



**Gemeinschaftskraftwerk
Schweinfurt GmbH**

GKS • Hafenstraße 30 • 97424 Schweinfurt



bifa
Umweltinstitut



Vorhaben EU19:

Korrosion in Anlagen zur thermischen
Abfallbehandlung
**Entwicklung und Betrieb einer online
Korrosionssonde**
Vorhaben EU 19

- Sonde -

Schlussbericht

April 2007

Projektbeteiligte

Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

Dr. Ragnar Warnecke (09721 6580-120)

Dipl.-Ing. Volker Müller

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

Prof. Dr. Siegfried Horn

Prof. Dr. Ferdinand Haider

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	9
2.	Ziel des Vorhabens	10
3.	Stand des Wissens	12
3.1.	Ursachen der Korrosion.....	12
3.2.	Maßnahmen gegen Korrosion	16
3.3.	Methoden zur Korrosionsmessung	17
3.4.	Elektrochemische Messungen	19
4.	Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden	22
4.1.	Messung des Polarisationswiderstands	22
4.2.	Entwicklung einer Korrosionssonde	25
4.3.	Sondenbeschreibung und Entwicklungsschritte	26
4.4.	Analysen von Belägen und Korrosionsprodukt.....	29
5.	Messungen	33
5.1.	Potentiostatische Langzeitmessung.....	34
5.2.	Ergebnisse von Parallelmessungen mit zwei unabhängigen Sonden.....	37
5.3.	Messung der Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands und des freien Korrosionspotenzials.	38
5.4.	Verhalten des Polarisationswiderstands und des freien Korrosionspotentials unter gezielter Variation der Abgaszusammensetzung.....	42
5.5.	Nachreaktionen des Korrosionsprodukts und des Belags bei 430 °C an Luft	49
5.6.	Messungen in Vergleichsanlagen	52
5.6.1.	Anlage B (geringe Korrosion)	52
5.6.2.	Anlage AX (hohe Korrosion).....	54
6.	Thermodynamische Rechnungen	59
7.	Modellbildung und Vergleich mit Messergebnissen	67
8.	Zusammenfassung	74
	Literaturverzeichnis	76
	Anhang: Flussschema korrosionsrelevanter Stoffe in Verbrennungsanlagen	78

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1:	<i>Einordnung der Korrosionsmodelle in das Feld möglicher Einflussgrößen (nach [Warnecke, 2004], bearbeitet)</i>	15
Abbildung 3-2:	<i>Schema möglicher Optimierungsmaßnahmen</i>	16
Abbildung 3-3:	<i>Überblick über eingesetzte und mögliche Verfahren zur Überwachung des Korrosionsfortschritts</i>	18
Abbildung 4-1:	<i>Verlauf des gemessenen Korrosionssignals über der Zeit, kalibriert auf eine anschließende Messung der Abzehrung. Grüne Kreuze: gemessener Dickenverlust</i>	23
Abbildung 4-2 :	<i>Aufbau in der Anlage: im linken Bild der Schrank in dem die Messelektronik und der Messrechner untergebracht waren; rechts zwei Sonden in der Anlage eingebaut.....</i>	25
Abbildung 4-3:	<i>schematische Darstellung der Sondenkonstruktion</i>	27

Abbildung 4-4:	<i>Explosionsdarstellung des Sondenkopfes mit den drei Messelektroden und der Korrosionsprobe.....</i>	<i>28</i>
Abbildung 4-5:	<i>Foto vom Sondenkopf mit drei Messringen und einer Korrosionsprobe..</i>	<i>28</i>
Abbildung 4-6:	<i>Zur Probencharakterisierung eingesetzte Messmethoden</i>	<i>29</i>
Abbildung 4-7:	<i>Entstehungstiefe charakteristischer Signale.....</i>	<i>29</i>
Abbildung 4-8:	<i>Funktionsweise des DSC</i>	<i>31</i>
Abbildung 4-9:	<i>Beugung eines Röntgenstrahls an den Gitterebenen eines Kristalls. Die gebeugte Strahlung wird von einem Szintillationszähler registriert.</i>	<i>32</i>
Abbildung 5-1:	<i>Übersicht über die während der Projektlaufzeit durchgeführten Sondenmessungen</i>	<i>33</i>
Abbildung 5-2:	<i>Korrosionsstrom und –potential vom 28.6.2005 bis 20.9.2005 (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)).....</i>	<i>34</i>
Abbildung 5-3:	<i>a) Korrosionsleitwert und –potential von 28.6. bis 9.7.2005.....</i>	<i>35</i>
Abbildung 5-4:	<i>Korrosionsstrom i_0 (aus Gleichung (4-2)) über der Zeit mit 3 Ereignissen im Betrieb (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C))</i>	<i>35</i>
Abbildung 5-5:	<i>Korrosionsstrom aus Abb. 4-4 korreliert mit Betriebsdaten (grau hinterlegtes Teil-Diagramm)</i>	<i>36</i>
Abbildung 5-6:	<i>Korrosionsleitwert und Korrosionsspannung von zwei Sonden an unterschiedlichen Positionen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)).....</i>	<i>37</i>
Abbildung 5-7:	<i>Verlauf des Korrosionsleitwert (rot) und der Temperatur (grün) während kurzzeitiger Temperaturvariationen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C und abweichend))</i>	<i>38</i>
Abbildung 5-8:	<i>Korrosionsleitwert und –potential während der Temperaturvariationen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Referenztemperatur 430 °C)).....</i>	<i>39</i>
Abbildung 5-9:	<i>Arrheniusplot des Korrosionsleitwerts aus Abbildung 5-8</i>	<i>40</i>
Abbildung 5-10:	<i>Korrosionsleitwert und Temperaturverlauf während und nach einer zwei Tage dauernden Temperaturabsenkung (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)).....</i>	<i>41</i>
Abbildung 5-10 a:	<i>Korrosionsleitwert und Temperatur einer Sondenmessung in einem Zeitraum, in dem die Russbläser viermal eingesetzt wurden.....</i>	<i>44</i>
Abbildung 5-11:		<i>44</i>
Abbildung 5-12:	<i>Korrosionssonde mit Aersolzuleitung.....</i>	<i>44</i>
Abbildung 5-13:	<i>Korrosionspotenzial und -leitwert der Aerosolbeaufschlagten Sonde über einen Zeitraum von zwei Wochen. (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	<i>46</i>
Abbildung 5-14:	<i>Elementverteilungsbilder der dem Aerosolstrom zugewandten äußeren Belagsschicht eines Probenrings (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	<i>46</i>
Abbildung 5-15:	<i>Überlagerung der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenze zwischen Stahl (rechts unten im Bild) und Belag (links oben) aus Abbildung 5-14.....</i>	<i>47</i>
Abbildung 5-16:	<i>Verteilung der Elemente von der Stahloberfläche (links) bis zur Belagsoberfläche (rechts) in Atomprozent (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	<i>48</i>
Abbildung 5-17:	<i>Sondenring nach ungefähr drei Monaten in der Anlage und einer Woche außerhalb der Anlage im Ofen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	<i>48</i>
Abbildung 5-18:	<i>Korrosionsstrom und Leitwert gemessen während des Nachheizversuchs im Ofen (GKS, Muffelofen, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	<i>50</i>
Abbildung 5-19:	<i>Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht auf einem Sondenring nach einer Woche bei 430 °C im Nachheizofen. Zur besseren Übersicht sind Hilfslinien eingezeichnet.....</i>	<i>51</i>

Abbildung 5-20:	<i>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, 17.5m , Abgastemperatur=550 °C, Rohrwandtemperatur=430 °C).....</i>	52
Abbildung 5-21:	<i>Korrosionsleitwert (grün, rot) und Korrosionspotenzial (blau). (Anlage B, 23.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C, Abgastemperatur 550 °C).....</i>	53
Abbildung 5-22:	<i>integrierter Korrosionsstrom, rechts in Dickenabtrag in mm umgerechnet (Anlage B, Linie 2, 25m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C, Abgastemperatur 550 °C)</i>	54
Abbildung 5-23:	<i>zeitliche Entwicklung des Korrosionsleitwerts während der gesamten Messdauer von drei Monaten (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2,, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	55
Abbildung 5-24:	<i>Aus dem Korrosionsstrom über den gesamten Zeitraum der Messung ermittelte Abzehrrate (Daten geglättet) (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	56
Abbildung 5-25:	<i>Dickenverlust in mm in Abhängigkeit von der Zeit (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2, Rohrtemperatur 430 °C)</i>	57
Abbildung 5-26:	<i>Elementverteilungsbilder von der Grenze zwischen Stahl und Korrosionsprodukt eines Sondenrings . Unten rechts befindet sich der Stahl, nach links oben erstrecken sich Korrosionsprodukt und Belag. (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2,, Rohrtemperatur 430 °C).....</i>	58
Abbildung 5-27:	<i>Elementverteilungsbild von Kohlenstoff und die Zusammensetzung des markierten Bereichs (Tabelle) in Atomprozent (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 - Zug 2, Rohrtemperatur 430 °C)</i>	58
Abbildung 6-1:	<i>Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm.....</i>	60
Abbildung 6-2:	<i>Fe – Cl Phasendiagramm.....</i>	61
Abbildung 6-3:	<i>Diagramm der aus Fe₂O₃, SO₂, und CaCl₂ entstehenden Phasen bei 700 K</i>	62
Abbildung 6-4:	<i>Diagramm der aus Fe₂O₃, SO₂, und NaCl entstehenden Phasen bei 700 K</i>	63
Abbildung 6-5:	<i>Diagramm der aus Fe, Cl₂ und O₂ entstehenden Phasen bei 700 K.</i>	64
Abbildung 6-6:	<i>Phasendiagramm des Systems Fe₂O₃ – Cl₂ – SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms befindet sich gasförmiges (FeCl₃)₂ im Gleichgewicht mit Feststoffphasen.</i>	65
Abbildung 6-7:	<i>Phasendiagramm des Systems Fe – Cl₂ – O₂ - SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms koexistieren FeCl₂ FeS und FeS₂ und Fe₂O₃ und Fe₃O₄.</i>	66
Abbildung 7-1:	<i>zeitliche Entwicklung der Schichtstruktur an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag</i>	67
Abbildung 7-2:	<i>schematisches Modell der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen</i>	70
Abbildung 8-1:	<i>Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke, 2004] für das GKS, rote und grüne Kurven sind aus Sondenmessungen (siehe Text).....</i>	75

Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Werkstoffe

Werkstoff-Nr. 1.5415

Zusammensetzung :

	C	Mo	Mn	Cr	Ni	P	S
Mas- sen-%	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

Piranhalösung 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



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 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 Jahresdurchsätze 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 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).

2. Ziel des Vorhabens

Die Korrosion wird durch Chlor verursacht, welches durch die Abgase und Aerosole an die Rohre transportiert wird. Die Korrosivität der Abgase und Aerosole schwankt regional und saisonal mit der Müllzusammensetzung teilweise deutlich. Dazu kommt, dass die Müllzusammensetzung, seit Inkrafttreten des Deponiegesetzes im Juni 2005, deutlichen Änderungen unterlag. Deshalb erschien es wünschenswert, die Auswirkungen von prozess- und anlagentechnischen Änderungen in der MVA zur Minimierung der Korrosion online zu verfolgen, und auch die Wirkung kurzzeitiger Schwankungen der Müllzusammensetzung hiermit zu kontrollieren. Die Optimierung der Prozesssteuerung der MVA ist ebenfalls eine Möglichkeit die Korrosion zu verringern. Für eine solche Optimierung ist ein Wissen über die zeitlichen Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern der MVA und dem Korrosionsangriff notwendig. Ein Teil des hier beschriebenen Projekts bestand in der Entwicklung einer dauerhaft funktionierenden Sonde, mit der eine online Überwachung der Korrosion möglich sein sollte.

Die Korrosionsbeanspruchung im Bereich der Endüberhitzer wird als wesentlich durch eine chlorhaltige Atmosphäre und chlorid-/sulfatreiche Salzschnmelzen verursacht angenommen. 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 korrosionsreduzierende Maßnahmen von Prozessseite her zu ergreifen. Dieses Projekt sollte, mit den anderen Teilprojekten, dazu beitragen ein solches Modell zu entwickeln.

Um solche zeitlichen Zusammenhänge zu erfassen und zu korrelieren, sollten zeitlich aufgelöste Messungen des Korrosionsangriffs bei gleichzeitiger Erfassung der Prozessparameter der MVA durchgeführt werden. Dazu wurde eine Sonde entwickelt und betrieben, mit der sowohl die Online-Überwachung der Korrosionsrate auf der Basis elektrochemischer Verfahren als auch 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. Die Elektroden bzw. Probenkörper waren aus einem niedrig legierten Kohlenstoffstahl (15Mo3), der auch für die Überhitzer verwendet wird. Außerdem sollte die Probertemperatur der Temperatur der Überhitzerrohroberflächen möglichst ähnlich sein. Dabei wurde eine Erfassung der relativen Änderungen der Korrosionsrate als ausreichend angesehen. Die online Überwachung durch potentiostatische Messungen (siehe Kapitel 4.1) sollte es ermöglichen, die aktuellen Korrosionsvorgänge mit Anlagenparametern zu korrelieren.

Ein anderes Ziel der Sondenentwicklung war es, Stahlproben aus dem in der Anlage verwendeten Überhitzermaterial ins Abgas einzubringen und unter normalen Betriebs-

bedingungen korrodieren zu lassen. Aufgrund der Flexibilität im Ein- und Ausbau der Sonde war es möglich, in verschiedenen zeitlichen Abständen eine Vielzahl von Proben zu entnehmen, um statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten. Zur Erarbeitung eines Modells über die Prozesse an der Korrosionsfront zwischen Stahl und Belag sollten sowohl die elektrochemischen Messungen als auch die Ergebnisse aus der Analyse der Beläge (EU16) auf den Sondenringen herangezogen werden. Zur Überprüfung des Modells wurden außerdem thermodynamische Rechnungen durchgeführt.

Da dieses Projekt in sehr enger Kooperation und starkem Überlapp mit Projekt EU16 („Beläge“) 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.

3. Stand des Wissens

Die genaue Kenntnis der Korrosionsmechanismen, die in der Vergangenheit ausführlich untersucht wurden, deren Abhängigkeit von Prozessparametern und deren modellhafte Beschreibung war für die Durchführung des Projekts ein notwendiger Grundstein. Deshalb soll im Folgenden noch einmal der zu Projektbeginn aktuelle Wissensstand (teils mit Verweis auf Ergebnisse dieses Vorhabens) dargestellt werden.

Die relevanten Korrosionsmechanismen für die abgasseitige Korrosion in MVAs sind vielfältig. Die häufigsten Korrosionserscheinungen sind Flächenkorrosion, lokale Korrosion, Erosionskorrosion und Spannungsrisskorrosion. Zu Einzelheiten sei auf Lehrbücher der Korrosion [SCHÜTZE, 2000] [KOFSTAD, 1988], sowie einen ausführlichen Bericht über den Stand der Forschung zur abgasseitigen Korrosion in MVA des Forschungszentrums Karlsruhe verwiesen [SCHROER, 2003].

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 (UH)

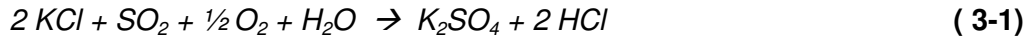
Nach bisherigem Erkenntnisstand wird die Korrosion hauptsächlich durch Substanzen mit hohem Chlor-, Alkali- und Erdalkalimetallanteil verursacht, die in Form von gasförmigen Anteilen oder Aerosolen in den Abgaspartikeln und schließlich in den Rohrbelägen deponiert werden. In der Literatur werden auch 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 Tabelle 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 Salzschmelzen.

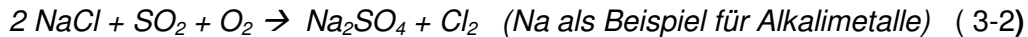
Die im Bereich der Überhitzer deponierten Partikel [siehe Bericht zu Projekt EU13] sind im allgemeinen reicher an Sulfaten als in vorgelagerten Bereichen der MVA, bestehen

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 $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$ [Fielder, 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 [Fielder, 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 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 (vgl. [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.

Die Einordnung der in Tabelle 3-1 genannten Modellvorstellungen zur Korrosion in das Feld der wichtigsten Einflussgrößen Temperatur und chemische Zusammensetzung von Abgas und Belägen zeigt Abbildung 3-1.

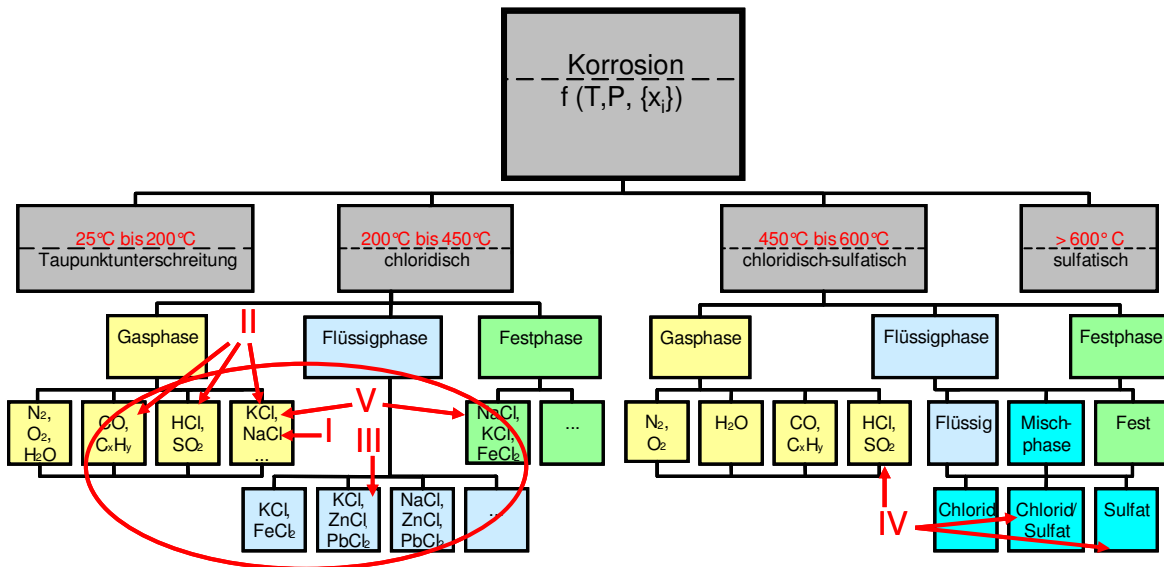


Abbildung 3-1: Einordnung der Korrosionsmodelle in das Feld möglicher Einflussgrößen (nach [Warnecke, 2004], bearbeitet).

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, haben unsere Arbeiten gezeigt, dass folgende Bedingungen erfüllt sein müssen:

- 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 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°-450°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.

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:

- 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.

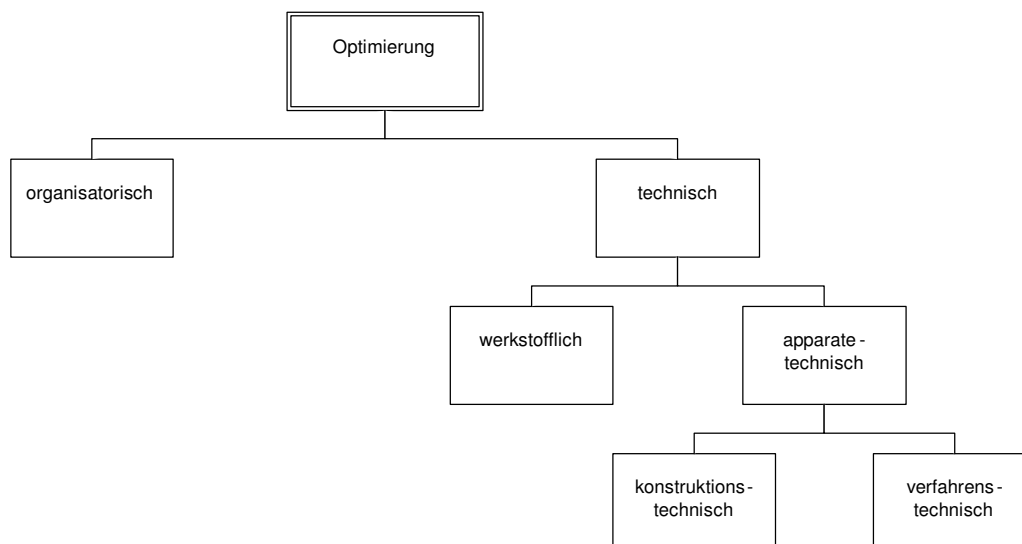


Abbildung 3-2: *Schema möglicher Optimierungsmaßnahmen*

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 Flammgespritzens 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, wie z.B. Prisma, Temelli-Balken, Tetratubes, Ecotubes)
- dynamische Mischer (d.h. Eindüsung von Fluiden, wie z.B. Luft, Rezirkulationsgas, Dampf).

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. Methoden zur Korrosionsmessung

Die Vielzahl der Korrosionsmechanismen, die sich gegenseitig bedingen oder beeinflussen können, und die sich aufgrund der im Verlauf des Betriebs auftretenden unterschiedlichen Abgaszusammensetzung ändern können, macht die eindeutige Identifikation der Parameter, die das räumliche und zeitliche Auftreten der Korrosion während des Betriebs einer Anlage bestimmen, schwierig. Hinzu kommt, dass die konstruktiven Besonderheiten einer Anlage Einfluss auf Strömungsgeschwindigkeiten und Ablagerung der Abgaspartikel haben und somit für die Korrosion eine große Rolle spielen. Aufgrund dieser Komplexität wurden in der Vergangenheit die meisten Untersuchungen auftretender Korrosionsmechanismen unter Laborbedingungen durchgeführt. Dabei wurden Korrosionsvorgänge unter kontrollierter Atmosphäre und Temperatur des Werkstücks untersucht, die allerdings nur bedingt die Realität in einer MVA widerspiegeln.

Um das Korrosionsverhalten unter realen Bedingungen zu untersuchen und dennoch die Relevanz einzelner Prozesse beurteilen zu können, war die Durchführung von Untersuchungen notwendig, die den Korrosionsangriff zeitlich aufgelöst (online) erfassen. Solche Untersuchungen sollten mit den Betriebsparametern der Anlagen zeitlich korreliert wer-

den, um Möglichkeiten des Eingriffs von dieser Seite auf korrosionsfördernde Bedingungen zu erforschen.

Folgende Abbildung gibt einen Überblick über potentielle Methoden zur Bestimmung des Korrosionsfortschritts.

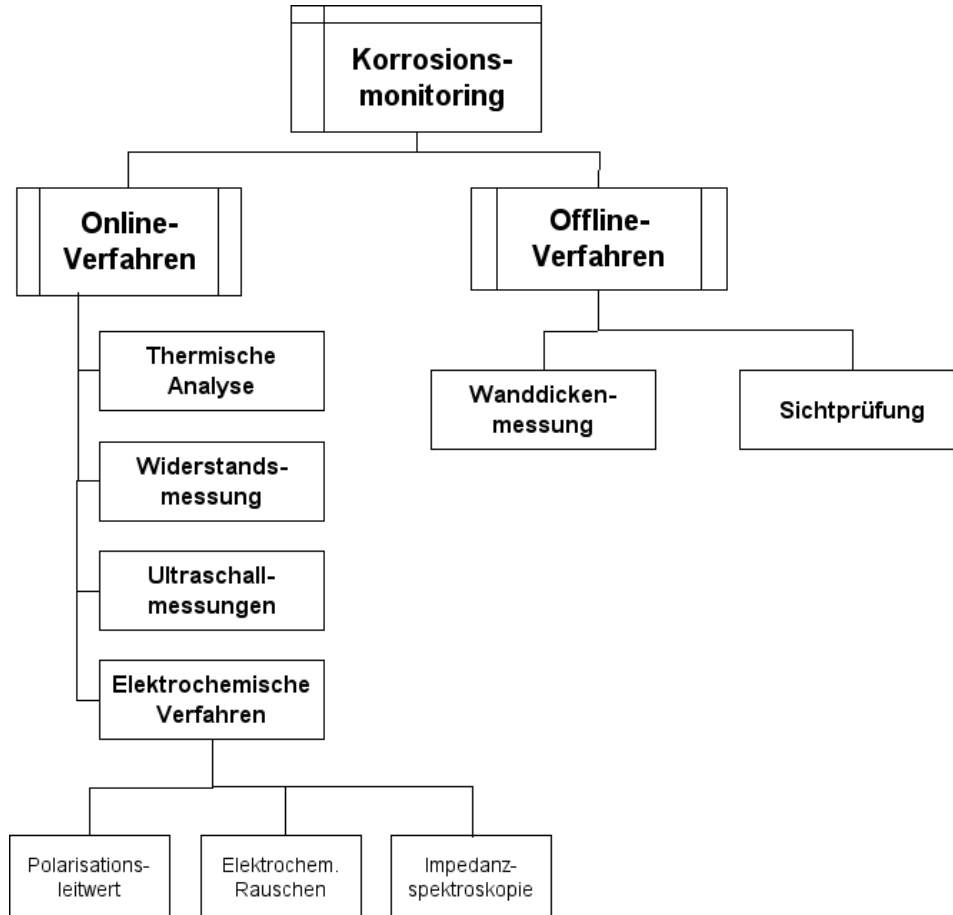


Abbildung 3-3: Überblick über eingesetzte und mögliche Verfahren zur Überwachung des Korrosionsfortschritts

In der Literatur [PÉREZ TRUJILLO] wird eine Reihe von Methoden, den Korrosionsangriff online oder zumindest zeitnah zu verfolgen, diskutiert:

Durch die Messung der lokalen Temperatur einer temperierten Sonde ist es im Prinzip möglich, chemische Reaktionen an der Korrosionsfront aufgrund ihrer Reaktionsenthalpie zu verfolgen [Patent JP61118650, Japan, 1986]. Ein erheblicher Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Empfindlichkeit und die Anfälligkeit auf Störeffekte, hervorgerufen z.B. durch Schwankungen in der Partikelstromdichte, Fehler in der Temperaturmessung wegen nicht bekannter Wärmeleitfähigkeit des stark inhomogenen Mediums usw.

