°C) die Rohrwandtemperatur auf 280°C abgesenkt. Dies entspricht etwa der Temperatur, bei der sich die Verdampfer befinden. Abb. 5-35 zeigt die sich bei diesem Versuch im Belag ergebene Elementverteilung.

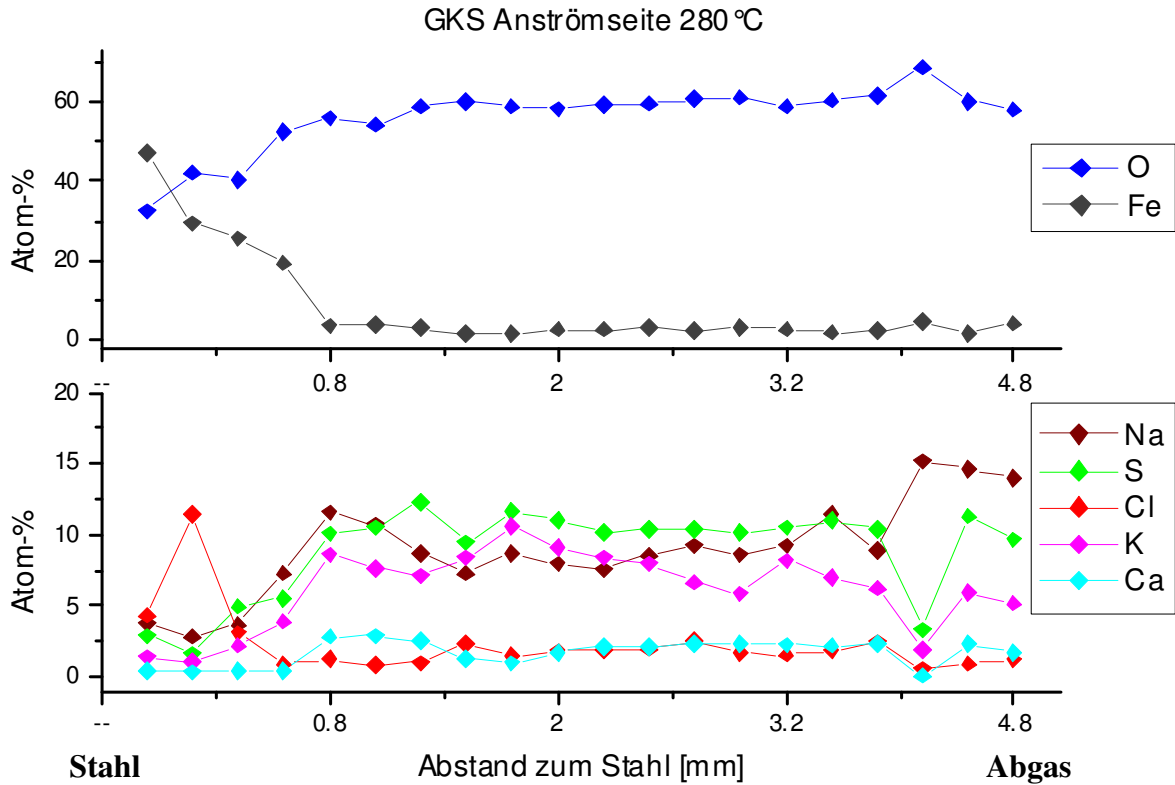


Abbildung 5-35: Verteilung der wichtigsten Elemente über den Belag eines Sondenrings, der bei 280 °C sechs Wochen in der Anlage war (GKS Linie 11, 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 280°C)

Im Vergleich mit der Elementverteilung im Belag eines von einem Verdampfer aus der Anlage BG entnommenen Belagsstücks (s. Abbildung 5-36) zeigt sich ein großer Unterschied im Schwefel zu Chlor Verhältnis. Während im Belag auf der Sonde, mit Ausnahme des Bereichs der inneren Eisenchloridschicht, der Chlorgehalt im Mittel bei ca. zwei Atomprozent liegt, beträgt der Chloranteil auf dem Überhitzer in Rohrnähe bis ca. 30 mm vom Rohr entfernt mehr als 15 Atomprozent. Weiter außen sinkt der mittlere Chloranteil auf Werte zwischen fünf und zehn Atomprozent. Im Gegensatz dazu ist der Schwefelanteil auf der Sonde über den ganzen Belag (ohne Korrosionsprodukt) mehr als doppelt so hoch wie im Verdampferbelag. Das deutet darauf hin, dass auf der Sonde die Chloride bis fast ganz innen weitergehend sulfatiert sind im Gegensatz zu denen auf dem Verdampfer der Anlage BG. Insbesondere die unterschiedlichen Gehalte an Ca und den Alkalien Na und K

ist noch nicht erklärbar. Eine mögliche Erklärung könnte die unterschiedliche Anströmung des Verdampfers im Gegensatz zur Sonde sein.

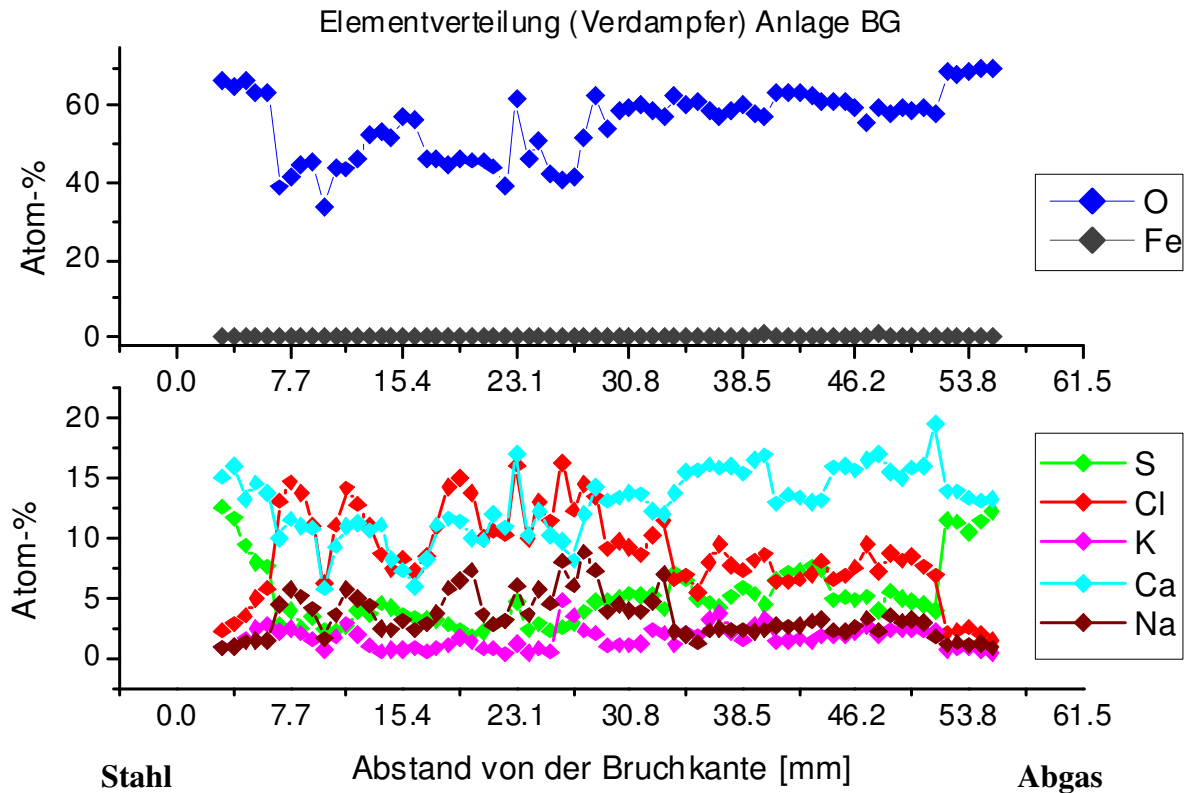


Abbildung 5-36: MVA BG: Elementverteilung über einem Verdampferbelag (ohne Korrosionsprodukt) vom Stahl (links) bis zur abgaszugewandten Belagsoberfläche (rechts) (Rohrwandtemperatur 280°C)

5.14 Belagsaufbau unter veränderter Abgaszusammensetzung

Um möglichst flexibel verschiedene Einflüsse von Veränderungen der Abgaszusammensetzung auf das Korrosionsgeschehen erforschen zu können, wurde eine Vorrichtung (siehe Abbildung 5-37) konstruiert, mit der es möglich war, ein Aerosol nahe der Sondenspitze einzudüsen und damit die Abgaszusammensetzung lokal zu verändern. Bei dem im Dezember 2006 durchgeführten Versuch wurde aus einer 1,2 molaren NaCl Lösung mittels eines Ultraschallverneblers ein Kochsalzaerosol erzeugt. Dieses Aerosol wurde mit Hilfe von Luft als Trägergas durch ein Rohr direkt an der Sondenspitze ins Abgas eingedüst.

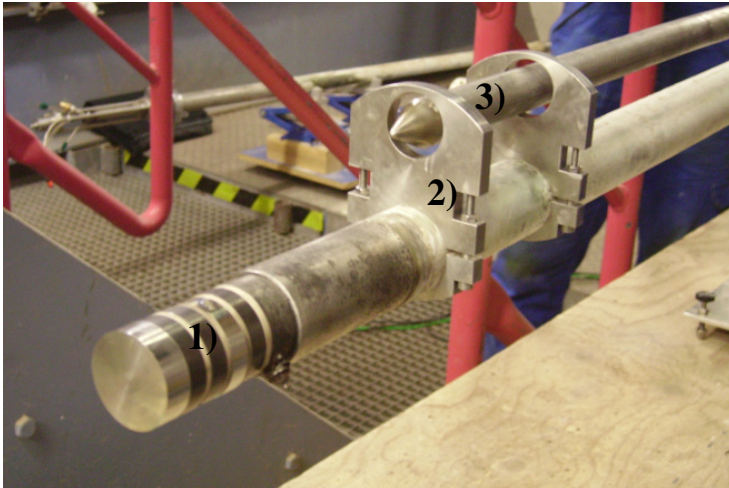


Abbildung 5-37:
 Korrosionssonde mit
 Aersolzuleitung :

- 1) Sondenkopf
- 2) Halterung und Fixierung des Zuleitungsrohres
- 3) Zuleitungsrohr mit Öffnung

Es wurden ca. 0,5 ml/min Kochsalzlösung als Aerosol eingedüst. Dies konnte auch nachträglich verifiziert werden: der Flüssigkeitsverlust im Vorratsbehälter betrug ca. 7 l, die Laufzeit waren (bis 31.12.) 9 Tage, also 7000 ml / (9*24*60) min, was gut die 0,5 ml/min reproduziert. Der NaCl-Gehalt betrug 3 kg auf 45 l, also 66,7 g/l entsprechend 33,4 mg/min NaCl. Das Aerosol trat durch einen 5 cm langen Schlitz von 5 mm Breite aus. Dieser zusätzliche Eintrag sollte auf die darüberliegenden Rohre nur einen minimalen Effekt haben, wie folgende Abschätzung zeigt: nimmt man als eine untere Abschätzung an, dass sich das Aerosol auf eine Fläche von 100 cm² verteilt, wird eine solche Fläche (bei einer Abgasgeschwindigkeit von 5 m/s) pro Minute von 3 m³ Abgas angeströmt. Enthalten diese 2 g Partikel pro m³ beträgt die Partikelfracht 6 g/min. Wenn der NaCl-Gehalt in den Partikeln 10 % (vermutlich deutlich mehr) ist, wäre der Eintrag an NaCl durch das Abgas 600 mg/min, also zwanzigmal so hoch, wie der Eintrag durch das Aerosol. Auf dem Sondenrohr wird das Aerosol dagegen weitgehend ungestört deponiert: die hier getroffene Fläche beträgt ca. 5 cm², die auftreffende Partikelfracht beträgt 0,3 g/min, entsprechend obiger Abschätzung also 30 mg/min NaCl, so dass dieser Wert etwa verdoppelt wurde.

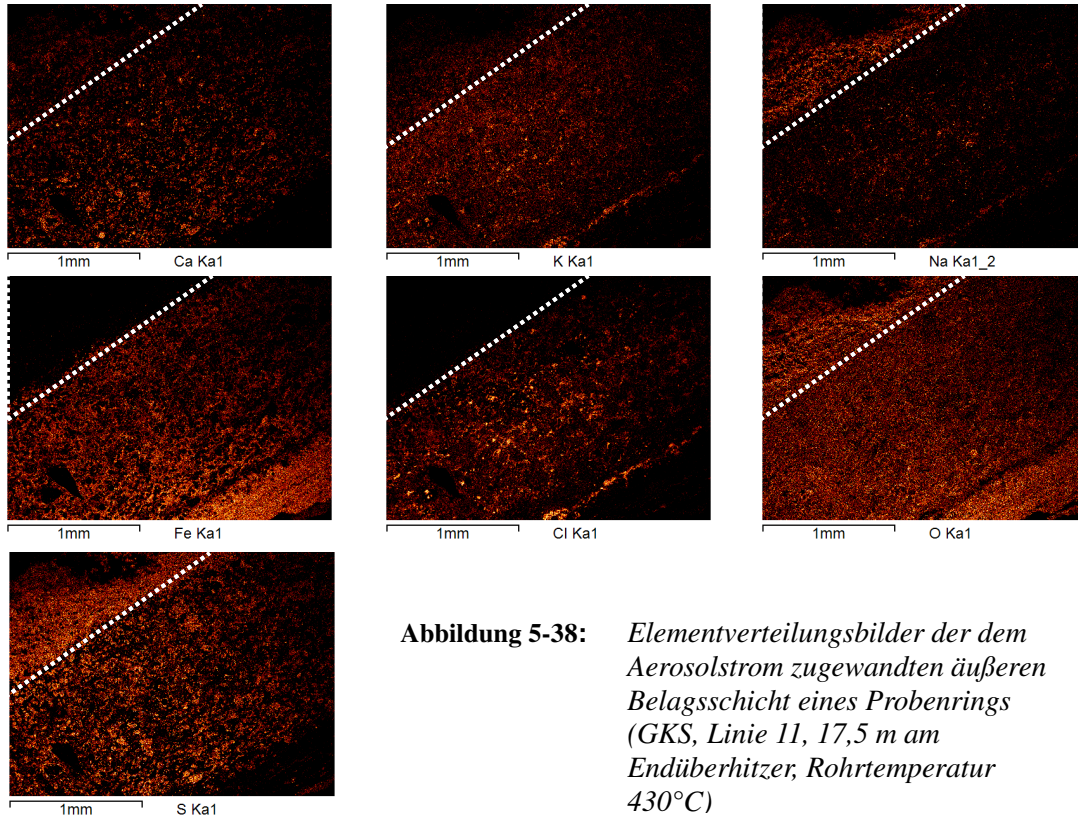


Abbildung 5-38: *Elementverteilungsbilder der dem Aerosolstrom zugewandten äußeren Belagsschicht eines Probenrings (GKS, Linie 11, 17,5 m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)*

In Abbildung 5-38 sind Elementverteilungsbilder von Probenringen zu sehen, die direkt dem Aerosolstrom ausgesetzt waren. Auf den Elementverteilungsbildern ist ganz außen auf dem Belag eine möglicherweise durch das Aerosol verursachte erhöhte Natriumkonzentration zu sehen. An dieser Stelle sieht man auch eine erhöhte Schwefelkonzentration, aber sehr wenig Chlor. Das deutet darauf hin, dass das Natriumchlorid größtenteils sulfatiert wurde. Die dicke Chloridschicht an der Grenzfläche zwischen Korrosionsprodukt und Stahl lässt darauf schließen, dass von dem bei der Sulfatierung freigesetzten Chlor ein Teil zum Stahl gewandert ist.

