



Vorhaben EU 46:
Korrosion in Anlagen zur thermischen
Abfallbehandlung
**Weiterentwicklung und Optimierung einer online
Korrosionssonde**

Abschlussbericht

Februar 2010

Erstellt für: Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit
Erstellt von: S. Maisch, R. Warnecke, S. Horn, F. Haider
Bearbeitungszeitraum: November 2007 - Februar 2010

Projektbeteiligte

Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH

Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

Dr. Ragnar Warnecke (09721 6580-120)

Dipl.-Ing. Volker Müller

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

Prof. Dr. Siegfried Horn

Prof. Dr. Ferdinand Haider

M. Sc. Simone Maisch

B. Sc. Ralf Kmeth

Waldemar Lang

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

Dr. Wolfgang Biegel

Robert Merkle

Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik Leopoldstraße 248, 80807 München

Dipl.-Ing. Toralf Weber

Unterstützt durch:

Corrmoran GmbH Am Mittleren Moos 48, 86167 Augsburg

Dr. Barbara Waldmann

Dr. David Schrupp-Heidelberger

Bernhard Stöcker

Dipl. Phys. Thomas Ottenthal

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	5
Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	17
1 Einleitung	18
2 Stand des Wissens	19
2.1 Korrosion in Müllverwertungsanlagen	19
2.2 Aufbau und Messprinzip der Korrosionssonde.....	22
2.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge	27
2.4 Ergebnisse aus Vorgängerprojekten EU 16 und 19	28
3 Arbeitspakete und durchgeführte Messungen	39
4 Messpositionen und Parameter am GKS	41
5 Kalibrierung der Messungen	46
5.1 Abzehrung am Massenverlustring.....	46
5.2 Integrierte KLWs.....	48
5.3 Vergleich Abzehrung und integrierter KLW	49
5.4 Zeitabhängigkeit der Abzehrrate	51
6 Messungen am GKS	53
6.1 Quantifizierung des Korrosionsdiagramms	53
6.1.1 Elektrochemische Messungen.....	53
6.1.2 Korrosionsdiagramm	57
6.2 Variation der Rauchgaszusammensetzung.....	61
6.2.1 Versuchsaufbau	61
6.2.2 Elektrochemische Messungen.....	64
6.2.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge.....	78
6.2.4 Zusammenfassung.....	81
7 Messungen an Vergleichsanlagen	81
7.1 Anlage 1	81
7.1.1 Elektrochemische Messungen.....	81
7.1.2 Vergleich mit Betriebsdaten.....	81
7.1.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge.....	81
7.2 Anlage 2	81
7.2.1 Elektrochemische Messungen.....	81
7.2.2 Variation der Sondentemperatur.....	81
7.2.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge.....	81
7.3 Anlage 4	81
7.4 Vergleich der Anlagen	81
7.4.1 Elektrochemische Messungen.....	81
7.4.2 Vergleich der Korrosionsprodukte und Beläge.....	81
8 Weitere Messungen	81
8.1 Sondenmessungen im GKS.....	81
8.1.1 Messungen im 1. und 3. Zug ohne Variation der Sondenkopftemperatur	81
8.1.2 Messungen im 2. Zug zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.....	81

8.1.3	Messung an Linie 12 mit Schadstofffalle und während der Eindüsung eines Additivs.....	81
8.1.4	Vergleich der Sondenmessdaten mit den Betriebsdaten.....	81
8.1.5	Vergleich der Korrosionsprodukte.....	81
8.1.6	Einfluss der Beläge auf An- und Abströmseite.....	81
8.2	Partikeleinfang im GKS.....	81
8.3	Laborversuch.....	81
9	Zusammenfassung.....	81
10	Literaturverzeichnis.....	81
11	Anhang.....	81

Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Werkstoffe:

15Mo3-Stahl, Werkstoff-Nr. 1.5415

Zusammensetzung :

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

Inconel (Alloy 625), Werkstoff-Nr. 2.4856

Zusammensetzung :

	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Nb/Ta	Si	Ti	Ni
Massen-%												Rest
min.				20,0				8,0	3,15			
max.	0,40	0,10	1,0	23,0	0,5	3,0	0,5	10,0	4,15	0,5	0,40	
Atom-% 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

Chemische Elemente:

Cl	Chlor
S	Schwefel
O	Sauerstoff
Fe	Eisen
Na	Natrium
K	Kalium
Ca	Calcium
C	Kohlenstoff
Mo	Molybdän
Mn	Mangan
Cr	Chrom
Ni	Nickel
P	Phosphor
Al	Aluminium

Co	Kobalt
Cu	Kupfer
Cr	Chrom
Nb	Niob
Ta	Tantal
Si	Silizium
Ti	Titan
Ni	Nickel

Chemische Verbindungen:

CO	Kohlenstoffmonoxid
HCl	Chlorwasserstoff
NaCl	Natriumchlorid
SO ₂	Schwefeldioxid
O ₂	Sauerstoff
FeCl ₂	Eisenchlorid
(FeCl ₃) ₂	gasförmiges Eisenchlorid
FeS	Eisensulfid
Fe ₂ O ₃	Eisenoxid, Hämatit
Fe ₃ O ₄	Eisenoxid, Magnetit

Bezeichnungen:

GKS	Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH
MVA	Müllverbrennungsanlage
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
VW	Kesselzugvorderwand
RW	Kesselzugrückwand
CFD	Computational Fluid Dynamics Simulationen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Überblick über die Verfahren zum Monitoring des Korrosionsangriffs in MVAs [Efrekorr, EU 19, 2007]	23
Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Korrosionssonde	24
Abbildung 3: Skizze zur Messung des KLWs	25
Abbildung 4: Korrosionsleitwert und –potential während Temperaturvariationen im 3. Zug, GKS, Linie 11, 17.5m, Beispiele für sprunghafte mit dem Leitwert korrelierte Änderungen des Potentials sind mit Pfeilen gekennzeichnet [Waldmann, 2007] bearbeitet.....	25
Abbildung 5: Sondenmessung im 3. Zug im GKS, Umrechnung der KLWs in die Abzehrrate, der Abfall am Ende der Messung rührt von einer Sprengreinigung und somit vermutlich einem Abplatzen der Beläge her.....	26
Abbildung 6: links: Sonde nach Ausbau aus der MVA; rechts: präparierter Querschnitt eines Rings	27
Abbildung 7: Elementverteilung auf einem Sondenrings, der 3 Monate im 3. Zug, GKS, 17,5 m eingebaut war, jede Farbe entspricht einem Element: Chlor, Schwefel, Sauerstoff (580° C Rauchgastemperatur, 430° C Sondentemperatur), der Stahl befindet sich rechts unten im Bild	29
Abbildung 8: Variation der Schichtdicken und der Abzehrung am Massenverlustring als Funktion der Zeit im 3. Zug, GKS, Linie 11	29
Abbildung 9: KLW von zwei Sonden an benachbarten Positionen (GKS, 3. Zug, Linie 11, 17,5m, Rohrtemperatur 430°C)	30
Abbildung 10: Verlauf des KLWs (rot) und der Temperatur (grün) während kurzzeitiger Temperaturvariationen (GKS, Linie 11)	31
Abbildung 11: Korrosionssonde mit Lanze zur Aerosoleindüsung, 1: Sondenkopf, 2: Halterung und Fixierung der Lanze, 3 :Lanze	31
Abbildung 12: KLW und Potential vor und während der Eindüsung von NaCl	32
Abbildung 13: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde, der Stahl befindet sich unten rechts.....	32
Abbildung 14: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde	33
Abbildung 15: KLW (grün, rot) und Korrosionspotenzial (blau). (Anlage 1, 23.5m am Endüberhitzer, Rauchgastemperatur 580°C)	33
Abbildung 16: KLW während drei monatiger Messung (Anlage AX, Linie 13, 44m)	34
Abbildung 17: Elementverteilungsbilder auf der Anströmseite, der Stahl befindet sich unten rechts	35
Abbildung 18: Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm	36
Abbildung 19: Modell zur Schichtbildung der Beläge	38
Abbildung 20: Überblick über die durchgeführten Messungen und Arbeitpakete, grün: gemäß Definition des Projektantrags, orange: zusätzliche Messungen und Auswertungen, rot: nicht durchgeführte Messungen	40
Abbildung 21: Messpositionen im GKS an Linie 11 und 12, eingezeichnet in einen Kesselschnitt von Linie 11, die Stellen im 2. Zug an der VW und im 3. Zug liegen an beiden Linien an der gleichen Stelle und sind nur zur Darstellung leicht gegeneinander verschoben.....	42
Abbildung 22: Kesselschnitt von Linie 11 (links) und Linie 12 mit Schadstofffalle (schwarz) (rechts) [Warnecke, 2009 b]	42
Abbildung 23: CFD – Simulationen der Temperaturverteilung an Linie 11 im GKS [Warnecke, 2009 b]	43
Abbildung 24: CFD – Simulation der Strömungsgeschwindigkeit im GKS für Linie 11 [Warnecke, 2009 b].....	43
Abbildung 25: CFD – Simulationen der Temperaturverteilung an Linie 12 im GKS [Warnecke, 2009 b]	44

Abbildung 26: CFD – Simulation der Strömungsgeschwindigkeit im GKS für Linie 12 [Warnecke, 2009 b]	44
Abbildung 27: Abzehrung am Massenverlustring bei den verschiedenen Sondenmessungen	47
Abbildung 28: Zusammenfassung der Abzehrungen am Massenverlustring an Linie 11 und 12 im GKS, der stark erhöhte Wert aus Abbildung 27 bei 648 h im 3. Zug an Linie 11 wurde als Ausreißer eingestuft und nicht berücksichtigt.....	47
Abbildung 29: Normierung der Abzehrungen aus Abbildung 28 auf eine Verweilzeit von 1 h.....	48
Abbildung 30: Zusammenfassung der integrierten KLVs an Line 11 und 12 im GKS	49
Abbildung 31.: Vergleich zwischen Abzehrung am Massenverlustring und integriertem KLV	50
Abbildung 32: Vergleich der Kalibrationsfaktoren der verschiedenen Messungen	50
Abbildung 33: Zeitabhängigkeit der Abzehrung am Massenverlustring von Messungen mit der Sonde im 3. Zug, rechts: Vergrößerung des Bereichs bis 2000 h, Daten aus [Efrekorr EU 19, 2007 bearbeitet]; die Kurve wird wie in Kapitel 5.1 beschrieben für die Daten aus diesem Projekt ermittelt	52
Abbildung 34: Abzehrrate im 3. Zug im GKS, ermittelt aus der Ableitung der Abzehrung am Massenverlustring.....	52
Abbildung 35: Sondenmessung im 1. Zug mit Variation der Sondenkopftemperatur und Referenzmessung im 3. Zug; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	54
Abbildung 36: Variation der Sondenkopftemperatur an der Sonde im 1. Zug, VW; die kleinen Variationen in der Temperatur sind durch das Rußblasen im 3. Zug verursacht, aufgrund von Problemen mit der Messelektronik (Ende der Messung) konnte die Temperatur nur auf 260 und 350 °C variiert werden	54
Abbildung 37: Sondenmessung im 1. Zug mit Variation der Sondenkopftemperatur; das Referenzsignal im 3. Zug ist aufgrund von Polarisierungseffekten ab ca. 400 h unbrauchbar; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor.....	55
Abbildung 38: Variation der Sondenkopftemperatur an der Sonde im 1. Zug, Mitte; ab 11.4. ist das Thermoelement defekt, hierbei wird die Luftkühlung des Sondenkopfes auf maximale Leistung eingestellt, weshalb der KLV stark abfällt.....	55
Abbildung 39: Sondenmessung im 2. Zug mit Variation der Sondenkopftemperatur und Referenzmessung im 3. Zug; in den grau hinterlegten Bereichen lagen Störungen in der Datenerfassung vor, die Daten in diesen Zeiten sind unbrauchbar; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor.....	56
Abbildung 40: Variation der Sondenkopftemperatur an der Sonde im 2. Zug, in dem grau hinterlegten Bereich lag eine Störungen in der Datenerfassung vor, die Daten in diesen Zeiten sind unbrauchbar; die kleinen Variationen in der Temperatur sind durch das Rußblasen verursacht	56
Abbildung 41: Sondenmessung im 2. Zug und Vergleich mit den Betriebsparametern, ab dem 11.12. wurde die SCS reduziert, in den grau hinterlegten Bereichen lagen Störungen in der Datenerfassung vor, die Daten sind in diesen Zeiten unbrauchbar; der KLV ist in rot eingezeichnet	57
Abbildung 42: Abhängigkeit der berechneten Abzehrung von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur, blaue Markierung: 1. Zug, Linie 11, VW; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	58
Abbildung 43: Abhängigkeit der berechneten Abzehrung von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur, grün: berechnete Abhängigkeit; die berechnete	

Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	59
Abbildung 44: Arrhenius – Auftragung der Abzehraten gegen die reziproke Rohrwandtemperatur für die verschiedenen Rauchgastemperaturen; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	60
Abbildung 45: Flingersches - Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] mit Erweiterungen durch [Warnecke, 2004], [Haider, 2008] und den aus den Sondenmessungen ermittelten Daten.....	61
Abbildung 46: Aufbau zur Gas und Aerosoleindüsung und Referenzsonde (links), Aerosol/ Gassonde und Lanze nach dem Ausbau (rechts)	62
Abbildung 47: Skizze zur Berechnung der Fläche, die auf der Sonde von dem eingedüsten Aerosol und Gas betroffen ist	62
Abbildung 48: Temperaturverlauf in der Lanze zur Aerosol- und Gaseindüsung bei 100 l/min Druckluftdurchfluss.....	64
Abbildung 49: Referenzsonde links: nach dem Ausbau; rechts: Abströmseite während der Messung in der Anlage	64
Abbildung 50: Vergleich der KLWs der Referenz und Aerosol-/Gassonde; bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet, es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt.....	65
Abbildung 51: Vergleich der berechneten Abzehraten der Referenz und Aerosol-/Gassonde; bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet, es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor.....	66
Abbildung 52: Vergleich der berechneten Abzehraten der Referenz und Aerosol-/Gassonde; in der Anfangsphase der Messung, bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet, es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt, die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	66
Abbildung 53: Berechnete Abzehrrate der Aerosol-/Gassonde minus Referenzsonde; in der Anfangsphase der Messung, bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet; im blau hinterlegten Bereich fanden die Versuche zur Variation der Rauchgaszusammensetzung statt; es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor.....	67
Abbildung 54: Vergleich der Potentiale der Referenz und Aerosol-/Gassonde; bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten; im blau hinterlegten Bereich fanden die Versuche zur Variation der Rauchgaszusammensetzung statt; es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt.....	67
Abbildung 55: Vergleich der Abzehraten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von SO ₂ , evtl. funktioniert der Massendurchflussregler für SO ₂ nicht richtig, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	68
Abbildung 56: Typische Fluktuationen vor der Eindüsung der Aerosole und Gase (Spannweite: 5 – 8 E-5 mm/h); die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	69
Abbildung 57: Differenz der Abzehraten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von SO ₂ , evtl. funktioniert der	

Massendurchflussregler für SO ₂ nicht richtig, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	69
Abbildung 58: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von SO ₂ , evtl. funktioniert der Massendurchflussregler für SO ₂ nicht richtig, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	70
Abbildung 59: Vergleich der Abzehrdaten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von SO ₂ , Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	71
Abbildung 60: Differenz der Abzehrdaten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von SO ₂ , Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	71
Abbildung 61: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von SO ₂ , Mittelung über 10 Punkte.....	72
Abbildung 62: Vergleich der Abzehrdaten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CO, Mittelung über drei Punkte, die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	72
Abbildung 63: Differenz der Abzehrdaten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CO, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	73
Abbildung 64: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CO, Mittelung über 10 Punkte.....	73
Abbildung 65 : Vergleich der Abzehrdaten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	74
Abbildung 66: Differenz der Abzehrdaten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	74
Abbildung 67: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte	75
Abbildung 68: Vergleich der Abzehrdaten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	75
Abbildung 69: Differenz der Abzehrdaten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	76
Abbildung 70: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte	76
Abbildung 71: Vergleich der Abzehrdaten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CaCl ₂ , Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	77
Abbildung 72: Differenz der Abzehrdaten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CaCl ₂ , Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	77

Abbildung 73: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CaCl ₂ , Mittelung über 10 Punkte	78
Abbildung 74: Sondenring nach der Präparation für die REM/EDX Analyse, der Bereich der Anströmseite ist vergrößert dargestellt.....	78
Abbildung 75: Elementverteilung auf der Anströmseite der Aerosol-/ Gassonde, der Stahl befindet sich rechts unten im Bild	80
Abbildung 76: Verteilung der dominanten Elemente im äußeren Bereich von Abbildung 75 auf der Anströmseite der Aerosol-/Gassonde	80
Abbildung 77: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Aerosol-/ Gassonde, zu beachten ist die Skalierung des Cl-Gehalts auf der Sekundärachse im untern Diagramm.....	81
Abbildung 78: Elementverteilung auf der Abströmseite der Aerosol-/ Gassonde, der Stahl befindet sich rechts oben	81
Abbildung 79: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Aerosol-/ Gassonde, zu beachten ist die Skalierung des Cl-Gehalts auf der Sekundärachse im untern Diagramm.....	81
Abbildung 80: Elementverteilung auf der Anströmseite der Referenzsonde, der Stahl befindet sich links unten	81
Abbildung 81: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Referenzsonde	81
Abbildung 82: Elementverteilung auf der Abströmseite der Referenzsonde, der Stahl befindet sich rechts oben	81
Abbildung 83: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Referenzsonde	81
Abbildung 84: Vergleich des Chlor Gehalts auf der An- und Abströmseite.....	81
Abbildung 85: Vergleich des Schwefel Gehalts auf der An- und Abströmseite.....	81
Abbildung 86: Vergleich des Sauerstoff Gehalts auf der An- und Abströmseite	81
Abbildung 87: Vergleich des Eisen Gehalts auf der An- und Abströmseite	81
Abbildung 88: Vergleich des Natrium Gehalts auf der An- und Abströmseite.....	81
Abbildung 89: Vergleich des Kalium Gehalts auf der An- und Abströmseite	81
Abbildung 90: Vergleich des Kalzium Gehalts auf der An- und Abströmseite	81
Abbildung 91: Verlauf des K LWs von Sonde 1, 2. Zug, grün: Mittelung über 10 Werte, die weiter unten diskutierten Anomalien sind gekennzeichnet	81
Abbildung 92: Verlauf des K LWs von Sonde 2, 3. Zug, grün: Mittelung über 10 Werte.....	81
Abbildung 93: 1. Anomalie: Anstieg des K LWs von Sonde 1, 2. Zug vom 29.11 – 2.12., grün und lila: Mittelung über je 10 Werte, das Signal von Sonde 2, 3. Zug ist als Vergleich dargestellt und 10-fach gespreizt	81
Abbildung 94: 2. Anomalie: Anstieg des K LWs von Sonde 1, 2. Zug und Sonde 2, 3. Zug vom 8.12. – 12.12.; grün und lila: Mittelung über je 10 Werte, das Signal von Sonde 2 ist kritisch zu betrachten, da vom 6.12 – 12.12. die Sondentemperatur stark abfiel, vgl. Abbildung 97	81
Abbildung 95: 3. Anomalie: Anstieg des K LWs von Sonde 1, 2. Zug und Sonde 2, 3. Zug vom 13.12. – 18.12, rot und blau: Mittelung über je 10 Werte, man beachte die unterschiedliche Skalierung.....	81
Abbildung 96: Temperaturverlauf von Sonde 2, 3. Zug vom 20.11.-12.12., T1 und T2 (rot und grün): Thermoelemente im Sondenkopf, Regelsignal (blau): Regelung des Ventils für die Luftkühlung des Sondenkopf	81
Abbildung 97: Vergrößerung des Temperaturverlaufs von Sonde 2, 3. Zug vom 6.12. – 12.12., T1 und T2 (rot und grün): Thermoelemente im Sondenkopf, Regelsignal (blau): Regelung des Ventils für die Luftkühlung des Sondenkopf	81
Abbildung 98: Leitwert und Potential jeweils über 10 Werte gemittelt von Sonde 1, 2. Zug bei der 1. Anomalie; CO – Gehalt am Kesselaustritt gemittelt über 2,5 h.....	81
Abbildung 99: Leitwert und Potential jeweils über 10 Werte gemittelt von Sonde 1, 2. Zug bei der 2. und 3. Anomalie; ; CO – Gehalt am Kesselaustritt gemittelt über 2,5 h.....	81

Abbildung 100: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 1, 2. Zug, der Stahl befindet sich rechts	81
Abbildung 101: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 1, 2. Zug	81
Abbildung 102: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 1, 2. Zug, der Stahl befindet sich links oben	81
Abbildung 103: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 1, 2. Zug	81
Abbildung 104: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich rechts oben.....	81
Abbildung 105: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug.....	81
Abbildung 106: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich links.....	81
Abbildung 107: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug	81
Abbildung 108: Leitwerte von Sonde 2, 3. Zug (blau) und Sonde 1, 4. Zug (rot), grün: gemittelt über zehn Werte	81
Abbildung 109: Leitwerte in der Anfangsphase der Messung bis 12.4. von Sonde 2, 3. Zug (blau) und Sonde 1, 4. Zug (rot) zehnfach gespreizt, grün: gemittelt über 10 Werte	81
Abbildung 110: Polarisationsleitwert bei unterschiedlichen Temperaturen in Anlage 2 (links), im Vergleich entsprechende Werte aus dem GKS (rechts).....	81
Abbildung 111: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich links unten, die Rauchgasseite rechts oben.....	81
Abbildung 112: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich links unten, die Rauchgasseite rechts oben.....	81
Abbildung 113: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, in dem Spalt zwischen 0.7 und 1.3 mm ging der Belag präparationsbedingt verloren, Analyse über die vollständige Belagsdicke	81
Abbildung 114: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich rechts oben, die Rauchgasseite links unten, der überstrahlte Bereich im oberen Bild besteht hauptsächlich aus Sulfaten.....	81
Abbildung 115: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich rechts oben, die Rauchgasseite links unten, der überstrahlte Bereich im oberen Bild besteht hauptsächlich aus Sulfaten.....	81
Abbildung 116: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, Analyse über die vollständige Belagsdicke.....	81
Abbildung 117: Elementverteilung auf Sonde 1, 4. Zug nach 5 Tagen, der Stahl befindet sich links unten, die Rauchgasseite rechts oben	81
Abbildung 118: Konzentrationsprofil auf Sonde 1, 4. Zug nach 5 Tagen, in den Spalten ging das Material präparationsbedingt verloren, Analyse über die vollständige Belagsdicke	81
Abbildung 119: Elementverteilung auf einem Sondenring aus dem GKS nach 20,5 stündigem Verbleib in der Anlage (3. Zug, 580°C Rauchgastemperatur), der Stahl befindet sich unterhalb der gestrichelten Linien [Waldmann, 2007]	81
Abbildung 120: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 1, 4. Zug nach 45 Tagen, der Stahl befindet sich links unten (Skalierungsbalken: 1mm).....	81
Abbildung 121: Quantitative Analyse der Elemente in den inneren Schichten von Sonde 1, 4. Zug, Anströmseite	81
Abbildung 122: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 1, 4. Zug.....	81
Abbildung 123: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 1, 4. Zug nach 45 Tagen, der Stahl befindet sich links oben (Skalierungsbalken: 1mm).....	81
Abbildung 124: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 1, 4. Zug	81
Abbildung 125: Elementverteilung auf der Anströmseite der oberen Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich unten links	81
Abbildung 126: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der oberen Sonde im 2. Zug	81
Abbildung 127: Elementverteilung auf der Abströmseite der oberen Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich links.....	81

Abbildung 128: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der oberen Sonde im 2. Zug.....	81
Abbildung 129: Elementverteilung auf der Anströmseite der unteren Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich links	81
Abbildung 130: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der unteren Sonde im 2. Zug.....	81
Abbildung 131: Elementverteilung auf der Abströmseite der unteren Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich unten	81
Abbildung 132: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der unteren Sonde im 2. Zug.....	81
Abbildung 133: Vergleich der Abzehraten am Massenverlustring an den verschiedenen Anlagen	81
Abbildung 134: Vergleich der Messungen in Anlage 1; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor.....	81
Abbildung 135: Vergleich der Messungen in Anlage 2; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor.....	81
Abbildung 136: Vergleich der Messungen an den verschiedenen Anlagen bei ca. 580°C Rauchgastemperatur; der stark erhöhte Wert der Messung von Anlage 1 ist auf den in Kapitel 7.1.1 beschriebenen Ausfall der Luftkühlung zurückzuführen; bei der Messung in Anlage 2 wurde bei 800 – 900 h Messzeit die Sondenkopftemperatur gezielt variiert; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	81
Abbildung 137: Vergleich Verteilung der dominanten Kationen (Na, K, Ca und Fe) in den Korrosionsprodukten von Anlage 1, 2 und dem GKS bei 580°C Rauchgastemperatur; die Elemente sind auf die Gesamtsumme der Kationen normiert.....	81
Abbildung 138: Sondenmessung im 1. Zug, VW und 3. Zug an Linie 11, zu Beginn des blau hinterlegten Bereichs fand eine Sprengreinigung statt; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor	81
Abbildung 139: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde aus dem 1. Zug, der Stahl befindet sich links unten, bei den weißen Flächen handelt es sich um Aufladungen in der Eisenchloridschicht, die kugelförmigen weißen Strukturen sind hauptsächlich Sulfate und Silikate.....	81
Abbildung 140: Quantitative Analyse der Elemente in den einzelnen Bereichen auf der Anströmseite	81
Abbildung 141: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde aus dem 1. Zug, der Anteil von Cl in der unteren Grafik ist auf der sekundären y-Achse skaliert.....	81
Abbildung 142: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde aus dem 1. Zug, der Stahl befindet sich links oben Linien (Skalierungsbalken: 1mm)	81
Abbildung 143: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde aus dem 1. Zug, der Anteil von Cl in der unteren Grafik ist auf der sekundären y-Achse skaliert.....	81
Abbildung 144: Sondenmessung im 2. Zug (Linie 11) an der Zugvorder (VW) und Zugrückwand (RW), die Zeiten zu denen Shower-Cleaning stattfand sind markiert; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor.....	81
Abbildung 145: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug VW (im inneren Bereich des Belags, ca. 2 mm), der Stahl befindet sich rechts unten	81
Abbildung 146: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW (im inneren Bereich des Belags), am Spalt ging das	

Korrosionsprodukt präparationsbedingt verloren, der starke Abfall von Natrium bei ca. 1,75 mm Abstand vom Stahl ist durch die inhomogene Zusammensetzung des Belags bedingt, vgl. Abbildung 145.....	81
Abbildung 147: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW (im inneren Bereich des Belags ca. 1,6 mm), der Stahl befindet sich links	81
Abbildung 148: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW (im inneren Bereich des Belags).....	81
Abbildung 149: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags, ca. 4,5 mm), der Stahl befindet sich links unten	81
Abbildung 150: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags)	81
Abbildung 151: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags, ca. 2,7 mm), der Stahl befindet sich links unten	81
Abbildung 152: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags)	81
Abbildung 153: Sondenring mit Belag der Sonde an der RW, für die Belagsbilder werden Stücke aus diesem herausgebrochen.....	81
Abbildung 154: Belagsanalysen der zwei Sonden aus dem 2. Zug (Skalierungsbalken: 100 µm)	81
Abbildung 155: Belagsanalyse der zwei Sonden an RW und VW; Bereiche zur Analyse der chemischen Zusammensetzung; auf den Bildern der Beläge innen ist diese in den rot gekennzeichneten Bereichen ermittelt, bei den Belägen außen über den gesamten Bildausschnitt	81
Abbildung 156: Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Beläge in den Bereichen von Abbildung 155.....	81
Abbildung 157: Einbauposition der Schadstofffalle [Müller, 2008], bearbeitet	81
Abbildung 158: Sondenmessung im 2. und 3. Zug an Linie 12 und Zeiten der SCS (grau, ohne Skalierung).....	81
Abbildung 159: Vergleich der Abzehrraten am Massenverlustring im 3. Zug.....	81
Abbildung 160: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW, der Stahl befindet sich unten links	81
Abbildung 161: Quantitative Analyse der Bereiche auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW, der Stahl befindet sich unten rechts.....	81
Abbildung 162: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW.....	81
Abbildung 163: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 3. Zug, der Stahl befindet sich unten rechts, das Ende des Belages auf der Rauchgasseite oben links	81
Abbildung 164: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 3. Zug, Analyse über die vollständige Belagsdicke.....	81
Abbildung 165: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde im 3. Zug, der Stahl befindet sich links.....	81
Abbildung 166: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde im 3. Zug.....	81
Abbildung 167: Leitwert der Sonde im 3. Zug während der Eindüsung von Chlorout.....	81
Abbildung 168: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last, dem Sauerstoffgehalt und CO-Gehalt, beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug).....	81
Abbildung 169: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug).....	81
Abbildung 170: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und den berechneten	

KLWs beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug); die berechneten KLWs sind nur qualitativ bestimmt, Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt	81
Abbildung 171: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und dem Feuchtegehalt beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug); Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt	81
Abbildung 172: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last und dem Sauerstoffgehalt, beim 2. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung, am 24.3. um 14 Uhr waren die Bläser an der Sonde deaktiviert)	81
Abbildung 173 Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 2. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung, am 24.3. um 14 Uhr waren die Bläser an der Sonde deaktiviert); Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt.....	81
Abbildung 174: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und den berechneten KLWs beim 2. Tes (Rußblasen ohne Lastabsenkung, am 24.3. um 14 Uhr waren die Bläser an der Sonde deaktiviert); die berechneten KLWs sind nur qualitativ bestimmt.....	81
Abbildung 175: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last und dem Sauerstoffgehalt, beim 3. Test (Rußbläser ohne Lastabsenkung, Rußbläser an Sonde im 3. Zug deaktiviert)	81
Abbildung 176: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 3. Test (Rußbläser ohne Lastabsenkung, Rußbläser an Sonde im 3. Zug deaktiviert); Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt.....	81
Abbildung 177: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last und dem Sauerstoffgehalt, beim 4. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung)	81
Abbildung 178: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 4. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung), der Temperatursensor vor Paket 6 war vom 26.3 – 27.3. ausgefallen	81
Abbildung 179: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und den berechneten KLWs beim 4. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung); die berechneten KLWs sind nur qualitativ bestimmt	81
Abbildung 180: Zeitliche Entwicklung der Eisenchlorid- und Oxidschicht sowie der Abzehrung [Efrekorr EU 16, 2007] bearbeitet mit Erweiterungen der Messungen aus diesem Projekt.....	81
Abbildung 181: Vereinfachte Skizze der relevanten Widerstände bei der Messung des KLWs	81
Abbildung 182: Abzehrrate und Potential vor und nach dem Drehen der Sonde um 180° und somit dem Vertauschen von An- und Abströmseite.....	81
Abbildung 183: Sondaufbau mit Hüllrohr zur Analyse der Partikel im Rauchgas	81
Abbildung 184: Partikelgrößenverteilung am 05.06.2008 bei 0 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS.....	81
Abbildung 185: Partikelgrößenverteilung am 09.05.2008 bei 2 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS.....	81
Abbildung 186 Partikelgrößenverteilung am 05.06.2008 bei 2 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS.....	81
Abbildung 187: Partikelgrößenverteilung am 05.06.2008 bei 20 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS.....	81

Abbildung 188: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Anströmseite	81
Abbildung 189: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Anströmseite, Vergrößerung des Bereichs ab 300 nm aus Abbildung 188	81
Abbildung 190: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Abströmseite	81
Abbildung 191: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Seite.....	81
Abbildung 192: Vergleich der Partikel auf der Anströmseite der 2 und 20 sec Messung mit den Partikeleinfangexperimenten von [Efrekorr, EU 47, 2008] bzw. [Deuerling 2007].....	81
Abbildung 193: REM Aufnahme von Partikeln aus dem Rauchgasstrom im GKS, 3. Zug nach 20 sec Verweilzeit auf Si-Substrat (580 °C Rauchgastemperatur, 430 °C Substrattemperatur)	81
Abbildung 194: REM Aufnahme und EDX Analyse der Vergrößerung von Bereich 1 aus Abbildung 193. Da Sauerstoff auch im Substrat enthalten ist, ist er in den Partikeln schwer nachzuweisen	81
Abbildung 195: REM Aufnahme und EDX Analyse der Vergrößerung von Bereich 2 aus Abbildung 193. Da Sauerstoff auch im Substrat enthalten ist, ist er in den Partikeln schwer nachzuweisen	81
Abbildung 196: REM Aufnahme und EDX Analyse der Vergrößerung von Bereich 3 aus Abbildung 193; da Sauerstoff und Silizium auch im Substrat enthalten ist, sind sie in den Partikeln schwer nachzuweisen	81
Abbildung 197: REM Aufnahme und EDX Analyse einer weitem kugelförmigen Struktur; da Sauerstoff und Silizium auch im Substrat enthalten ist, sind sie in den Partikeln schwer nachzuweisen.....	81
Abbildung 198: Schematischer Aufbau des Laborversuchs 1: Zulauf Salzlösung, 2: Vernebler, 3: Ablauf Salzlösung, 4: Zuleitung Druckluft, 5: Zuleitung N ₂ , 6: Zuleitung SO ₂ über Kapillare, 7: Ofen, 8: Sondenkörper, 9: Sondenspitze, 10: Abzug, nach [Kmeth, 2007] bearbeitet.....	81
Abbildung 199: Foto des Aufbaus des Laborversuchs	81
Abbildung 200: Elementverteilung beim Laborversuch mit CaCl ₂ – Aerosol, der Stahl befindet sich unten, Rauchgasseite oben.....	81
Abbildung 201: Konzentrationsprofil beim Laborversuch mit CaCl ₂ – Aerosol; Analyse über die vollständige Belagsdicke.....	81
Abbildung 202: Elementverteilung in abgefallenen äußeren Belägen beim Laborversuch mit CaCl ₂ – Aerosol, Cl wird nicht gefunden.....	81
Abbildung 203: Sonde nach Ausbau des Laborversuchs mit NaCl	81
Abbildung 204: Elementverteilung beim Laborversuch mit NaCl – Aerosol, der Stahl befindet sich unten links, Rauchgasseite oben	81
Abbildung 205: Konzentrationsprofil beim Laborversuch mit NaCl – Aerosol, Analyse über die vollständige Belagsdicke.....	81
Abbildung 206: KLV und Potential beim Laborversuch mit NaCl - Aerosol	81

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Korrosionsmodelle [Warnecke, 2004].....	22
Tabelle 2: Technische Daten des GKS und der Vergleichsanlage 1 und 2 nach [Efrekor, EU 47, 2008] bearbeitet	41
Tabelle 3: Übersicht über die Messpositionen und Umgebungsparameter	45
Tabelle 4: Parameter a und b für die Beschreibung der Abzehrung am Massenverlust in den verschiedenen Zügen.....	46
Tabelle 5: Kalibrationsfaktoren für die einzelnen Messungen.....	51
Tabelle 6: Messwerte in den verschiedenen Zügen.....	58
Tabelle 7: Übersicht über die Versuche zur Variation der Rauchgaszusammensetzung, die Volumenströme werden nach Formel	63
Tabelle 8: Überblick über die Messungen an den Vergleichsanlagen	81
Tabelle 9: Zusammenfassung der Kalibrationsfaktoren und Abzehrungen an Anlage 1 , 2 und 4	81
Tabelle 10: Zusammenfassung der Abzehrungen an den verschiedenen Anlagen; ein Jahr wird mit 8000 Betriebsstunden angesetzt; es ist zu beachten, dass die Abzehrungen stark von der Messzeit abhängen	81
Tabelle 11: Effizienz von Chlorout	81
Tabelle 12: Variationen der Rußbläser und Frischdampfmenge (Last)	81
Tabelle 13: Übersicht über die durchgeführten Partikeleinfangmessungen; *Zuordnung der Position des Plättchens nicht ganz eindeutig	81
Tabelle 14: Parameter der durchgeführten Messungen, die Messungen im GKS wurden alle auf 17,5 m durchgeführt, AP: Arbeitspaket, T-Var: Variation der Sondenkopftemperatur	81
Tabelle 15: Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse der einzelnen Messungen.....	81

1 Einleitung

Die thermische Verbrennung von Abfall hat sich in den Industriegesellschaften als zuverlässiges Verfahren zur Abfallbeseitigung bewährt, da es aus ökologischen Gründen nicht mehr vertretbar ist, den Abfall auf Deponien zu lagern.

Zunächst standen hierbei die hygienischen Gründe im Vordergrund. In Zeiten von knappen Energieressourcen wird dem Abfall mittlerweile eine immer wichtigere Bedeutung als Energiequelle zugesprochen. Hierbei wird den Rauchgasen¹ in den Müllverbrennungsanlagen (MVAs) über ein System von Wärmetauschern (Economiser, Verdampfer, Überhitzer) Wärme entzogen, die zur Erzeugung von überhitztem Wasserdampf genutzt wird. Dieser wird zur Strom- und Fernwärmeproduktion verwendet.

Die Effektivität solcher MVAs wird durch die hohe Korrosivität des Rauchgases reduziert, da vor allem an den metallischen Einbauten, wie den Überhitzern, ein hoher Materialabtrag stattfindet, der die Betriebszeiten stark beeinträchtigt. 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.

In zwei Vorgängerprojekten [Efrekorr, EU 16 und 19, 2007] wurde eine Korrosionssonde entwickelt, mit der Belagsproben aus der MVA während dem laufenden Betrieb entnommen werden können und der Korrosionsangriff über eine elektrochemische Messung online verfolgt werden kann.

In diesem Nachfolgeprojekt wurden weitere Messungen mit der Sonde bei veränderten Betriebsparametern (Rauch- und Rohrwandtemperaturen und Rauchgaszusammensetzung) am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH (GKS) durchgeführt, um weitere für die Korrosion relevante Parameter aufzuspüren. Zusätzlich wurde die Sonde an Vergleichsanlagen eingesetzt.

Mittlerweile wurde die Firma Cormoran GmbH aus der Universität Augsburg ausgegründet, die die Korrosionssonde kommerziell vertreibt.

Messungen mit der Sonde erhöhen den Wissenstand zur Korrosion durch die Korrelation des Korrosionsangriffs mit verschiedenen Parametern wie z. B. der Strömungsgeschwindigkeit, Rauchgastemperatur, usw. und geben Anlass zu neuen Projekte und Maßnahmen, um die Korrosion in MVA zu vermindern.

¹ Als Rauchgas wird im folgenden Bericht das aus der Verbrennung des Mülls entstehende Abgas bezeichnet, das einen nennenswerten Anteil von Partikeln enthält, die bei den hier betrachteten Korrosionsprozessen eine relevante Rolle spielen.

2 Stand des Wissens

2.1 Korrosion in Müllverwertungsanlagen

Die relevanten Korrosionsmechanismen für die rauchgasseitige Korrosion in MVAs sind vielfältig. Die häufigsten Korrosionserscheinungen sind Flächenkorrosion, lokale Korrosion, Erosionskorrosion und Spannungsrisskorrosion.

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

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

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 Rauchgaspartikeln 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 Rauchgasstrom 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 1 (III)) angenommen. Der Korrosionsangriff erfolgt dann durch chlorhaltige Gase unter Bildung von Chloriden des Rohrmaterials bei gleichzeitiger Bildung von Oxiden und durch den Angriff der chloridischen Salzschmelzen.

Die im Bereich der Überhitzer deponierten Partikel siehe [Efrekorr, EU 47, 2008] 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, siehe [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 O₂, SO₂ und SO₃, 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.



Das elementare Chlor wird von Kautz und anderen 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 Cl₂ bei 200 °C [Brown, 1947] (zitiert bei [Vaughan, 1978]).

Nach den thermodynamischen Berechnungen in EU 16 [EfreKorr EU 16, 2007] wird das primär gebildeten FeCl₂ an der Grenzschicht zum Eisenoxid durch den eindiffundierenden Sauerstoff zu (FeCl₃)₂ umgesetzt, das gasförmig vorliegt und an die Umgebung abgegeben wird.



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 SO₂ eine eher langsame Reaktion, deren Geschwindigkeit proportional zu der zugänglichen Oberfläche des Salzes und dem SO₂-Partialdruck ist. Die Reaktionsraten liegen für Natriumchlorid (NaCl) bei 500 °C in der Größenordnung von 1,2·10⁻³ Mol/(m²·atm·s) [Fielder, 1984; Matsuda, 2005]. Die Autoren berücksichtigten von den, an der Reaktion beteiligten Gasen nur den SO₂-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 SO₂ 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 SO₃ verläuft dagegen etwa 1000-fach schneller [Fielder, 1984]. Für die Sulfatierung im Flugstrom zur Vermeidung chloridhaltiger Beläge kommt damit dem SO₃ eine sehr viel höhere Bedeutung zu als dem SO₂. Die Sulfatierung einmal abgelagerter Chloride lässt sich nicht unterdrücken.

Folgende Faktoren beeinflussen nach momentanem Kenntnisstand die Korrosionsrate:

- die Anströmgeschwindigkeit und -richtung (Fracht) der Rauchgase und Partikel auf die Rohre
- die Konzentration von Chloriden im Rauchgas und in den Belägen (u.a. abhängig von der Rauchgastemperatur, sprich: Vorgeschichte des Rauchgases)
- 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, Rauchgastemperatur und freigesetzte chemische Reaktionswärme in den Belägen; beeinflusst Gleichgewicht und Kinetik)

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 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. Außerdem stellen die Korrosionsprodukte und Beläge eine gewisse Diffusionsbarriere für den Transport der relevanten Komponenten zwischen Korrosionsfront und Rauchgas dar.

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 Rauchgas vorhandene HCl in Frage, andererseits gasförmig (Cl_2 , gasförmige Metallchloride) oder in Partikeln als Chlorid transportiertes Chlor.

Um die in EU 16 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 $(\text{FeCl}_3)_2$ 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 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°C - 450°C schmelzflüssig vorliegen. Bei Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge nach dem Ausbau der Sonden

konnte kein Hinweis auf solche Komponenten gefunden werden, vgl. [EfreKorr – EU 19, 2007]. Der Fortschritt des Korrosionsangriffs wird daher entweder durch Festkörperdiffusion, aktivierte Reaktion des Chlors mit Eisen, Gasdiffusion oder von allem zusammen kontrolliert.

Tabelle 1: Korrosionsmodelle [Warnecke, 2004]

I-IV: Mangel bzw. Zerstörung oxidischer Schutzschichten	
I	Eisen(II)chlorid (FeCl_2)-Bildung am „blanken“ Stahl (Initialkorrosion mit oder ohne Erosion)
II	FeCl_2 -Bildung in „sauerstoffarmer“ Rauchgasatmosphäre (z.B. 1. Zug), hierbei kann ein erhöhter CO-Gehalt als Indikator für eine reduzierende Atmosphäre dienen
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“).

In ähnlicher Form findet man chlorinduzierte Korrosion auch in anderen Großfeuerungsanlagen, so etwa in Biomasse- und in Braunkohlekraftwerken.

Zu Einzelheiten im Bereich Grundlagen sei auf Lehrbücher der Korrosion [Schütze, 2000, Kopfstad, 1988], auf einen ausführlichen Bericht über den Stand der Forschung zur rauchgasseitigen Korrosion in MVAs des Forschungszentrums Karlsruhe [Schroer, 2003] sowie auf diverse Artikel aus unseren Arbeitsgruppen (s. Literaturverzeichnis) verwiesen.

2.2 Aufbau und Messprinzip der Korrosionssonde

Zur Messung des Korrosionsangriffs in MVAs stehen verschiedenste Methoden zur Verfügung, siehe Abbildung 1. Im Rahmen der Projekte EU 16 bzw. 19 wurde eine Sonde zur Entnahme von Belagsproben und zur Online-Erfassung des Korrosionsangriffs entwickelt.

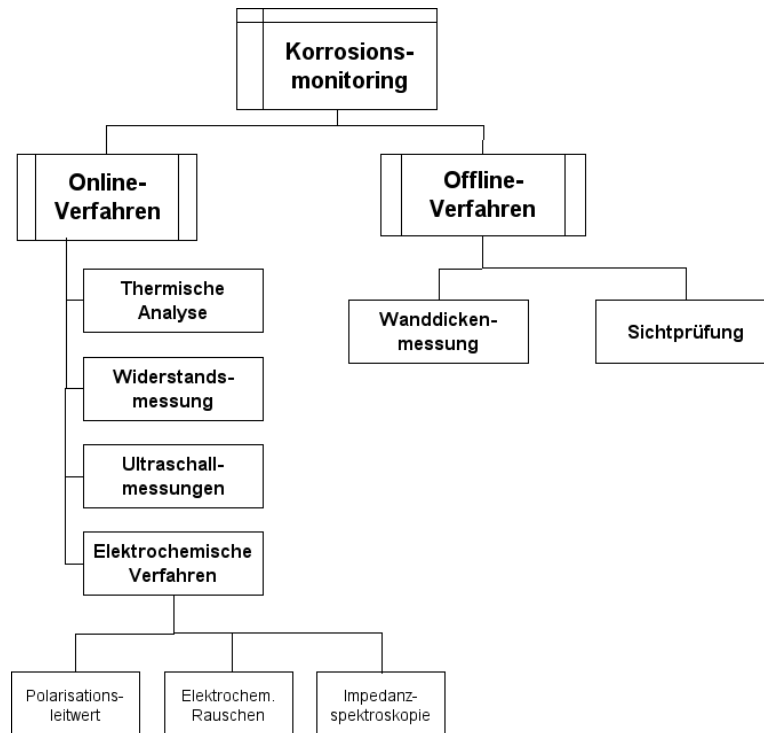


Abbildung 1: Überblick über die Verfahren zum Monitoring des Korrosionsangriffs in MVAs [EfreKorr, EU 19, 2007]

Das Messprinzip der Sonde basiert auf der elektrochemischen Messung des Polarisationswiderstands. Dieses ist von der Umsetzung her das einfachste Messprinzip, daneben gibt es noch die Möglichkeit das elektrochemische Rauschen oder die Impedanz zu messen. Das Messprinzip und der Aufbau sollen hier nur kurz erörtert werden, eine detaillierte Beschreibung ist dem Bericht zum Vorgängerprojekt EU 19 [EfreKorr EU 19, 2007] zu entnehmen.

Auf einer wassergekühlten Trägerlanze aus Inconel oder einem anderen beständigen Stahl befindet sich der luftgekühlte Messkopf, vgl. Abbildung 2. Die eingebrachten Messringe, die aus dem gleichen Material wie die Überhitzerrohre bestehen können, werden auf konstanter Temperatur gehalten. Die Sondenkopftemperatur beträgt in der Regel 430° C, Abweichungen werden angegeben. Die Temperatur des Sondenkopfes wird an zwei Stellen gemessen, einmal am Inconelring und einmal vorne an der Spitze. Die Temperatur wird über das Thermoelement am Inconelring geregelt. Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen werden die Probenkörper elektrisch kontaktiert. Dabei wird in den im folgenden Bericht vorgestellten Messungen ein Inconelring als Referenzelektrode verwendet, während Arbeits- und Gegenelektrode aus 15Mo3-Stahl bestehen.

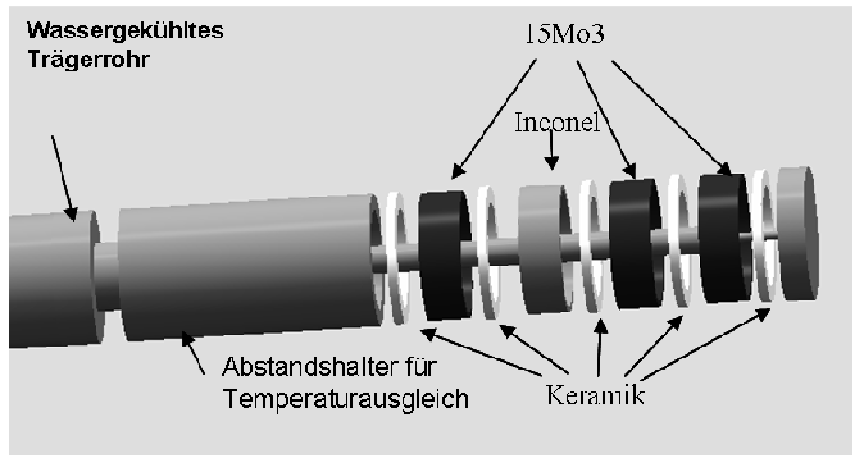


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Korrosionssonde

Ziel der elektrochemischen Messungen ist die Aufnahme der qualitativen Entwicklung des Korrosionsangriffs über der Zeit. Dazu erwies sich die Messung des Polarisationswiderstands zunächst als ausreichend. Die Messung besteht:

- in der Aufnahme des Korrosionsstroms als Funktion der angelegten Spannung und
- in der Aufnahme Polarisationsleitwertes aus dem freien Korrosionspotential.

Beide Größen werden mit Hilfe eines kommerziellen Potentiostaten gemessen.

Das freie Korrosionspotential wird mit einer hochohmigen Spannungsmessung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bestimmt. Der Polarisationsleitwert bzw. –widerstand wird ermittelt, indem zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eine sog. Überspannung gelegt wird, deren Wert durch eine Messung der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode geregelt wird, vgl. Abbildung 3. Gemessen wird hierbei der Strom als Funktion der Überspannung. Aus Korrosionsstrom und Spannung wird der Korrosionsleitwert (KLW) berechnet. Dieser ist ein Maß für den momentanen Korrosionsangriff, während das Korrosionspotential im Prinzip ein Maß für die Korrosionsanfälligkeit des Materials ist, [Schütze, 2000]. Allerdings ist die Größe des Korrosionspotentials schwieriger zu interpretieren, da sie auch von den Konzentrationsgradienten im Elektrolyten beeinflusst wird. In der Regel wurde jedoch festgestellt, dass Änderungen in den beiden Messgrößen häufig simultan verlaufen, vgl. Abbildung 4: Die durch die Änderung der Temperatur im Sondenkopf hervorgerufenen Änderungen im Leitwert, gehen in der Regel mit einer sprunghaften Änderung des Potentials einher (siehe markierte Bereiche in Abbildung 4), allerdings sind auch langsamere Variationen des Potentials zu beobachten, die nicht direkt mit dem KLW korreliert werden können.

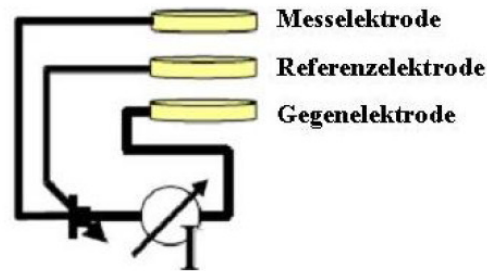


Abbildung 3: Skizze zur Messung des KLVs

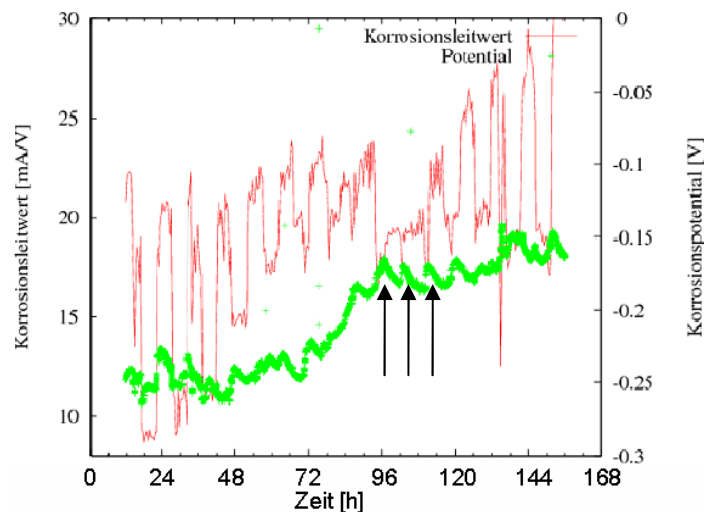


Abbildung 4: Korrosionsleitwert und –potential während Temperaturvariationen im 3. Zug, GKS, Linie 11, 17.5m, Beispiele für sprunghafte mit dem Leitwert korrelierte Änderungen des Potentials sind mit Pfeilen gekennzeichnet [Waldmann, 2007] bearbeitet

Die Kalibrierung des KLVs, also die Umrechnung in die Abzehrung pro Zeit erfolgt über die Bestimmung des Massenverlusts eines Weiteren auf der Sonde angebrachten Rings aus 15Mo3-Stahl nach Beendigung der Messung.

Der gemessene KLV setzt sich im Wesentlichen aus dem Durchtritte der Eisenionen aus dem Stahl in den Elektrolyten und dem Transport durch den Elektrolyten zwischen den Elektroden zusammen. Unter der Annahme, dass der KLV hauptsächlich vom Durchtritt der Eisenionen, die den Stahl verlassen, bestimmt ist und, dass der Einfluss des Elektrolytwiderstands klein ist [Schettler, 2004], kann aus dem KLV im Prinzip direkt auf den Materialabtrag geschlossen werden. Hierbei sind allerdings die Geometrie der Elektroden und die Komplexität der Elektrolytschichten zu beachten, so dass zur Angabe der tatsächlichen Abzehrrate der KLV mit dem Materialabtrag kalibriert werden muss. Hierzu müssen die Beläge, die sich auf dem Massenverlustring gebildet haben, entfernt werden. Dieses Verfahren birgt eine gewisse Fehlerquelle, die bei der Diskussion der Ergebnisse zu beachten ist. Aus dem Gewichtsverlust d dieses Rings in mm und dem über die gesamte Messzeit integrierten KLV P_L erhält man einen Kalibrationsfaktor b , siehe (5).

Um die tatsächliche Abzehrrate δ in mm/h während der Messung zu bestimmen, werden die zeitabhängigen KLVs $p_L(t)$ mit b multipliziert, siehe (6).

$$b = \frac{d}{P_L} \quad \text{mit} \quad P_L = \int p_L(t) dt \quad (5)$$

$$\delta = p_L(t) \cdot b \quad (6)$$

In Abbildung 5 ist eine Messung aus dem 3. Zug dargestellt. Es ist auf der rechten y-Achse der gemessene KLV und auf der linken die berechnete Abzehrrate aufgetragen. Aufgrund des notwendigen Aufbaus einer ionenleitenden Elektrolytschicht zu Beginn der Messung steigen die KLVs langsam an, d.h. der Korrosionsangriff wird zu Beginn vermutlich unterschätzt. Da die tatsächliche Abzehrung erst nach der Messung ermittelt wird, kann dieser Effekt auch durch den Kalibrationsfaktor nicht ausgeglichen werden. Es stellt sich somit die Frage nach dem zeitlichen Zusammenhang zwischen Abzehrung am Massenverlust und Verweilzeit der Sonde in der Anlage.

Im eingefärbten Bereich am Ende der Messung fand eine Sprengreinigung im 3. Zug des GKS statt, bei der vermutlich die Korrosionsprodukte und Beläge von der Sonde und somit die für die Messung notwendige ionenleitende Schicht abgetragen wurden, was den Abfall des Signals erklären würde.

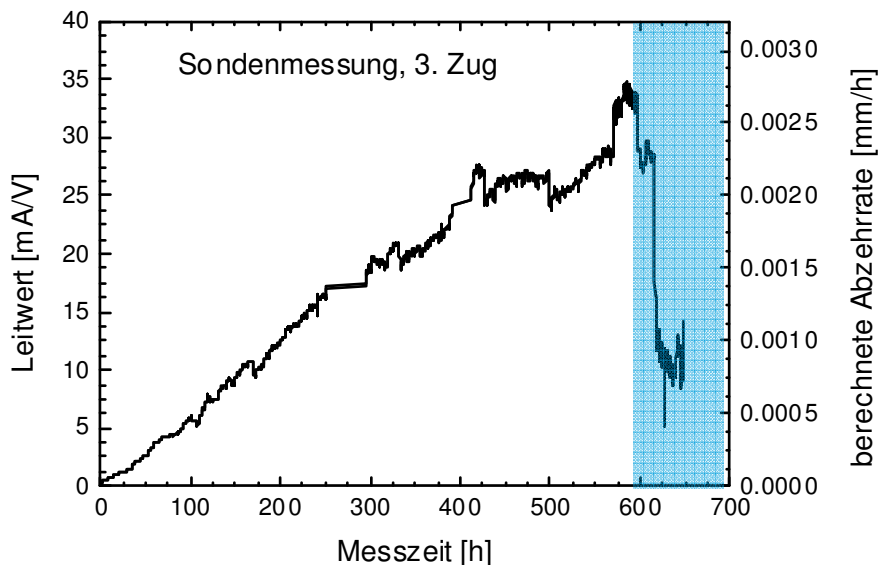


Abbildung 5: Sondenmessung im 3. Zug im GKS, Umrechnung der KLVs in die Abzehrrate, der Abfall am Ende der Messung rührt von einer Sprengreinigung und somit vermutlich einem Abplatzen der Beläge her

Allgemein hat sich gezeigt, dass die Abtragung nicht über die gesamte Messzeit konstant ist, sondern am Anfang der Messung verstärkt stattfindet. Aus diesem Grund wurden Überlegungen zur Ermittlung einer zeitabhängigen Abzehrrate unternommen, siehe Kapitel 5.4.

2.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

Zusätzlich zu den elektrochemischen Messungen werden die Korrosionsprodukte und Beläge auf den 15Mo3 Ringen nach der Messung mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit Energie dispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX) untersucht. Hierbei wird zwischen der vom Rauchgas angeströmten Seite (Anströmseite) und der abgewandten (Abströmseite) unterschieden. Auf der Anströmseite bilden sich typischerweise bartartige Strukturen aus, vgl. Abbildung 6 linkes Bild. Zur Analyse wird nach dem Auseinanderbauen des Sondenkopfes der Querschnitt eines Rings präpariert, siehe Abbildung 6 rechtes Bild.

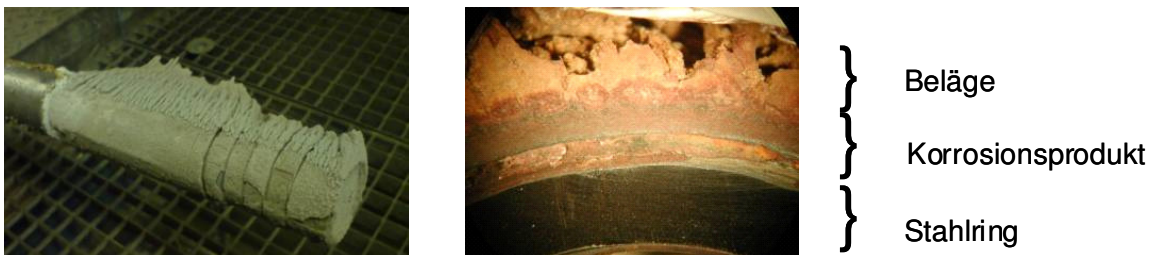


Abbildung 6: links: Sonde nach Ausbau aus der MVA; rechts: präparierter Querschnitt eines Rings

Bei der Analyse der Proben im REM mit EDX wird die Oberfläche mit einem Elektronenstrahl gescannt. Die Eindringtiefe hängt von der Energie des Elektronenstrahls ab und beträgt typischerweise 1 – 2 μm . Durch Wechselwirkungen dieser Primärelektronen mit den Elektronen der Atome werden die Atome ionisiert, was zur Emission von für das jeweilige Element spezifischer Röntgenstrahlung führt. Durch Detektion und Analyse erhält man das Röntgenspektrum der Probe und kann anhand von charakteristischen Linien der Elemente die Zusammensetzung der Probe bestimmen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass sich die charakteristischen Linien einiger Elemente (z.B. Schwefel und Blei) überlagern und so die Zuordnung nicht immer ganz eindeutig ist. Aus der quantitativen Elementzusammensetzung der Probe können Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gezogen werden. Es ist zu beachten, dass die Korrosionsprodukte und Beläge, vor allem die Eisenchloridschicht stark hygroskopisch sind. Da Wasserstoff im REM/EDX nicht detektiert werden kann, resultiert diese Eigenschaft lediglich in einem erhöhten Sauerstoffgehalt.

Zur Darstellung der Elementzusammensetzung werden in diesem Bericht drei verschiedenen Formen gewählt:

1. Elementverteilung: Verteilung mehrerer Elemente auf einer ausgewählten Fläche; bis zu drei verschiedenen Elemente können hier farblich kodiert dargestellt werden. Bei dieser Form werden nur die relevanten Anionen und Kationen berücksichtigt. Zur Orientierung sind in die Bilder meist Linien eingezeichnet, um die einzelnen Schichten besser erkennen zu können. Aufgrund der Normierung der einzelnen Elemente auf ihre Intensitätsmaxima im ausgewählten Bereich, soll diese Darstellung als Überblick über die Zusammensetzung der Probe aber nicht zur quantitativen Analyse herangezogen werden.