Ebenfalls ein japanisches Patent [JP5118204, 1993] beschreibt ein Verfahren, die Abzehrung eines Metallkörpers über die Änderung des elektrischen Widerstands zu messen. Hier dürfte der Nachteil vor allem in der Temperatur- und in der Geometrieabhängigkeit des Verfahrens liegen. Eine ungleichmäßige Abzehrung wird das Signal stark verzerren.

Zeitnah, aber nicht online ist ein Verfahren, das an der TU München entwickelt wurde: hier werden auf einer speziellen Sonde thermostatisierte Testkörper mit dem zu prüfenden Material beschichtet und die Änderung der Schichtdicke nach Sondenentnahme mit Röntgenfluoreszenz oder anderen Verfahren bestimmt. Nachteil hier ist der recht hohe Analysenaufwand und die Tatsache, dass das Verfahren kein kontinuierliches Signal zur Verfügung stellt.

Schließlich kann der Korrosionsangriff unmittelbar (d.h. mit sehr hoher Zeitauflösung) durch die im Folgenden erläuterten elektrochemischen Methoden verfolgt werden.

Auf der Basis dieser elektrochemischen Verfahren wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Messsonden konstruiert, die in der Lage sind den Korrosionsangriff online zu verfolgen. Die meisten dieser Sonden sind jedoch für einen Einsatz in der chemischen Industrie in Flüssigkeiten oder Gasen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ausgelegt (z.B. die in <http://www.intercorr.com/> beschriebene).

Die Entwicklung einer Sonde, die für den Einsatz in MVA bestimmt ist, wird von Schettler [SCHETTLER, 2004] beschrieben. Diese Sonde misst den Korrosionsangriff mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und der Messung des elektrochemischen Rauschens (siehe unten). Eine weitere vor allem für den Einsatz in fossil befeuerten Kraftwerken entwickelte Sonde ist zum Beispiel die Korrosionssonde der Firma CORESTO, die auch im Rahmen dieses Projekts eingesetzt wurde, aber für die angestrebten Einsatzbereiche nicht geeignet war.

3.4. Elektrochemische Messungen

Die Aufnahme der Korrosionsrate kann durch elektrochemische Messungen online erfolgen, wie es z.B. bei der Untersuchung von Kesselwerkstoffen [VGB] demonstriert wurde. Hierbei stehen drei Messmethoden zur Auswahl:

- potentiostatische Messungen (Gleichstrom(DC)-Methode)
- Impedanzspektroskopie (Wechselstrom(AC)-Methode)
- elektrochemische Rauschmessungen

Die elektrochemischen Messverfahren basieren sämtlich auf der Messung der elektrischen Signatur (dem Ladungstransfer zwischen Material und korrosivem Medium) während der für den Korrosionsprozess charakteristischen Reaktionen.

Man unterscheidet verschiedene Messprinzipien unterschiedlicher Komplexität: Das einfachste Verfahren, das auch in der im Rahmen dieses Projekts entwickelten Sonde eingesetzt wurde, ist die Messung des statischen oder quasistatischen Korrosionsleitwerts. Hier wird zum einen das freie Korrosionspotenzial (stromlose Messung), zum anderen eine Strom-Spannungskennlinie mit vorgegebener zeitlicher Änderung der Spannung aufgenommen. Vorzugsweise geschieht dies in einer Dreielektrodenschaltung, bei der die angelegte Spannung (Überspannung) gegen eine unabhängige (stromlose) Referenzelektrode geregelt wird. Der Strom wird zwischen Testkörper und einer Gegen-

elektrode gemessen. Es werden in der Literatur allerdings auch einfachere Zweielektroden-Systeme beschrieben. In beiden Fällen erhält man aus der Steigung der Kennlinie über eine einfache Relation (siehe Abschnitt 4.1) den Korrosionsstrom bzw. eine Größe, die zu diesem proportional ist.

Messtechnisch und in der Interpretation anspruchsvoller ist die Messung der elektrochemischen Impedanz (Impedanzspektroskopie). Bei dieser Messmethode wird eine Wechselspannung zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode angelegt. Der aktuelle Korrosionsstrom wird als Funktion von Spannungsamplitude mit Amplitude und Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung bestimmt. Mit geeigneten Modellannahmen ist es möglich, hieraus sowohl den Elektrolytwiderstand (im vorliegenden Fall der Beläge und Korrosionsprodukte) und den Ladungstransferwiderstand (d.h. den Beitrag des Übergangs der Ionen aus dem Metall in das Korrosionsprodukt) zu berechnen. Nachteil dieser Methode ist allerdings zum einen die relativ hohe Zeitdauer für eine einzelne Impedanzkurve (je nach Frequenzbereich bis zu fünfzehn Minuten, in denen es zu Änderungen des Korrosionsangriffs kommen kann), der hohe apparative Aufwand, schließlich auch die offene Frage, wieweit die Veränderungen in der Geometrie der Korrosionsfront das Signal verfälschen. Obwohl diese Methode weitergehende Aussagen ermöglicht als eine DC-Messung, scheint sie aus den oben erwähnten Gründen eher zur Beantwortung von Fragen in Laborversuchen geeignet zu sein.

Eine dritte Methode ist die Messung des elektrochemischen Rauschens, entweder des Potential- oder des Stromrauschens (oder beider Größen). Dieses Verfahren erlaubt wegen der hohen Zeitauflösung auch sehr kurze Veränderungen, wie etwa Lochfraßprozesse an der Probe zu detektieren. Man kann damit ebenfalls den Korrosionsleitwert bzw. eine Größe, die nach empirischen Ergebnissen diesem ähnlich ist - den Rauschleitwert - bestimmen. Aus dem Rauschleitwert wiederum kann auf den momentanen Materialabtrag geschlossen werden. Allerdings ist auch hier der messtechnische Aufwand unvergleichlich höher. Außerdem ist, da insbesondere bei der Rauschstrommessung sehr kleine Ströme (bis hinab zu Picoampere) gemessen werden, die elektronische Störanfälligkeit hoch, so dass oft in speziell abgeschirmter Umgebung gemessen werden muss. Eigene Laborexperimente [DEPENTORI, 2006] zeigten, dass die Methode bisher nicht für einen Langzeiteinsatz in einer MVA geeignet ist.

In einer ausführlichen Studie der Universität Essen [SCHETTLER, 2004] wurden im Labor, an einer Technikumsanlage und in einer MVA Messungen an Testringen aus Edelstahl (Super304H) und aus niedrig legiertem Stahl (15Mo3) mittels Impedanzspektroskopie und Rauschmessung durchgeführt. Labormessungen zeigten, dass die Messung des Stromrauschens (und damit auch des Rauschleitwerts) kein sinnvoll auswertbares Signal erbrachte, während das Potentialrauschen sehr deutliche Signaturen bei verstärktem Korrosionsangriff zeigte. Im Einsatz in einer MVA erwiesen sich die Impedanzmessungen als nicht hinreichend stabil und fehlertolerant für eine Langzeitbeobachtung des Korrosionsangriffs. Die Rauschmessungen hingegen zeigten eine gute Korrelation zwischen Messsignal und besonderen Prozessbedingungen. Die Interpretation solcher Auffälligkeiten ist aber noch nicht endgültig geklärt. Wichtig ist, dass durch die Labor- und Techni-

kumsergebnisse gewährleistet ist, dass die DC-Messmethode sinnvoll interpretierbare Ergebnisse liefert.

4. Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

Die komplexeren Messtechniken der Impedanzspektroskopie und Rauschmessung wurden in diesem Projekt nicht eingesetzt, da für eine Quantifizierung der aktuellen Korrosionsrate, wie oben dargelegt, eine DC-Messung vollständig ausreichend ist. Die vorhandene Geräteausstattung bietet die Möglichkeit der elektrochemischen Rauschmessung, so dass ergänzende Messungen in möglichen weiteren Projekten durchführbar sind. Eine Messung des elektrochemischen Rauschens erlaubt durch die wesentliche höhere Zeitauflösung des Verfahrens, zwischen den unterschiedlichen Arten des Angriffs, also eher flächenhafter oder lokalisierter Abtragung zu unterscheiden.

Bei den Bedingungen in MVA ist allerdings insbesondere eine robuste Technik erforderlich, die momentan nur mit DC-Methoden erreichbar ist.

4.1. Messung des Polarisationswiderstands

Die Korrosion von Metallen und Legierungen in Kontakt mit einem Elektrolyten (hier dem Belag und den Korrosionsprodukten) ist ein dynamischer Prozess. Dabei findet an der Grenzschicht zwischen Material und Elektrolyt ein Ionenaustausch statt, und damit ein Materie- und ein Ladungstransfer. Der durch den Ladungstransfer auftretende Strom ist, sofern kein elektronischer Ladungsausgleich erfolgt, ein Maß für die Korrosionsrate. Dabei treten im Allgemeinen sowohl Gebiete mit kathodischer als auch anodischer Korrosion auf der korrodierenden Oberfläche auf. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, der durch eine Potenzialdifferenz zwischen Probenmaterial und Elektrolyt charakterisiert ist. Ein Maß für diese Potenzialdifferenz (Korrosionspotenzial) kann durch eine (stromlose) Messung der Potenzialdifferenz zwischen Probenmaterial und einer inerten Elektrode im gleichen Elektrolyten gewonnen werden. Änderungen des Korrosionspotenzials als Funktion der Zeit spiegeln Änderungen im System Probenmaterial-Elektrolyt (Belag) wieder. Um den mit dem Ladungstransfer verbundenen Strom zu messen, wird das System durch Anlegen einer Spannung aus dem stationären Zustand gebracht (Polarisation). Durch gezielte Polarisation der aus dem Testmaterial bestehenden Arbeitselektrode gegen eine möglichst inerte Referenzelektrode kann einer der zwei Grenzfälle (kathodisch oder anodisch) dominant werden.

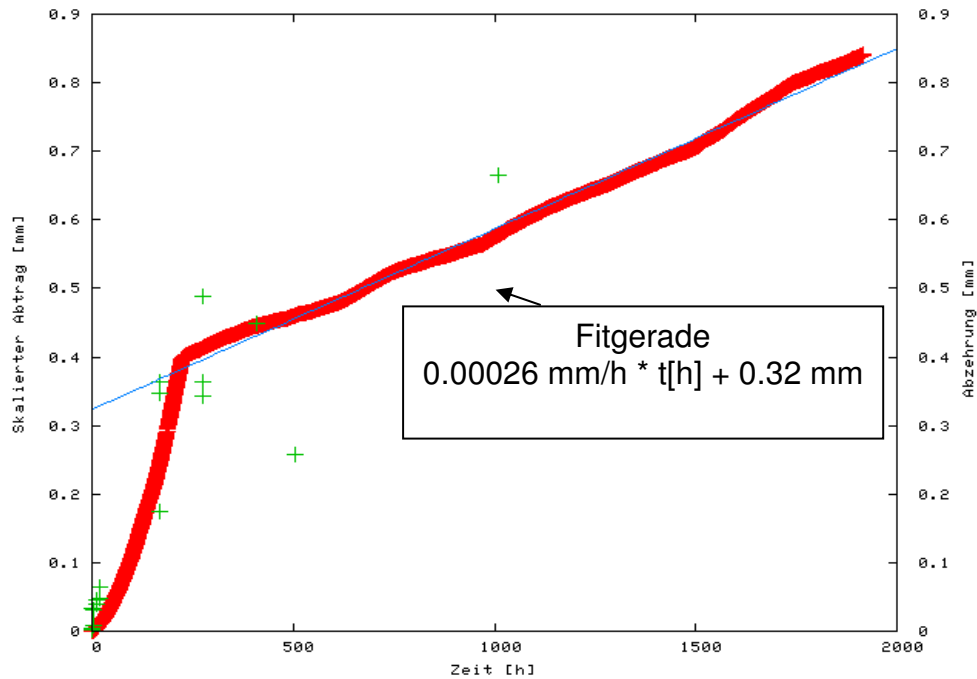


Abbildung 4-1: Verlauf des gemessenen Korrosionssignals über der Zeit, kalibriert auf eine anschließende Messung der Abzehrung. Grüne Kreuze: gemessener Dickenverlust

Nimmt man eine Strom-Spannungskennlinie auf, d.h. misst den Ionenstrom als Funktion der Polarisationsspannung, erhält man durch Reihenentwicklung um den Wert des freien Korrosionspotenzials den Korrosionsleitwert des Materials und hieraus über die Stern-Geary-Gleichung den tatsächlichen Korrosionsstrom. Dieser wiederum ist direkt proportional zum Materialverlust pro Zeit (Abzehrrate).

Um zuverlässige Messungen der Korrosionsraten, die auf einen längeren Zeitraum hin extrapoliert werden können, durchzuführen muss einmal der Aufbau eines hinreichend stabilen Systems Probenmaterial – Elektrolyt erfolgt sein. Aufgrund der Tatsache, dass ständig eine Abscheidung von korrosiven Medien auf den Anlagenteilen bzw. Sonden erfolgt, sind Schwankungen des Korrosionspotenzials und des Korrosionsangriffs (Korrosionsstroms) innerhalb gewisser Grenzen zu erwarten. Somit ergeben sich sehr komplexe Elektrodengrenzschichten in der Nähe der, den Abgasen ausgesetzten Rohrwänden und Überhitzern. Um absolute Korrosionsraten anzugeben, bedürfen die oben beschriebenen Messmethoden einer Kalibrierung. Durch solche Kalibriermessungen kann das Korrosionssignal direkt in eine momentane Abzehrrate umgerechnet werden.

In Abbildung 4-1 ist die kumulative Abzehrung einer Messung über der Zeit dargestellt. Es sind auch durch Gewichtsverlust ermittelte Abzehrungen von Probenkörpern eingetragen.

Für die im folgenden beschriebenen Messungen ist von Bedeutung, dass Impedanzmessungen zeigten, dass der Ladungstransferwiderstand erheblich größer ist als der Elektrolytwiderstand (von Belägen und Korrosionsprodukt) [SCHETTLER,2004], eine Bedingung, unter der Polarisationsmessungen verlässliche Ergebnisse liefern, denn nur dann ist das Messsignal von der Menge in Lösung gehender Eisenionen bestimmt und nicht von etwaigen Schwierigkeiten, den Elektrolyten zu passieren.

Erstes Ziel der elektrochemischen Messungen war die Aufnahme der qualitativen Entwicklung des Korrosionsangriffs über der Zeit. Dazu stellte sich die Messung des Polarisationswiderstands als hinreichend aussagekräftig und für den Einsatz unter den Bedingungen einer MVA geeignet heraus. Die Messung bestand in der Aufnahme des Korrosionsstroms als Funktion der angelegten Spannung und in der Aufnahme des freien Korrosionspotentials (siehe Abschnitt 3.1). Aus Korrosionsstrom und Spannung wurde der Polarisationswiderstand nach Standardverfahren [Gellings] berechnet.

Das Messprinzip folgt den üblichen Standards der elektrochemischen Korrosionsmessung, wobei im Wechsel das freie Korrosionspotential und der Korrosionsstrom i bestimmt werden. Das freie Korrosionspotential Φ wird als Spannung, die auf elektrochemische Prozesse zurückzuführen ist, zwischen der zu untersuchenden Probe, der *Messelektrode*, und einer *Referenzelektrode* (siehe Abbildung 4-4) mit möglichst stabilen Eigenschaften gemessen. Man erhält damit eine für die Art des Korrosionsangriffs charakteristische Größe. Das Potential Φ ist gegeben durch

$$\Phi = \frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (4-1)$$

Hierbei ist ΔG die freie Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion, n die Elektronenzahl der Reaktion und F die Faradaykonstante.

Der Korrosionsstrom i_0 wird indirekt bestimmt. Hierfür wird eine Überspannung η zwischen die Referenz- und die Messelektrode gelegt und der Strom i , der von der Messelektrode auf eine weitere Elektrode, die *Gegenelektrode* fließt, gemessen. Wie sich zeigen lässt, [Gellings] ist die Steigung dieser Strom-Spannungs-Kennlinie (der *Polarisations- bzw. Korrosionsleitwert* $p_L = i/\eta$) direkt proportional zum freien Korrosionsstrom i_0 , der wiederum proportional zur Korrosionsrate ist:

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta \quad (4-2)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Um aus dem so bestimmten Korrosionsstrom den tatsächlichen Abtrag zu bestimmen, könnte im Prinzip der so ermittelte Strom i_0 direkt in eine pro Zeit abgetragene Anzahl von Eisenatomen konvertiert werden. Tatsächlich ist der gemessene Strom aber weit geringer, da gleichzeitig andere Leitungsprozesse stattfinden (etwa elektronische Leitung, Transport von Anionen etc.) Daher wird angenommen, dass diese Faktoren zeitlich konstant sind, und über eine Kalibrationsmessung ein einmal gemessener Abtrag einem integrierten Korrosionsstrom gleichgesetzt. Hieraus folgt dann ein Kalibrationsfaktor b , der für die oben gezeigte Messung einen Wert von

$$b = 37.5 \cdot 10^{-9} \text{ Vm/As}$$

hat. Das gemessene Integral P_L (in mAs/V) des Korrosionsleitwerts p_L (in mA/V),

$$P_L = \int p_L dt \quad (4-3)$$

entspricht hiermit dann direkt einem Abtrag d (in mm)

$$d = b P_L$$

Für unterschiedliche Anlagen variiert dieser Wert allerdings, ebenso hängt er von der Bauform der Sonde (und insbesondere von den eingesetzten Isolationsringen) ab. Für neuere Messungen mit der modifizierten Bauform beträgt er nun

$$b = 7.5 \cdot 10^{-9} \text{ Vm/As}$$

Dieser verringerte Wert dürfte im Wesentlichen auf bessere Isolationseigenschaften der Keramikringe zurückzuführen sein. Ebenso kann mit diesem Kalibrationsfaktor der momentane Abtrag (Dickenverlust pro Zeit) aus dem Korrosionsleitwert p_L bestimmt werden.

4.2. Entwicklung einer Korrosionssonde

Der Einsatz einer Korrosionssonde im Kraftwerksbetrieb stellt hohe Anforderungen sowohl an das Messverfahren als auch an die verwendeten Materialien. Durch Veränderungen in der Müllzusammensetzung kommt es zu Schwankungen des Betriebszustands der Anlage. Die dadurch entstehende Streubreite der Ergebnisse macht lang andauernde oder mehrfach wiederholte Messungen nötig, um dennoch statistisch belastbare Aussagen zu erhalten. Aus diesem Grund wurde die Sonde so konstruiert, dass sowohl der Ein- und Ausbau in die Anlage problemlos als auch ein schnelles Wechseln der Probenringe sowie die Entnahme einzelner Ringe möglich war.

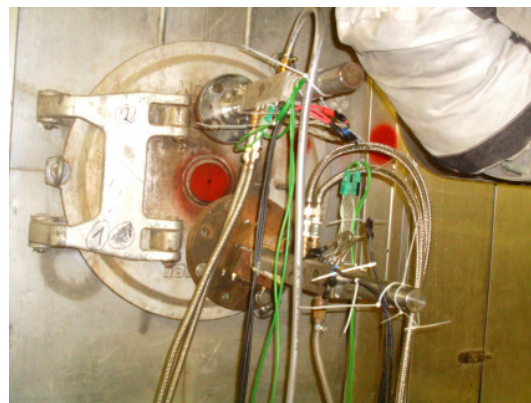


Abbildung 4-2 : Aufbau in der Anlage: im linken Bild der Schrank in dem die Messelektronik und der Messrechner untergebracht waren; rechts zwei Sonden in der Anlage eingebaut

4.3. Sondenbeschreibung und Entwicklungsschritte

Nachdem zu Beginn des Projekts Sonden zur Probenentnahme und für elektrochemische Messungen getrennt entwickelt wurden, wurden im Laufe des Projekts beide Funktionen in einer Sonde integriert. Für elektrochemische Messungen wurde während des ersten Jahres (2004) eine kommerzielle Sonde der Firma CORESTO eingesetzt, die sich für online Korrosionsuntersuchungen in Kohlekraftwerken bewährt hatte. Mittels der Sonde wurden verschiedene Materialien in die unmittelbare Umgebung des Überhitzers eingebracht und die Korrosionsspannung und der Korrosionsstrom bezüglich einer Referenzelektrode gemessen. Die Proben wurden mittels einer kombinierten Luft- und Wasserkühlung auf eine den Überhitzerrohren entsprechende Temperatur geregelt, wobei Temperaturschwankungen im Verlauf der Messungen von ± 10 K auftraten. Auf diese Weise standen schon zu Anfang des Projekts sowohl Daten aus elektrochemischen Messungen als auch korrodierte Stahlproben zur offline Analyse zur Verfügung. Diese Sonde wies allerdings erhebliche Nachteile auf: ein Probenwechsel war sehr aufwendig und zeitraubend, die elektrochemischen Messungen erfolgten nur mit zwei Elektroden und die Messelektronik war nicht ausgelegt für die hohe Dynamik, wie sie im Betrieb an einer MVA auftrat. Des Weiteren war die Materialauswahl für den Sondenträger nicht geeignet für einen Langzeitbetrieb an einer MVA. Aus den genannten Gründen wurde diese Sonde hauptsächlich zur qualitativen Einschätzung des Korrosionsangriffs, z.B. zeitliche Skala der Schwankungen des Korrosionsangriffs und Größenordnung der zu messenden Ströme und Spannungen herangezogen. Diese Erfahrungen wurden in die Entwicklung einer eigenen Korrosionssonde eingebracht, die ab April 2005 eingesetzt wurde. Alle im Bericht gezeigten Messungen wurden mit dieser von uns entwickelten Sonde durchgeführt.

Die im Rahmen des Projekts entwickelte integrierte Sonde weist ebenfalls eine kombinierte Luft- und Wasserkühlung auf. Die eingebrachten Proben, die aus dem gleichen Material wie die Überhitzerrohre bestehen, werden auf einer konstanten Temperatur, die der Rohrwandtemperatur entspricht, gehalten. Die Sondenspitze mit den Korrosionsproben bzw. Elektroden wurde in Modulbauweise (siehe Abbildung 4-4) konstruiert, um in Anzahl und Länge der eingebrachten Proben flexibel zu sein.

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, wurden die Probenkörper elektrisch kontaktiert. Im Unterschied zu dem ursprünglich eingesetzten kommerziellen System der Firma Coresto wurde in unserer Sonde eine echte Drei-Elektroden-Messung durchgeführt, um Polarisierungseffekte der Referenzelektrode zu vermeiden. Bei der Messung wurde ein Inconelring als Referenzelektrode verwendet, während Arbeits- und Gegenelektrode aus dem Standardwerkstoff der Überhitzerrohre, dem Stahl 15Mo3, bestanden (siehe Abbildung 4-4).

Die ersten Sonden wurden aus Edelstahl gebaut und hatten eine Lebensdauer von maximal 3 Wochen. Durch entsprechende Verbesserungen konnte die Lebensdauer der Sonde erheblich gesteigert werden. So wurde für das Trägerrohr statt Edelstahl Inconel 625 verwendet. Diese Maßnahme hat die Lebensdauer der Sonde von 6 Wochen auf mindestens ein Jahr Dauerbetrieb in der Anlage erhöht.

Eine weitere Schwachstelle waren die keramischen Isolierungen zwischen den Elektroden im Sondenkopf. Bei den ersten Sonden waren die keramischen Isolierungen aus Aluminiumsilikat und hielten den mechanischen Belastungen nicht stand, so dass Risse entstanden, durch die Abgas in den Sondenkopf eindringen konnte. Das führte zu Korrosion im Inneren des Sondenkopfes. Es waren mehrere Messreihen nötig, bis die optimale Lösung in Form und Material gefunden war. Außerdem wurden nur noch Mantelthermoelemente eingesetzt und die elektrische Kontaktierung wurde nach zahlreichen Versuchen so optimiert, dass sie jetzt auch größeren mechanischen Belastungen standhält. Die bisher längste Messung dauerte ca. drei Monate. Der Zeitraum war allerdings nicht durch die Sonde begrenzt, sondern durch eine Revision der Anlage. Nach bisherigen Erfahrungen sollte es möglich sein, Messungen bis zu einem Jahr durchzuführen.