Auf die erhöhte Chlorfreisetzung außen auf dem Belag deutet sowohl die bis zu 600 µm dicke Chloridschicht (siehe Abb. 5-39 und 5.40) an der Korrosionsfront als auch ein etwa verdoppelter Chlorgehalt im gesamten Belag hin.

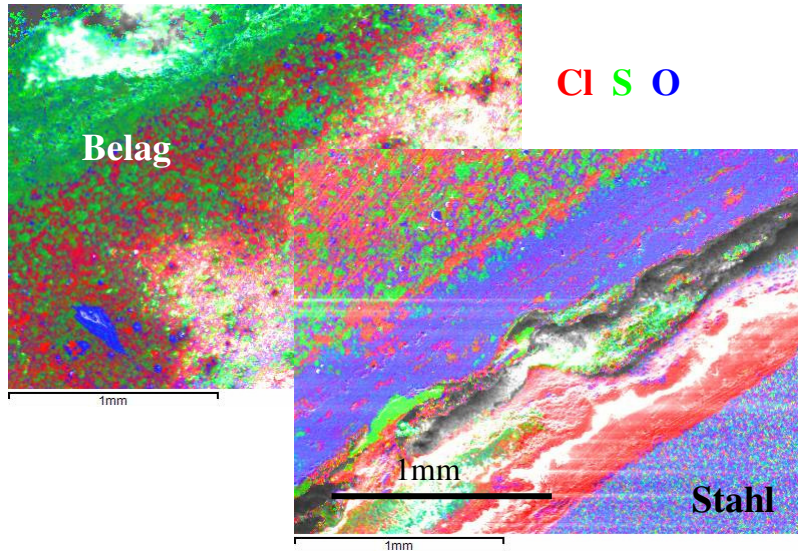


Abbildung 5-39:
 Überlagerung der
 Elementverteilungen
 von Chlor, Schwefel
 und Sauerstoff an der
 Grenze zwischen Stahl
 (rechts unten im Bild)
 und Belag (links oben)
 (550°C Abgas-
 temperatur, 430°C
 Rohrwandtemperatur)

Die quantitative Verteilung der Elemente vom Stahl bis zur Belagsoberfläche ist in Abbildung 5-40 aufgetragen. In diesem Diagramm sieht man die erhöhte Chlorkonzentration nahe am Rohr. Der Chloranteil liegt fast über den ganzen Belag hinweg bei 5 Atomprozent. Dieser Wert ist etwa doppelt so hoch wie der in Belägen ohne Aerosolbeaufschlagung gemessene.

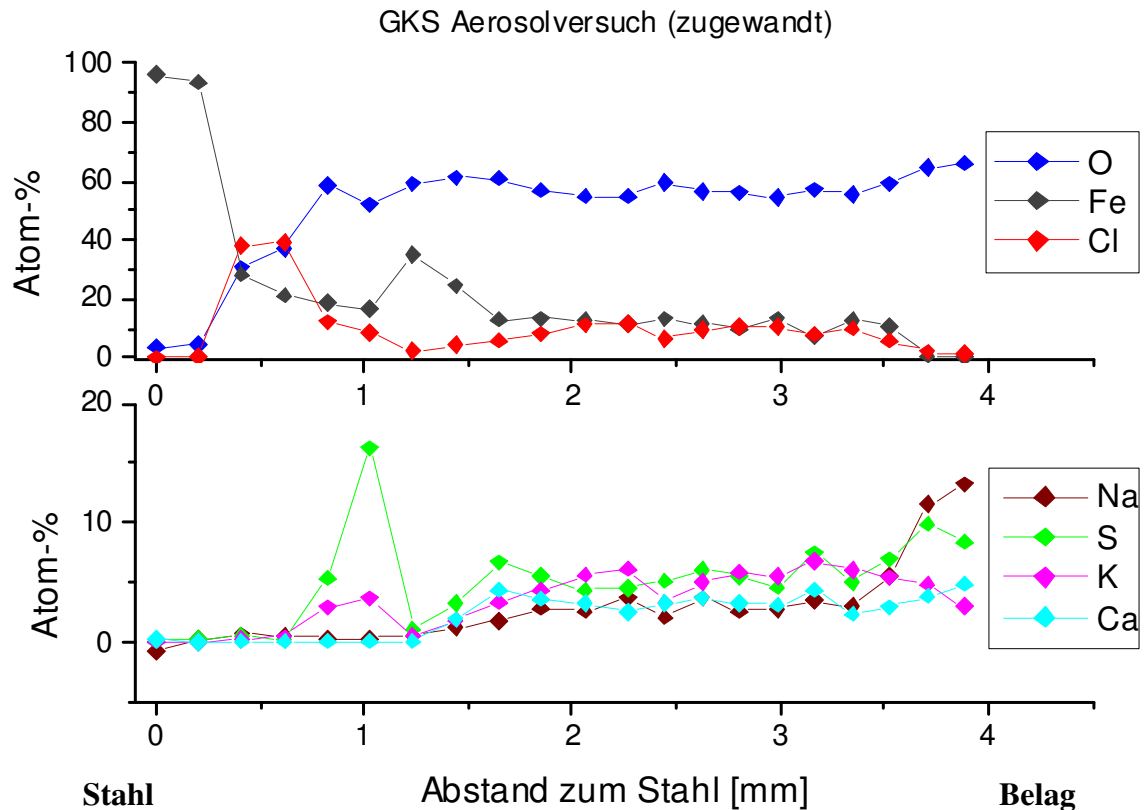
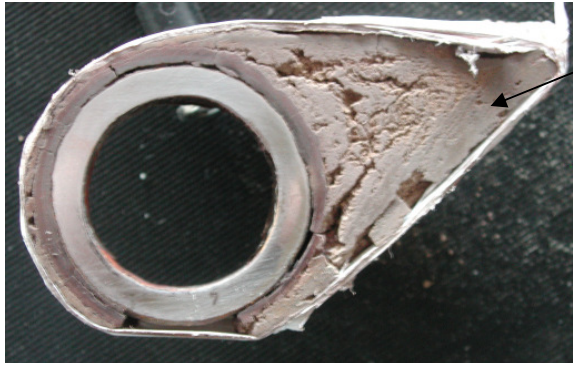


Abbildung 5-40: Sonde aus dem Versuch mit NaCl-Dosierung: Verteilung der relevanten Elemente von der Stahloberfläche (links) bis zur Belagsoberfläche (rechts) in Atomprozent; Seite die direkt dem Aerosolstrom ausgesetzt war. (GKS Linie 11, 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

5.15 Nachreaktionen des Korrosionsprodukts und des Belags bei 430°C an Luft

Mit den bisherigen Messungen ist ziemlich genau bekannt, wie sich die Korrosions- und Belagsschichten mit der Zeit ausbilden. Um zu klären, ob der Korrosionsprozess ohne Nachlieferung von Chlor mittels einer anfänglich gebildeten FeCl₂-Schicht autokatalytisch weiterläuft, wurde eine Sonde, die mehrere Wochen in der Anlage eingebaut war aus dem Abgas entnommen und ohne abzukühlen in einen Muffelofen eingebaut. Die Potentiostatischen Messungen wurden währenddessen nicht unterbrochen. Die Temperatur im Ofen wurde auf 430°C gehalten um mögliche Einflüsse durch Temperaturveränderung zu vermeiden (siehe auch [Spiegel, 2006]) Abb. 5-41 zeigt einen Querschnitt durch die Sonde.



Anströmseite

Abbildung 5-41: *Sondenring nach ungefähr drei Monaten in der Anlage und einer Woche außerhalb der Anlage im Ofen*

Wie im Bericht zu Projekt EU19 dargestellt, fällt der Korrosionsstrom innerhalb weniger Tage auf einen geringen Wert, da kein weiteres Cl nachgeliefert wird. Anschließend wurde die Struktur der Korrosionsfront im REM/EDX analysiert. Abbildung 5-42 zeigt Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht zwischen Rohr (links unten) und Belag (rechts oben) nach diesem Experiment. In den Elementverteilungen ist immer noch eine ausgeprägte Chloridschicht zu erkennen. Im Gegensatz zu den Chloridschichten, die auf Proben aus der Anlage gefunden werden, ist diese Schicht stark mit Schwefel durchsetzt. Über dieser Chloridschicht ist wie immer eine sehr sauerstoffreiche Schicht zu finden. Da sich in dieser Schicht außer Sauerstoff und Eisen noch Schwefel, Natrium, Kalium und Calcium befinden, kann man davon ausgehen, daß es sich dabei um eine mit Natrium-, Kalium- und Calciumsulfat durchsetzte Eisenoxidschicht handelt.

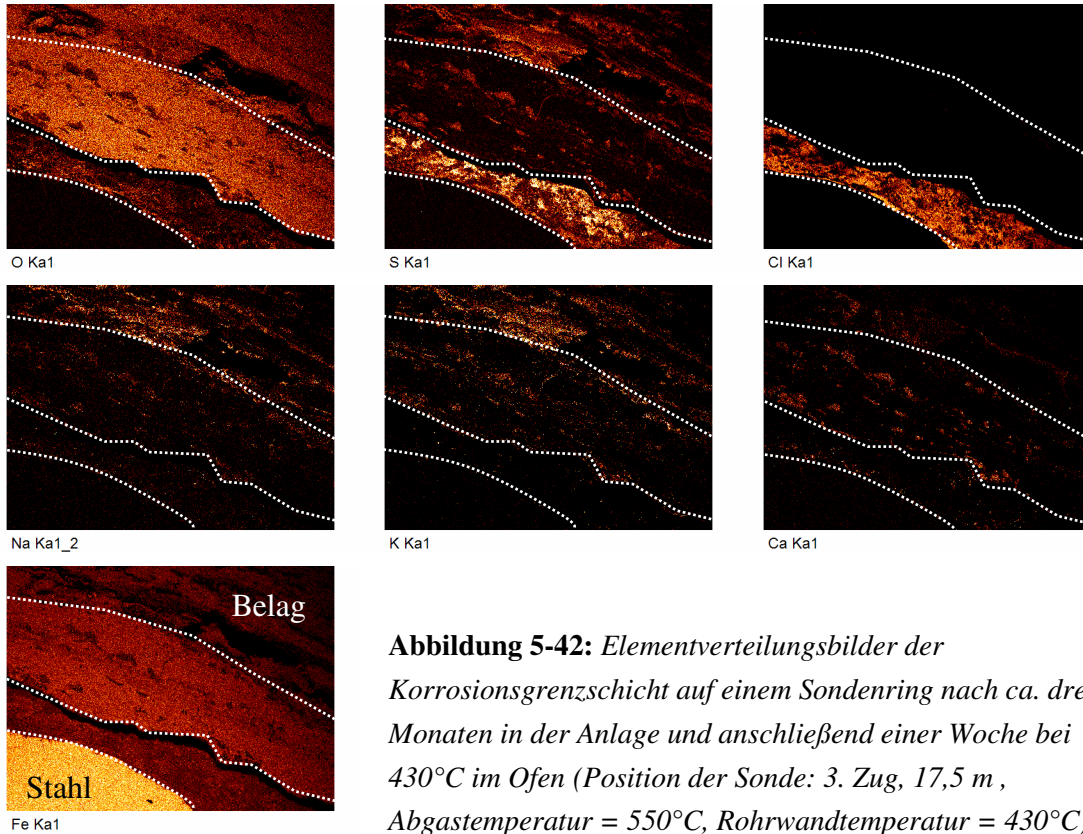


Abbildung 5-42: Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht auf einem Sondenring nach ca. drei Monaten in der Anlage und anschließend einer Woche bei 430°C im Ofen (Position der Sonde: 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur = 550°C, Rohrwandtemperatur = 430°C)

In Abbildung 5-43 sind Elementverteilungsbilder aus EDX Analysen der Grenzschicht zwischen Rohr und Belag überlagert. Jede Farbe entspricht einem Element. Die direkt an den Stahl angrenzende chlorreiche Schicht (rot) ist durchsetzt mit Schwefel (grün) und Sauerstoff (blau). Die vorhandene Chloridschicht wird demnach nur sehr langsam abgebaut. Abbildung 5-44 zeigt die Elementverteilung über den gesamten Belag vom Stahl innen bis zur Abgasseite. Hieraus ergibt sich folgendes Bild:

- Eisenchlorid und FeS reagieren unter Anwesenheit von O₂ teilweise zu FeSO₄
- Die verbleibende FeCl₂-Schicht ist ohne Chlorangebot von außen nicht aktiv im korrosiven Angriff
- Konsistent mit dem entwickelten Modell ist für die Korrosion eine Chlorzufuhr von außen notwendig, wobei FeCl₂ teilweise in FeCl₃ umgewandelt wird
- Die FeCl₂-Schicht wird nicht wie im Modell der aktiven Oxidation durch Reaktion mit Sauerstoff abgebaut, weil der Sauerstoff vermutlich nicht bis zur FeCl₂-Schicht vordringen kann

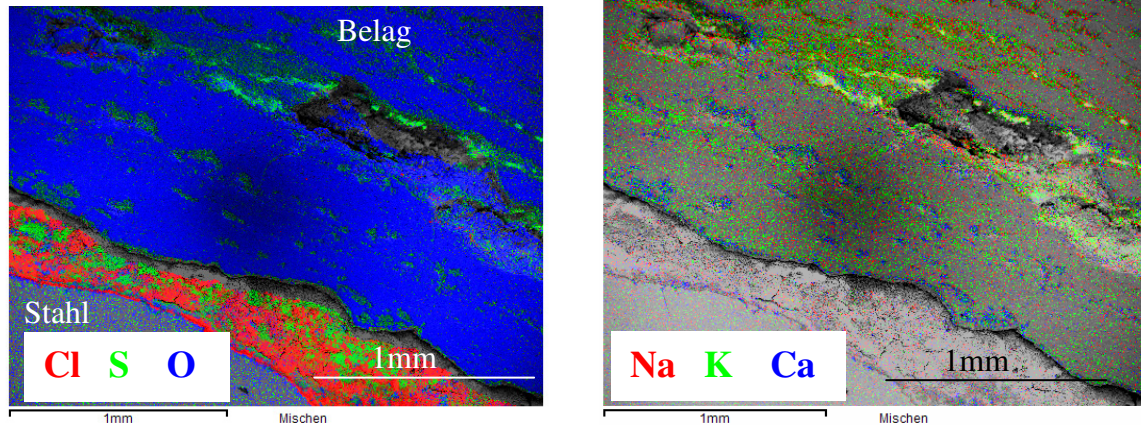


Abbildung 5-43: Überlagerung der Elementverteilungen an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt von *Chlor, Schwefel und Sauerstoff* (links) bzw. *Natrium, Kalium und Calcium* (rechts). Jede Farbe steht für ein Element. (Position der Sonde: 3. Zug, 17,5 m, Abgastemperatur=550°C, Rohrwandtemperatur=430°C)