2. Spektrum: Quantitative Analyse aller enthaltenen und nachweisbaren Elemente in einem ausgewählten Bereich.
3. Konzentrationsprofil: Verteilung der relevanten Anionen und Kationen vom Stahl nach außen zum Belag entlang einer Linie. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um lokal sehr eingeschränkte Bereiche handelt und somit die Messunsicherheit relativ groß ist.

2.4 Ergebnisse aus Vorgängerprojekten EU 16 und 19

Ein wesentlicher Aspekt der beiden Vorgängerprojekte EU 16 und 19 war zunächst die Entwicklung der Sonde für die elektrochemische Erfassung des Korrosionsangriffs und die Entnahme von Belagsproben zur Analyse der chemischen Zusammensetzung.

Die Messergebnisse führten zu weiteren interessanten Fragestellungen und gaben somit Anlass zur Durchführung dieses Projekts.

Im Folgenden sind die relevanten Ergebnisse aus EU 16 und 19 zusammengefasst, Einzelheiten sind den Abschlussberichten zu entnehmen, siehe [EfreKorr, EU 16 und 19, 2007].

Belagsaufbau

Für Sonden aus dem 3. Zug, 17,5 m Anströmseite bei einer Rauchgastemperatur von ca. 580° C (Sondentemperatur 430° C) im GKS ergibt sich bei einer ausreichend langen Messzeit (größer 2-3 Wochen) typischerweise die in Abbildung 7 gezeigte Schichtstruktur der Korrosionsprodukte und Beläge: Direkt an den Stahl schließt sich eine Schicht an, die fast ausschließlich aus FeCl_2 besteht und eine Schichtdicke von ca. 100 – 250 μm besitzt. Die nächste Schicht besteht überwiegend aus FeS gefolgt von einer zweigeteilten Oxidschicht, aus Fe_3O_4 und, weiter außen, Fe_2O_3 . Die äußere Oxidschicht ist mit Alkali- und Erdalkalichloriden sowie Sulfaten durchsetzt, deren Konzentration nach außen hin zunimmt. Die Eisenoxidschichten haben eine Dicke von 800 – 1200 μm . Die Ausbildung der FeS Schicht wird nicht immer beobachtet, sie hängt von dem herrschenden Chlor- und Sauerstoffpartialdruck im Belag ab. Aus mehreren Versuchen, vor allem auch bei kurzen Zeiten, lässt sich diese zeitliche Entwicklung bestätigen, siehe Abbildung 8. Man erkennt, dass obwohl die Schichtdicken einen stabilen Wert erreichen, die Abzehrung voranschreitet. Somit müssen Transportvorgänge stattfinden, die den Korrosionsangriff vorantreiben [Kautz, 2004]. Diese werden im Kapitel Modellbildung erläutert.

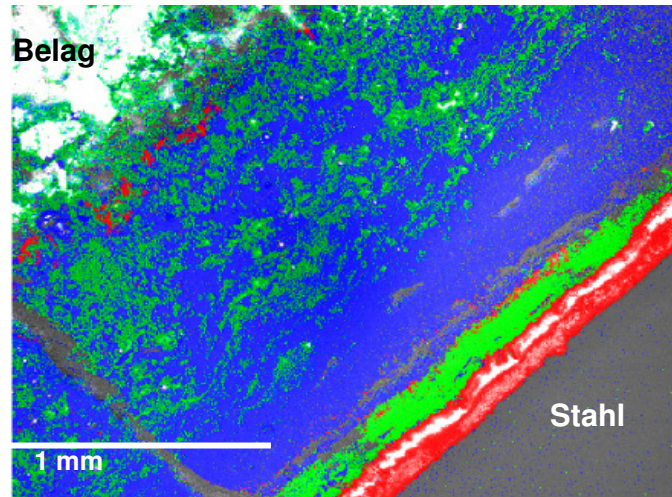


Abbildung 7: Elementverteilung auf einem Sondenring, der 3 Monate im 3. Zug, GKS, 17,5 m eingebaut war, jede Farbe entspricht einem Element: Chlor, Schwefel, Sauerstoff (580° C Rauchgastemperatur, 430° C Sondentemperatur), der Stahl befindet sich rechts unten im Bild

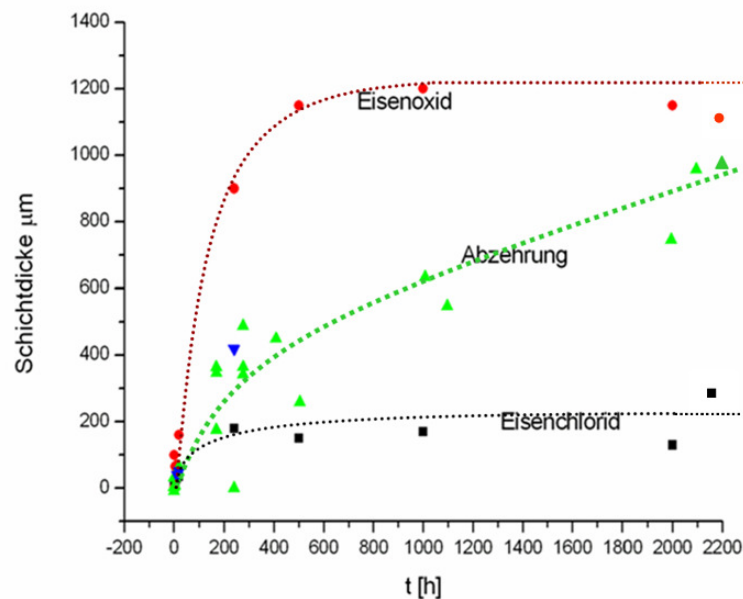


Abbildung 8: Variation der Schichtdicken und der Abzehrung am Massenverlust als Funktion der Zeit im 3. Zug, GKS, Linie 11

Messungen mit zwei Sonden

Um zu prüfen, ob das elektrochemische Messsignal vom individuellen Aufbau abhängt, wurde mit zwei Sonden an eng benachbarten Positionen gemessen, wobei Sonde 2 durch Sonde 1 leicht abgeschattet wird. Es wird hierdurch eine Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit um ca. 10% abgeschätzt. Ein Vergleich des Messsignals, siehe Abbildung 9 zeigt, dass die KLWs der beiden Sonden den gleichen Schwankungen unterliegen und die Sonde 2 wegen der geringeren Anströmung einen niedrigeren Wert hat. Zu beachten ist, dass es sich hier um unkalibrierte Signale handelt. Man erkennt, dass es sich bei den Variationen im Signal um tatsächliche Veränderungen im Rauchgas und nicht um Verän-

derungen auf der Sonde durch messtechnische Artefakte handelt. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit an zwei Positionen im 2. Zug, an denen sich die Sonden nicht gegenseitig beeinflussen, wird in diesem Projekt ermittelt.

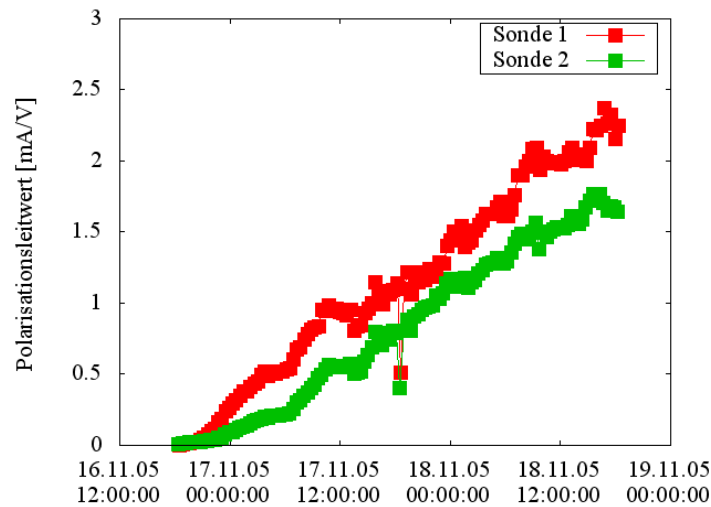


Abbildung 9: KLV von zwei Sonden an benachbarten Positionen (GKS, 3. Zug, Linie 11, 17,5m, Rohrtemperatur 430°C))

Variation der Rohrwandtemperatur

Zwei entscheidende Einflussgrößen auf den Korrosionsangriff sind die Temperatur der Rohrwand (Sondenkopftemperatur) und des Rauchgases. In diesem Projekt wird die Rauchgastemperatur durch Messungen in den verschiedenen Zügen variiert, sowie die Sondenkopftemperatur durch Variation der Luftkühlung im Sondenkopf. In EU 19 wurden alle Messungen im 3. Zug durchgeführt, bei einer Messung wurde die Sondenkopftemperatur in sehr kurzen Intervallen (ca. 5 h) erhöht bzw. abgesenkt, siehe Abbildung 10. Es ist zu erkennen, dass der KLV fast immer simultan dem Temperaturverlauf folgt. Bei den kurzzeitigen Temperaturänderungen wird davon ausgegangen, dass sich die Gegebenheiten im Belag nicht ändern, sondern lediglich die Reaktionskinetik. Bei längeren Änderungen sollte sich in den Belägen ein neues Gleichgewicht einstellen und sich daher möglicherweise der Schichtaufbau verändern. Aus den KLV Werten lässt sich eine thermische Aktivierungsenergie von 36 kJ/mol ermitteln.

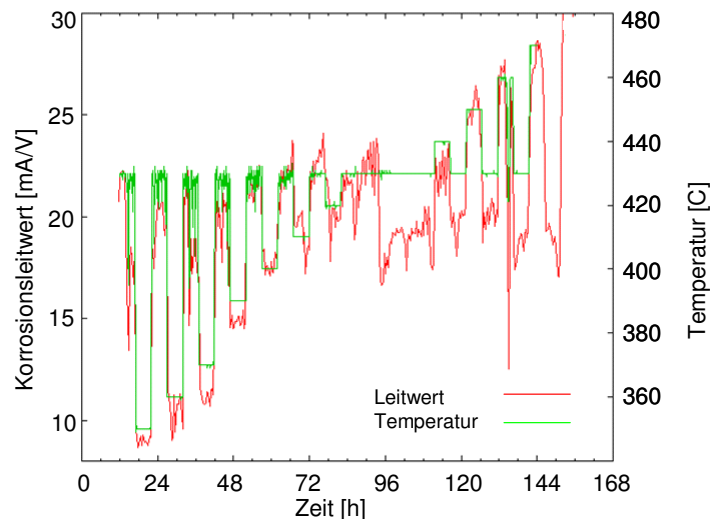


Abbildung 10: Verlauf des KLWs (rot) und der Temperatur (grün) während kurzzeitiger Temperaturvariationen (GKS, Linie 11)

Variation der Rauchgaszusammensetzung

Die Zusammensetzung des Rauchgases sollte einen direkten Einfluss auf das Korrosionsgeschehen haben. Da die Vorgänge im Brennbett sehr komplex sind und Veränderung hier nicht immer den gewünschten Effekt im Rauchgas zeigen, wurde eine Vorrichtung konstruiert mit der es möglich ist, direkt an der Sonde durch die Eindüsung eines Gases oder Aerosols lokal die Rauchgaszusammensetzung zu variieren, siehe Abbildung 11. Die Lanze wurde direkt über den Sondenkopf positioniert. An ihrer Unterseite befindet sich ein Schlitz, aus dem das Aerosol direkt auf die Sonde gesprüht wird. Im eingebauten Zustand ist die Anordnung um 180° gedreht, so dass sich die Lanze auf der Anströmseite befindet.

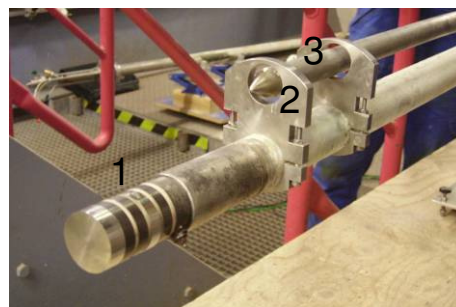


Abbildung 11: Korrosionssonde mit Lanze zur Aerosoleindüsung, 1: Sondenkopf, 2: Halterung und Fixierung der Lanze, 3: Lanze

Es wurde über einen Zeitraum von zwei Wochen NaCl als Aerosol mit einer Konzentration von ca. 33,4 mg/min am Austritt der Lanze eingedüst. Abbildung 12 zeigt den Verlauf des KLWs und des Potentials vor und während der Eindüsung. Im Potential wird ein starker Abfall mit Beginn der Eindüsung beobachtet, wobei sich auch das Vorzeichen ändert. Der KLW steigt mit einem zeitlichen Versatz leicht an. Die Veränderungen deuten darauf hin, dass sich durch das NaCl der Elektrolyt an der Korrosionsfront geändert hat, eine Erklärung wäre die erhöhte Freisetzung von Chlor durch die Sulfatierung des NaCl. Diese Vermutung wird durch die REM Analysen der Beläge bestätigt.

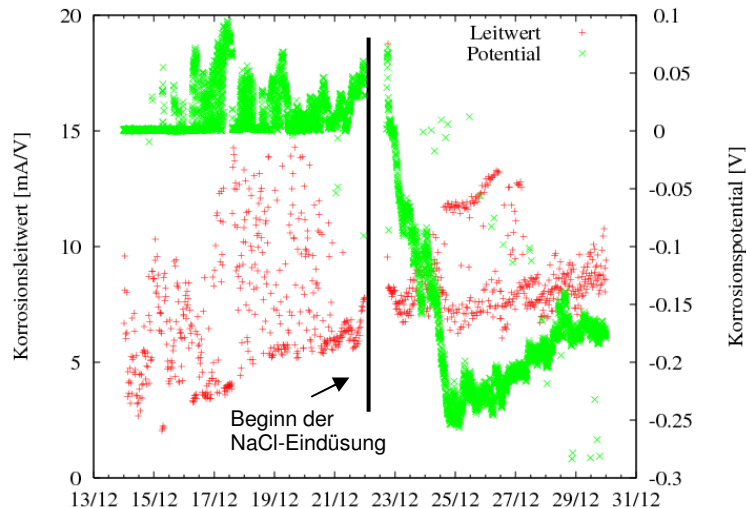


Abbildung 12: KLV und Potential vor und während der Eindüsung von NaCl

In den Elementverteilung und dem Konzentrationsprofil, siehe Abbildung 13 und Abbildung 14 ist die deutlich erhöhte Chloridschicht am Stahl von ca. 600 μm sowie der erhöhte Chlorgehalt im gesamten Belag von ca. 5 Atom%, der doppelt so hoch ist wie üblicherweise, zu sehen. Außen im Belag wird ein deutlich erhöhter Natrium-Gehalt gefunden, jedoch kaum Chlor. Das zusätzlich deponierte NaCl scheint weitestgehend sulfatiert und das freigesetzte Chlor zur Korrosionsfront gelangt zu sein. In diesem Projekt wird der Versuch wiederholt und die Rauchgastzusammensetzung mit weiteren Aerosolen und Gasen variiert.

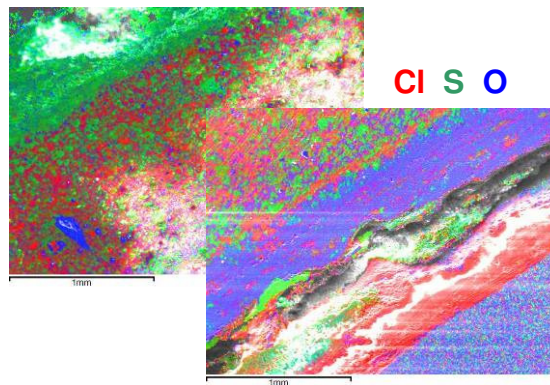


Abbildung 13: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde, der Stahl befindet sich unten rechts

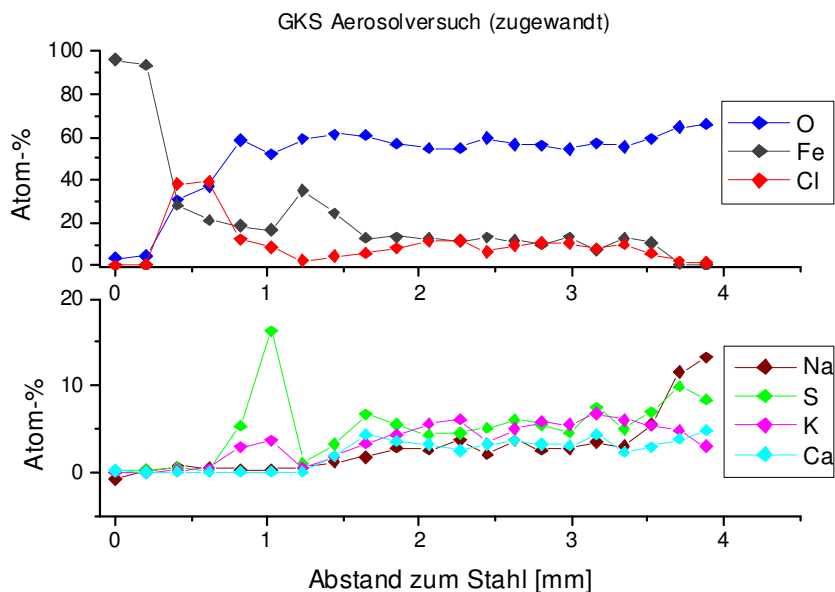


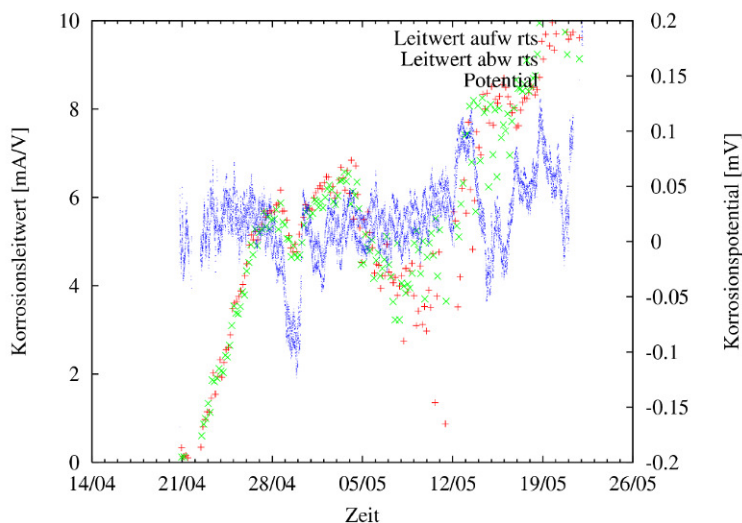
Abbildung 14: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde

Messungen an Vergleichsanlagen

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere MVAs zu gewährleisten, wurden an andern Anlagen Messungen mit der Sonde durchgeführt. Hierbei wird in einer Anlage mit vergleichsweise niedrigerem Korrosionsangriff, Anlage 1 und einer mit höherem, Anlage AX gemessen.

Anlage 1 (niedrigere Korrosionsrate)

Der KLV, siehe Abbildung 15 betrug in Anlage 1 nach dem Anfangsanstieg 4 – 10 mA/V und ist im Vergleich zum GKS mit 10 – 20 mA/V deutlich geringer. Die Abzehrung am Massenverlustring betrug nach 32 Tagen Messzeit 0,2 mm. Am GKS beträgt die Abzehrung 0,2 – 0,4 mm nach 32 Tagen.



**Abbildung 15: KLW (grün, rot) und Korrosionspotenzial (blau). (Anlage 1, 23.5m am Endüb-
erhitzer, Rauchgastemperatur 580 °C)**

Anlage AX (höhere Korrosionsrate)

Bei der Anlage mit höherer Korrosionsrate war die Sonde im Übergang vom 1. zum 2. Zug eingebaut, die Rauchgastemperatur beträgt hier ca. 800 °C. In Abbildung 16 sind die Tagesmittelwerte über die gesamte Messzeit von 3 Monaten zu sehen. Insgesamt ist der KLV im Vergleich zum GKS höher. Dies bestätigt auch die Abzehrung am Massenverlustring, die nach der Messung bei 1,8 mm lag.

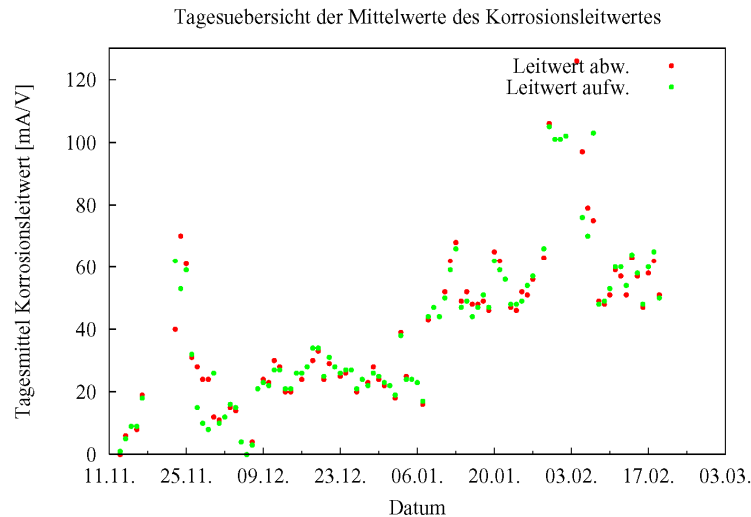


Abbildung 16: KLV während drei monatiger Messung (Anlage AX, Linie 13, 44m)

Die Analyse der Beläge, siehe Abbildung 17 zeigt direkt am Stahl eine ca. 100 µm dicke Eisenchloridschicht. Daran schließt sich eine ca. 1 mm dicke Schicht, die im Wesentlichen Eisen, Sauerstoff und sehr viel Kohlenstoff enthält. 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.

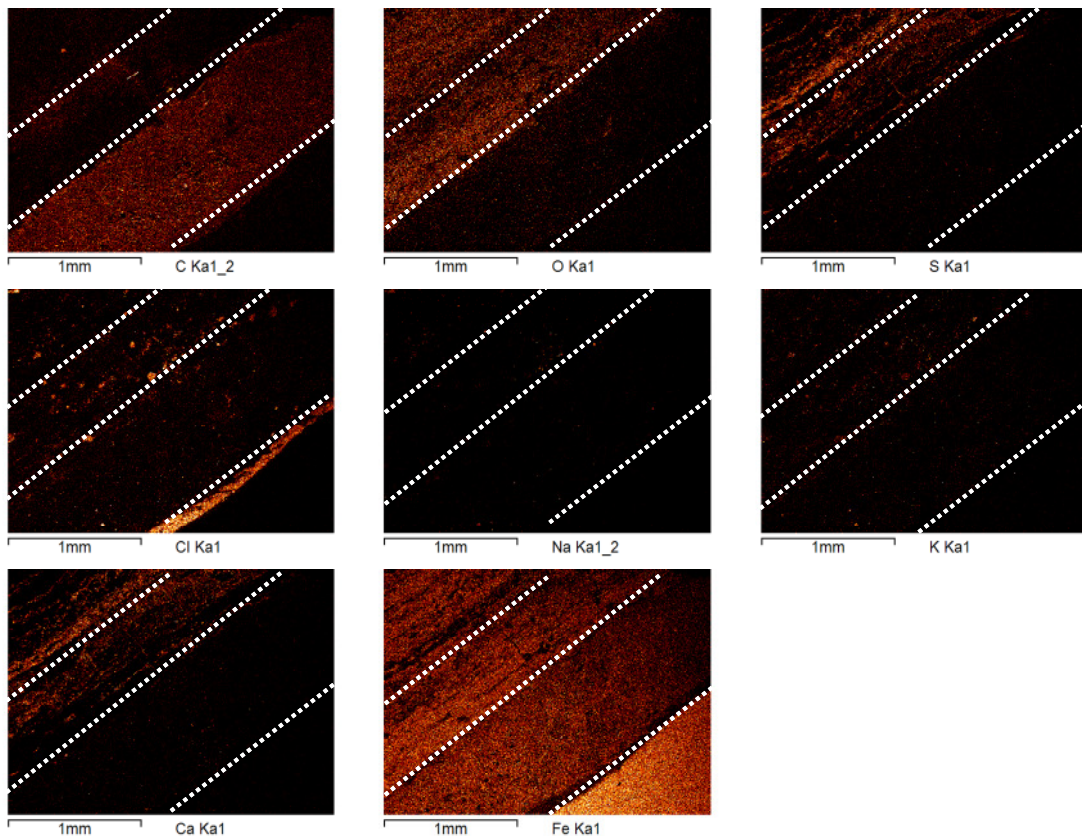


Abbildung 17: Elementverteilungsbilder auf der Anströmseite, der Stahl befindet sich unten rechts

Thermodynamische Rechnungen zum Schichtaufbau

Der Aufbau der Schichten hängt zum einen von der Thermodynamik ab, hierbei werden die bei den gegebenen Umgebungsbedingungen stabilen Phasen der beteiligten Elemente berechnet. Und zum anderen von der Reaktionskinetik. Verläuft eine Reaktion entsprechend langsam ab, kann es sein, dass eine Phase als Produkt der Reaktion zwar thermodynamisch stabil wäre, aber dennoch aufgrund der langsamen Reaktionskinetik nicht gebildet wird.

Die Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge mit dem REM zeigen, dass an der Rohrwand hauptsächlich 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 Rauchgas ausgesetzt war, zeigen, dass sich zuerst Ca-haltige Verbindungen (CaCl_2) abscheiden.

Idealisiert treten folgende Grenzschichten auf:

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

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

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

Bei fallendem Sauerstoffpartialdruck, wie er vom Belag zum Stahl hin vorliegt, werden entsprechend der Druckverhältnisse die Phasen, die im Stabilitätsdiagramm in Abbildung 18 berechnet sind, gebildet. Eine FeS – Schicht zwischen der FeCl₂ und der Fe₃O₄ bzw. Fe₂O₃ Schicht wird nur bei bestimmten Bedingungen, bei niedrigem Sauerstoff und/oder niedrigem Chlorpartialdruck, gebildet (rote Kurve).

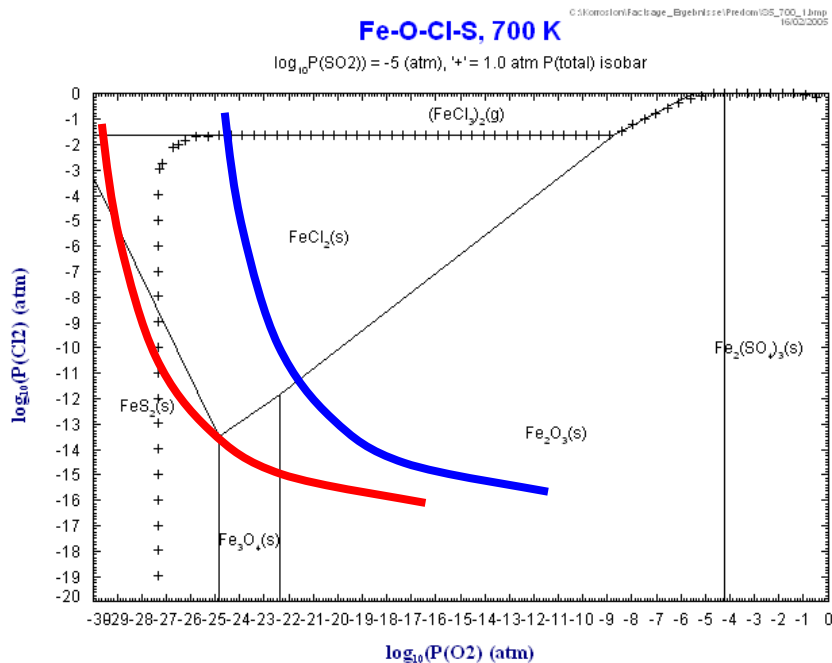
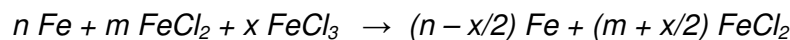


Abbildung 18: Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm

Grenzschicht Fe/FeCl_{2+x}

Beim Abkühlen des Korrosionsproduktes startend von Überhitzertemperaturen von 700 K kann bei gleichzeitig hohem Chlor Partialdruck ein Bereich der reinen Eisenchlorid-schmelze durchlaufen werden. An dieser Grenzschicht laufen die folgenden chemischen Reaktionen ab:



Elektrochemisch betrachtet löst sich Fe im Elektrolyten FeCl_{2+x} und wird durch den Elektrolyten nach außen zur Grenzschicht 2: FeCl_x/Fe₃O₄ + Fe₂O₃ transportiert.

Grenzschicht 2: FeCl_x/Fe₃O₄ + Fe₂O₃

An dieser Grenzschicht laufen die folgenden chemischen Reaktionen ab:



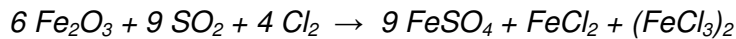
oder



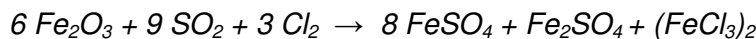
Das von der Rohrwand kommende Fe wird oxidiert. FeCl wandelt sich formal zu FeCl₃ um.

Grenzschicht 3: Fe₂O₃ / SO₂ + Cl₂:

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



oder



Grenzschicht FeCl₂/FeS_x:

Die weitere nicht immer auftretende Eisensulfidschicht kann durch folgende Reaktionen gebildet werden:



Modellbildung

Aus den REM Analysen der Beläge und den thermodynamischen Berechnungen oben wurde ein Modell zur Bildung der Schichten entwickelt.

Bei Kurzzeitversuchen in [EfreKorr, EU 19, 2007] zeigt sich, dass zunächst die Alkali- und Erdalkalichloriden auf dem Stahl abgelagert, wobei es sich in der Anfangsphase eher um CaCl₂-Partikeln zu handeln scheint. 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 zur FeCl₂ – Schicht, dort kommt es durch Cl - Überschuss einerseits zur Bildung von FeCl₃, das wieder verdampft und somit zu einem kontinuierlichen Abtrag der FeCl₂-Schicht führt; andererseits kann Cl in der FeCl₂-Schicht gelöst werden, woraufhin FeCl_{2+x} entsteht. An der Grenzschicht Fe/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. Der Aufbau der Schichtstruktur und die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Die gestrichelten Pfeile stellen den Gasphasentransport dar, die durchgezogenen die chemischen Reaktionen.

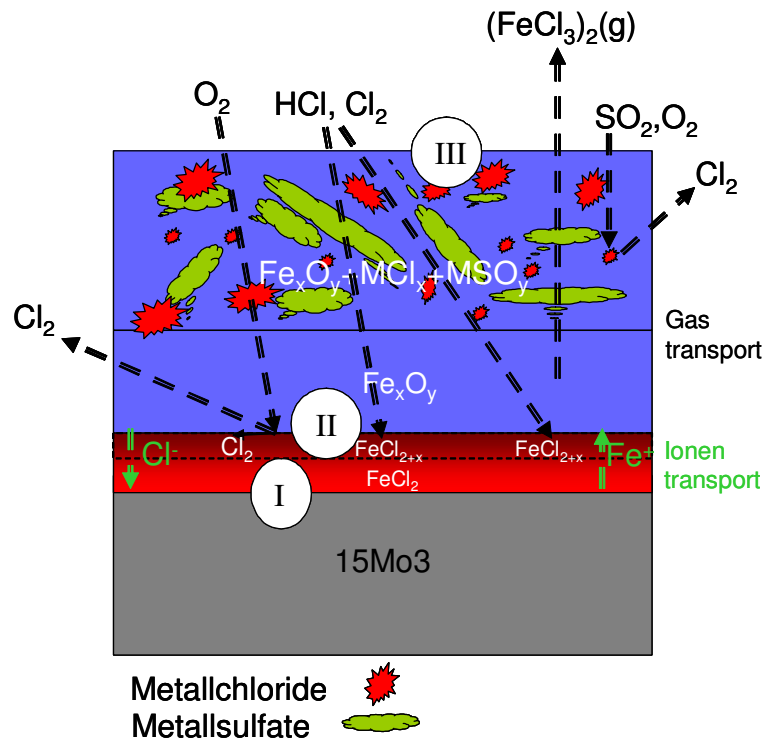


Abbildung 19: Modell zur Schichtbildung der Beläge

3 Arbeitspakete und durchgeführte Messungen

Im Projektantrag wurden drei Arbeitspakete definiert:

1. Funktionstests der Sonde an verschiedenen Positionen im GKS (Variation der Rauchgastemperatur) und variabler Sondentemperatur zur Erstellung eines quantitativen Korrosionsdiagramms.

Zunächst waren hierzu Messungen im 1., 2., 3. und 4. Zug und somit bei variierender Rauchgastemperatur unter Variation der Sondentemperatur jeweils mit einer Referenzmessung im 3. Zug angedacht. Aufgrund der niedrigen Rauchgastemperaturen im 4. Zug und somit den eingeschränkten Möglichkeiten, die Sondentemperatur zu variieren, wurde statt dieser Messung eine weitere Messung im 1. Zug an einer zweiten Position (Kesselvorderwand zusätzlich zur Kesselmitte) durchgeführt.

2. Messungen an einer Position im GKS mit variierenden Umgebungsbedingungen (Variation der Rauchgaszusammensetzung)

Hierzu war die Eindüsung von SO_2 , Cl_2 , CaCl_2 und NaCl in den Rauchgasstrom unterhalb einer Sonde mit einer Referenzmessung geplant.

Da sich während des Projekts weitere interessante Messmöglichkeiten ergaben, siehe Punkt 4 wurde dieses Arbeitspakete verkürzt, so dass die Gase bzw. Aerosole nacheinander auf eine Sonde eingedüst wurden. Aufgrund der Sicherheitsbedenken des Anlagenbetreibers beim Aufstellen von Gasflaschen im Kesselhaus, wurde der Versuch mit Cl_2 nicht durchgeführt.

Zusätzlich wurde ein weiterer Versuch mit CO Gas durchgeführt, da sich in einer Vergleichsanlage (Anlage AX) im Vorgängerprojekt EU 16 bzw. 19 zeigte, dass ein erhöhter CO Gehalt und somit reduzierenden Bedingungen einen erhöhten Korrosionsangriff bedingen können.

3. Messungen an Vergleichsanlagen

Es wurden Messungen an zwei mit im Vergleich zum GKS höherer (Anlage 3 und AX) und zwei mit niedrigerer Korrosionsrate (Anlage 1 und 2) durchgeführt, wobei die Ergebnisse der Messung an Anlage AX bereits in EU 16 bzw. 19 vorgestellt wurden.

4. Zusätzliche Messungen

Neben den in den Arbeitspaketen definierten Aufgaben wurden folgende weitere Messungen durchgeführt:

- Messung im 1. und 3. Zug im GKS ohne Variation der Sondenkopftemperatur
- Messung im 2. und 3. Zug im GKS während der Eindüsung eines Additivs und zur Ermittlung der Effizienz einer anlagentechnischen Umbaumaßnahme
- Messungen im 2. Zug an 2 Positionen (Kesselvorder- und -rückwand) im GKS zur Ermittlung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit

- Kurzeiteinfang von Partikeln im 3. Zug
- Messungen im Labor mit NaCl und CaCl₂

Bei der Auswertung wurden Überlegungen zur Zeitabhängigkeit der Abzehrrate angestellt, siehe Kapitel 5.4. Des Weiteren wurden erste Ansätze unternommen die Sondenmessdaten mit den Betriebsdaten zu vergleichen, siehe Kapitel 8.1.4.

In Abbildung 20 sind die durchgeführten Messungen zusammengefasst und in Tabelle 14 im Anhang mit den relevanten Parametern aufgelistet.

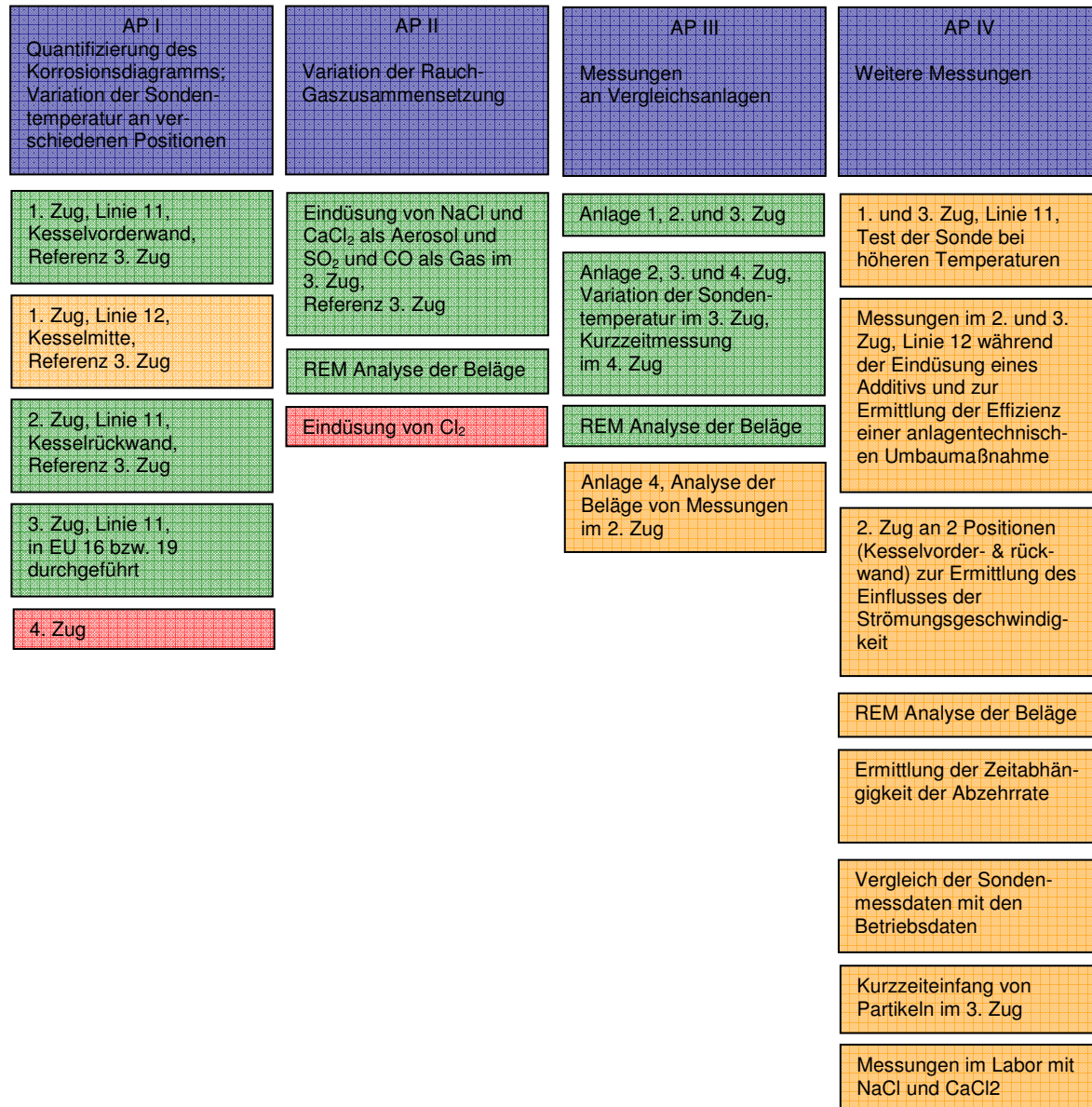


Abbildung 20: Überblick über die durchgeführten Messungen und Arbeitspakete, grün: gemäß Definition des Projektantrags, orange: zusätzliche Messungen und Auswertungen, rot: nicht durchgeführte Messungen

4 Messpositionen und Parameter am GKS

Die meisten der im Folgenden vorgestellten Messungen wurden im GKS durchgeführt. In Tabelle 2 sind die technischen Daten des GKS und der beiden Anlagen mit vergleichsweise niedrigerer Korrosionsrate zusammengefasst.

Tabelle 2: Technische Daten des GKS und der Vergleichsanlage 1 und 2 nach [Efrekorr, EU 47, 2008] bearbeitet

	Anlage 1	GKS	Anlage 2
Frischdampf			
Druck	40	65	50
Temperatur	400	435	400
Bauweise Kessel	vertikal	vertikal	tail-end (horizontal)
Anzahl Züge	4	4	4
Leorzüge	1	1	3
Bauweise Rost	Walzenrost	Vorschubrost	Rückschubrost
Feuerung	Gleichstrom	Gegenstrom	Mittelstrom
Leistung thermisch	43,0	18,9	17,7
Leistung mechanisch	16,6	8,0	7,0
Brennstoff	Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall, (Klärschlamm)	Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall	Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall, (Klärschlamm)

Um die Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Rauchgastemperatur bzw. – Zusammensetzung zu ermitteln, wurden an verschiedenen Messpositionen Messungen mit der Sonde durchgeführt, siehe Kesselschnitt in Abbildung 21. Aufgrund von zeitweiligen Stillständen während der Revision wurde an zwei verschiedenen Linien (11 und 12) gemessen, diese unterscheiden sich vor allem durch den Einbau einer Schadstofffalle im Übergang vom 2. zum 3. Zug, vgl. Abbildung 22.

Zur Abreinigung der sich auf den Kesselwänden und Überhitzern ablagernden Beläge werden in unterschiedlichen Zeitintervallen während des laufenden Betriebs verschiedenen Reinigungsmaßnahmen durchgeführt, die auch die Sondenmessungen beeinflussen:

- Beim Showercleaning System (SCS) werden die Kesselwände im 2. Zug in zeitlichen Abständen von einigen Tagen abgewaschen. Dabei wird mithilfe einer Düse, die vertikal von oben nach unten durch den Zug gefahren wird, Wasser in den Zug gesprüht.
- Das Rußblasen findet im 3. Zug statt. In einem Intervall von üblicherweise 8 h werden die Beläge mittels Wasserdampf von den Wärmetauschern entfernt.
- Die Sprengreinigung findet nach Bedarf, d.h. bei starker Verschmutzung des Kessels durch Ablagerungen statt. Bei der Sprengung eines mit gasgefüllten Beutels werden durch die Druckwelle Beläge von den Wänden oder Einbauten entfernt.

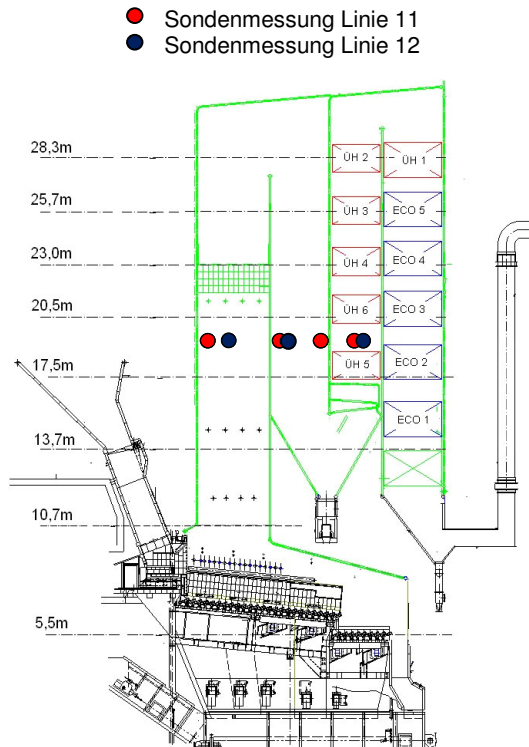


Abbildung 21: Messpositionen im GKS an Linie 11 und 12, eingezeichnet in einen Kesselschnitt von Linie 11, die Stellen im 2. Zug an der VW und im 3. Zug liegen an beiden Linien an der gleichen Stelle und sind nur zur Darstellung leicht gegeneinander verschoben

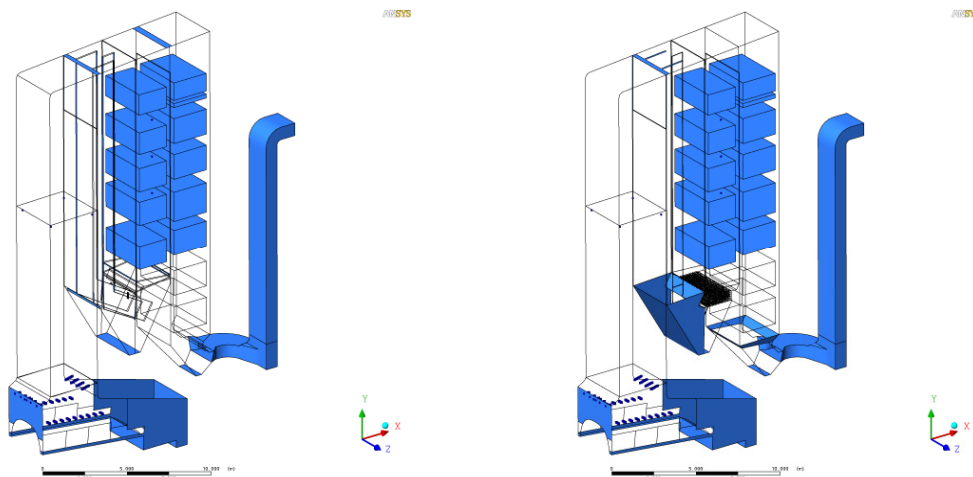


Abbildung 22: Kesselschnitt von Linie 11 (links) und Linie 12 mit Schadstofffalle (schwarz) (rechts) [Warnecke, 2009 b]

Die Rauchgastemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit an den verschiedenen Messpositionen wurde aus Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulationen [Warnecke 2009 b] abgeschätzt, siehe Abbildung 23 bis Abbildung 26. Sowohl die Temperatur- als auch die Strömungsgeschwindigkeits-Verteilungen sind recht ähnlich in den beiden Linien. In beiden Linien zeigen sich grundsätzlich jeweils starke Geschwindigkeitsunter-

schiede zwischen VW und RW der einzelnen Züge. Vor allem im 2. Zug besteht ein großer Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit zwischen der Zugvorder- (VW) und Zugrückwand (RW), vgl. Tabelle 3. Für die Rauchgastemperaturen sind ergänzend die von der GKS mittels eines Absaugpyrometers bestimmten Werte angegeben. Zur genaueren Angabe müssten die Strömungsgeschwindigkeiten mit einer Messung, z.B. mit dem Prandtlischen Staurohr bestimmt werden.

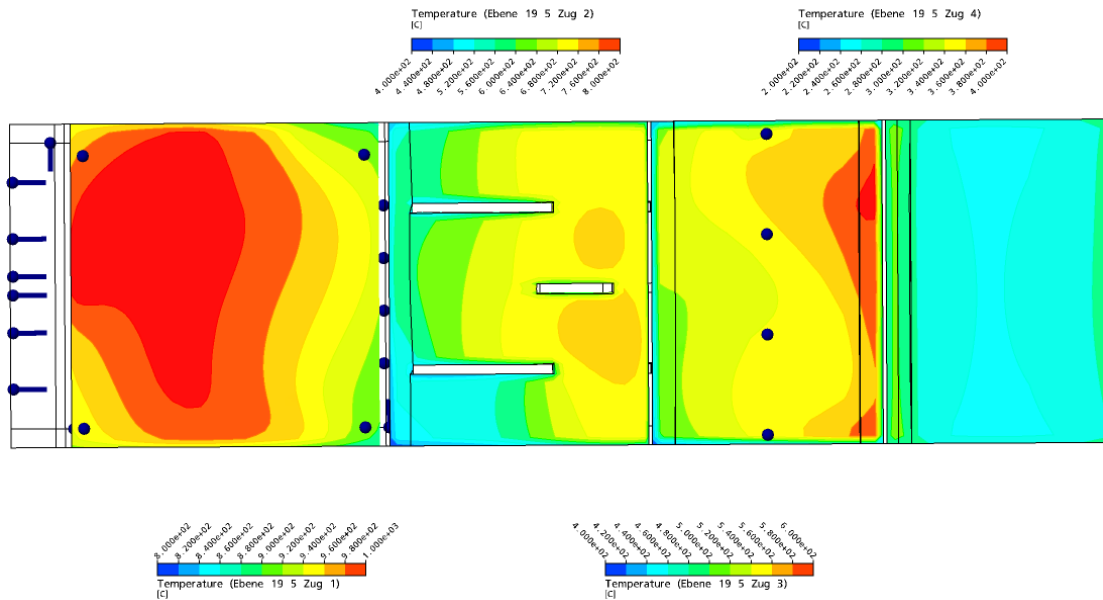


Abbildung 23: CFD – Simulationen der Temperaturverteilung an Linie 11 im GKS [Warnecke, 2009 b]

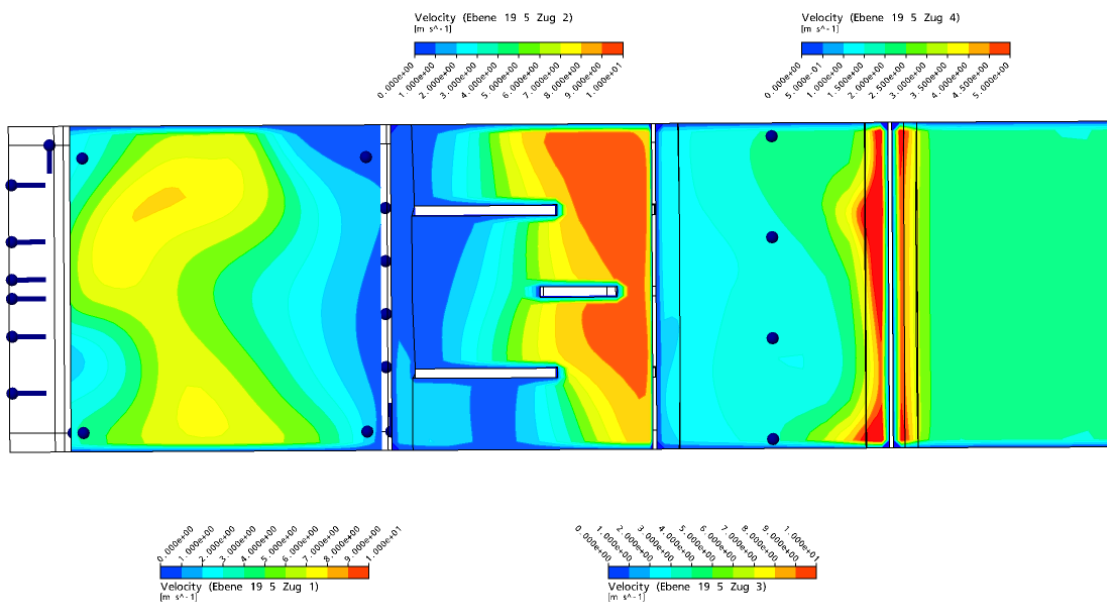


Abbildung 24: CFD – Simulation der Strömungsgeschwindigkeit im GKS für Linie 11 [Warnecke, 2009 b]

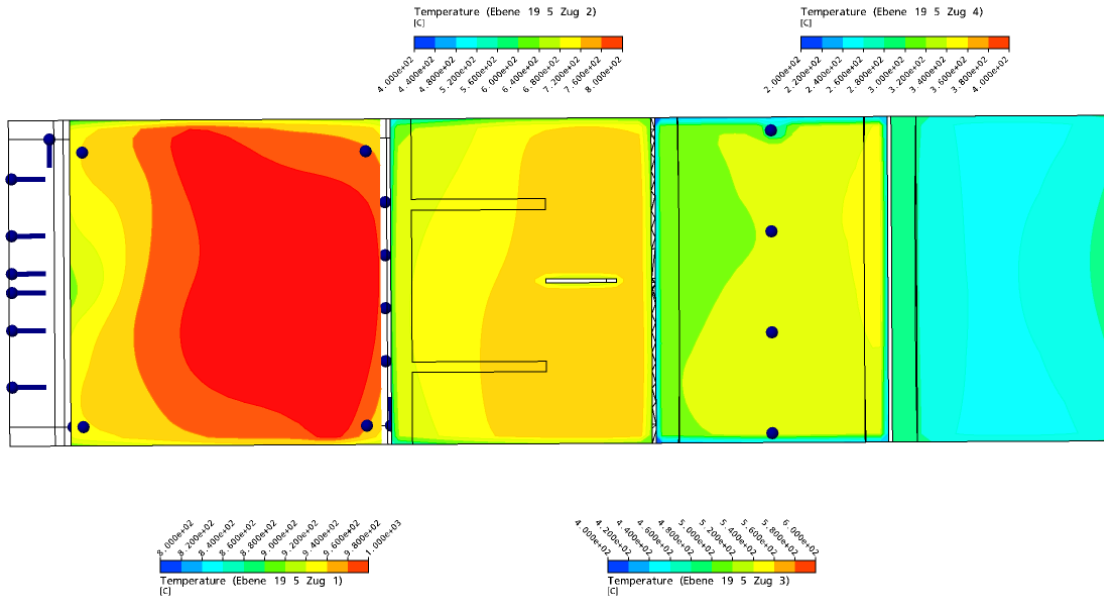


Abbildung 25: CFD – Simulationen der Temperaturverteilung an Linie 12 im GKS [Warnecke, 2009 b]

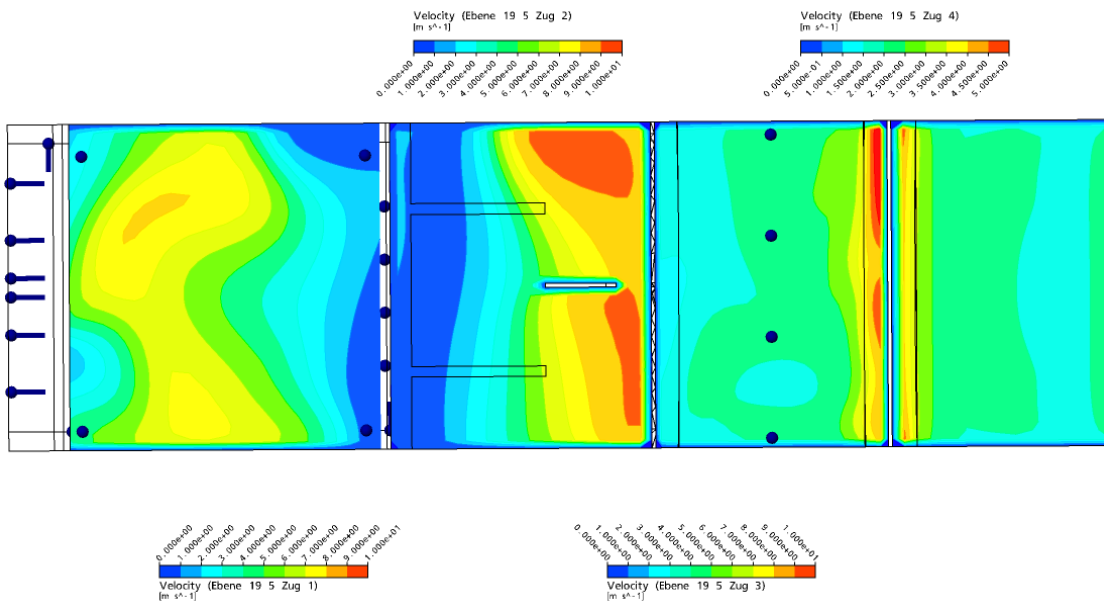


Abbildung 26: CFD – Simulation der Strömungsgeschwindigkeit im GKS für Linie 12 [Warnecke, 2009 b]

Tabelle 3: Übersicht über die Messpositionen und Umgebungsparameter

Position	Linie	Rauchgas- Temperatur [°C] aus CFD	Rauchgas- Temperatur [°C] Gemessen mit Absaugpyrometer durch die GKS in KW 20, 2009	Rauchgas- Geschwindigkeit [m/s], ca.
1. Zug, Vorderwand	11	940	980	6 - 7
1. Zug, Mitte	12	980		4 - 6
2. Zug, Vorderwand	11	670		2
2. Zug, Vorderwand	12	670		1 - 2
2. Zug, Rückwand	11	710	680	7
3. Zug, Mitte	11	580	570	5
3. Zug, Mitte	12	580		2,7 – 4,5

5 Kalibrierung der Messungen

5.1 Abzehrung am Massenverlustring

Ein Vergleich aller im Rahmen dieses Projekts im GKS gemessenen Abzehrungen am Massenverlustring in Abhängigkeit von der Messzeit, d.h. der Verweilzeit der Sonde in der Anlage, siehe Abbildung 27, zeigt die nachfolgende Diskussion, dass es gerechtfertigt ist, die Werte an den gleichen Positionen im 3. Zug und im 2. Zug an der Kesselzugvorderwand (VW) an den beiden Linien zusammenzufassen. Für den 1. Zug werden alle Werte, d.h. an der VW und in der Mitte zusammengefasst. Somit ergibt sich, wie erwartet ein Anstieg der Abzehrung mit zunehmender Verweilzeit, vgl. Abbildung 28, wobei die Abzehrung vom 3. zum 1. Zug hin zunimmt, wie dies aufgrund der ansteigenden Rauchgastemperatur vom 3. zum 1. Zug auch zu erwarten ist. Die Werte im 2. Zug an der VW sind niedriger als im 3. Zug, was trotz der höheren Rauchgastemperatur (ca. 670 °C im 2. Zug an der VW und 580 °C im 3. Zug) durch die geringere Anströmung, siehe Abbildung 24 bzw. Tabelle 3 bedingt ist. Die Abhängigkeit der Abzehrung d von der Verweilzeit t für die einzelnen Züge kann durch ein parabolisches Verhalten mit dem Parameter b und einem linearem Anteil mit dem Parameter a beschrieben werden. Bei der Wahl dieser Fitfunktion liegt die Überlegung zu Grunde, dass bei einem kompakten Schichtsystem ein parabolisches Zeitverhalten beobachtet wird, siehe z.B. [Gellings, 1981]. Da die Beläge in MVAs in der Regel keine richtigen Schutzschichten darstellen wurde ein linearer Anteil hinzugekommen. Diese Überlegungen sind jedoch an einer erweiterten Datenmenge in Zukunft kritisch zu prüfen:

$$d = a \cdot t + b\sqrt{t} \quad (7)$$

Die Parameter a und b sind in für die einzelnen Züge in Tabelle 4 aufgelistet. Die negativen Werte für a im 1. Zug und im 2. Zug an der RW sind auffällig und ein Mangel des oben beschriebenen Modells.

Tabelle 4: Parameter a und b für die Beschreibung der Abzehrung am Massenverlustring in den verschiedenen Zügen

	a * E-4	b * E-2
3. Zug, Linie 11 und 12	0.86	1.38
2. Zug VW, Linie 11 und 12	1.56	0.86
2. Zug RW, Linie 11	-3.84	3.59
1. Zug, Linie 11 und 12	-5.45	4.96

Der Korrosionsangriff, der in der Anfangsphase erhöht ist, wird durch die sich ausbildenden Beläge vermutlich vermindert, da diese eine gewisse Barriere für den Stoffan- und Abtransport darstellen. Die Abzehrungen zeigen den aus den Parametern Rauchgastemperatur und der Strömungsgeschwindigkeit erwarteten Verlauf in Abhängigkeit von der Messzeit.