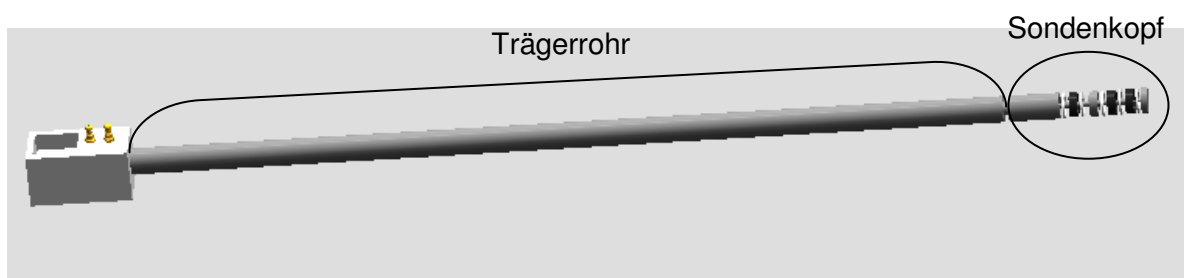


Abbildung 4-3: schematische Darstellung der Sondenkonstruktion

Die aktuelle Version der Korrosionssonde besteht aus einem wassergekühlten Trägerrohr von ca. 2m Länge und einem ca. 30 cm langen Sondenkopf (siehe

Abbildung 4-3). Dieser wurde aus drei Messelektroden, einer aus Inconel und zwei aus 15Mo3, und einer Korrosionsprobe (siehe Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5) für offline Untersuchungen zusammengesetzt. Der Sondenkopf wird wegen der genaueren Temperaturregelung und wegen der weit höheren Temperatur luftgekühlt. Ebenfalls getestet wurde, den Sondenkopf mit zwei Sätzen Messringen zu bestücken, um Parallelmessungen zu ermöglichen.

Die Sonde (d.h. Kopf und wassergekühlter Träger) wurde in den Kessel eingebracht, wobei sich der hintere Teil mit Messleitungen, Kühlschläuchen etc. außerhalb des Kessels bei Raumtemperatur (bzw. Kesselhaustemperatur) befindet.

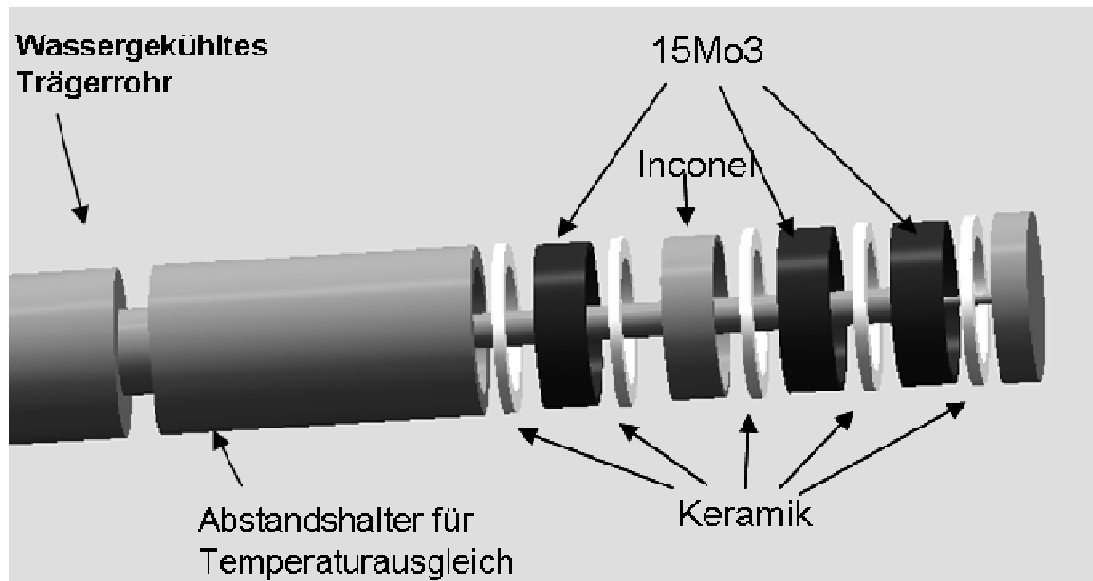


Abbildung 4-4: Explosionsdarstellung des Sondenkopfes mit den drei Messelektroden und der Korrosionsprobe

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentiostaten der Firma Jaisle vollautomatisch durchgeführt, die Messdaten mit einem Rechner erfasst. Da die dem Potentiostaten zugehörige Software nicht für Dauermessungen ausgelegt war, wurde eine eigene Software für die Datenerfassung erstellt. Die erfassten Daten werden vollautomatisch einmal pro Tag online per Datenfernübertragung auf die Rechner in der Universität Augsburg übertragen. Durch eine automatische Messbereichsumschaltung war eine Messung über einen weiten Strombereich von sechs bzw. acht Dekaden, je nach verwendetem Potentiostat, (große Variationsbreite der Stärke des Korrosionsangriffs) möglich.

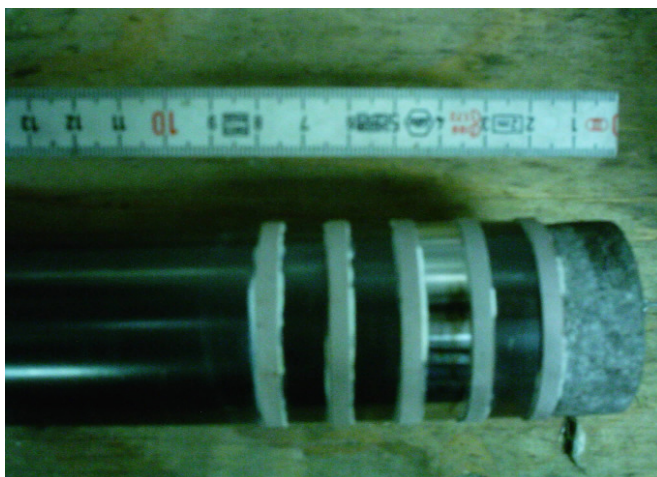


Abbildung 4-5: Foto vom Sondenkopf mit drei Messringen und einer Korrosionsprobe. Reihenfolge von links nach rechts:

- Korrosionsprobe
- Arbeitselektrode (15Mo3)
- Referenzelektrode (Inconel)
- Gegenelektrode (15Mo3)
- Abschlusshut

Die Messungen des Polarisationswiderstands und des Korrosionspotentials wurden zyklisch durchgeführt. Es wurde in der Regel abwechselnd 10 Minuten das freie Korrosionspotential und anschließend eine Strom-Spannungskennlinie mit einer Steigung von 10 mV/s, in den meisten Fällen über einen Spannungsbereich von ± 500 mV gemessen. Die Strom-Spannungskennlinien wurden nach jeder Potentialmessung im Wechsel aufwärts und abwärts durchlaufen, um Polarisierungseffekte zu reduzieren.

4.4. Analysen von Belägen und Korrosionsprodukt

Am Anfang des Projekts wurden 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 wurden die folgenden Techniken (zur Beschreibung dieser Verfahren siehe z.B. [Schlosser, 1998]) eingesetzt:

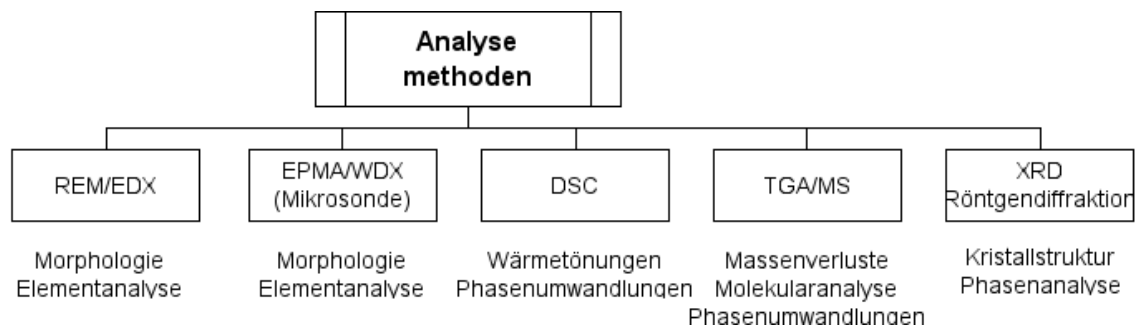


Abbildung 4-6: Zur Probencharakterisierung eingesetzte Messmethoden

- REM/EDX:** Raster-Elektronenmikroskop (Leo Gemini) mit energiedispersiver Röntgenanalytik: Mit dem REM kann die Oberfläche eines Materials plastisch abgebildet und mit einer EDX (energy dispersive x-ray)-Analyse die enthaltenen Elemente bestimmt werden. Das REM benutzt einen eng fokussierten Elektronenstrahl (Durchmesser ca. 20-30Å), der zum Teil Elektronen aus den inneren Schalen der Probenatome herausschlägt bzw. auf höhere Schalen anhebt und zum Teil rückgestreut wird. Durch inelastische Streuprozesse entstehen sekundäre Elektronen. Diese Elektronen kommen daher aus einer dünnen Schicht unterhalb der Oberfläche. Wurden durch den Primärstrahl Löcher in den inneren Schalen erzeugt, so werden diese durch Sprünge von höher gelegenen Elektronen unter Emission materialspezifischer Röntgenquanten wieder aufgefüllt.
- Die Vergrößerung beim REM entsteht durch die unterschiedliche Größe des Rasterbereichs. Durch die Verkleinerung des Rasterbereichs auf der Probe kann eine Vergrößerung bis zu 10⁵fach eingestellt werden. Die Auflösung ist durch die Größe des Punktes begrenzt den der Elektronenstrahl auf dem Bildschirm erzeugt. Bei modernen Geräten beträgt die Grenze wenige Nanometer. Zur Abbildung können prinzipiell alle Emissionen benutzt werden. Da die Auflösung jedoch durch die Größe des Gebietes aus dem die kontrasterzeugende Information kommt, beschränkt wird, empfiehlt es sich aufgrund des kleinen Herkunftsgebietes die Sekundärelektronen zu verwenden (siehe Abbildung 4-7).

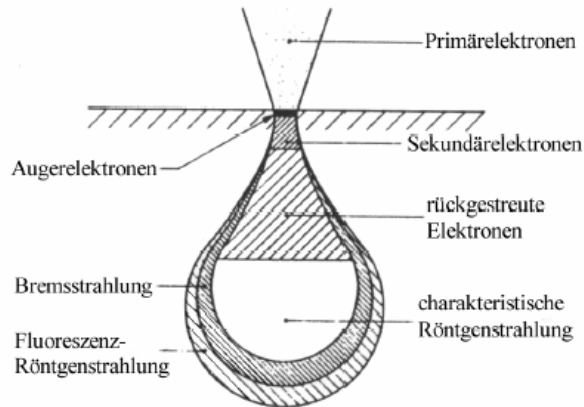


Abbildung 4-7:
*Entstehungstiefe
 charakteristischer
 Signale*

EDX: Die durch den Elektronenbeschuss entstehende charakteristische Röntgenstrahlung eignet sich zur Elementbestimmung. Bei der EDX-Analyse wird die Energie der Röntgenstrahlen registriert. Als Detektor wird ein Silizium-Halbleiter verwendet, dessen Energieauflösung ca. 120 eV beträgt. Durch die im Vergleich zu anderen Verfahren relativ schlechte Energieauflösung kann es zu Linienüberlappungen kommen, die in ungünstigen Fällen eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Strahlung zu einem Element erschwert. Die räumliche Auflösung des Verfahrens liegt bei ca. einem Mikrometer, da der Strahl in der Probe stark aufgeweitet wird.

- **EPMA/WDX:** Elektronenstrahl-Mikrosonde (Cameca SX50) mit wellenlängendispersiver Röntgenanalytik: Die chemische Analyse mit EDX hat den Nachteil ist, dass nicht alle chemischen Elemente zuverlässig unterschieden werden können, da gelegentlich Linienüberlappungen auftreten. Daher wurde in einigen Fällen die Elektronenstrahlmikrosonde mit wellenlängendispersiver Röntgenanalytik (bei der die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung bestimmt wird) eingesetzt. Hier wird zwar das genannte Problem vermieden, aber der Zeitaufwand ist erheblich höher. Daher wurde für die bei weitem größte Zahl der Proben REM/EDX eingesetzt.
- **TGA/MS:** Thermogravimeter mit Massenspektrometer (Netzsch): 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.
- **DSC:** Differentialkalorimeter (Perkin-Elmer DSC7): Das Meßsystem besteht aus zwei gleichartigen Nöpfchen aus einer Platin-Iridium-Legierung, die jeweils einen Temperaturfühler (Platinwiderstand) und einen Heizwiderstand (Platin) enthalten (siehe Abbildung 4-8). Beide Einzelsysteme befinden sich thermisch voneinander getrennt in einem Aluminiumblock konstanter Temperatur. Beide Probenräume werden während der Messung von einem Inertgas (Ar) durchflutet.

In diesem Gerät werden die Probe bzw. Probenaufgabe und ein Referenzkörper (leeres Nöpfchen) einzeln mit den Leistungen P_P bzw. P_R beheizt und die jeweiligen Temperaturen gemessen. Die individuelle Heizleistung wird so geregelt, dass

sich die Temperaturen gleichzeitig mit der vorgewählten Heizrate ändern. Findet keine Reaktion statt, so sind bei idealer thermischer Symmetrie die Heizleistungen gleich groß. Bei einer exothermen (endothermen) Reaktion verringert (erhöht) der Regler die Heizleistung in dem Maße, dass die Temperatur weiterhin der Heizrate folgt. Gemessen wird der Unterschied in den beiden Heizleistungen $\Delta P = P_P - P_R$ (siehe Abbildung 4-8).

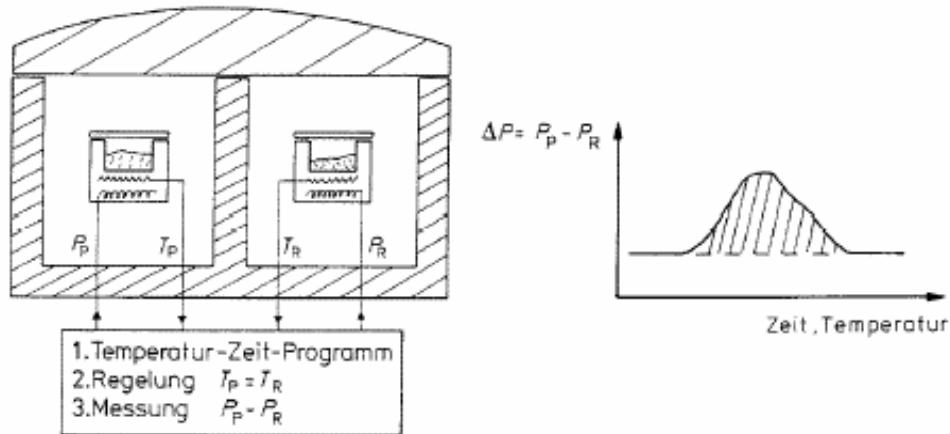


Abbildung 4-8: Funktionsweise des DSC

- **XRD:** Röntgendiffraktometer mit Paralleldetektor und Heizkammer (Enraf-Nonius): Mit einem Diffraktometer kann die Kristallstruktur eines Materials ermittelt werden. Die Probe wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahl bestrahlt, der in einer Röntgenröhre mit (z.B.) Kupferanode ($\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,540562 \text{ \AA}$) erzeugt wurde. Dieser Röntgenstrahl wird an den Atomen (genauer Elektronenhüllen) der verschiedenen Gitterebenen elastisch gestreut und tritt unter dem Einfallswinkel θ wieder aus der Probe aus. Die Streuung an den verschiedenen Gitterebenen bewirkt eine Interferenz zwischen den abgelenkten Strahlen. In Abbildung 4-9 ist der Strahlengang in der Probe skizziert. Konstruktive Interferenz liegt vor, wenn der Wegunterschied ($2d\sin\theta$) zwischen den austretenden Strahlen ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Dies führt zu folgender Bedingung für die Beugungsmaxima:
 - $n \lambda = 2d\sin\theta$ $n=1,2,3,\dots$ (Bragg-Bedingung)
 - Jede im Kristallgitter vorhandene Netzebenenschar erzeugt (entsprechend dem Abstand d ihrer Netzebenen) einen Peak bei dem entsprechenden Winkel im Messsignal. In der üblichen Messgeometrie wird der doppelte Winkel registriert. Ein Muster von Intensitätspeaks bei charakteristischen Winkeln ist daher eine eindeutige Signatur einer bestimmten Kristallstruktur. Amorphe oder flüssige Substanzen erzeugen hingegen keine charakteristischen Peaks, sondern nur einen breiten Untergrund.

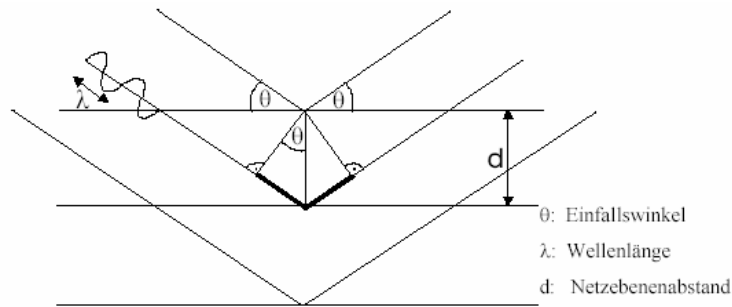


Abbildung 4-9: *Beugung eines Röntgenstrahls an den Gitterebenen eines Kristalls. Die gebeugte Strahlung wird von einem Szintillationszähler registriert.*

Die ersten beiden Geräte dienen der Analyse der Elementzusammensetzung der untersuchten Materialien, mit den beiden thermoanalytischen Geräten (TGA und DSC) können Phasenumwandlungen in der Probe beim Aufheizen detektiert werden und mit dem letzten Gerät (XRD) kann eine Phasenanalyse erfolgen und auch thermische Umwandlungen nachgewiesen werden (siehe Bericht zu EU 16).

5. Messungen

Nach den ersten Messungen mit der kommerziellen Sonde und den Probenahmen mit der eigenentwickelten Probenahmesonde, konnte im April 2005 die kombinierte Sonde eingesetzt werden. Die damit durchgeführten Messungen sind unten aufgelistet. Hinzu kommt noch eine Reihe Kurzzeitversuche im März und August 2005, bei denen keine elektrochemischen Messungen gemacht wurden, weil die Verweildauer in der Anlage zu kurz war, dass sich ein ausreichender Elektrolytbelag für die Messungen ausbildet.

Neben den Messungen während des regulären Anlagenbetriebs wurde auch von der Möglichkeit der Sonde, gezielt Parameter variieren zu können, Gebrauch gemacht. Dabei wurden speziell die Auswirkungen von Parametervariationen im Hinblick auf die in Abbildung 3-1 dargestellten Zusammenhänge, untersucht.

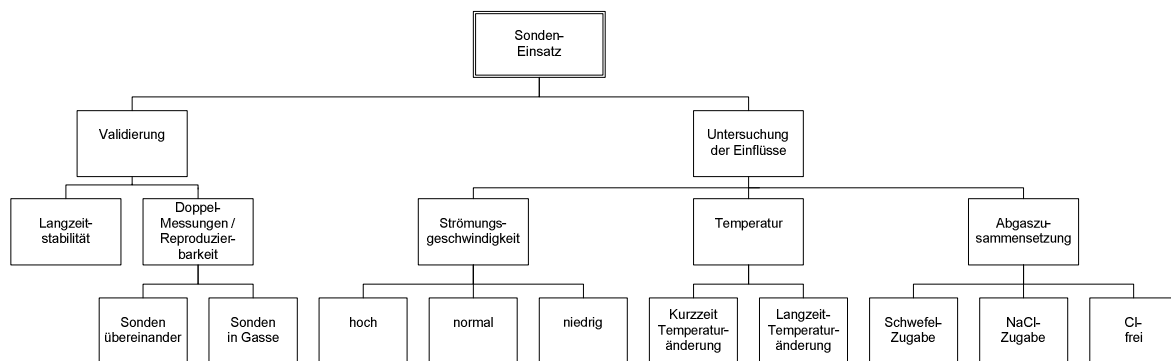


Abbildung 5-1: Übersicht über die während der Projektlaufzeit durchgeführten Sondenmessungen

Im Laufe des Projekts wurden die folgenden Messungen durchgeführt, wobei die Messungen a)-i) am GKS in Schweinfurt gemacht wurden und die letzten beiden an Anlagen mit mehr bzw. weniger Korrosion:

- a) 01.04.2005 – 10.04.2005 : erste Testmessungen
- b) 06.05.2005 – 19.05.2005: Messung während des Anfahrens der Anlage
- c) 28.06.2005 – 18.10.2005 (siehe
- d) Abbildung 5-2 und *Abbildung 5-3*): erste Langzeitmessungen
- e) 16.11. 2005 – 26.1. 2006 (siehe Abbildung 5-6): zwei Sonden parallel
- f) 20.12.2005 – 19.1.2006 (siehe Abbildung 5-7): Temperaturvariation der Oberflächentemperatur der Sondenspitze
- g) 22.2.2006 – 31.5.2006 (siehe Abbildung 5-3): zweite Langzeitmessung
- h) 6. 2006 – 13.9. 2006 : dritte Langzeitmessung

**30.10.2006 – 31.12.2006 (siehe Abbildung 5-13): Doppelsonde (1)
 /Aerosolexperimente**

- i) Abbildung 5-18): Doppelsonde (2) / Nachheizen

Zusätzliche Messungen an zwei weiteren Anlagen

- j) 20.4. 2006 – 22.5.2006 Anlage B (niedrige Korrosion)
- k) 7.11. 2006 – 21.2.2007 Anlage AX (hohe Korrosion)

5.1. Potentiostatische Langzeitmessung

Bei der ersten Langzeitmessung wurde die Sonde ca. drei Monate in der MVA in Schweinfurt eingesetzt. Das dabei gemessene Korrosionspotential und den Korrosionsleitwert (im Weiteren auch kurz Leitwert genannt) zeigt

Abbildung 5-2.

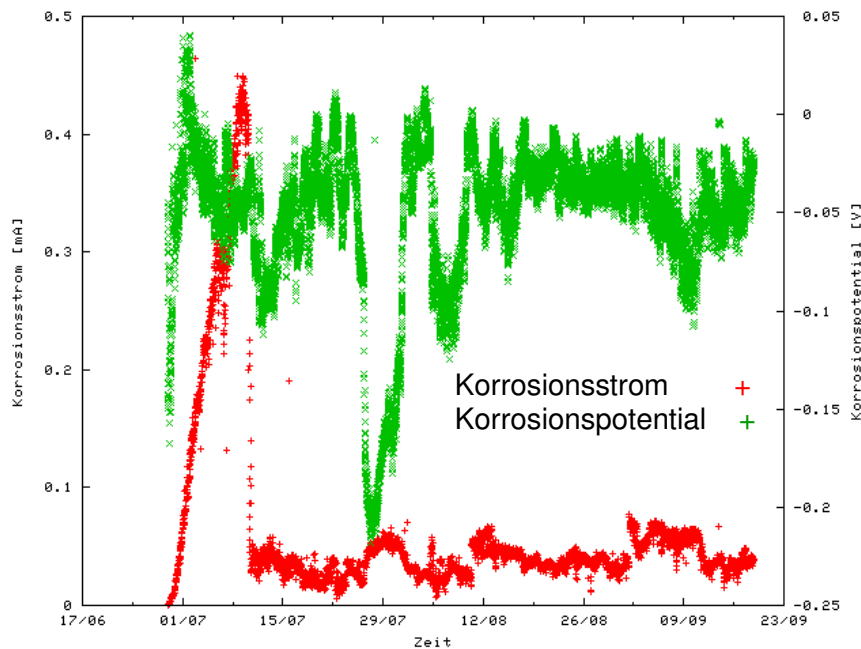


Abbildung 5-2: *Korrosionsstrom und –potential vom 28.6.2005 bis 20.9.2005 (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)*

Man erkennt in dieser Messung während der ersten Tage einen starken Anstieg des Korrosionsstroms, der vermutlich unter anderem auf die, zu diesem Zeitpunkt stattfindende Ausbildung des leitfähigen Belags zurückzuführen ist und der damit einhergehenden geometriebedingten Erhöhung der Leitfähigkeit. Dieser Anstieg zu Anfang einer Messung (Abbildung 5-3) dauert in der Regel ca. 10 Tage, wie es sich in praktisch allen später folgenden Messungen wieder zeigte. Dieser Anfangsanstieg wird entweder beobachtet, da sich zunächst eine stabile ionenleitende Elektrolytschicht zwischen den Messelektroden aufbauen muss, er könnte aber auch ein Hinweis auf verstärkte Korrosion in der Anfangsphase (auf dem blanken Rohr) sein. Für letzteres spricht, dass auch der Materialabtrag nach ca. 10 Tagen sichtbar geringer wird (siehe Abbildung 4-1).