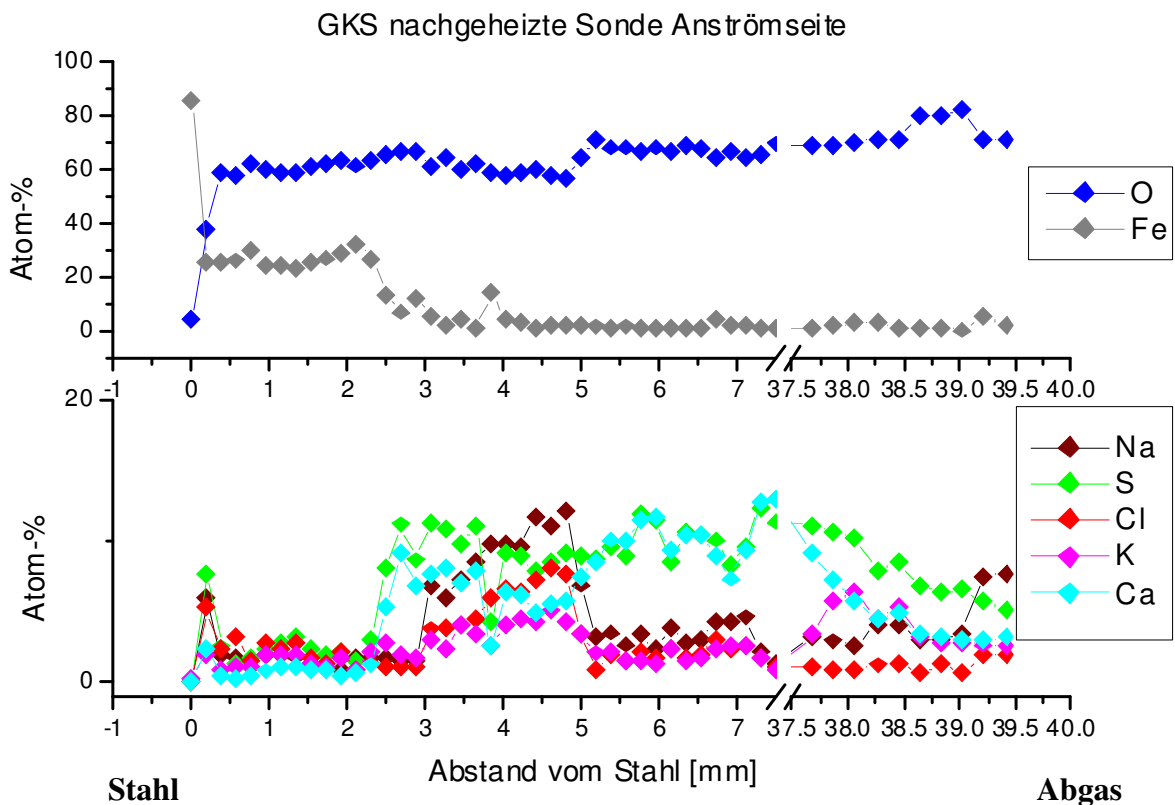


Abbildung 5-44: Elementverteilungen über dem Belag vom Stahl (links) bis zur Abgas zugewandten Belagsseite (rechts)

5.16 Laborexperimente

In allen von uns bisher durchgeführten Untersuchungen wurden keine Hinweise auf schmelzflüssig vorliegende Phasen nahe der Rohrwand gefunden. Daher erhebt sich die Frage, auf welche Weise (und weitergehend, mit welcher Geschwindigkeit) der für ein Fortschreiten des Korrosionsangriffs nötige Ionentransport durch die vorhandenen Korrosionsprodukte erfolgt. Aus dem Wachstum von Oxiden ist bekannt, dass Abweichungen von der Stöchiometrie Punktdefekte im Kristallgitter erzeugen. Diese können, da der Ionentransport im Allgemeinen über Punktdefekte erfolgt, die Kinetik sehr stark beschleunigen.

Leider sind die Informationen in der Literatur zum Schmelz- und Zersetzungsverhalten von Chloridgemischen und zum Ionentransport in festen, nichtstöchiometrischen Chloriden sehr unvollständig. Daher wurden Laborexperimente durchgeführt, um zumindest qualitativ sicherzustellen, dass ein Transport hinreichend schnell erfolgen kann. Bereits die so genannte Tammann-Regel gibt einen ersten Hinweis, dass die Korrosion nicht durch die vorhandene Chloridschicht behindert wird. Sie besagt, dass oberhalb einer Temperatur von zwei Dritteln der Schmelztemperatur ein ausreichender Ionentransport für einen Fortschritt des Schichtwachstums gegeben ist. In unserem Falle, einer Schmelztemperatur von 950K (=677°C) sollte also oberhalb von ca. 633K (=360°C) die Chloridschicht keine entscheidende Barriere darstellen. In den Experimenten wurden Stahlplättchen aus 15Mo3 in einem inerten Keramiktiegel in einer Handschuhbox (um Wasseraufnahme zu verhindern) mit FeCl₂ bedeckt. Der Tiegel wurde unter Luftabschluss über den Schmelzpunkt des Eisenchlorids erhitzt, um eine dichte FeCl₂-Schicht auszubilden. Anschließend wurden die Proben an Luft bei 400°C geglüht. Nach der Wärmebehandlung wurde die Dicke der auf der Oberseite des Chlorids gebildeten Oxidschicht vermessen und mit der an analog hergestellten Referenzproben ohne Eisen verglichen. In Abbildung 5-45 erkennt man, dass sich oberhalb des Chlorids eine mit zunehmender Glühdauer in ihrer Dicke zunehmende Oxidschicht gebildet hat.

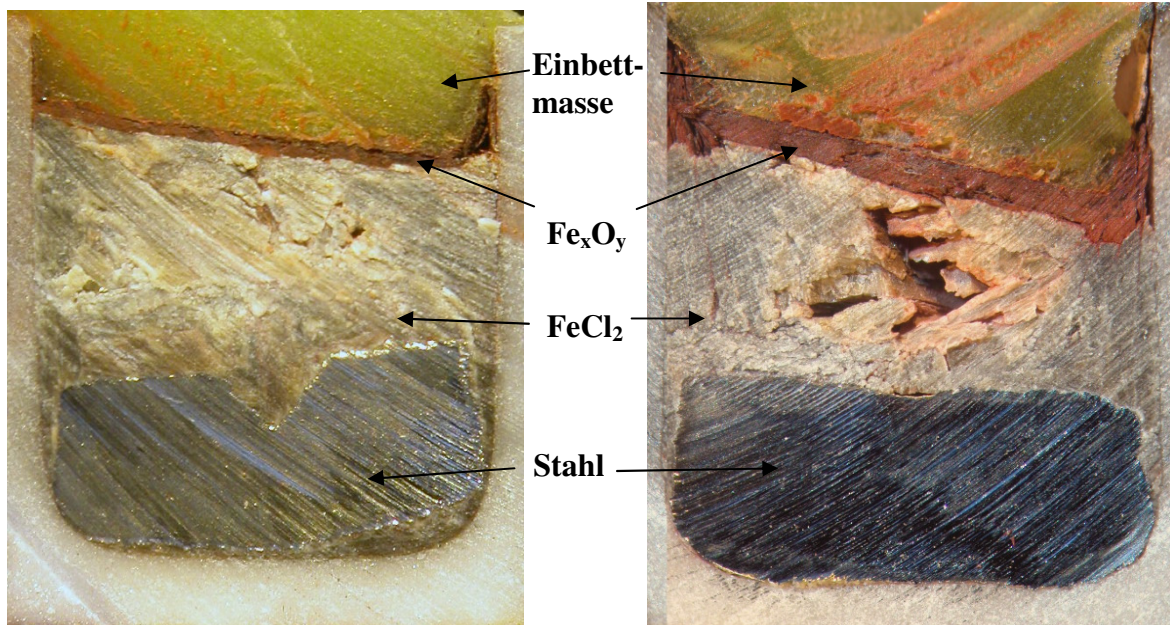


Abbildung 5-45: *Keramiktöpfchen mit Stahlplättchen unten und geschmolzener Eisenchloridschicht oben drüber:
 links: direkt nach dem Aufschmelzen; rechts: nach 200 min im Ofen*

In Abbildung 5-46 ist die Dicke der Oxidschicht mit und ohne innerem Stahlplättchen aufgetragen. Man erkennt klar, dass das Wachstum der Oxidschicht in Anwesenheit von Stahl unter dem Chlorid schneller abläuft, d.h. dass neben der Umwandlung von FeCl_2 in Fe_2O_3 ein Eisentransport durch das Chlorid nach außen erfolgt.

Für ein diffusionsgesteuertes Schichtwachstum erwartet man für die Schichtdicke d ein parabolisches Zeitgesetz:

$$d = \sqrt{2Dt}$$

Wertet man (mit allen Vorbehalten, da die Messungen mit erheblichen Fehlern behaftet sind) die Schichtdicken entsprechend aus, bekommt man Diffusionskonstanten D in der Größenordnung

$$D \approx 10^{-7} \dots 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Diese Werte sind für den Transport im festen Zustand sehr hoch, wobei aber in anderen Chloriden wie etwa AgCl ähnliche Werte gefunden werden (s. etwa James H. Crawford, Lawrence M. Slifkin „Point Defects in Solids I“, Plenum Press New York, London 1972).

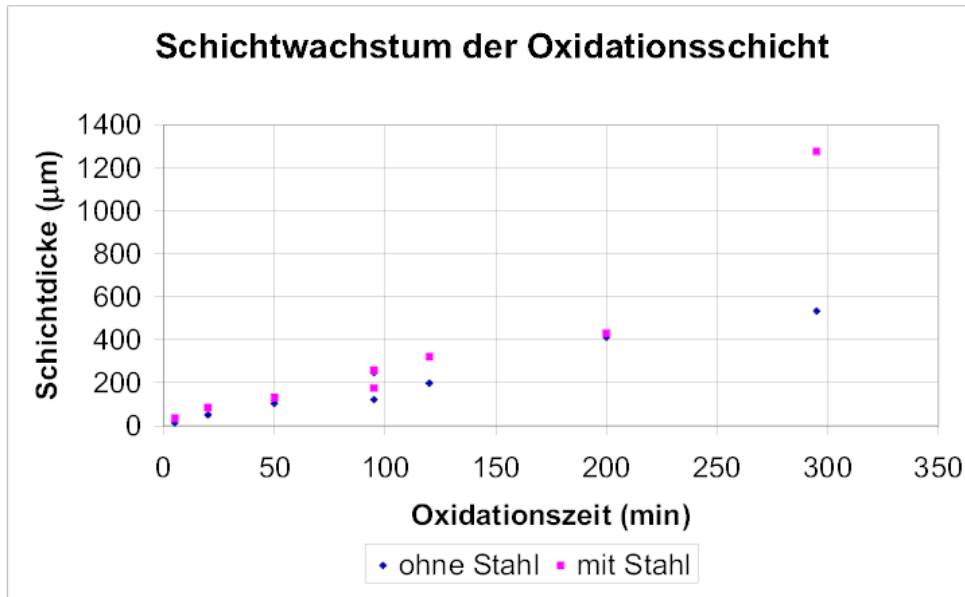


Abbildung 5-46: Dicke der nach Glühen an Luft gebildeten Oxidschicht mit und ohne innere Stahlplättchen

Ein weiteres Experiment, bei dem die Chloridschicht zusätzlich von außen mit Cl beaufschlagt wird, würde klären, ob ein Exzess an Chlor den Transport noch beschleunigt, indem weitere Punktdefekte erzeugt werden. Allerdings sollte bereits durch die Umwandlung von Eisenchlorid in Eisenoxid ein Cl-Überschuss vorhanden sein. Ein noch direkteres Experiment (das aber ebenfalls noch nicht durchgeführt werden konnte) wäre die elektrische Messung der Ionenleitfähigkeit des Chlorids. Die elektrische Ionenleitfähigkeit ist mit dem Diffusionskoeffizienten direkt über die Nernst-Einstein-Gleichung verknüpft (s. etwa James H. Crawford, Lawrence M. Slifkin „Point Defects in Solids I“, Plenum Press New York, London 1972).

In jedem Fall stellt der Transport von Eisen- und/oder Chlorionen durch die feste Chloridschicht kein Hindernis für den Oxidationsprozess dar. Dagegen scheint ein Sauerstofftransport durch das Chlorid nicht stattzufinden, denn es wurde kein Oxid auf dem Stahlplättchen gefunden.

6 Thermodynamische Rechnungen und Diskussion

6.1 Thermodynamische Rechnungen

Um den Schichtaufbau und die sich darin abspielenden chemischen Reaktionen weiter zu verstehen, wurden Rechnungen zur Stabilität der auftretenden Phasen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Messungen zeigten, dass nahe der Rohrwand in dominanter Konzentration die Elemente Fe, Cl und O gefunden werden. Darauf folgen die Elemente Ca, und etwas weiter außen Na, K sowie S. Analysen nachdem die Sonde nur für kurze Zeit (< 30 Minuten) dem Abgas ausgesetzt war, zeigen, dass sich zuerst Ca-haltige Verbindungen (CaCl_2) abscheiden.

Im Folgenden sollen zunächst die in der rohrnahen Schichtstruktur des Korrosionsprodukts auftretenden Grenzschichten mittels thermodynamischer Rechnungen beleuchtet werden. Natürlich muss bei diesen Rechnungen berücksichtigt werden, dass die Annahme von Gleichgewichtszuständen nicht erfüllt sein wird, d.h. kinetisch bestimmte Prozesse werden nicht korrekt beschrieben. Dennoch zeigen die Rechnungen die Plausibilität des entwickelten Modells der Vorgänge im rohrnahen Bereich.