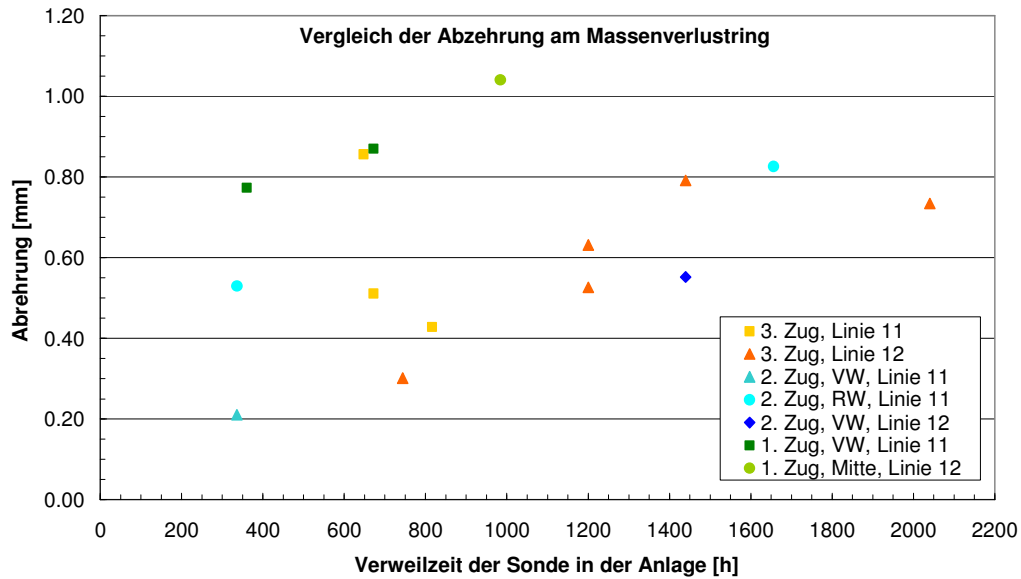


Abbildung 27: Abzehrung am Massenverlusting bei den verschiedenen Sondenmessungen

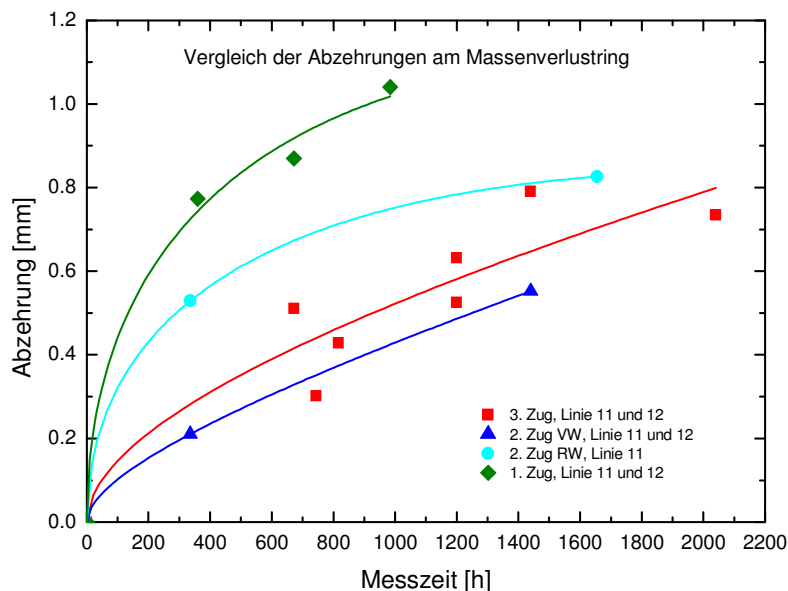


Abbildung 28: Zusammenfassung der Abzehrungen am Massenverlusting an Linie 11 und 12 im GKS, der stark erhöhte Wert aus Abbildung 27 bei 648 h im 3. Zug an Linie 11 wurde als Ausreißer eingestuft und nicht berücksichtigt

Normiert man die Abzehrung auf eine Messzeit von 1 h, d.h. man dividiert die Werte durch die Messzeit in Stunden, siehe Abbildung 29, so wird deutlich, dass die Abzehrung zu Beginn der Messungen höher ist, d.h. dass auf einem blanken Stahl, auf dem sich noch keine Korrosionsprodukte und Beläge ausgebildet haben, der Materialabtrag verstärkt stattfindet.

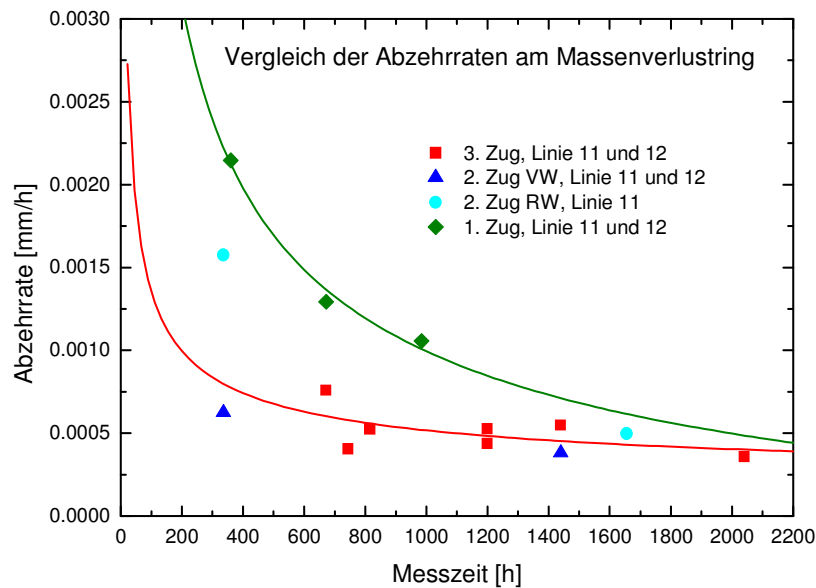


Abbildung 29: Normierung der Abzehrungen aus Abbildung 28 auf eine Verweilzeit von 1 h

5.2 Integrierte KLWs

Der integrierte K LW stellt im Prinzip den aus den elektrochemischen Messungen erhaltenen Materialabtrag dar und sollte sich daher unter idealen Bedingungen ähnlich wie die Abzehrungen am Massenverlustring verhalten.

Bei den integrierten KLWs, siehe Abbildung 30 werden ebenfalls die Werte an den beiden Linien an gleichen Positionen zusammengefasst. Es bestätigt sich für den 2. Zug wie für die Abzehrungen am Massenverlustring, dass die Werte an der VW geringer als an der RW sind. Die Werte für den 1. Zug liegen unter denen des 2. Zuges an der RW. Möglicherweise ist der Korrosionsangriff im 1. Zug aufgrund der höheren Rauchgastemperatur zwar höher, jedoch liegen möglicherweise verschiedene Leitfähigkeiten in den Schichten des Elektrolyten vor. Dies würde der in Kapitel 2.2 getroffenen Annahme, dass der Widerstand des Elektrolyten vernachlässigbar ist, widersprechen. Um diese Einflussgröße vor allem in der Anfangsphase der Messungen abzuschätzen, sind zukünftig Impedanzmessungen geplant, mit denen die beiden Widerstandsanteile (Durchtritt vom Stahl in den Elektrolyten und Elektrolytwiderstand) separiert werden können. Leider liegen keine Daten für längere Messungen im 1. Zug vor, die einen langfristig erhöhten Korrosionsangriff im 1. Zug zeigen könnten. Die Werte im 3. Zug zeigen eine relativ große Streuung.

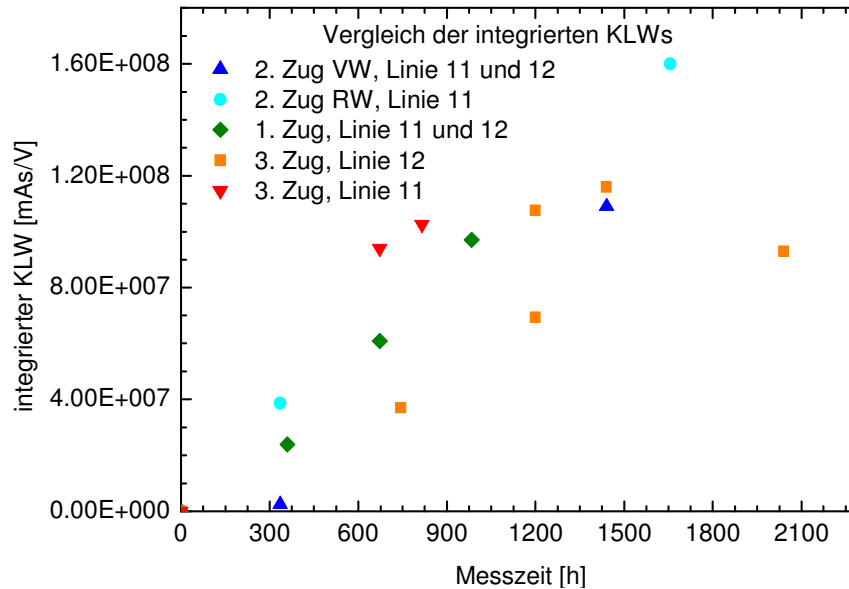


Abbildung 30: Zusammenfassung der integrierten KLVs an Line 11 und 12 im GKS

5.3 Vergleich Abzehrung und integrierter KLV

Aus den oben diskutierten Größen Abzehrung am Massenverlustring und integrierter KLV berechnet sich wie in Kapitel 2.2 gezeigt der Kalibrationsfaktor. Der Massenverlustring stellt dabei den tatsächlich vorliegenden Materialabtrag dar, der integrierte KLV spiegelt das Messsignal wieder, das zum Beispiel beeinflusst durch veränderte Beläge an den verschiedenen Messstellen und relativ zwar richtige Werte liefert, zur Angabe einer absoluten Abzehrung aber kalibriert werden muss.

Ein Vergleich der beiden Größen zeigt, dass bei den Messungen im 3. Zug, mit Ausnahme der Messungen bei 648 h, wenn man einen vorläufigen festen Faktor von $1E+8$ zwischen den beiden Größen ansetzt, der integrierte KLV im Verhältnis höher als die Abzehrung ist, siehe Abbildung 31. Dies könnte bedeuten, dass mehr Ionen für die Bestimmung des KLVs herangezogen werden, z.B. durch den Antransport durch das Rauchgas, als sich aus dem Stahlring ablösen. Bei den Messungen im 2. Zug an der VW und an der RW bei jeweils 336 h ist der integrierte KLV niedriger als die Abzehrung; bei höheren Zeiten 1440 bzw. 1656 h ergibt sich wiederum das im 3. Zug beobachtete Bild. Zusammen mit den Daten aus dem 1. Zug lässt sich daraus schließen, dass der integrierte KLV mit zunehmender Messzeit im Verhältnis zur Abzehrung zunimmt, was nur durch das Wachstum der Beläge und ionenleitenden Schichten erklärt werden kann. Dies wird noch einmal an einer Auftragung der Kalibrationsfaktoren aus den verschiedenen Zügen, siehe Abbildung 32, verdeutlicht. Dieser ist der Quotient aus Abzehrung und integriertem KLV und nimmt somit mit zunehmender Messzeit ab. In Tabelle 5 sind die Kalibrationsfaktoren für die einzelnen Messungen aufgelistet.

Ein wichtiger Aspekt, der bisher nicht richtig abgeschätzt werden kann, ist die Leitfähigkeit im Elektrolyten, d.h. den sich ausbildenden Belägen. Rein optisch variieren diese an den verschiedenen Messpositionen, die Schichten bilden sich in unterschiedlicher Stärke aus.

Es ist somit zu vermuten, dass es zum Teil auch Beiträge durch Elektronenleitung anstellen von Ionen zum KLW gibt. Um diese Effekt verstehen und beurteilen zu können, werden in einem Nachfolgeprojekt Impedanzmessungen angestrebt; bei diesen kann die eigentlich für den Korrosionsangriff relevante Größe, der Übertritt der Eisenionen vom Stahl in den Elektrolyten von der Leitfähigkeit des Elektrolyten separiert werden.

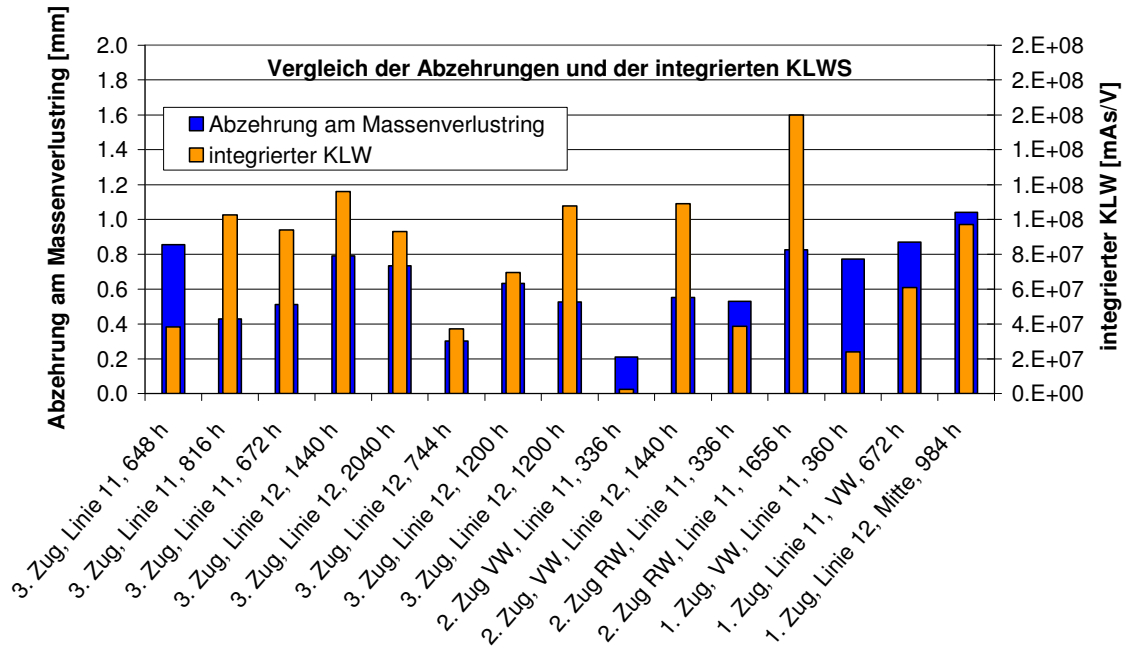


Abbildung 31.: Vergleich zwischen Abzehrung am Massenverlust und integriertem KLW

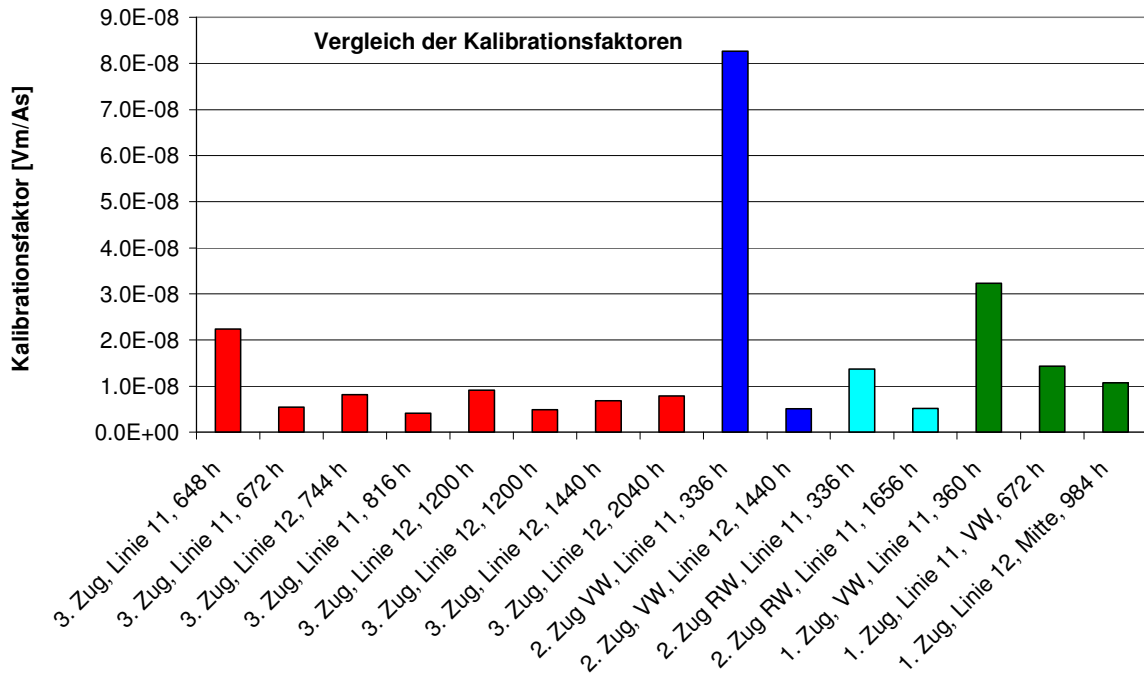


Abbildung 32: Vergleich der Kalibrationsfaktoren der verschiedenen Messungen

Tabelle 5: Kalibrationsfaktoren für die einzelnen Messungen

Nummer	Position und Messzeit	Abzehrung am Massenverlustring [mm]	Abzehrung am Massenverlustring [mm/1000h]	Messzeit [Tage]	Rauchgas-temperatur [° C]	integrierter Leitwert [mAs/V]	Kalibrationsfaktor [Vm/As]
009 S1	3. Zug, Linie 11, 648 h	0.86	1.32	27	550	3.82E+07	2.24E-08
024 S2	3. Zug, Linie 11, 672 h	0.51	0.76	28	580	9.40E+07	5.44E-09
027 S1	3. Zug, Linie 12, 744 h	0.30	0.41	31	580	3.71E+07	8.13E-09
020 S4	3. Zug, Linie 11, 816 h	0.43	0.52	34	580	1.03E+08	4.17E-09
028 S1	3. Zug, Linie 12, 1200 h	0.63	0.53	50	580	6.95E+07	9.09E-09
028 S2	3. Zug, Linie 12, 1200 h	0.53	0.44	50	580	1.08E+08	4.89E-09
014 S2	3. Zug, Linie 12, 1440 h	0.79	0.55	60	550	1.16E+08	6.82E-09
026 S2	3. Zug, Linie 12, 2040 h	0.73	0.36	85	580	9.30E+07	7.89E-09
017 S1	2. Zug VW, Linie 11, 336 h	0.21	0.63	14	620	2.55E+06	8.26E-08
014 S1	2. Zug, VW, Linie 12, 1440 h	0.55	0.38	60	620	1.09E+08	5.07E-09
017 S2	2. Zug RW, Linie 11, 336 h	0.53	1.58	14	620	3.87E+07	1.37E-08
020 S3	2. Zug RW, Linie 11, 1656 h	0.83	0.50	69	710	1.60E+08	5.16E-09
011 S	1. Zug, VW, Linie 11, 360 h	0.77	2.15	15	900	2.39E+07	3.23E-08
024 S1	1. Zug, Linie 11, VW, 672 h	0.87	1.29	28	900	6.08E+07	1.43E-08
026 S1	1. Zug, Linie 12, Mitte, 984 h	1.04	1.06	41	940	9.72E+07	1.07E-08

5.4 Zeitabhängigkeit der Abzehrrate

In Abbildung 33 sind die Abzehrungen am Massenverlustring in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Sonde in der Anlage von EU 19 aus dem 3. Zug, Linie 11 aufgetragen. Man erkennt aus den unterschiedlichen Steigungen, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, dass zu Beginn der Messungen bzw. bei kürzeren Verweilzeiten ($t < 600$ h) ein im Vergleich zur Verweilzeit stärkerer Materialabtrag stattfindet. Dies wird durch die noch nicht vorhandenen Korrosionsprodukte und Beläge auf der Stahloberfläche und somit einem ungehinderten Angriff des reaktiven Chlors, das das Eisen unter Bildung von Eisenchlorid löst, erklärt. Hierzu sei auch auf die Kurzzeitmessungen zum Belagsaufbau in [EfreKorr, EU 19, 2007] verwiesen. Unter diesem Gesichtspunkt wird deutlich, dass bei der Kalibrierung der KLVs, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, in der Anfangsphase der Messungen die hohe Initialkorrosionsrate nicht erfasst wird.

Zur Beschreibung des zeitlichen Zusammenhangs wird von Gellings [Gellings, 1981] bei kompakt aufwachsenden Oxidschichten ein parabolisches Zeitgesetz für die Abnahme des Grundwerkstoffes beobachtet. Da in MVA eine Sättigung der Eisenoxidschicht, siehe Kapitel 2.4 beobachtet wird, wird zusätzlich ein linearer Anteil hinzugenommen, so dass sich für die zeitabhängige Abzehrung am Massenverlustring mit den in Kapitel 5.1 ermittelten Parametern für den 3. Zug ergibt:

$$d(t) = 0,00086 \cdot t + 0,0138 \cdot \sqrt{t} \quad (8)$$

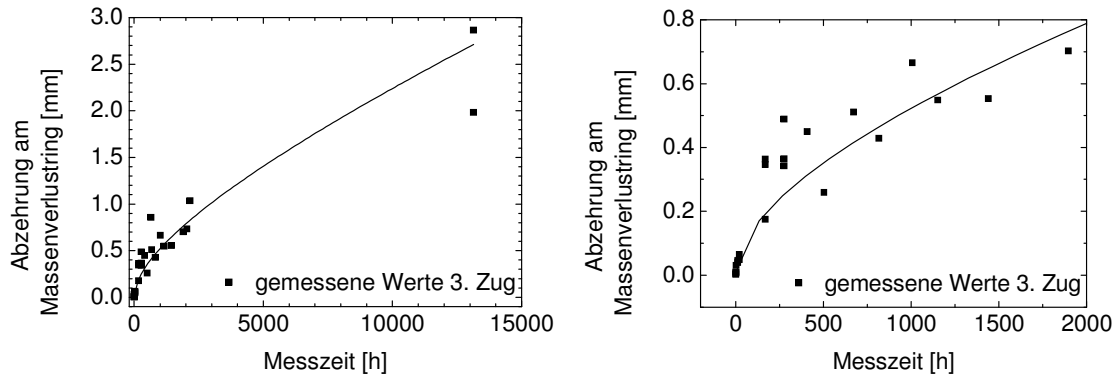


Abbildung 33: Zeitabhängigkeit der Abzehrung am Massenverlusting von Messungen mit der Sonde im 3. Zug, rechts: Vergrößerung des Bereichs bis 2000 h, Daten aus [Efrekorr EU 19, 2007 bearbeitet]; die Kurve wird wie in Kapitel 5.1 beschrieben für die Daten aus diesem Projekt ermittelt

Um die Abzehrung in Abhängigkeit von der Messzeit zu bestimmen wird die Funktion (7) nach der Messzeit abgeleitet. Es zeigt sich nun sehr schön die hohe Initialkorrosionsrate und eine stabile Abzehrung mit zunehmender Messzeit, d.h. nach Einstellung eines Gleichgewichts im Elektrolyten, vgl. Abbildung 34. Nach einer Verweilzeit von einem Betriebsjahr (8000 h, in der übrigen Zeit befindet sich die Anlage in Revision) beträgt die Abzehrung ca. 8 mm/a. Dies ist verglichen mit den Werten von 2 - 4 mm/a für den 3. Zug im GKS noch zu hoch und zeigt, wie oben bereits erläutert, dass die Wahl der Funktion zur Beschreibung der Abzehrung noch optimiert werden kann.

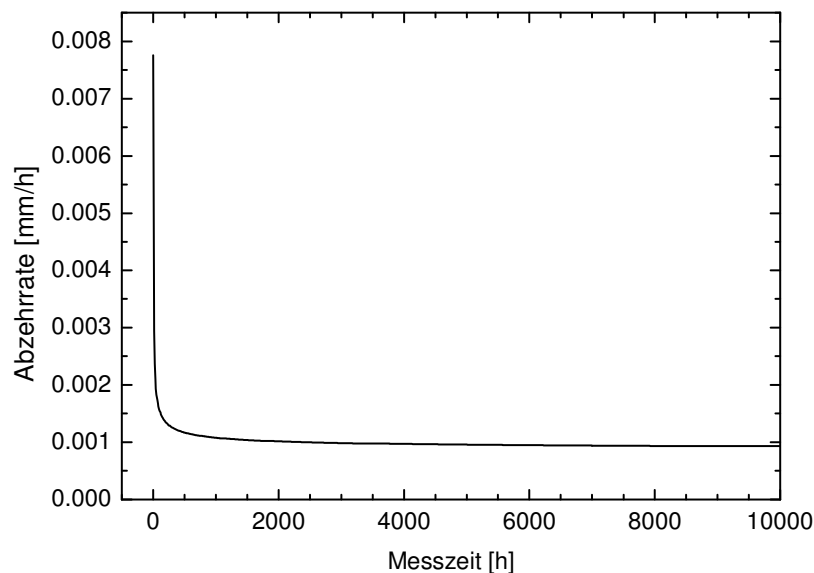


Abbildung 34: Abzehrung im 3. Zug im GKS, ermittelt aus der Ableitung der Abzehrung am Massenverlusting

6 Messungen am GKS

Ein Überblick über die Parameter der im GKS durchgeführten Messungen (Kapitel 6 und 8) bietet Tabelle 5 und Tabelle 14.

6.1 Quantifizierung des Korrosionsdiagramms

6.1.1 Elektrochemische Messungen

Zur Ermittlung der Abhängigkeit des KLVs von der Rauchgas- und Sondentemperatur wurden drei Messungen im 1. Zug an der Linie 11 an der Kesselvorderwand (VW), im 1. Zug an der Linie 12 an der Kesselmitte und im 2. Zug an der Linie 11 an der Kesselrückwand (RW) bei variierender Sondenkopftemperatur durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur über die Luftkühlung des Sondenkopfes jeweils für 2 bis 4 Tage auf 260, 350 und 500 °C abgesenkt bzw. angehoben. Zwischen den einzelnen Variationen wurde für 2 bis 3 Tage die Standardtemperatur von 430 °C eingestellt, um das Messsignal wieder zu stabilisieren. Parallel wurde der Normalzustand des Korrosionsangriffs mit einer Referenzmessung im 3. Zug verfolgt. Der KLV hängt unmittelbar von der Temperatur im Sondenkopf ab, vgl. Abbildung 36, Abbildung 38 und Abbildung 40.

Bei der Messung im 1. Zug an der VW, Abbildung 35 und Abbildung 36 konnte die Temperatur aufgrund von Problemen mit der Messelektronik nur auf 260 und 350 °C variiert werden. Das Referenzsignal zeigt einen stabilen Verlauf, so dass keine zusätzlichen Ereignisse die Messung im 1. Zug zu beeinflussen scheinen.

Bei der Messung im 1. Zug in der Mitte, Abbildung 37 und Abbildung 38 lieferte das Referenzsignal keine zuverlässigen Werte. Am Ende der Messung, ab dem 11.4. fiel das Thermoelement an der Regelung an der Sonde im 1. Zug aus, hierbei wurde die Kühlluftregelung des Sondenkopfes auf maximal gestellt, was zu einer starken Abkühlung des Sondenkopfes (siehe Temperatur Sondenkopf) und damit zu einem starken Abfall des KLVs führte.

Im 2. Zug, Abbildung 39 und Abbildung 40 findet in regelmäßigen Abständen eine Reinigung der Kesselwände durch Abwaschen, das SCS statt. Hierbei ging bei Sondenmessungen der KLV und die aus diesem ermittelte berechnete Abzehrrate vermutlich aufgrund eines teilweisen Verlusts des Elektrolyten vor allem in der Anfangsphase der Messung zurück, siehe Abbildung 41. Die SCS wurde daher für die Durchführung der Temperaturvariationen reduziert. Der Abfall in der Rauchgastemperatur am 3. und 4.12 wurde durch eine Sprengreinigung im 3. Zug verursacht. Die Referenzmessung konnte hier erst mit Beginn der Variationen gestartet werden, so dass sie sich noch in der Anfangsphase befindet, es scheinen allerdings keine zusätzlichen Ereignisse vorzuliegen.

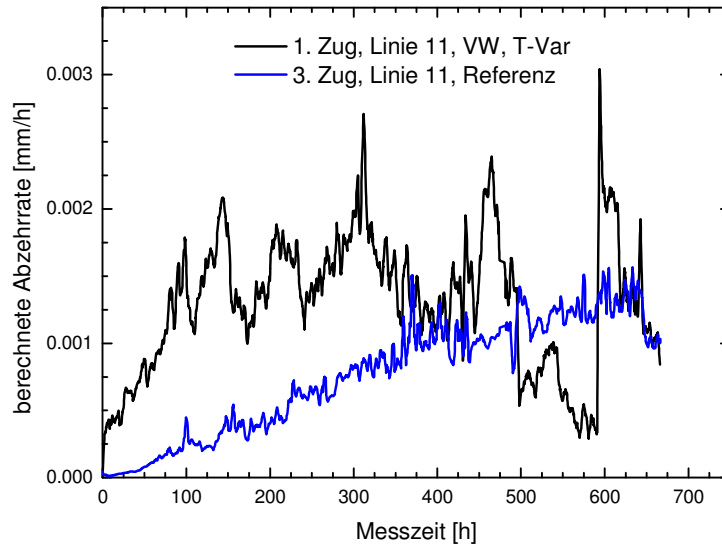


Abbildung 35: Sondenmessung im 1. Zug mit Variation der Sondenkopftemperatur und Referenzmessung im 3. Zug; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

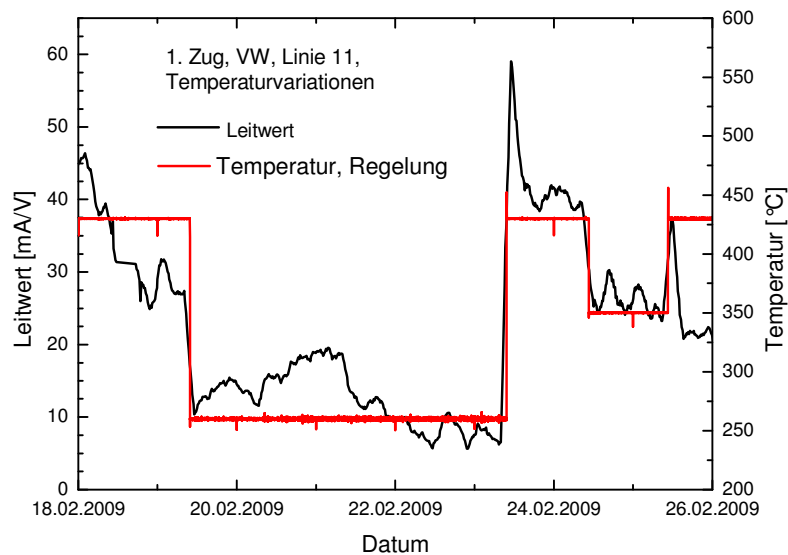


Abbildung 36: Variation der Sondenkopftemperatur an der Sonde im 1. Zug, VW; die kleinen Variationen in der Temperatur sind durch das Rußblasen im 3. Zug verursacht, aufgrund von Problemen mit der Messelektronik (Ende der Messung) konnte die Temperatur nur auf 260 und 350°C variiert werden

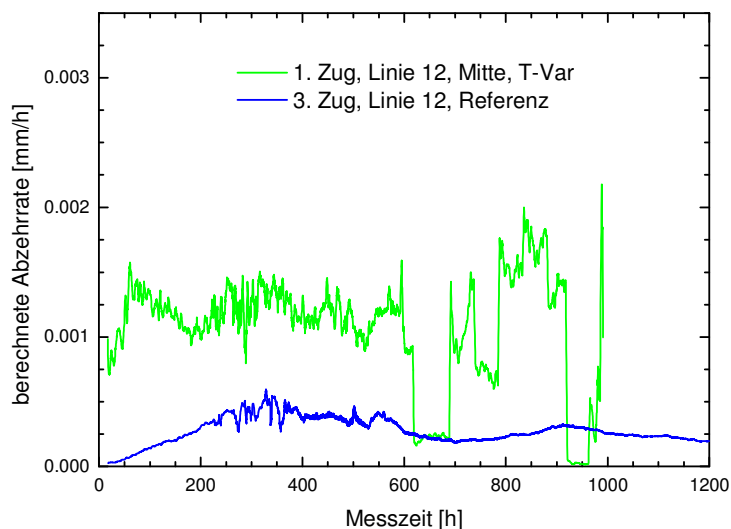


Abbildung 37: Sondenmessung im 1. Zug mit Variation der Sondenkopftemperatur; das Referenzsignal im 3. Zug ist aufgrund von Polarisierungseffekten ab ca. 400 h unbrauchbar; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

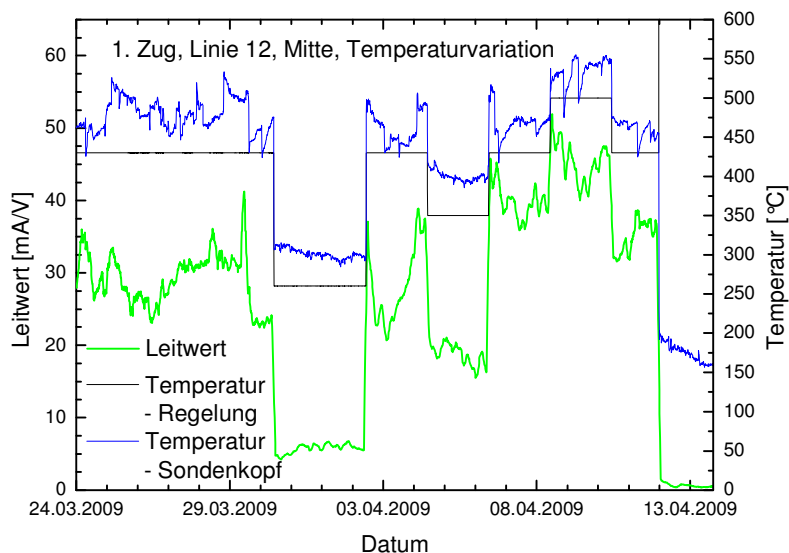


Abbildung 38: Variation der Sondenkopftemperatur an der Sonde im 1. Zug, Mitte; ab 11.4. ist das Thermoelement defekt, hierbei wird die Luftkühlung des Sondenkopfes auf maximale Leistung eingestellt, weshalb der KLV stark abfällt

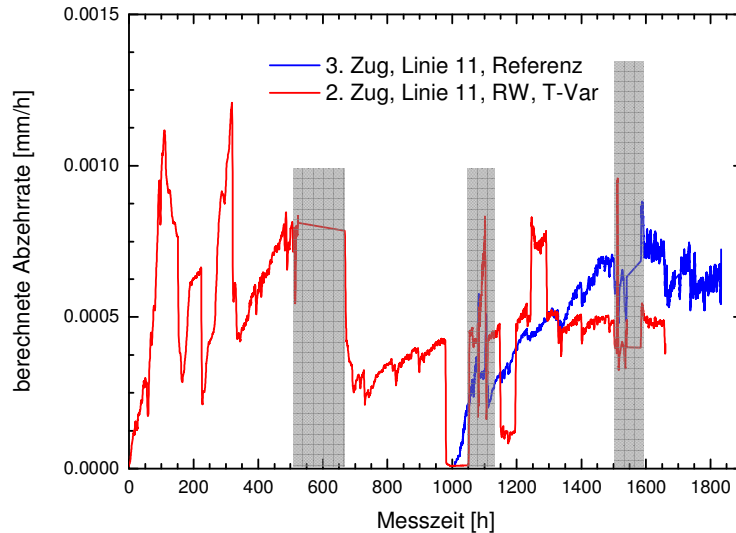


Abbildung 39: Sondenmessung im 2. Zug mit Variation der Sondenkopftemperatur und Referenzmessung im 3. Zug; in den grau hinterlegten Bereichen lagen Störungen in der Datenerfassung vor, die Daten in diesen Zeiten sind unbrauchbar; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

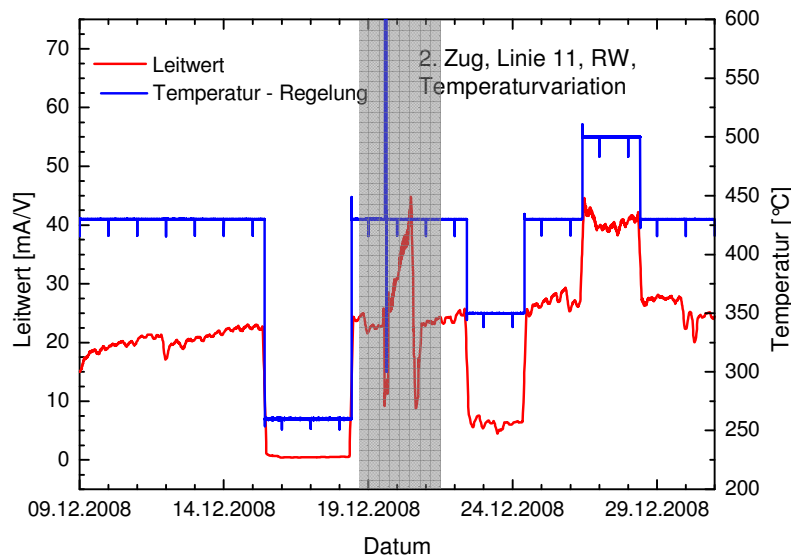


Abbildung 40: Variation der Sondenkopftemperatur an der Sonde im 2. Zug, in dem grau hinterlegten Bereich lag eine Störungen in der Datenerfassung vor, die Daten in diesen Zeiten sind unbrauchbar; die kleinen Variationen in der Temperatur sind durch das Rußblasen verursacht

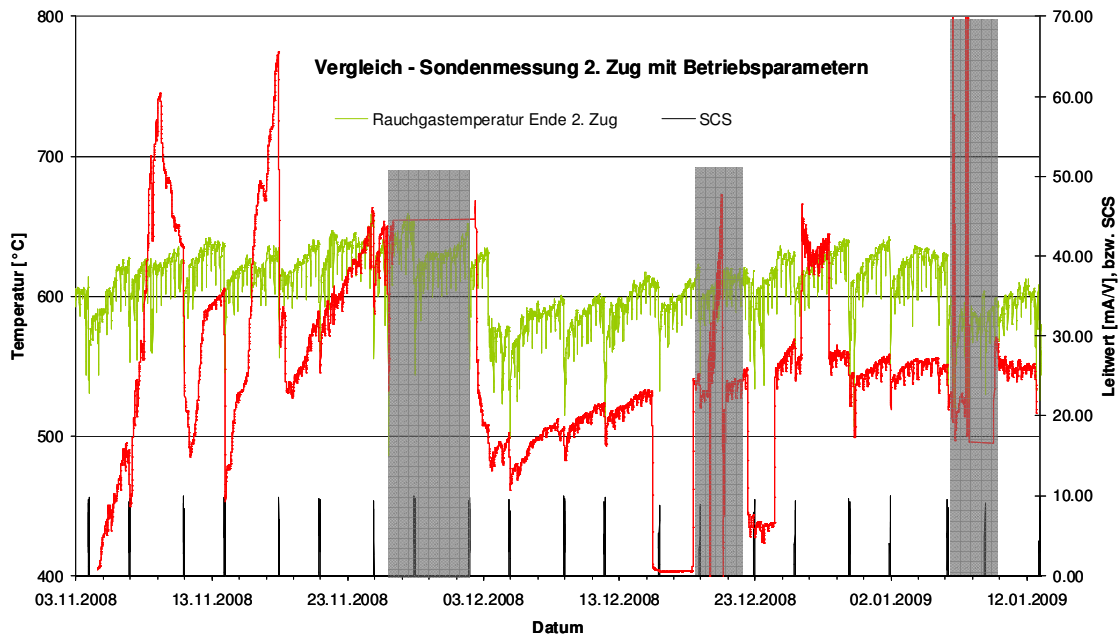


Abbildung 41: Sondenmessung im 2. Zug und Vergleich mit den Betriebsparametern, ab dem 11.12. wurde die SCS reduziert, in den grau hinterlegten Bereichen lagen Störungen in der Datenerfassung vor, die Daten sind in diesen Zeiten unbrauchbar; der KLV ist in rot eingezeichnet

6.1.2 Korrosionsdiagramm

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der einzelnen Messungen zusammengefasst. Es fällt besonders bei den Messungen bei niedrigen Rauchgastemperaturen (260°C) auf, dass die Signalschwankungen mit 41 bzw. 38% für die Messung im 1. Zug an der VW und im 2. an der RW und 24% für die Messung im 1. Zug in der Mitte sehr hoch sind. Für die übrigen Messungen liegen sie mit Ausnahme der Messung im 2. Zug, RW bei 430°C Rohrwandtemperatur (28%) unter 20%. Zum Vergleich ist ein Wert für den 3. Zug bei 430°C Sontentemperatur angegeben, hier wird eine längere Messzeit betrachtet (120 h). Der hohe Variationskoeffizient von 50% ergibt sich aus der Mittelung über die längere Zeit.

Die berechneten Abzehraten nehmen erwartungsgemäß mit steigender Rauchgas- und Sondenkopf- bzw. Rohrwandtemperatur zu, vgl. Abbildung 42. Auffällig ist, dass die Werte der Messung im 1. Zug an der Linie 12 in der Kesselmitte immer niedriger sind, als im 1. Zug an der Linie 11 an der Kesselvorderwand (blau). Es werden bei 260°C Rohrwandtemperatur an der Position im 1. Zug an Linie 12 nur 35%, bei 350°C 54% und bei 430°C 66% des Werts der Position im 1. Zug an Linie 11 erreicht. Dieser Unterschied kann durch die unterschiedliche Anströmung der Sonden erklärt werden: An der Vorderwand an Linie 11 beträgt diese ca. 6 – 7 m/s und an der Mitte an Linie 12 4 – 6 m/s, vgl. Tabelle 3. Die etwas höhere Rauchgastemperatur im 1. Zug in der Mitte von 980°C scheint hier keinen entscheidenden Einfluss zu haben. Für die Rauchgastemperatur im 1. Zug in der Mitte wurde die Temperatur des 1. Zuges an der VW von 940°C angenommen. Der Wert für 580°C im 3. Zug ist um 13% höher, als der im 2. Zug bei 710°C und jeweils 430°C Rohrwandtemperatur. Hierbei ist allerdings auch der große Variationskoeffizient für beide Messwerte zu beachten.

Tabelle 6: Messwerte in den verschiedenen Zügen

Messposition	Rauchgas-temperatur [°C]	Rohrwand-temperatur [°C]	Abzehrrate [mm/1000 h]	Variationskoeffizient [%]	Bemerkung
1. Zug, Linie 11, VW	940	260	0.64	41.19	
	940	350	1.34	17.78	
	940	430	1.93	16.86	Mittelwert aus 3 Messungen
1. Zug, Linie 12, Mitte	940	260	0.22	23.78	
	940	350	0.72	10.94	
	940	500	1.76	7.77	
	940	430	1.28	14.94	Mittelwert aus 4 Messungen
2. Zug, Linie 11, RW	710	260	0.01	38.30	
	710	350	0.12	15.15	
	710	500	0.75	9.88	
	710	430	0.48	28.17	Mittelwert aus 2 Messungen
3. Zug, Linie 12	580	430	0.55	50.00	

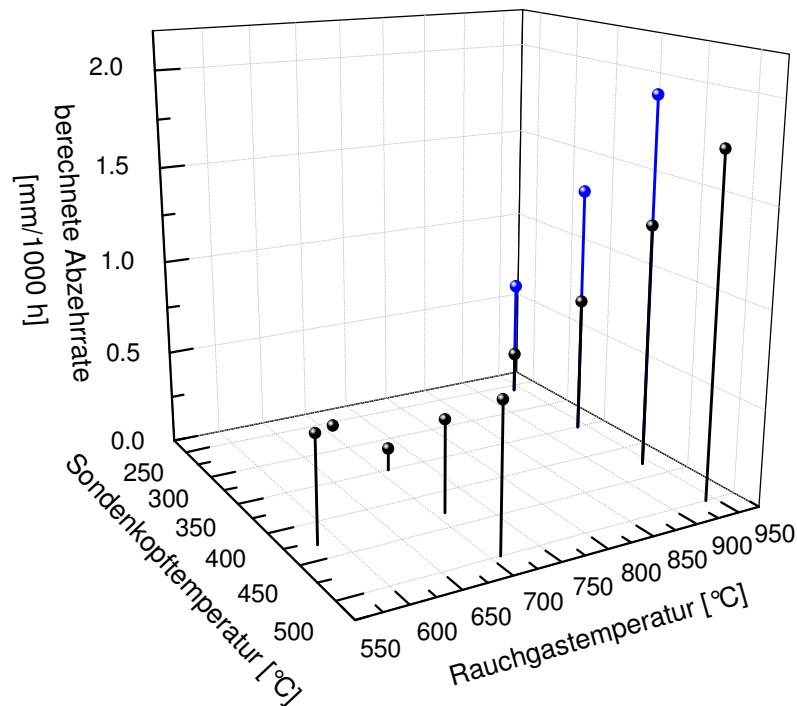


Abbildung 42: Abhängigkeit der berechneten Abzehrrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur, blaue Markierung: 1. Zug, Linie 11, VW; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Unter der Annahme, dass die Korrosionsrate k von zwei thermisch aktivierten Prozessen, der Rohrwand- und der Rauchgastemperatur abhängt, wurde in Haider [Haider, 2008] die thermische Aktivierungsenergie der Rohrwand ΔG_1 mit 36 kJ/mol ermittelt und die des Rauchgases ΔG_2 auf 40 kJ/mol abgeschätzt.:

$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_R^0}\right)\right) \quad (9)$$

T_W und T_R bezeichnen die Sondenkopf- (Rohrwand-) und Rauchgastemperatur. Als Referenzwert wird der 3. Zug herangezogen und somit für k_0 ein Wert von 0,25 mm/1000

h, siehe [Haider, 2008] und für die Referenztemperaturen 430 bzw. 600 °C (T_W^0 bzw. T_R^0) eingesetzt.

In Abbildung 43 sind die so berechneten Werte für die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur und die aus der Messung ermittelten dargestellt. Es zeigt sich, dass die Werte relativ gut übereinstimmen.

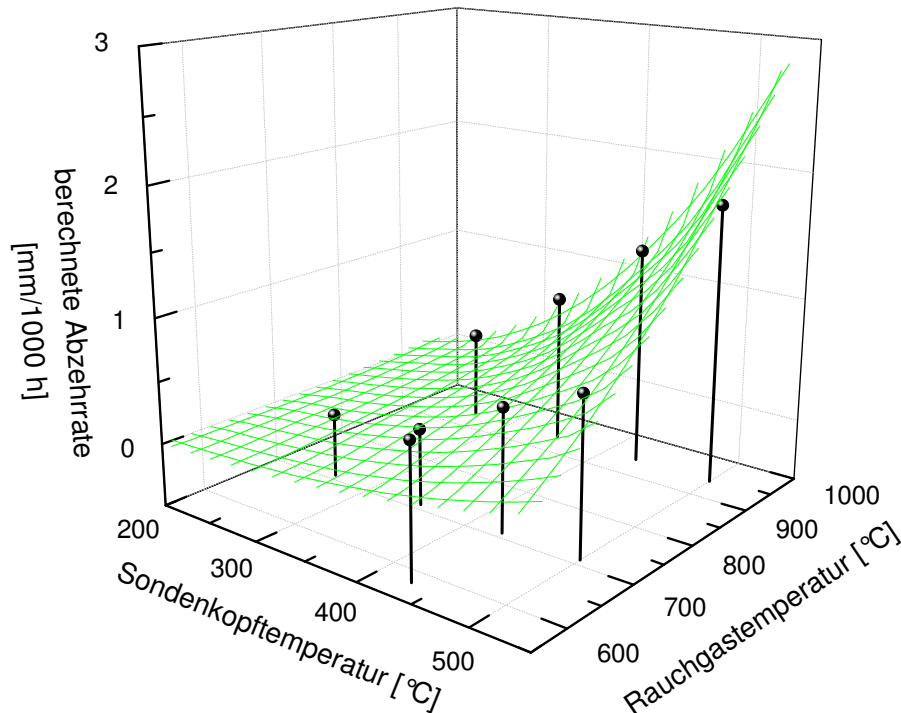


Abbildung 43: Abhängigkeit der berechneten Abzehrrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur, grün: berechnete Abhängigkeit; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Analog zu [Haider, 2008] können auch für die Messungen im 1. und 2. Zug die Aktivierungsenergien für die Rohrwandtemperatur bestimmt werden. Für einen einfach thermisch aktivierten Prozess gilt:

$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_w}\right)\right) \quad (10)$$

In Abbildung 44 ist in einer Arrheniusauftragung die Abzehrrate gegen die reziproke Rohrwandtemperatur für die verschiedenen Rauchgastemperaturen dargestellt. Es ergibt sich aus der Steigung für den 1. Zug an Linie 11 an der VW ΔG_1 zu 20 kJ/mol im 1. Zug an Linie 12 in der Mitte zu 30 kJ/mol und im 2. Zug an Linie 11 an der RW zu 62 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie, die die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Rohrwandtemperatur beschreibt, nimmt hier mit sinkender Rauchgastemperatur zu. Vergleicht man dies allerdings mit der Aktivierungsenergie von 36 kJ/mol für den 3. Zug, die in [Efrekorr, EU 16, 2007] bestimmt wurde, zeigt sich, dass der Wert kleiner als im 2. Zug ist.

Zusammenfassend kann die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur durch eine thermische Aktivierung des Korrosionsprozesses in 1. Näherung beschrieben werden. Für eine exakte Beschreibung müsste allerdings die Abhängigkeit der beiden Einflussgrößen auf den Korrosionsprozess voneinander ermittelt werden.

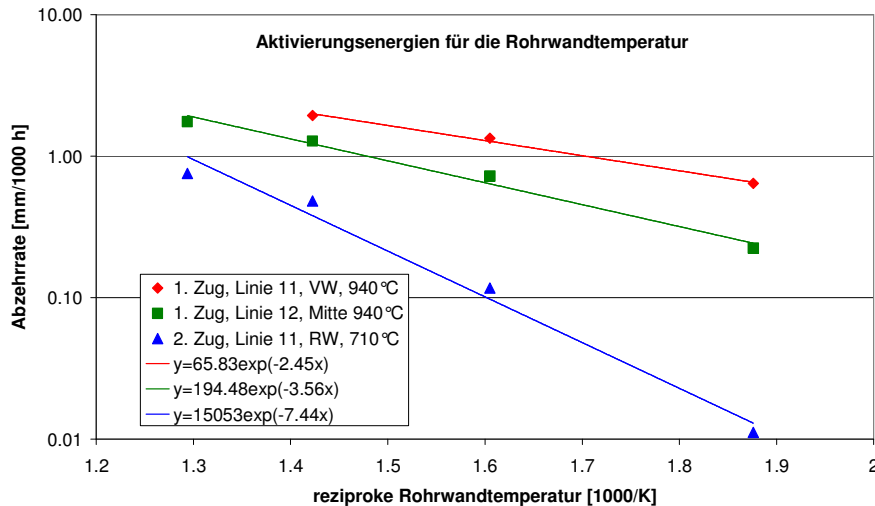


Abbildung 44: Arrhenius – Auftragung der Abzehrdaten gegen die reziproke Rohrwandtemperatur für die verschiedenen Rauchgastemperaturen; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Das Flingernsche Korrosionsdiagramm, siehe Abbildung 45 nach Kümmel [Kümmel, 1994] mit den Erweiterungen durch Warnecke [Warnecke, 2004] und Haider [Haider, 2008] beschreibt die Abhängigkeit der Korrosionsraten von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur und kann als Schnitt des dreidimensionalen Korrosionsdiagramms bei konstanter Abzehrrate betrachtet werden. Der Bereich rechts oberhalb der grünen durchgezogenen Linie ist technisch aufgrund der Abhängigkeit von Rauchgas- und Rohrwandtemperatur nicht sinnvoll. Die blauen Linien ordnen die Überhitzer und Economiser aus dem GKS ein. Die beiden schwarzen Linien sind Linien konstanter Korrosionsraten, die das Diagramm in drei Bereiche unterteilen: Einen mit schwachem Korrosionsangriff, einen indifferenten und einen Bereich mit hohem Korrosionsangriff, wobei der indifferente unter Einbeziehung der Strömungsgeschwindigkeit durch die violette Linie von Warnecke erweitert wurde. Aus Sondenmessungen im 3. Zug wurden von Haider Linien konstanter Korrosionsrate unter Abschätzung der Aktivierungsenergien der Prozesse eingezeichnet (grüne gestrichelte und rote Linie).

Unter Annahme einer kritischen Abzehrrate von 0,125 mm / 1000 h² werden die aus den Sondenmessungen ermittelten Daten in das Korrosionsdiagramm eingetragen. Die farbliche Kodierung gibt die berechnete Abzehrrate an. Man erkennt, dass sich nur zwei Werte (grüne Quadrate) die im Bereich mit schwacher bzw. indifferenter Korrosion liegen,

² Die kritische Abzehrrate ergibt sich aus der Annahme, dass ein Überhitzer eine Wandstärke von 5 mm haben soll, erst bei 0 mm Wandstärke aufreißt und eine Lebensdauer von 5 Jahren bei einer Jahresbetriebszeit von 8000 h vorausgesetzt wird.

unterhalb der kritischen Abzehrrate befinden. Zwei weitere Werte (blaue Rauten), die sich ebenfalls in diesen Gebieten befinden überschreiten die kritische Rate bereits. Alle anderen Werte liegen im indifferente bzw. im Gebiet hoher Korrosion und überschreiten die kritische Abzehrrate um ein Vielfaches.

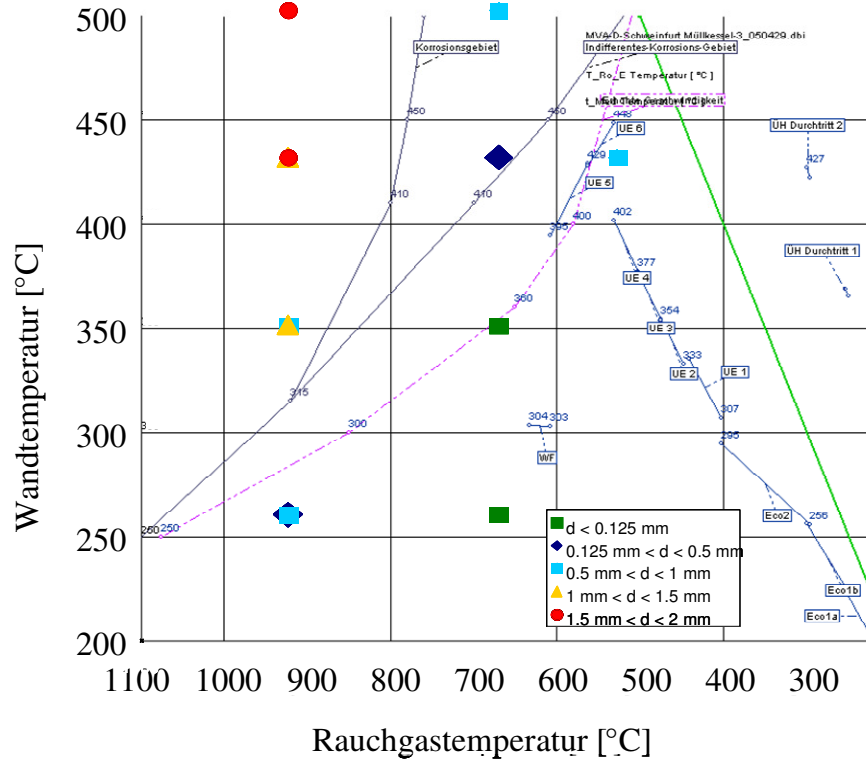


Abbildung 45: Flingersches - Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] mit Erweiterungen durch [Warnecke, 2004], [Haider, 2008] und den aus den Sondenmessungen ermittelten Daten

6.2 Variation der Rauchgaszusammensetzung

6.2.1 Versuchsaufbau

Um die Rauchgaszusammensetzung lokal an der Sonde variieren zu können, wurde eine Lanze direkt unter der Sonde im 3. Zug im GKS und somit auf der Anströmseite positioniert, vgl. Abbildung 46. Durch einen Spalt wurden verschiedene Gase (SO_2 und CO) sowie Aerosole (NaCl mit CsCl als Marker und CaCl_2) nacheinander eingedüst. Die Gase wurden dabei direkt über eine Kapillare, die 1,5 m entlang der Lanze reicht, mithilfe von Druckluft als Trägergas in den Rauchgasstrom eingebracht. Die Aerosole wurden aus einer Lösung aus entsalztem Wasser und dem entsprechenden Salz mittels eines Nebelers erzeugt und ebenfalls mittels Druckluft als Trägergas eingedüst. Die Größe der eingedüsten Partikel beträgt im trockenen Zustand ca. $1 \mu\text{m}$. Zusätzlich wurde mit einer Referenzsonde, die links neben der Aerosolsonde im gleichen Mannloch eingebaut war, der Normalzustand in der Anlage verfolgt.



Abbildung 46: Aufbau zur Gas und Aerosoleindüsung und Referenzsonde (links), Aerosol/Gassonde und Lanze nach dem Ausbau (rechts)

Zur Berechnung der Veränderung der Rauchgaszusammensetzung durch die einge-düsten Mengen wird angenommen, dass sich aufgrund der Geometrie die Konzentration der einge-düsten Menge von der Lanze zur Sonde um den Faktor $f = 2$ verdünnt, siehe Abbildung 47. Eine zusätzliche Einflussgröße α ist die Geschwindigkeit des Trägergases v_{TG} mit der einge-düst wird, im Verhältnis zu der des Rauchgases v_{RG} : $\alpha = v_{TG} / v_{RG}$. Die Lanze hat zur Eindüsung einen Schlitz der Größe 80 mm x 7 mm, die Rauchgasgeschwindigkeit in der Anlage beträgt ca. 5 m/s, daraus ergibt sich, dass bei isokinetischer Eindüsung eine Luftmenge von 168 l/min eingebracht werden muss. Da in den Versuchen geringere Trägergasmengen verwendet werden, resultiert eine Vermischung der einge-düsten Konzentration im Trägergas v_{TG} und der des Rauchgases v_{RG} und somit setzt sich die Konzentration an der Sonde v_{Sonde} aus beiden Anteilen wie folgt zusammen:

$$v_{Sonde} = \frac{1}{f} (\alpha \cdot v_{TG} + (1 - \alpha) \cdot v_{RG}) \quad (11)$$

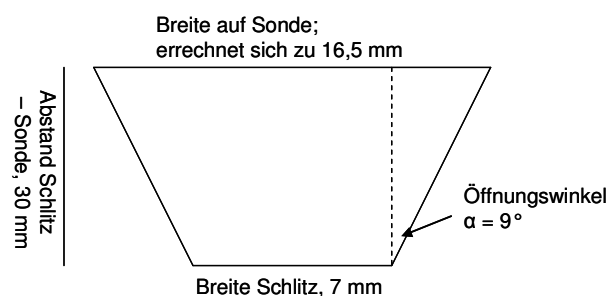


Abbildung 47: Skizze zur Berechnung der Fläche, die auf der Sonde von dem einge-düsten Aerosol und Gas betroffen ist

Eine Übersicht über die einzelnen Versuche bietet Tabelle 7. Bei den beiden Versuchen mit NaCl wurde die Lanze durch das bereits im Flugstrom auskondensierende Salz verstopft, so dass ein über die gesamte Versuchszeit konstanter Strom an Aerosol wohl nicht vorlag, die Konzentration kann also nur als Mittelwert über die gesamte Versuchszeit angegeben werden. Es ist somit wahrscheinlich, dass obwohl die mittlere Konzentration

bei den NaCl Versuchen kleiner oder gleich der im Rauchgas ist, zeitweise deutlich erhöhte Salzkonzentrationen vorlagen. Darauf deuten auch die Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge hin, bei denen ein erhöhter Gehalt an Na außen auf der Aerosol-/ Gassonde gefunden wird, siehe Kapitel 6.2.3. Außerdem wurde bei der Berechnung der benötigten Salzkonzentration von einem Anlagenwert von 200 mg/m³ ausgegangen, neuere Untersuchungen ergaben jedoch den deutlich höheren Wert von 700 mg/m³, siehe [Efrekkor, EU 47, 2008]. Insgesamt wird davon ausgegangen, dass der Anteil der kondensierbaren Partikel hier in der Größenordnung von rund 10 mg/m³ liegt und der größte Anteil partikulär vorliegt.

Die Lanze wurde nach bzw. während den NaCl Versuchen mit Wasser frei gespült. Die Tatsache, dass Salz in der Lanze auskondensiert ist und der gemessene Temperaturverlauf in dieser, vgl. Abbildung 48 heben anfängliche Bedenken auf, dass das Aerosol feucht auf der Sonde auftrifft. Für CaCl₂ gibt es keinen Vergleichswert aus der Anlage, so dass nur die Konzentration am Austritt der Lanze angegeben werden kann.