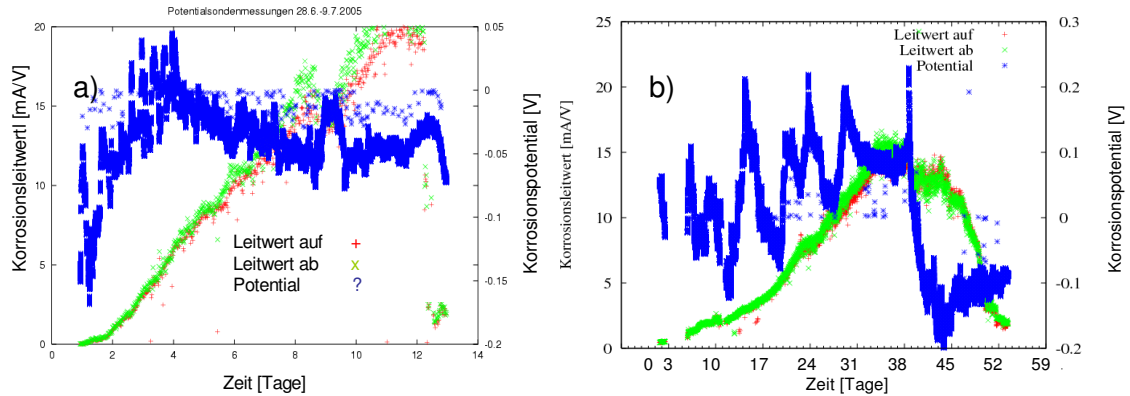


Abbildung 5-3: a) Korrosionsleitwert und -potential von 28.6. bis 9.7.2005
 b) Korrosionsleitwert und -potential von 28.2. bis 22.4.2006 (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)

Wegen dieser Anfangsphase wurde die Sonde vor allen Messungen, bei denen Parameter variiert wurden, mindestens 10 Tage unter Normalbedingungen in der Anlage gelassen, um immer den gleichen Ausgangszustand zu haben. In 3a) ist der Anfangsanstieg der Langzeitmessung von

Abbildung 5-2 in besserer Zeitauflösung dargestellt.

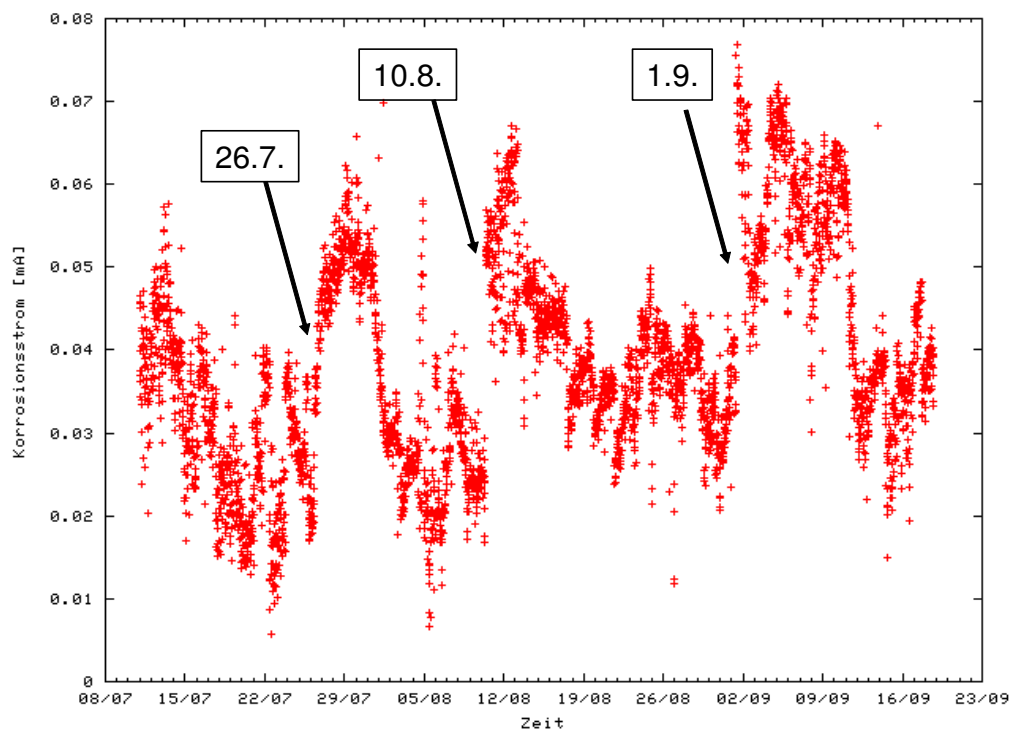


Abbildung 5-4: Korrosionsstrom i_0 (aus Gleichung (4-2)) über der Zeit mit 3 Ereignissen im Betrieb (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)

Bei der Messung im Sommer 2005 konnten die Besonderheiten im Korrosionssignal (siehe Abbildung 5-4) tatsächlich mit Ereignissen im Betrieb der Anlage korreliert werden. Diese Korrelation wird nachfolgend anhand des starken Anstiegs des Korrosionsstroms am 10.8.2005 (Abbildung 5-5) genauer erläutert.

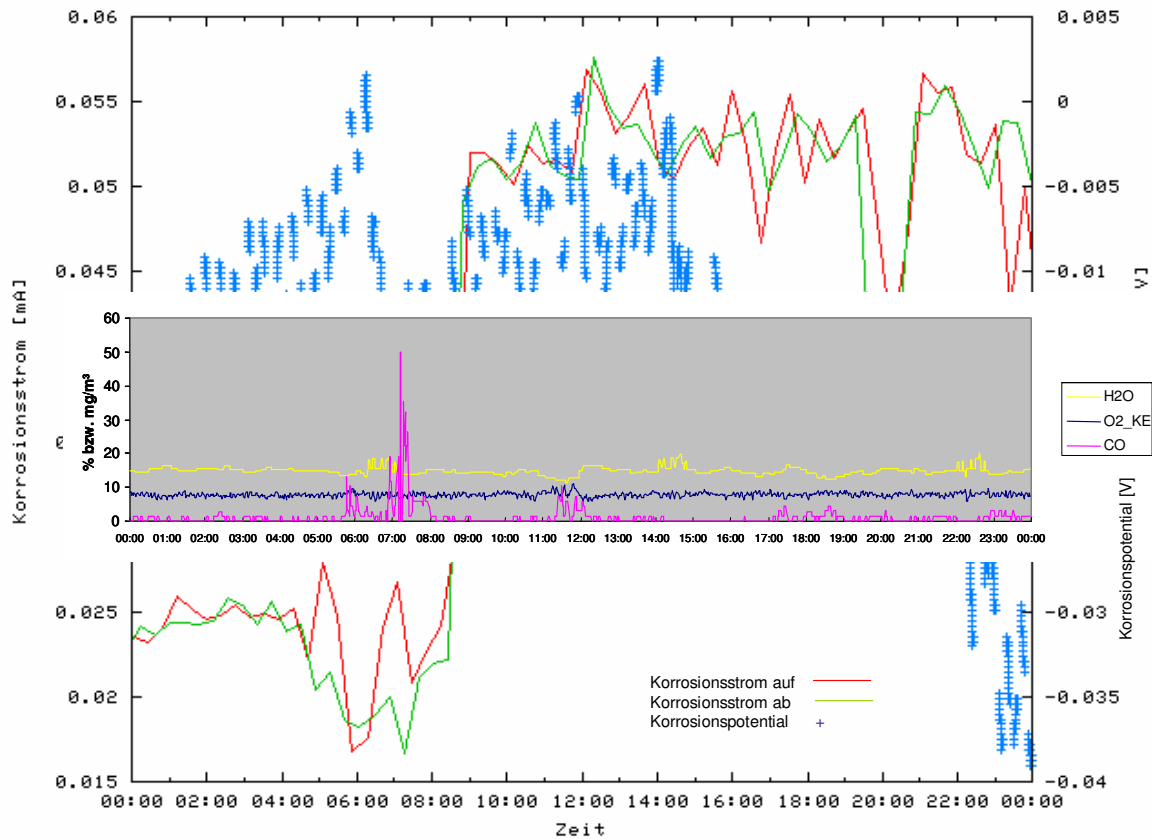


Abbildung 5-5: Korrosionsstrom aus Abb. 4-4 korreliert mit Betriebsdaten (grau hinterlegtes Teil-Diagramm)

Im Vergleich mit den Betriebsdaten (Abbildung 5-5) ergibt sich eine Korrelation mit einem Ereignis am 10.8.2005. Ab ca. 6:00 Uhr gab es instabile Verhältnisse in der Feuerung. In den gemessenen Abgaswerten ist ab ca. 6 Uhr ein Anstieg im CO Signal und kurz danach mehrere kurze Erhöhungen der H₂O Konzentration zu sehen. Im Korrosionsleitwert sieht man ab ca. 8 Uhr einen sprunghaften Anstieg von ca. 0.025 mA auf einen Wert zwischen 0.05 mA und 0.06 mA. Diese Erhöhung hält ca. 5 Tage an und sinkt erst dann auf das normale Niveau wieder ab. Im Abgas herrscht nach diesem Zwischenfall eine stärker reduzierende Atmosphäre als vorher. Dadurch kann ein geringerer Anteil der in der Gasphase und in Partikeln im Abgas vorhandenen Chloride sulfatiert werden. Die Reduzierung der Sulfatierung bewirkt eine Verringerung des Korrosionssignals. Die Chloride reichern sich im Belag an. Wenn sich die Verbrennung wieder normalisiert hat, können die Chloride wieder sulfatiert werden. Da sich aber während der Störung mehr Chloride im Belag gesammelt haben, kann durch Sulfatierung auch mehr Chlor als sonst freigesetzt werden. Dieses Chlor kann anschließend zur Korrosionsfront gelangen und dort zur Korrosion beitragen. Die um zwei Stunden verzögerte Reaktion des Korrosionssignals auf die veränderten Bedingungen ist wahrscheinlich durch die Reaktionskinetik der Sulfatierung begründet. Die angesammelten Chloride werden anschließend im Laufe von Tagen sulfatiert. Damit lässt sich der über fünf Tage erhöhte Wert des Korrosionsleitwertes erklären.

5.2. Ergebnisse von Parallelmessungen mit zwei unabhängigen Sonden

Um zu überprüfen, ob die Messsignale der elektrochemischen Sonde vom individuellen Aufbau abhängen, aber auch, um Unterschiede durch die Einbauposition zu detektieren, wurden zwei unabhängige Sonden an eng benachbarten Positionen eingebaut. Es war in diesem Fall nicht möglich, die Sonden exakt nebeneinander anzuordnen, sondern sie wurden leicht versetzt übereinander eingebaut. Hierdurch war die weiter oben eingebaute Sonde (siehe Abbildung 4-2) etwas von der unteren abgeschattet.

Die in dieser Konfiguration gemessenen Korrosionspotentiale und Korrosionsleitwerte sind in Abbildung 5-6 dargestellt.

Mit Sonde 1 wird die Sonde bezeichnet, die an der gleichen Position sitzt, an der auch die anderen Messungen stattfanden. Sie wird als Referenzsonde benutzt. Sonde 2 saß im Gegensatz dazu im Bereich schwächerer Anströmung. Die Abgasgeschwindigkeit war an der Position der zweiten Sonde um ca. 10% niedriger.

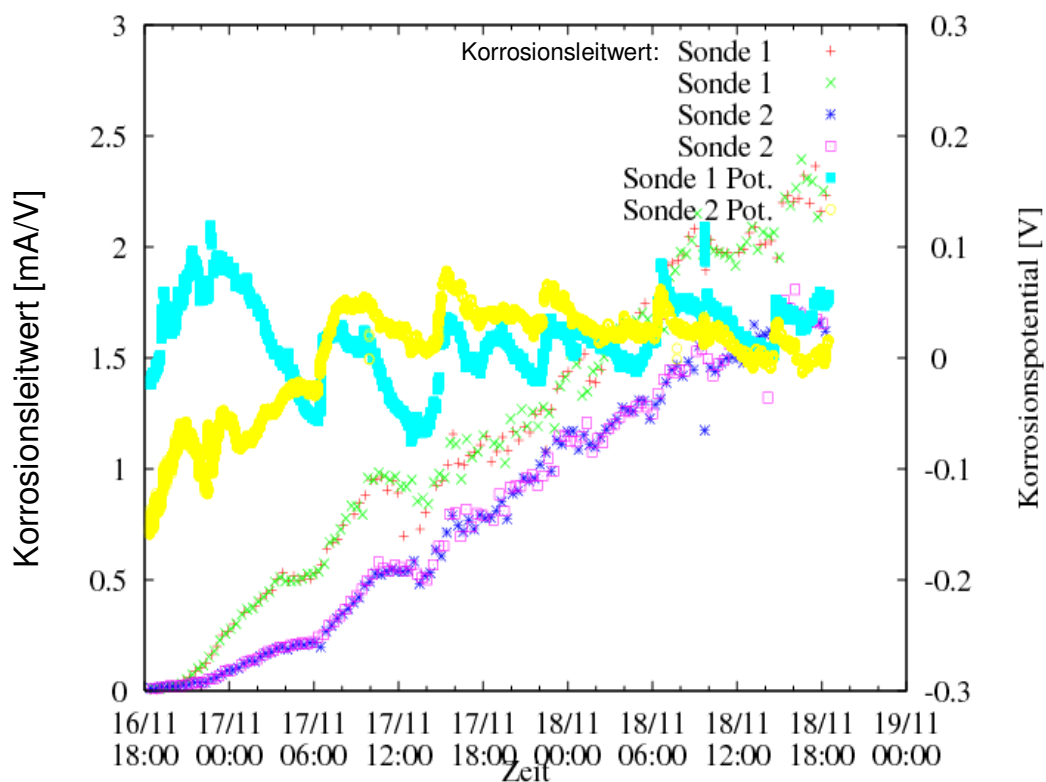


Abbildung 5-6: Korrosionsleitwert und Korrosionsspannung von zwei Sonden an unterschiedlichen Positionen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

Man kann im Vergleich der beiden Kurven gut sehen, dass der Korrosionsleitwert von Sonde 2 immer deutlich unter dem von Sonde 1 bleibt, jedoch die zwei Signale denselben Schwankungen unterliegen. Das heißt, dass selbst die kleinen Schwankungen im Signal echt und nicht nur durch kurzzeitige lokale Veränderungen auf den Ringen verursacht sind. Die Schwankungen geben tatsächlich das durch veränderte Umgebungsbedingungen bewirkte Korrosionsverhalten wieder. Insgesamt wird die Korrosion auf beiden Son-

den in gleicher Weise von Veränderungen im Abgas beeinflusst, auf der schwächer angeströmten oberen Sonde ist sie jedoch geringer.

5.3. Messung der Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands und des freien Korrosionspotenzials.

Ein weiterer Parameter, der entscheidenden Einfluss auf die Korrosion hat, ist die Temperatur der Rohrwand und des Abgases. Durch die separate Luftkühlung im Sondenkopf ist es möglich, die Temperatur an der Sondenoberfläche zu variieren. Die Änderung der Oberflächentemperatur auf den Messringen kann die Korrosion in verschiedener Hinsicht beeinflussen. Eine kurzzeitige Änderung der Temperatur ändert zwar die Bedingungen an der Korrosionsfront und im Belag nicht, aber die Reaktionskinetik. Wird die Temperatur jedoch über einen längeren Zeitraum verändert, kann sich im Belag und an der Korrosionsfront ein neues Gleichgewicht einstellen.

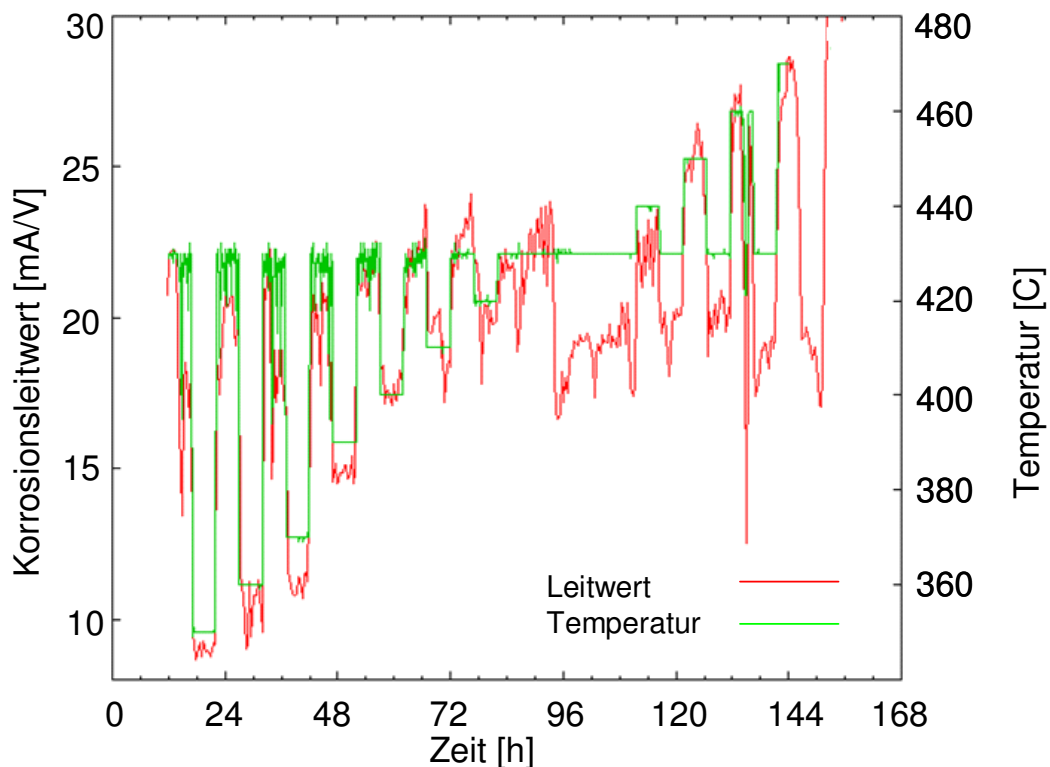


Abbildung 5-7: Verlauf des Korrosionsleitwert (rot) und der Temperatur (grün) während kurzzeitiger Temperaturvariationen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C und abweichend)

In Abbildung 5-7 ist der Verlauf des Korrosionsleitwerts und der Temperatur während kurzzeitiger Temperaturvariationen zu sehen, in Abbildung 5-8 die Verläufe von Korrosionsleitwert und Korrosionspotential. Dazu wurde immer abwechselnd für fünf Stunden die Temperatur an der Oberfläche der Sondenspitze abgesenkt und anschließend für fünf

Stunden auf Normaltemperatur, d.h. 430 °C gehalten. Die niedrigste Temperatur, die dabei erreicht wurde, war 350 °C, die höchste 470 °C. Die kurzen Temperaturvariationen wurden mehrmals durchgeführt. Man erkennt, dass das Korrosionssignal praktisch instantan den Temperaturveränderungen folgt, nach Rückkehr auf die Normaltemperatur allerdings häufig noch einen langsamen Verlauf nach oben zeigt. In Abbildung 5-9 sind die Korrosionsleitwerte in einem Arrheniusplot aufgetragen, d.h. der Logarithmus des Leitwerts wird gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind dort die Korrosionsleitwerte von zufälligen Temperaturschwankungen (rot) mit eingezeichnet. Die schwarzen Quadrate sind ein Mittelwert des Leitwerts, der über fünf Tage bei 260 °C und nach der anschließenden Temperaturerhöhung auf 430 °C gemessen wurde. Das Kreissymbol markiert den Korrosionsleitwert aus einer Vergleichsanlage, der bei der üblichen Rohrwandtemperatur von 430 °C aber einer höheren Abgastemperatur von ca. 850 °C gemessen wurde.

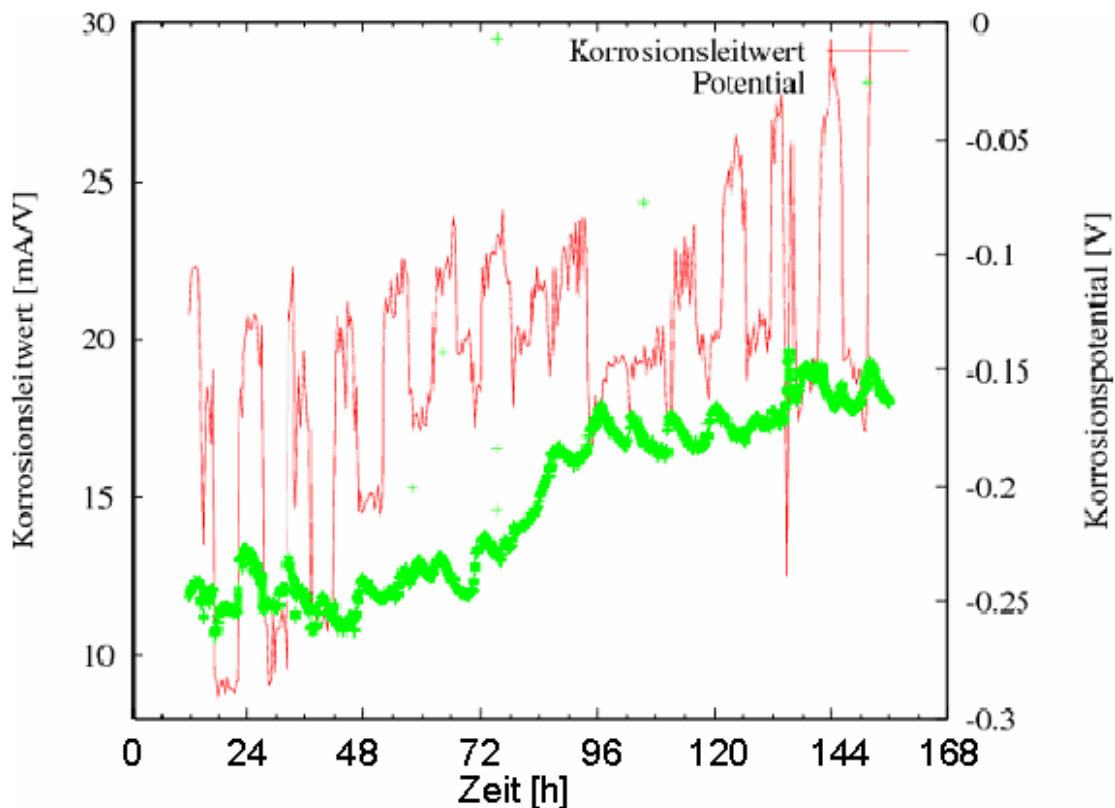


Abbildung 5-8: Korrosionsleitwert und –potential während der Temperaturvariationen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Referenztemperatur 430 °C)

Für einen einfachen thermisch aktivierten Reaktionsprozess erwartet man im Allgemeinen eine Arrheniusabhängigkeit der Korrosionsrate k wie

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (5-1)$$

mit einer Aktivierungsenergie ΔG . Durch Messung der Rate (des Korrosionsleitwerts) bei verschiedenen Temperaturen erhält man so die Aktivierungsenergie des Prozesses. Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden kann die Aktivierungsenergie des Prozesses

ausgerechnet werden. Bei den unten gezeigten Werten erhält man dabei einen Wert von 36 kJ/mol.

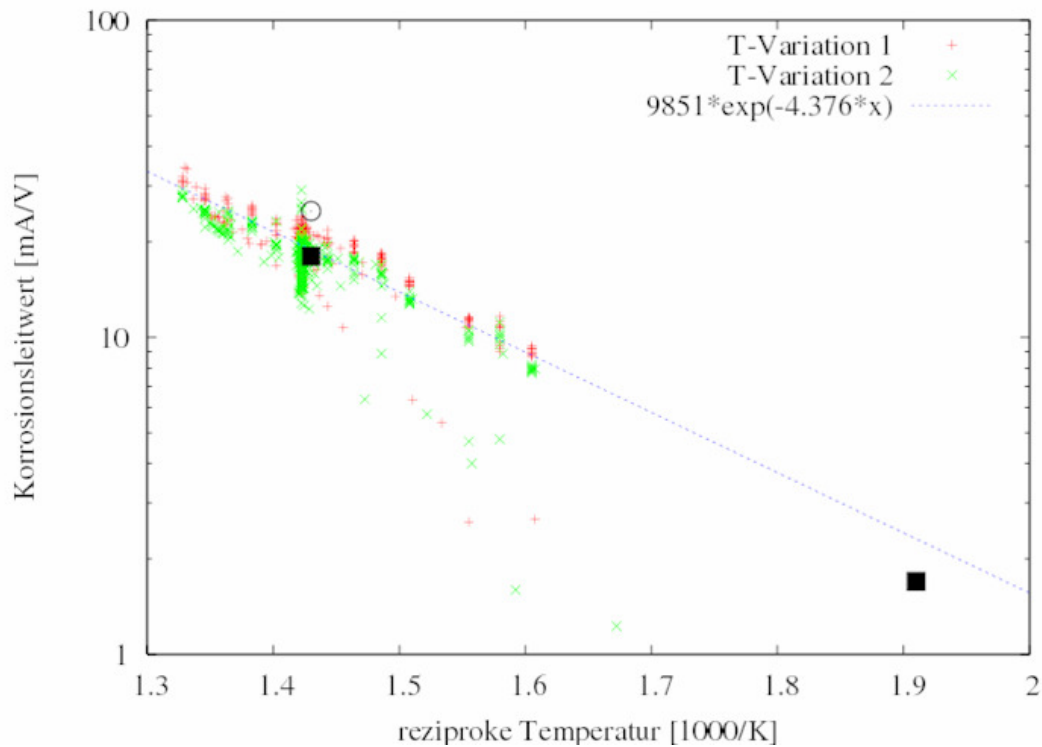


Abbildung 5-9: Arrheniusplot des Korrosionsleitwerts aus Abbildung 5-8

In einer weiteren Messung wurde die Temperatur über einen längeren Zeitraum abgesenkt. Der Korrosionsleitwert und das Korrosionspotential aus dieser Messung sind in Abbildung 5-10 zu sehen. In den ersten zwei Tagen wurde die Temperatur gegenüber der Normaltemperatur von 430 °C auf ca. 250 °C abgesenkt. Da diese Temperatur das Minimum darstellte, das mit der gegebenen Kühlleistung erreichbar war, ist sie starken Schwankungen bei Schwankungen der Abgastemperatur unterworfen. Die in Abbildung 5-10 sichtbaren periodischen Temperaturschwankungen sind auf die Russbläser zurückzuführen.