Nach den oben präsentierten Untersuchungen treten folgende idealisierte Grenzschichten auf:

Grenzschicht 1: $\text{Fe}/\text{FeCl}_{2+x}$

Grenzschicht 2: $\text{FeCl}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Die FeCl_2/FeS – Schicht wird zunächst nicht betrachtet, da sie nur in der MVA Schweinfurt auftritt)

Grenzschicht 3: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$

Die Annahme, dass diese die Grenzschichten bildenden Phasen fast chemisch rein sind, wird durch die REM/EDX Analyse unterstützt und ist konsistent mit thermodynamischen Rechnungen.

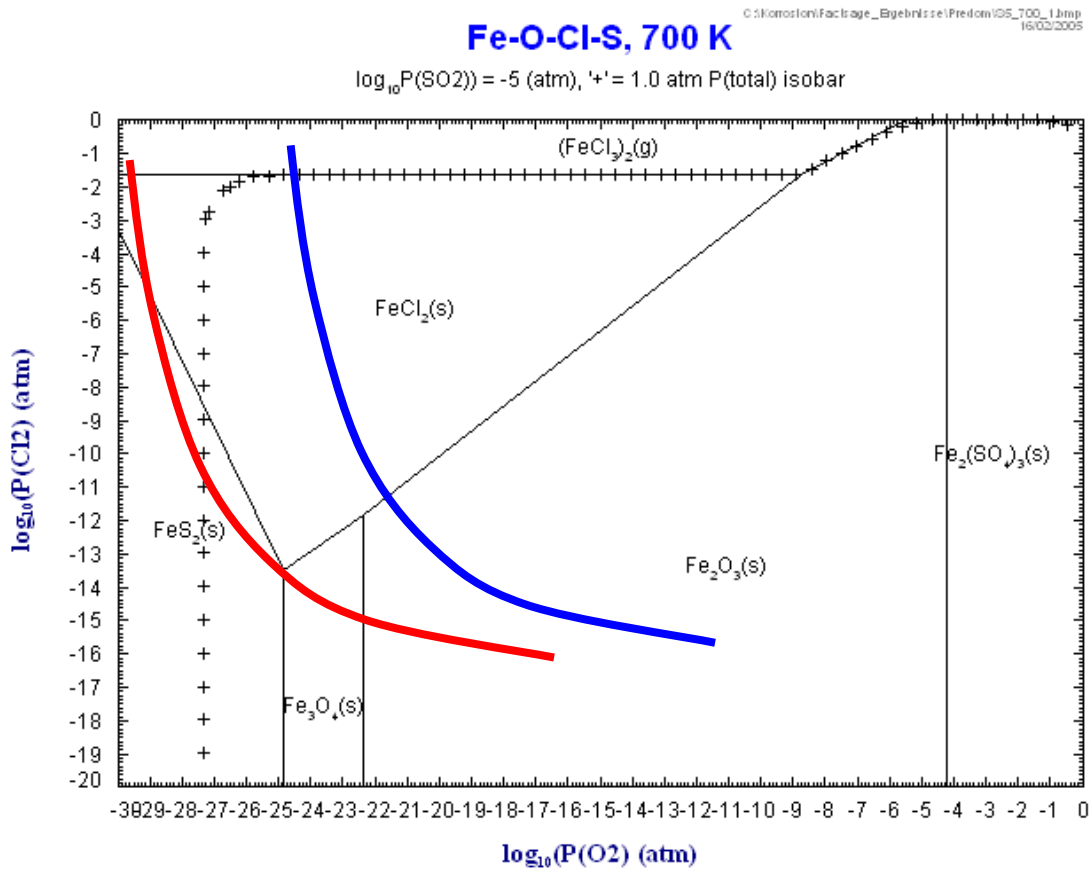


Abbildung 6-1: Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm

Abbildung 6-1 zeigt ein Stabilitätsdiagramm für die Verbindungen von Fe in einer Atmosphäre von O, Cl und SO₂. Der Partialdruck des SO₂ wird hierbei festgehalten, die Partialdrücke von Cl und O sind die unabhängigen Variablen. Man erhält man eine Abfolge von Fe₂O₃ – FeS₂ – FeCl₂ mit fallendem Sauerstoffpartialdruck (rote Linie). Für hohen Cl-Partialdruck kann gasförmiges FeCl₃ gebildet werden. Bei erhöhtem Cl-Partialdruck oder erhöhtem Sauerstoffpartialdruck tritt die Sulfidphase nicht auf (blaue Kurve).

Grenzschicht Fe/FeCl_{2+x}

Das Phasendiagramm des Systems Fe – Cl ist in Abbildung 6-2 gezeigt. Aufgetragen ist auf der vertikalen Achse die Temperatur, auf der horizontalen Achse das Verhältnis Fe/Cl.

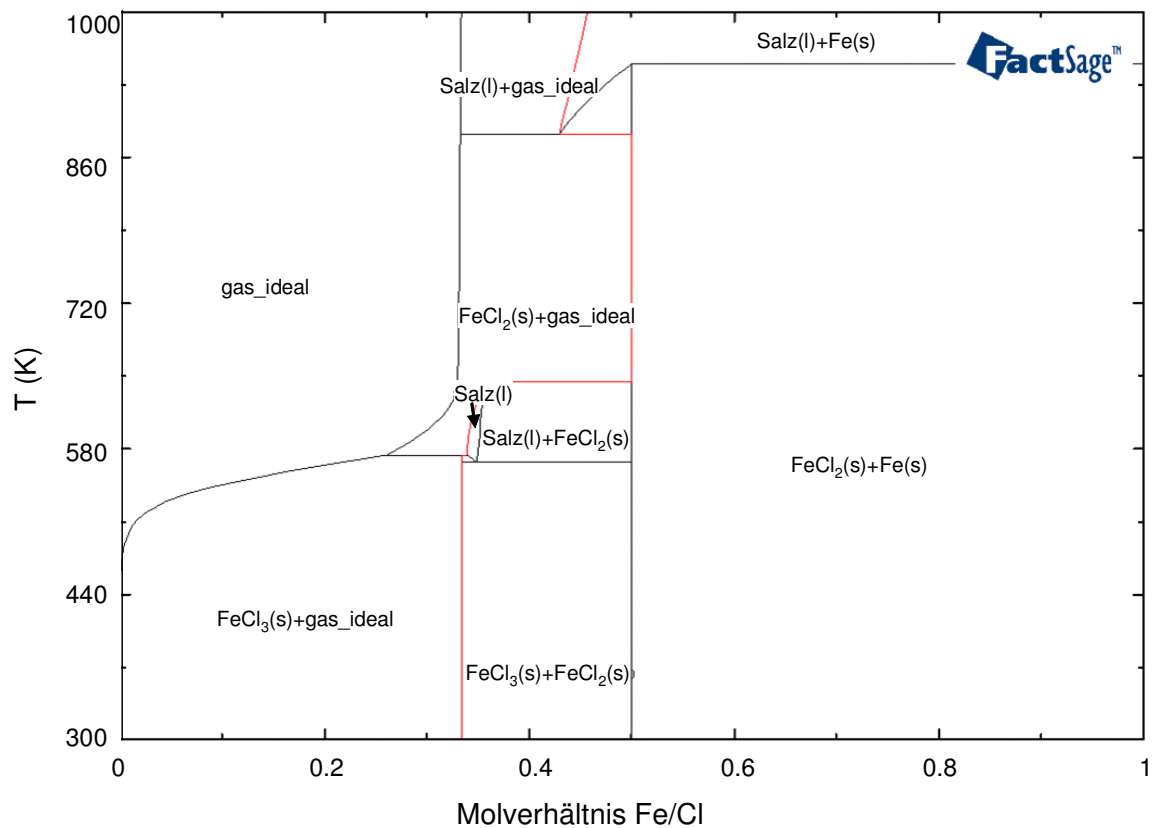
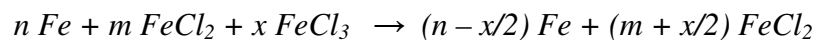


Abbildung 6-2: Fe – Cl Phasendiagramm

Ab einem Verhältnis $0.3 < \text{Fe/Cl} < 0.5$ coexistieren die Phasen FeCl_2 und FeCl_3 . Dabei existiert für Temperaturen $560 \text{ K} < T < 650 \text{ K}$ ein Bereich, in dem Salzschnmelze und feste FeCl_2 Phase koexistieren. Für höhere Temperaturen, also Temperaturen, die denen eines Überhitzerrohrs entsprechen, koexistieren feste FeCl_2 Phase und Gasphase in diesem Bereich. Bei Abkühlen des Korrosionsproduktes startend von Überhizertemperaturen von $T = 700 \text{ K}$ kann bei gleichzeitig hohem Chlor Partialdruck also ein Bereich der reinen Eisenchloridschnmelze durchlaufen werden. An dieser Grenzschnicht laufen die folgenden chemischen Reaktionen ab:



Elektrochemisch betrachtet löst sich Fe im Elektrolyten FeCl_{2+x} und wird durch den Elektrolyten nach außen zur Grenzschnicht 2: $\text{FeCl}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ transportiert.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn zusätzlich Ca verfügbar ist. Eine solche Situation liegt sehr wahrscheinlich zu Beginn des Korrosionsprozesses bei Abscheidung von Partikeln auf dem blanken Rohr vor. **Abbildung 6-3** zeigt die Phasen, die bei $T = 700 \text{ K}$ bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe_2O_3 , CaCl_2 und SO_2 entstehen können. Dabei wurde angenommen, dass das Rohr mit einer anfänglichen Oxidschnicht bedeckt ist. Für den Korrosionsprozess ist von Bedeutung, dass unter diesen Bedingungen FeCl_2 entstehen kann, wie es in unseren Kurzzeitexperimenten auch beobachtet wurde.

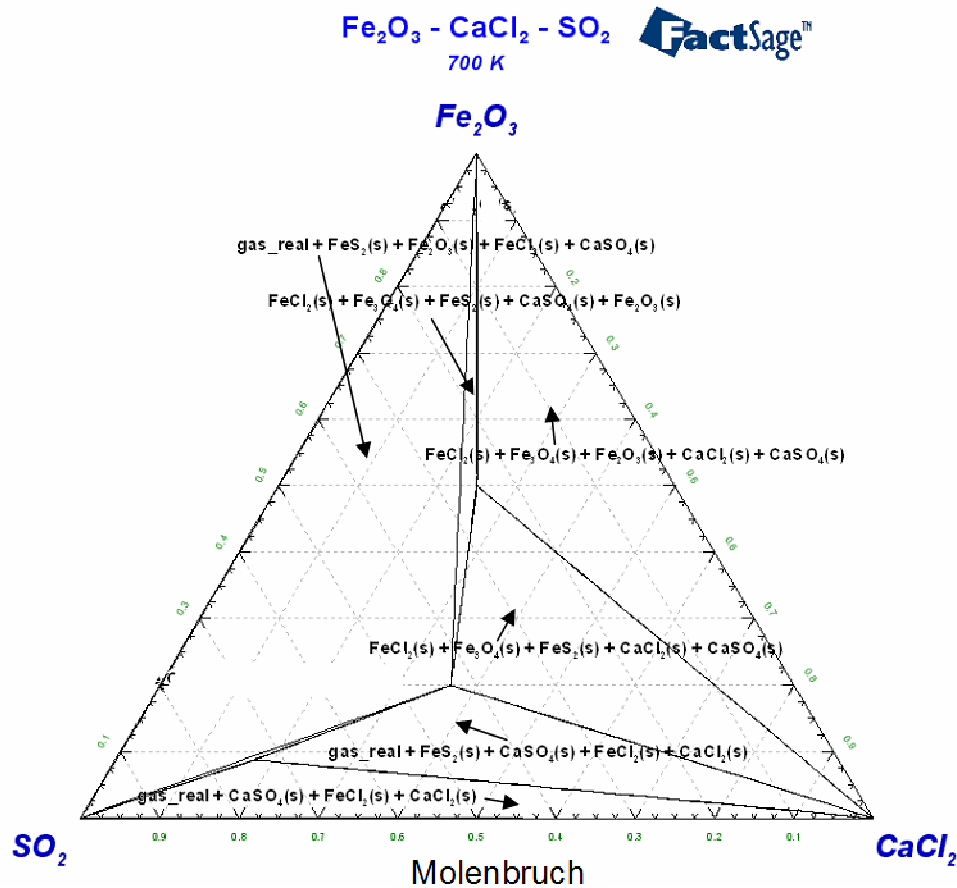


Abbildung 6-3: Diagramm der aus Fe_2O_3 , SO_2 , und CaCl_2 entstehenden Phasen bei 700 K

Ersetzt man CaCl_2 durch NaCl oder KCl (**Abbildung 6-4**) ergeben die Rechnungen eine stabile Oxidschicht, d.h. keinen korrosiven Angriff. Dieses Ergebnis weist auf eine besondere Rolle des CaCl_2 bei der Bildung der beobachteten FeCl_2 – Schicht zumindest in der Anfangsphase des Korrosionsangriffs hin. Diese besondere Rolle schlägt sich auch in der Beobachtung nieder, dass die Ca – Konzentration in der Anfangsphase der Bildung von Korrosionsprodukt und Belag nahe der Rohrwand in stark erhöhter Konzentration vorliegt und auch nach einem Zeitraum von bis zu drei Monaten in der Regel in größerer Nähe zur Rohrwand zu finden ist als Na und K. Der Grund für diese besondere Rolle des CaCl_2 scheint in der hohen Bildungsenthalpie für CaSO_4 zu liegen, die ausreicht um Fe_2O_3 zu reduzieren.