Tabelle 7: Übersicht über die Versuche zur Variation der Rauchgaszusammensetzung, die Volumenströme werden nach Formel

Datum		Gas/ Aerosol	Dauer [h]	Menge an Austritt Lanze	Trägergas [l/min]	Konzentration an Lanze	Konzentration im Rauchgas	Konzentration an Sonde	Erhöhung der Konzentration um Faktor	Bemerkung
13.7.09 22:00	14.7.09 9:45	SO ₂	11.75	ca. 0,5 l/min	ca. 100	4975 ppm, 14208 mg/m ³	175 ppm, 500 mg/m ³	1516 ppm, 4330 mg/m ³	9	Massendurchfluss- regler Trägergas funktioniert noch nicht richtig
14.7.09 14:15	14.7.09 18:15	CO	4	0,7 [l/min]	100	6951 ppm, 8685 mg/m ³	8 ppm, 10 mg/m ³	2070 ppm, 2587 mg/m ³	259	
14.7.09 20:15	15.7.09 8:25	SO ₂	12.17	0,5 [l/min]	100	4975 ppm, 14208 mg/m ³	175 ppm, 500 mg/m ³	1516 ppm, 4330 mg/m ³	9	Eingedüste Menge über Gewichtsverlust der SO ₂ -Flasche mit 0,54 l/min bestätigt
15.7.09 11:13	21.7.09 9:20	NaCl mit CsCl	142	2,5 molare Lösung, 15 Massen% Marker	30	2888 mg/m ³	700 mg/m ³	545 mg/m ³	0.8	2 Tage nach Versuchsende ist viel Salz im Vorratsbehälter auskristallisiert und die Lanze verstopft
23.7.09 12:45	28.7.09 10:15	CaCl ₂	118	1,25 molare Lösung	100	2938 mg/m ³	nicht bekannt	nicht ermittelbar		
6.8.09 15:25	14.8.09 12:09	NaCl	189	2,5 molare Lösung	100	2058 mg/m ³	700 mg/m ³	ca. 754 mg/m ³	1	Vorratsbehälter trocknet immer wieder aus, Versuch daher nicht durchgehend und Menge nur grob geschätzt

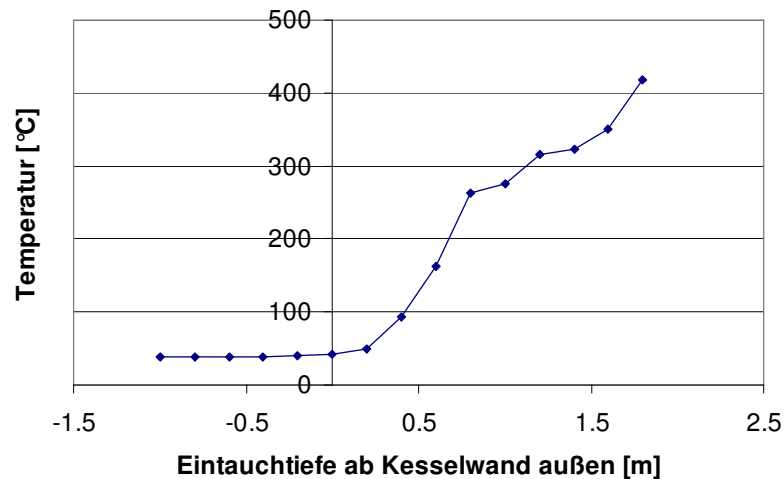


Abbildung 48: Temperaturverlauf in der Lanze zur Aerosol- und Gaseindüsung bei 100 l/min Druckluftdurchfluss

Alle Versuche wurden nacheinander an einer Sonde durchgeführt. Beim Ausbau fiel auf, dass auf der Anströmseite der Referenzsonde die typische Ausbildung der bartartigen Beläge ausblieb. Diese Beobachtung stützen auch Aufnahmen mit dem Endoskop während des Einbaus der Sonde im Kessel, so dass ausgeschlossen werden kann, dass diese erst beim Ausbau aus dem Kessel abgefallen sind. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass der Rußbläser der an der Einbauposition im 3. Zug schräg oberhalb der Sonden sitzt, die Beläge an der Referenzsonde effektiver abreinigt, als an der Aerosol-/Gassonde.

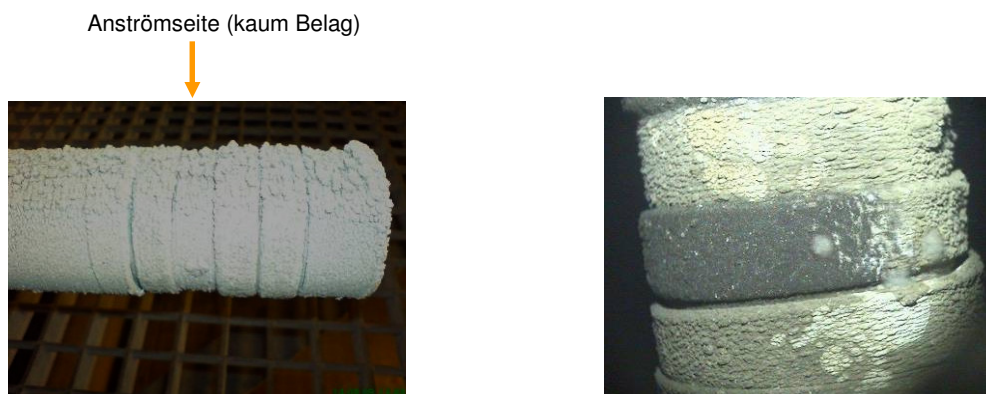


Abbildung 49: Referenzsonde links: nach dem Ausbau; rechts: Abströmseite während der Messung in der Anlage

6.2.2 Elektrochemische Messungen

In Abbildung 50 sind die Messung des KLVs auf beiden Sonden gezeigt. Vor allem bis zum 28.7. wird ein ähnlicher Verlauf beobachtet, d.h. Änderungen, Anstieg oder Abfall des KLVs, werden auf beiden Sonden gezeigt, der absolute Wert ist auf der Aerosol-/Gassonde aber deutlich geringer. In der Anfangsphase der Messung kam es aufgrund

von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten, dieser wurde daher am 13.7 getauscht. Ein Vergleich der Massenverluste am Gewichtsring nach der Messung ergibt für die Referenzsonde einen Wert von 11,7 und für die Gas-/Aerosolsonde von 14,0% Verlust im Vergleich zum Ausgangsgewicht des jeweiligen Rings. Kalibriert man die KLVs mit diesen Werten bzw. den daraus berechneten Kalibrationsfaktoren (9,09 E-9 Vm/As für die Aerosol-/Gassonde und 4,89 E-9 Vm/As für die Referenzsonde), vgl. Tabelle 5 so relativiert sich dieser Unterschied und die beiden Sonden zeigen sehr ähnliche Werte, wobei die Aerosol-/Gassonde leicht höher liegt, siehe Abbildung 51. Zusammen mit den geringeren Belägen auf der Referenzsonde könnte dies, wie oben vermutet darauf hindeuten, dass die äußeren Beläge an der Referenzsonde effektiver abgereinigt werden, der leitfähige Elektrolyt jedoch erhalten bleibt. Die Referenzsonde hat einen höheren KLV bei geringerer tatsächlicher Korrosion, sprich Abzehrrate, reagiert also empfindlicher.

Der Anfangsbereich ist in Abbildung 52 vergrößert dargestellt. Es zeigt sich, dass relative Änderungen auf beiden Sonden gut simultan detektiert werden. Zur Auswertung der Auswirkung der Veränderungen in der Rauchgaszusammensetzung auf das Messsignal wurde die berechnete Abzehrrate der Referenzsonde von den Werten der Aerosol-/Gassonde subtrahiert, siehe Abbildung 53. Ein Vergleich der Potentiale der beiden Sonden ist in Abbildung 54 zu sehen.

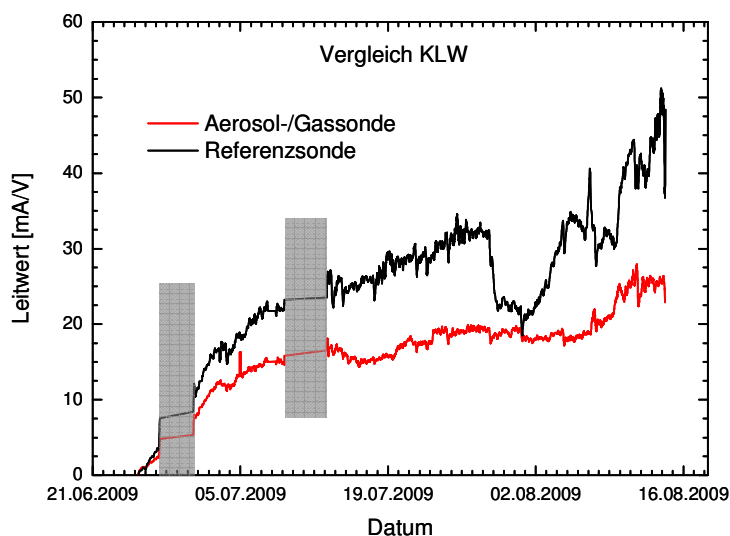


Abbildung 50: Vergleich der KLVs der Referenz und Aerosol-/Gassonde; bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet, es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt

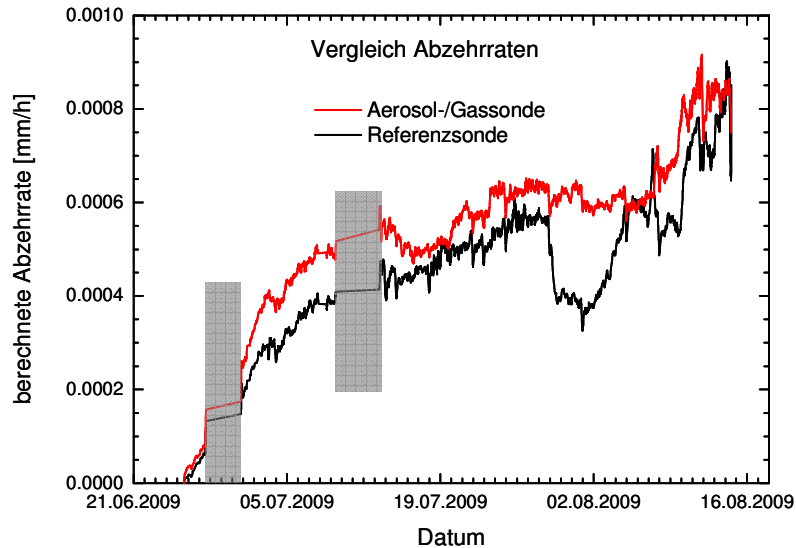


Abbildung 51: Vergleich der berechneten Abzehraten der Referenz und Aerosol-/Gassonde; bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet, es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

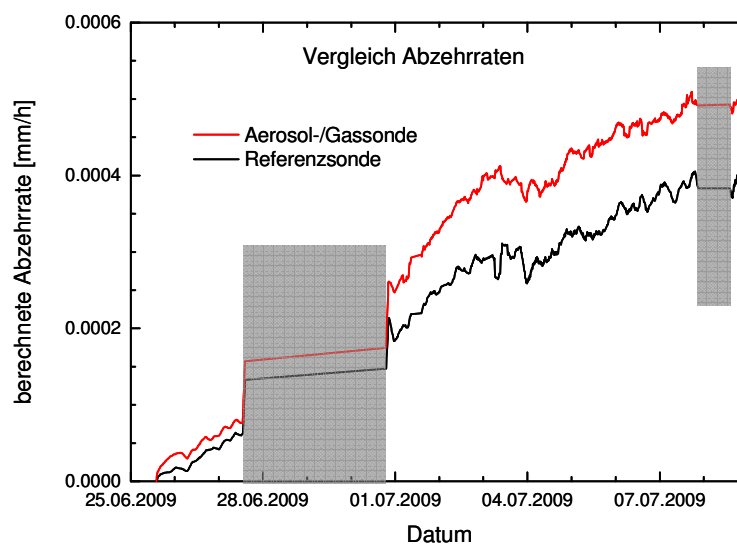


Abbildung 52: Vergleich der berechneten Abzehraten der Referenz und Aerosol-/Gassonde; in der Anfangsphase der Messung, bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet, es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt, die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

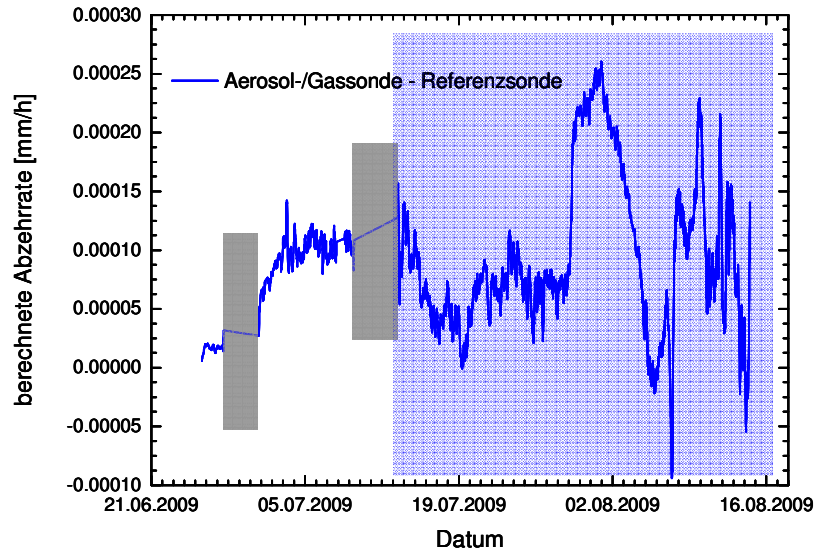


Abbildung 53: Berechnete Abzehrrate der Aerosol-/Gassonde minus Referenzsonde; in der Anfangsphase der Messung, bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten die Bereiche sind grau gekennzeichnet; im blau hinterlegten Bereich fanden die Versuche zur Variation der Rauchgaszusammensetzung statt; es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

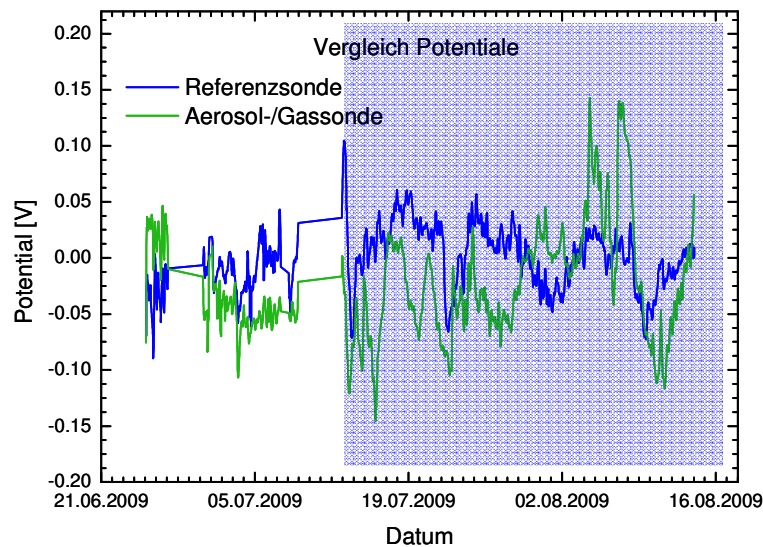


Abbildung 54: Vergleich der Potentiale der Referenz und Aerosol-/Gassonde; bis zum 13.7. kam es aufgrund von Problemen mit dem Potentiostaten zu Datenverlusten; im blau hinterlegten Bereich fanden die Versuche zur Variation der Rauchgaszusammensetzung statt; es ist jeweils über 10 Messpunkte gemittelt

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuche zur Variation der Rauchgaszusammensetzung einzeln diskutiert.

Es scheinen zwei Mechanismen relevant zu sein, die bei den Aerosol-/Gasversuchen das Verhalten beeinflussen können:

1. Der SO_2 – Gehalt als limitierender Faktor für die Korrosion, d.h. es wird zu wenig SO_2 angeliefert, um die abgelagerten Chloride umzusetzen, hier sollte die Eindüsung von SO_2 die Korrosionsrate erhöhen.
2. Der Antransport und die Ablagerung von gas- oder partikelförmigen Chloriden aus dem Rauchgas als limitierender Faktor, hierbei sollte durch eine erhöhte Konzentration von Chloriden die Korrosionsrate erhöht werden.

SO_2 – Eindüsung

Die Eindüsung von SO_2 wurde zweimal durchgeführt, beim 1. Versuch (13.07.2009 22:00 bis 14.07.2009 9:45) war nicht klar, ob der Massendurchflussregler richtig funktionierte. Vor diesem Versuch wurde um 19:00 Uhr die Lanze mit der Druckluft unter der Sonde positioniert. In Abbildung 55 ist der Vergleich der Abzehrrate der beiden Sonden zu sehen: Während der Eindüsung von SO_2 fiel das Signal an der Referenzsonde ab, an der Aerosol-/Gassonde war ein leichterer Abfall zu beobachten, dies resultiert in der Differenz (Abbildung 57) in einem Anstieg während der Eindüsung, wobei schon während der Eindüsung auch wieder ein Abfall zu beobachten war. Mit dem Beenden der zusätzlichen SO_2 -Zufuhr fiel das Signal weiter ab. In Abbildung 56 sind vier typische Fluktuationen in der Messung, die z.B. auf Veränderungen der Rauchgastemperatur zurückgeführt werden können, in der Zeit vor der Eindüsung der Aerosole und Gase markiert. Sie haben eine Spannweite von 5 – 8 E-5 mm/h. Die Änderungen in der Abzehrrate, Abbildung 55 bewegen sich in einer ähnlichen Spannweite. Es kann somit nicht zugeordnet werden, ob es sich bei den beobachteten Effekten um „normale“ Fluktuationen, oder einen Einfluss der geänderten Rauchgaszusammensetzung handelt.

Beim Potential, siehe Abbildung 58 war zwar ein Abfall zu beobachten, allerdings beginnt dieser schon vor der Eindüsung und auf der Referenzsonde wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet.

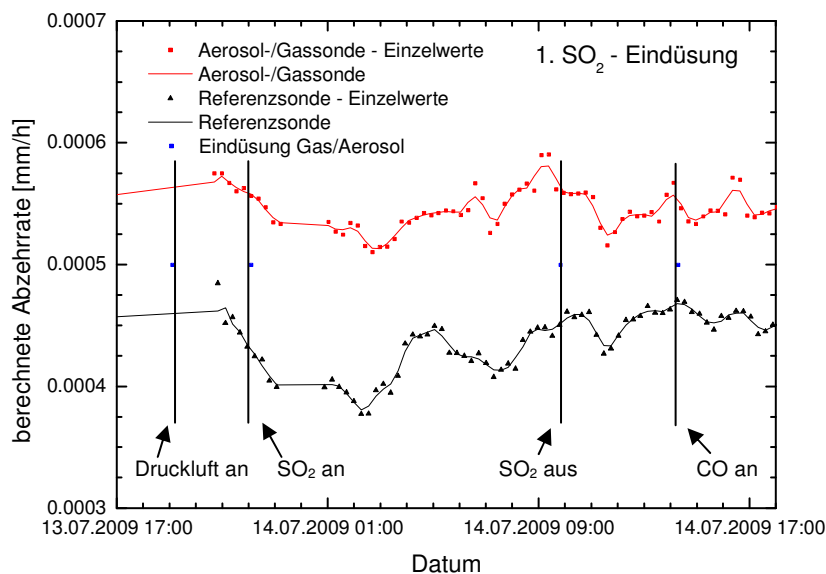


Abbildung 55: Vergleich der Abzehraten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von SO_2 , evtl. funktioniert der Massendurchflussregler für SO_2 nicht richtig, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

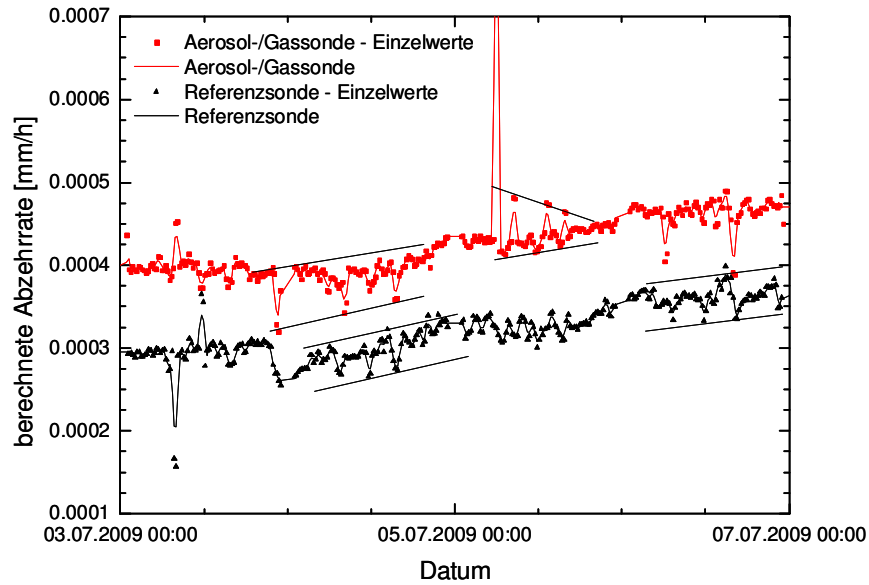


Abbildung 56: Typische Fluktuationen vor der Eindüsung der Aerosole und Gase (Spannweite: 5 – 8 E-5 mm/h); die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

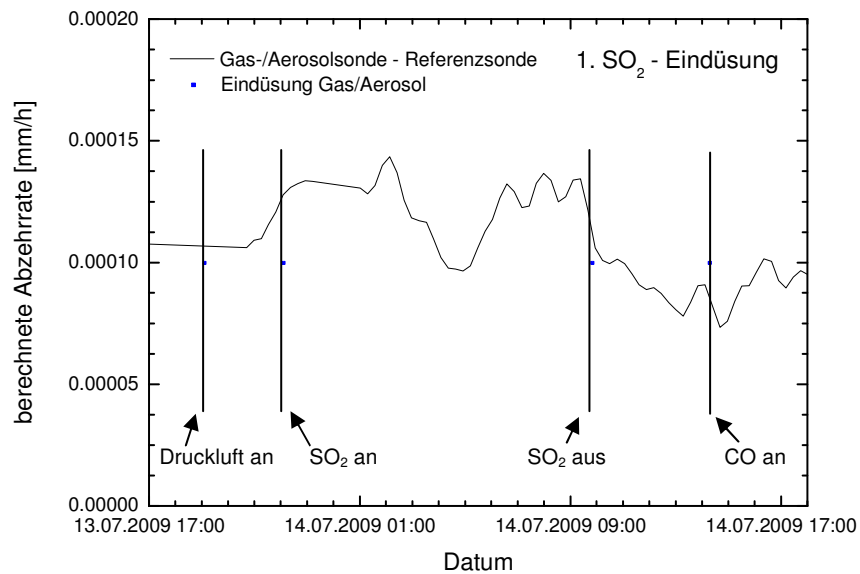


Abbildung 57: Differenz der Abzehraten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von SO₂, evtl. funktioniert der Massendurchflussregler für SO₂ nicht richtig, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

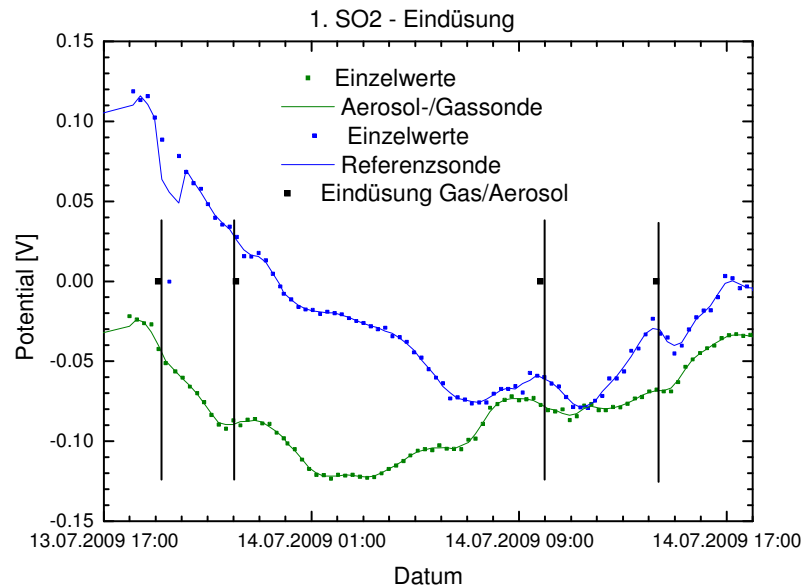


Abbildung 58: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von SO₂, evtl. funktioniert der Massendurchflussregler für SO₂ nicht richtig, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Beim zweiten Versuch mit SO₂ (14.07.2009 20:15 bis 15.07.2009 8:25) konnte der Durchfluss von 0,5 l/min über den Gewichtsverlust der Gasflasche bestätigt werden, d.h. die Konzentration von SO₂ im Rauchgas von ca. 175 ppm konnte durch die Eindüsung um den Faktor 9 auf einen Wert von 1516 ppm erhöht werden. Nach dem Abstellen des CO (vgl. Abbildung 59) zeigten beide Sonden ein ähnliches Verhalten, mit Anstellen des SO₂ wurde wiederum ein leichter Abfall auf beiden beobachtet, wobei dieser wieder in der Differenz, siehe Abbildung 60 auf der Referenzsonde stärker ausfiel, so dass hier ein Anstieg zu beobachten ist. Gegen Ende der Messung war ein zweiter Anstieg zu beobachten und mit Ende der Messung leicht zeitlich versetzt ein starker Abfall. Wie beim 1. Versuch liegen die Veränderungen im Messsignal im Bereich der typischen Fluktuationen.

Im Potential, siehe Abbildung 61 war ein Abfall während der Eindüsung und ein starker Anstieg mit Beendigung dieser auf der Aerosol-/Gassonde zu beobachten.

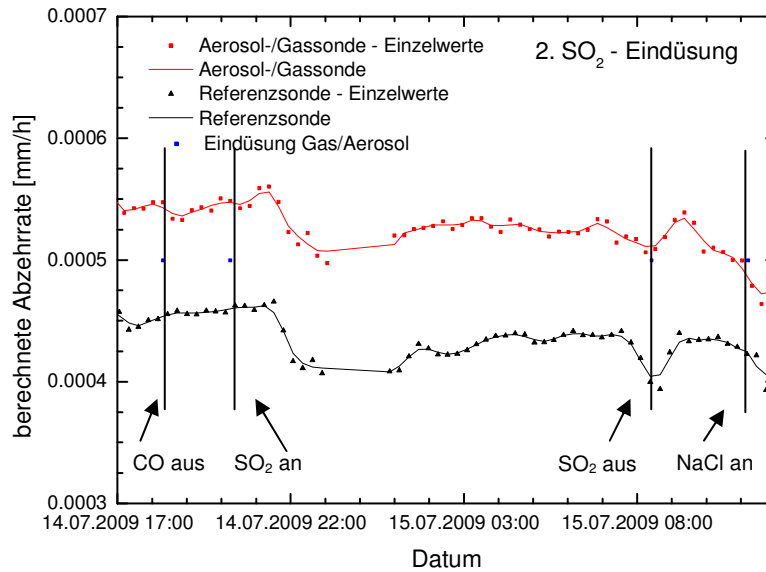


Abbildung 59: Vergleich der Abzehr rates an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von SO₂, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehr rate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

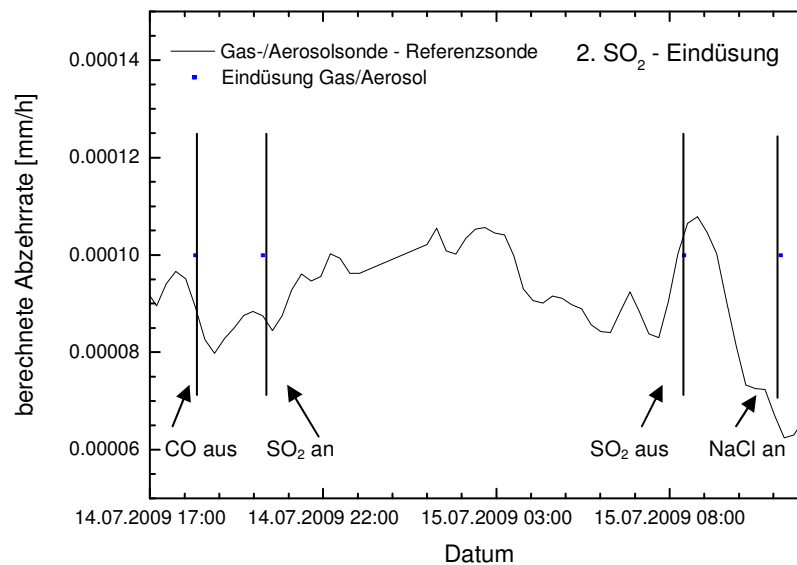


Abbildung 60: Differenz der Abzehr rates von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von SO₂, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehr rate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

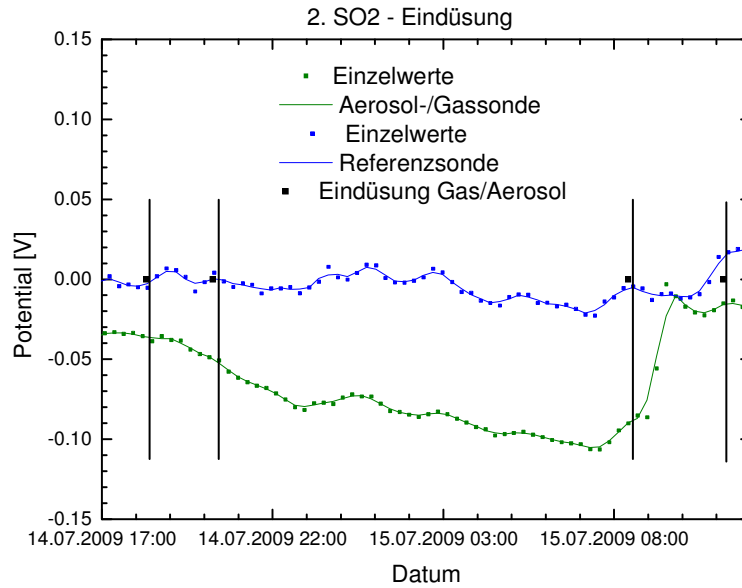


Abbildung 61: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von SO₂, Mittelung über 10 Punkte

CO-Eindüsung

Die Menge von CO wurde durch die Eindüsung von 8 ppm auf 2070 ppm erhöht, da man bei dieser Erhöhung um den Faktor 260 lediglich im Differenzsignal einen leichten Anstieg (vgl. Abbildung 63) in der Abzehrrate und im Potential (Abbildung 62 und Abbildung 64) jedoch keine signifikante Veränderung beobachten konnte, kann gefolgert werden, dass CO in dieser Anlage bei den entsprechenden Umgebungsbedingungen keinen Einfluss auf die Korrosionsrate zu haben scheint.

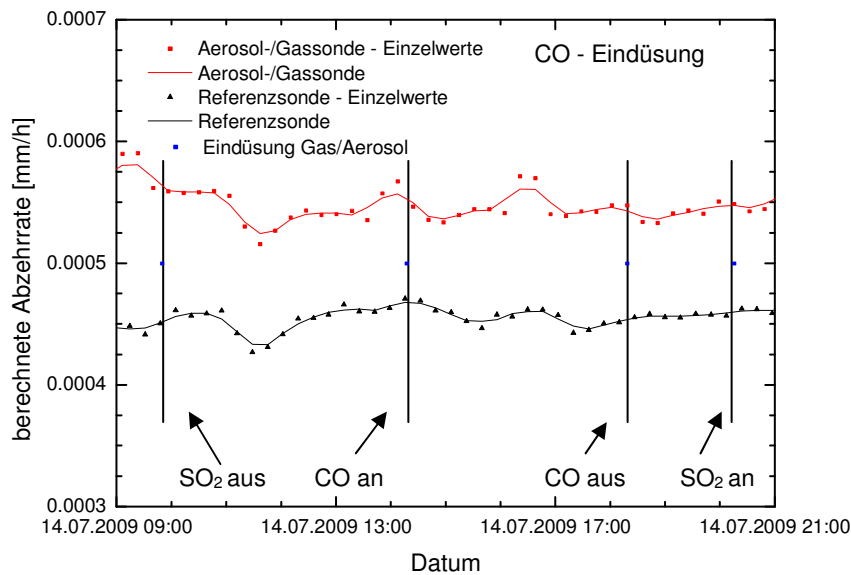


Abbildung 62: Vergleich der Abzehraten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CO, Mittelung über drei Punkte, die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

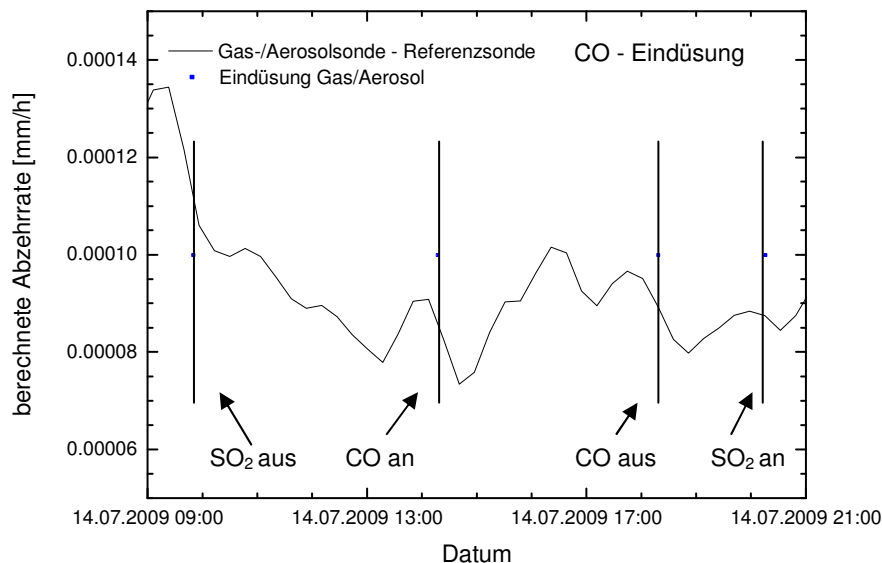


Abbildung 63: Differenz der Abzehrraten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CO, Mittelung über drei Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

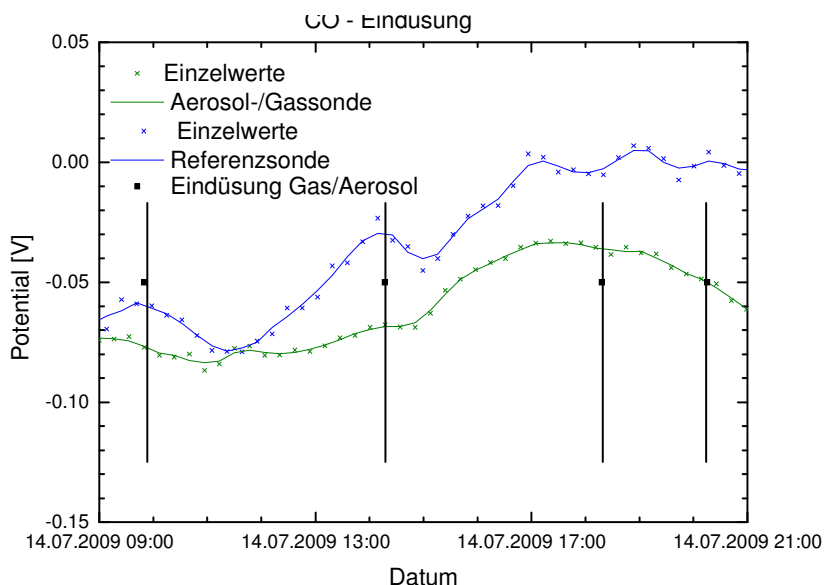


Abbildung 64: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CO, Mittelung über 10 Punkte

NaCl – Eindüsung

Insgesamt wurde bei der ersten Eindüsung von NaCl die Konzentration von 700 auf 545 mg/m³ im Mittel erniedrigt, da bei der Berechnung der Mengen von dem in einem früheren Versuch [Efrekorr, EU 16 bzw. 19, 2007] verwendeten Wert von 200 mg/m³ ausgegangen wurde. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass zeitweise eine erhöhte Konzentration vorlag und gegen Ende der Messung aufgrund des Verstopfens der Lanze durch das auskristallisierte Salz kein weiteres Salz mehr auf der Sonde deponiert werden konnte. In der Abzehrrate und in der Differenz der beiden Signale ließ sich kein Effekt beobachten,

vgl. Abbildung 65 und Abbildung 66. Das Potential, vgl. Abbildung 67 fiel zu Beginn der Eindüsung in Analogie zu EU 16 [EfreKorr EU 16, 2007] ab, was die Theorie der nicht konstanten Menge und der im Vergleich zum Rauchgas zeitweise erhöhten Konzentration an NaCl stützen würde. Im Verlauf der Eindüsung stieg das Potential an und fiel dann wieder ab. Möglicherweise war die Lanze schon während dem Versuch verstopft und öffnete sich dann z.B. durch den sich aufbauenden Druck des Trägergases. Mit Ende der Eindüsung sank auch das Potential im Vergleich zur Referenz stark ab.

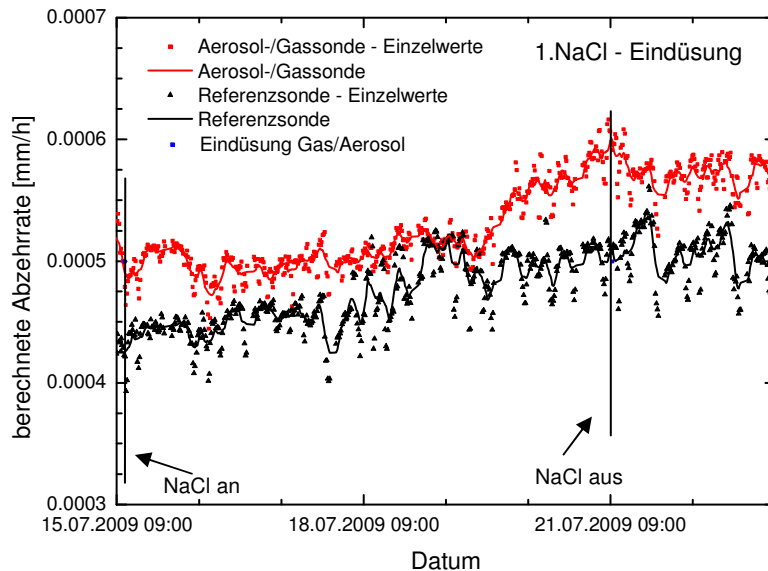


Abbildung 65 : Vergleich der Abzehraten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

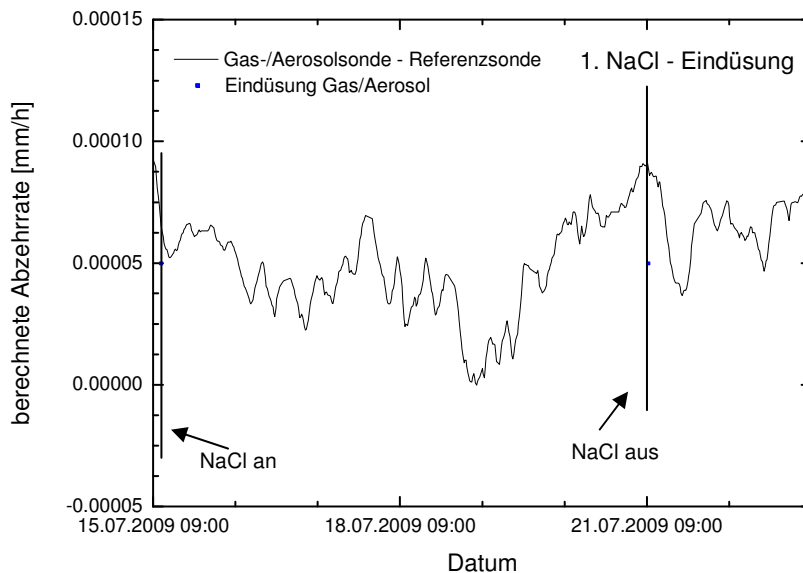


Abbildung 66: Differenz der Abzehraten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

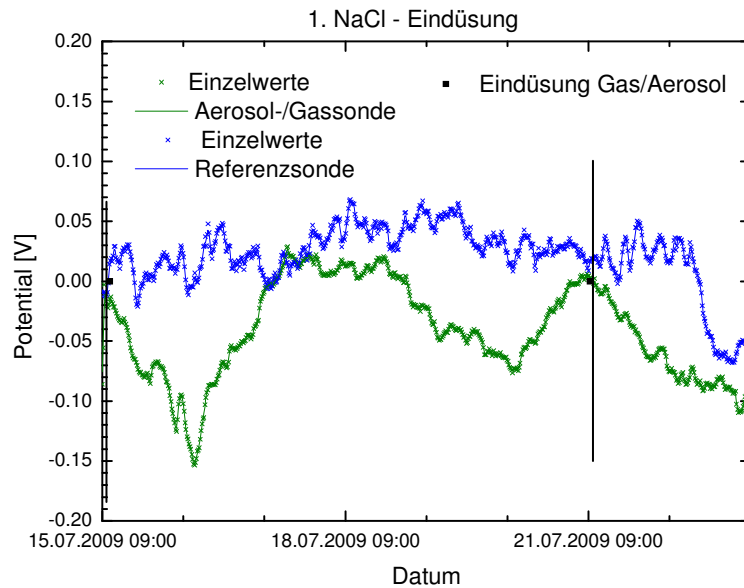


Abbildung 67: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte

Beim zweiten Versuch mit NaCl trocknete der Vorratsbehälter mit der Lösung während des Versuchs aus, bzw. die Lanze verstopfte. Wenn die Lanze frei gespült oder Lösung nachgefüllt wurde, d.h. die Eindüsung funktionierte, wurde ein Abfall im Potential der Aerosol-/Gassonde beobachtet, vgl. Abbildung 70 und tendenziell auch ein leichter Anstieg in der Abzehrrate bzw. im Differenzsignal, vgl. Abbildung 68 und Abbildung 69.

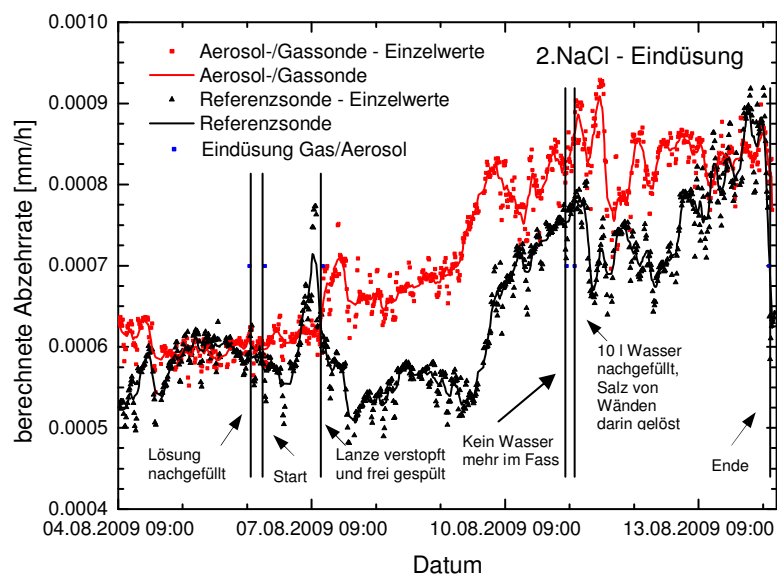


Abbildung 68: Vergleich der Abzehraten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 1. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

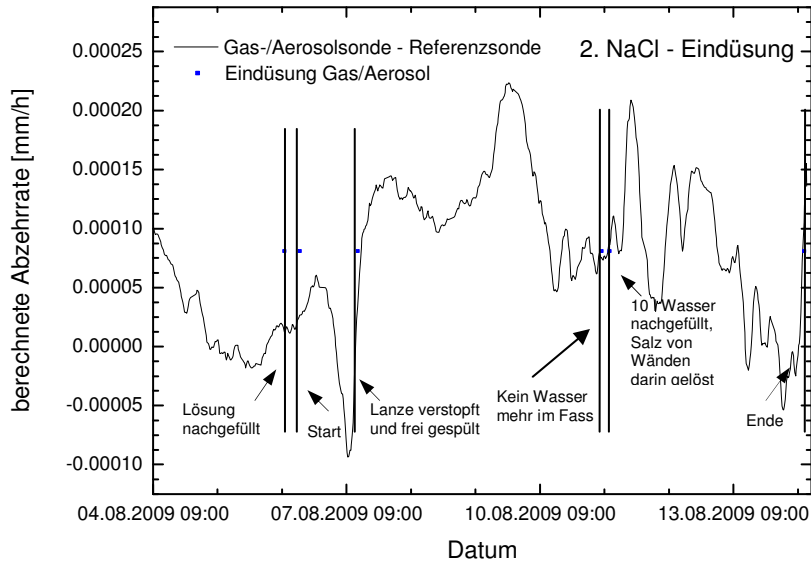


Abbildung 69: Differenz der Abzehraten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrierungsfaktor

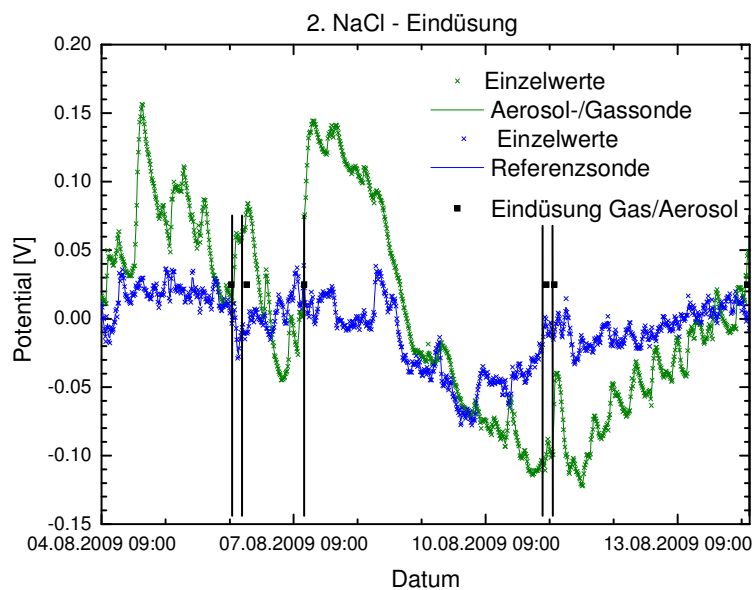


Abbildung 70: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der 2. Eindüsung von NaCl, Mittelung über 10 Punkte

CaCl₂ – Eindüsung

Bei der Eindüsung von CaCl₂ liegen keine Daten über die normale Konzentration in der Anlage vor, über die abgeschätzt werden könnte, inwiefern die Konzentration verändert wurde. Insgesamt ist mit Ausnahme des Abfalls des Referenzsignals nach der Eindüsung jedoch kein Effekt zu beobachten, vgl. Abbildung 71, Abbildung 72 und Abbildung 73.

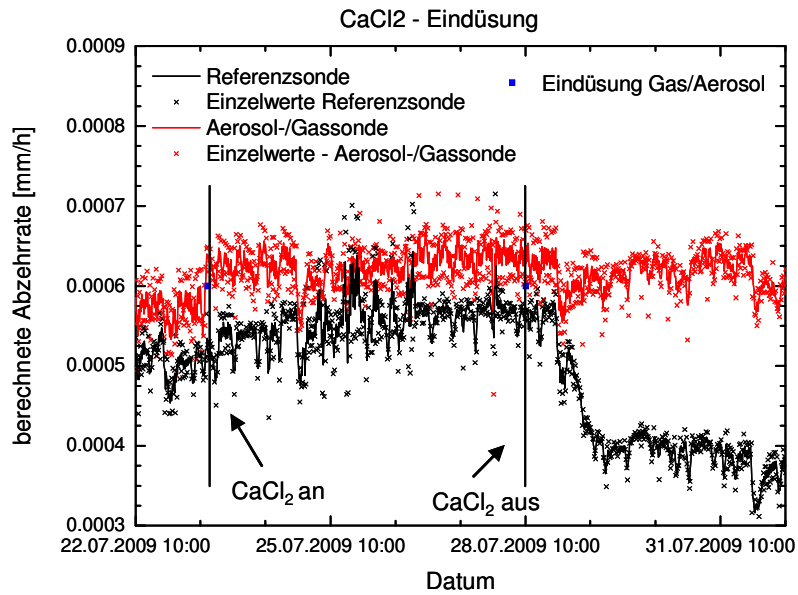


Abbildung 71: Vergleich der Abzehraten an Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CaCl_2 , Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

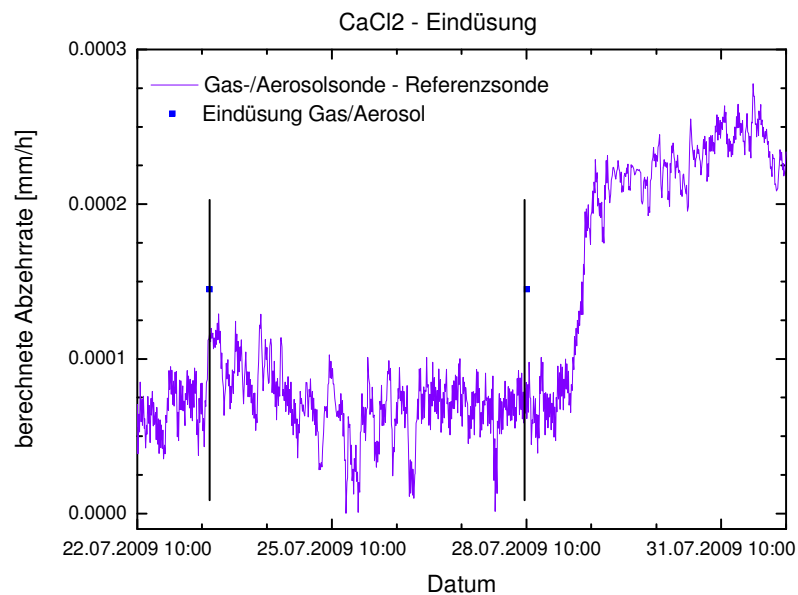


Abbildung 72: Differenz der Abzehraten von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CaCl_2 , Mittelung über 10 Punkte; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

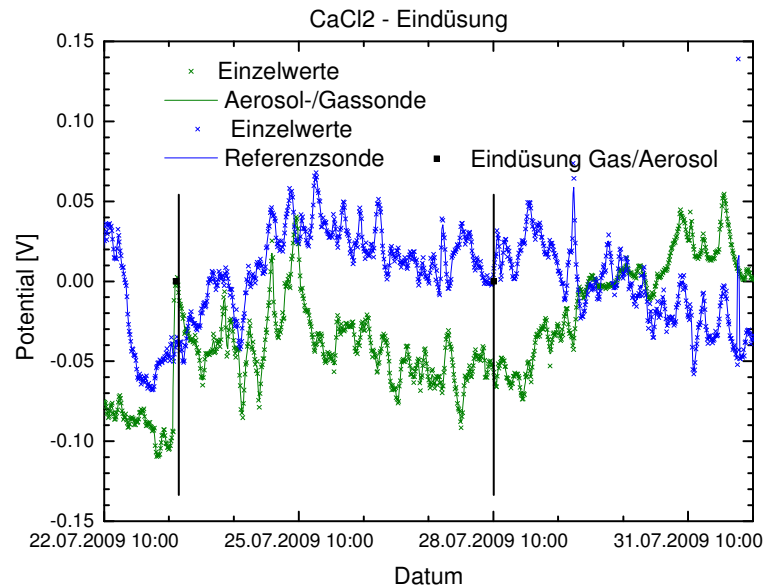


Abbildung 73: Potential von Aerosol-/Gas- und Referenzsonde während der Eindüsung von CaCl_2 , Mittelung über 10 Punkte

6.2.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

In Abbildung 74 ist der Ring für die REM/EDX Analyse mit einer Vergrößerung des Bereichs auf der Anströmseite zu sehen.

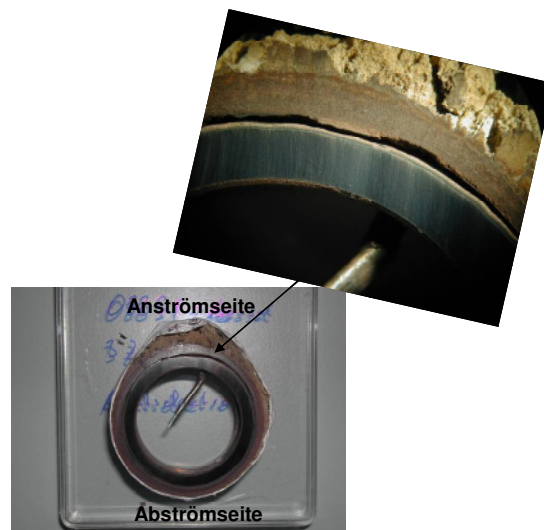


Abbildung 74: Sondenring nach der Präparation für die REM/EDX Analyse, der Bereich der Anströmseite ist vergrößert dargestellt

In den Abbildung 75 und Abbildung 77 bzw. Abbildung 78 und Abbildung 79 sind die Elementverteilungen und Konzentrationsprofile der REM – Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge der Aerosol-/ Gassonde auf der An- bzw. Abströmseite zu sehen. Zum Vergleich ist die Analyse der Beläge der Referenzsonde in den Abbildung 80, Abbildung 81, Abbildung 82 und Abbildung 83 zu sehen. Man findet sowohl auf der An- als auch auf der Abströmseite der Aerosol- Gassonde einen Anstieg des Natriumgehalts außen im

Belag. Dies wird auf die Eindüsung des NaCl-Aerosols zurückgeführt und bestätigt somit die Versuchsdurchführung: Das eingedüste Aerosol kommt trotz der zeitweise verstopften Lanze in einer im Vergleich zum Rauchgas erhöhten Konzentration auf der Sonde an. Eine weitere mögliche Erklärung für den erhöhten NaCl - Gehalt ist, dass die eingedüsten NaCl – Partikel eine günstige Größe (ca. $1 \mu\text{m}^3$) bzw. gute Hafteigenschaften bezüglich der Anlagerung auf der Sonde besitzen. Der mit dem Natrium korrelierende Schwefelgehalt lässt auf eine gute Umsetzung des Natriumchlorids schließen. Allerdings findet man weiter innen in den Elementverteilungen, aber immer noch in der äußeren Oxidschicht, Anreicherungen von Chlor. Das kann zum einen heißen, dass das partikelförmig aus dem Rauchgas angelagerte Chlor z.T. nicht zur Korrosionsfront gelangt, da die Sulfatierung nicht vollständig erfolgte. Auf der anderen Seite kann es sich hierbei aber auch um Eisenchlorid handeln, das sich beim Transport von der Korrosionsfront vom Stahl nach außen zum Rauchgas im Oxid abgelagert hat. In den orts aufgelösten Verteilungen der einzelnen Elemente, vgl. Abbildung 76, korreliert das Auftreten von Chlor mit Eisen. Die Anreicherung von Chlor in den äußeren Belägen wird auch auf der Referenzsonde beobachtet. Der beim 1. Versuch eingesetzte Marker CsCl wird in den Analysen der einzelnen Elemente leider nur flächig und in sehr geringer Konzentration vorgefunden und kann nicht bestimmten Schichten zugeordnet werden. Hier muss davon ausgegangen werden, dass der Betrieb der Sonde für weitere vier Wochen nach der Eindüsung des Markers wohl die Verteilung im Belag stark beeinträchtigt hat. Das bestätigt wiederum dass die eingedüsten Aerosole auch auf der Sonde deponiert wurden. Die Eisenchloridschicht erscheint in den REM-Bildern auf der Abströmseite etwas dicker als sie tatsächlich ist, da hier eine Bruchkante vorliegt. Trotzdem ist sie auf der Abströmseite mit ca. $168 \mu\text{m}$ dicker als an der Anströmseite mit ca. $100 \mu\text{m}$. Üblicherweise findet man im 3. Zug nach einer Verweilzeit von ca. 200 h eine Schichtdicke von $100 - 250 \mu\text{m}$. Möglicherweise hat hier die Variation der Rauchgaszusammensetzung, z.B. durch die Eindüsung von SO_2 die Ausbildung der Schichten auf der Anströmseite lokal beeinträchtigt. An einer anderen auf der Anströmseite analysierten Stelle beträgt die Schichtdicke ca. $200 \mu\text{m}$.

³ Die Berechnung der Tropfengröße ergibt sich über die Frequenz des Verneblers und die Konzentration der Lösung über die von Lang [Lang, 1962] empirisch ermittelte Formel.