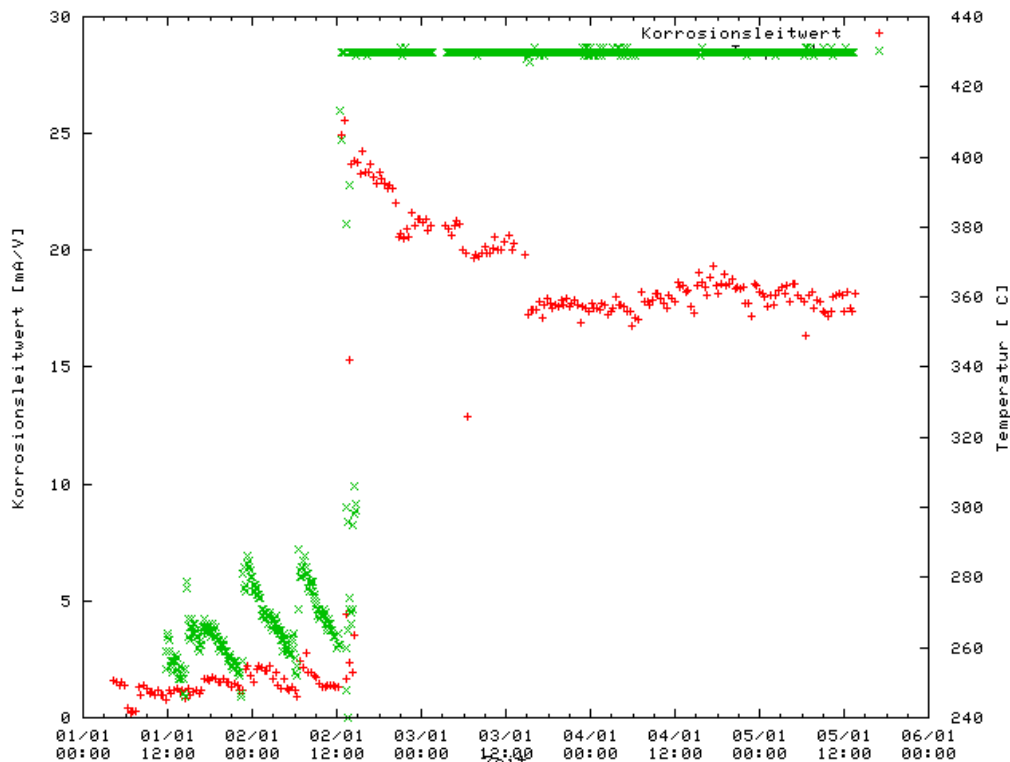


Abbildung 5-10: Korrosionsleitwert und Temperaturverlauf während und nach einer zwei Tage dauernden Temperaturabsenkung (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C))

In dieser Zeit liegt der Korrosionsleitwert bei einem annähernd konstanten Wert von 1,7 mA/V. Danach wurde die Temperatur wieder auf 430°C gesetzt und man sieht einen sprunghaften Anstieg des Korrosionsleitwertes um ein Vielfaches auf 25 mA/V. Dieser Wert fällt innerhalb der nächsten zwei Tage auf den üblichen Wert von 15 bis 20 mA/V ab und bleibt danach in diesem Bereich. Wie in den anderen Messungen ist auch hier die starke Temperaturabhängigkeit des Korrosionsgeschehens zu sehen. Allerdings verursacht eine Rückkehr zur Normaltemperatur einen Überschwinger im Korrosionsleitwert, der nur langsam abklingt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass bei der niedrigen Temperatur an der Rohrwand auch die Temperatur des Belags deutlich erniedrigt war und hierdurch die Sulfatierung der angelagerten Chloride verlangsamt ist, so dass diese sich im Belag anreichern können und dann bei Temperaturerhöhung verstärkt Chlor freisetzen.

Der Effekt der Russbläser ist in der Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 5-10a noch mal deutlich zu sehen. Mit der Aktivität der Russbläser gehen immer eine Temperaturerhöhung auf der Sonde und ein dadurch verursachter Anstieg des Korrosionsleitwertes einher. Der Anstieg im Korrosionsleitwert kann außerdem mit der Erhöhung der H₂O- Konzentration während des Russblasens zusammenhängen, wodurch es möglicherweise zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit in Belag und Korrosionsprodukt kommt.

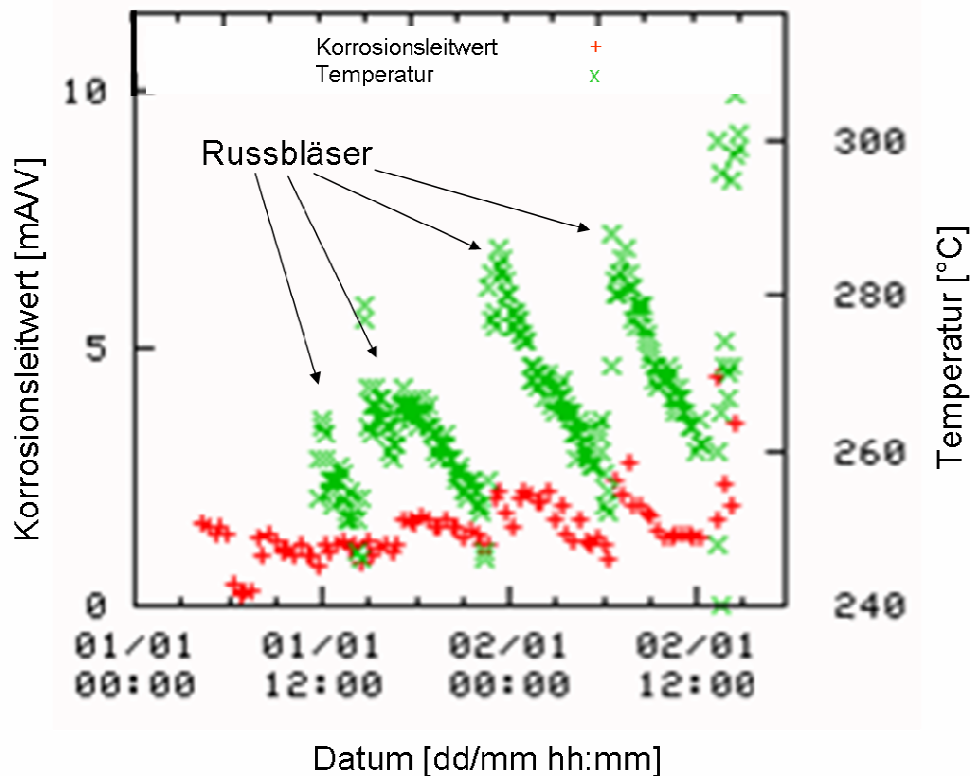


Abbildung 5-10 a: Korrosionsleitwert und Temperatur einer Sondenmessung in einem Zeitraum, in dem die Russbläser viermal eingesetzt wurden.

5.4. Verhalten des Polarisationswiderstands und des freien Korrosionspotentials unter gezielter Variation der Abgaszusammensetzung.

Um den Einfluss von gezielten Veränderungen in der Abgaszusammensetzung auf die Korrosion zu untersuchen, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Zum einen wurde durch Zugabe von Schwefel ins Brennbett die SO_2 Konzentration im Abgas verändert, zum anderen wurde durch Eindüsung von NaCl - Aerosol nahe der Sondenspitze lokal die Partikelfracht verändert.

In Abbildung 5-11 sind in den Teilgraphiken oben die gemessenen Konzentrationen von H_2O , CO_2 , CO , HCl und SO_2 vom 01.08.2006 zu sehen, in der Graphik unten die gleichzeitig aufgenommenen Korrosionsdaten. Die Schwefeldioxidmessung wurde am Kesselende auf 13,7m durchgeführt. Im Signal des Korrosionsleitwerts sind im Verlauf des Tages drei Anstiege zu sehen. Die erste Erhöhung des Signals ist auf das Russblasen um 6:00 Uhr zurückzuführen. Die Erhöhung um 13 Uhr kann nicht erklärt werden, da die Messung der Gaskonzentrationen von 11 Uhr bis 13 Uhr keine Werte lieferte. Der Anstieg um ca. 19:30 Uhr könnte mit der Erhöhung von HCl ab ca. 19 Uhr zusammenhängen. Ob der Anstieg im HCl durch die Schwefelzugabe ab 18 Uhr bedingt ist, kann nicht eindeutig geklärt werden, da eine frühere Schwefelzugabe um 14 Uhr keine Verän-

derung der HCl Konzentration nach sich zog. Leider lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schwefelzugabe und Veränderung des Korrosionsleitwerts erkennen. Eine Korrelation des Korrosionsleitwerts mit der HCl Konzentration ist wahrscheinlich, bedarf aber noch einer statistischen Absicherung.

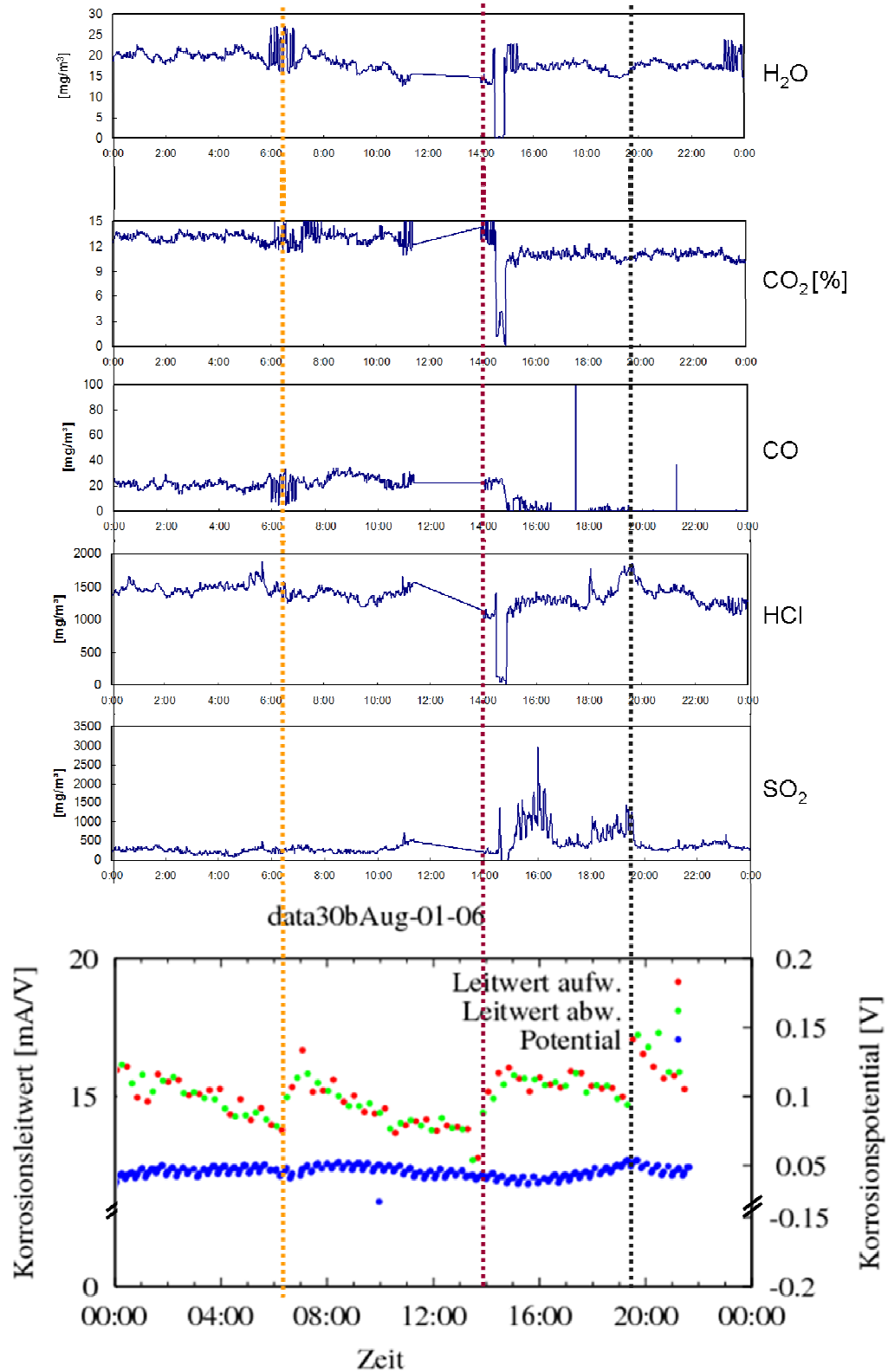


Abbildung 5-11: Die Teilgraphiken oben zeigen den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von H₂O, CO₂, CO, HCl und SO₂ am 1.8.2006 (Konz. bezogen auf trockenes Gas im Normalzustand); die Graphik unten zeigt den gleichzeitig gemessenen Korrosionsleitwert und das zugehörige Korrosionspotential.

Um möglichst flexibel und unabhängig vom tatsächlichen Geschehen im Brennbett verschiedene Einflüsse von Veränderungen der Abgaszusammensetzung auf das Korro-

sionsgeschehen erforschen zu können, wurde eine Vorrichtung (siehe Abbildung 5-12) konstruiert, mit der es möglich war, durch die Einbringung von Aerosol die Abgaszusammensetzung lokal an der Sondenspitze zu verändern. Bei dem im Dezember 2006 durchgeführten Versuch wurde aus einer 1,2 molaren NaCl Lösung mittels eines Ultraschallverneblers ein Aerosol erzeugt. Dieses Aerosol wurde mit Hilfe von Luft als Trägergas durch ein Rohr direkt an der Sondenspitze ins Abgas eingedüst. 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.

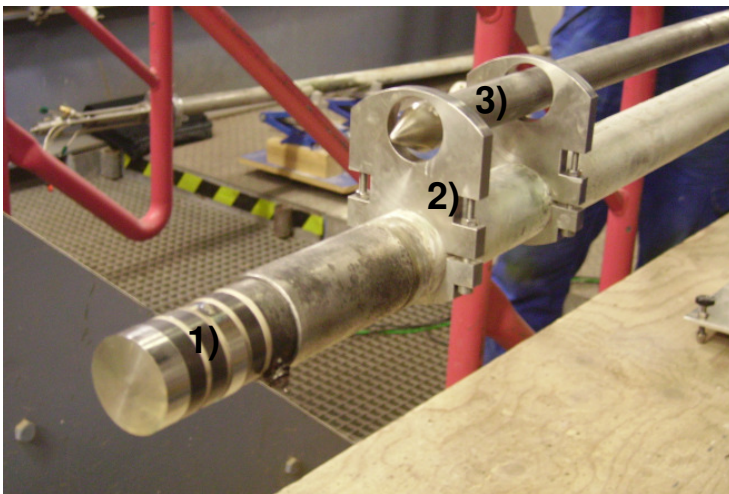


Abbildung 5-12: Korrosionssonde mit Aerosolzuleitung :

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

Abbildung 5-13 zeigt Korrosionsspannung und Leitwert vom 13. bis 31.12.2006. Am 22.12.2006 wurde mit der Aerosolzugabe begonnen. Im Verlauf des Korrosionspotenzials sieht man zu diesem Zeitpunkt einen starken Abfall, wobei sich auch das Vorzeichen ändert. Gleichzeitig steigt der Leitwert an.

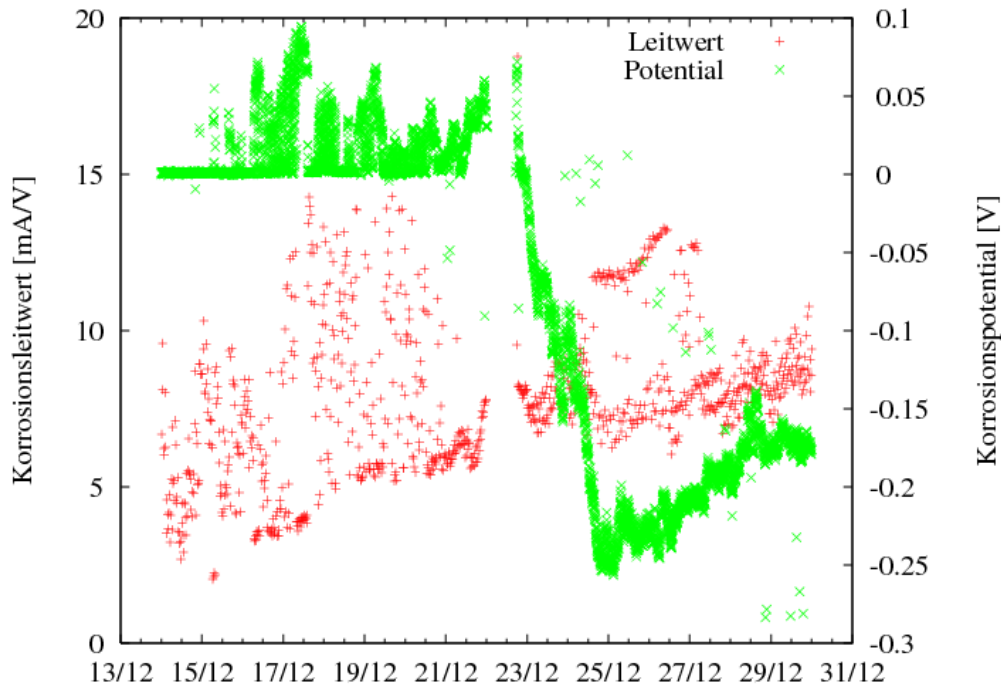
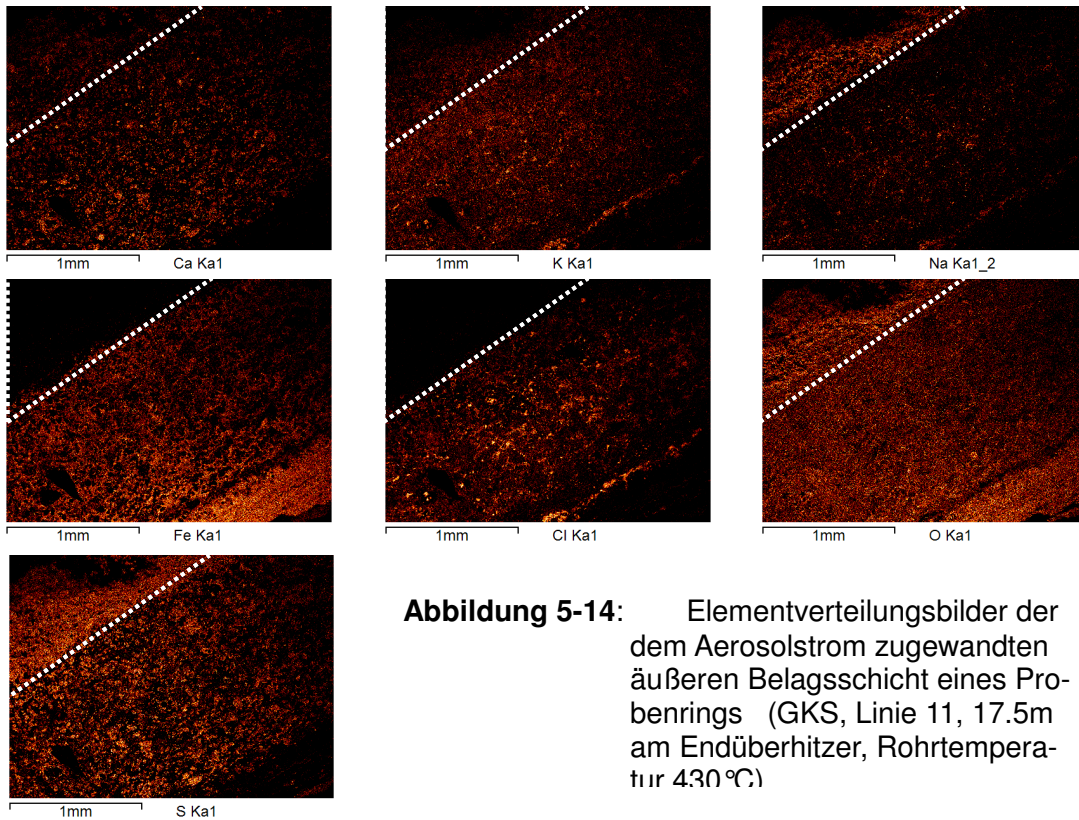


Abbildung 5-13: Korrosionspotenzial und -leitwert der Aerosolbeaufschlagten Sonde über einen Zeitraum von zwei Wochen. (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)

Die Veränderung der beiden Größen deutet darauf hin, dass sich durch die Aufbringung des NaCl der Elektrolyt an der Korrosionsfront verändert hat. Diese Veränderung kann durch Chlor entstehen, das bei der Sulfatierung des aufgebrachtten NaCl freigesetzt wurde und zum Rohr gelangt ist. Dieses Bild wird auch von den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Analyse eines mit Aerosol beaufschlagten Probenrings untermauert.

In Abbildung 5-14 sind Elementverteilungsbilder von Probenringen zu sehen, die direkt dem Aerosolstrom ausgesetzt waren. Auf den Elementverteilungsbildern ist ganz außen auf dem Belag die 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.



Für die erhöhte Chlorfreisetzung außen auf dem Belag spricht sowohl die bis zu 600 µm dicke Chloridschicht (siehe Abbildung 5-15) an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag als auch ein um das doppelte erhöhter Chlorgehalt im gesamten Belag. Die quantitative Verteilung der Elemente vom Stahl bis zur Belagsoberfläche ist in Abbildung 5-16 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.

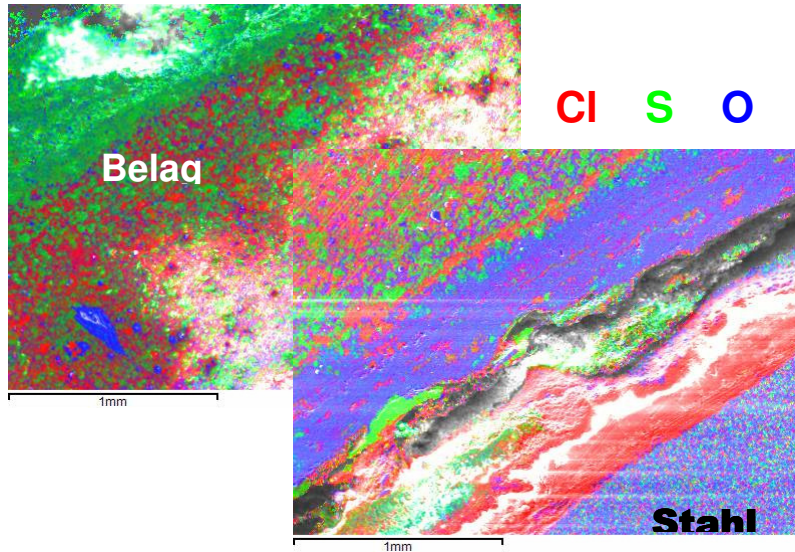


Abbildung 5-15: Überlagerung der Elementverteilungen von *Chlor*, *Schwefel* und *Sauerstoff* an der Grenze zwischen *Stahl* (rechts unten im Bild) und *Belag* (links oben) aus Abbildung 5-14

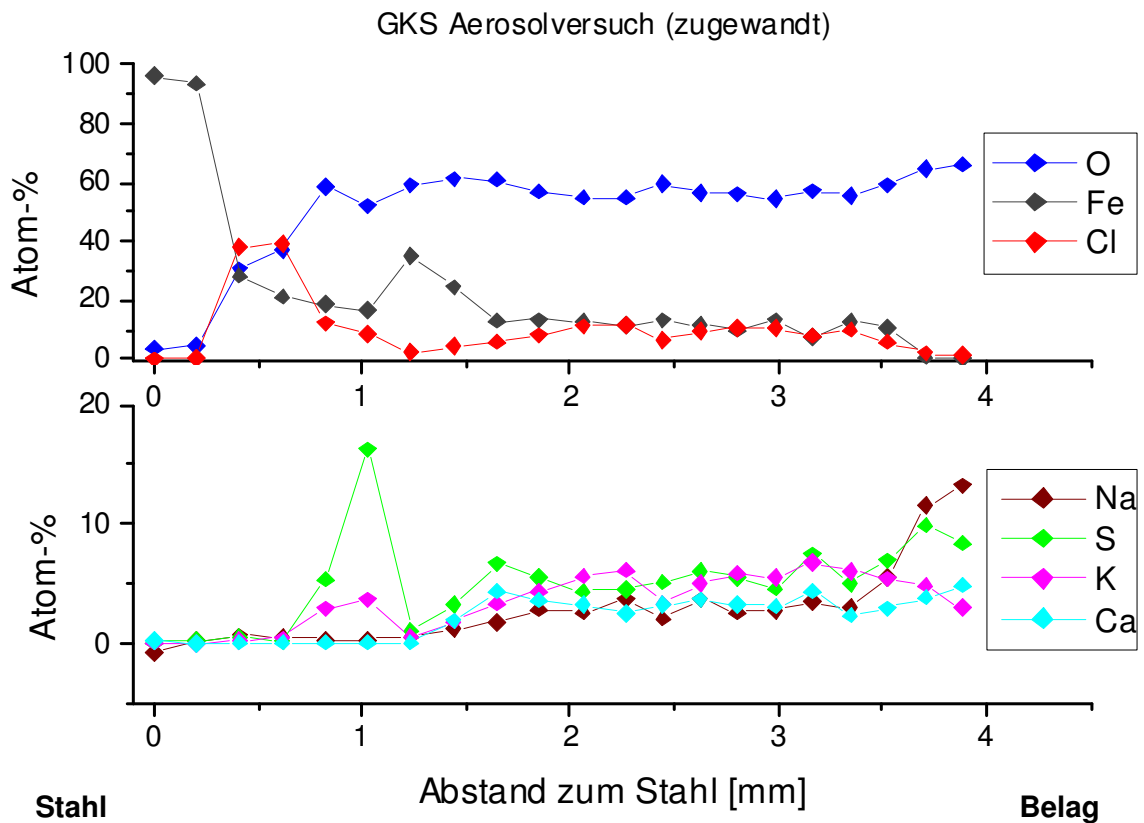
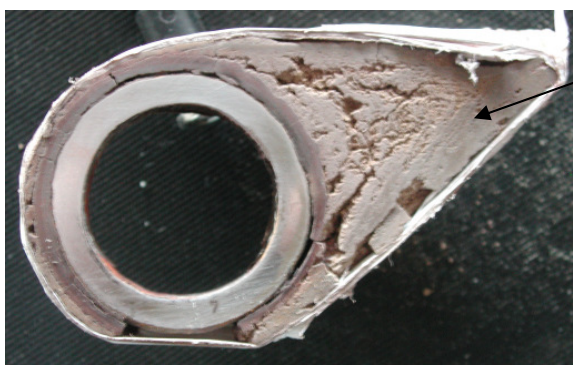


Abbildung 5-16: Verteilung der Elemente von der Stahloberfläche (links) bis zur Belagsoberfläche (rechts) in Atomprozent (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)

Auch in dieser Darstellung sieht man die übliche Schichtstruktur ganz innen am Rohr. Über den größten Teil des Belags sind die vorhandenen Elemente relativ gleichmäßig verteilt, erst am Rand sieht man einen deutlichen Anstieg von Natrium und Schwefel über ungefähr 400µm.