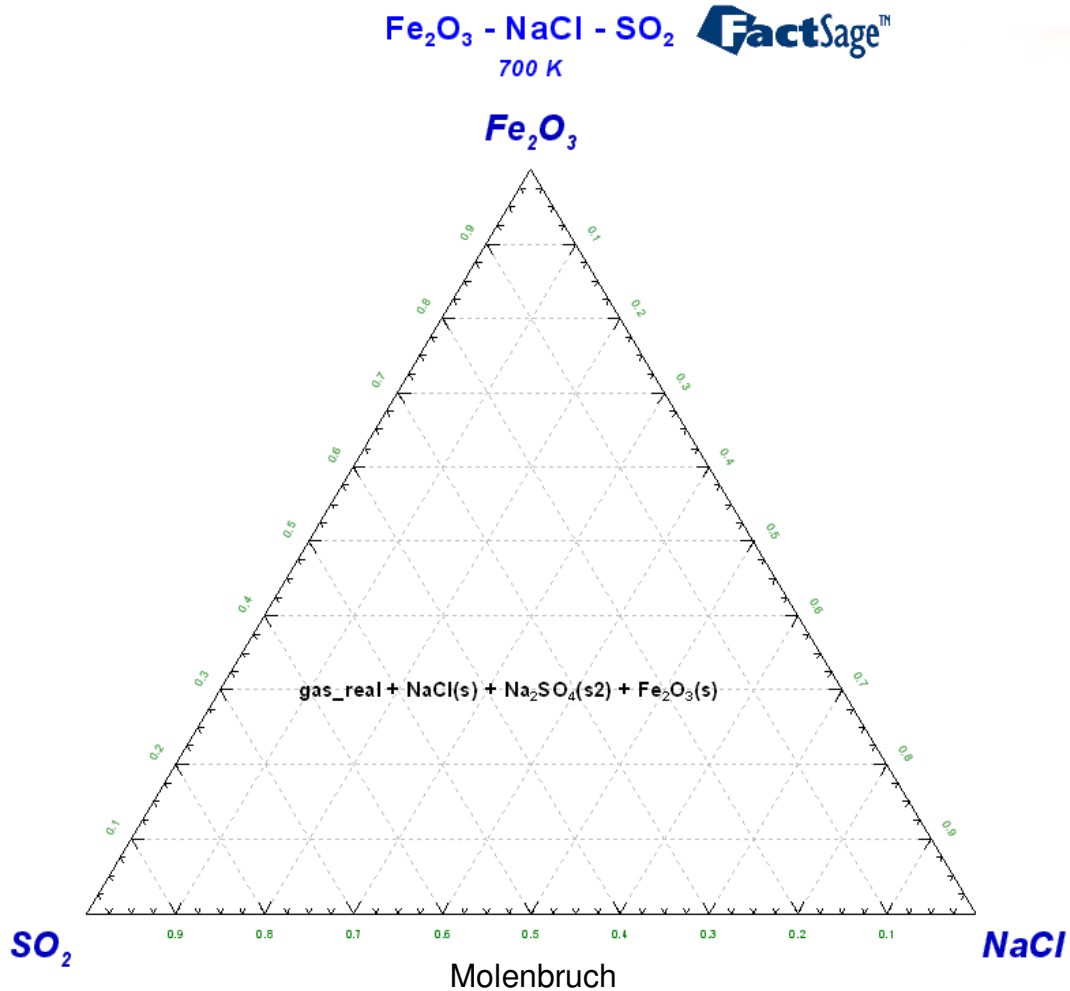


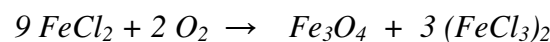
Abbildung 6-4: Diagramm der aus Fe_2O_3 , SO_2 , und NaCl entstehenden Phasen bei 700 K

Grenzschicht 2: $\text{FeCl}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

An dieser Grenzschicht laufen die folgenden chemischen Reaktionen ab:



oder



Das von der Rohrwand kommende Fe wird oxidiert, von außen durch die Sulfatierung entstehendes Cl_2 wird in der FeCl_2 Schicht gelöst, d.h. FeCl wandelt sich formal zu FeCl_3 um.

Die Plausibilität dieser Betrachtung wird durch die Existenz der entsprechenden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht gestützt (Abbildung 6-5).

Es ergeben sich zwei Gebiete, in denen die festen Phasen FeCl_2 , Fe_2O_3 bzw. FeCl_2 , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 koexistieren. Die gasförmige Gleichgewichtsphase besteht in diesem Fall aus $(\text{FeCl}_3)_2$.

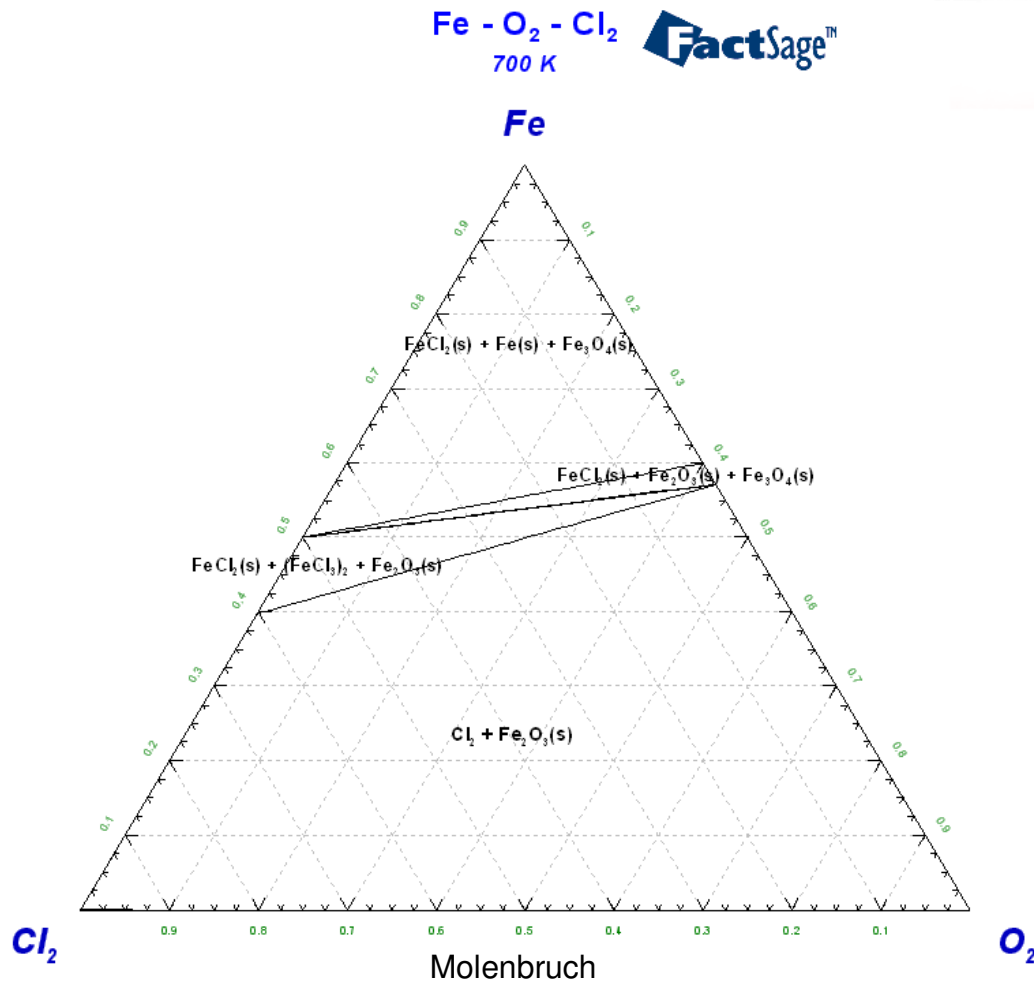
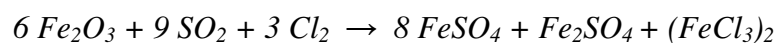
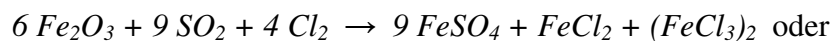


Abbildung 6-5: Diagramm der aus Fe, Cl₂ und O₂ entstehenden Phasen bei 700 K

Grenzschicht Fe₂O₃ / SO₂ + Cl₂:

Chemische Reaktionen:



Die dritte Grenzschicht Fe₂O₃/Cl₂ / SO₂ soll den von der Rohrwand aus gesehen äußeren Rand der Eisenoxidschicht repräsentieren. Die aus der beobachteten Sättigung der Dicke der Fe₂O₃ – Schicht legt nahe, dass diese sich entweder an dem von der Rohrwand aus gesehen äußeren Rand der Eisenoxidschicht in der Anwesenheit von Cl₂ und SO₂ wieder auflöst, oder aber an Grenzschicht 2 kein Eisenoxid mehr gebildet wird, sondern Fe in der Form des dort entstehenden (FeCl₃)₂ direkt abgegeben wird. Die Möglichkeit der Auflösung der Fe₂O₃ – Schicht durch teilweise Umwandlung in (FeCl₃)₂ ist thermodynamisch gegeben, wie Abbildung 6-6 zeigt.

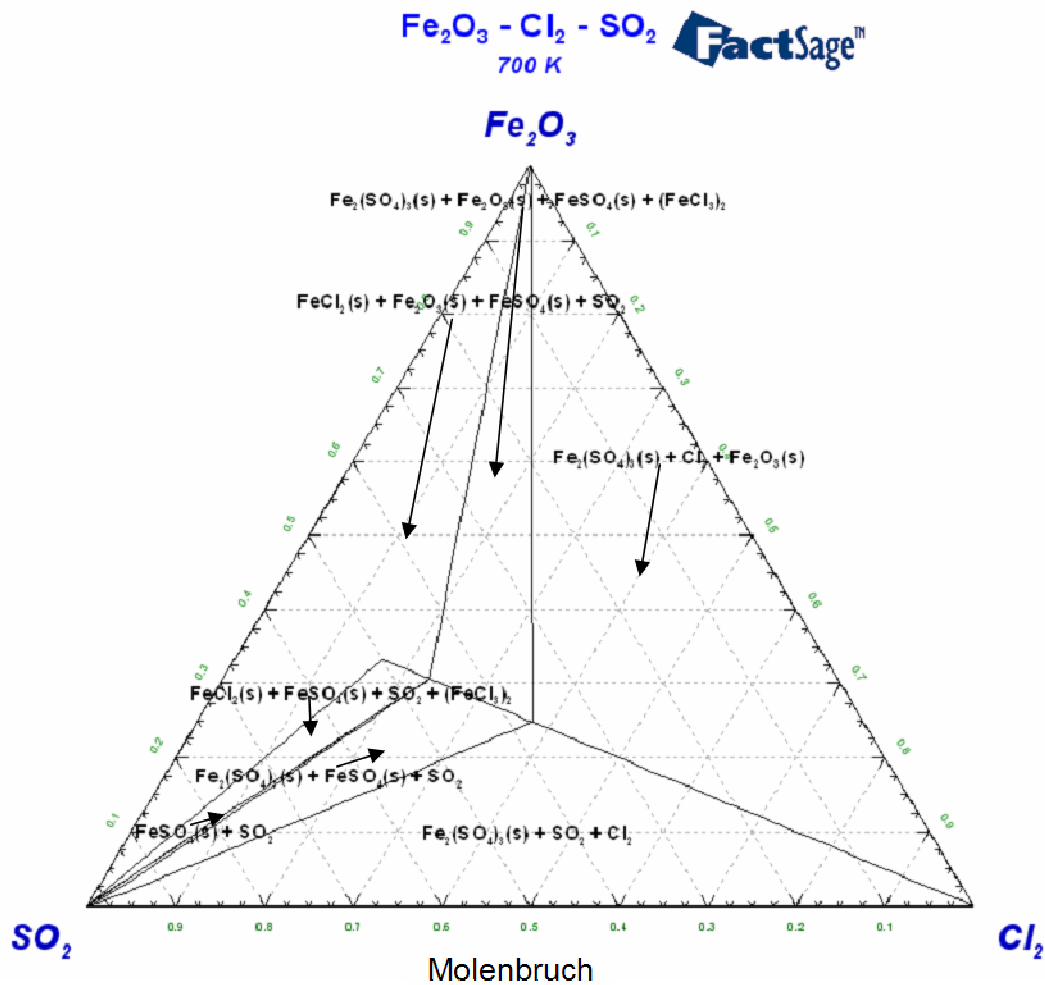


Abbildung 6-6: Phasendiagramm des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cl}_2 - \text{SO}_2$. In ausgewählten Bereichen des Diagramms befindet sich gasförmiges $(\text{FeCl}_2)_2$ im Gleichgewicht mit Feststoffphasen.

Grenzschicht $\text{FeCl}_2/\text{FeS}_x$

Mögliche chemische Reaktionen:



Abbildung 6-7 zeigt das entsprechende Phasendiagramm.

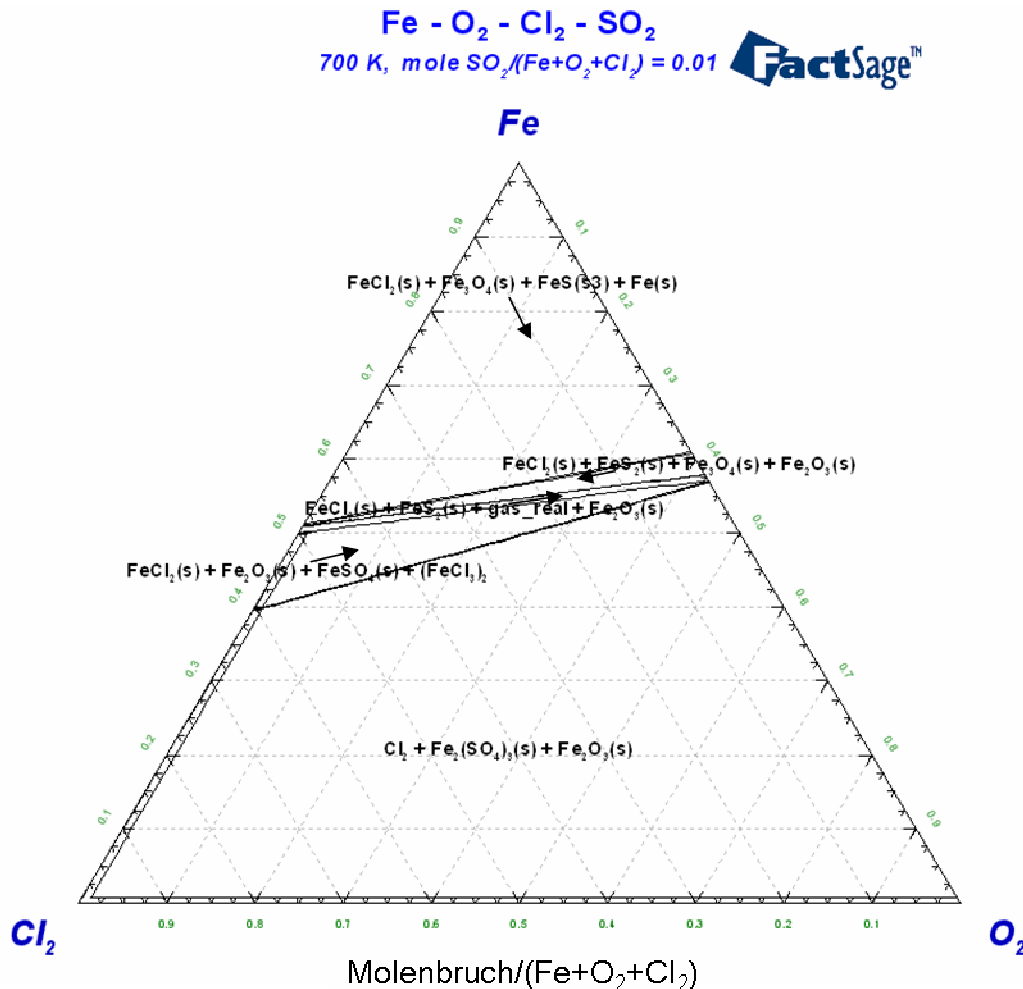


Abbildung 6-7: Phasendiagramm des Systems Fe – Cl₂ – O₂ - SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms koexistieren FeCl₂, FeS und FeS₂ und Fe₂O₃ und Fe₃O₄.