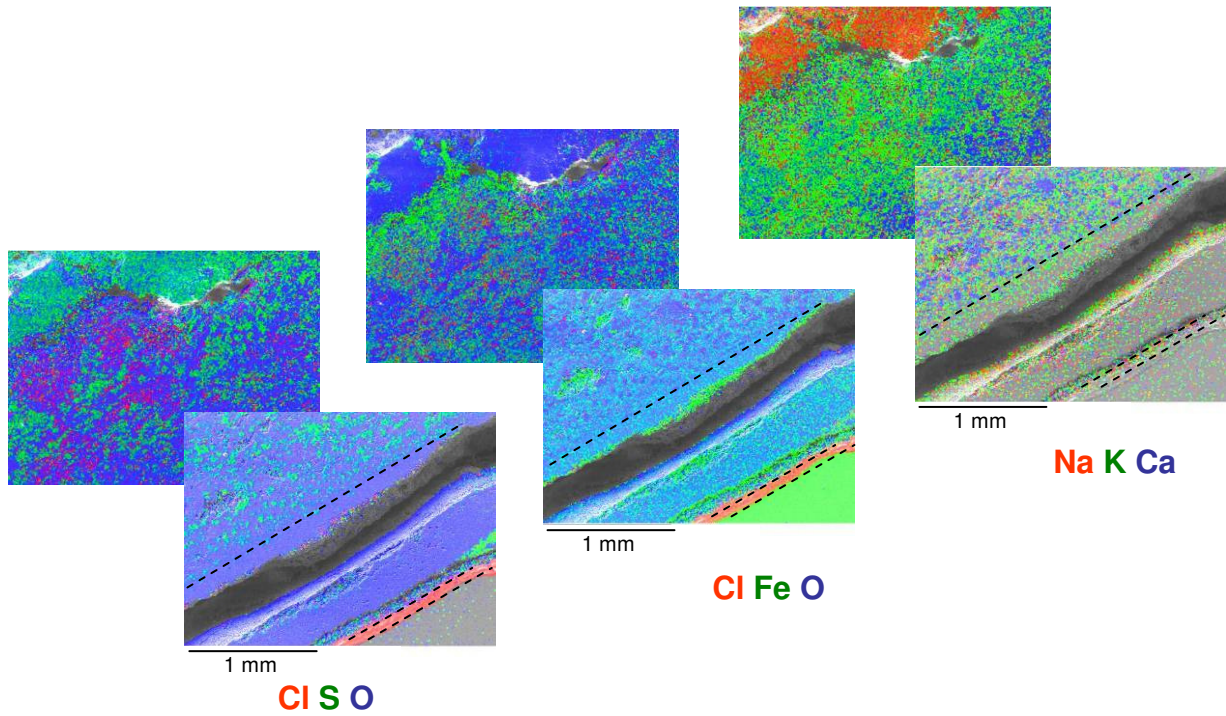


Abbildung 75: Elementverteilung auf der Anströmseite der Aerosol-/ Gassonde, der Stahl befindet sich rechts unten im Bild

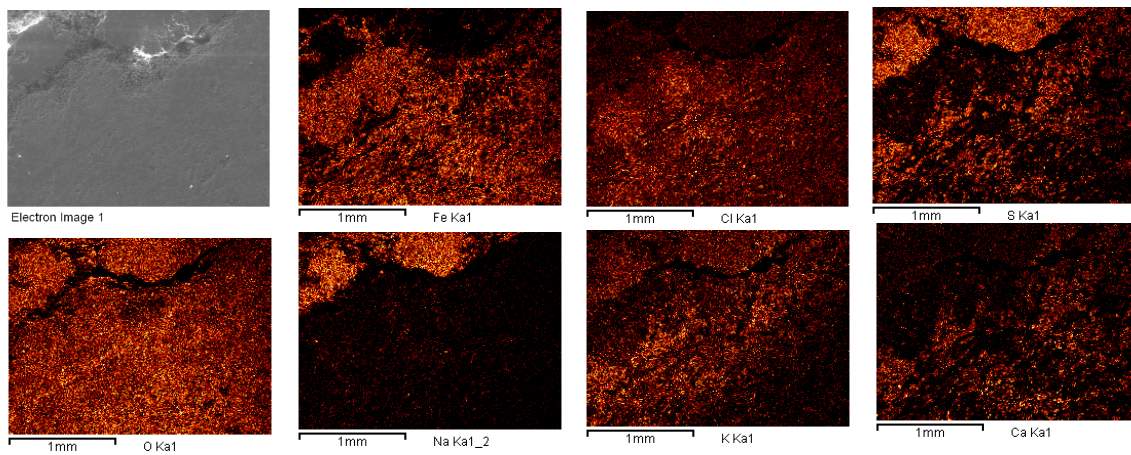


Abbildung 76: Verteilung der dominanten Elemente im äußeren Bereich von Abbildung 75 auf der Anströmseite der Aerosol-/Gassonde

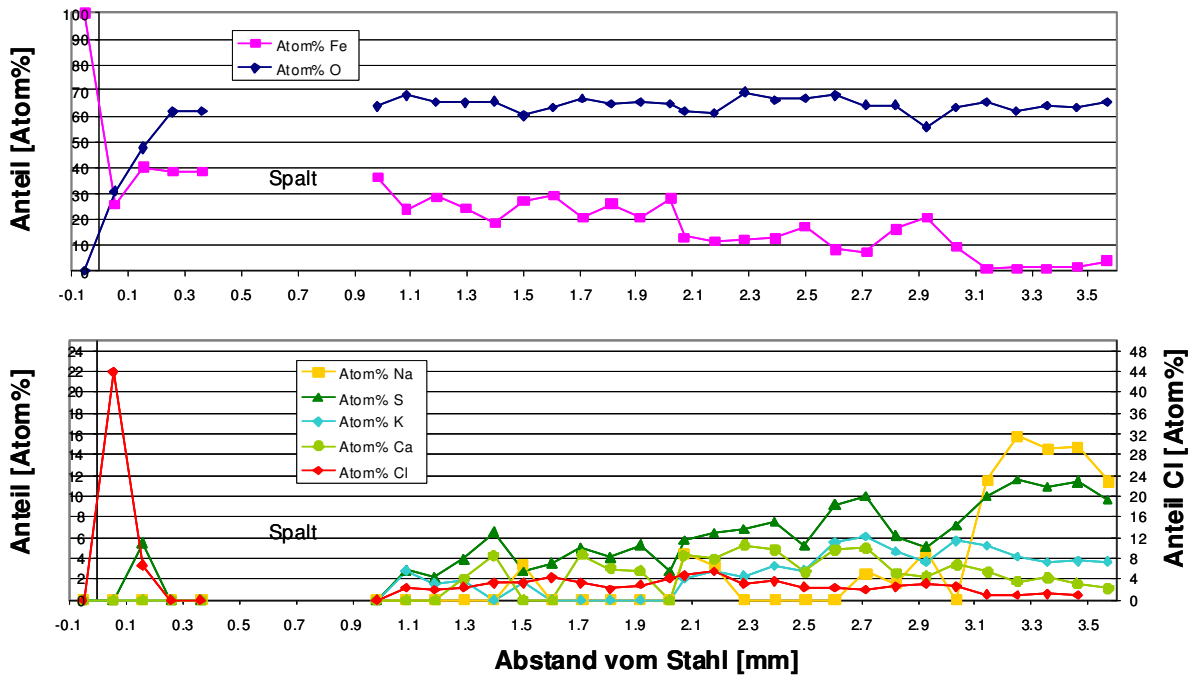


Abbildung 77: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Aerosol-/ Gassonde, zu beachten ist die Skalierung des Cl-Gehalts auf der Sekundärachse im untern Diagramm

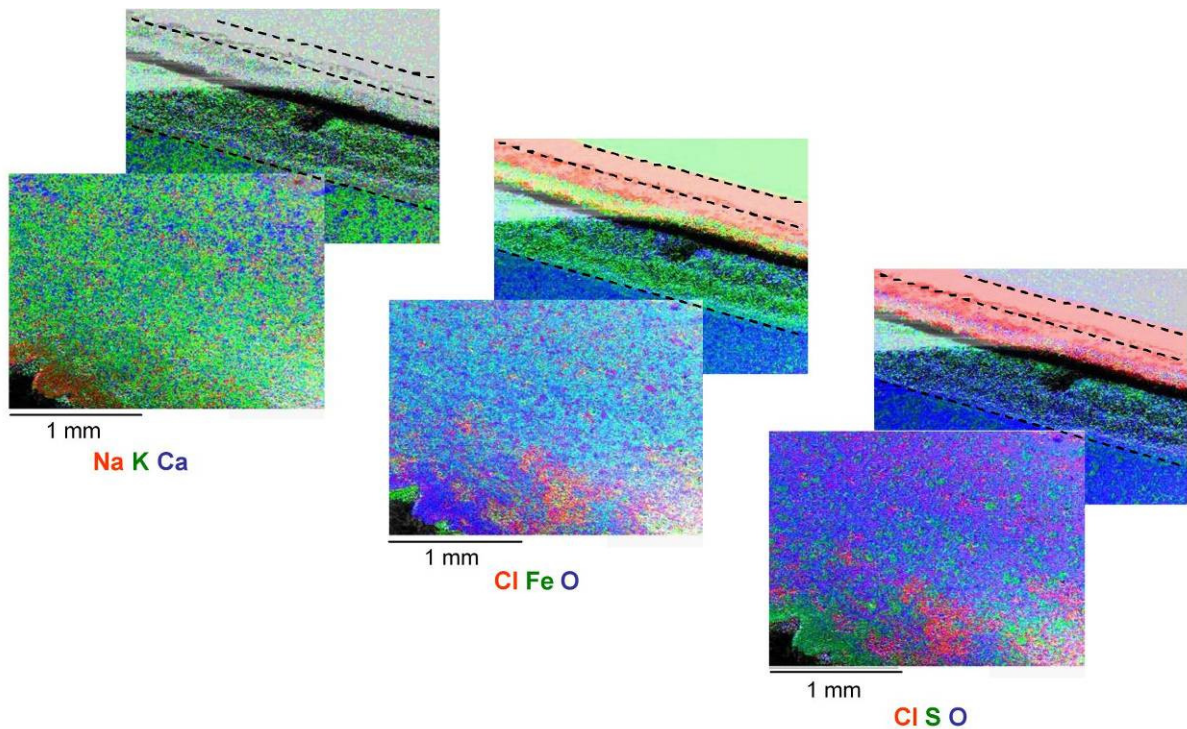


Abbildung 78: Elementverteilung auf der Abströmseite der Aerosol-/ Gassonde, der Stahl befindet sich rechts oben

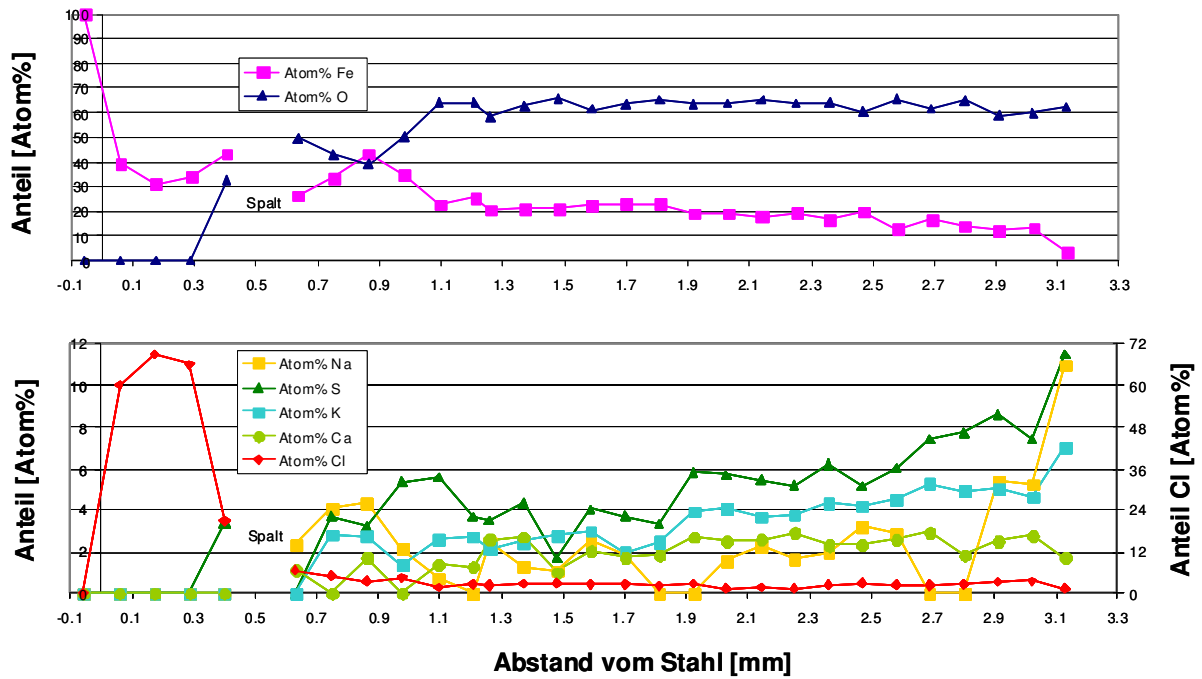


Abbildung 79: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Aerosol-/ Gassonde, zu beachten ist die Skalierung des Cl-Gehalts auf der Sekundärachse im untern Diagramm

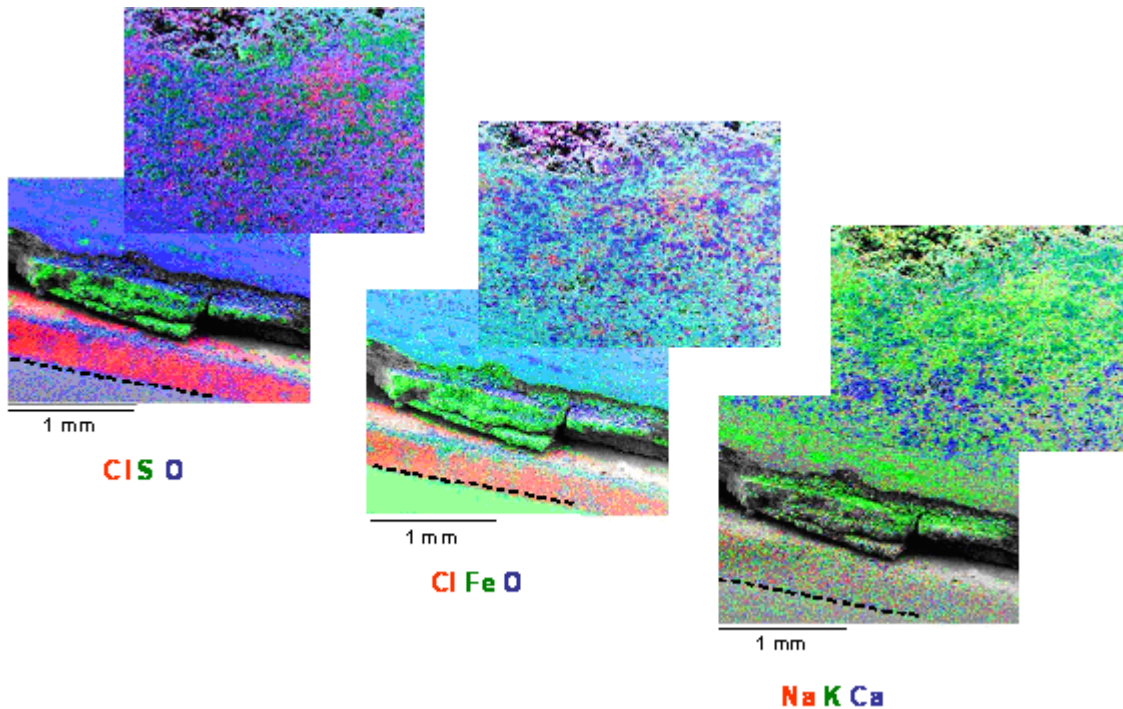


Abbildung 80: Elementverteilung auf der Anströmseite der Referenzsonde, der Stahl befindet sich links unten

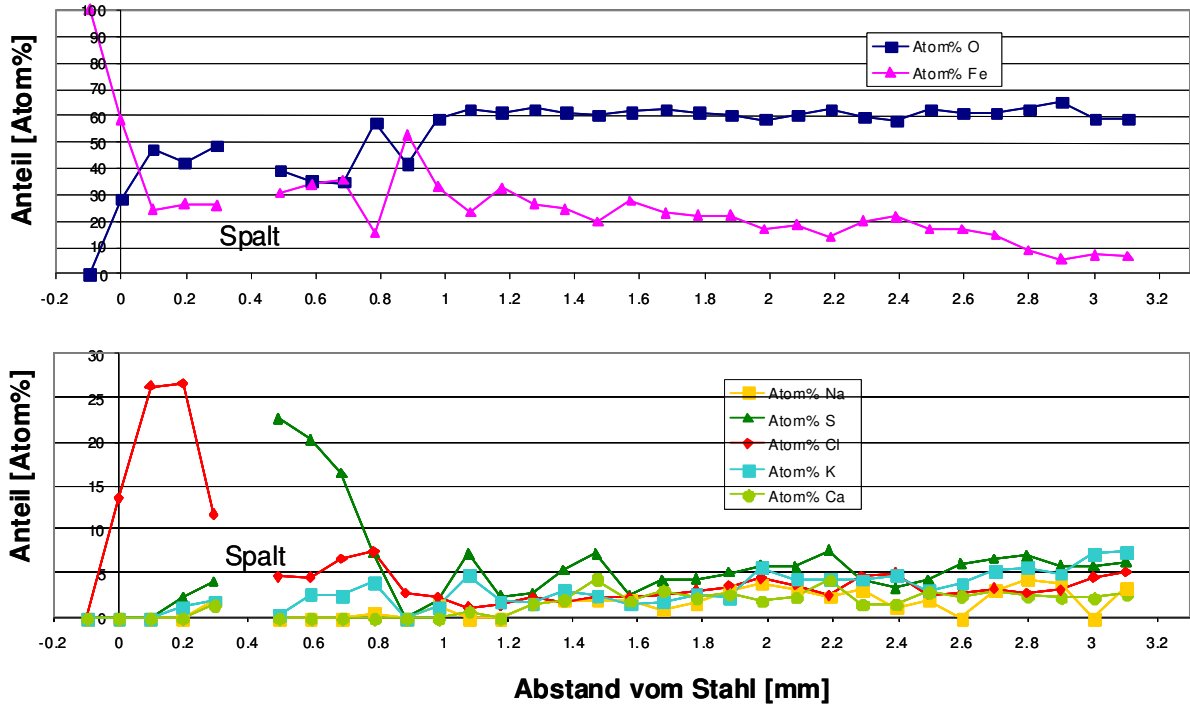


Abbildung 81: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Referenzsonde

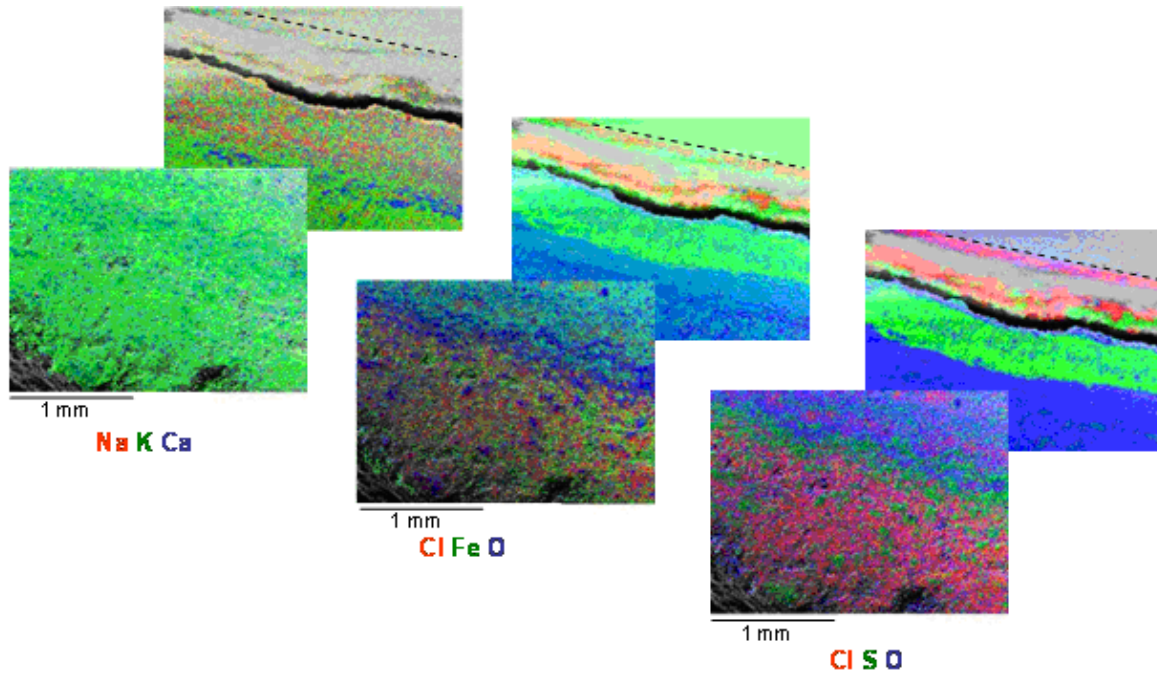


Abbildung 82: Elementverteilung auf der Abströmseite der Referenzsonde, der Stahl befindet sich rechts oben

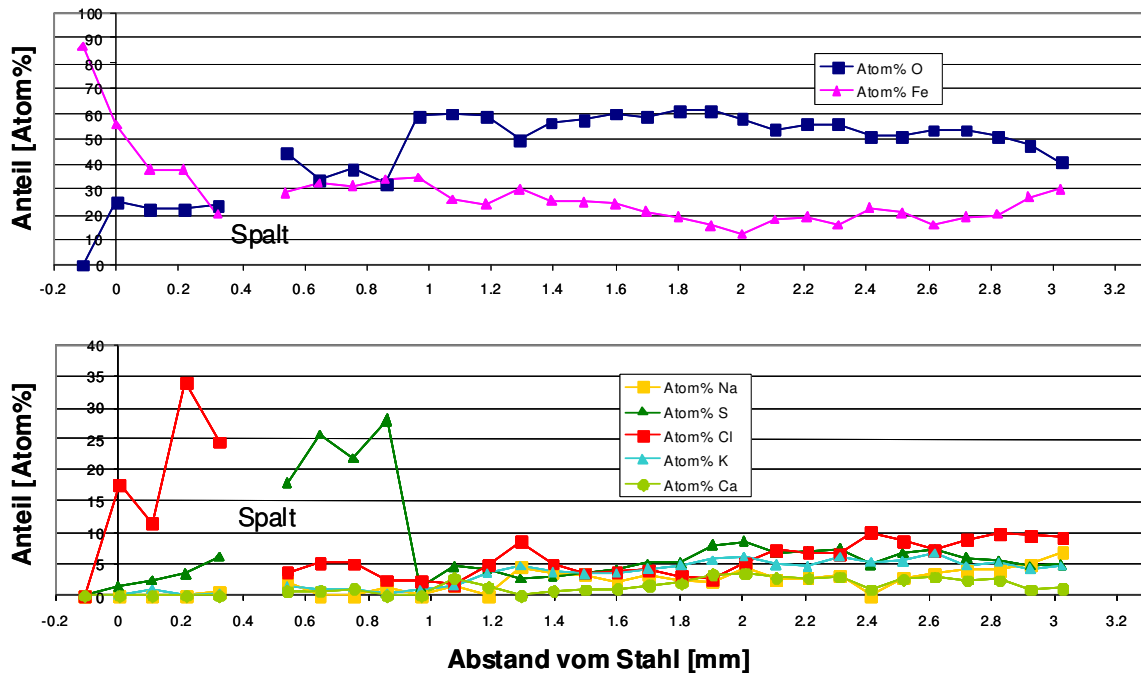


Abbildung 83: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Referenzsonde

Zur genaueren Analyse des Einflusses der Eindüsung der verschiedenen Substanzen auf die Belagszusammensetzung sind die einzelnen Elemente für die An- und Abströmseite der beiden Sonden im Folgenden miteinander verglichen.

Für die Verteilung von Chlor zeigt sich auf der Anströmseite bei der Aerosol-/Gassonde eine etwas dünnere Eisenchloridschicht, allerdings ist der Chlor-Gehalt 42% höher. Für die Abströmseite liegt der Wert sogar bei ca. 50%, vgl. Abbildung 90. Das bedeutet, dass sich hier durch die Eindüsung vermutlich die Konzentration an Chlor am Stahl im Vergleich zur Referenzsonde erhöht hat. Zu beachten sind bei diesen Vergleichen die möglichen nicht mehr abschätzbaren präparationsbedingten Verluste, vor allem die Ausbildung von Spalten in der Nähe des Rings.

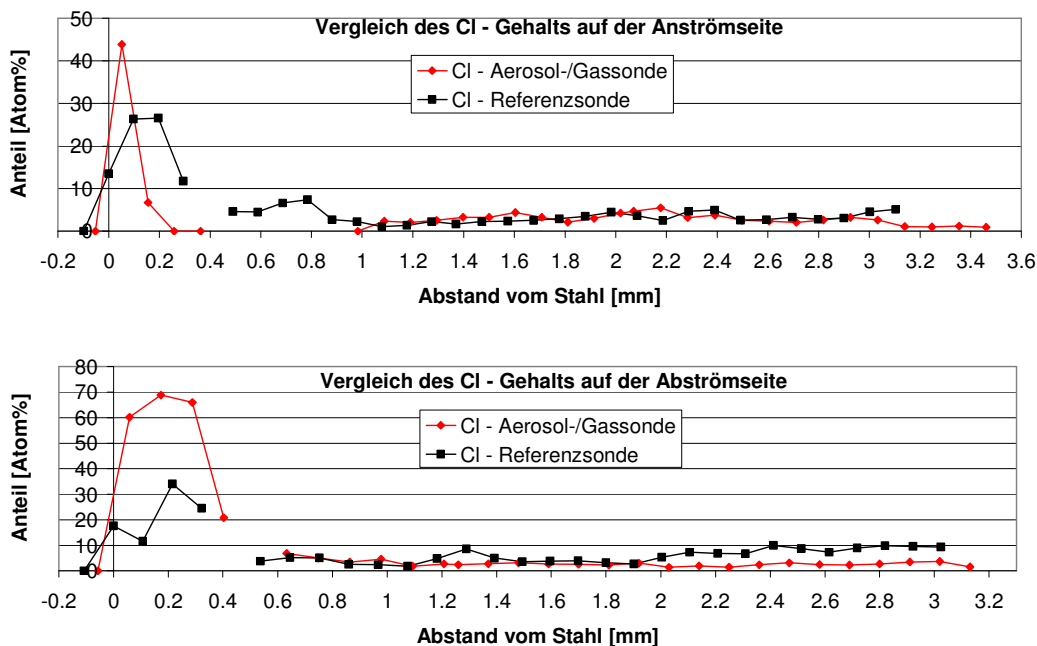


Abbildung 84: Vergleich des Chlor Gehalts auf der An- und Abströmseite

Die Eisensulfidschicht scheint sich im Fall der Aerosol-/Gassonde nicht auszubilden, da der Schwefelgehalt vorne am Stahl relative gering ist, allerdings kann dies nur gesichert aus der Analyse an der Abströmseite geschlossen werden, vgl. Abbildung 85. Der Anstieg außen auf der Aerosol-/Gassonde kann möglicherweise auf Eindüsung von SO₂ und somit die verstärkte Sulfatierung zurückgeführt werden, wenn man annimmt, dass die Beläge der Referenzsonde vollständig und nur außen ein wenig dünner sind.

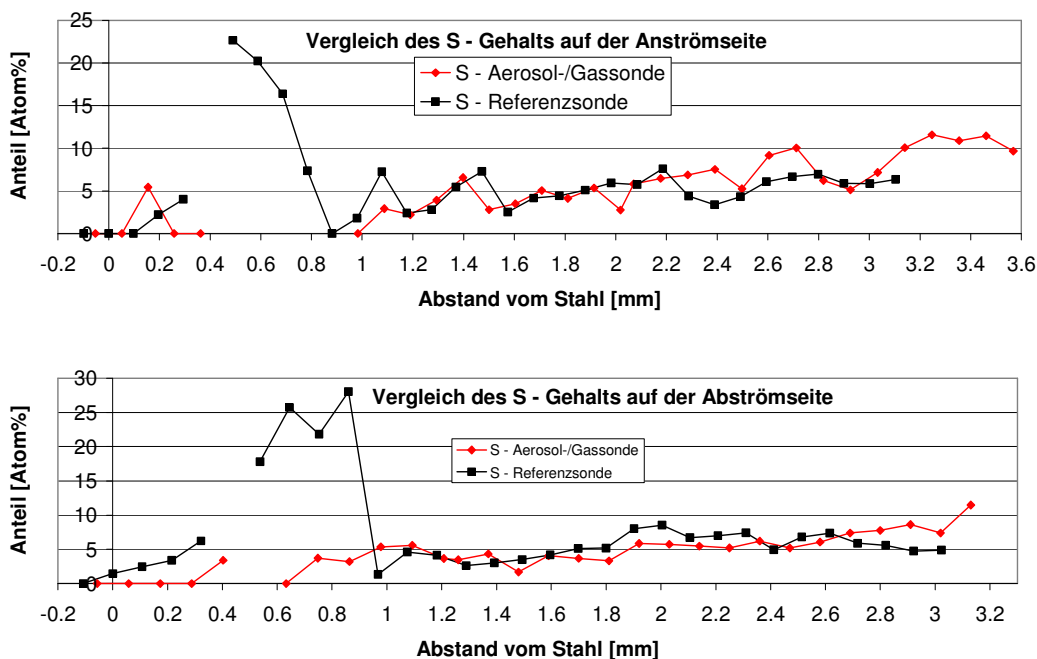


Abbildung 85: Vergleich des Schwefel Gehalts auf der An- und Abströmseite

Der Sauerstoffgehalt auf der Anströmseite zeigt einen ähnlich Verlauf an bei beiden Sonden. Auf der Abströmseite ist er nahe am Stahl an der Aerosol-/Gassonde null was im Gegensatz zur Referenzsonde auf eine sehr reine Eisenchloridschicht schließen lässt und zu dem hohen Chlorgehalt oben passt, vgl. Abbildung 86. Insgesamt scheint der Sauerstoffgehalt an der Aerosol-/Gassonde leicht höher zu sein. Bei der Betrachtung des Sauerstoffs ist zu beachten, dass es durch die Hygroskopie vor allem der Eisenchloridschicht nachträglich zu einem erhöhten Sauerstoffgehalt kommen kann, vgl. Kapitel 2.3.

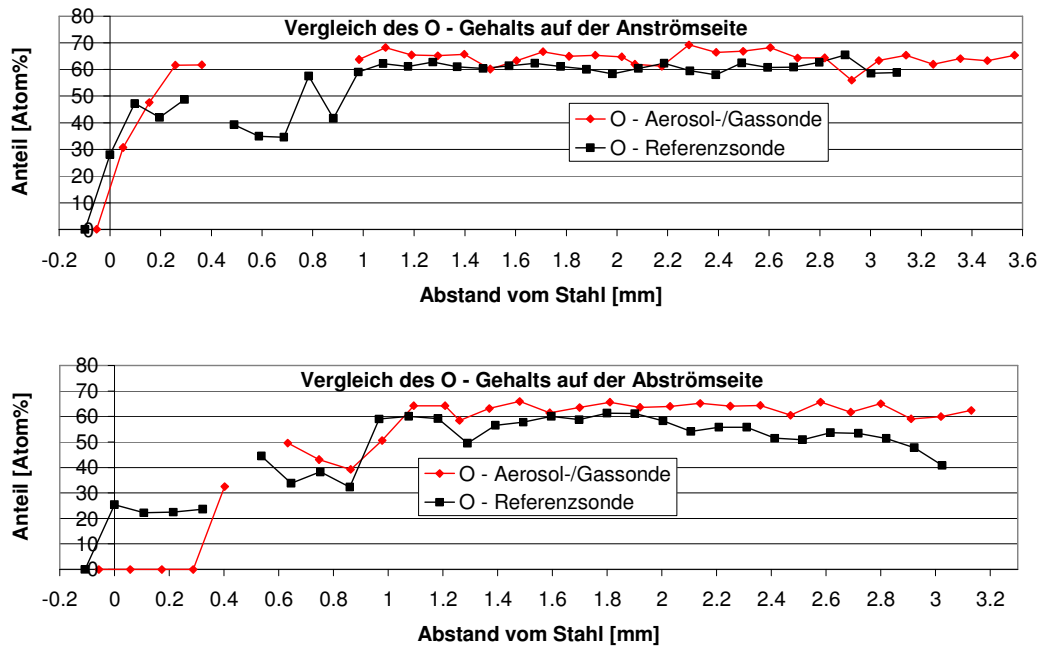


Abbildung 86: Vergleich des Sauerstoff Gehalts auf der An- und Abströmseite

Der Eisengehalt ist hinter der Eisenchloridschicht auf der Aerosol-/Gassonde erhöht, möglicherweise deutet dies auf den zeitweise erhöhten Korrosionsangriff hin, der zum Teil auch in den elektrochemischen Messungen während der Eindüsung von Aerosol oder Gas tendenziell beobachtet wird, vgl. Abbildung 87. Dies bestätigt sich auch im Massenverlust am Gewichtsring, der an der Aerosol-/Gassonde 14,0 und an der Referenzsonde 11,7% beträgt. Weiter außen im Belag ähnelt sich der Gehalt in den beiden Sonden, dies lässt auch in Analogie zu den elektrochemischen Messungen auf einen, über die gesamte Messzeit betrachtet, ähnlichen Korrosionsangriff bzw. Materialabtrag der beiden Sonden schließen.

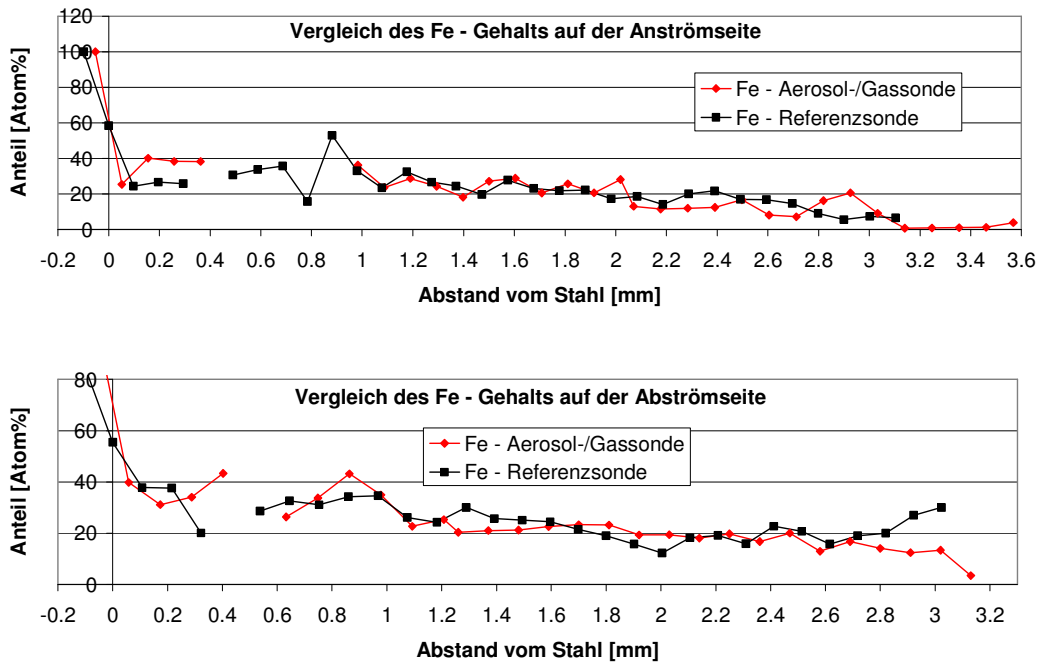


Abbildung 87: Vergleich des Eisen Gehalts auf der An- und Abströmseite

Für Natrium findet man vor allem auf der Anströmseite einen rund fünfmal höheren Wert, wenn man den letzten Wert an der Referenzsonde von 3,3 Atom% zum Vergleich heranzieht. Auf der Abströmseite findet man innen im Belag zwischen 0,6 und 1 mm einen vergleichsweise erhöhten Wert auf der Aerosol-/Gassonde und wiederum einen Anstieg außen im Belag hier jedoch nur um den Faktor 1,4, vgl. Abbildung 88. Aufgrund der oben erläuterten nicht konstanten Eindüsung von Natrium, ist es leider nicht möglich, die eingedüste Natriummenge mit der auf dem Belag gefundenen zu vergleichen.

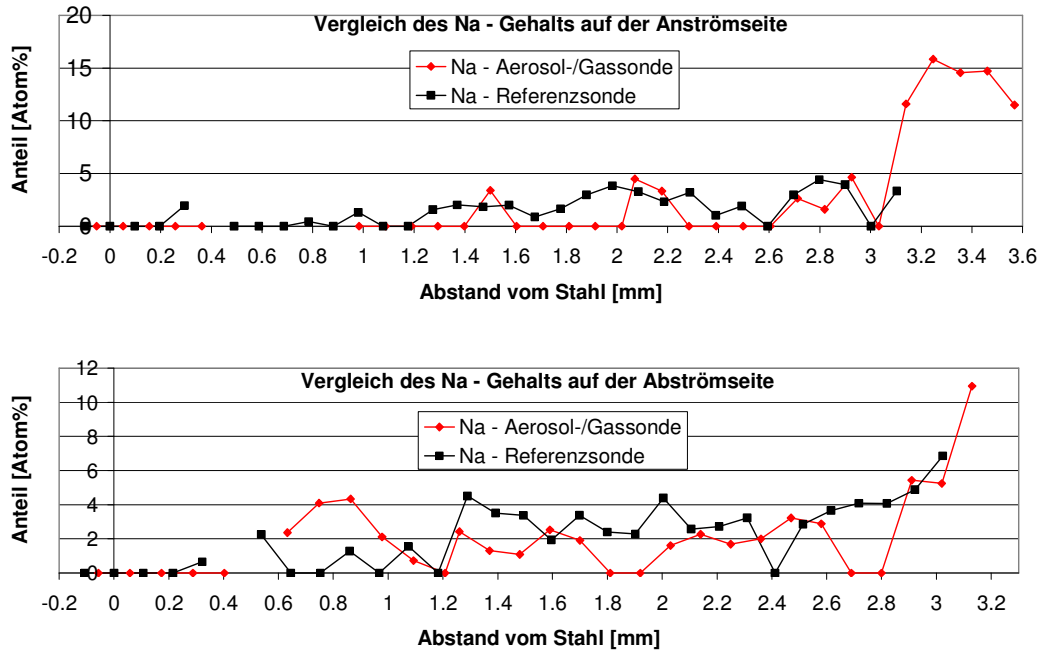


Abbildung 88: Vergleich des Natrium Gehalts auf der An- und Abströmseite

Mit Ausnahme der Bereiche zwischen 0,6 und 1,1 mm und größer 3 mm auf der Abströmseite ist der Kaliumgehalt auf der Referenzsonde vergleichsweise höher, vgl. Abbildung 89. Die Tatsache, dass das Kalium, das nur über das Rauchgas antransportiert wird, vor allem außen in den Belägen der Aerosol-/Gassonde gleichmäßig verteilt ist, zeigt, dass die Abschattung der Sonde vom Rauchgas durch die Lanze nur bedingt stattfindet, was den Versuchsaufbau nachträglich als geeignet bestätigt.

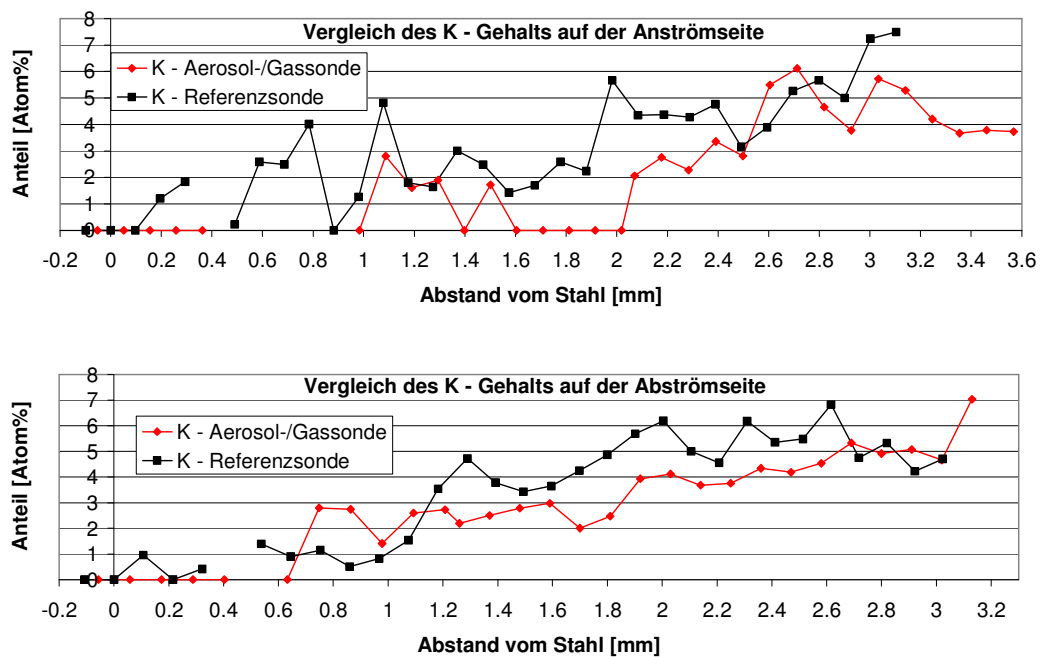


Abbildung 89: Vergleich des Kalium Gehalts auf der An- und Abströmseite

Kalzium scheint zum Teil im Belag der Aerosol-/Gassonde in erhöhtem Maße vorzuliegen, vgl. Abbildung 90. Dies kann möglicherweise auf die Eindüsung zurückgeführt werden kann.

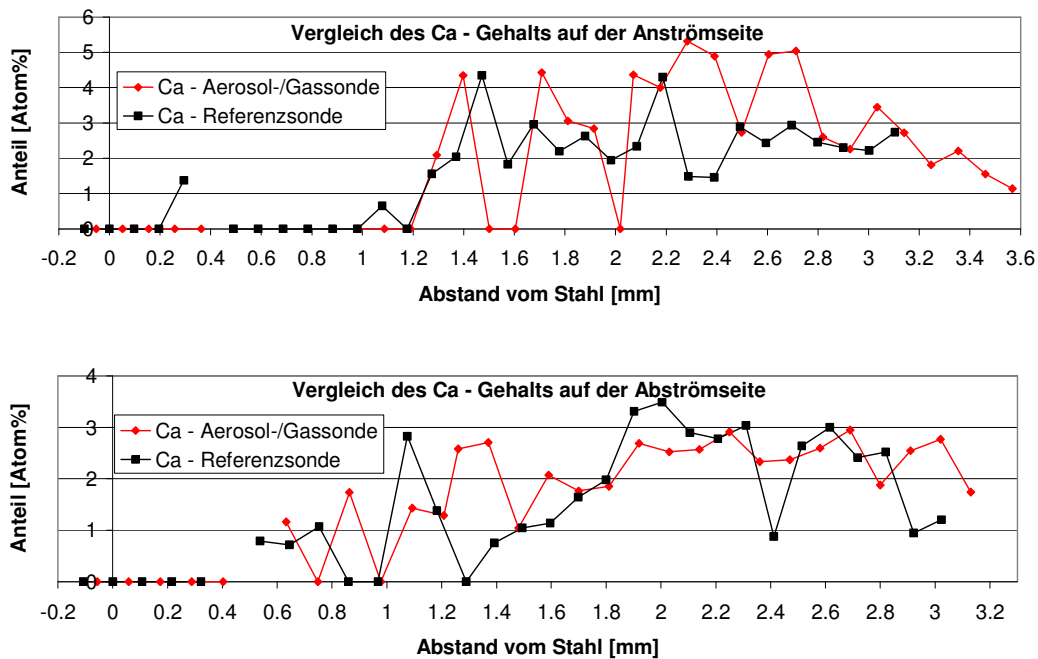


Abbildung 90: Vergleich des Kalzium Gehalts auf der An- und Abströmseite

6.2.4 Zusammenfassung

Bei den elektrochemischen Messungen wurde während der Eindüsung von SO_2 ein leichter Anstieg in der Differenz der beiden Sonden beobachtet, allerdings ging der Effekt schon während der Eindüsung wieder zurück. Eine mögliche Erklärung ist die zeitweise erhöhte Umsetzung von Chloriden durch das erhöhte Schwefel-Angebot.

Während der Eindüsung von NaCl bestand immer wieder die Problematik, dass die Lanze durch das auskristallisierende Salz verstopfte. Tendenziell sieht man vor allem beim zweiten Versuch, wenn diese frei gespült wurde, im Anschluss einen Anstieg in der Korrosionsrate. Das Potential fällt dann in Analogie zu den Befunden in EU 16 ab. Ein weiterer Aspekt ist die Größe der eingedüsten NaCl -Partikel von ca. $1 \mu\text{m}$. Möglicherweise sind sie zu klein und werden schon auf dem Weg zur Sonde sulfatiert, bzw. direkt wenn sie auftreffen. Vorstellbar ist, dass ein Teil des freigesetzten Chlors dann ins Rauchgas abgegeben wird und nicht zur Korrosionsfront gelangt. Nach Warnecke [Warnecke, 2009 a] scheinen eher die etwas größeren chloridhaltigen Partikel von der Größe einiger zehn Mikrometer für die Korrosion relevant zu sein. Der erhöhte Natrium-Gehalt außen in den Belägen bestätigt einen zeitweise erhöhten Antransport von Natrium. Die Eisenchloridschicht am Stahl ist zwar nicht dicker, wie das bei der Eindüsung im Rahmen von EU 16 beobachtet wurde, allerdings ist der Gehalt an Chlor in der Eisenchloridschicht höher.

Bei der Eindüsung von CO und CaCl_2 wurde kein Effekt beobachtet.

7 Messungen an Vergleichsanlagen

Neben den Messungen im GKS wurde die Sonde auch an anderen MVAs eingesetzt. Hierzu wurden zwei Anlagen mit im Vergleich zum GKS niedrigerer (Anlage 1 und 2) und zwei mit höherer Korrosionsrate (Anlage 3 (AX) und 4) ausgewählt. Die Ergebnisse der Messung in Anlage 3 wurden bereits in EU 16 und 19 vorgestellt. Von Anlage 4 werden in diesem Bericht nur die Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge gezeigt. In Tabelle 8 sind die relevanten Parameter der Messungen zusammengefasst.

Tabelle 8: Überblick über die Messungen an den Vergleichsanlagen

Anlage	Position	Sonde	Sonden-Temperatur [° C]	Rauchgas-Temperatur [° C]	Einbau	Ausbau	Messzeit [Tage]
Anlage 1	2. Zug, 25 m	Sonde 1	430	650	20.11.2007	03.01.2008	44
Anlage 1	3. Zug, 25 m	Sonde 2	410	580	18.11.2007	03.01.2008	46
Anlage 2	3. Zug, 8,20 m	Sonde 2	430	650	03.04.2008	23.05.2008	50
Anlage 2	4. Zug, 11,30 m	Sonde 1	430	580	03.04.2008	08.04.2008	5
Anlage 2	4. Zug, 11,30 m	Sonde 1	430	580	08.04.2008	23.05.2008	45
Anlage 4	2. Zug, unten	Sonde 1	430	750	27.04.2009	16.06.2009	50
Anlage 4	2. Zug, oben	Sonde 2	430	850	27.04.2009	16.06.2009	50

7.1 Anlage 1

Anlage 1 hat einen Walzenrost mit Gleichstromfeuerung. Der Kessel besteht aus vier Vertikalzügen. Die Verdampfer, Überhitzer und Economiser sind im 3. und 4. Zug angeordnet.

7.1.1 Elektrochemische Messungen

Es wurde an zwei Positionen in Linie 2 von Anlage 1 gemessen, und zwar im zweiten Zug (Sonde 1) bei einer Rauchgastemperatur von ca. 650° C und im dritten Zug (Sonde 2) bei ca. 580° C jeweils auf 25 m Höhe. Abbildung 91 zeigt den Verlauf des KLVs von Sonde 1, Abbildung 92 den von Sonde 2. Die grünen Kurven sind über zehn Messwerte gemittelt. Wie erwartet, zeigt Sonde 2 aufgrund der niedrigeren Rauchgastemperatur ein deutlich schwächeres Signal als Sonde 1. Auffällig sind die Anstiege in den Zeiten vom 29.11. bis 2.12. Abbildung 93, 8.12. bis 12.12. Abbildung 94 und vom 13.12. bis zum 18.12. Abbildung 95 auf Sonde 1. Die erste und dritte Anomalie wird nur auf Sonde 1 gefunden, möglicherweise ist das Signal an Sonde 2 bei der 1. Anomalie am 1.12. etwas erhöht. Der starke Anstieg am Ende der Messung von Sonde 1 ist auf einen Ausfall des Kühlwassers und damit auf eine Beschädigung der Sonde zurückzuführen.

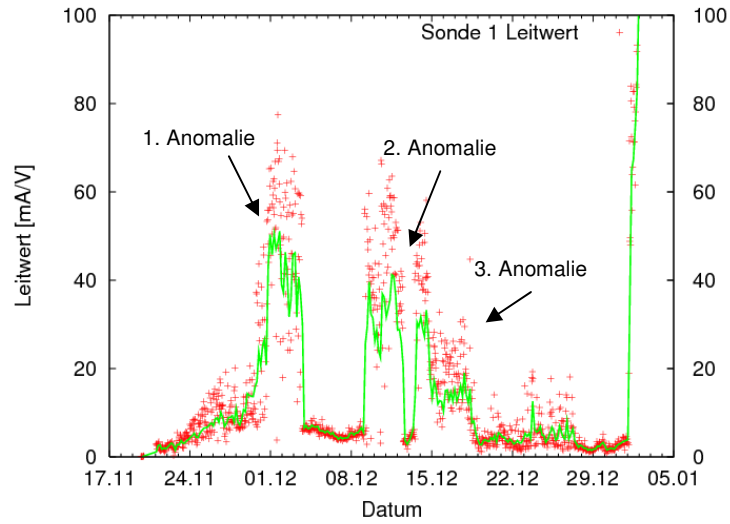


Abbildung 91: Verlauf des KLVs von Sonde 1, 2. Zug, grün: Mittelung über 10 Werte, die weiter unten diskutierten Anomalien sind gekennzeichnet

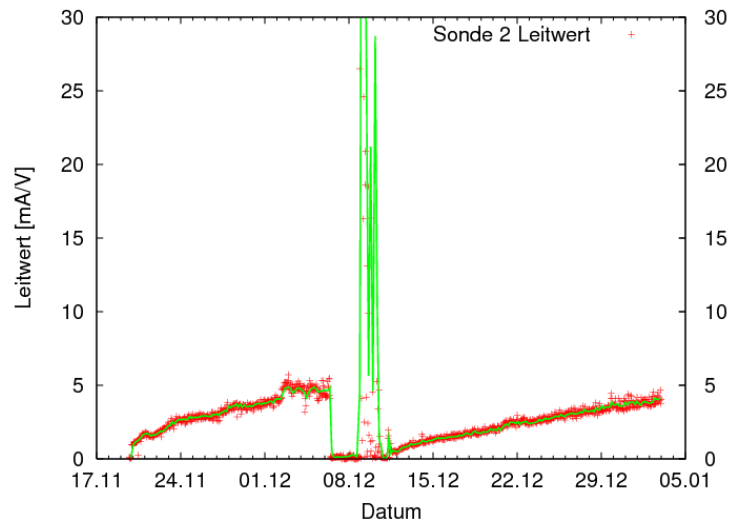


Abbildung 92: Verlauf des KLVs von Sonde 2, 3. Zug, grün: Mittelung über 10 Werte

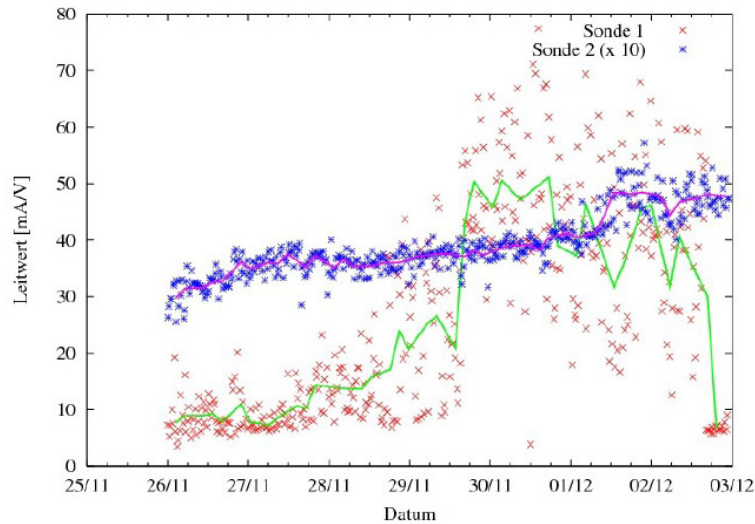


Abbildung 93: 1. Anomalie: Anstieg des KLVs von Sonde 1, 2. Zug vom 29.11 – 2.12., grün und lila: Mittelung über je 10 Werte, das Signal von Sonde 2, 3. Zug ist als Vergleich dargestellt und 10-fach gespreizt

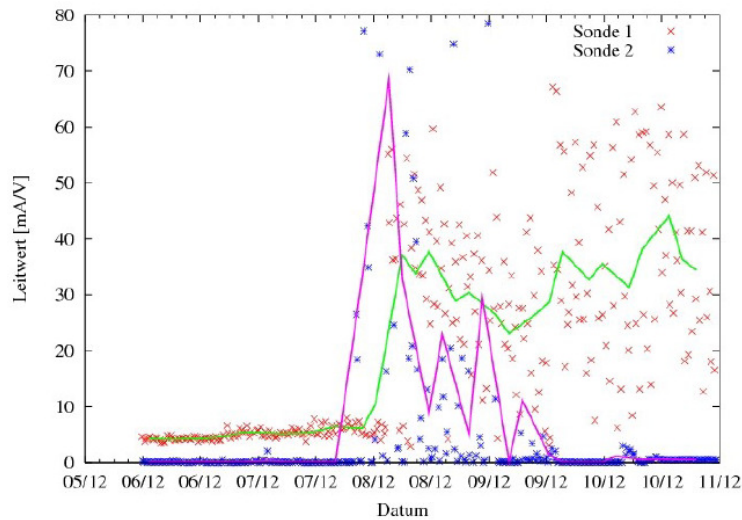


Abbildung 94: 2. Anomalie: Anstieg des KLVs von Sonde 1, 2. Zug und Sonde 2, 3. Zug vom 8.12. – 12.12.; grün und lila: Mittelung über je 10 Werte, das Signal von Sonde 2 ist kritisch zu betrachten, da vom 6.12 – 12.12. die Sondentemperatur stark abfiel, vgl. Abbildung 97

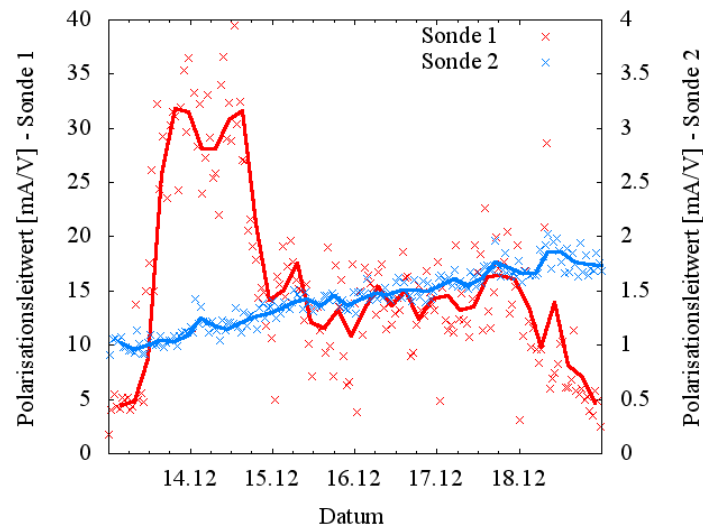


Abbildung 95: 3. Anomalie: Anstieg des KLWs von Sonde 1, 2. Zug und Sonde 2, 3. Zug vom 13.12. – 18.12, rot und blau: Mittelung über je 10 Werte, man beachte die unterschiedliche Skalierung

Auffällig ist das Temperaturverhalten von Sonde 2: am 5.12. gegen 19:00 fiel die Sonden-temperatur rasch auf ca. 100° C, siehe Abbildung 96 und Abbildung 97. Ein Fehler im Thermoelement zur Regelung konnte ausgeschlossen werden, da beide Thermoelemente die niedrigere Temperatur anzeigten. Die Kühlluft wurde auf null reduziert, (blaue Kurve), ein Ausfall des Regelventils lag somit nicht vor. Ebenso kann eine Undichtigkeit der Wasserkühlung des Sondenkörpers ausgeschlossen werden, da im Kühler kein Wasserverlust feststellbar war. Eine mögliche Erklärung wäre eine starke Reduzierung des Wärmeeintrags in die Sonde, etwa durch massive Ablagerungen unterhalb der Sonde auf den darunterliegenden Überhitzern (Sonde 2 wird von unten angeströmt) oder das Eindringen von Kondenswasser in den Sondenkopf. Da es sich hierbei um einen einmaligen Vorfall handelt, sollen die Messdaten nicht weiter analysiert werden und somit wird auch auf weitergehende Erklärungen verzichtet. Die Messung des Korrosionsleitwerts an Sonde 2 lief nach der Unterbrechung weiter, wie Abbildung 92 zeigt. Seit Sonde 2 die Arbeitstemperatur wieder erreicht hatte, stieg der Wert des Korrosionssignals wieder stetig an, ohne dass bis Ende der Messzeit ein stationärer Wert erreicht wurde.

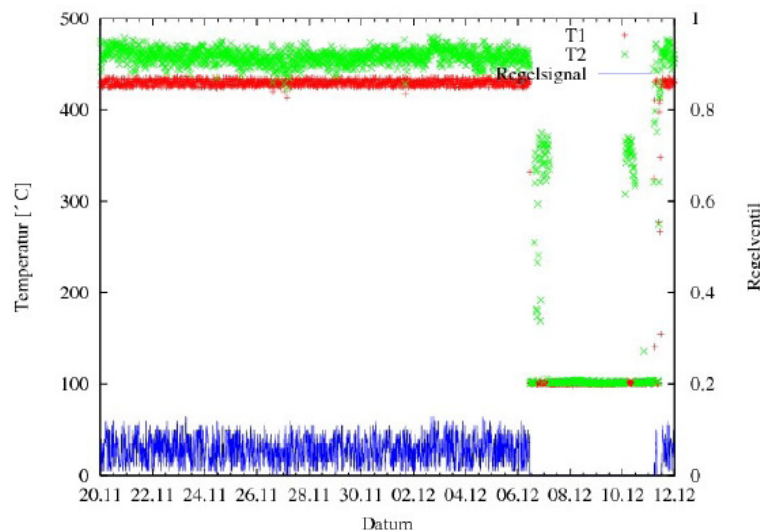


Abbildung 96: Temperaturverlauf von Sonde 2, 3. Zug vom 20.11.-12.12., T1 und T2 (rot und grün): Thermoelemente im Sondenkopf, Regelsignal (blau): Regelung des Ventils für die Luftkühlung des Sondenkopf

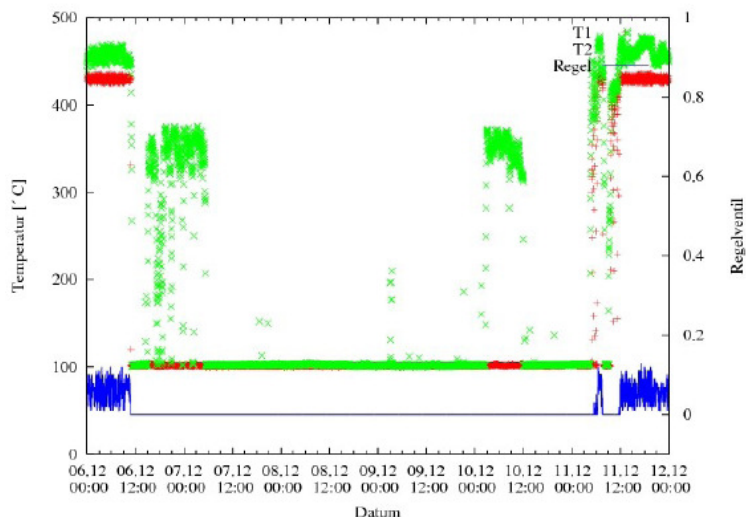


Abbildung 97: Vergrößerung des Temperaturverlaufs von Sonde 2, 3. Zug vom 6.12. – 12.12., T1 und T2 (rot und grün): Thermoelemente im Sondenkopf, Regelsignal (blau): Regelung des Ventils für die Luftkühlung des Sondenkopf

7.1.2 Vergleich mit Betriebsdaten

Die Anomalien in den elektrochemischen Messsignalen der Sonde 1 aus dem 2. Zug werden mit den Betriebsdaten der Anlage für die Rauchgaszusammensetzung, genauer mit dem CO - Gehalt verglichen, vgl. Abbildung 98 und Abbildung 99. Es findet sich vor den Anomalien z.T. ein Anstieg im CO – Wert, allerdings sind die zeitlichen Korrelationen sehr unterschiedlich. Sie liegen zwischen ca. 2 bis 5 Tagen und es wird auch nicht für jede Spitze im CO – Gehalt ein Anstieg im KLV beobachtet. Zusammenfassend scheint es eine eher schwache Korrelation zwischen einem erhöhten CO – Gehalt und einem Anstieg des KLVs zu geben. Vorstellbar ist hier, dass der CO – Gehalt ein Fingerprint für eine andere sich primär verändernde Komponente ist.

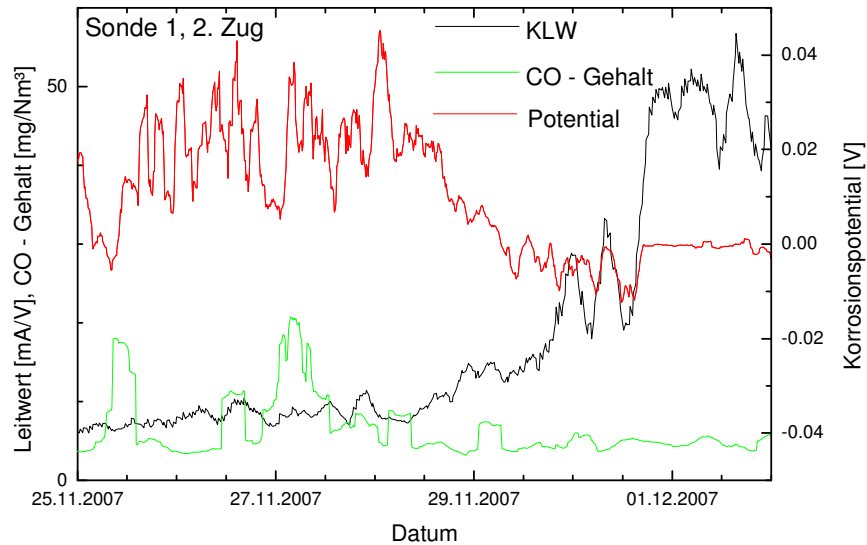


Abbildung 98: Leitwert und Potential jeweils über 10 Werte gemittelt von Sonde 1, 2. Zug bei der 1. Anomalie; CO – Gehalt am Kesselaustritt gemittelt über 2,5 h

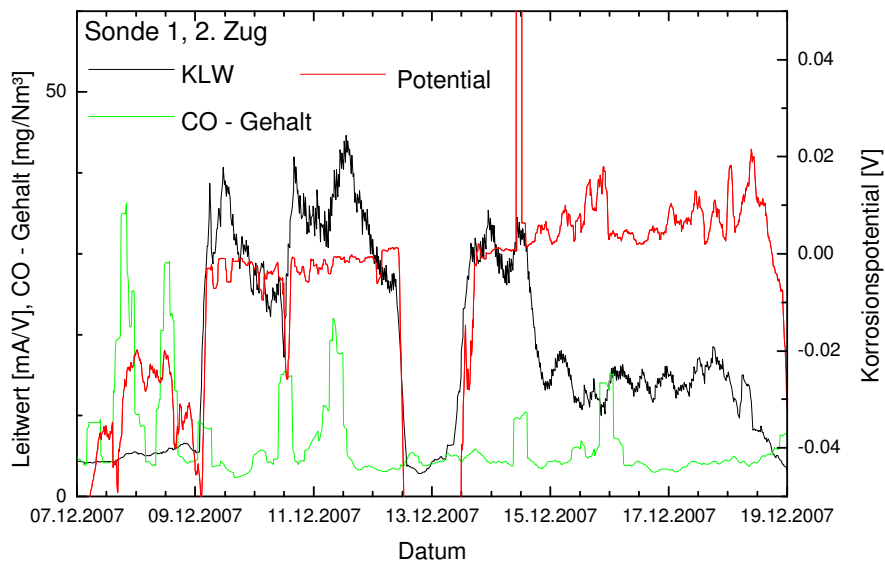


Abbildung 99: Leitwert und Potential jeweils über 10 Werte gemittelt von Sonde 1, 2. Zug bei der 2. und 3. Anomalie; ; CO – Gehalt am Kesselaustritt gemittelt über 2,5 h

7.1.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

Sonde 1 - 2. Zug

Anders als im GKS (vgl. Kapitel 2.3) findet man an der Anströmseite direkt auf dem Stahl zunächst keine Chloridschicht sondern ein Oxid, siehe Abbildung 100 und Abbildung 101. Eine Chloridschicht, die allerdings nicht geschlossen ist, findet man darüber, gefolgt von relativ reinem Eisenoxid, außen dann ein Oxid, in dem Alkalichloride und Alkalisulfate eingelagert sind. Auf der Abströmseite, siehe Abbildung 102, ist die Chloridschicht im Elementverteilungsbild etwas besser zu identifizieren, die folgende Oxidschicht ist wieder

zweigeteilt, diesmal aber im äußeren Bereich eher mit Chloriden durchsetzt. Abweichend von sonstigen Belagsanalysen, fällt im darauf folgenden Bereich des Belags die deutlich geschichtete Struktur auf, die möglicherweise mit den im Korrosionssignal gefundenen Anomalien zusammenhängt. Im Konzentrationsprofil ist diese Schichtung ebenfalls erkennbar als eine Zone mit hohem Eisen- aber niedrigerem Alkaligehalt (ca. 1,6 mm vom Stahl entfernt), siehe Abbildung 103. In dieser Abbildung sind im Gegensatz zum Elementverteilungsbild die Chloridschicht und die Chloride weiter außen nicht zu erkennen. Grund hierfür ist, dass für das Konzentrationsprofil die Verteilung der Elemente entlang einer Linie durch die Schichten analysiert wird, wobei man davon ausgeht, dass eine annähernd homogene Schichtverteilung vorliegt, was im vorliegenden Fall nicht gegeben ist.