5.5. 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 FeCl_2 -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. Abbildung 5-18 zeigt einen Abschnitt der Sonde nach der Präparation.



Anströmseite

Abbildung 5-17: Sondenring nach ungefähr drei Monaten in der Anlage und einer Woche außerhalb der Anlage im Ofen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430 °C)

In

Abbildung 5-18 sind sowohl das Korrosionspotential als auch der Leitwert dargestellt, die an der im Ofen eingebauten Sonde gemessen wurden.

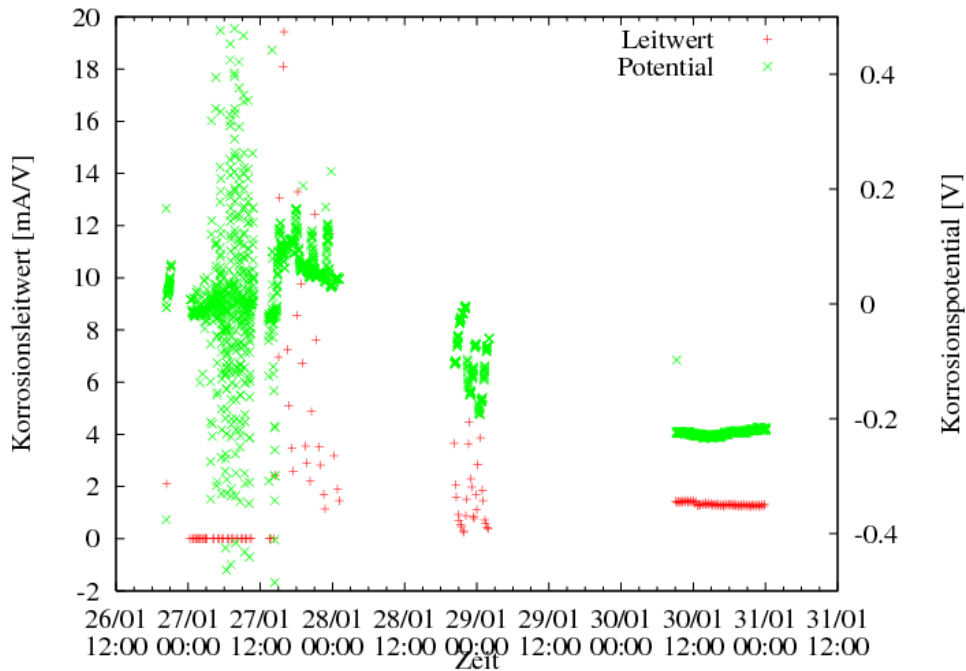


Abbildung 5-18 *Korrosionsstrom und Leitwert gemessen während des Nachheizversuchs im Ofen (GKS, Muffelofen, Rohrtemperatur 430 °C)*

Die Sonde wurde am 26.1.2006 aus der Anlage genommen und in den Ofen gesteckt. Die starken Schwankungen im Messsignal des Korrosionsleitwerts am 27.1.2007 sind auf diesen Umbau zurückzuführen, der bei laufender Messung vorgenommen wurde. Nach dem Einbau in den Ofen hat der Leitwert noch den normalen Wert von ca. 12 mA/V. Dieser fällt sehr rasch innerhalb von ein bis zwei Tagen ab. Das bedeutet, dass die Korrosion sehr schnell zurückgeht, wenn sich die Sonde an Luft befindet. Der anfängliche Leitwert von 12 mA/V fällt innerhalb eines Tages auf etwa die Hälfte ab. Die Lücken in den Messdaten hängen mit einem Problem bei der Datenerfassung zusammen.

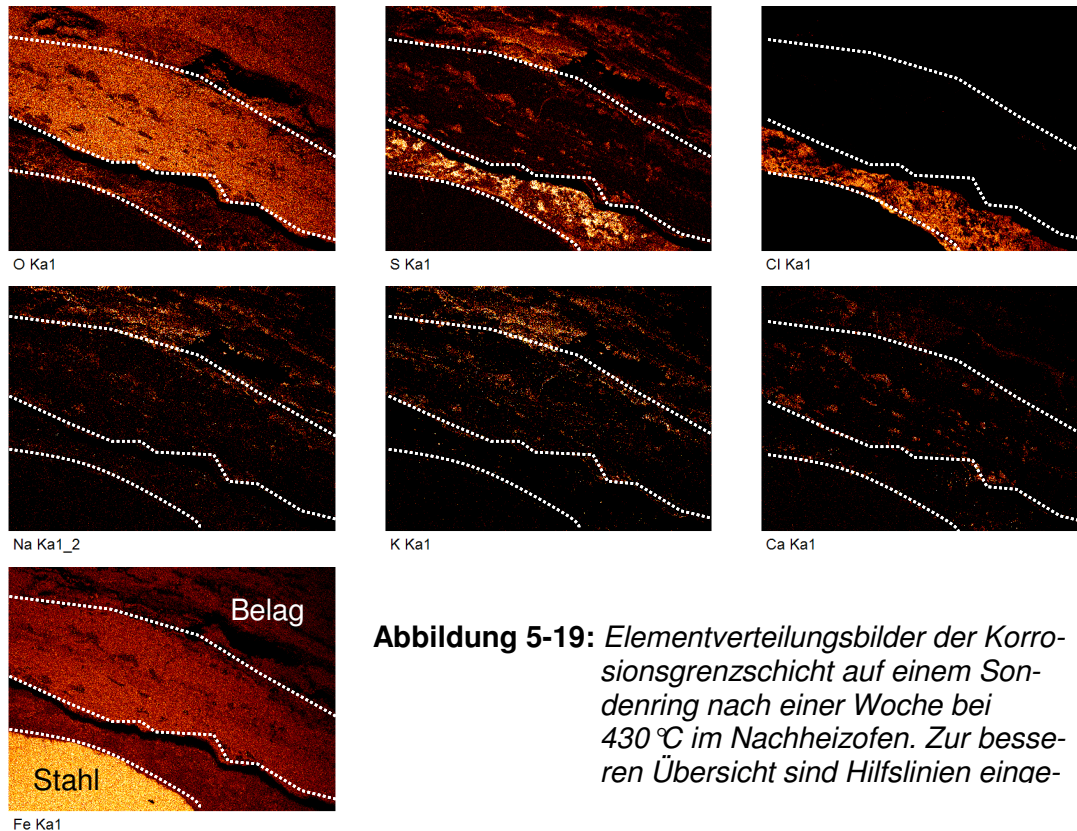


Abbildung 5-19: Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht auf einem Sonderring nach einer Woche bei 430 °C im Nachheizofen. Zur besseren Übersicht sind Hilfslinien einge-

Abbildung 5-19 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.

In Abbildung 5-20 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. 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

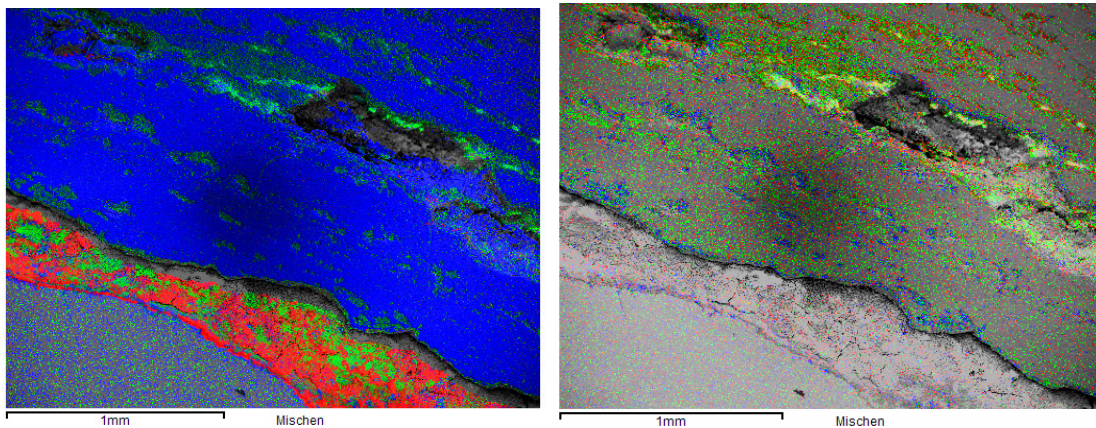


Abbildung 5-20: Überlagerung der Elementverteilungen an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt von Chlor, Schwefel und Sauerstoff (links) bzw. Natrium, Kalium und Calcium (rechts). Jede Farbe steht für ein Element. (Position der Sonde: 3. Zug, 17.5m , Abgastemperatur=550 °C, Rohrwandtemperatur=430 °C)

5.6. Messungen in Vergleichsanlagen

Da die bisherigen Messungen alle im GKS in Schweinfurt durchgeführt wurden, sollte zum Vergleich auch an anderen Anlagen mit unterschiedlicher Korrosionsrate gemessen werden. Zu diesem Zweck war an Anlage J mit niedriger Korrosion sieben Wochen lang eine Sonde eingebaut, mit der elektrochemische Messungen gemacht wurden. Eine zweite Messung an einer anderen Anlage wurde in Anlage AX durchgeführt die eine im Vergleich zum GKS hohe Korrosionsrate aufweist.

5.6.1. Anlage B (geringe Korrosion)

In Abbildung 5-21 ist der gemessene Korrosionsleitwert und das freie Korrosionspotenzial über den gesamten Zeitraum von ca. fünf Wochen dargestellt. Der Korrosionsleitwert bewegt sich nach dem üblichen Anfangsanstieg in einem Wertebereich zwischen 4 und 10 mA/V. Dieser Wert beträgt nur ungefähr die Hälfte des an der GKS gemessenen, der im Mittel zwischen 10 und 20 mA/V liegt.

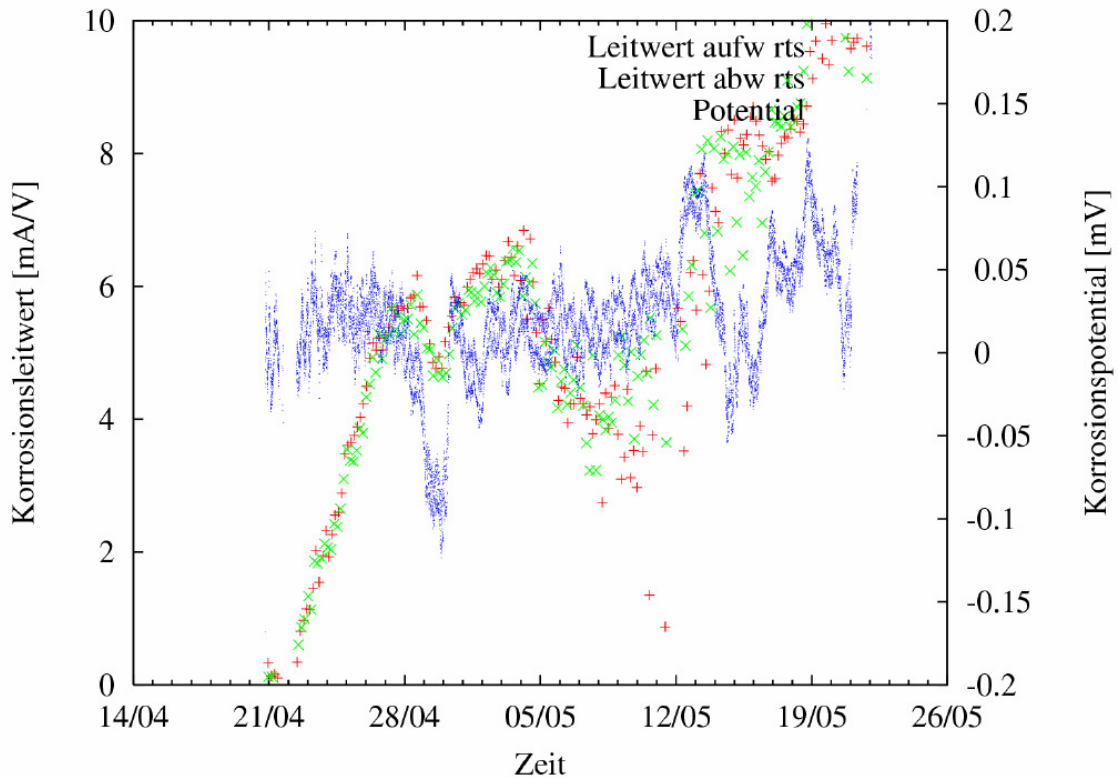


Abbildung 5-21: Korrosionsleitwert (grün, rot) und Korrosionspotential (blau). (Anlage B, 23.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C, Abgastemperatur 550°C)

Im Gesamtverlauf der Messung sieht man dass der Korrosionsleitwert mit der Zeit ansteigt. Nach dem Anstieg bleibt der Leitwert zunächst eine Woche lang auf einem Wert von 6 bis 7mA/V danach sinkt er wieder und ist eine Woche zwischen 4 und 5 mA/V. In der letzten Woche der Messung steigt der Leitwert auf 8 bis 10 mA/V an.

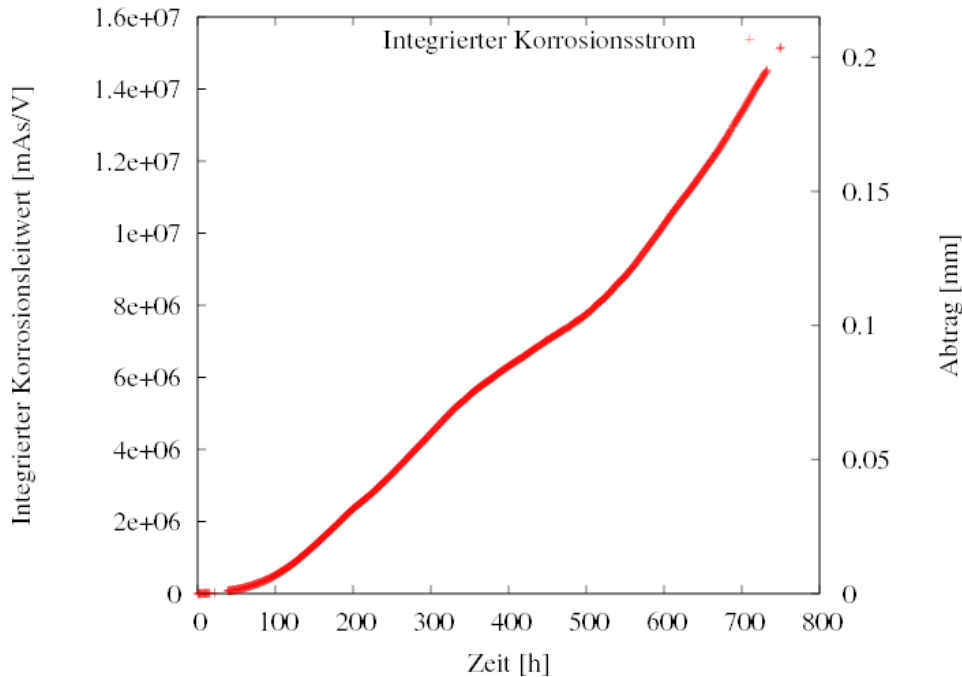


Abbildung 5-22: integrierter Korrosionsstrom, rechts in Dickenabtrag in mm umgerechnet (Anlage B, Linie 2, 25m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C, Abgastemperatur 550°C)

In Abbildung 5-22 ist der aus dem Korrosionsstrom berechnete und über die gesamte Messdauer integrierte Dickenabtrag dargestellt. Während der Messdauer von 32 Tagen beträgt der integrierte Leitwert $1.52 \cdot 10^7$ mAs/V. Der tatsächlich nach Ausbau der Sonde durch Wiegen des Sondenrings ermittelte Gewichtsverlust beträgt 1.5 g, was einem Materialabtrag von 0.2 mm entspricht. Aus dem Vergleich der elektrisch und über das Gewicht gemessenen Werte wurde ein Kalibrationsfaktor berechnet. Dieser Faktor hat für die Messungen in Anlage B einen Wert von $b=13.2 \cdot 10^{-9}$ Vm/As, der etwas höher als der für Schweinfurt ermittelte liegt. Da hier zwar schon die neuen Isolationsringe eingesetzt wurden, aber (im Zuge von Tests) deutlich dickere, war das gemessene Signal geringer, demzufolge der Kalibrationsfaktor größer.

5.6.2. Anlage AX (hohe Korrosion)

Von November 2006 bis Februar 2007 wurden Korrosionsmessungen in einer Anlage mit hoher Korrosionsrate durchgeführt. Im Gegensatz zu Schweinfurt war die Sonde in Anlage AX im Übergangsbereich vom ersten zum zweiten Zug eingebaut. Dadurch war die Sonde Abgastemperaturen von ungefähr 800°C ausgesetzt. In Abbildung 5-23 ist die zeitliche Entwicklung des Korrosionsleitwerts über die gesamte Dauer der Messung dargestellt. Es sind jeweils die Tagesmittelwerte über der Zeit aufgetragen, so dass man langfristige Tendenzen in der Entwicklung der Korrosionsrate erkennen kann.

Tagesuebersicht der Mittelwerte des Korrosionsleitwertes

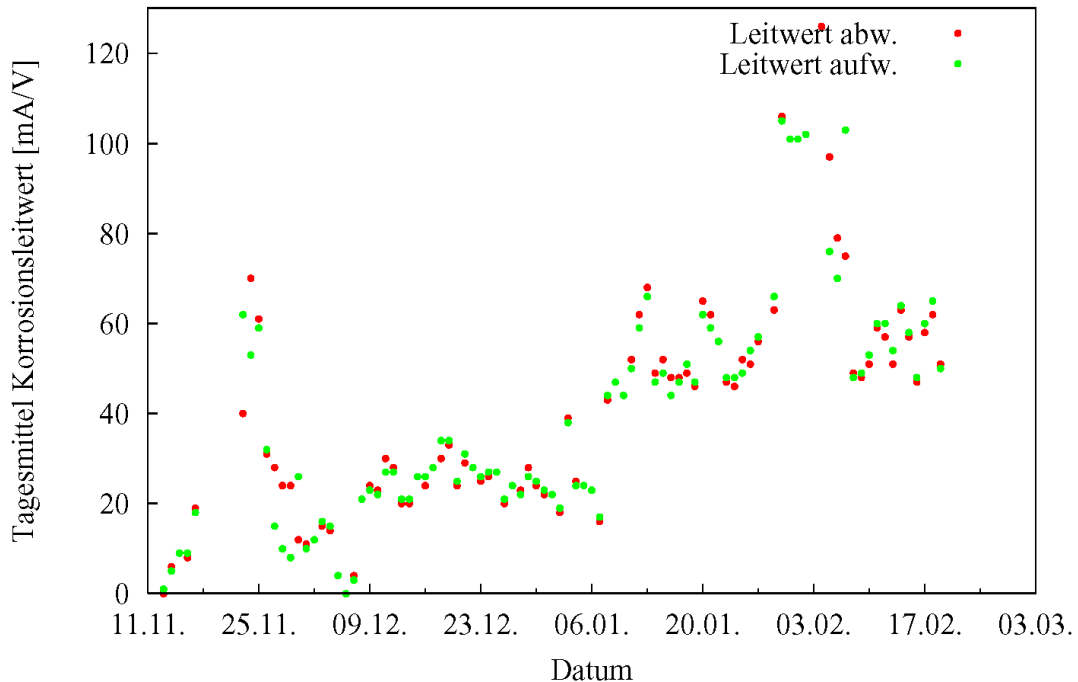


Abbildung 5-23: zeitliche Entwicklung des Korrosionsleitwertes während der gesamten Messdauer von drei Monaten (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2,, Rohrtemperatur 430 °C)

Im Gesamtverlauf sieht man den ersten starken Anstieg des Korrosionsleitwertes nach etwa 10 Tagen von ca. 10 mA/V auf einen Wert von ca. 70 mA/V. Diese Erhöhung dauerte zwei Tage anschließend fiel der Leitwert wieder ab auf etwa 30 mA/V. Die nächsten vier Wochen blieb der Leitwert bei etwa 30 mA/V, abgesehen von drei Ereignissen bei denen der Leitwert für kurze Zeit anstieg. Ab dem 8. Januar stieg das Signal noch mal an und blieb bis zum Schluss auf einem höheren Niveau von ca. 50-60 mA/V. Im Verlauf des Korrosionssignals kann man zwei Grundniveaus erkennen, von denen es einige kurzfristige Abweichungen gab. Das erste Niveau liegt zwischen 20 und 40 mA/V, das zweite um die 60 mA/V. Daraus ist zu erkennen, dass die Korrosion im Laufe der Messung insgesamt stärker geworden ist.

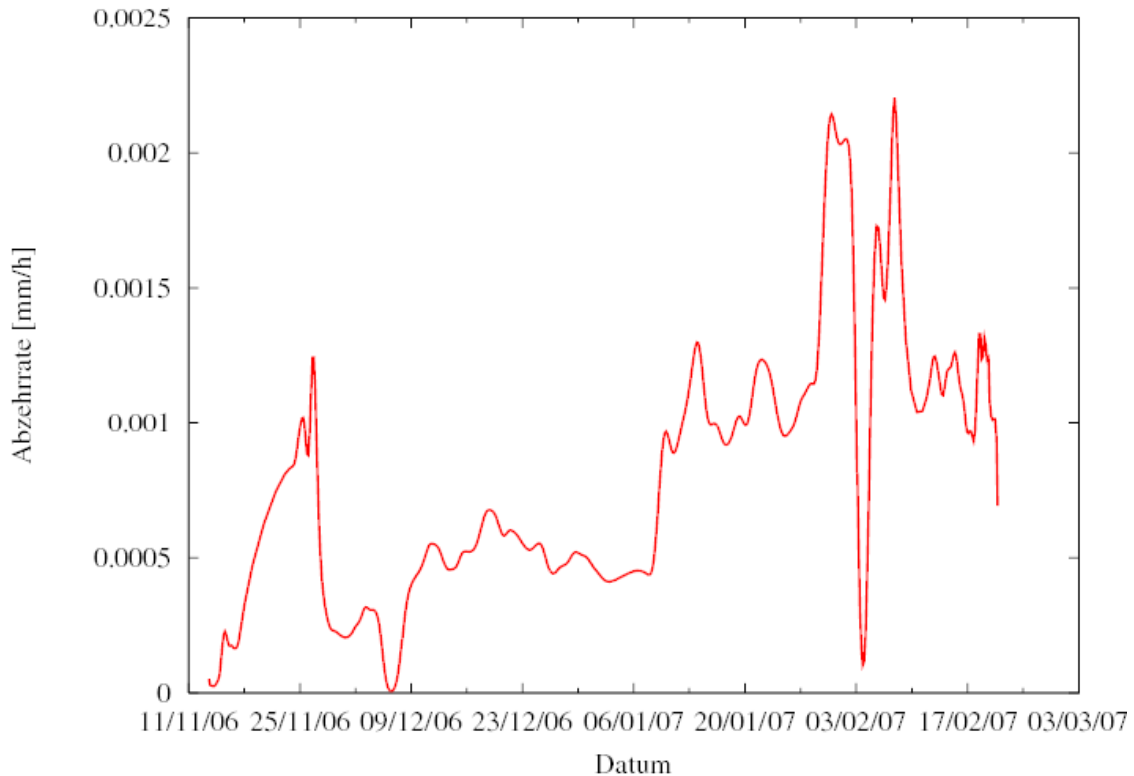


Abbildung 5-24: Aus dem Korrosionsstrom über den gesamten Zeitraum der Messung ermittelte Abzehrung (Daten geglättet) (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2, Rohrtemperatur 430 °C)

Die Abzehrung wurde aus dem Korrosionsleitwert mit einem Kalibrationsfaktor von $5.62 \cdot 10^{-9}$ Vm/As berechnet (vgl. Abbildung 5-25). Dieser Faktor ist etwa so groß wie der in den anderen Messungen an anderen Anlagen gefundene. Es ergibt sich ein Dickenverlust von 1.8 mm nach drei Monaten, d.h. 7.8 mm pro Jahr. Das ist viermal soviel wie in den anderen Anlagen.