In der bisherigen Diskussion wurde der mögliche Einfluss von Kohlenstoff auf die Korrosion nicht berücksichtigt. Der Grund hierfür ist, dass in Rohrnähe (Überhitzer) in überwiegendem Maße Chloride, Oxide und Schwefelverbindungen nachgewiesen wurden. Die einzige Ausnahme hierbei ist die Anlage AX, die eine signifikante kohlenstoffreiche Schicht auf den Überhitzerrohren aufweist. Allerdings befindet sich der Überhitzer der Anlage AX bedeutend näher am Feuerraum, so dass dieses Ergebnis nicht direkt auf die anderen Anlagen übertragbar ist. Zurzeit kann ein Einfluss von Kohlenstoff auf die Korrosion (außer bei Anlage AX) statistisch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Nimmt man in den thermodynamischen Rechnungen CO als Komponente hinzu, wird die Entstehung von FeCl₂ am Rohr, die Entstehung einer FeS_n – Schicht zwischen FeCl₂ – Schicht und der Eisenoxidschicht und die Auflösung der Fe₂O₃ – Schicht durch die reduzierende Wirkung des CO begünstigt.

6.2 Modellbildung und Vergleich mit Messergebnissen

Wie oben gezeigt wurde, ist der Korrosionsangriff auf Probenkörper, die mit unserer Korrosionssonde eingebracht wurden, repräsentativ für den Korrosionsangriff auf die Überhitzerrohre in einer MVA. Basierend darauf wurde mit der von uns entwickelten Sonde der zeitabhängige Aufbau des Korrosionsprodukts und des angrenzenden Belags auf 15Mo3-Proberingen untersucht. Dabei konnte aus EDX Analysen des chemischen Aufbaus das in Abbildung 6-8 dargestellte Modell für den zeitlichen Ablauf des gefundenen schichtartigen Aufbaus entwickelt werden und durch thermodynamische Rechnungen (siehe Kapitel 6.1) auf die Bedingungen geschlossen werden, die zu einem solchen Aufbau führen.

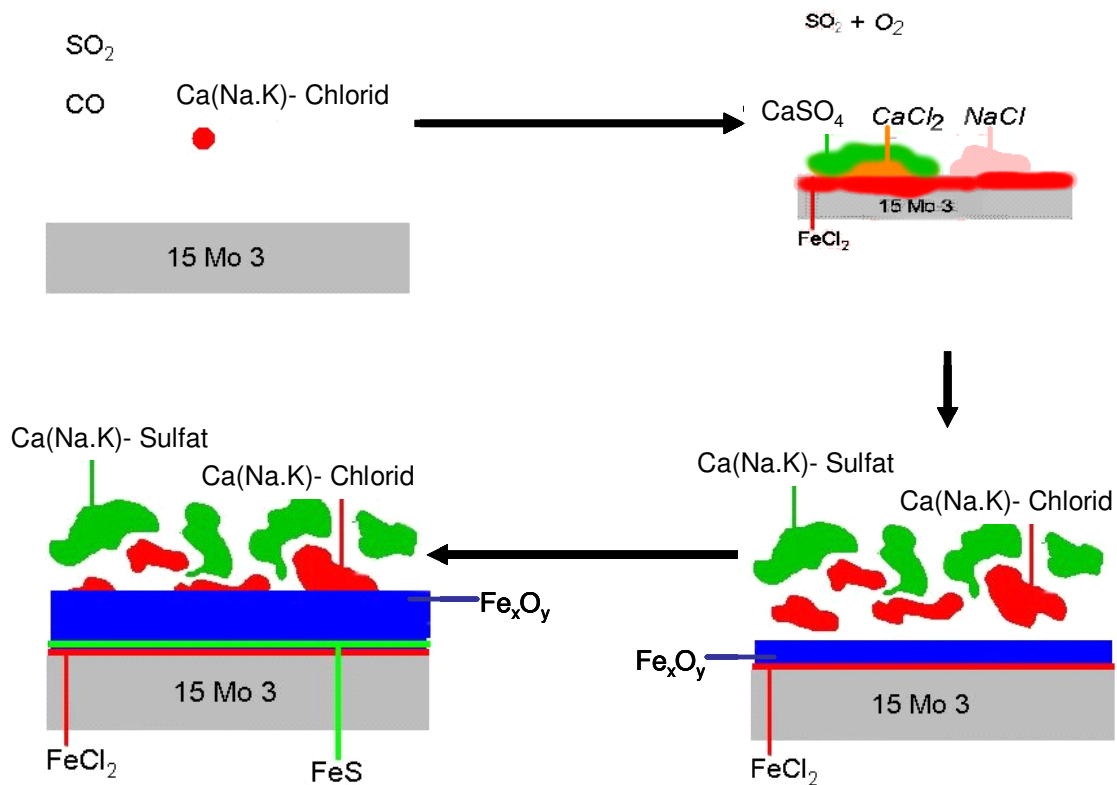


Abbildung 6-8: zeitliche Entwicklung der Schichtstruktur an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag

Der erste Schritt in diesem Modell ist die Ablagerung von Alkali- und Erdalkalichloriden auf dem nackten Stahl. Die zeitaufgelösten Messungen des Belagsaufbaus ergaben, dass es sich dabei in den ersten ein bis vier Stunden überwiegend Calciumchlorid abscheidet. Die thermodynamischen Rechnungen (Kapitel 6) belegen, dass sich aus diesen CaCl_2 -Partikeln, Eisen und dem aus dem Abgas gelieferten SO_2 , CaSO_4 und mit dem dabei freigesetzten Chlor FeCl_2 bildet.

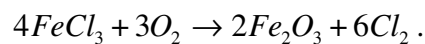
Mit fortschreitender Zeit werden auch andere Chloride (NaCl , KCl) abgelagert, die auf dem Wege der Sulfatierung für eine weitere Bereitstellung von Chlor sorgen. Das Chlor wandert zu der bereits ausgebildeten Eisenchloridschicht (FeCl_2). Dort kommt es durch Chlorüberschuss einerseits zur Bildung von FeCl_3 , das sofort wieder verdampft und somit zu einem kontinuierlichen Abtrag der FeCl_2 -Schicht führt; andererseits kann Cl in der FeCl_2 -Schicht gelöst werden, woraufhin FeCl_{2+x} entsteht. An der Grenzschicht $\text{Fe}/\text{FeCl}_{2+x}$ wird der Überschuss an Chlor durch das Lösen von Fe-Ionen in die FeCl_{2+x} -Schicht wieder abgebaut. Eisenionen, die durch die Chloridschicht nach außen transportiert werden, können dort mit Sauerstoff zu Fe_xO_y oxidiert werden. Dadurch entsteht die beobachtete Eisenoxidschicht, während Alkali- und Erdalkalichloride und Alkali- und Erdalkalisulfate nach außen verdrängt werden.

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen ergeben keine Hinweise auf Schmelzen. Eine Messung des temperaturabhängigen Korrosionsleitwerts im Temperaturbereich $610 \text{ K} < T < 750 \text{ K}$ zeigte keine sprunghaften Änderungen des Leitwerts, der bei dem Auftreten flüssiger Phasen erwartet wird. Die gemessene Temperaturabhängigkeit des Polarisationsleitwerts ist eher typisch für einen thermisch aktivierten, diffusionskontrollierten Prozess. Auch zeigen thermodynamische Rechnungen im relevanten Temperaturintervall bei den gefundenen chemischen Zusammensetzungen keine flüssigen Phasen. Auch bei kalometrischen Messungen von rohrnahen Belägen und Korrosionsprodukt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700 K konnten keine Hinweise auf das Auftreten von Schmelzen gefunden werden. Die bei Messung des temperaturabhängigen Korrosionsleitwerts bestimmte Aktivierungsenergie beträgt ungefähr 36 kJ/mol . Dieser Wert ist verträglich mit typischen Werten für die Aktivierungsenergie der Diffusion in Halogeniden [CRAWFORD, 1972].

Wie die Messungen zeigen, bildet sich nach ca. 10 Tagen eine im Sinne eines stationären Zustands stabile Schichtstruktur aus (vom Rohr ausgehend Stahl – Eisenchlorid – (Eisensulfid) – reines Eisenoxid – Eisenoxid mit eingelagerten Chloriden und Sulfaten – Belag). Um die zeitliche Konstanz der jeweiligen Schichtdicke zusammen mit der voranschreitenden Abzehrung des Stahls zu erklären, muss für jede Phase mindestens ein Wachstums- und ein Auflösungsprozess existieren. Für das Wachstum der Schicht wie auch für die Auflösung müssen plausible Transportpfade für mindestens eine Spezies gefunden werden.

Im Belag werden ständig chloridhaltige Partikel deponiert. Einen zusätzlichen Beitrag bildet die Kondensation von Chloriden aus der Gasphase, wobei aufgrund des geringen Partialdrucks dieser Beitrag nicht signifikant ist. Durch Reaktion mit SO_2 oder SO_3 sulfatieren diese Chloride und setzen Chlor frei. Ein Transport des freigesetzten Chlors nach innen ist über die gesamte Reisezeit möglich, da nach Untersuchungen von Harpeng [HARPENG, 2006] die Beläge aufgrund ihrer porösen Struktur keine nennenswerte Barriere

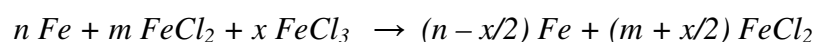
für Gastransport darstellen. Wie oben bereits ausgeführt, reagiert Chlor an der Grenzfläche Eisenoxid-Eisenchlorid mit FeCl_2 teilweise zu (bei dieser Temperatur gasförmigem) FeCl_3 . Ein Teil des Cl wird in das Chloridgitter unter Bildung von überstöchiometrischem FeCl_{2+x} eingebaut. Dies geht, falls das überschüssige Cl nicht Zwischengitterplätze besetzt, mit Fe-Leerstellen einher und erklärt damit die hohe Beweglichkeit der Eisenionen in der Eisenchloridschicht. Bei Besetzung der Zwischengitterplätze würden stattdessen die Cl-Ionen hohe Beweglichkeit besitzen, wie es die Regel für Zwischengitteratome besagt. Ebenso ist eine Durchlässigkeit des Belags für Sauerstoff gegeben, obwohl die Beweglichkeit von Sauerstoff in Fe_2O_3 durch Festkörperdiffusion vernachlässigbar ist, und die Eisenoxidschicht somit eine gute Barriere darstellt. Bis zu einem kritischen Wert des Verhältnisses von Sauerstoff- zu Chlorpartialdruck ($p_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ bar in Abbildung 6-1) liegt das Gleichgewicht der folgenden Reaktion auf der linken Seite



Diese Reaktion bildet also oberhalb dieses Wertes eine Senke für den eintretenden Sauerstoff. Sinkt das Verhältnis unter den kritischen Wert, bleibt FeCl_3 stabil. FeCl_2 hingegen reagiert mit Sauerstoff bis hinunter zu Partialdrücken von $p_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ bar, d.h. der verbleibende eindringende Sauerstoff kann mit dem festen FeCl_2 unter Freisetzung von Cl reagieren. Die erste Reaktion, bei der Eisen auswärts transportiert wird, wäre verantwortlich für die Bildung der äußeren Oxidschicht, die vorhandene Chloride und Sulfate überwächst, während die zweite Reaktion an der inneren Grenzfläche das „saubere“ Oxid bildet. Wie oben diskutiert könnte die Eisenoxidbildung bei hinreichend kleinen Sauerstoffpartialdrücken unterdrückt werden und der Abbau des Eisens vollständig über das Verdampfen von $(\text{FeCl}_3)_2$ erfolgen. Insbesondere soll noch einmal betont werden, dass die FeCl_2 – Schicht alleine nicht korrodierend wirkt, sondern erst bei Antransport von weiterem Chlor als Katalysator für die Korrosion wirkt (siehe Heizexperiment ohne Zufuhr von Chlor, Kap. 5.15)

Die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 6-9 schematisch dargestellt. Die gestrichelten Pfeile stellen den Gasphasentransport dar, die durchgezogenen die chemischen Reaktionen.

I. Fe/FeCl_{2+x}:



II. FeCl_x/Fe₃O₄ + Fe₂O₃:



III. $Fe_2O_3/Cl_2 + SO_2$:

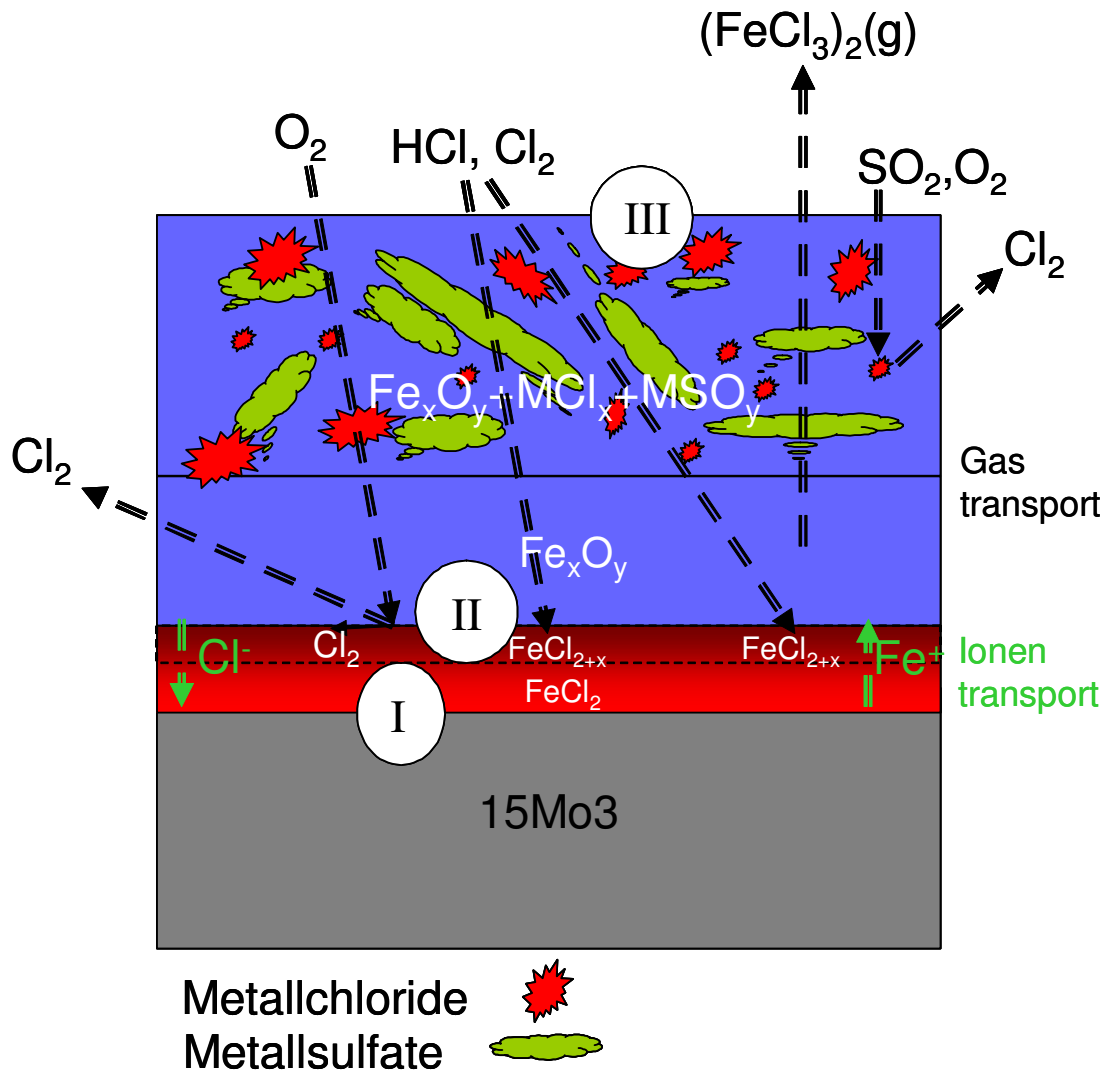
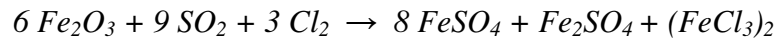
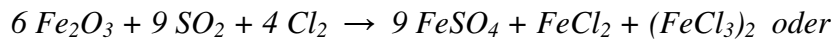