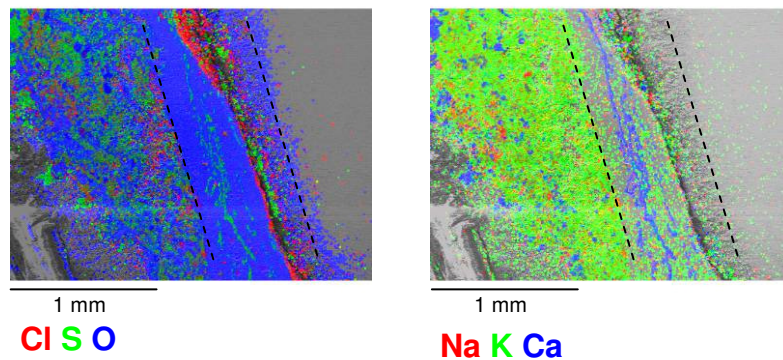


Abbildung 100: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 1, 2. Zug, der Stahl befindet sich rechts

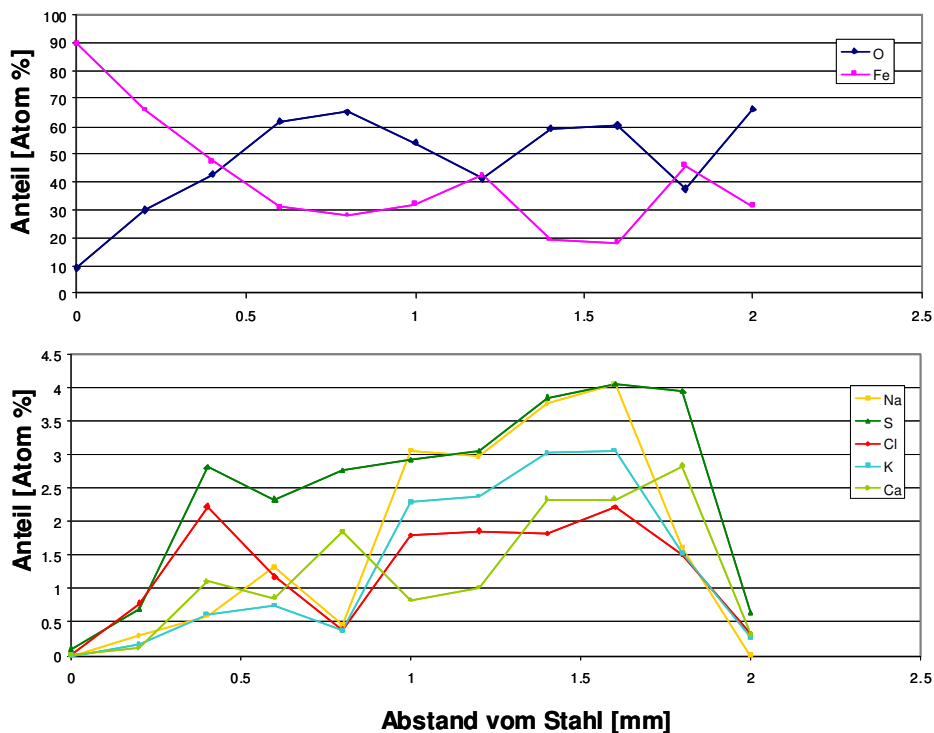


Abbildung 101: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 1, 2. Zug

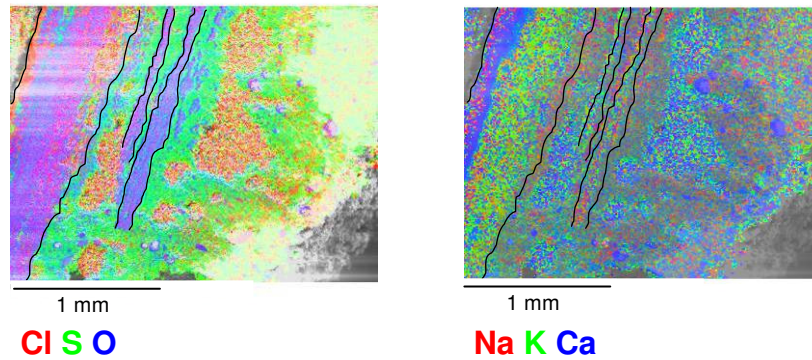


Abbildung 102: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 1, 2. Zug, der Stahl befindet sich links oben

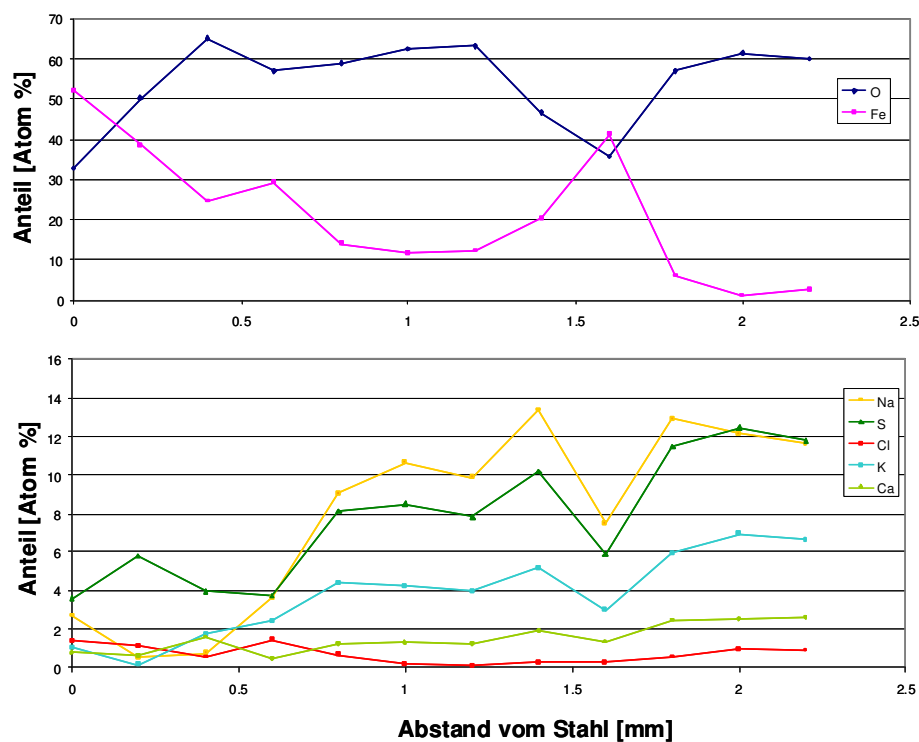


Abbildung 103: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 1, 2. Zug

Sonde 2 – 3. Zug

An Sonde 2 im 3. Zug findet man ebenfalls (wiederum im Gegensatz zu den Befunden im GKS) direkt am Stahl eine Eisenoxidschicht mit einer nur schwach ausgeprägten zweigeteilten Eisenchloridschicht, siehe Abbildung 104 und Abbildung 105. An der Abströmseite findet man hingegen wieder eine schichtartige Struktur mit wechselnd schwefel- und eisenreichen Gebieten, die auf recht instabile (oder zeitlich variable) Bedingungen in der Verbrennung hindeutet, siehe Abbildung 106 und Abbildung 107. Für beide Sonden gilt, dass auf der Abströmseite kaum Chlorverbindungen gefunden werden. Die Tatsache, dass diese geschichtete Struktur nur auf der Abströmseite beobachtet wird, deutet auf eine Abscheidung kleinster Partikel hin. Eine mögliche Erklärung ist, dass unter ungünstige Verbrennungsbedingungen verstärkt Chloride, unter anderem gasförmig, freigesetzt

werden können. Diese kondensieren im Flug und setzen sich als kleine Partikel bevorzugt auf die Abströmseite der Sonde ab. Aufgrund der geringen Größe erfolgt eine schnelle und somit vollständige Sulfatierung dieser Partikel weshalb man kaum Chlor findet, siehe Abbildung 105.

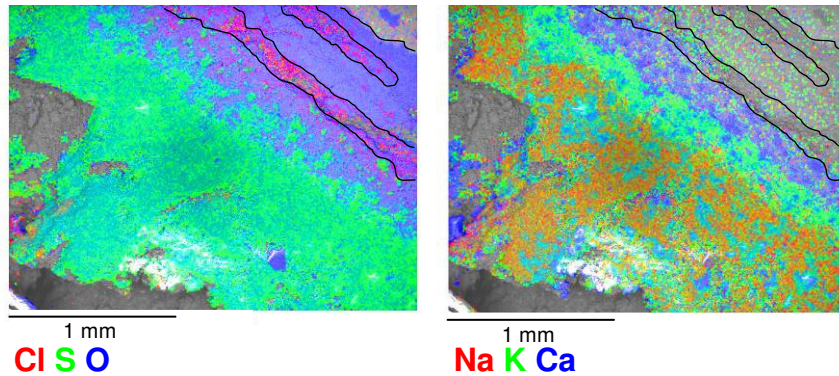


Abbildung 104: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich rechts oben

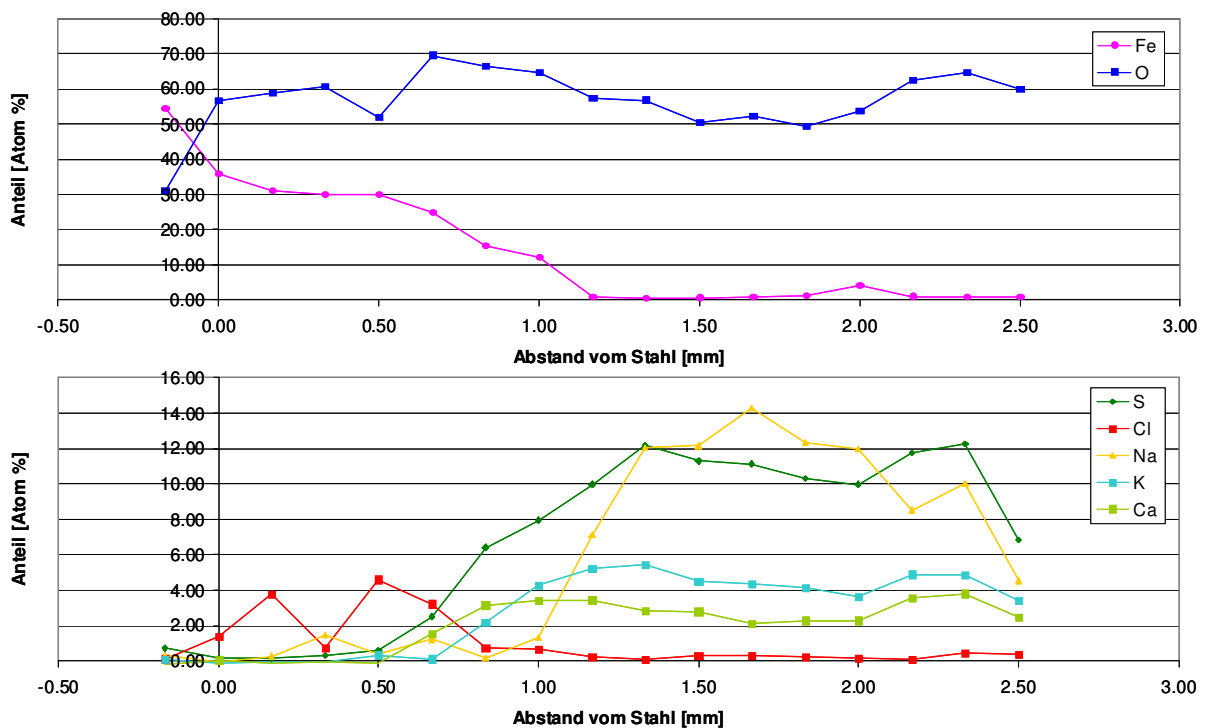


Abbildung 105: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug

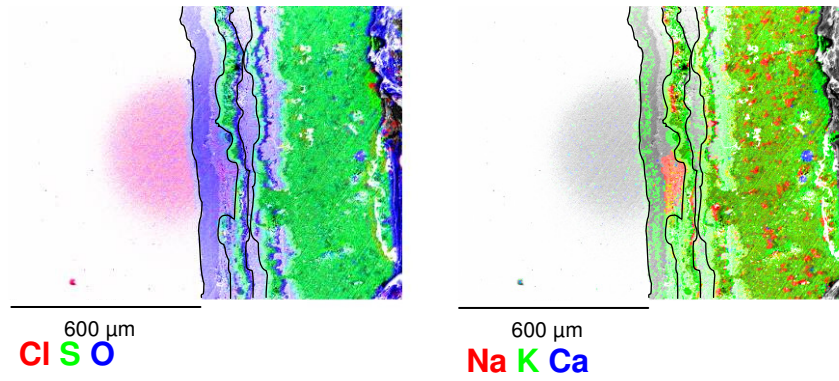


Abbildung 106: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich links

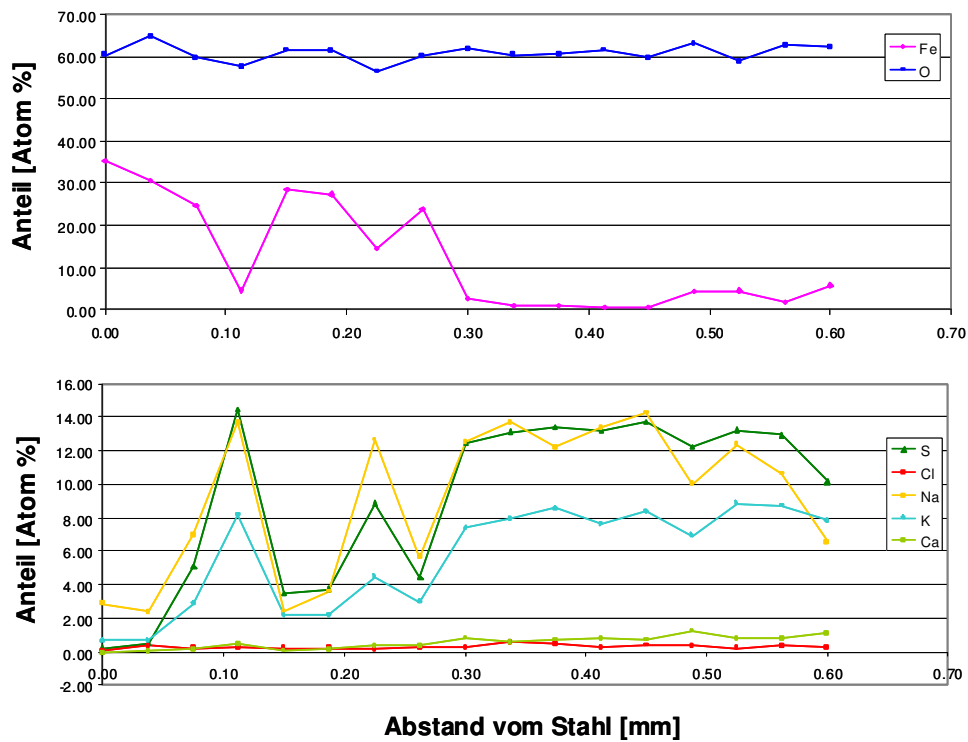


Abbildung 107: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug

7.2 Anlage 2

Bei Anlage 2 handelt es sich um eine Anlage mit Rückschubrost mit Mittelstromfeuerung der Firma Martin GmbH. Das Rauchgas durchströmt vier Züge, wobei die ersten drei vertikal und der vierte horizontal ausgerichtet sind, die Verdampfer, Überhitzer und Economiser befinden sich im 4. Zug.

7.2.1 Elektrochemische Messungen

Es wurde an zwei Positionen in Linie 2 von Anlage 2 gemessen, im dritten Zug auf 8,20 m Höhe (Sonde 2) bei einer Rauchgastemperatur von ca. 650° C und im vierten Zug auf 12,80 m Höhe (Sonde 1) bei einer Rauchgastemperatur von ca. 580° C. Abbildung 108 zeigt den Verlauf des KLVs von Sonde 1 und 2. Die grünen Kurven sind über zehn Messwerte gemittelt. Da Sonde 1 nach dem Beginn der Messung noch einmal gedreht werden musste, bildete sich ein leichter Kurzschluss zwischen einer Kontaktleitung und der Masse, so dass die Signale nicht mehr zuverlässig waren. Es wurde daher beschlossen, den Sondenkopf am 8.4.2008 noch einmal zu wechseln. Wie erwartet, zeigt Sonde 1 aufgrund der niedrigeren Rauchgastemperatur ein deutlich schwächeres Signal als Sonde 2. Der zeitlich verzögerte Signalanstieg liegt zum einen am späteren Start, zum anderen wohl auch an der geringen Korrosionsbelastung/Belagsbildung, die dazu führt, dass sich erst nach geraumer Zeit ein hinreichend ionenleitender Belag ausbildet. Dennoch erkennt man, dass viele charakteristische Fluktuationen bereits ab Beginn der Messung auf beiden Sonden gefunden werden, Abbildung 109. Die Ursache für den starken Anstieg im Signal von Sonde 2, 3. Zug um den 5.5 ist nicht geklärt.

Bei den Schwankungen im Zeitraum vom 8.5.-11.5. handelt es sich um systematische Variationen der Temperatur des Sondenkopfes, um die Abhängigkeit des Korrosionssignals von der Rohrwandtemperatur zu ermitteln (siehe Kapitel 7.2.2).

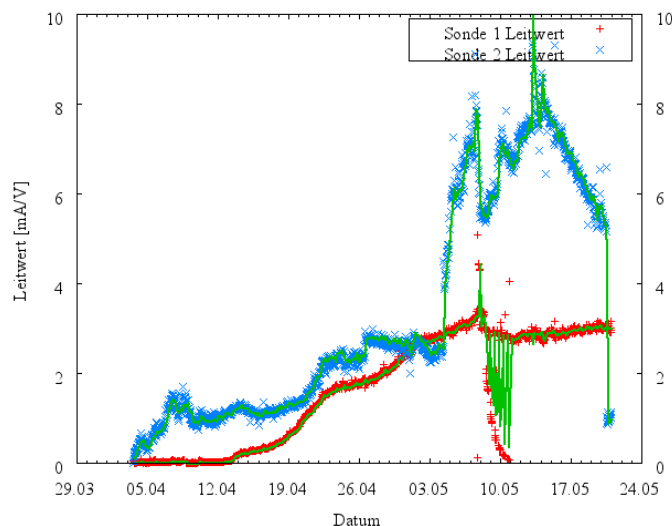


Abbildung 108: Leitwerte von Sonde 2, 3. Zug (blau) und Sonde 1, 4. Zug (rot), grün: gemittelt über zehn Werte

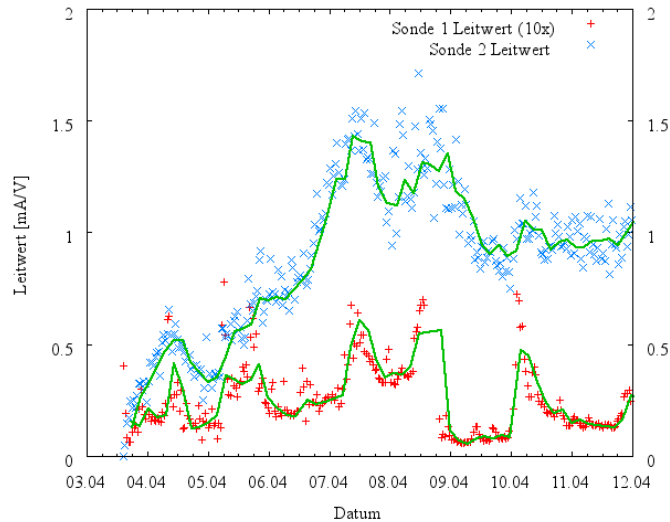


Abbildung 109: Leitwerte in der Anfangsphase der Messung bis 12.4. von Sonde 2, 3. Zug (blau) und Sonde 1, 4. Zug (rot) zehnfach gespreizt, grün: gemittelt über 10 Werte

7.2.2 Variation der Sondentemperatur

In einem Zeitraum von drei Tagen wurde systematisch die Rohrwandtemperatur der Sonde 1 im 4. Zug variiert, um die Abhängigkeit der Korrosion von der Rohrwandtemperatur zu ermitteln.

Abbildung 110 (links) zeigt das Ergebnis dieses Experiments. Es wurde im Wechsel die Sondenkopftemperatur für fünf Stunden auf einen abweichenden Wert und anschließend wieder für fünf Stunden auf den Standardwert von 430° C eingestellt. Hiermit sollte gewährleistet werden, dass sich im Belag immer wieder die Ausgangssituation stabilisieren konnte. Es wurde bei Temperaturen von 460°C, 440°C, 400°C, 380°C, 360°C, 340°C, 320°C und 300°C gemessen.

Die Werte sind in einer Arrheniusauftragung (d.h. Logarithmus des Polarisationsleitwerts gegen die reziproke Temperatur) dargestellt. Aus einer solchen Auftragung kann die Aktivierungsenergie ermittelt werden, die für den Prozess charakteristisch ist, siehe Kapitel 6.1.2. Im Vergleich zum GKS mit einer Aktivierungsenergie von 36 kJ/mol für den 3. Zug (580°C Rauchgastemperatur) findet man für Anlage 2 eine etwa doppelt so große Aktivierungsenergie von 75 kJ/mol, was bedeutet, dass hier der Korrosionsangriff deutlich stärker von der Temperatur abhängt (bei aber deutlich kleineren Absolutwerten des Leitwerts). Bei Messungen im 2. Kesselzug an der RW im GKS (bei 710°C) ergibt sich ebenfalls eine vergleichsweise höhere Aktivierungsenergie von 62 kJ/mol, siehe Kapitel 6.1.2.

Bei 260°C wurde im GKS eine Variation über zwei bis drei Tage durchgeführt, siehe Abbildung 110 rechtes Bild schwarzes Quadrat. Dieser Messwert passt in die Reihe der Kurzzeitvariationen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, so dass es gerechtfertigt ist, die Aktivierungsenergie über Variationen der Sondenkopftemperatur von einigen Stunden zu ermitteln.

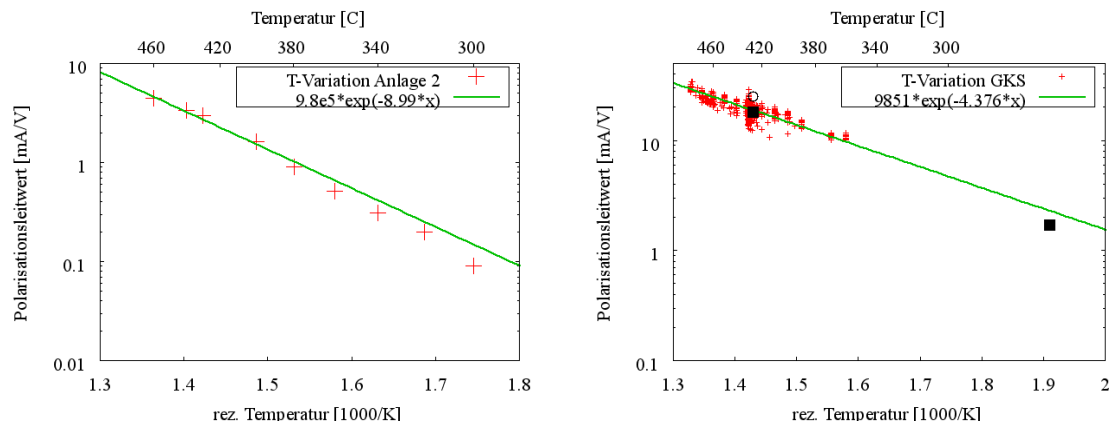


Abbildung 110: Polarisationsleitwert bei unterschiedlichen Temperaturen in Anlage 2 (links), im Vergleich entsprechende Werte aus dem GKS (rechts)

7.2.3 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

Nach dem Ausbau der Sonden werden insgesamt an drei Sondenringen die Beläge untersucht:

- Sonde 2, 3. Zug nach 50 Tagen Messzeit
- Sonde 1, 4. Zug nach 5 Tagen Messzeit
- Sonde 1, 4. Zug nach 45 Tagen Messzeit

Bei dem Sondenwechsel im 4. Zug (nach den ersten fünf Tagen) wurde ein komplett neuer Messkopf eingebaut.

Sonde 2 – 3. Zug – Verweilzeit 50 Tage

In Abbildung 111 und Abbildung 112 ist die Elementverteilung des Korrosionsprodukts und der Beläge auf der Anströmseite sowie in Abbildung 113 das Konzentrationsprofil der Sonde aus dem 3. Zug zu sehen. Im Vergleich zum GKS findet sich direkt am Stahl keine geschlossene Eisenchloridschicht. Typischerweise sättigt diese am GKS nach ca. 200 h bei einer Dicke von 200 µm. Allerdings finden sich bei Anlage 2 weiter außen im Belag schichtartige Chloranreicherungen. Dies könnte auf einen zeitweise verstärkten Antransport von Alkalichloriden deuten, die dann allerdings nicht sulfatiert werden. Somit wurde das Chlor nicht freigesetzt und konnte nicht zum Stahl gelangen, um dort die Hochtemperaturchlorkorrosion voranzutreiben. Auch die typische Ausbildung einer zweigeteilten Oxidschicht, mit relativ sauberen Fe₃O₄ am Stahl und von Sulfaten und Chloriden durchsetztem Fe₂O₃ außen wird nicht beobachtet, dies wird vor allem in der schnellen Abnahme des Eisengehalts deutlich, vgl. Abbildung 113, in ca. 0,6 mm Entfernung vom Stahl ist dieser bereits nahezu null. Dies ist natürlich auf die geringe Korrosionsrate und somit den geringen Austrag von Eisen aus dem Stahl zurückzuführen. Der Anteil von Eisen im Rauchgas, der bei 3-4 Massen% liegt wird wohl in den Belägen so stark verdünnt, dass er bei der Analyse nicht nachgewiesen werden kann. Insgesamt scheint es sich hier eher um eine schichtartige Ansammlung von Sulfaten und Chloriden zu handeln. Auffällig ist zudem der hohe Gehalt von Natrium und zum Teil Kalium nahe am Stahl, im GKS finden sich diese Elemente typischerweise erst weiter außen im Korrosionsprodukt. D.h. obwohl

Chloride in den Belägen gefunden werden, findet nur ein sehr schwacher Korrosionsangriff statt. Mögliche Ursachen hierfür können zum Einen sein, dass die chlorhaltigen Partikel nicht sulfatiert werden, weil zu wenig SO_2 bzw. SO_3 vor Ort vorhanden ist, oder dass die Partikelgröße ungünstig für die Freisetzung von Chlor ist.

Auf der Abströmseite sind die Verhältnisse ähnlich, direkt am Stahl bildet sich zwar eine Oxidschicht aus, Chloride werden so gut wie nicht bzw. zu einem kleinen Teil wieder außen im Belag gefunden, vgl. Abbildung 114 - Abbildung 116.

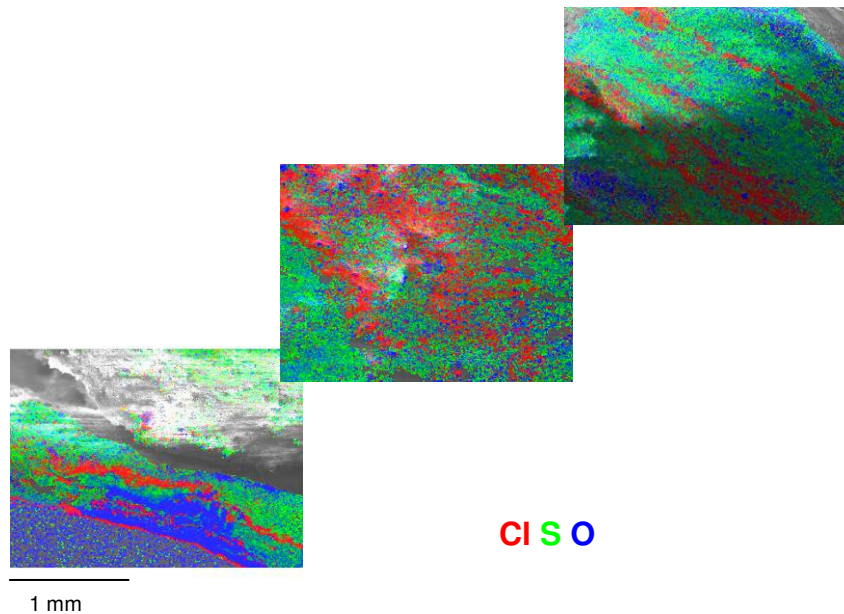


Abbildung 111: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich links unten, die Rauchgasseite rechts oben

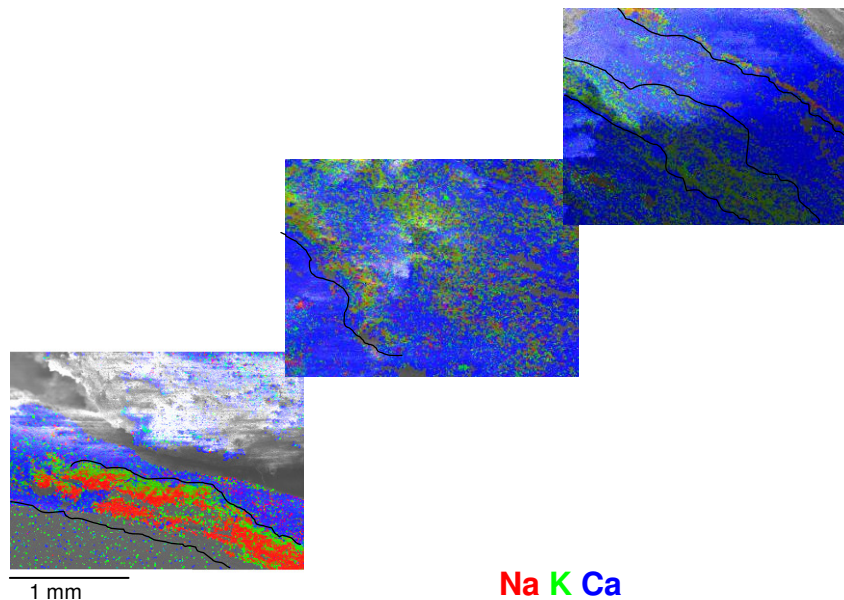


Abbildung 112: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich links unten, die Rauchgasseite rechts oben

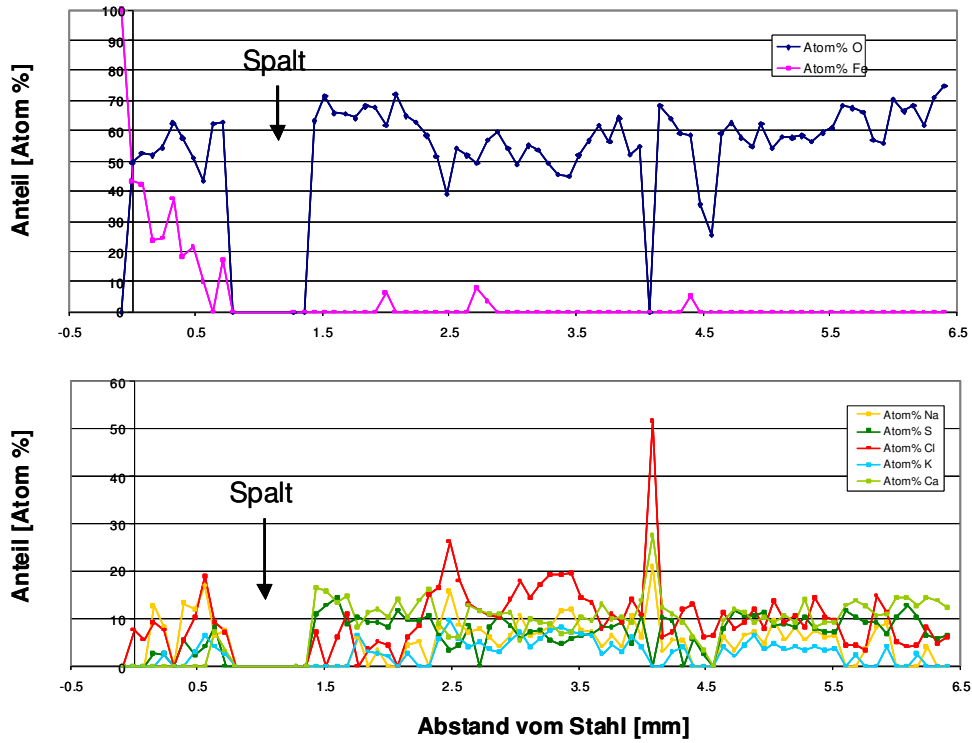


Abbildung 113: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 2, 3. Zug, in dem Spalt zwischen 0.7 und 1.3 mm ging der Belag präparationsbedingt verloren, Analyse über die vollständige Belagsdicke

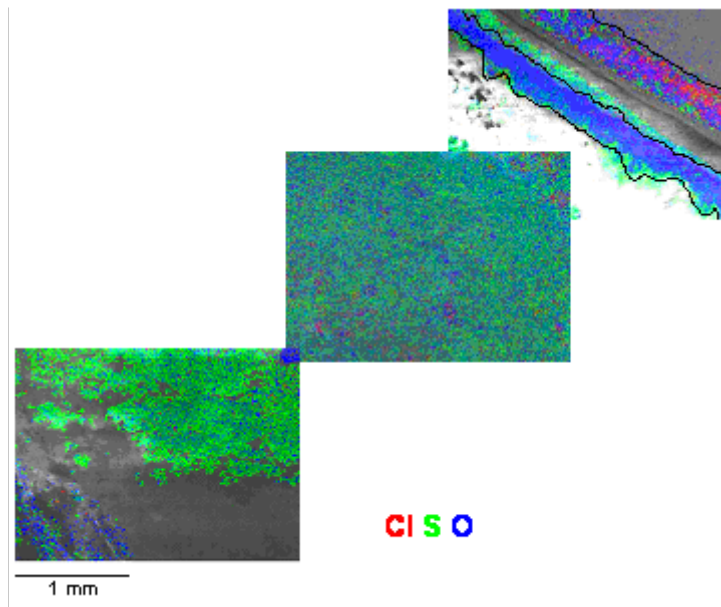


Abbildung 114: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich rechts oben, die Rauchgasseite links unten, der überstrahlte Bereich im oberen Bild besteht hauptsächlich aus Sulfaten

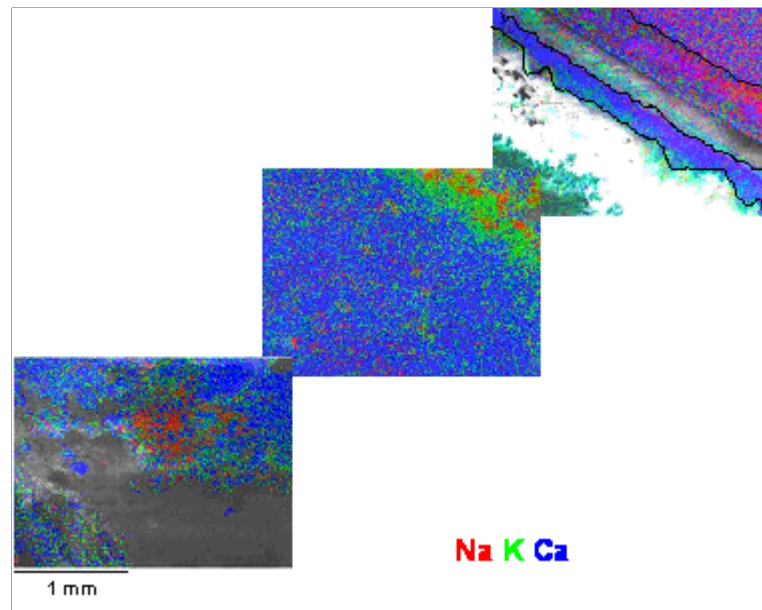


Abbildung 115: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, der Stahl befindet sich rechts oben, die Rauchgasseite links unten, der überstrahlte Bereich im oberen Bild besteht hauptsächlich aus Sulfaten

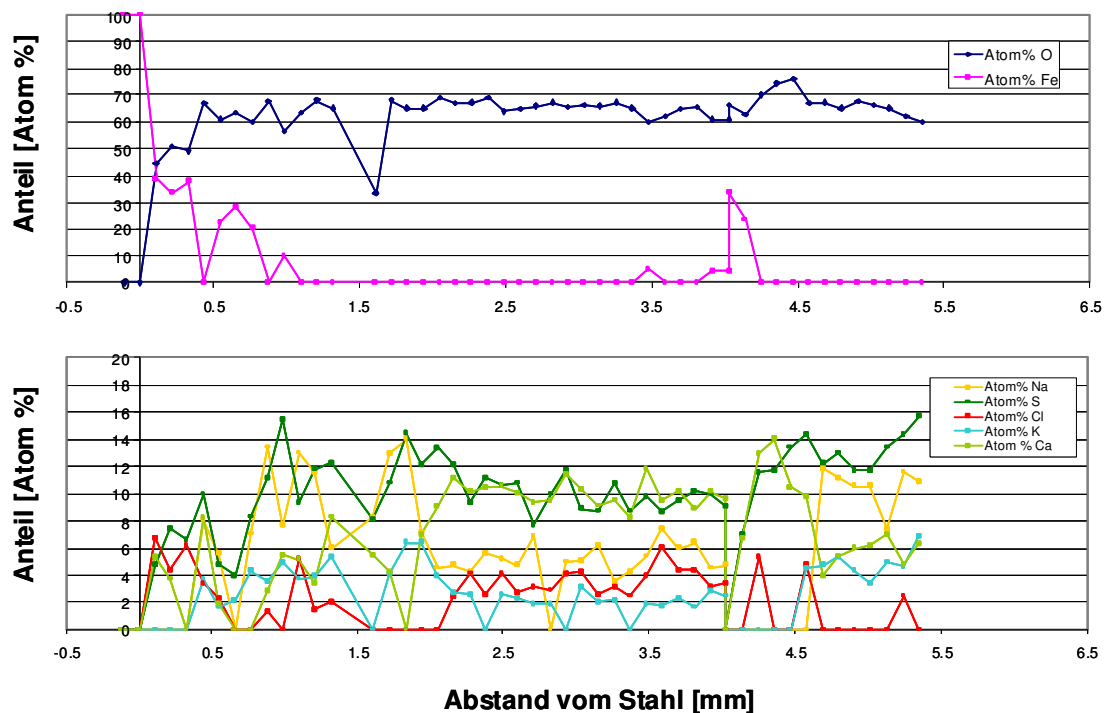


Abbildung 116: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 2, 3. Zug, Analyse über die vollständige Belagsdicke

Sonde 1 – 4. Zug – Verweilzeit 5 Tage

Bei der Analyse dieser Sonde wird nicht zwischen An- und Abströmseite unterschieden.

Wiederum wird keine geschlossene Chloridschicht auf dem Stahl beobachtet, sondern nur ein Oxid das leicht von Chloriden bzw. Sulfaten durchsetzt ist, siehe Abbildung 117 und

Abbildung 118. Im GKS wird die Ausbildung einer Chloridschicht bereits nach ca. 20,5 h beobachtet, vgl. Abbildung 119.

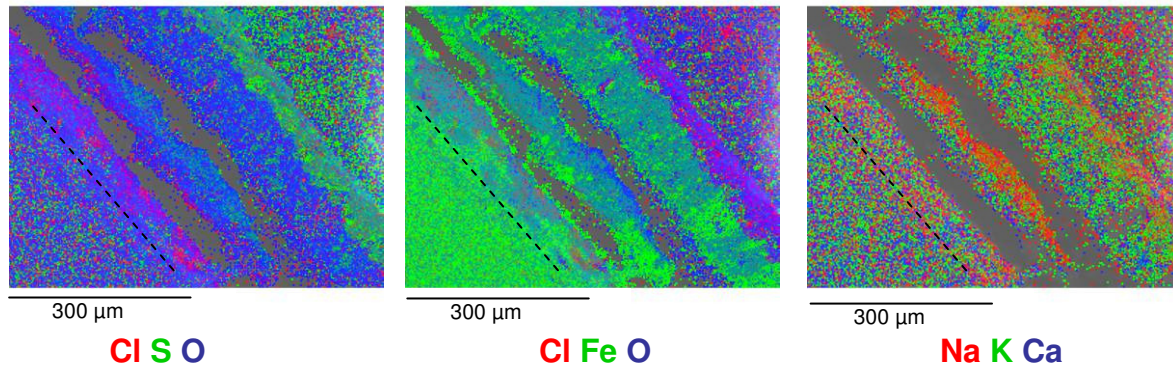


Abbildung 117: Elementverteilung auf Sonde 1, 4. Zug nach 5 Tagen, der Stahl befindet sich links unten, die Rauchgasseite rechts oben

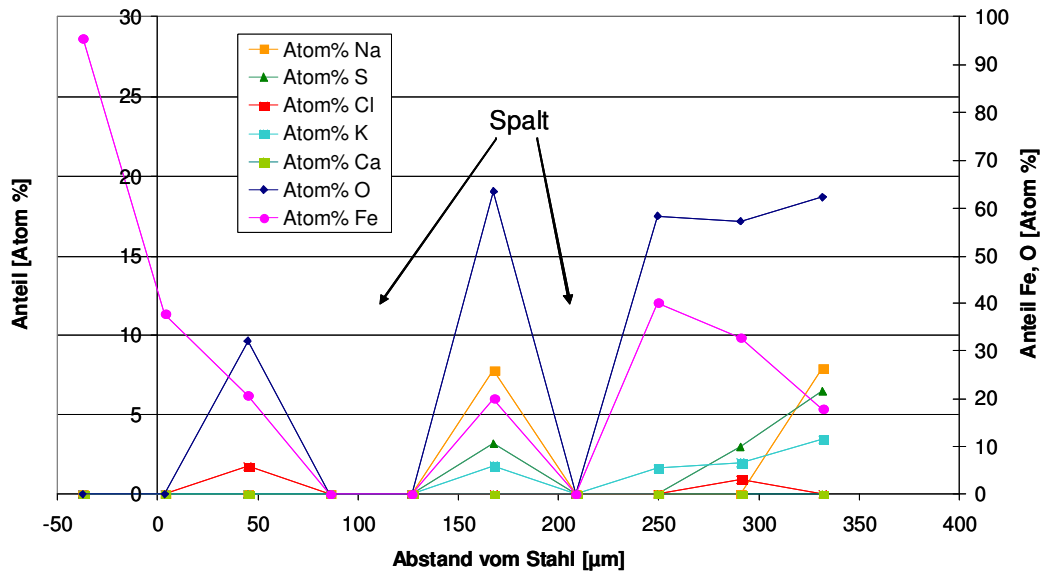


Abbildung 118: Konzentrationsprofil auf Sonde 1, 4. Zug nach 5 Tagen, in den Spalten ging das Material präparationsbedingt verloren, Analyse über die vollständige Belagsdicke

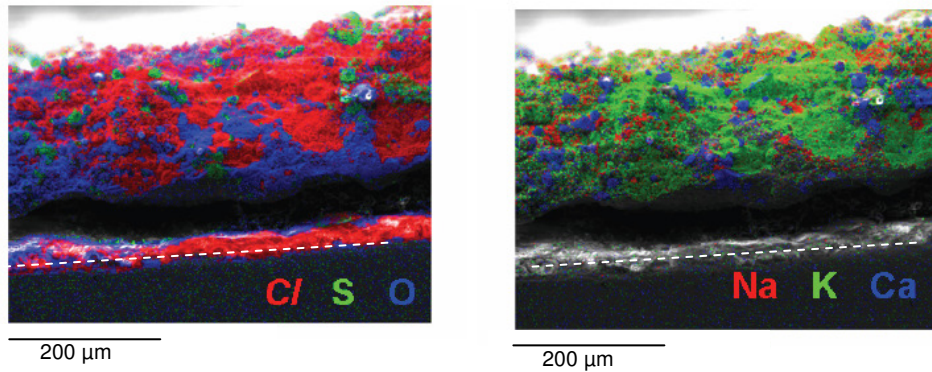


Abbildung 119: Elementverteilung auf einem Sondenring aus dem GKS nach 20,5 stündigem Verbleib in der Anlage (3. Zug, 580 °C Rauchgastemperatur), der Stahl befindet sich unterhalb der gestrichelten Linien [Waldmann, 2007]

Sonde 1 – 4. Zug – Verweilzeit 45 Tage

Auch nach einer längeren Verweilzeit der Sonde im 4. Zug wird weder auf der An- noch auf der Abströmseite eine Chloridschicht beobachtet, vgl. Abbildung 120 und Abbildung 122 bzw. und Abbildung 123 und Abbildung 124. Das scheinbar im Stahl auf der Anströmseite vorhandene Chlor wird bei einer quantitativen Analyse, vgl. Abbildung 121 nicht gefunden. Auch weiter außen im Korrosionsprodukt bzw. Belag finden sich im Gegensatz zur Sonde im 3. Zug keine Chloride. Das würde bedeuten, dass an dieser Position keine Ablagerung von chlorhaltigen Partikeln oder Kondensation von Chlorverbindungen aus der Gasphase mehr stattfindet. Interessant ist noch die hohe Konzentration von Eisen auf der Anströmseite zwischen ca. 0,7 und 1,7 mm Entfernung vom Stahl. Hier scheint es sich um eine Eisenoxidschicht zu handeln, ungewöhnlich ist, dass sich zwischen dieser und dem Stahl eine Natriumsulfatschicht ausgebildet hat.

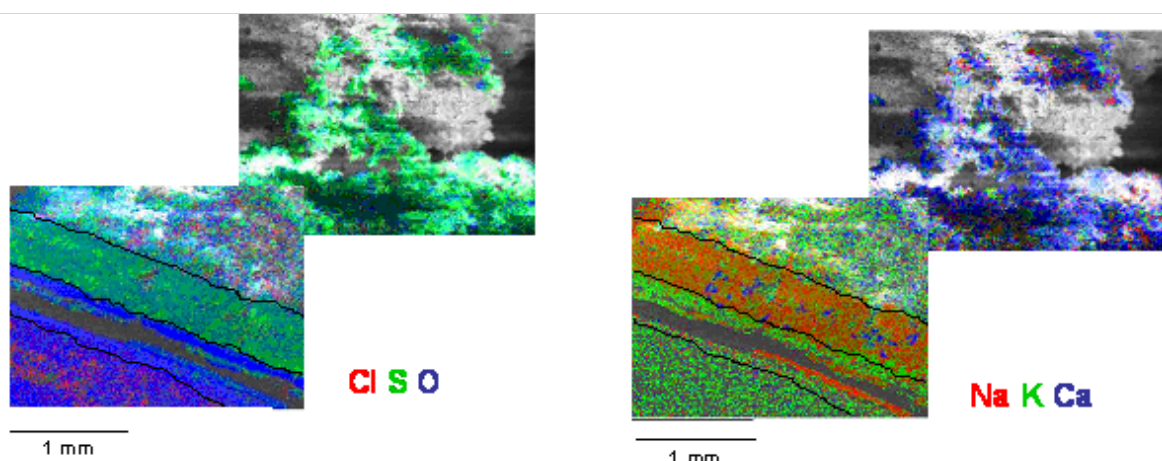


Abbildung 120: Elementverteilung auf der Anströmseite von Sonde 1, 4. Zug nach 45 Tagen, der Stahl befindet sich links unten (Skalierungsbalken: 1mm)

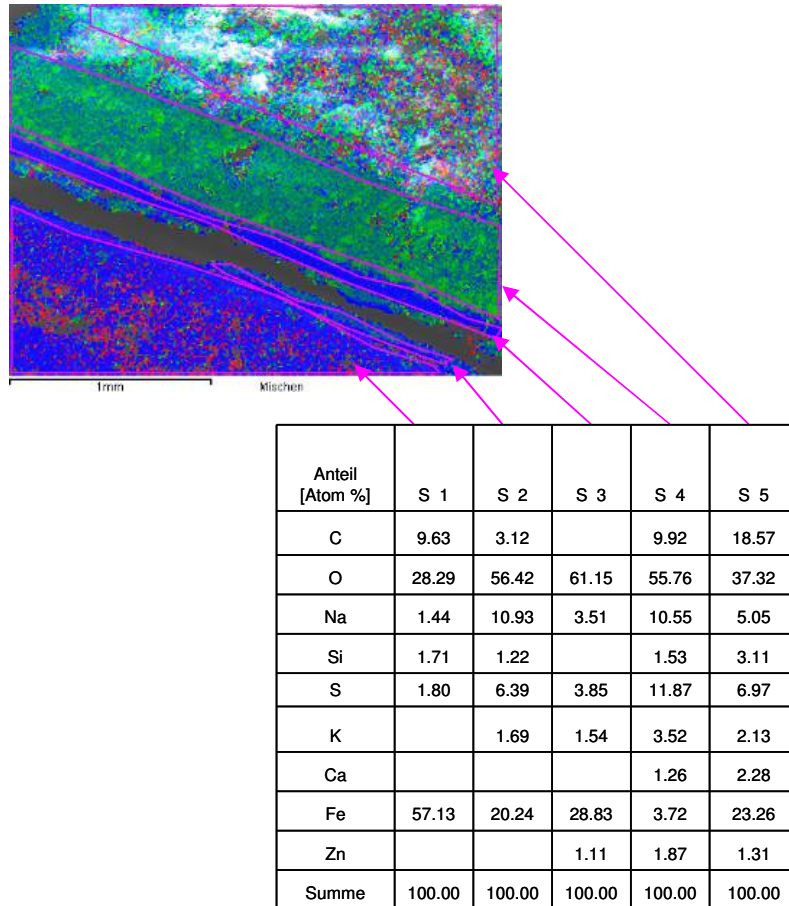


Abbildung 121: Quantitative Analyse der Elemente in den inneren Schichten von Sonde 1, 4. Zug, Anströmseite

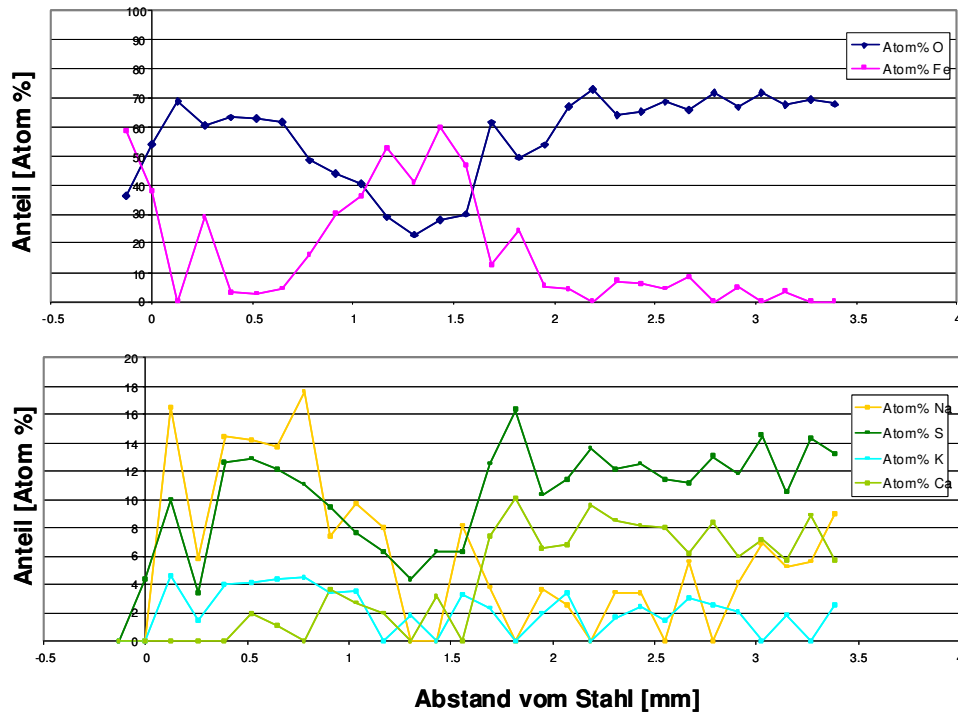


Abbildung 122: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite von Sonde 1, 4. Zug

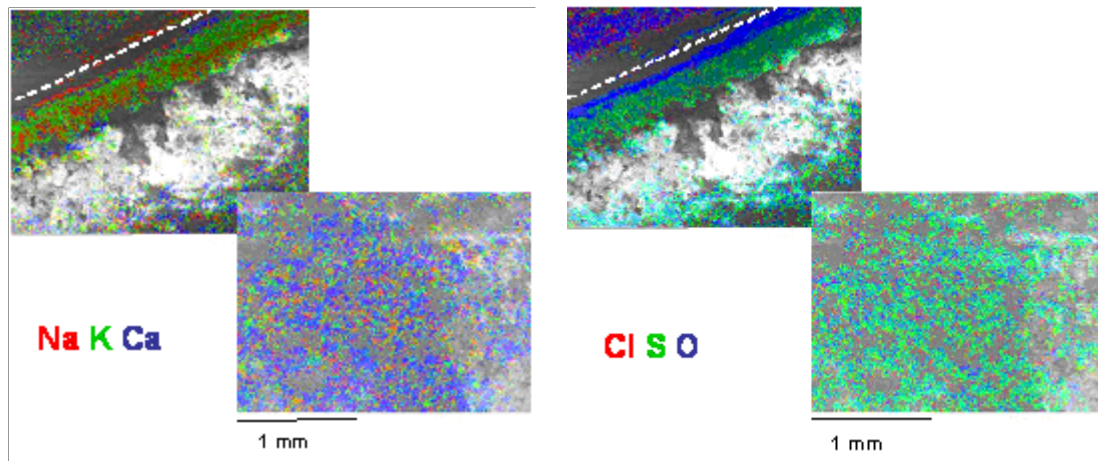


Abbildung 123: Elementverteilung auf der Abströmseite von Sonde 1, 4. Zug nach 45 Tagen, der Stahl befindet sich links oben (Skalierungsbalken: 1 mm)

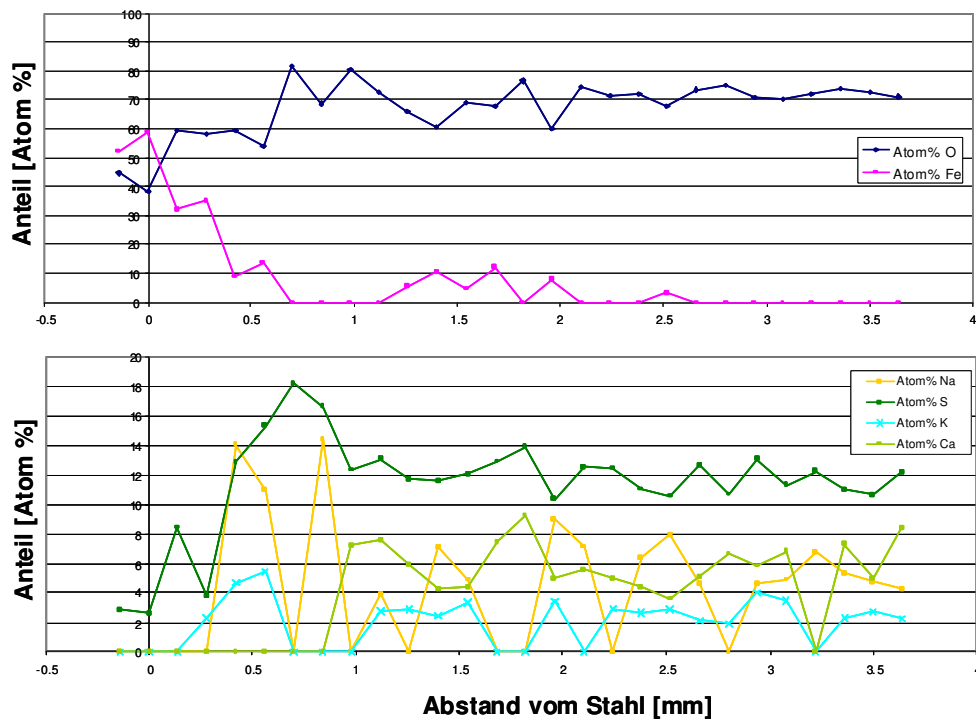


Abbildung 124: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite von Sonde 1, 4. Zug

7.3 Anlage 4

Bei Anlage 4 sind die Überhitzer im 2. von vier Vertikalzügen eingebaut.

Für die Messungen an Anlage 4 mit im Vergleich zum GKS höherer Korrosionsrate werden im Folgenden die Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge vorgestellt. Es wurde an zwei Positionen im 2. Zug gemessen, einmal „oben“ bei ca. 850°C Rauchgas-temperatur und einmal „unten“ bei ca. 750°C.

Obere Sonde

In Abbildung 125 und Abbildung 126 ist die Elementverteilung auf der Anströmseite zu sehen. Die Schichtstruktur ähnelt der üblicherweise im GKS beobachteten mit einer Eisenchloridschicht am Stahl, die ca. 250 μm dick ist. Es fällt auf, dass die Eisenoxidschicht sehr sauber ist und der Gehalt an Schwefel, Kalium und Calcium die 5% in den Einzelwerten nicht übersteigt. Natrium wird bei dieser Analyse nicht gefunden.