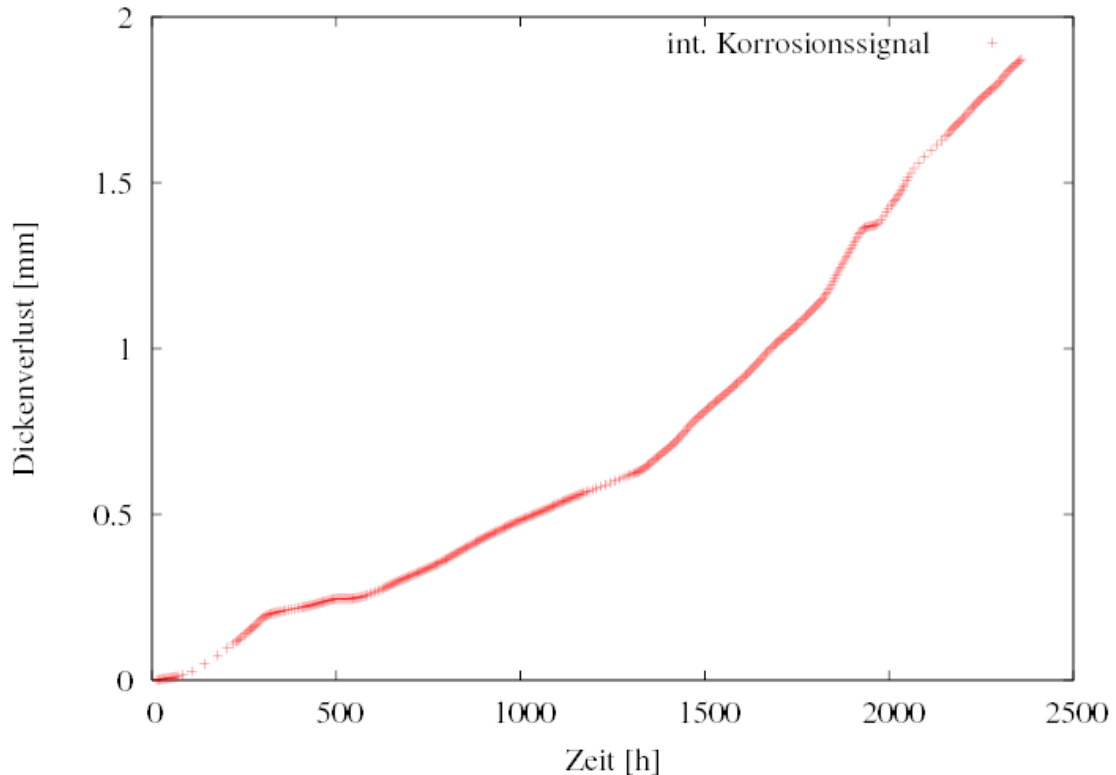


Abbildung 5-25: Dickenverlust in mm in Abhängigkeit von der Zeit (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2, Rohrtemperatur 430 °C)

Die chemische Zusammensetzung des Belags wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Die damit gemessene Elementverteilung an der Grenze zwischen Stahl und Belag ist in Abbildung 5-26 zu sehen.

Die Elementverteilungsbilder zeigen jeweils den gleichen Bereich des Sondenrings. Direkt am Stahl sieht man eine ca. 100 µm dicke chlorreiche Schicht. Die EDX Messung ergibt, dass es sich dabei um Eisenchlorid handelt.

Im Anschluss daran folgt eine bis zu 1mm dicke Schicht, die im Wesentlichen Eisen, Sauerstoff und sehr viel Kohlenstoff enthält (siehe Abbildung 5-27). Diese dicke Kohlenstoffschicht kann entweder durch gleichmäßige Ablagerung von sehr viel Asche am Anfang der Messung oder durch kontinuierlichen Antransport von Kohlenstoff über die Gasphase, z.B. als Kohlenmonoxid entstehen.

Der Antransport von CO über die Gasphase würde auch die hohe Korrosionsrate erklären, da Kohlenmonoxid auf zweierlei Arten korrosionsfördernd wirkt. Zum einen führt eine Übersättigung mit Kohlenstoff zu „metal dusting“, wobei sich am Eisen zuerst metastabiler Zementit (Fe_3C) bildet, der dann in Eisenoxid und Kohlenstoff zerfällt und zwar wiederum durch das Einwachsen des Graphits in das Karbid. Zum anderen begünstigt eine reduzierende Atmosphäre auch die Bildung von Eisenchlorid an der Korrosionsfont.

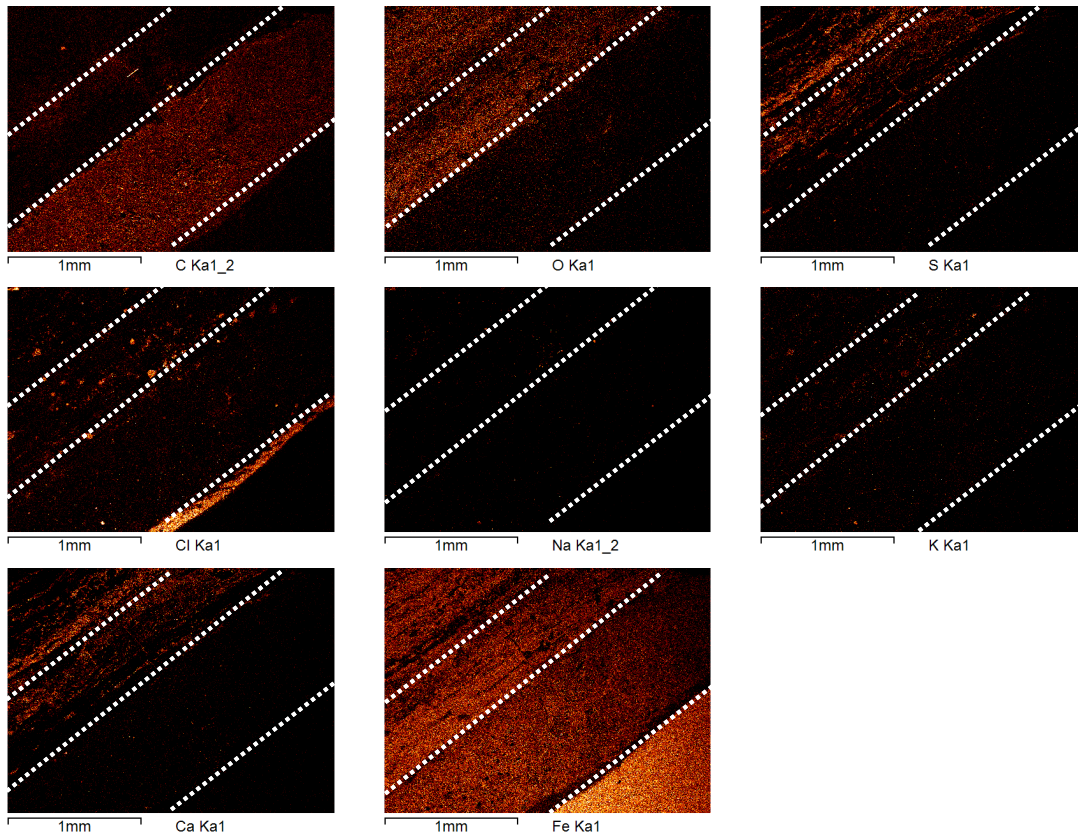
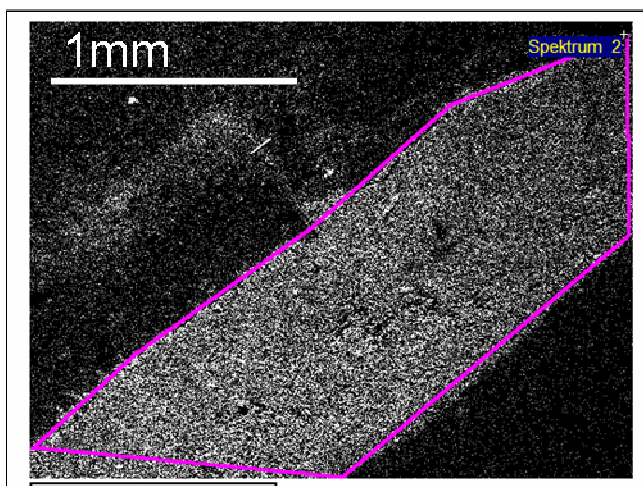


Abbildung 5-26: Elementverteilungsbilder von der Grenze zwischen Stahl und Korrosionsprodukt eines Sondenrings. Unten rechts befindet sich der Stahl, nach links oben erstrecken sich Korrosionsprodukt und Belag. (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2., Rohrtemperatur 430 °C)



Element	Atom%
C K	69.99
O K	13.23
Na K	0.51
S K	0.44
Cl K	1.49
K K	0.37
Ca K	0.33
Fe K	12.69

Abbildung 5-27: Elementverteilungsbild von Kohlenstoff und die Zusammensetzung des markierten Bereichs (Tabelle) in Atomprozent (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 - Zug 2, Rohrtemperatur 430 °C)

6. 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.

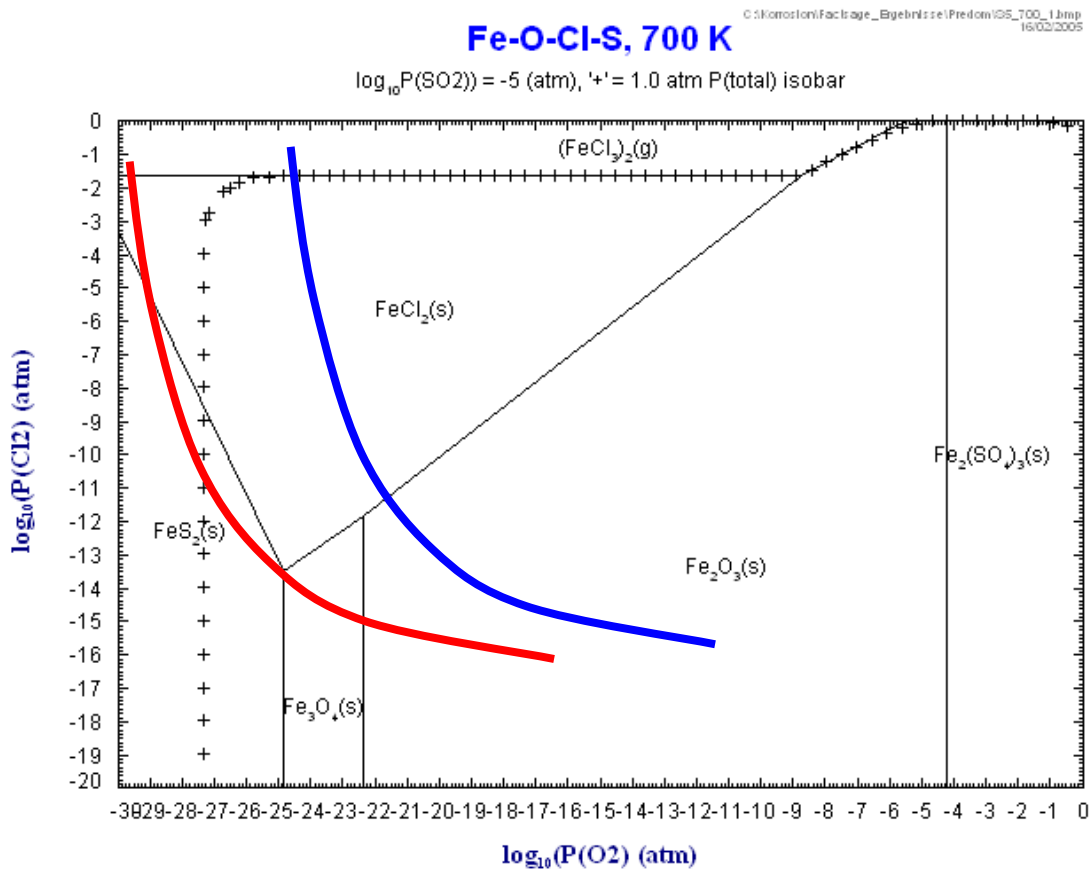


Abbildung 6-1: Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm

Abbildung 6-1 zeigt ein Stabilitätsdiagramm für die Verbindungen von Fe in einer Atmosphäre von O, Cl und SO_2 . Der Partialdruck des SO_2 wird hierbei festgehalten, die Partialdrücke von Cl und O sind die unabhängigen Variablen. Man erhält man eine Abfolge von Fe_2O_3 – FeS_2 – FeCl_2 mit fallendem Sauerstoffpartialdruck (rote Linie). Für hohen Cl-Partialdruck kann gasförmiges FeCl_3 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.

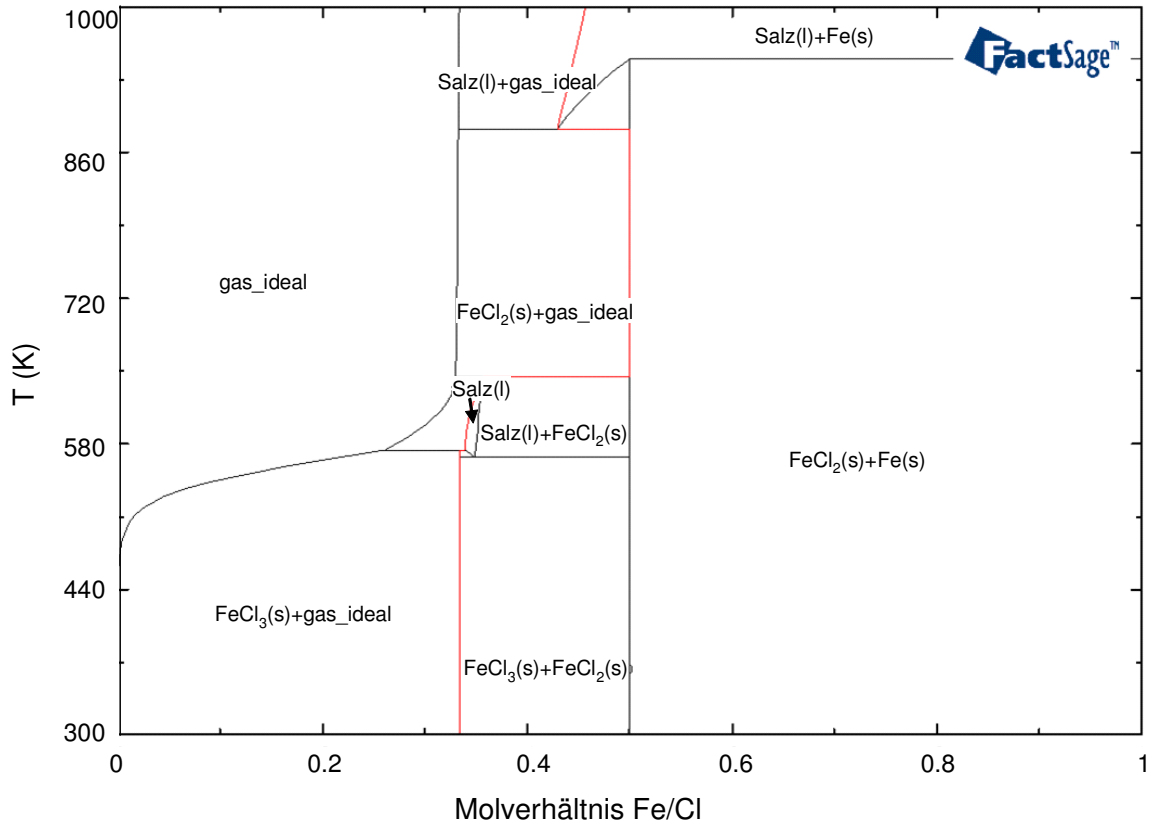
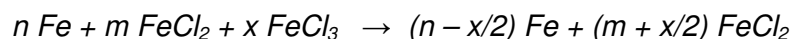


Abbildung 6-2: Fe – Cl Phasendiagramm

Ab einem Verhältnis $0.3 < \text{Fe/Cl} < 0.5$ koexistieren 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 geht 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 (s. Abbildung 6-3). Eine solche Situation liegt sehr wahrscheinlich zu Beginn des Korrosionsprozesses bei Abscheidung von Partikeln auf dem blanken Rohr vor. Abb. 5.3 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.

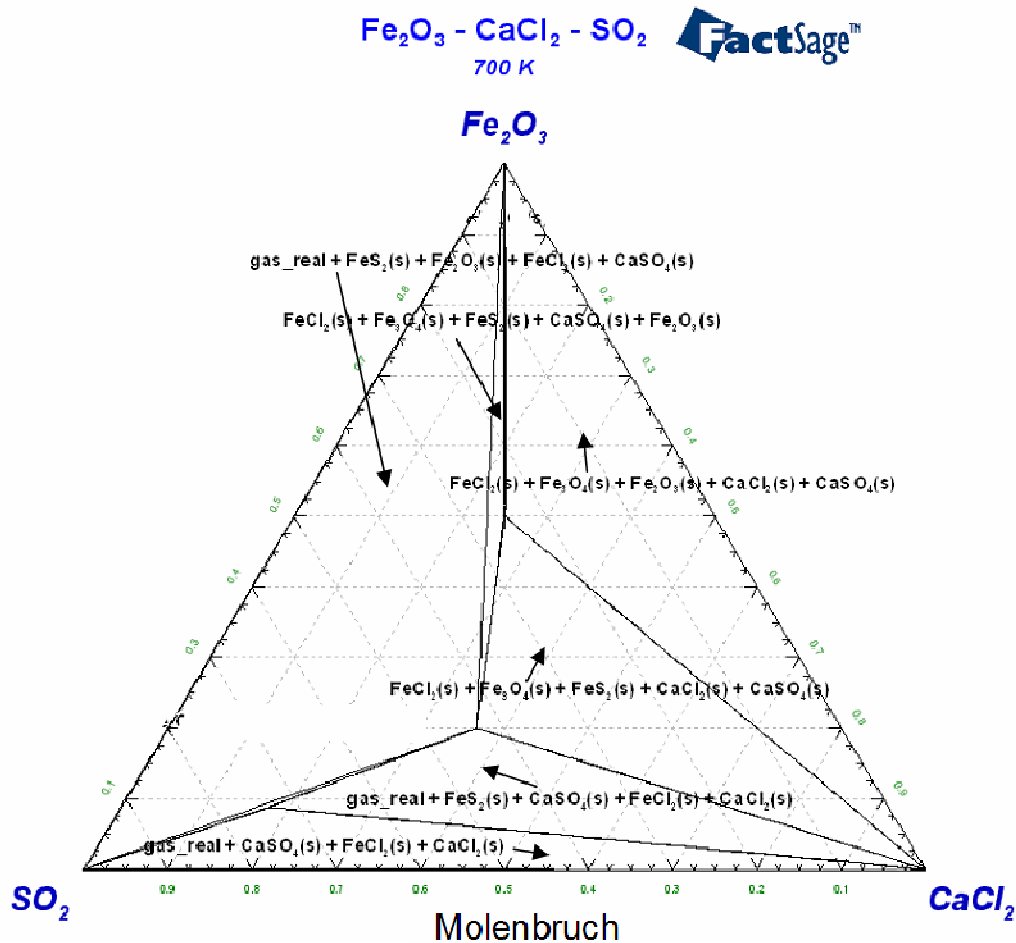


Abbildung 6-3: Diagramm der aus Fe_2O_3 , SO_2 , und CaCl_2 entstehenden Phasen bei 700 K

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.

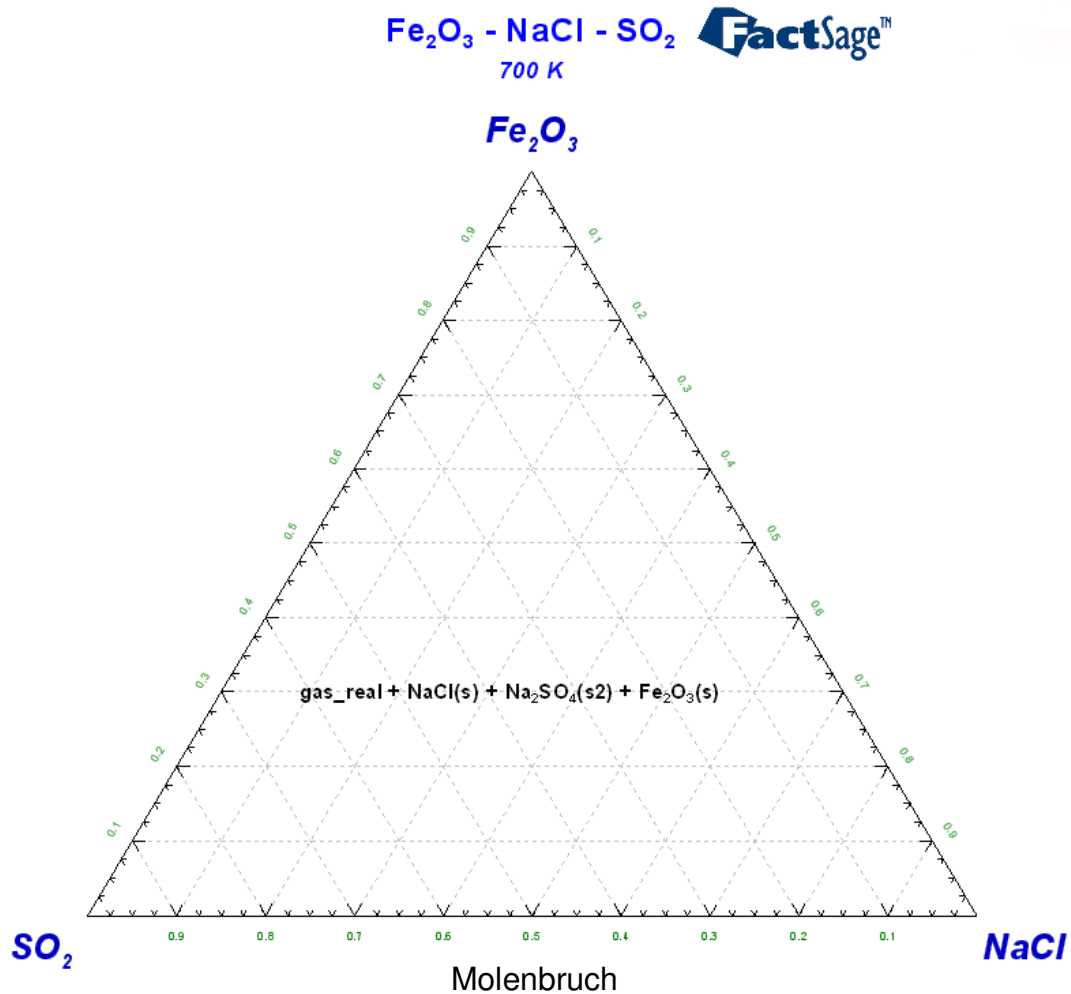


Abbildung 6-4: Diagramm der aus Fe₂O₃, SO₂, und NaCl entstehenden Phasen bei 700 K

Grenzschicht 2: FeCl_x/Fe₃O₄ + Fe₂O₃

An dieser Grenzschicht laufen die folgenden chemischen Reaktionen ab:



oder



Das von der Rohrwand kommende Fe wird oxidiert, von außen durch die Sulfatierung entstehendes Cl₂ wird in der FeCl₂ Schicht gelöst, d.h. FeCl wandelt sich formal zu FeCl₃ 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 FeCl₂, Fe₂O₃ bzw. FeCl₂, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ koexistieren. Die gasförmige Gleichgewichtsphase besteht in diesem Fall aus (FeCl₃)₂.