Abbildung 6-9: schematisches Modell der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen

Im Folgenden soll versucht werden, dieses qualitative Bild halbquantitativ zu überprüfen:

Setzen wir die mittlere Abzehrung an der Rohrwand mit ca. 2mm/a an, ergibt eine einfache Umrechnung eine Transportstromdichte für Eisen von

$$j_{Fe} = 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ mol / cm}^2 \text{ s}$$

Um stationäre Schichtdicken zu erhalten, muss durch jede Grenzfläche diese Eisenstromdichte transportiert werden. Hierfür gibt es drei Möglichkeiten: es kann ein auswärts gerichteter ionischer Transport von Fe^{2+} oder von Fe^{3+} stattfinden, es kann ein Gegenstrom von Anionen erfolgen (so dass ein scheinbarer Transport des Fe durch eine Wanderung der jeweiligen Schicht einwärts erfolgt), oder es kann ein molekularer Transport einer Fe-Verbindung über die Gasphase stattfinden. Andererseits müssen die jeweiligen Transportpfade so selektiv sein, dass die thermodynamischen Bedingungen (Partialdrücke der gasförmigen Reaktanden) vorliegen, wie sie für die Koexistenz der jeweiligen Phasen an der Grenzfläche vorliegen müssen. Im Folgenden sollen die jeweils nötigen Transportkoeffizienten abgeschätzt werden und auf Plausibilität überprüft werden:

Für den Transport durch die Chloridschicht kann zunächst die Diffusionskonstante für Fe abgeschätzt werden aus dem ersten Fickschen Gesetz:

$$j_{\text{Fe}} = -D_{\text{Fe}} \frac{\partial c_{\text{Fe}}}{\partial x}$$

Für den die Diffusion treibenden Konzentrationsgradienten des Eisens setzen wir als Konzentration innen (am Stahl) die von reinem Eisen:

$$c_{\text{Fe}}^{\text{rein}} = 7.9 \text{ g/cm}^3 = 0.14 \text{ mol/cm}^3$$

Beträgt an der Grenzfläche Chlorid – Oxid die Eisenkonzentration die Hälfte dieses Wertes und ist die Dicke der Chloridschicht $d_{\text{Chlorid}}=100\mu\text{m}$, ergibt sich ein Gradient der Konzentration von:

$$\frac{\partial c_{\text{Fe}}}{\partial x} \approx \frac{c_{\text{Fe}}^{\text{rein}} - c_{\text{Fe}}^{\text{Chlorid}}}{d_{\text{Chlorid}}} = 7 \text{ mol/cm}^4$$

Hieraus folgt ein Diffusionskoeffizient von

$$D_{\text{Fe}} \approx 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Dieser Wert ist zwar hoch, aber durchaus realistisch für Diffusion in relativ offenen Kristallstrukturen mit einer hohen Defektdichte. Die Kristallstruktur von FeCl_2 besteht aus Cl-Oktaedern mit zentralem Fe-Atom, die über Kantenverknüpfungen zu einer Fläche angeordnet sind. Sowohl zwischen den Oktaedern wie auch zwischen den einzelnen Lagen befindet sich viel freies Volumen. Ein ähnlicher Wert des Diffusionskoeffizienten würde sich für die Cl-Diffusion ergeben. Andererseits kann ein Gastransport (von HCl oder Cl_2) durch das Chlorid ausgeschlossen werden, denn dann würde auch Sauerstoff durchtreten, was aber, wie die Laborexperimente zeigten, nicht der Fall ist (sauerstoffzehrende Reaktionen mit $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, eher notwendiger Ionentransport).

Die einwärts gerichtete molekulare Stromdichte für Sauerstoff durch das Oxid kann ebenfalls geschätzt werden: Der Diffusionskoeffizient für ideale Gase (als solches soll der Sauerstoff hier behandelt werden) ist

$$D_{id} = \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{8RT}{9\pi m_M}}$$

Hierbei ist n die molare Dichte des gesamten Gases, σ der mittlere Streuquerschnitt (für den die Bindungslänge im Quadrat multipliziert mit π gesetzt werden kann), R die Gaskonstante, T die Temperatur und m_M die molare Masse. Für Sauerstoff ergibt sich bei 700K ein Diffusionskoeffizient von $D_{O_2} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Nehmen wir an, dass der Belag keine nennenswerte Oxidsenke bildet, herrscht an der Außenseite des Oxids ein Partialdruck¹ von ca. 0.1 bar, entsprechend einer molaren Dichte von $c_{O_2} = 4.5 \text{ mol/m}^3$. Diese Konzentration fällt über der Oxidschichtdicke $d=1\text{mm}$ auf einen Wert nahe Null, so dass der Konzentrationsgradient

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \approx 4.5 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^4$$

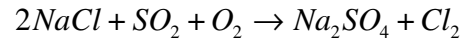
beträgt. Aus dem Fickschen Gesetz folgt damit eine Sauerstoffstromdichte

$$j_{O_2} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2\text{s}$$

Dieser Wert muss allerdings noch deutlich reduziert werden, da durch das Oxid nur ein kleiner Teil freies Volumen (bzw. freier Transportquerschnitt) zur Verfügung steht. Hätte das Oxid eine freie (durchgehende) Porosität von 1%, würde sich der Sauerstoffstrom entsprechend um einen Faktor 100 reduzieren, was aber sicher nur eine grobe Abschätzung ist.

Der Diffusionskoeffizient für FeCl_3 ist durch die größere Molmasse um einen Faktor $(32/127)^{0.5} \approx 0,5$ kleiner. Die Stromdichte ist jedoch bedeutend kleiner, da der Konzentrationsgradient über dem Chlorid sicher weit geringer ist als der des Sauerstoffs. Daher sollte die Umwandlung des Chlorids in ein Oxid bevorzugt nahe der Chloridgrenze ablaufen und damit das „saubere“ Oxid dominieren. Die oben gegebene Erklärung für den zweischichtigen Aufbau des Oxids kann also nur zutreffen, wenn eine weitere Sauerstoffsenke wirksam ist. Hierfür kommt nach den chemischen Analysen praktisch nur eine Schwefelverbindung in Frage. Tritt gleichzeitig mit dem Sauerstoff auch noch SO_2 durch die Oxidschicht ein, kann dies vorhandene Alkali- und Erdalkalichloride sulfatieren. Hierbei wird Sauerstoff verbraucht:

¹ Bei idealen Gasen ist die Summe aller Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck des Gemisches (hier: 1bar). Daraus ergibt sich, dass der Partialdruck gleich dem Produkt aus dem Molenbruch des Gases und dem Gesamtdruck des Gemisches ist.



Ohne eine wirksame Sauerstoffsенke wäre auch nicht erklärbar, weshalb überhaupt Eisenchlorid im Inneren stabil ist.

Eine weitere denkbare Hypothese ist, dass die Reaktionsraten für die verschiedenen Prozesse sehr verschieden sind. Würde das FeCl₃ sehr viel schneller gebildet als es zu Eisenoxid weiterreagiert, könnte es trotz hinreichendem Sauerstoffdruck eine gewisse Strecke durch Gasdiffusion überwinden und erst im Außenbereich des Eisenoxids oder außerhalb des Belags reagieren. Die bisherigen Überlegungen stützen sich wesentlich auf Gleichgewichtsthermodynamik und lassen Fragen der Reaktionskinetik weitgehend außer acht. Leider fehlen für die Reaktionskinetik vielfach fundierte Daten, so dass diese Frage ungeklärt bleibt.

Als letzter Punkt wäre noch die Auflösung des Oxids an seiner Außenseite zu erklären. Hier wäre denkbar (und von den oben erläuterten thermodynamischen Rechnungen gestützt), dass durch Reaktion des Fe₂O₃ mit Cl₂ bei Anwesenheit von SO₂ wieder gasförmiges (FeCl₃)₂ entsteht und abtransportiert wird.

Es soll schließlich noch geprüft werden, ob das hier entwickelte Modell mit weiteren Befunden dieses Projekt und anderen Untersuchungen verträglich ist:

- Untersuchungen an zehn Anlagen ergaben in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen einen signifikanten Unterschied der Abzehrung zwischen An- und Abströmseite. Da in unserem Modell die primäre Cl-Quelle aus der Sulfatierung fester Chloridpartikel rührt, anströmseitig deutlich mehr Partikel angelagert werden, passt dieser Befund zu unserem Modell. Für gasförmige kondensierende Chloride hingegen sollte dieser Unterschied kaum existieren.
- Zudem wurde gefunden, dass eine höhere Strömungsgeschwindigkeit die Korrosionsrate steigert. In den Messungen mit zwei übereinander angeordneten elektrochemischen Sonden bewirkte dies ein niedrigeres Signal der oberen Sonde. Die Erklärung wäre entsprechend Punkt 1, dass eine höhere Partikelfracht pro Zeit und Fläche die Menge freigesetzten Chlors erhöht und damit die Korrosion beschleunigt.
- Das S/Cl-Verhältnis beeinflusst die Korrosionsrate. Hier sind die eigenen Messungen nicht ganz eindeutig, es zeichnet sich jedoch ab, dass eine kurzfristige Erhöhung des Schwefelangebots die Korrosion beschleunigt. Dies wird durch eine verstärkte Cl-Freisetzung durch Sulfatierung erklärt, möglicherweise verstärkt durch eine Erhöhung des Sauerstoffgradienten in der Oxidschicht.
- Wird kein Chlor nachgeliefert, kommt die Korrosion nahezu zum Erliegen. Dies zeigen Experimente von M. Spiegel und ist in Übereinstimmung mit unserem

Nachheizexperiment, bei dem nach wenigen Tagen ein starker Abfall des Korrosionssignals gefunden wurde. Nach dem präsentierten Modell findet der Fe-Transport durch die Chloridschicht aufgrund der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung der FeCl_2 -Schicht und der Abtransport über gasförmiges FeCl_3 statt. Ohne Cl-Nachlieferung sind beide Prozesse nicht möglich.

- Erreicht die verfügbare Cl-Menge einen Mindestwert, dann sind Verfahrenstechnik und Konstruktion der Anlage für die Korrosionsrate entscheidend. Anlagen weisen bei ähnlichen Randbedingungen unterschiedliche Korrosionsraten auf. Insbesondere haben Gleichstromfeuerungsanlagen eine geringere Korrosionsrate. Dieser bisher nicht wirklich verstandene Befund lässt sich wiederum erklären, wenn nicht das gasförmige sondern partikuläres Chlorid der entscheidende Auslöser ist. Neben der Gesamtmenge an verfügbarem Chlor ist auch Ort und Geschwindigkeit der Freisetzung entscheidend. Hier dürfte die Größe und chemische Zusammensetzung der Partikel von entscheidender Bedeutung sein, denn kleine Partikel setzen das Chlor wesentlich schneller frei.
- Interessant und noch nicht in unser Modell eingearbeitet ist der Befund, dass auf Schutzschalen weit weniger Korrosion gefunden wird als am Rohr an gleicher Stelle. Dies wurde durch gesicherte Beobachtungen im GKS festgestellt. Möglicherweise befindet man sich hier bei Temperaturen, bei denen auch FeCl_2 schon einen so hohen Dampfdruck hat, dass es nicht stabil auf der Schale bleibt. Andererseits könnte dann Schmelzkorrosion einsetzen, die ansonsten hier ausgeschlossen werden konnte. Da hierzu aber keine weitergehenden Untersuchungen durchgeführt wurden, kann dieser Punkt nicht geklärt werden.

7 Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Versuchen und Analysen konnte ein Modell der Korrosionsvorgänge auf den Stahloberflächen der Überhitzerrohre entwickelt werden. Dieses Modell ist in der Lage, die beobachtete Schichtbildung und deren Veränderungen unter verschiedenen Bedingungen zu erklären. Einige der das Modell stützenden Langzeitversuche konnten jedoch wegen der limitierten Zeitdauer des Projekts noch nicht statistisch abgesichert werden. So wäre es wünschenswert, sowohl das Aerosol-experiment wie auch das Nachheizexperiment zu wiederholen. Ersteres würde gesicherte Aussagen über die Wirkung eines erhöhten Chloridangebots erlauben, letzteres wäre nötig, um die Entwicklung des Schichtaufbaus über einen längeren Zeitraum bei gleich bleibender Temperatur nach Beendigung der Cl_2 und SO_2 Zufuhr zu erfassen. Dabei sollte das Aerosolexperiment mit Eindüsung unterschiedlicher Chloride wiederholt werden um die in diesem Projekt gefundene spezielle Rolle des CaCl_2 zu bestätigen. Dazu könnten auch Versuche mit zugesetztem gasförmigem Chlor (HCl , Cl_2) unter den realen Bedingungen am Überhitzer gemacht werden. Laborexperimente im Rahmen einer Bachelorarbeit sind bereits in Vorbereitung.

Weitergehende Messungen wären auch im Hinblick auf die relative Korrosionsunempfindlichkeit der Sicromal - Schutzschalen (im Vergleich zu 15Mo_3) notwendig, um diese in unserem Modell einzuordnen. Möglicherweise befindet man sich hier bei Temperaturen, bei denen FeCl_2 schon einen so hohen Dampfdruck hat, dass es nicht zur Ausbildung stabiler Eisenchloridschichten auf der Schale kommt. Andererseits könnte bei höheren Temperaturen Schmelzkorrosion einsetzen, die ansonsten hier ausgeschlossen werden konnte. Weitergehende Untersuchungen könnten diesen Punkt klären.