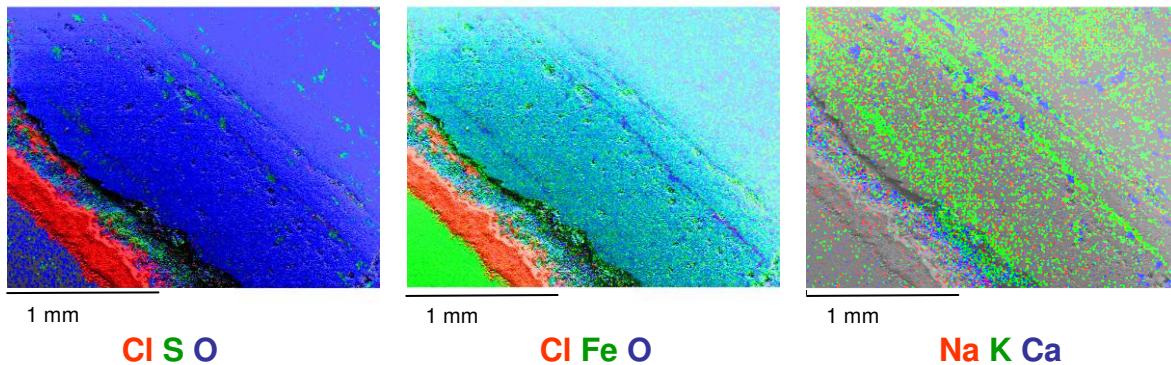


Abbildung 125: Elementverteilung auf der Anströmseite der oberen Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich unten links

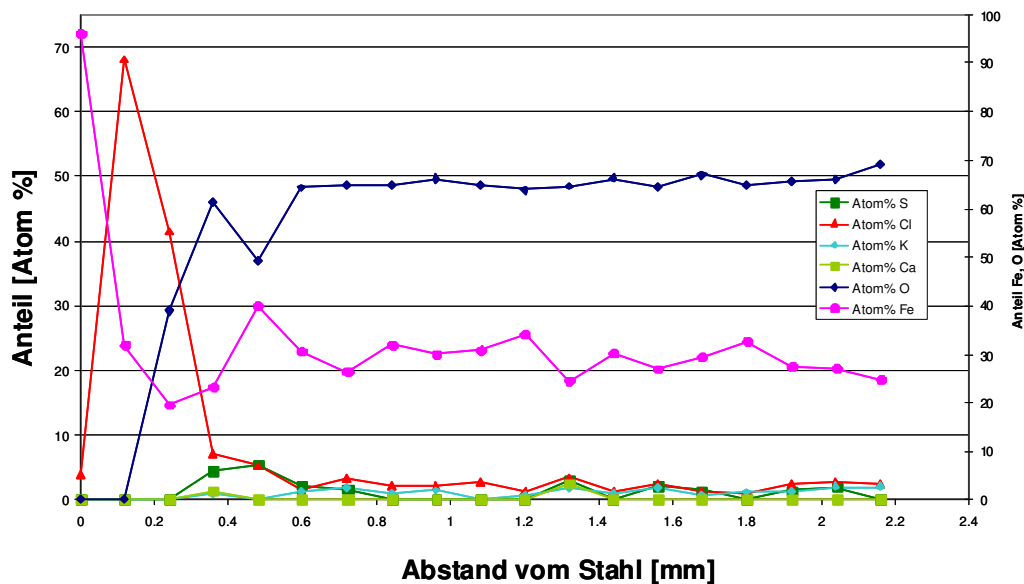


Abbildung 126: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der oberen Sonde im 2. Zug

Auf der Abströmseite, siehe Abbildung 127 und Abbildung 128, findet man eine im Vergleich zur Anströmseite sehr stark ausgeprägte Eisenchloridschicht von ca. 400 μm . Da die Zuordnung der An- und Abströmseite nach dem Ausbau der Sonde aus der Anlage leider nicht mehr eindeutig reproduziert werden konnte, besteht die Möglichkeit, dass die beiden Seiten vertauscht worden sind. Im Anschluss an das Eisenchlorid werden eine durchbrochene Eisensulfidschicht und eine geschichtete Eisenoxidschicht mit zwei Bereichen von relativ sauberem Oxid gefunden. Im Vergleich zur Anströmseite findet sich weiter außen auch etwas Schwefel, Kalium und Calcium und auch Natrium.

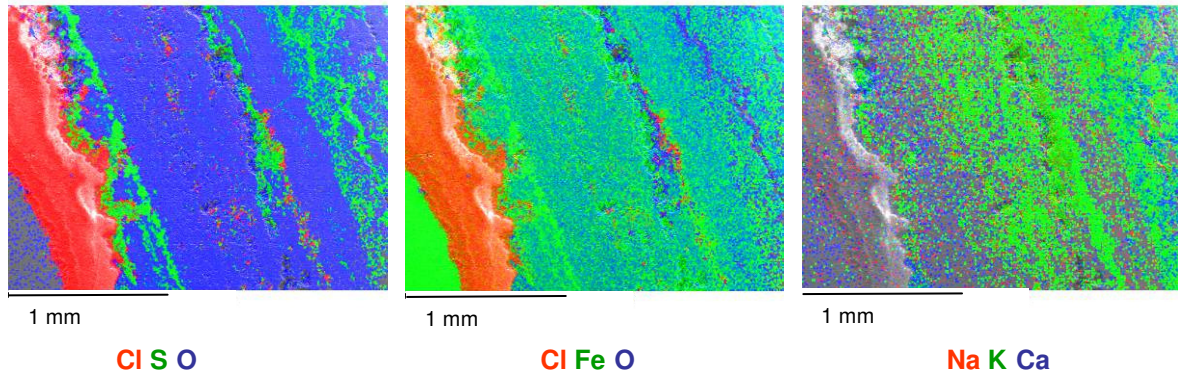


Abbildung 127: Elementverteilung auf der Abströmseite der oberen Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich links

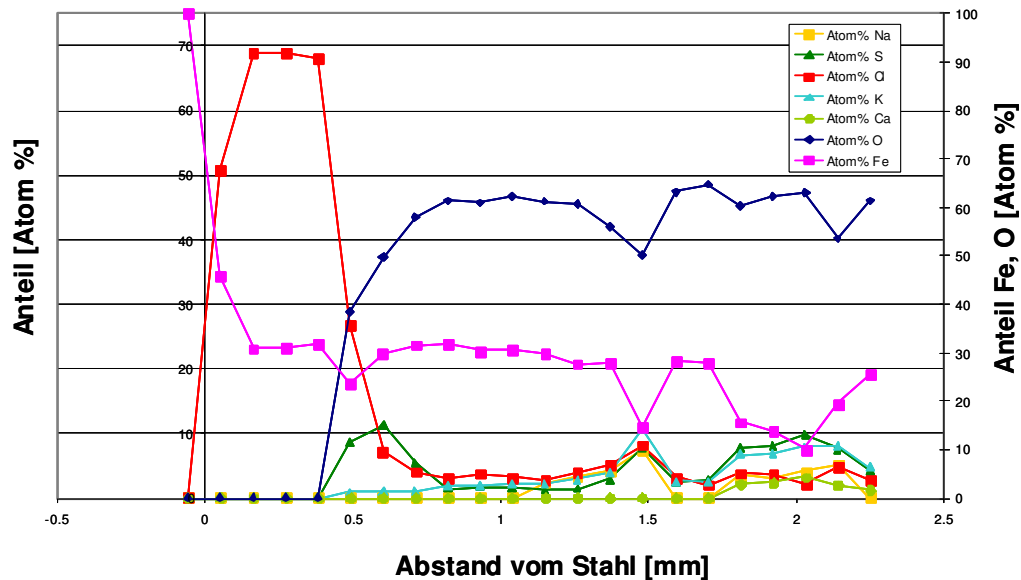


Abbildung 128: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der oberen Sonde im 2. Zug

Untere Sonde

In Abbildung 129 und Abbildung 130 ist die Anströmseite der Sonde zu sehen, die Eisenchloridschicht ist ca. 130 µm dick und somit deutlich dünner als an der oberen Sonde mit der höheren Rauchgastemperatur. Kalium und Natriumsulfat bilden eine schichtartige Struktur aus. Auf der Abströmseite, vgl. Abbildung 131 und Abbildung 132 scheint die Eisenchloridschicht dicker zu sein, ist aber auch von anderen Elementen wie Natrium, Kalium und Schwefel durchsetzt.

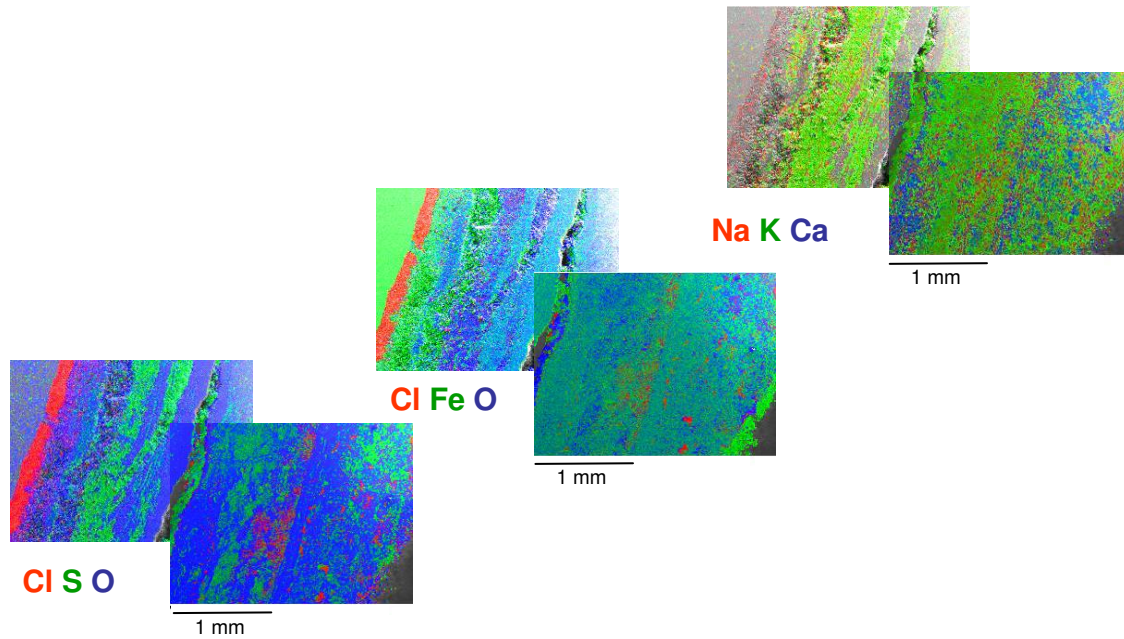


Abbildung 129: Elementverteilung auf der Anströmseite der unteren Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich links

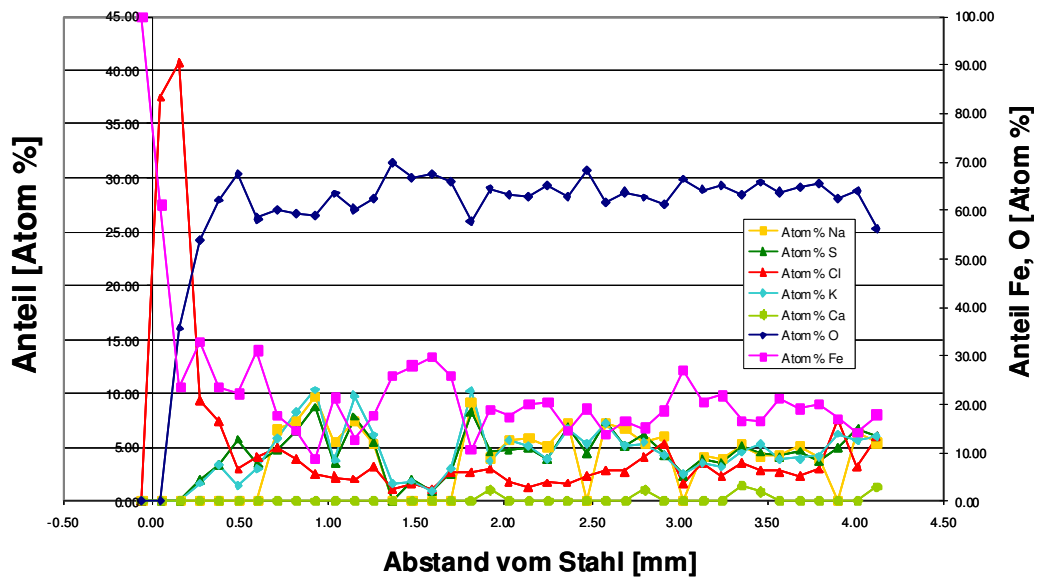


Abbildung 130: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der unteren Sonde im 2. Zug

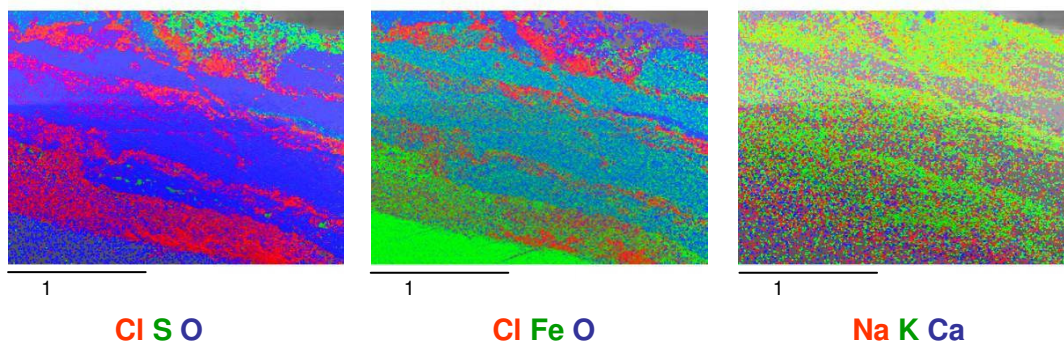


Abbildung 131: Elementverteilung auf der Abströmseite der unteren Sonde im 2. Zug, der Stahl befindet sich unten

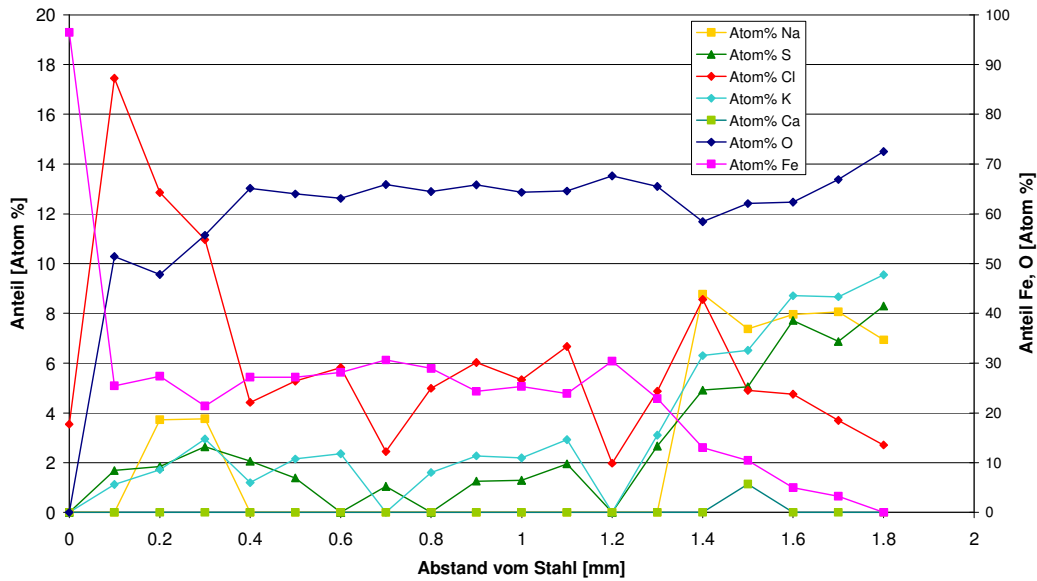


Abbildung 132: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der unteren Sonde im 2. Zug

7.4 Vergleich der Anlagen

7.4.1 Elektrochemische Messungen

Analog zu den Messungen im GKS wurde auch bei den Anlagen 1 und 2 nach Beendigung der Messungen die Abzehrung am Gewichtsverlustring bestimmt, vgl. Abbildung 133. Es zeigt sich, dass bei einer Normierung auf 1000 h die Werte in Anlage 2 im Vergleich zum GKS 66 bzw. 90% niedriger liegen. Für Anlage 1 ist der Wert im 3. Zug 74% niedriger, der im 2. Zug ist 60% höher, dies ist vor allem durch drei Anomalien mit sehr hohem Korrosionsangriff zurückzuführen, vgl. Kapitel 7.1.1. In Abbildung 134 und Abbildung 135 sind die Messung von Anlage 1 und 2 nochmals als berechnete Abzehrungen dargestellt, die Kalibrationsfaktoren sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

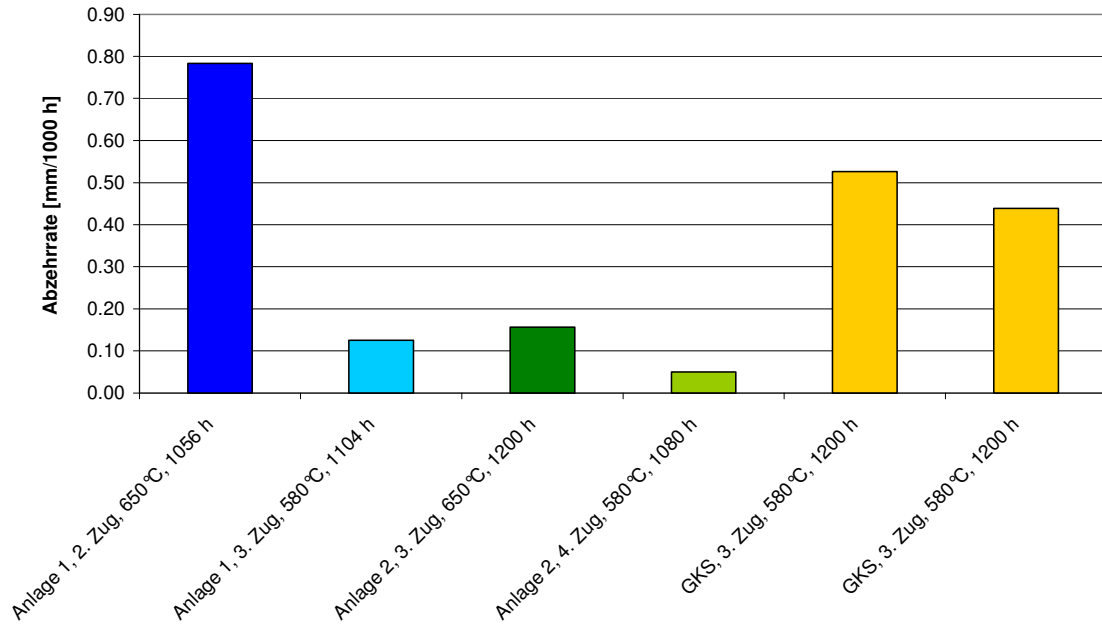


Abbildung 133: Vergleich der Abzehrungen am Massenverlusting an den verschiedenen Anlagen

Tabelle 9: Zusammenfassung der Kalibrationsfaktoren und Abzehrungen an Anlage 1, 2 und 4

Position, Rauchgastemperatur und Messzeit	Abzehrung am Massenverlusting [mm]	Abzehrung am Massenverlusting [mm/1000h]	integrierter Leitwert [mAs/V]	Kalibrationsfaktor [Vm/As]
Anlage 1, 2, Zug, 650°C, 1056 h	0.83	0.78	5.95E+07	1.39E-08
Anlage 1, 3, Zug, 580°C, 1104 h	0.14	0.13	1.30E+07	1.06E-08
Anlage 2, 3, Zug, 650°C, 1200 h	0.19	0.16	1.38E+07	1.36E-08
Anlage 2, 4, Zug, 580°C, 1080 h	0.05	0.05	6.95E+06	7.79E-09
Anlage 4, 2, Zug oben, 850°C, 1200 h	1.19	0.99	2.96E+08	4.00E-09
Anlage 4, 2, Zug unten, 750°C, 1200 h	0.76	0.44	7.95E+07	9.50E-09

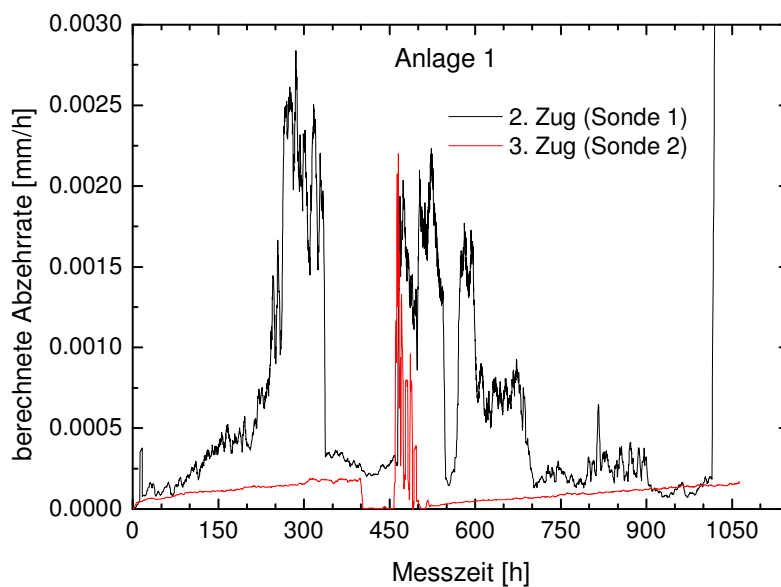


Abbildung 134: Vergleich der Messungen in Anlage 1; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

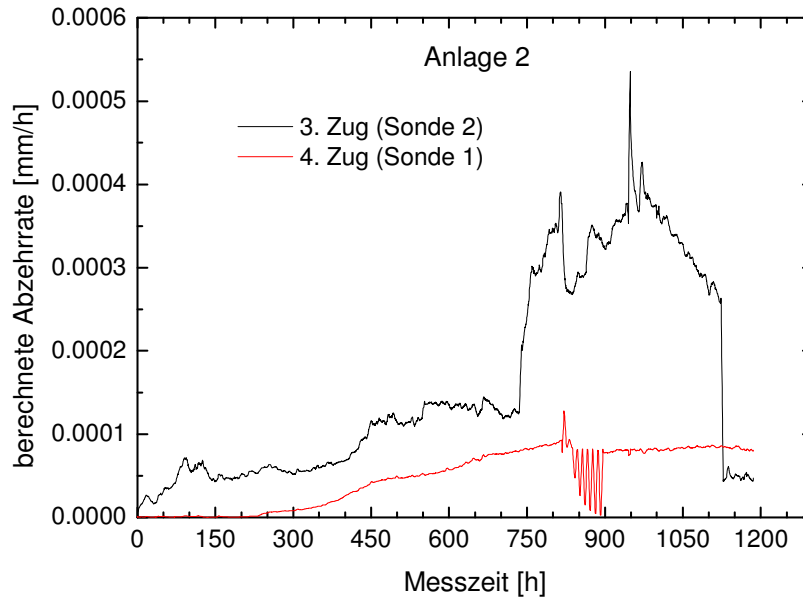


Abbildung 135: Vergleich der Messungen in Anlage 2; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Ein Vergleich der Messungen bei 580°C zeigt, wie die Abzehrungen am Massenverlustring, dass die Korrosionsrate im 3. Zug des GKS am höchsten ist, gefolgt von Anlage 1 und 2. Bei diesem Vergleich sind jedoch nur die Rauchgastemperaturen und keine weiteren Parameter, wie z.B. die Strömungsgeschwindigkeit berücksichtigt.

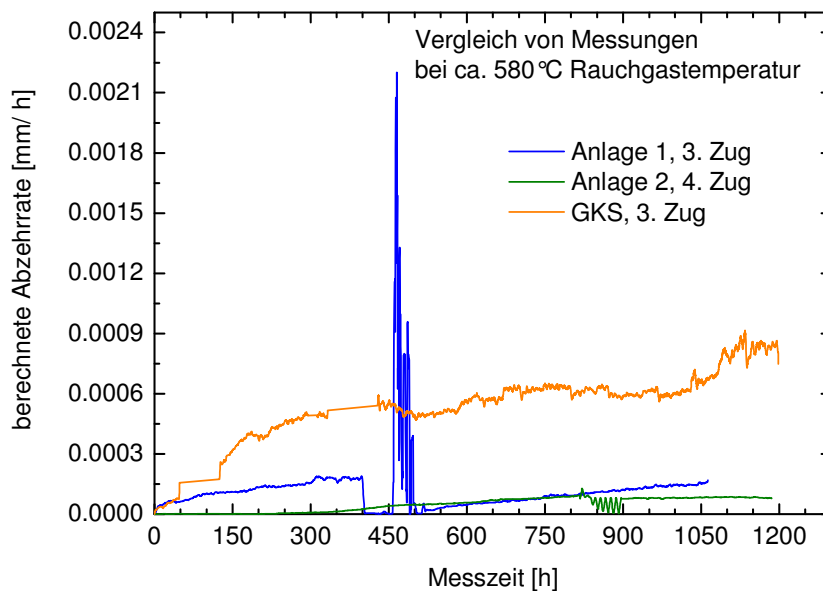


Abbildung 136: Vergleich der Messungen an den verschiedenen Anlagen bei ca. 580°C Rauchgastemperatur; der stark erhöhte Wert der Messung von Anlage 1 ist auf den in Kapitel 7.1.1 beschriebenen Ausfall der Luftkühlung zurückzuführen; bei der Messung in Anlage 2 wurde bei 800 – 900 h Messzeit die Sondenkopftemperatur gezielt variiert; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Die für die verschiedenen Anlagen ermittelten Abzehrungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Hier wird nochmals der Unterschied im Korrosionsangriff deutlich, der bei einer Rauchgastemperatur von ca. 580 °C im GKS im Vergleich zu Anlage 1 zwei bis viermal und im Vergleich mit Anlage 2 zehn bis fünfmal so groß ist. Nicht berücksichtigt ist hier der Einfluss der Messzeit, da für Anlage 1 und 2 jeweils nur eine Messung vorliegt. Allerdings sind die Messzeiten sehr ähnlich, siehe Tabelle 9. Parameter, die den stark unterschiedlichen Korrosionsangriff vermutlich bedingen sind die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur sowie Zusammensetzung des Rauchgases.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Abzehrungen an den verschiedenen Anlagen; ein Jahr wird mit 8000 Betriebsstunden angesetzt; es ist zu beachten, dass die Abzehrungen stark von der Messzeit abhängen

	Rohrwandtemperatur [°C]	Rauchgastemperatur [°C]	Abzehrung [mm/a]
GKS, 3. Zug	430	580	2-4 (Angabe des Betreibers)
GKS, 2. Zug RW	430	710	ca. 4
GKS, 1. Zug	430	900	ca. 8
Anlage 1, 2. Zug	430	750	6,2
Anlage 1, 3. Zug	430	580	1,0
Anlage 2, 3. Zug	430	650	1,3
Anlage 2, 4. Zug	430	580	0,4
Anlage 3 (AX), 1.-2. Zug	430	900	6-7
Anlage 4, 2. Zug, oben	500	850	7,9
Anlage 4, 2. Zug, unten	500	750	5,1

7.4.2 Vergleich der Korrosionsprodukte und Beläge

Ein Vergleich der Korrosionsprodukte und Beläge von Anlage 1 und 2 mit dem für das GKS vorgestellten Schichtmodell zeigt, dass man bei Anlagen mit niedrigerer Korrosion keine ausgeprägten Schichten gemäß dem für das GKS entwickelten Modell findet. In Anlage 1 schließt sich direkt an den Stahl zunächst ein Oxidschicht gefolgt von einer sehr schwach ausgeprägten Eisenchloridschicht auf die zum Teil eine Eisenoxidschicht folgt.

Bei Anlage 2, die im Vergleich zu Anlage 1 und dem GKS die geringste Abzehrung aufweist findet man im 3. Zug am Stahl so gut wie kein Chlor und weiter außen im Belag schichtartige Anreicherungen von Alkali- und Erdalkalichloriden. Auf der Sonde im 4. Zug wird gar kein Chlor mehr beobachtet. Der die Korrosion limitierende Faktor scheint im 3. Zug die Sulfatierung der Alkali- und Erdalkalichloride und somit der fehlende Nachschub von reaktivem Chlor zur Korrosionsfront zu sein. Dies könnte zum Einen an einer für die Umsetzung ungünstigen Partikelgröße bzw. Zusammensetzung der Alkali- und Erdalkalichloride oder zum Andern an einem Mangel an Schwefel für die Sulfatierung liegen. Im 4.

Zug scheinen dagegen die Chloride bereits weiter vorne im Kessel umgesetzt worden zu sein, so dass sich nur noch deren für die Korrosion unrelevanten Sulfate ablagern.

Die Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge steht im Einklang mit den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen und Abzehrungen, wenn man davon ausgeht, dass die Existenz einer geschlossenen Eisenchloridschicht direkt am Stahl gefolgt von einer Oxidschicht, evtl. je nach Anlage dazwischen mit einer Eisensulfidschicht, ein Kriterium für das Auftreten der Hochtemperaturchlorkorrosion ist. Unter Berücksichtigung des im Rahmen des EU – Projekts 16 und 19 entwickelten Modells für den Kreisprozess von Chlor mit einem Antransport von Alkalichloriden und der Freisetzung von Chlor durch deren Sulfatisierung, sowie einem Abtransport von Eisen und Chlor in Form von FeCl_3 , wird ersichtlich, dass die deutlich geringere Korrosion in Anlage 1 und 2 durch den fehlenden Antransport bzw. die nicht erfolgende Umsetzung von Chloriden bedingt sein kann. Entweder findet man in den Belägen gar kein Chlor, siehe z.B. Anlage 2, 4. Zug, oder es sind Chloride in den äußeren Bereichen des Belags eingelagert, die aber nicht oder nur teilweise umgesetzt werden, da am Stahl keine oder nur eine sehr geringe Eisenchloridschicht beobachtet wird.

In Abbildung 137 ist die Verteilung von Natrium, Kalium, Kalzium und Eisen von Anlage 1, 2 und dem GKS bei 580°C im Korrosionsprodukt dargestellt. Wobei die Elemente auf die Summe der dominanten Kationen normiert sind. Es lässt sich bei diesen Analysen keine Tendenz beobachten, die die Stärke des Korrosionsangriffs mit der Anlagerung bestimmter Alkali- oder Erdalkalielemente in Verbindung bringen würde.

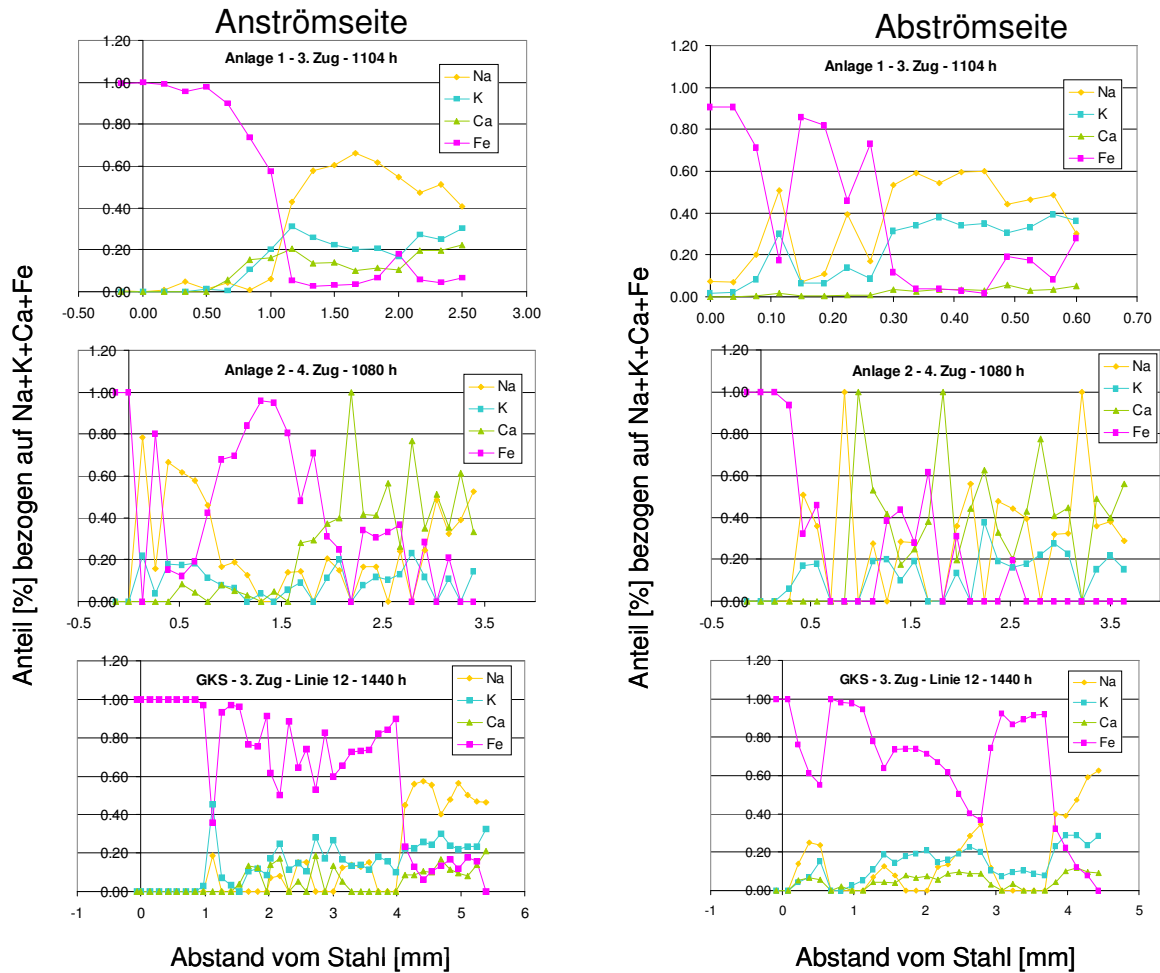


Abbildung 137: Vergleich Verteilung der dominanten Kationen (Na, K, Ca und Fe) in den Korrosionsprodukten von Anlage 1, 2 und dem GKS bei 580°C Rauchgas-temperatur; die Elemente sind auf die Gesamtsumme der Kationen normiert

Für die Anlage 4 mit vergleichsweise zum GKS und den Anlagen 1 und 2 höherer Korrosionsrate bildet sich vor allem auf der Abströmseite (die An- und Abströmseite sind möglicherweise vertauscht) der oberen Sonde eine dickere Eisenchloridschicht aus, die zusammen mit den Beobachtungen von Anlage 1 und 2 ein Kriterium für einen verstärkten Korrosionsangriff zu sein scheint. Im 2. Zug im GKS bei einer Messzeit von 1656 h und einer Rauchgastemperatur von 710°C beträgt die Abzehrung ca. 4 mm/a, an der unteren Sonde von Anlage 4 bei 750°C Rauchgastemperatur bereits 5,1 mm/a. Zu beachten ist, dass in Anlage 4 die Temperatur des Wasserdampfkreislaufes mit 500°C höher liegt als die sonst üblichen 430°C.

8 Weitere Messungen

8.1 Sondenmessungen im GKS

8.1.1 Messungen im 1. und 3. Zug ohne Variation der Sondenkopftemperatur

Elektrochemische Messungen

Vor den Versuchen zur Variation der Sondentemperatur im 1. Zug, vgl. Kapitel 6.2, wurde eine Messung im 1. Zug mit konstanter Sondentemperatur (430 °C) und einer Referenzmessung im 3. Zug durchgeführt, um den Einfluss der sehr viel höheren Rauchgastemperaturen (ca. 940 °C im Vergleich zu 580 °C im 3. Zug) auf die Sonde abzuschätzen. Hierbei wurde die Sonde im 1. Zug zeitlich um 12 Tage versetzt (aus logistischen Gründen) zur Referenz eingebaut, siehe Abbildung 138. Man erkennt den steileren Anstieg im 1. Zug im Vergleich zum 3. Zug, d.h. schon in der Anfangsphase der Messungen ist zumindest qualitativ die höhere Korrosionsrate ersichtlich. Wie erwartet liegt die Abzehrung im Vergleich zum 3. Zug höher. Der Abfall der Werte auf beiden Sonden gegen Ende der Messung hängt mit einer Sprengreinigung in der Anlage im 3. Zug auf 20 m zusammen. Da hierbei die Last (Müllmenge) reduziert wird, sinkt auch die Rauchgastemperatur, was der hauptsächlichste Grund für den Abfall des Messsignals im 1. Zug sein dürfte.

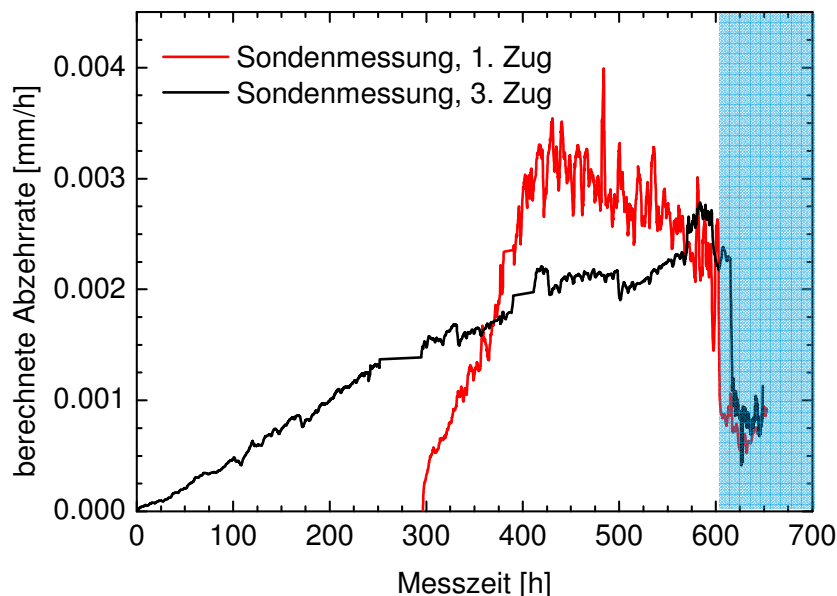


Abbildung 138: Sondenmessung im 1. Zug, VW und 3. Zug an Linie 11, zu Beginn des blau hinterlegten Bereichs fand eine Sprengreinigung statt; die berechnete Abzehrung ergibt sich aus dem gemessenen KLW und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

Der höhere Korrosionsangriff im 1. Zug spiegelt sich auch in den Korrosionsprodukten und Belägen wieder. In Abbildung 139 und Abbildung 141 ist die Verteilung der Elemente und das Korrosionsprofil der Sonde aus dem 1. Zug auf der Anströmseite zu sehen. Es bildet sich die auch im 3. Zug typischerweise beobachtete Schichtstruktur aus. Allerdings ist die Eisenchloridschicht direkt am Stahl mit ca. 560 µm dicker als im 3. Zug (dort liegt sie bei ca. 200 µm). Die Eisensulfidschicht ist ebenfalls sehr viel stärker ausgeprägt als bei bisherigen Beobachtungen. Die darauffolgende erste Oxidschicht ist sehr „sauber“. Insgesamt fällt auf, dass in den inneren Schichten kaum Alkali- und Erdalkalichloride und Sulfate auftreten, diese befinden sich in den äußeren Bereichen des Korrosionsprodukts bzw. des Belags.

In Abbildung 140 ist die quantitative Analyse der Bereiche an der Anströmseite zu sehen. Hier wird deutlich, dass die Eisenchloridschicht zum Großteil aus Eisenchlorid besteht. 21 Atom% des gefundenen Eisens können als FeCl_2 gebunden werden. Die übrigen 5% Eisen liegen als Oxid vor. Der Überschuss an Sauerstoff wird auf die Adsorption von Wasser nach dem Ausbau der Sonden zurückgeführt.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auf der Abströmseite, vgl. Abbildung 142 und Abbildung 143, wobei hier die Chloridschicht in der Elementverteilung etwas durchbrochen scheint, dies kann allerdings auch ein präparationsbedingter Effekt sein. Auch findet man in den inneren Schichten bereits Kalium und Calciumverbindungen, Natrium wird, wie auf der Anströmseite, erst in den äußeren Bereichen beobachtet.

Zusammen mit der Beobachtung, dass in Anlagen 1 und 2 mit im Vergleich zum GKS geringerer Korrosionsrate, die FeCl_2 -Schicht dünner und zum Teil auch nicht als geschlossene Schicht vorliegt (vgl. Kapitel 7.1.3 und 7.2.3), scheint die stark ausgeprägte FeCl_2 -Schicht im 1. Zug mit einem erhöhten Korrosionsangriff einherzugehen.

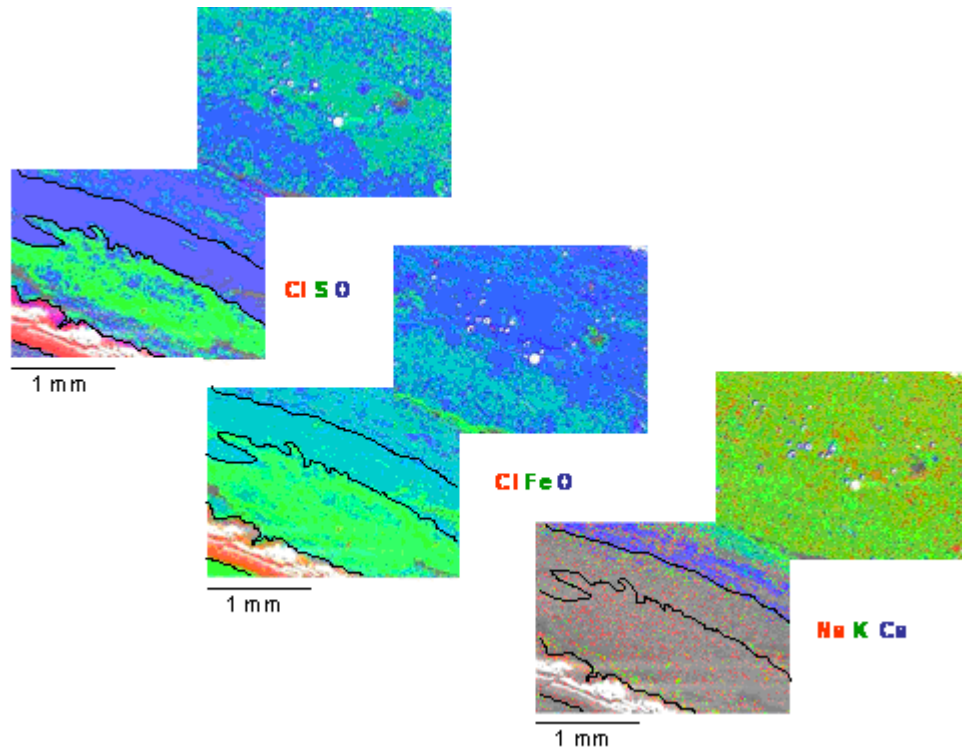


Abbildung 139: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde aus dem 1. Zug, der Stahl befindet sich links unten, bei den weißen Flächen handelt es sich um Aufladungen in der Eisenchloridschicht, die kugelförmigen weißen Strukturen sind hauptsächlich Sulfate und Silikate

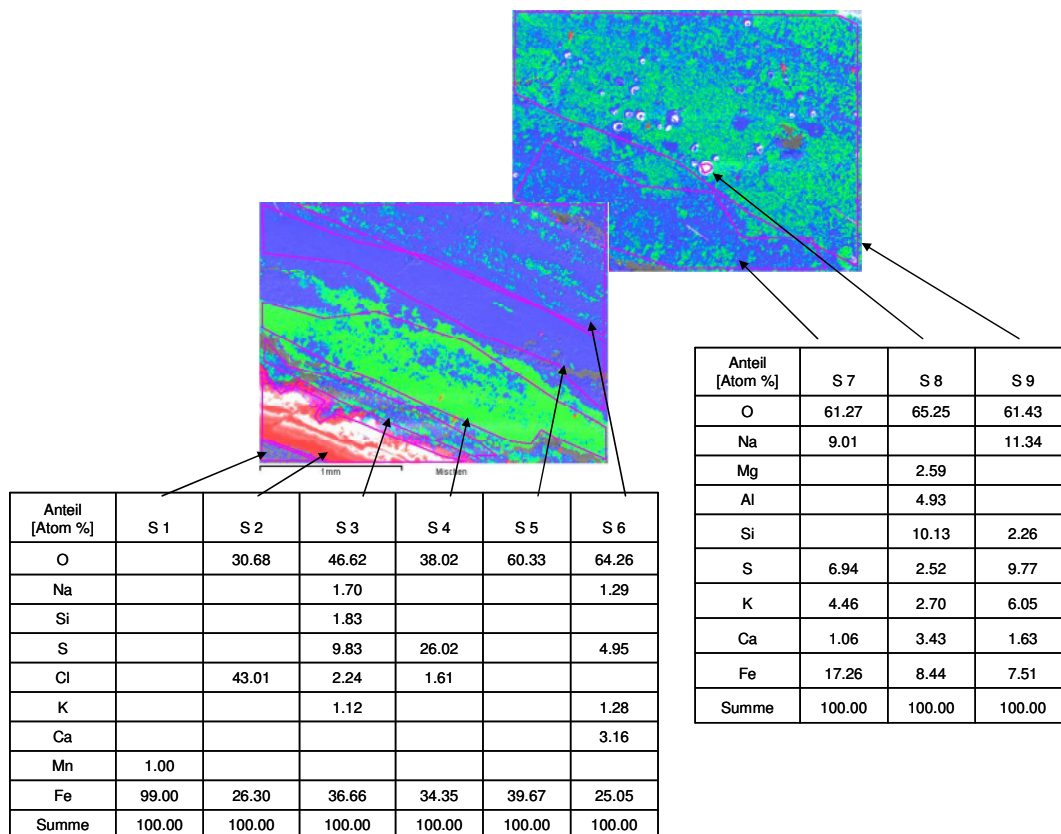


Abbildung 140: Quantitative Analyse der Elemente in den einzelnen Bereichen auf der Anströmseite

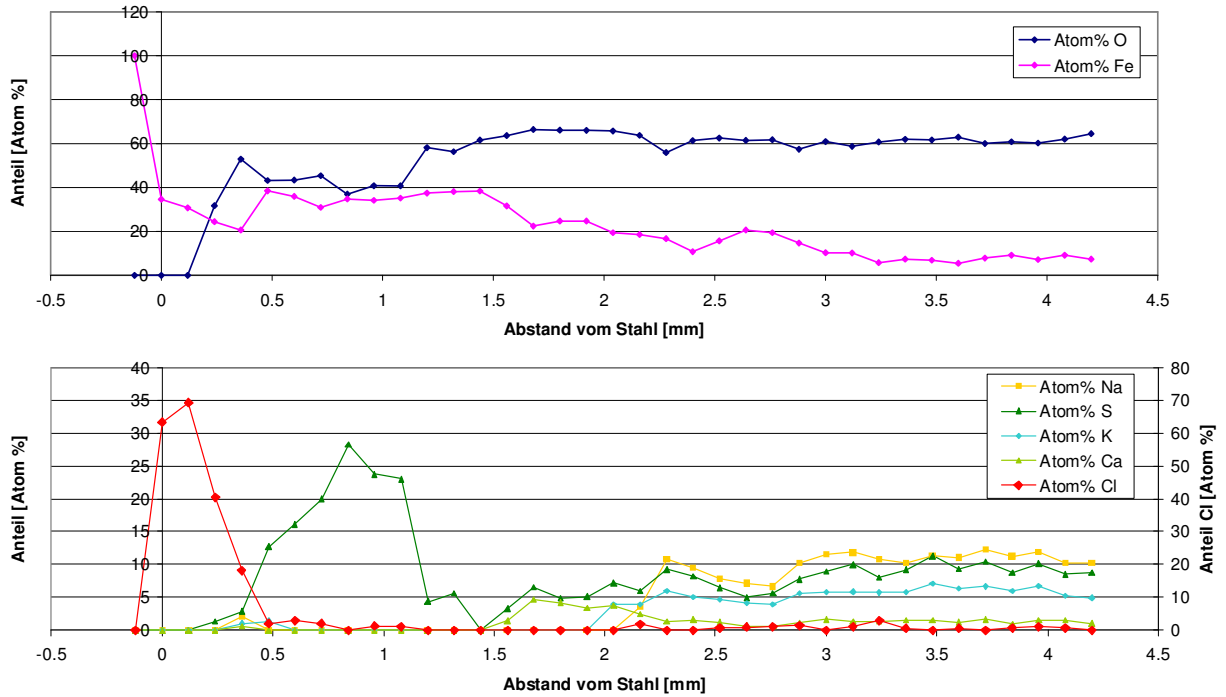


Abbildung 141: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der der Sonde aus dem 1. Zug, der Anteil von Cl in der unteren Grafik ist auf der sekundären y-Achse skaliert

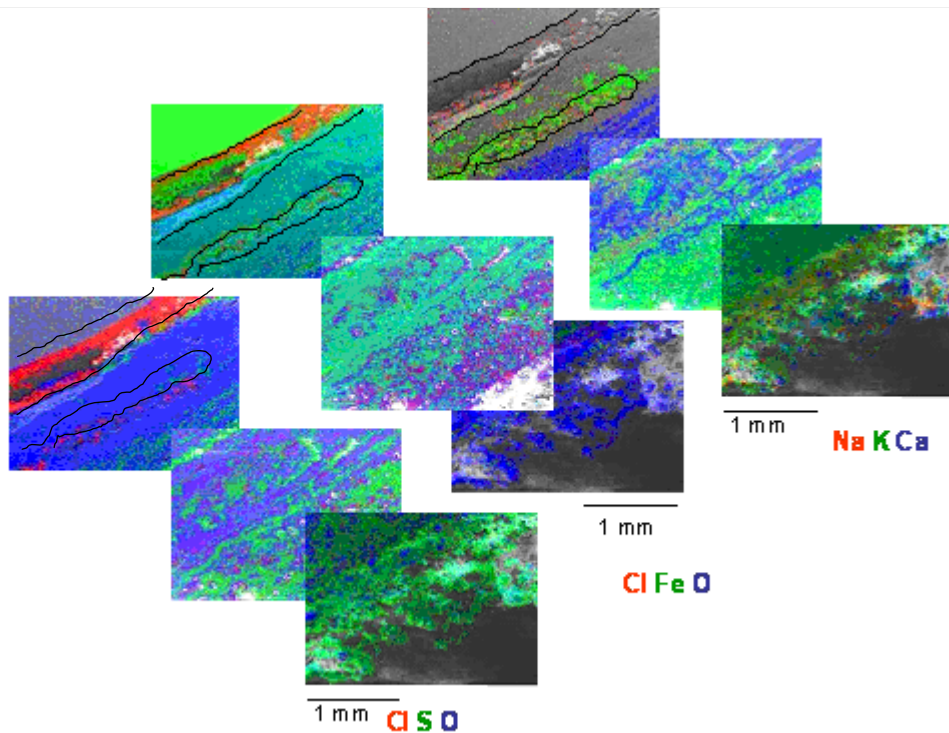


Abbildung 142: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde aus dem 1. Zug, der Stahl befindet sich links oben Linien (Skalierungsbalken: 1mm)

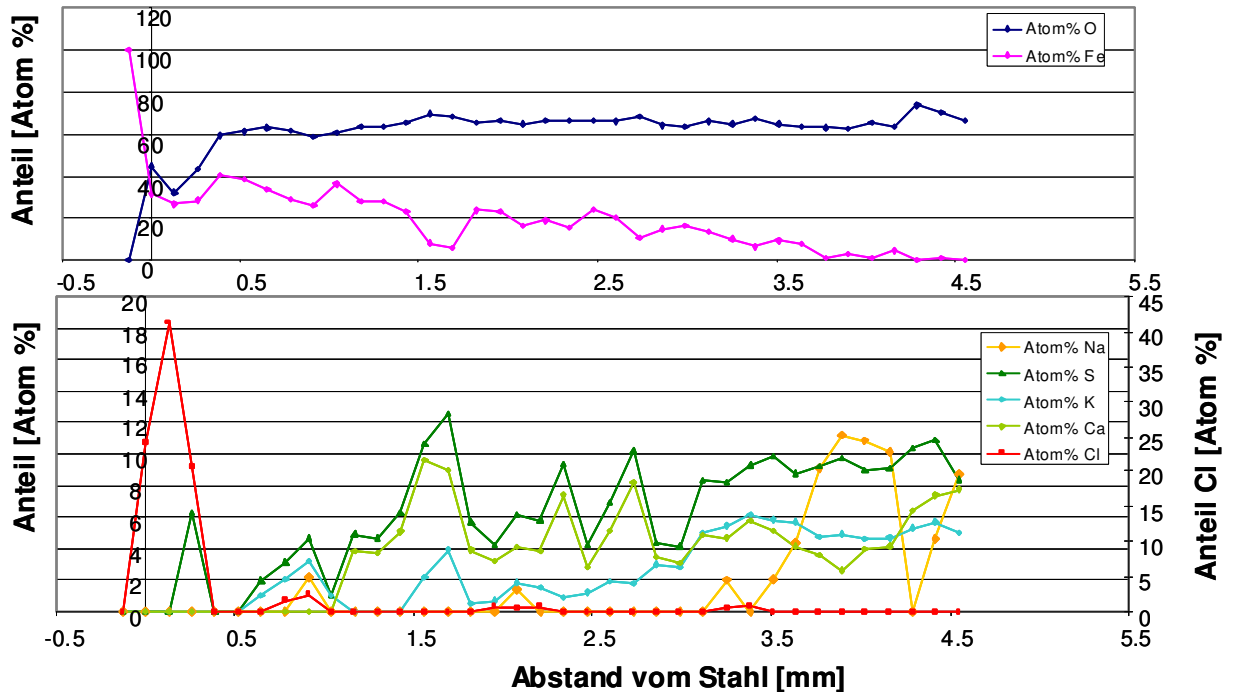


Abbildung 143: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde aus dem 1. Zug, der Anteil von Cl in der unteren Grafik ist auf der sekundären y-Achse skaliert

8.1.2 Messungen im 2. Zug zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Elektrochemische Messungen

Im 2. Zug wurde parallel mit zwei Sonden an der VW und der RW gemessen, um den Einfluss der stark unterschiedlichen Anströmung durch das Rauchgas zu ermitteln, vgl. Tabelle 3. Im 2. Zug findet in regelmäßigen Abständen eine Reinigung der Kesselwände durch Abwaschen, das SCS, statt. Dies betrifft aufgrund der Strömungsverhältnisse im 2. Zug hauptsächlich die Seiten- und Kesselrückwände. Man sieht diesen Effekt in der Sondenmessung an der RW, siehe Abbildung 144. Hier geht die gemessene Abzehrrate vermutlich aufgrund eines teilweisen Verlusts des Elektrolyten während der SCS zurück und steigt danach, wenn der Elektrolyt wieder aufgebaut wird, langsam wieder an. Für die VW wird entsprechend der geringeren Anströmung eine deutlich geringere Abzehrrate ermittelt. Das Verhältnis der Abzehrrate an der RW zur VW beträgt ca. 3:1 bzw. die Abzehrrate an der VW beträgt nur ca. 33% des Werts an der RW. In Tabelle 3 wurde die Strömungsgeschwindigkeit für die VW mit ca. 2 m/s und an der RW mit ca. 7 m/s abgeschätzt, sie hat also ein Verhältnis von 3,5:1 bzw. an der VW beträgt die Strömung 29% des Werts an der RW. Der Einfluss der unterschiedlichen Rauchgastemperatur von 40 K lässt sich mit den Überlegungen aus Kapitel 6.1.2 auf einen Unterschied in der Korrosionsrate von 21% abschätzen bzw. die Abzehrrate an der VW beträgt 79% des Werts für die RW. Es wird somit deutlich, dass die Strömungsgeschwindigkeit einen starken Einfluss auf die Korrosionsrate hat.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Massenverlust, der aus dem Gewichtsring ermittelt wird an der RW 1,58 mm/ 1000 h und an der VW 0,63 mm/ 1000 h beträgt und somit an der VW 40% des Wertes an der RW erreicht werden, vgl. Tabelle 5.

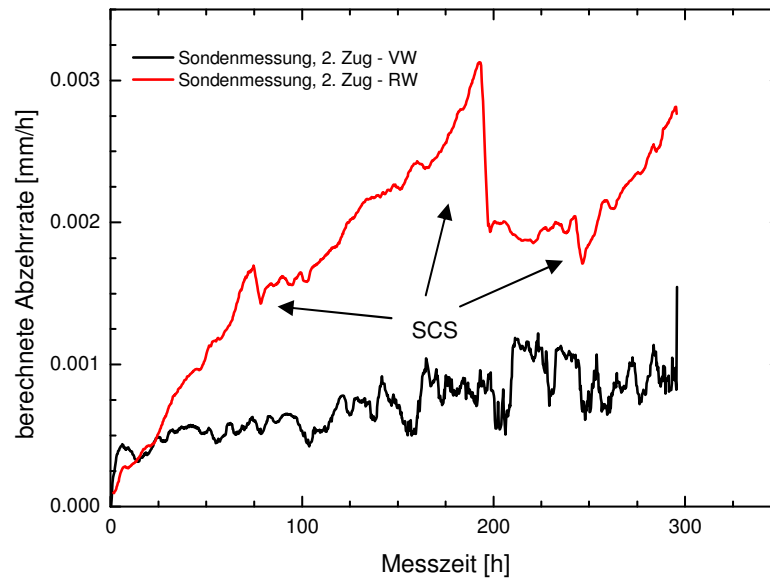


Abbildung 144: Sondenmessung im 2. Zug (Linie 11) an der Zugvorder (VW) und Zugrückwand (RW), die Zeiten zu denen Shower-Cleaning stattfand sind markiert; die berechnete Abzehrrate ergibt sich aus dem gemessenen KLV und dem entsprechenden Kalibrationsfaktor

Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

Sonde an der Vorderwand

Auf der Anströmseite der Sonde an der VW, siehe Abbildung 145 und Abbildung 146 wird nur eine sehr dünne Chloridschicht direkt am Stahl beobachtet, es muss allerdings davon ausgegangen werden, dass hier Material bei der Präparation verloren ging, da ein breiter Spalt zu erkennen ist. Die Oxidschichten sind zu erkennen, allerdings sind sie im Vergleich zur Messung im 1. Zug (vgl. Kapitel 8.1.1) stark mit Alkali- und Erdalkaliverbindungen durchwachsen. Auf der Abströmseite, vgl. Abbildung 147 und Abbildung 148 ist eine sehr schmale Chloridschicht im Konzentrationsprofil zu erkennen, die allerdings mit Sulfaten durchmischt ist. Auffällig ist außerdem der hohe Anteil von Alkaliverbindungen, höchstwahrscheinlich Sulfaten in den inneren Schichten und die Ausprägung einer dicken schwefelhaltigen Schicht im Oxid. Erklärbar sind diese Beobachtungen mit einem geringen Antransport von Chloriden, wie sie auch in Anlage 1 und 2 gefunden werden. Für diesen Vergleich spricht auch, dass die Abzehrrate am Massenverlust der Messung im 2. Zug von Anlage 1 bei einer Rauchgastemperatur von 650° C bei 0,78 mm/1000 h und bei der Messung an der Vorderwand des 2. Zuges im GKS bei einer Rauchgastemperatur von 670° C bei 0,63 mm/1000 h liegen und somit sehr ähnlich sind. Allerdings ist der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zu beachten, der für Anlage 1 nicht bekannt ist. Außerdem findet man in Anlage 1 direkt am Stahl zunächst eine Oxidschicht, was hier nicht der Fall ist.