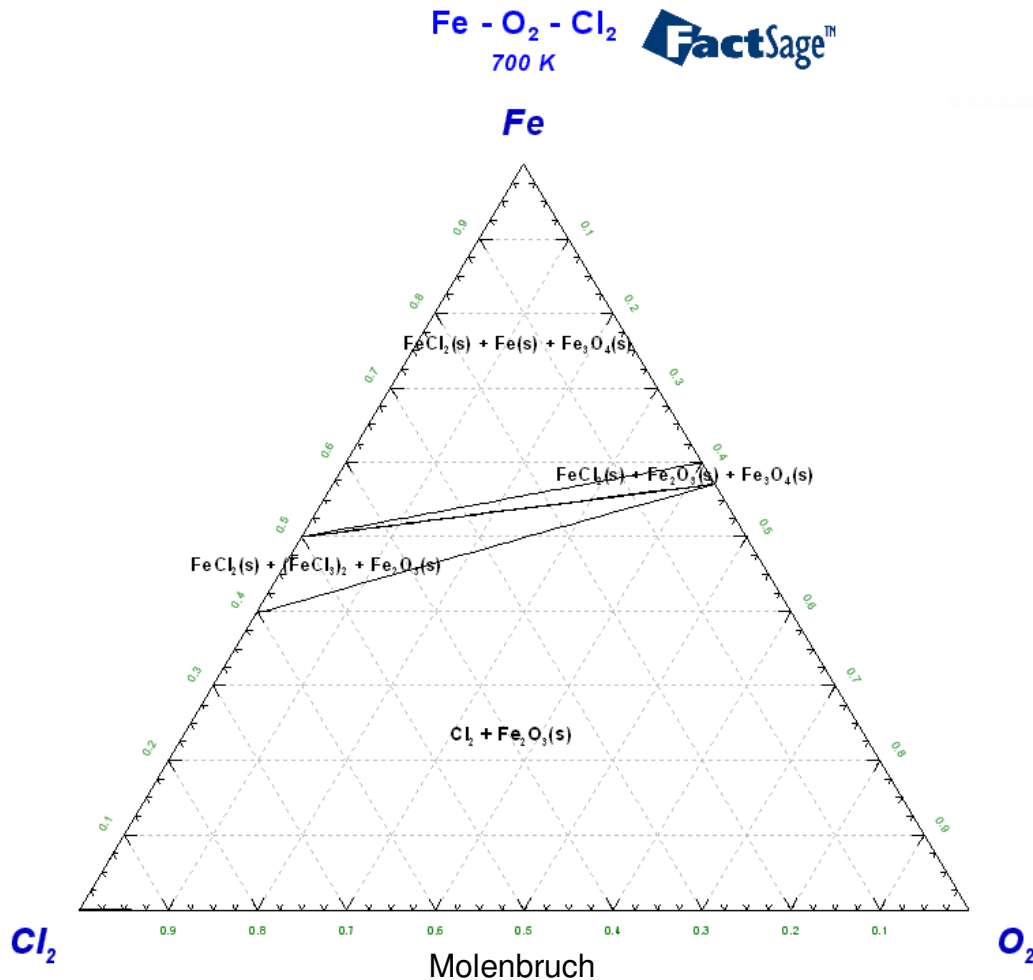
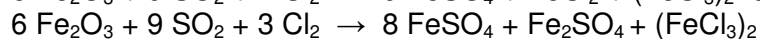
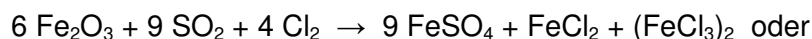


Abbildung 6-5: Diagramm der aus Fe, Cl₂ und O₂ entstehenden Phasen bei 700 K

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 a. 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.

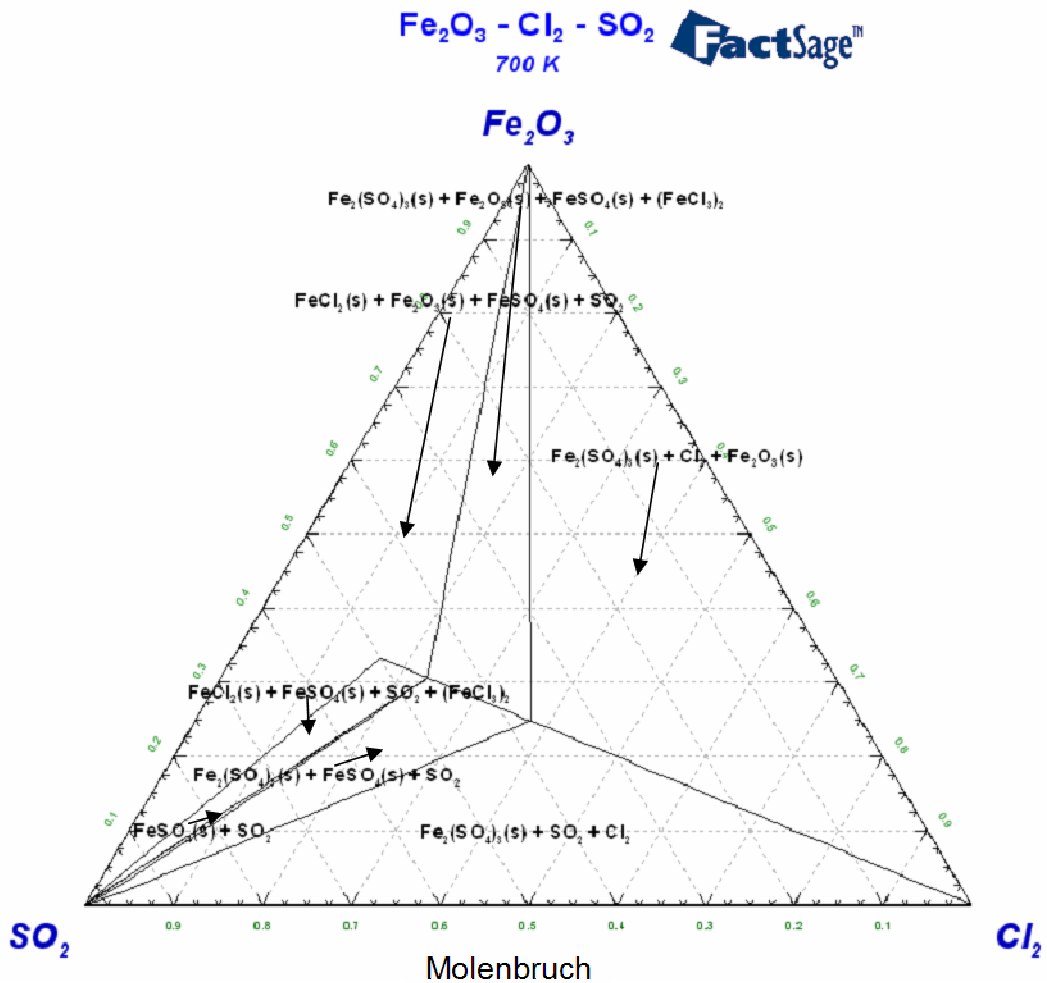


Abbildung 6-6: Phasendiagramm des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cl}_2 - \text{SO}_2$. In ausgewählten Bereichen des Diagramms befindet sich gasförmiges $(\text{FeCl}_3)_2$ im Gleichgewicht mit Feststoffphasen.

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

Mögliche chemische Reaktionen



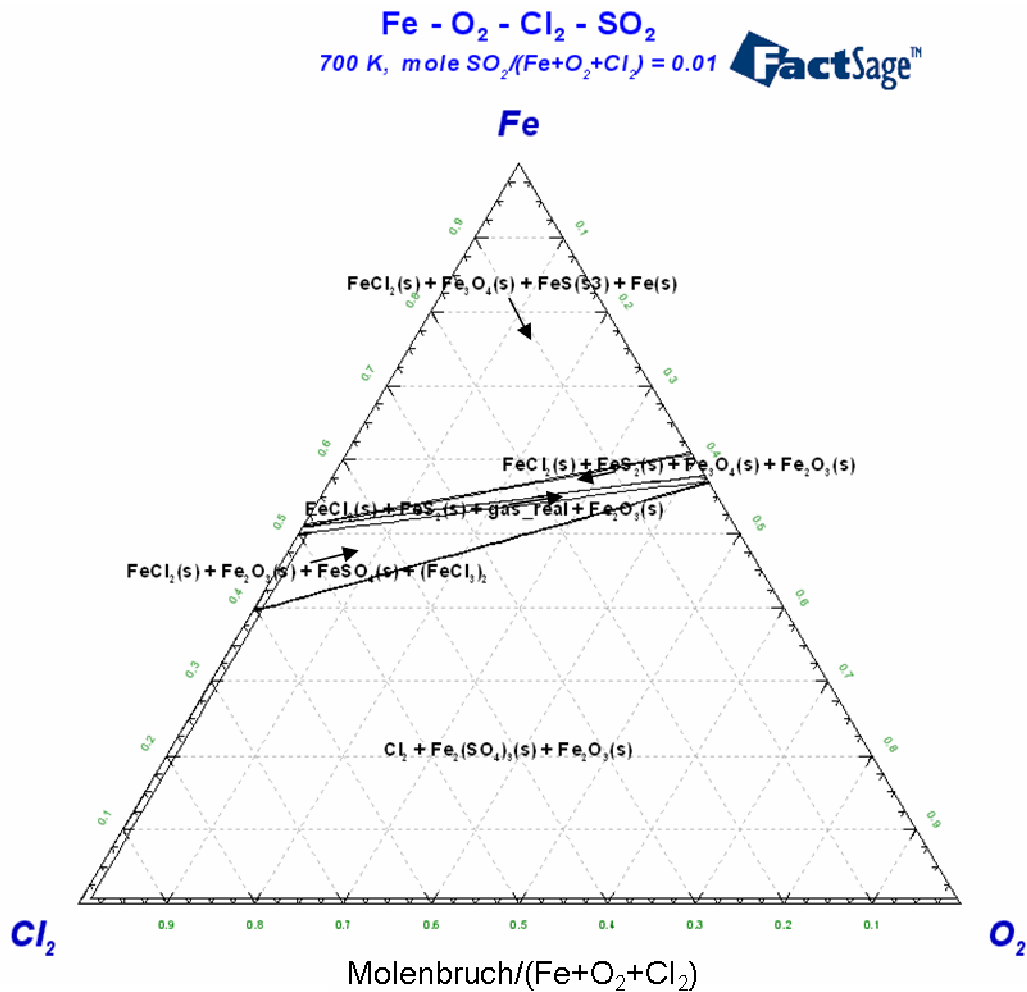


Abbildung 6-7: *Phasendiagramm des Systems Fe – Cl₂ – O₂ - SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms koexistieren FeCl₂, FeS und FeS₂ und Fe₂O₃ und Fe₃O₄.*

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 wurde. 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.

7. Modellbildung und Vergleich mit Messergebnissen

Wie oben gezeigt wurde, ist der auf mittels unserer Korrosionssonde eingebrachte Probenkörper Korrosionsangriff repräsentativ für den Korrosionsangriff auf die Überhitzerrohre in einer MVA. Basierend darauf wurde mittels 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 7-1 dargestellte Modell für den zeitlichen Ablauf des gefundenen schichtartigen Aufbaus entwickelt werden und durch thermodynamische Rechnungen (siehe Kapitel 6) auf die Bedingungen geschlossen werden, die zu einem solchen Aufbau führen.

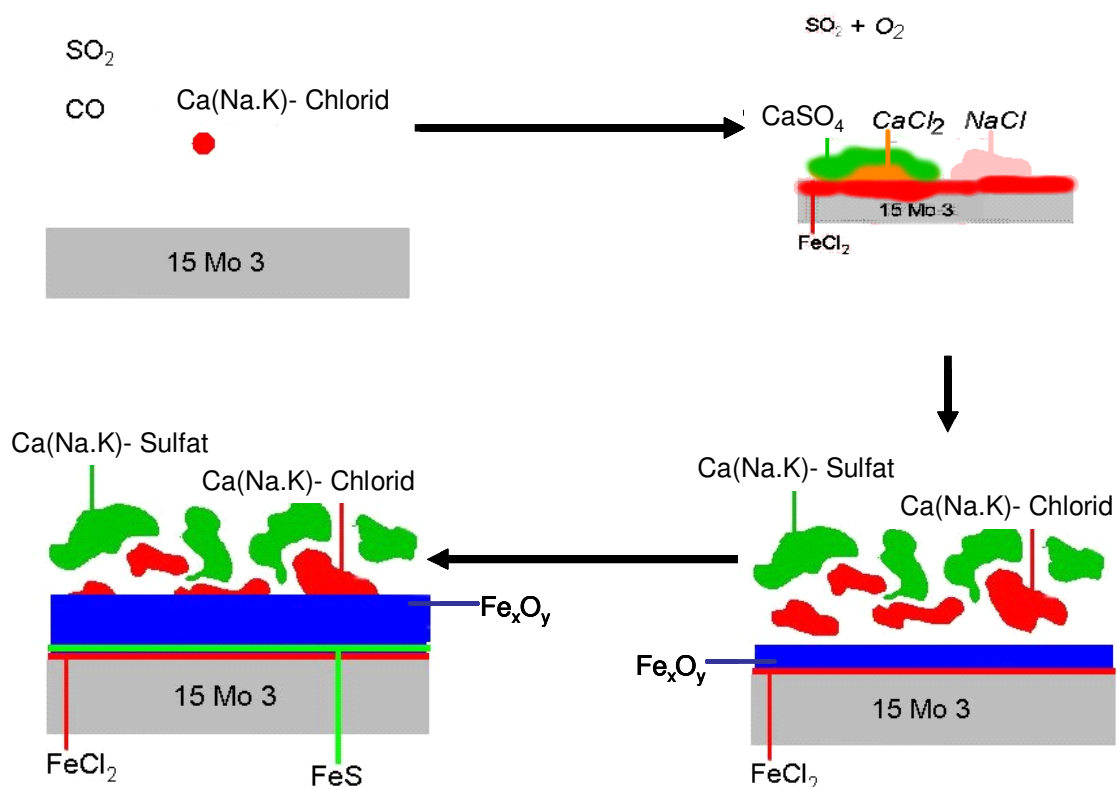


Abbildung 7-1: zeitliche Entwicklung der Schichtstruktur an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag

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 CaCl₂-

Partikeln, Eisen und dem aus dem Abgas gelieferten SO_2 , CaSO_4 und mit dem dabei freigesetzten Chlor FeCl_2 bildet.

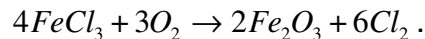
Mit fortschreitender Zeit werden auch andere Chloride (NaCl , KCl) abgelagert, die auf dem Wege der Sulfatierung für eine weitere Bereitstellung von Chlor sorgen. Das Chlor wandert zu der bereits ausgebildeten Eisenchloridschicht (FeCl_2). Dort kommt es durch Chlorüberschuss einerseits zur Bildung von 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 Korrosionsleitwerts 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 kalorimetrischen 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.5.5)

Die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 7-2 schematisch dargestellt. Die gestrichelten Pfeile stellen den Gasphasentransport dar, die durchgezogenen die chemischen Reaktionen.

- I. $\text{Fe}/\text{FeCl}_{2+x}$:
 $n \text{Fe} + m \text{FeCl}_2 + x \text{FeCl}_3 \rightarrow (n - x/2) \text{Fe} + (m + x/2) \text{FeCl}_2$
- II. $\text{FeCl}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$:
 $3 \text{FeCl}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{Cl}_2$ oder $2 \text{FeCl}_2 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cl}_2$
 $9 \text{FeCl}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 (\text{FeCl}_3)_2$
- III. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$:
 $6 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 9 \text{SO}_2 + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow 9 \text{FeSO}_4 + \text{FeCl}_2 + (\text{FeCl}_3)_2$ oder
 $6 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 9 \text{SO}_2 + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 8 \text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2\text{SO}_4 + (\text{FeCl}_3)_2$

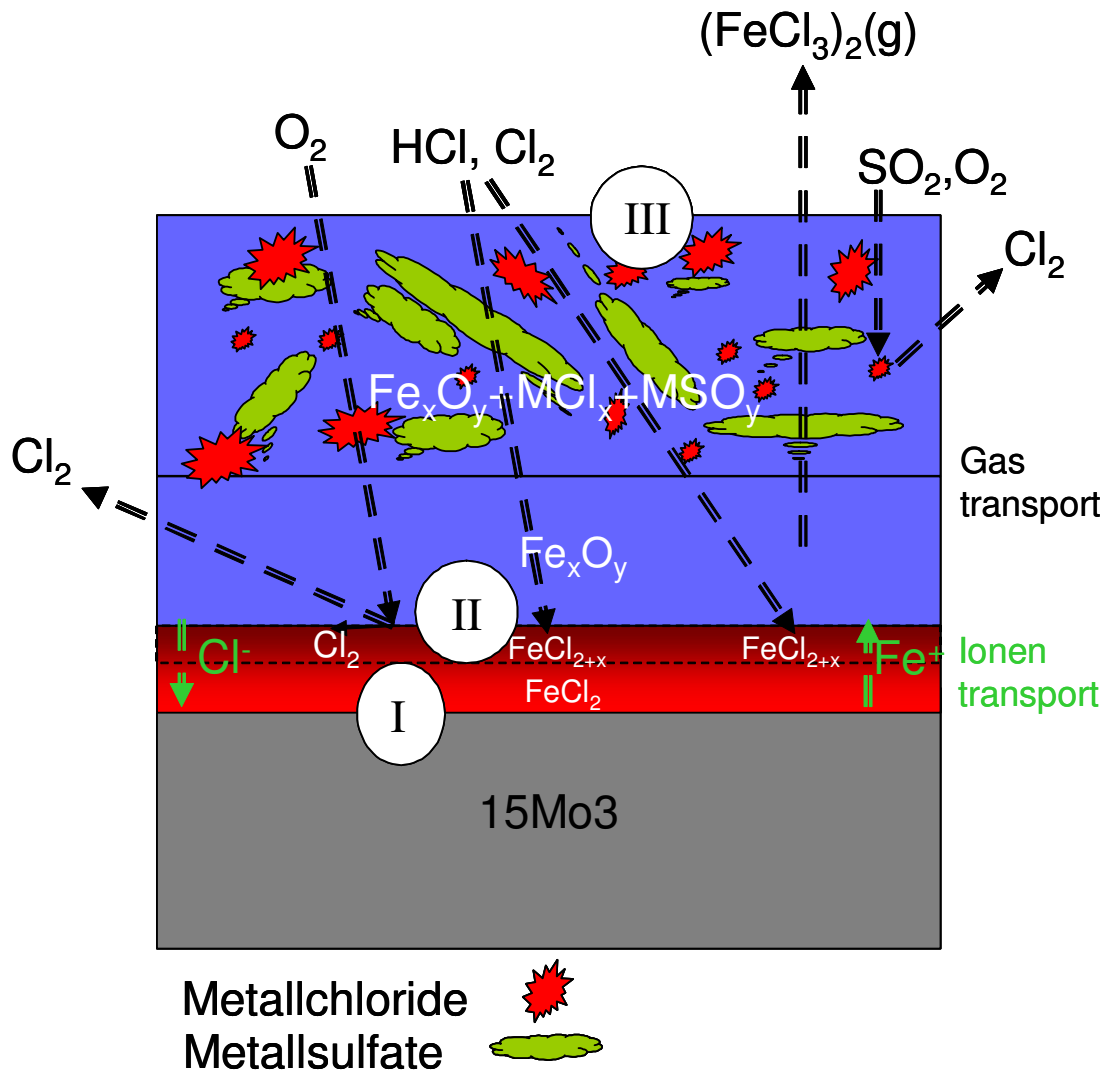


Abbildung 7-2: schematisches Modell der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen

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:

$$j_{Fe} = -D_{Fe} \frac{\partial c_{Fe}}{\partial x} \quad (7-1)$$

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

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

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:

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

Hieraus folgt ein Diffusionskoeffizient von

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

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 abgeschätzt 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 Gas-konstante, T die Temperatur und m_M die molare Masse. Für Sauerstoff ergibt sich bei 700K ein Diffusionskoeffizient von $D_{\text{O}_2}=3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Nehmen wir an, dass der Belag keine nennenswerte Oxidsenke bildet, herrscht an der Außenseite des Oxids ein Partial-

druck¹ 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

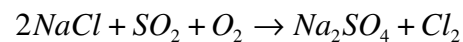
$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \approx 4.5 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^4$$

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 Sauerstoffsенke 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:



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 FeCl_3 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 Fe_2O_3 mit Cl_2 bei Anwesenheit von SO_2 wieder gasförmiges $(\text{FeCl}_3)_2$ entsteht und abtransportiert wird.

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.

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 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 der 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.

8. 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 Aerosolexperiment 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 bereits in Vorbereitung.

Weitergehende Messungen wären auch im Hinblick auf die relative Korrosionsunempfindlichkeit der Sicromal - Schutzschalen (im Vergleich zu 15Mo3) 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 nicht 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), wenn man für die Abhängigkeit der Korrosionsrate von beiden Temperaturen jeweils einen thermisch aktivierten Prozess annimmt:

$$C = C_0 \left(\exp\left(-E_1 \cdot \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_{W_0}}\right)\right) \cdot \exp\left(-E_2 \cdot \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_{R_0}}\right)\right) \right) \quad (8-1)$$

1 Literaturverzeichnis

[BOSSMANN, 1995] BOSSMANN; SINGHEISER: Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in MVA. Vortrag 11 VGB-Konferenz „Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik 29.-30.11.1995

[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. In: . 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 Schweißplattierungen (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. UND J. TICHATSCHKE : Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. In: VGB Kraftwerkstechnik 52(3): 249-263., 1972

[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.

[PÉREZ TRUJILLO] Pérez Trujillo, F.; Review of sensors used in plant component monitoring, Universidad Complutense de Madrid

[SCHETTLER, 2000] SCHETTLER, D.; KOWALCZYK, J.; HÜBNER, K.; GÖRNER, K.: . 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 Betriebsdampferzeuger 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.: Salzsäure-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

[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

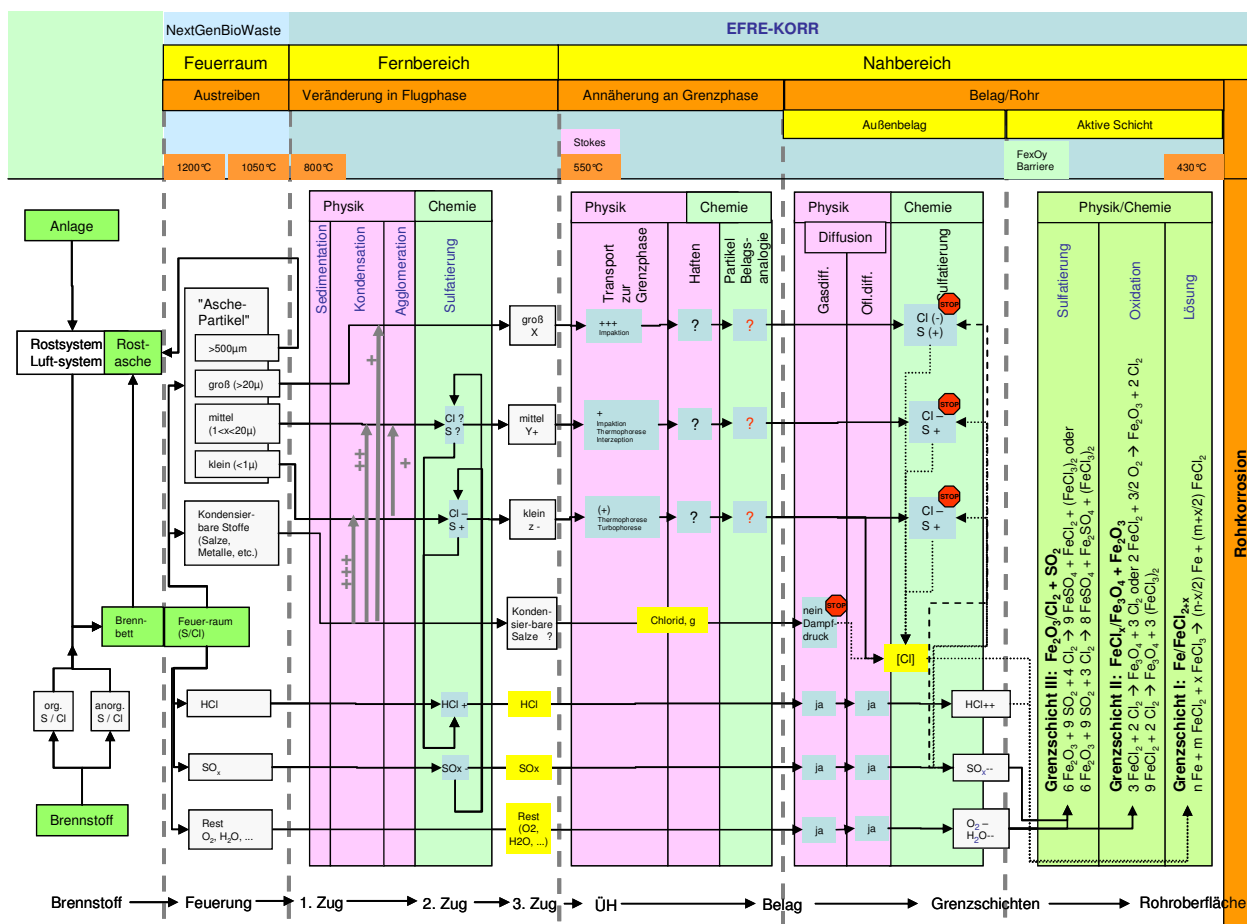


Abbildung A-1: Übersicht über den Stofffluss vom Brennbett bis zur Korrosionsfront auf dem Überhitzer