Ebenfalls hochinteressant wären Messungen an weiteren Anlagen, um die generelle Übertragbarkeit der bisher gefundenen Ergebnisse abzusichern. Über die Einzelmessungen an zwei Anlagen mit einem von der MVA Schweinfurt stark abweichenden Korrosionsverhalten hinaus wäre es wünschenswert, systematische (d.h. zeitaufgelöste) Untersuchungen des Korrosionsverhaltens an weiteren Anlagen vorzunehmen. Daneben wäre es sehr nützlich, den Einfluss von Abgastemperatur und Position in der Anlage (1., 2., 3., 4. Zug) auf die Korrosion zu studieren. Frühere Messungen ergaben ein so genanntes Korrosionsdiagramm (Abbildung 7-1, [Kümmel1994]), in welchem Linien konstanter Korrosionsrate für unterschiedliche Rohrwand- und Abgastemperatur eingetragen sind. Unsere Messungen lassen sich hier einfügen (rote und grüne Kurve in Abbildung 7-1),

wenn man für die Abhängigkeit der Korrosionsrate von beiden Temperaturen jeweils einen thermisch aktivierten Prozess annimmt:

$$C = C_0 \left(\exp\left(-E_1 \cdot \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_{W_0}}\right)\right) \cdot \exp\left(-E_2 \cdot \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_{R_0}}\right)\right) \right)$$

Für die Aktivierungsenergie E_1 , die die Abhängigkeit von der Rohrwandtemperatur erfasst, kann unser gemessener Wert von 36kJ/mol benutzt werden. Die rote Kurve ergibt sich für eine Aktivierungsenergie $E_2=100$ kJ [BOSSMANN, 2006], ist aber in relativ schlechter Übereinstimmung mit den Messungen, während ein Wert von $E_2=40$ kJ/mol hervorragend auf die Messungen passt.

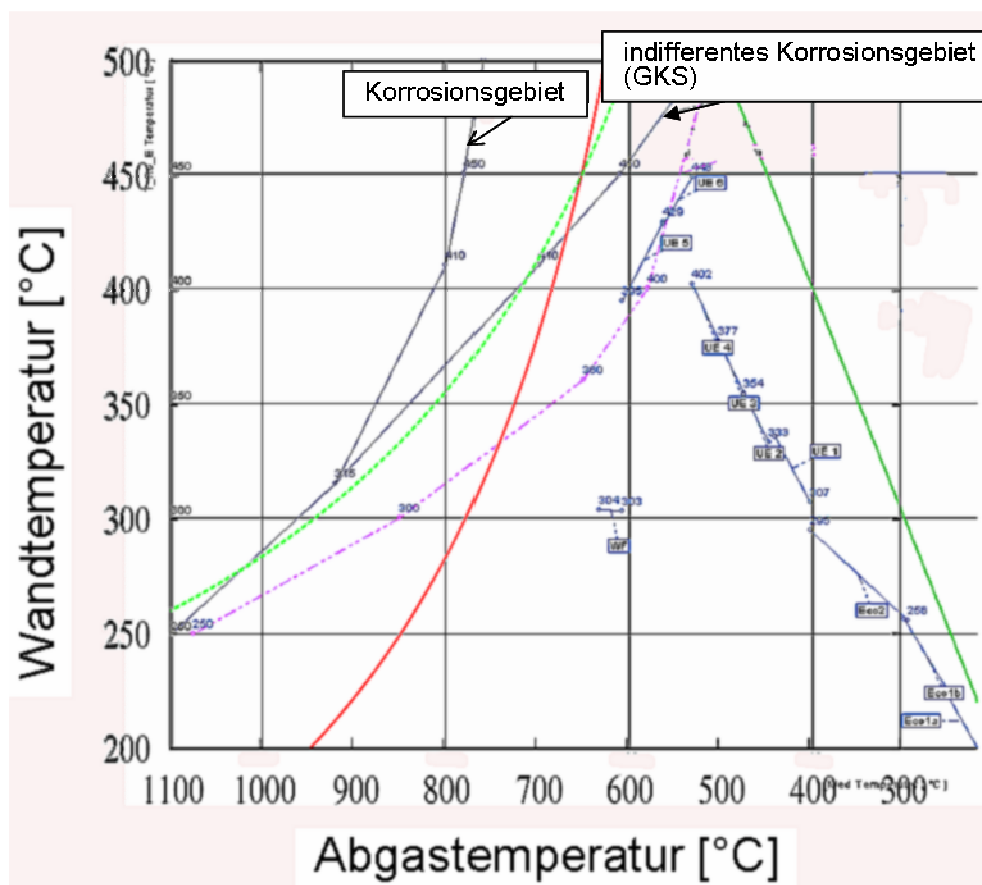


Abbildung 7-1: Korrosionsdiagramm nach [Kümmerl, 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke, 2004] für das GKS, rote und grüne Kurven sind aus Sondenmessungen (siehe Text)

Schließlich wären weitere Experimente sinnvoll, in denen gezielt die Anströmung der Sonde variiert wird. Denkbar hierfür wären z.B. Zusätze unterhalb der Sonde, die die Strömung an- oder ableiten.

8 Literaturverzeichnis

- [**BOSSMANN, 1995**] BOSSMANN; SINGHEISER: Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in MVA. In: 1995
- [**BROWN, 1947**] Brown, M. H., W. B. DeLong und J. R. Auld (1947): Corrosion by chlorine and by hydrogen chloride at high temperatures. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **39**: 839-844.
- [**CRAWFORD, 1972**] CRAWFORD, J. H.; SLIFKIN, L.M.: Point Defects in Solids, Vol.1, General and Ionic Crystals. New York, London: Plenum Press, 1972
- [**CRIMMANN, 2006**] P. CRIMMANN, D. BENDIX, J. METSCHKE, M. FAULSTICH: Schichtentwicklung mittels Korrosionssonden in Energieerzeugungsanlagen, 2006
- [**DEPENTORI, 2006**] DEPENTORI, F.: Untersuchung der Korrosion von Reinaluminium und V2A-Edelstahl durch elektrochemisches Rauschen, Bachelorarbeit Universität Augsburg, Oktober 2006
- [**Fielder, 1984**] Fielder, W. L., C. A. Stearns und F. J. Kohl (1984): Reactions of NaCl with gaseous SO₃, SO₂ and O₂. Journal of the Electrochemical Society **131**: 2414-2417.
- [**GELLINGS**] GELLINGS, P.J.: Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen. München, Wien: Carl Hanser Verlag
- [**HARPENG, 2006**] HARPENG, J. ; R. WARNECKE: Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen . In: VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25./26.04.2006.. : , 2006
- [**HERZOG, 2005**] HERZOG, TH., METSCHKE, J. Korrosionsbeständigkeit von Schweiß-Plattierungen (Alloy 625) mit unterschiedlichen Eisenaufmischungen - Schott-Verdampferrohre nach 35.000 Betriebsstunden; Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH , Goslar (<http://www.chemin.de/teile/basis.php?lang=de&wasanzeigen=vo&welche=21>)
- [**KAUTZ, 1972**] KAUTZ, K.; J. TICHATSCHKE : Zusammenhänge zwischen Abgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. In: VGB Kraftwerkstechnik 52(3): 249-263., 1972
- [**KAUTZ, 2005**] KAUTZ, K.; WARNECKE, R.: Belagkennwerte in Müllverbrennungsanlagen – Teil 4: Bisherige Erfahrungen zur Bildung von korrosions- und verschmutzungsgefährdenden chemischen Komponenten im Feuerraum und ihren Umwandlungen im Abgasweg sowie ihre Auswirkungen auf Korrosionsraten an Überhitzern. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005
- [**KOFSTAD, 1988**] P. KOFSTAD: High Temperature Corrosion. In: Elsevier Applied Science Publishers. London , 1988

- [**KÜMMEL, 1994**] KÜMMEL, J. : Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen. In: Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, Düsseldorf, 21./22.2.1994. Düsseldorf: VDI Bildungswerk, 1994
- [**MANSFELD, 1993**] F. MANSFELD; H. XIAO: In: J- Electrochem. Soc. 140 (1993) 2205. : , 1993
- [**Matsuda, 2005**] Matsuda, H., S. Ozawa, K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima und T. Yanase (2005): Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. Chemical Engineering Science **60**: 545-552.
- [**SCHETTLER, 2000**] D. SCHETTLER, J. KOWALCZYK, K.HÜBNER, K.GÖRNER: In: VGB-Kongress: Kraftwerke 2000, 10.-12. Oktober 2000 in Düsseldorf. Düsseldorf, 2000
- [**SCHETTLER, 2004**] SCHETTLER, D.; GÖRNER, K. : Quantitative Online-Erfassung der Korrosion von Kesselrohrwerkstoffen in fossil befeuerten Betriebsdampfzeuger unter Extrembedingungen. Essen: , 2004
- [**SCHLOSSER, 1998**] SCHLOSSER, M.: Aufbau eines Praktikumsversuchs: Das Phasendiagramm PbBi. In: Zulassungsarbeit im Rahmen des 1. Staatsexamens für das Lehramt an Gymnasien. Augsburg: 1998
- [**SCHÜTZE, 2000**] SCHÜTZE (ED.): Corrosion and Environmental Degradation. In: Vol. I, Materials Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2000
- [**SCHROER, 2003**] C. SCHROER, J. KONYS, : Abgasseitige Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen. In: Wissenschaftliche Berichte des FZ Karlsruhe, FZKA 6695. Karlsruhe
- [**SPIEGEL, 2003**] SPIEGEL, M.: Salzschnmelzen-Korrosion an Überhitzern und Verdampfern. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2
- [**SPIEGEL W. , 2006**] SPIEGEL, W.; HERZOG, T.; JORDAN, R.; MAGEL, G.; MÜLLER, W.; SCHMIDL, W.: Korrosion durch Einsatz von Biomasse- und Ersatzbrennstoffen: Bedarf für belagsgestützte Korrosionskenngrößen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. und Beckmann, M. (Hrsg.): *Energie aus Abfall. Band 2. Neuruppin: TK Verlag*
- [**STERN, 1957**] STERN, M.; GEARY, A.L.: Electrochemical polarization: A theoretical analysis of the shape of polarization curves. In: J Elektrochem. Soc. 104(1) (1957) 56-63.
- [**VAUGHAN, 1978**] VAUGHAN, D. A., H. H. KRAUSE, W. K. BOYD (1978): Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing. Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gas. R. W. Bryers (Hrsg.), S. 473-493. New York, Hemisphere Publishing Corporation.
- [**VGB**] : VGB-Forschungsprojekt 184 - Komet 650
- [**WARNECKE, 2003**] WARNECKE, R: Neue Ansätze zum Verständnis der abgasseitigen belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003

[WARNECKE, 2004] WARNECKE, R. : Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im abgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. In: VGB PowerTech 9(4): 52-59.

Anhang: Flussschema korrosionsrelevanter Stoffe in Verbrennungsanlagen

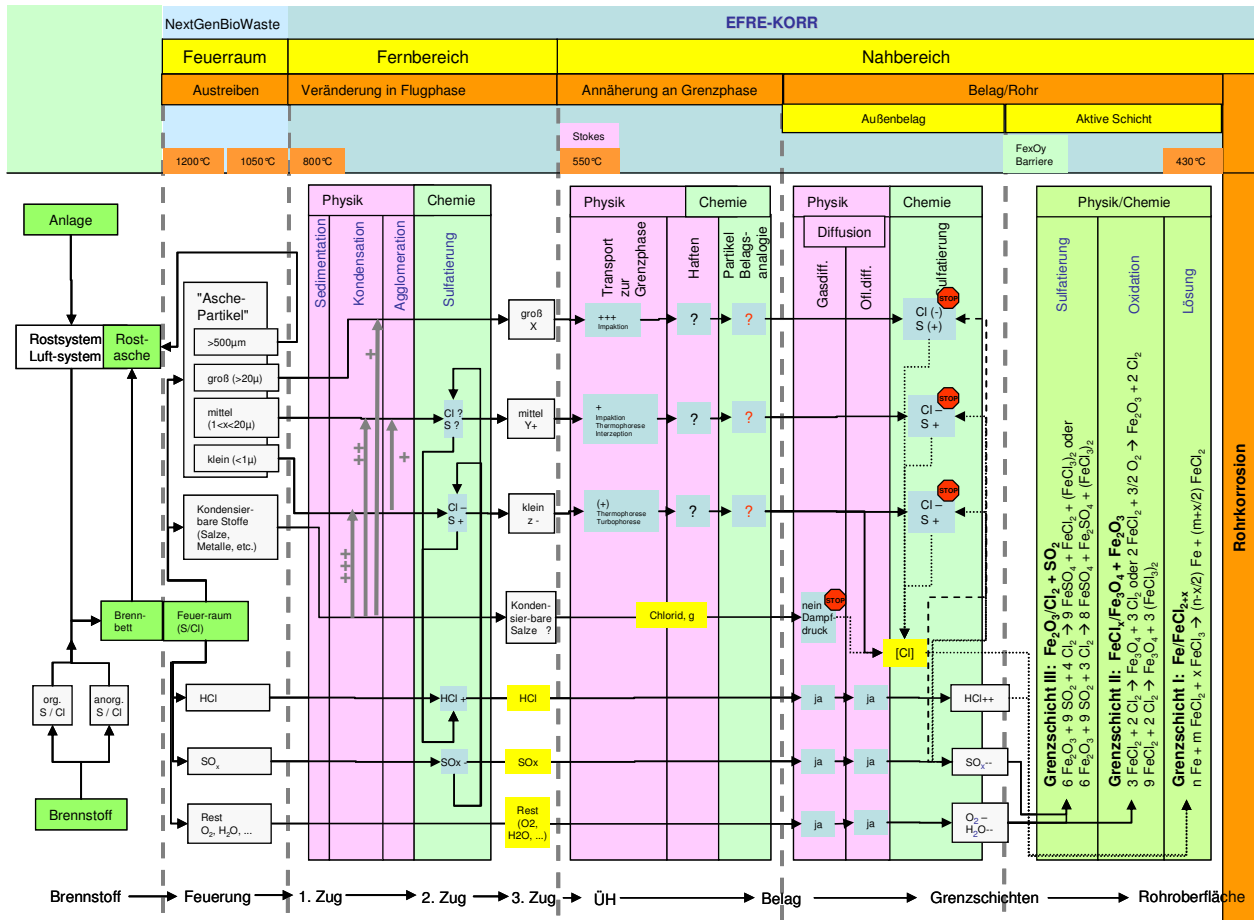


Abbildung A-1: Übersicht über den Stofffluss vom Brennbett bis zur Korrosionsfront auf dem Überhitzer