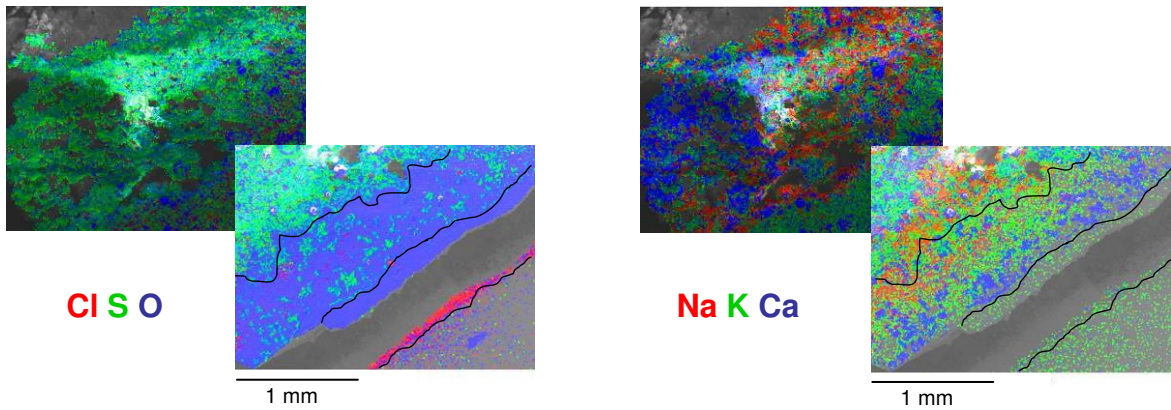


Abbildung 145: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug VW (im inneren Bereich des Belags, ca. 2 mm), der Stahl befindet sich rechts unten

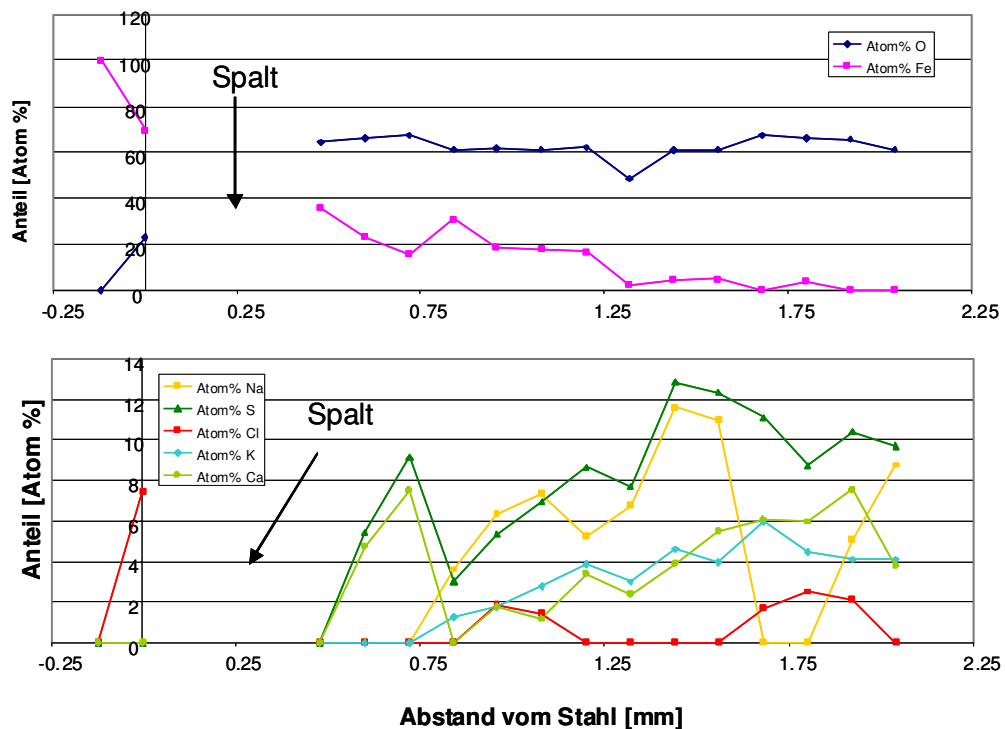


Abbildung 146: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW (im inneren Bereich des Belags), am Spalt ging das Korrosionsprodukt präparationsbedingt verloren, der starke Abfall von Natrium bei ca. 1,75 mm Abstand vom Stahl ist durch die inhomogene Zusammensetzung des Belags bedingt, vgl. Abbildung 145

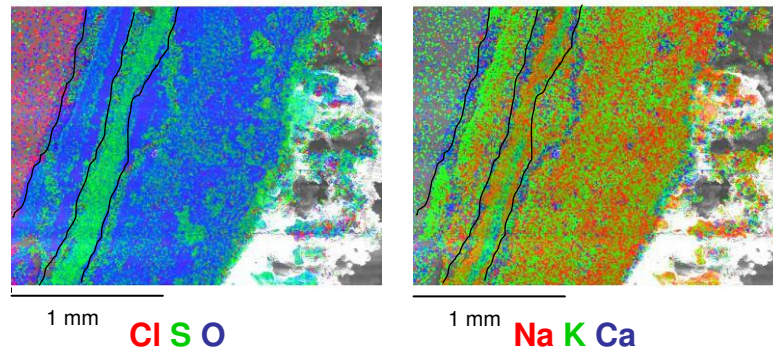


Abbildung 147: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW (im inneren Bereich des Belags ca. 1,6 mm), der Stahl befindet sich links

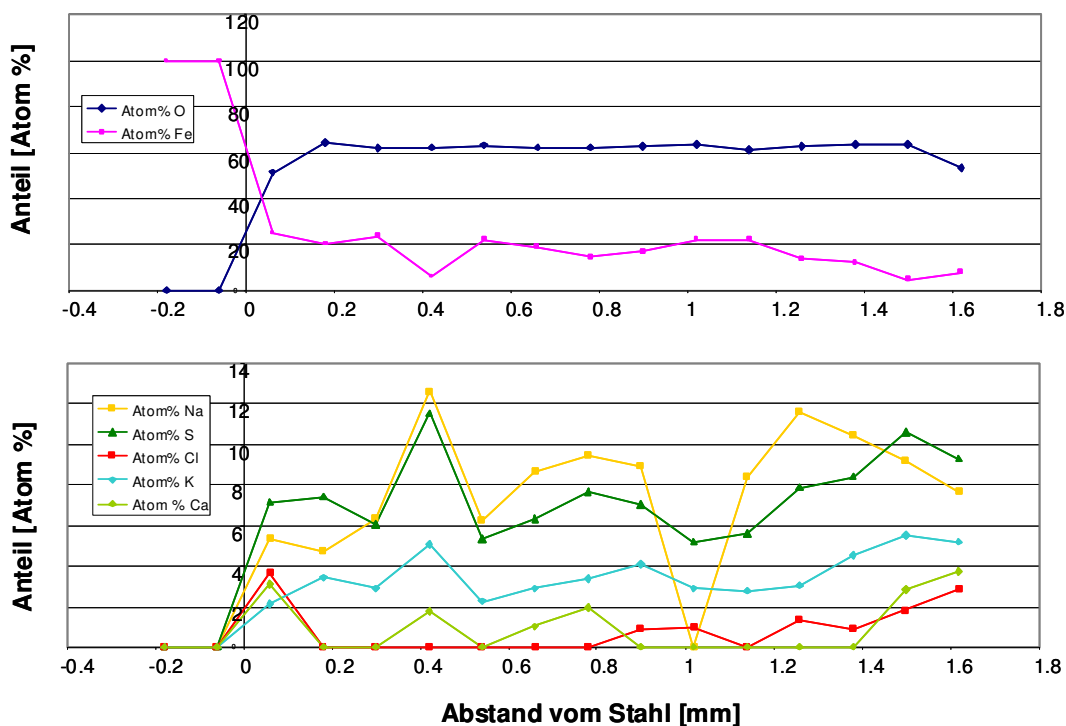


Abbildung 148: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW (im inneren Bereich des Belags)

Sonde an der Rückwand

An der Sonde auf der RW mit dem deutlich höheren elektrochemischen Signal hat sich auf der Anströmseite direkt am Stahl wie erwartet eine dicke Eisenchloridschicht ausgebildet, vgl. Abbildung 149 und Abbildung 150, die mit ca. 400 μm ähnlich zum 1. Zug (vgl. Kapitel 8.1.1) wieder dicker ist als die bisher im 3. Zug beobachtete von ca. 200 μm . Die Oxidschicht ist etwas von Alkali- und Erdalkaliverbindungen durchzogen. An einem Riss weiter außen im Belag scheint sich bevorzugt Natrium und Sauerstoff angelagert zu haben. Auf der Abströmseite hat sich eine ähnliche Schichtstruktur ausgebildet, vgl. Abbildung 151 und Abbildung 152. Allerdings ist die Eisenchloridschicht dünner, stattdessen findet man Eisensulfid. Dies deutet auf unterschiedliche Bedingungen an An- und

Abströmseite hin, da Eisensulfid nur bei einem geringen Sauerstoffpartialdruck stabil ist, vgl. [Horn, 2006].

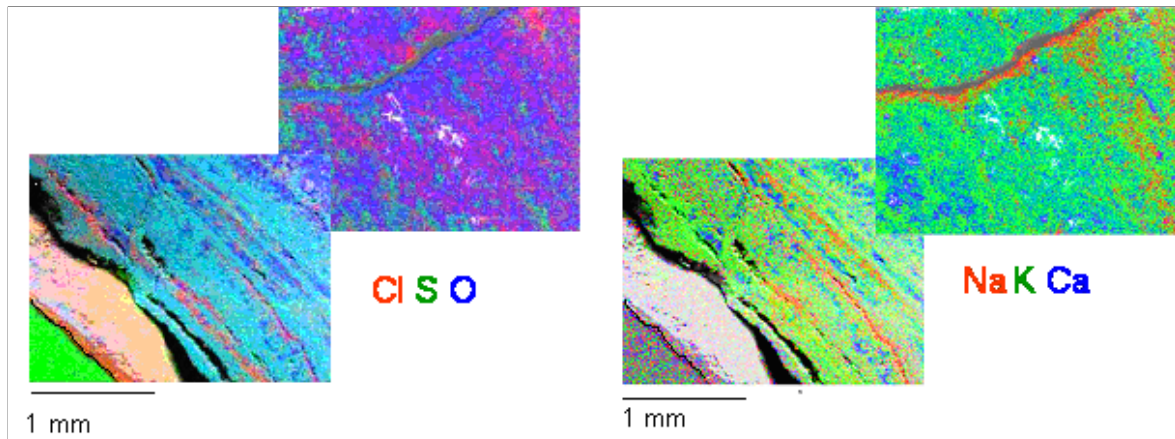


Abbildung 149: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags, ca. 4,5 mm), der Stahl befindet sich links unten

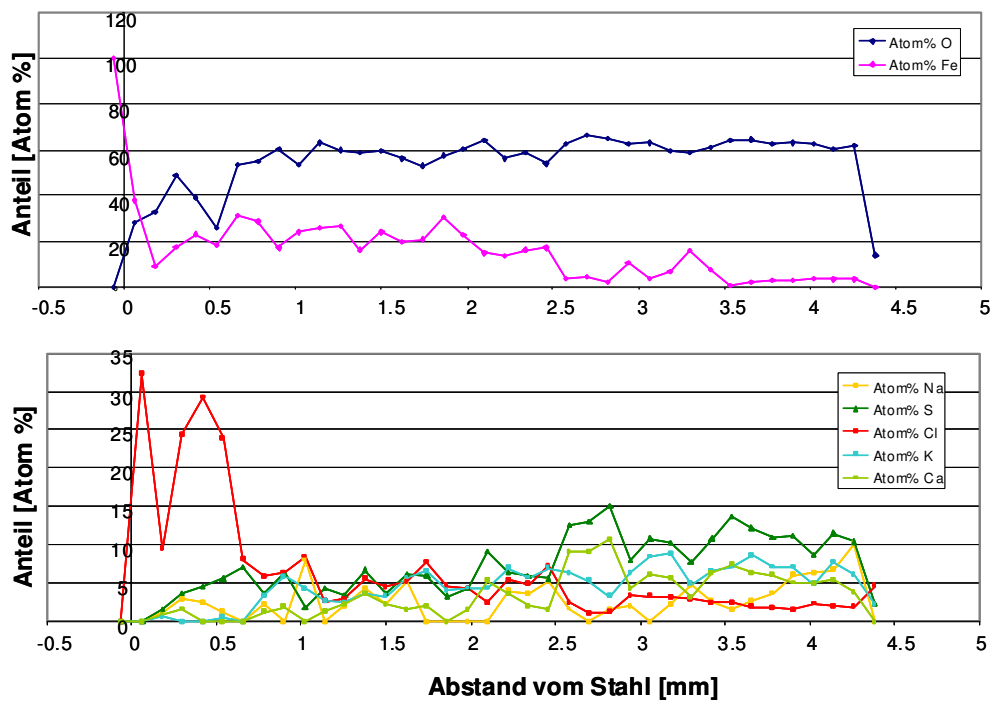


Abbildung 150: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags)

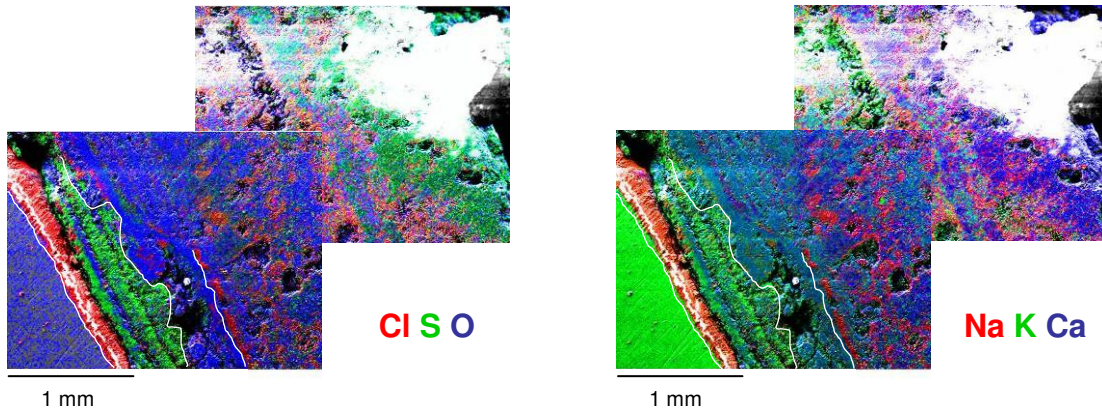


Abbildung 151: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags, ca. 2,7 mm), der Stahl befindet sich links unten

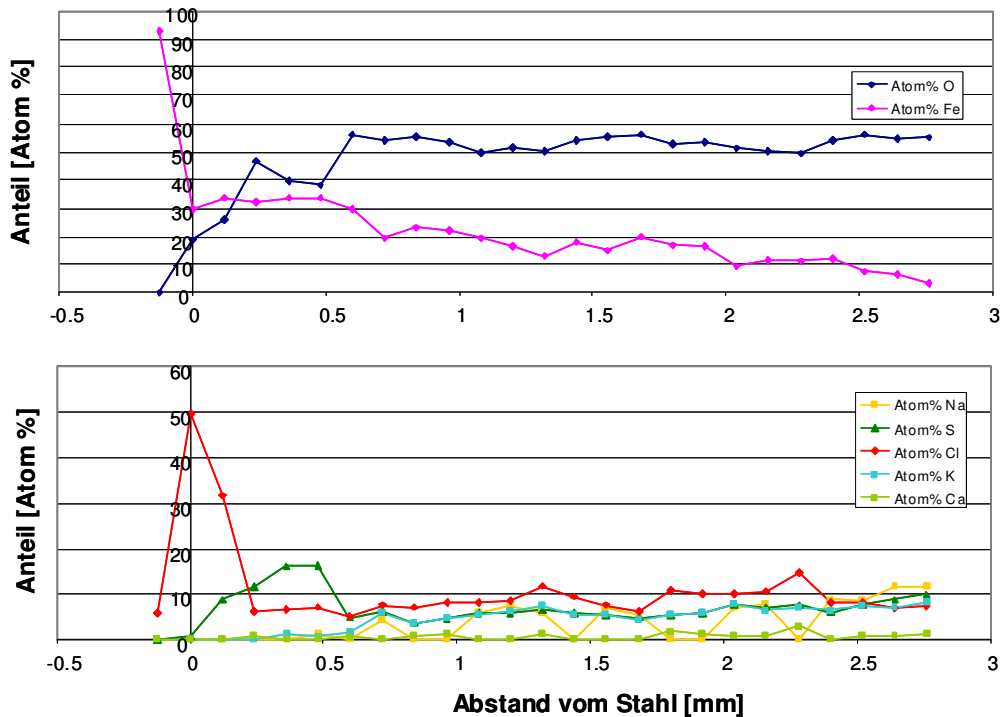


Abbildung 152: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde im 2. Zug an der RW (im inneren Bereich des Belags)

Vergleich der Beläge

Bei den Sonden wurde ein stark ausgeprägter Belag auf der Anströmseite gefunden, der auch beim Ausbau erhalten werden konnte. Mit einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), einem Rasterelektronenmikroskop mit dem auch elektrisch nichtleitende Oberflächen analysiert werden können, wurden Bilder von den Belägen beider Sonden gemacht. Hierbei wird jeweils ein rohrnaher und ein entfernter Bereich bezeichnet mit „Belag –innen“ und „Belag – außen“ untersucht, vgl. Abbildung 153. Schon bei der Präparation fällt auf, dass die Beläge der Sonde an der VW deutlich lockerer sind als die der Sonde an der RW. Sie haben eine sandartige Konsistenz und zerbröseln beim Ausei-

inanderbauen des Sondenkopfes, während die von der RW sehr fest sind und mit einer Säge durchtrennt werden müssen. Dieser Eindruck bestätigt sich auch in den ESEM – Bildern, siehe Abbildung 154. Auffällig sind hier die kugelförmigen Strukturen, deren Zwischenräume im Fall der RW durch zum Teil plättchenartige Strukturen ausgefüllt sind. Die kleineren nicht kugelförmigen Strukturen entstehen vermutlich durch chemische Reaktion (z.B. Sulfatierung) von kleinen Partikeln und Kondensation aus der Gasphase.

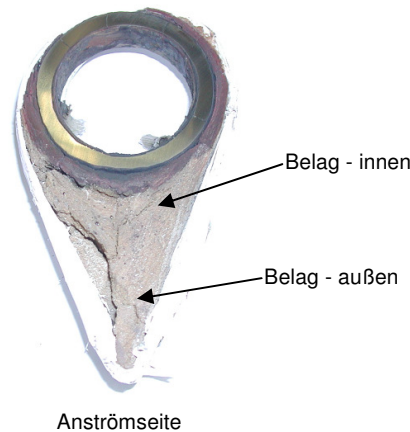
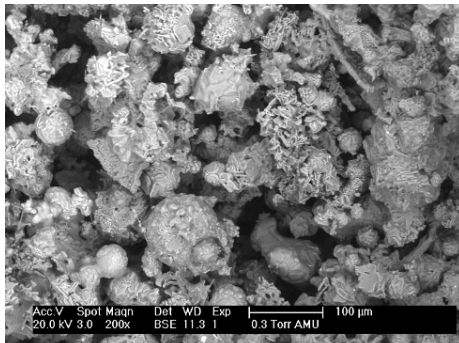
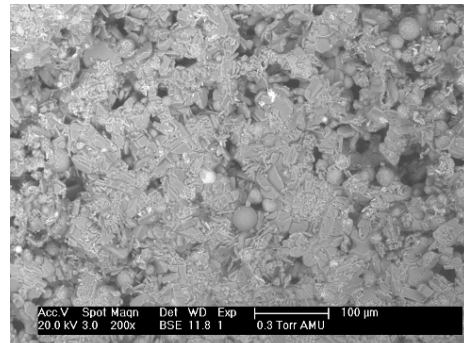


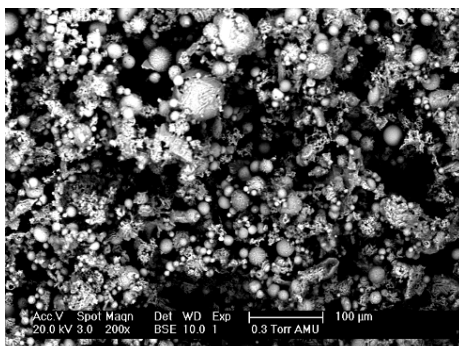
Abbildung 153: Sondenring mit Belag der Sonde an der RW, für die Belagsbilder werden Stücke aus diesem herausgebrochen



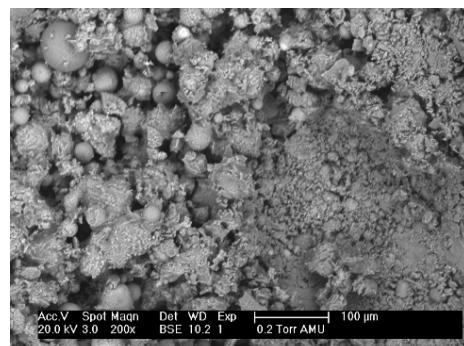
Sonde an VW – Belag - innen



Sonde an RW – Belag - innen



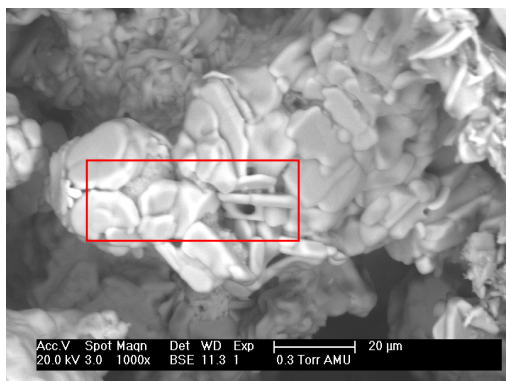
Sonde an VW – Belag - außen



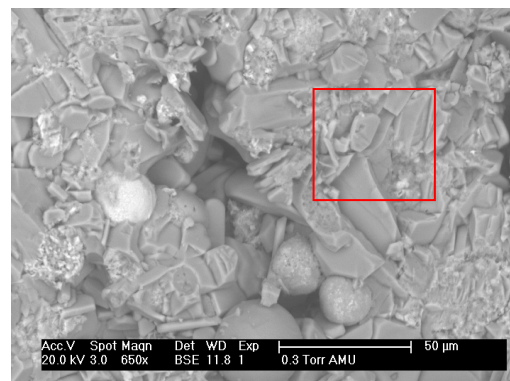
Sonde an RW – Belag - außen

Abbildung 154: Belagsanalysen der zwei Sonden aus dem 2. Zug (Skalierungsbalken: 100 µm)

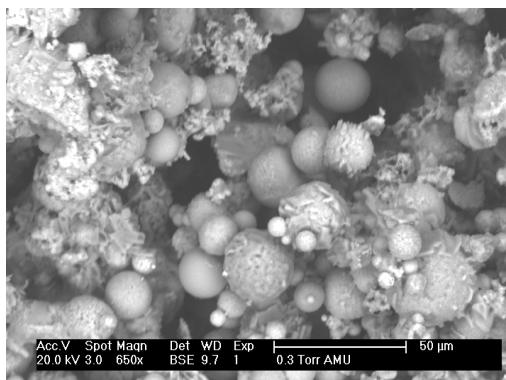
In Abbildung 155 sind mit höherer Vergrößerung aufgenommene Bereiche der Beläge zu sehen, die auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht wurden. Zu beachten ist, dass die vier Bilder mit unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen worden sind. Beim Vergleich der chemischen Zusammensetzung zeigt sich, dass die Sonde an der RW einen höheren Gehalt an Natrium und einen geringeren an Calcium aufweist, vgl. Abbildung 156. Der Schwefel – Gehalt nimmt bei beiden Sonden von außen nach innen zu, bei Chlor verhält es sich genau umgekehrt, an der Sonde an der VW wird innen gar kein Chlor gefunden. Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass sich die reaktiven Chloride außen an den Belägen ablagern und dann sulfatiert werden. Die Sulfate werden dann von sich neu bildenden Belägen überwachsen, so dass innen im Belag eher Sulfate als Chloride zu finden sind. Eine weitere Erklärung wäre zunächst die Abscheidung von schwefelhaltigen und dann von chlorhaltigen Partikeln. Allerdings gibt es keinen Grund für eine selektive Anlagerung während des Belagsaufbaus. An der Sonde an der VW wird im Vergleich zu der an der RW mehr Calcium und weniger Natrium gefunden. An der RW scheint insgesamt das Verhältnis von kleinen (natriumhaltigen) zu großen Partikeln größer als an der VW zu sein, da die Zwischenräume der großen (calciumhaltigen) Partikel stärker ausgefüllt sind, vgl. Abbildung 154. Die Dichte der Beläge scheint also an der RW höher zu sein. Ein weiterer Aspekt ist der möglicherweise höhere Energieeintrag durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit.



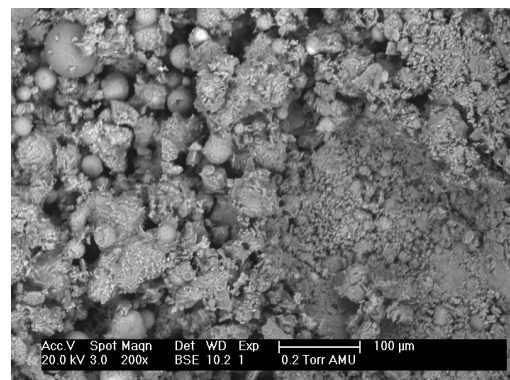
Sonde an VW - Belag innen



Sonde an RW – Belag innen



Sonde an VW – Belag außen



Sonde an RW – Belag außen

Abbildung 155: Belagsanalyse der zwei Sonden an RW und VW; Bereiche zur Analyse der chemischen Zusammensetzung; auf den Bildern der Beläge innen ist diese in den rot gekennzeichneten Bereichen ermittelt, bei den Belägen außen über den gesamten Bildausschnitt

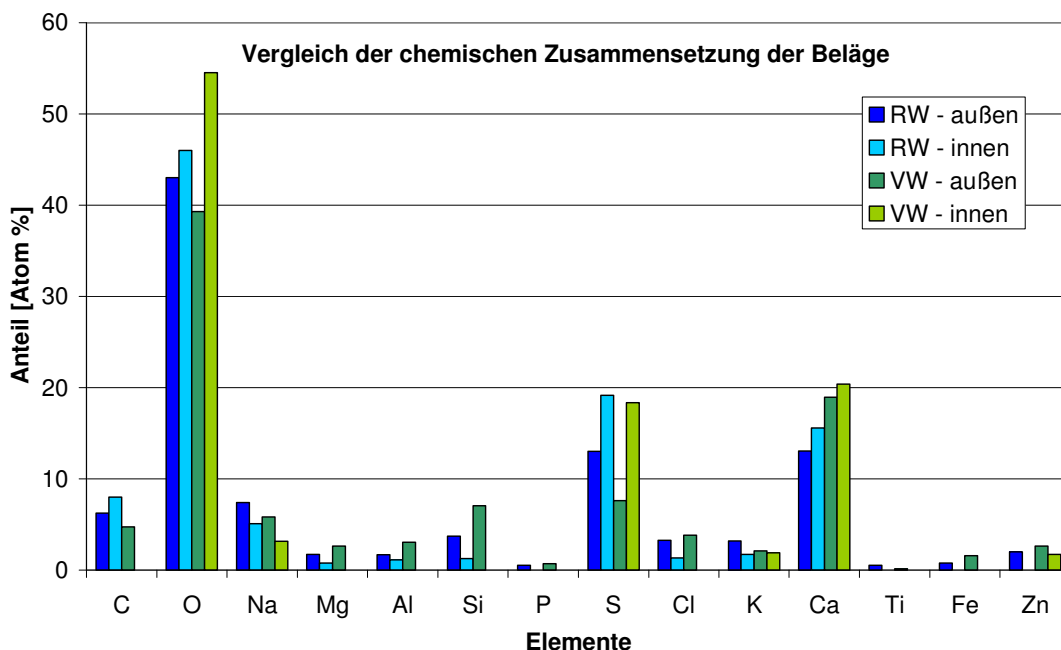


Abbildung 156: Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Beläge in den Bereichen von Abbildung 155

Mit den Ergebnissen der Partikeleinfangversuche (vgl. Kapitel 8.2) können die kugelförmigen größeren Strukturen im Bereich von einigen zehn Mikrometern als Silikate und Oxide, die hauptsächlich Calcium enthalten identifiziert werden. Entweder sind deren Oberflächen relativ sauber, oder von Chloriden und Sulfaten von Natrium und Kalium bedeckt. Sie scheinen während der Flugphase im Kessel als Kondensationskeime für die gasförmigen Chloride zu dienen. In den Belägen werden die Zwischenräume der großen Partikel dann je nach Antransport weiterer Fraktionen aus dem Rauchgas unterschiedlich stark aufgefüllt, siehe Abbildung 155, Beläge innen.

8.1.3 Messung an Linie 12 mit Schadstofffalle und während der Eindüsung eines Additivs

Elektrochemische Messungen

An Linie 12 wurde im Übergang vom 2. zum 3. Zug im GKS eine sogenannte Schadstofffalle eingebaut, die die Chloride vor den Überhitzern im 3. Zug abfangen und somit die Korrosion verringern soll, vgl. Abbildung 157. Zur Ermittlung der Effizienz dieser Umbaumaßnahme wurden Sondenmessungen im 2. und 3. Zug durchgeführt.

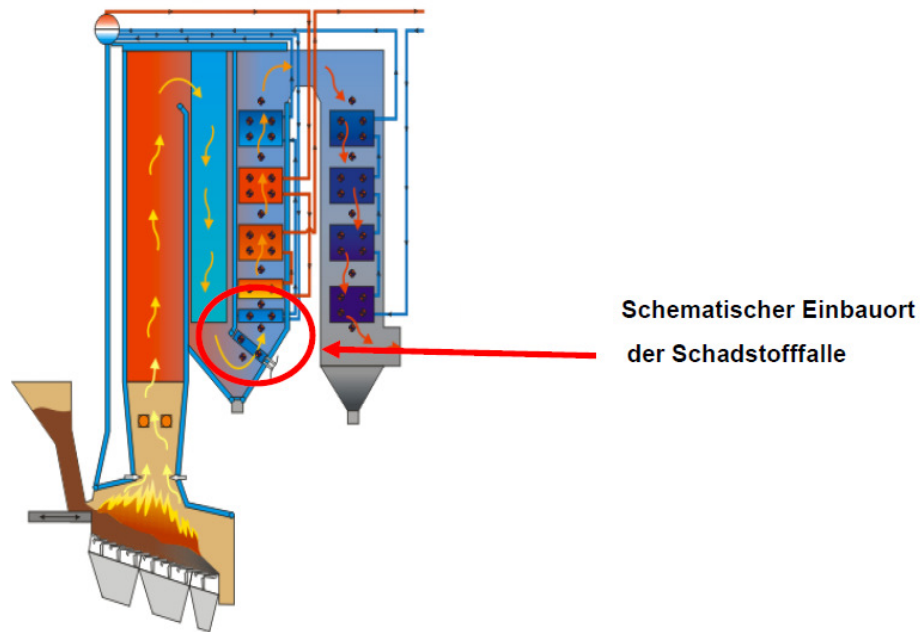


Abbildung 157: Einbauposition der Schadstofffalle [Müller, 2008], bearbeitet

In Abbildung 158 ist zu erkennen, dass die Messung im 2. Zug wieder durch das SCS beeinflusst wird, wobei im Gegensatz zur Linie 11, vgl. Abbildung 144 gelegentlich auch die VW abgereinigt wird. Aufgrund der schwächeren Anströmung durch das Rauchgas ist das Signal an der VW 2. Zug trotz der höheren Rauchgastemperatur (670°C im 2. Zug und 580°C im 3. Zug) über die meiste Zeit der Messung niedriger als im 3. Zug.

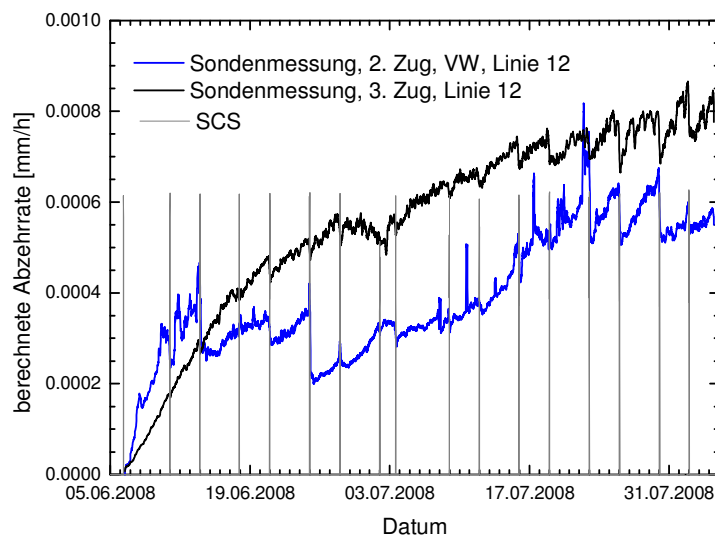


Abbildung 158: Sondenmessung im 2. und 3. Zug an Linie 12 und Zeiten der SCS (grau, ohne Skalierung)

In Abbildung 159 sind die Abzehraten im 3. Zug an der Linie 11 ohne und Linie 12 mit Schadstofffalle verglichen. Unter Vernachlässigung der Messung an Linie 11 bei 648 h ergibt sich für Linie 12 ein Massenverlust von 0,46 mm/1000 h mit einem Variationskoeffi-

zienten von 18% und für Linie 11 0,64 mm/1000 h bei 26% Variation. Dies würde eine Reduktion der Korrosionsrate um 28% bedeuten. Allerdings ist zu beachten, dass die Datenbasis für eine statistische Absicherung viel zu gering ist.

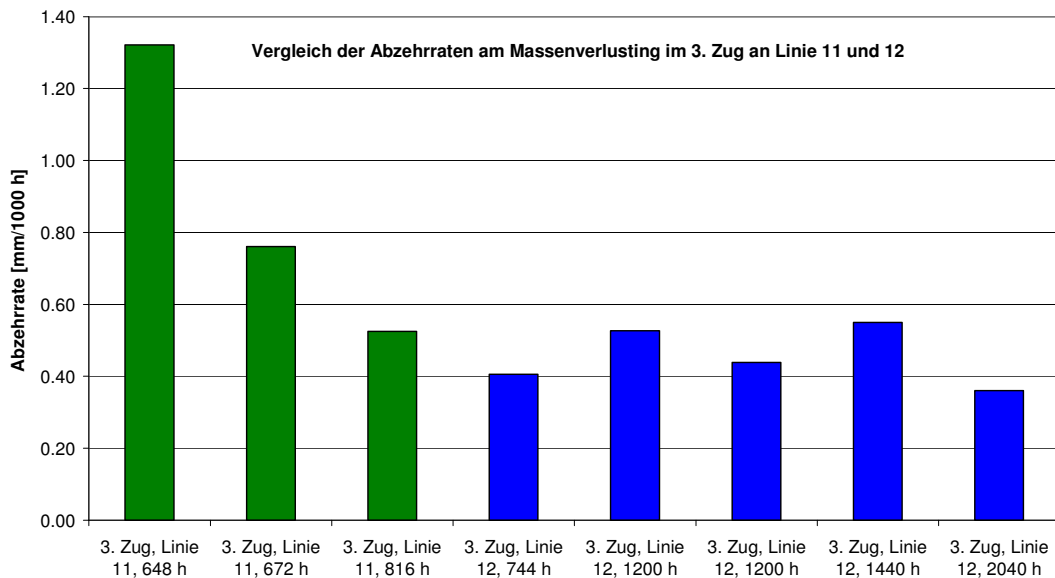


Abbildung 159: Vergleich der Abzehraten am Massenverlusting im 3. Zug

Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

Sonde 2. Zug VW

Auf der Anströmseite, siehe (Abbildung 160 und Abbildung 162) der Sonde aus dem 2. Zug zeigt sich die typische Schichtstruktur der Beläge, wie sie auch im 3. Zug gefunden werden, allerdings ist die Eisenchloridschicht mit ca. 500 µm sehr viel stärker ausgeprägt. Außerdem beobachtet man außen im Belag eine Anreicherung von Natrium- und Kaliumchlorid. Die sehr stark ausgeprägte Eisenchloridschicht mit rund 500 µm Dicke steht im Widerspruch zum vergleichsweise geringen Messsignal, die Abzehrung beträgt bei Normierung auf 1000 h 0,38 mm, im 1. Zug bei einer Eisenchloridschichtdicke von ca. 560 µm liegt sie zwischen 1 – 2 mm/ 1000 h. Auch die unvollständige Umsetzung der Chloride außen im Belag ist nicht nachzuvollziehen. Die Beläge auf der Abströmseite waren wegen Aufladungen im REM nicht analysierbar. Eine Vermutung hierfür wäre, dass beim Abreinigen der Schadstofffalle Chloride in den 2. Zug gewirbelt werden. Dies erklärt allerdings nicht die vergleichsweise geringe Korrosionsrate bei einer stark ausgeprägten Eisenchloridschicht. In Abbildung 163 ist die Elementverteilung quantifiziert. Die Eisenchloridschicht besteht hier ausschließlich aus FeCl₂, der Sauerstoff wird auf die nachträgliche Adsorption von Wasser während dem Transport und der Lagerung der Sonden zurückgeführt.

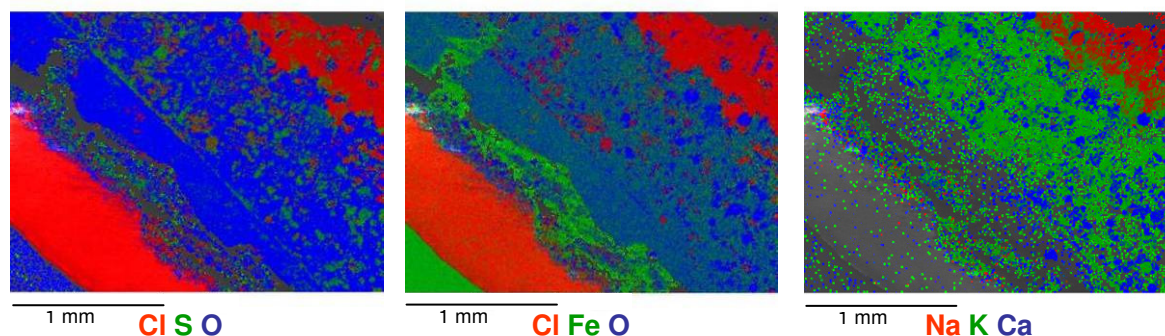
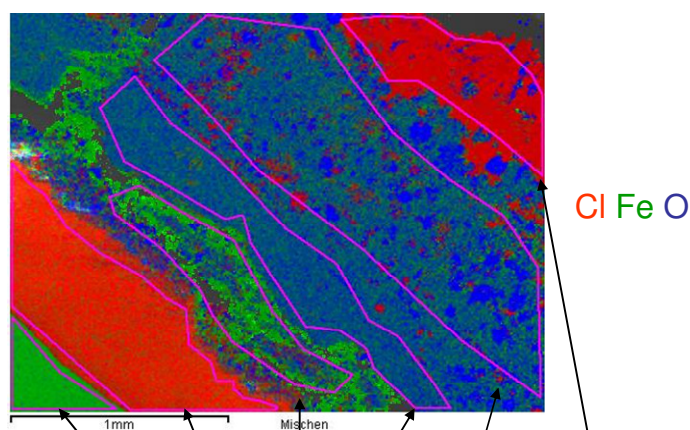


Abbildung 160: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW, der Stahl befindet sich unten links



Anteil [Atom %]	S1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6
C			8.44			
O		21.27	40.14	61.40	57.76	27.00
Na			5.90			26.37
Si					2.10	
S			4.75	2.07	3.95	2.10
Cl	1.12	52.93	8.94	2.08	5.75	30.24
K					4.04	5.71
Ca					1.72	1.40
Mn	1.11					
Fe	97.77	25.80	31.82	34.44	22.42	5.54
Zn					2.26	1.65
Summe	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Abbildung 161: Quantitative Analyse der Bereiche auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW, de Stahl befindet sich unten rechts

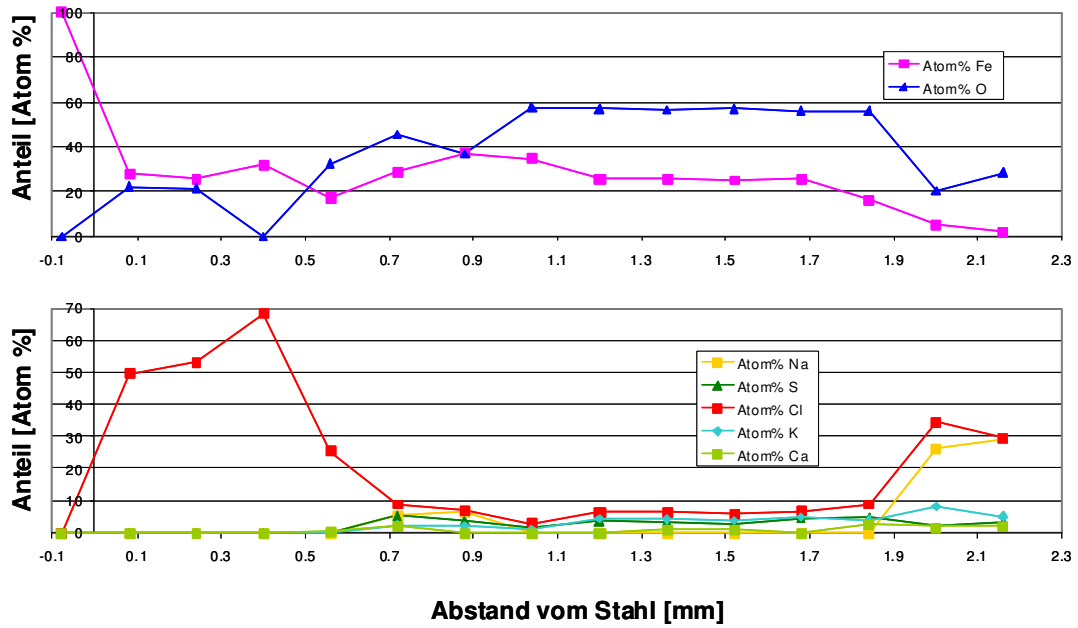


Abbildung 162: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 2. Zug an der VW

Sonde 3. Zug

Auf der Anströmseite der Sonde im 3. Zug findet man wiederum den typischen Schichtaufbau, wobei in die Oxidschicht in Rohrnähe hinter der Eisenchlorid- und -sulfidschicht eine Schicht aus Kalium- und Natriumchlorid eingebaut ist, vgl. Abbildung 163 und Abbildung 164. Die Eisenchloridschicht hat eine für den 3. Zug typische Dicke von ca. 240 μm .

Auf der Abströmseite beobachtet man den typischen Schichtaufbau, siehe Abbildung 165 und Abbildung 166.

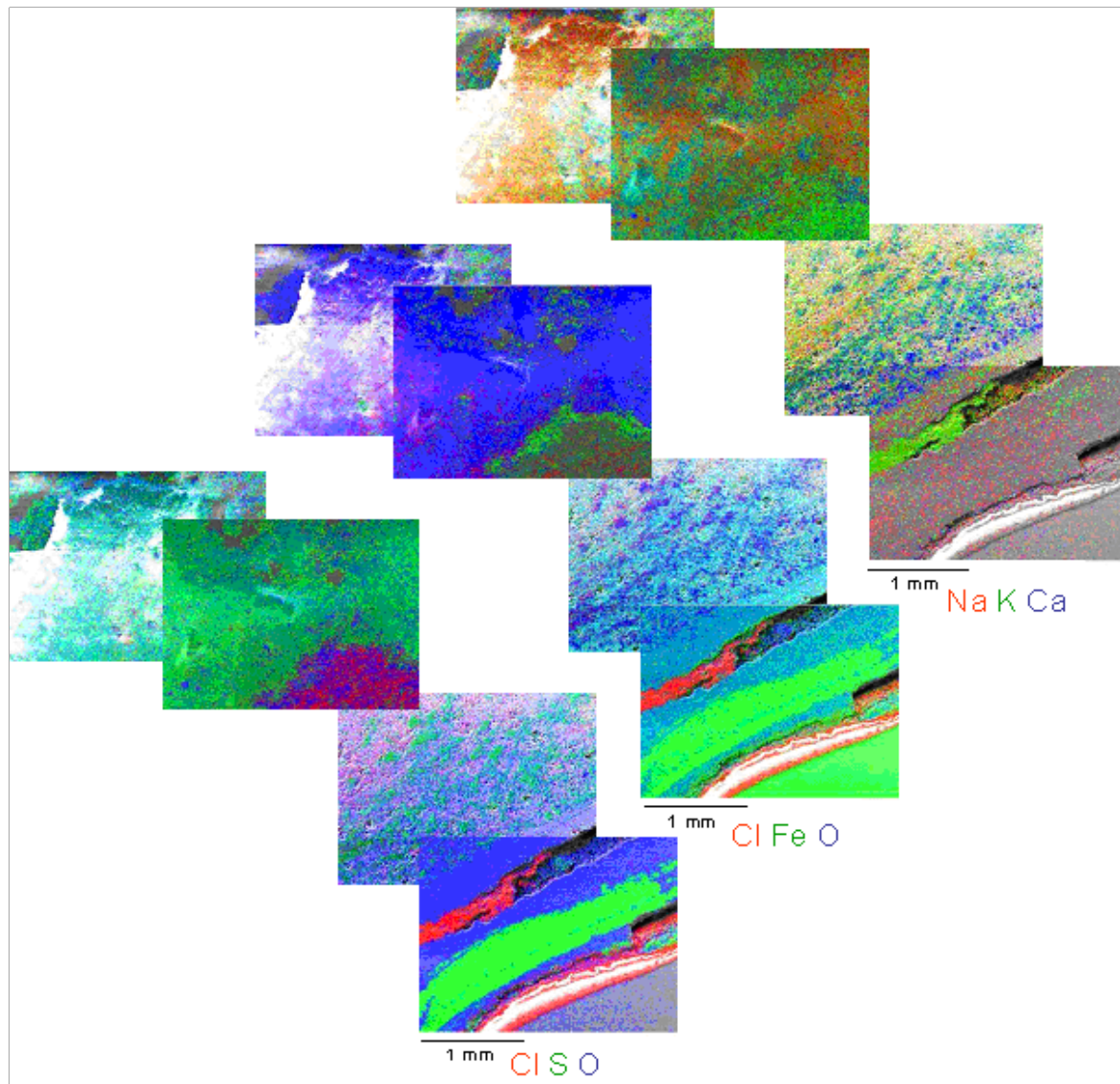


Abbildung 163: Elementverteilung auf der Anströmseite der Sonde im 3. Zug, der Stahl befindet sich unten rechts, das Ende des Belages auf der Rauchgasseite oben links

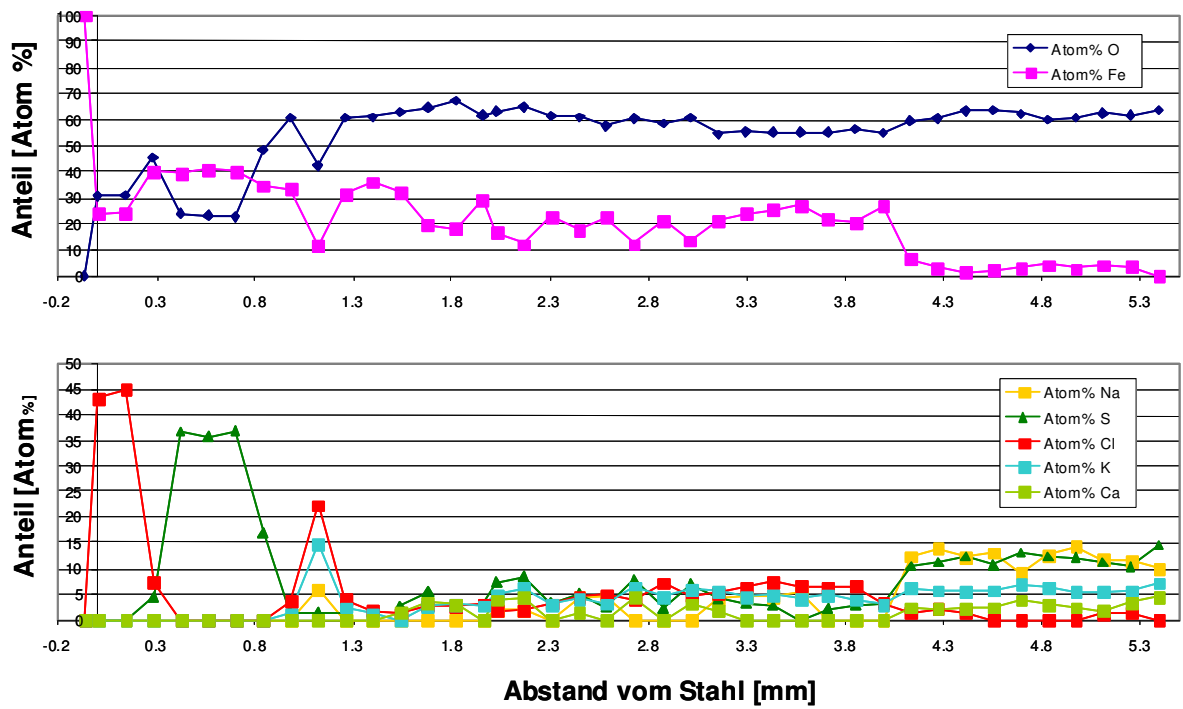


Abbildung 164: Konzentrationsprofil auf der Anströmseite der Sonde im 3. Zug, Analyse über die vollständige Belagsdicke

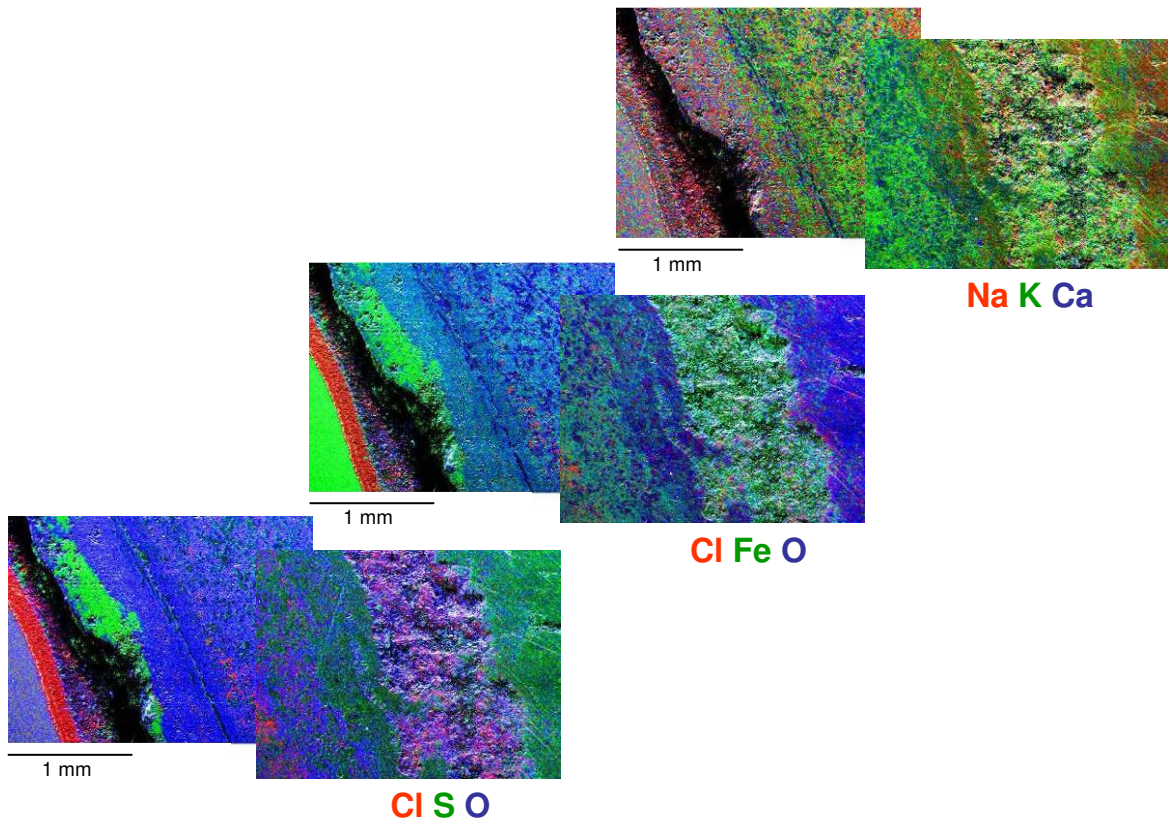


Abbildung 165: Elementverteilung auf der Abströmseite der Sonde im 3. Zug, der Stahl befindet sich links

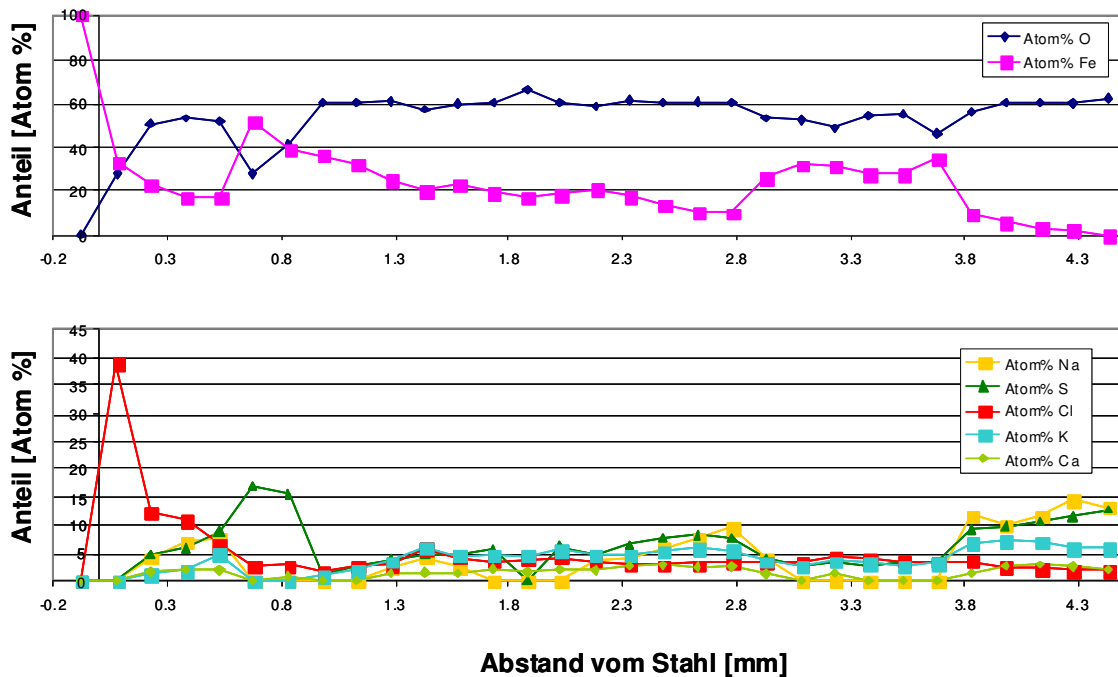


Abbildung 166: Konzentrationsprofil auf der Abströmseite der Sonde im 3. Zug

Während der Messungen wurde in einem Zeitraum von einigen Tagen von der Firma Vattenfall ein Additiv mit der Bezeichnung „Chlorout“ im 1. Zug eingedüst, das die Chloride während der Flugphase durch ein erhöhtes Schwefelangebot sulfatieren und damit die Korrosion vermindern soll. In Abbildung 167 ist das Messsignal der Sonde aus dem 3. Zug für die Zeitspanne der Eindüsung dargestellt. Da sich das Signal noch im Anstieg befindet, wird der Verlauf vor der Eindüsung extrapoliert und mit dem tatsächlichen während der Maßnahme verglichen. Es ergibt sich eine Reduktion der KLVs und somit der Korrosionsrate von ca. 13% vgl. Tabelle 11. Ein Einfluss durch das Chlorout wird nach rund 50 h beobachtet, eine signifikante Reduktion des Korrosionsangriffs nach 150 h. Im Gegensatz zu Änderungen in der Rauchgas- und Sondenkopf bzw. Wandtemperatur, die einen simultanen Einfluss auf die Korrosionsrate zeigen, müssen Variationen der Rauchgaszusammensetzung über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Zur statistischen Absicherung dieser Aussage sollte dieser Versuch wiederholt werden und für eine längere Zeit durchgeführt werden. Hierbei sollte sich der Effekt verstärken, so dass er zweifelsfrei von den „normalen“ Fluktuationen zu unterscheiden ist.

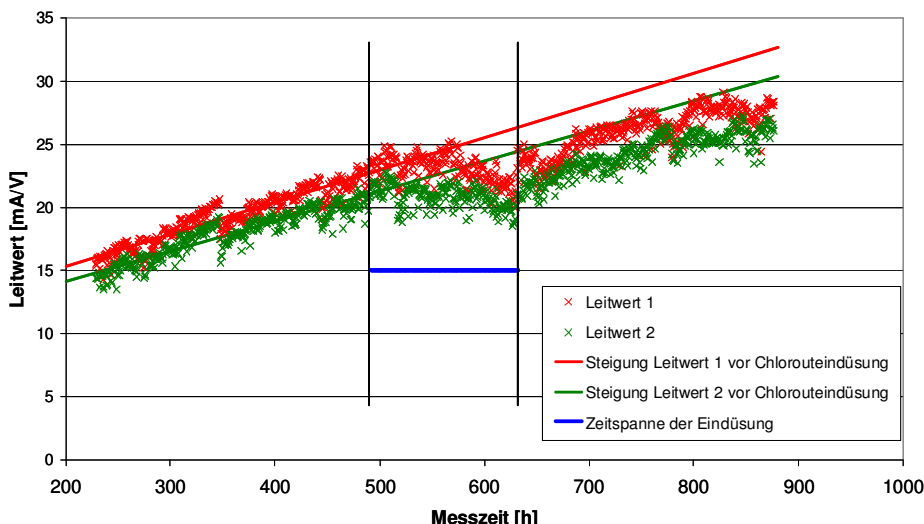


Abbildung 167: Leitwert der Sonde im 3. Zug während der Eindüsung von Chlorout

Tabelle 11: Effizienz von Chlorout

Extrapolation Leitwert 1	$y=0.0255x+10.218$
Extrapolation Leitwert 2	$y=0.0239x+9.3224$
Berechnung der Abweichung	
Soll Leitwert 1 nach 630 h, nach Ende der Chlorouteindüsung	26 mA/V
Soll Leitwert 2 nach 630 h, nach Ende der Chlorouteindüsung	24 mA/V
Ist Leitwert 1 während Chlorouteindüsung (Mittelwert)	23 mA/V
Ist Leitwert 2 während Chlorouteindüsung (Mittelwert)	21 mA/V
Abweichung Leitwert 1	12 %
Abweichung Leitwert 2	14 %
Mittlere Abweichung	13 %

8.1.4 Vergleich der Sondenmessdaten mit den Betriebsdaten

Beim Vergleich der Korrosion in verschiedenen MVAs mit ähnlicher Bauweise findet man zum Teil sehr unterschiedliche Korrosionsraten. Es ist daher notwendig, die gemessenen Korrosionssignale der Sonde zeitlich mit den Betriebsdaten der Anlage zu korrelieren. Aufgrund der Vielzahl von Betriebsparametern einer Anlage ist es allerdings schwierig die relevanten Daten zu ermitteln bzw. die Korrelationen zwischen verschiedenen Parametern mit den Sondenmessdaten herzustellen. In einem angestrebten Nachfolgeprojekt soll daher mithilfe einer Softwareplattform eine multivariante Korrelation von Betriebsparametern und Sondendaten erfolgen.

Im Rahmen dieses Projekts wurde der Effekt des Rußblasens, der wie schon in [EU 14, 2008] gezeigt, einen Einfluss auf die Messung des KLWs hat, untersucht. Das Rußblasen ist bei normalem Betrieb mit einer Absenkung der Last verbunden. Zur Absenkung der Last wird weniger Brennstoff auf den Verbrennungsrost gegeben, die Zugabe der Primärluft reduziert und somit der Volumenstrom des Rauchgases reduziert. Grund für diese Maßnahme ist, dass auch durch das zusätzliche Eindüsen der Kessel sicher im Unterdruck betrieben werden kann und keine ungereinigten Abgase austreten. Die Leistungsabsenkung führt zu einer geringen Absenkung der Rauchgastemperatur.

Beim Rußblasen überlagern sich also zwei Effekte, die eigentlich Abreinigung der äußeren Beläge durch den Impuls des eingebrachten Wasserdampfes im 3. Zug und die Reduzierung der Rauchgastemperatur. Des weitern erhöht sich beim Rußblasen lokal der Wassergehalt. Um diese Effekte voneinander zu entkoppeln wurden während Sondenmessungen im 1. und 3. Zug die Betriebsparameter Last und Rußblasen zeitlich voneinander entkoppelt, siehe Tabelle 12.

Tabelle 12: Variationen der Rußbläser und Frischdampfmenge (Last)

Test		Basis-Last [t/h]	Datum	Uhrzeit	Bemerkung
1	24 Stundenbetrieb mit Lastabsenkung bei Rußblasen auf 21 t/h, Bläser 1 und 2 deaktiviert	23	23.03.2009	12:00	
2	24 Stundenbetrieb ohne Lastabsenkung bei Rußblasen	23	24.03.2009	12:00	RB-Zyklus am 24.03.2009 um 14:00 Uhr wurde ohne Bläser 1 und 2 durchgeführt
3	24 Stundenbetrieb ohne Lastabsenkung bei Rußblasen, Bläser 1 und 2 deaktiviert	21	25.03.2009	12:00	
4	24 Stundenbetrieb ohne Lastabsenkung bei Rußblasen	21	26.03.2009	12:00	

Beim 1. Test fand die Lastabsenkung ohne Rußblasen statt. Hierbei wurden die Rußbläser an der Sonde im 3. Zug deaktiviert, an den übrigen Positionen fand das Rußblasen statt.

Die Lastabsenkung hat primär nur einen Einfluss auf die Sonde im 1. Zug, nicht auf die im 3. Zug, vgl. Abbildung 168 und Abbildung 169. Mit der Lastabsenkung nimmt auch die Temperatur im Rauchgas wie oben beschrieben ab, wobei der Einfluss im Kesselverlauf nach hinten ebenfalls abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Reduktion des Korrosionsangriffs im 1. Zug vor allem auf die Absenkung der Rauchgastemperatur zurückgeführt werden kann. Eine weitere mögliche Einflussgröße ist eine Reduktion der Partikelfracht im Rauchgas bei gleicher Partikelkonzentration. Teilweise sinkt der Leitwert der Sonde im 1. Zug mit steigendem CO – Gehalt, da dieser Effekt aber nicht immer beobachtet wird, ist das nur eine schwache Tendenz. Der CO – Gehalt liegt im GKS bei einigen 10 mg/m³, das entspricht deutlich unter 0,1 Vol% des Rauchgases.

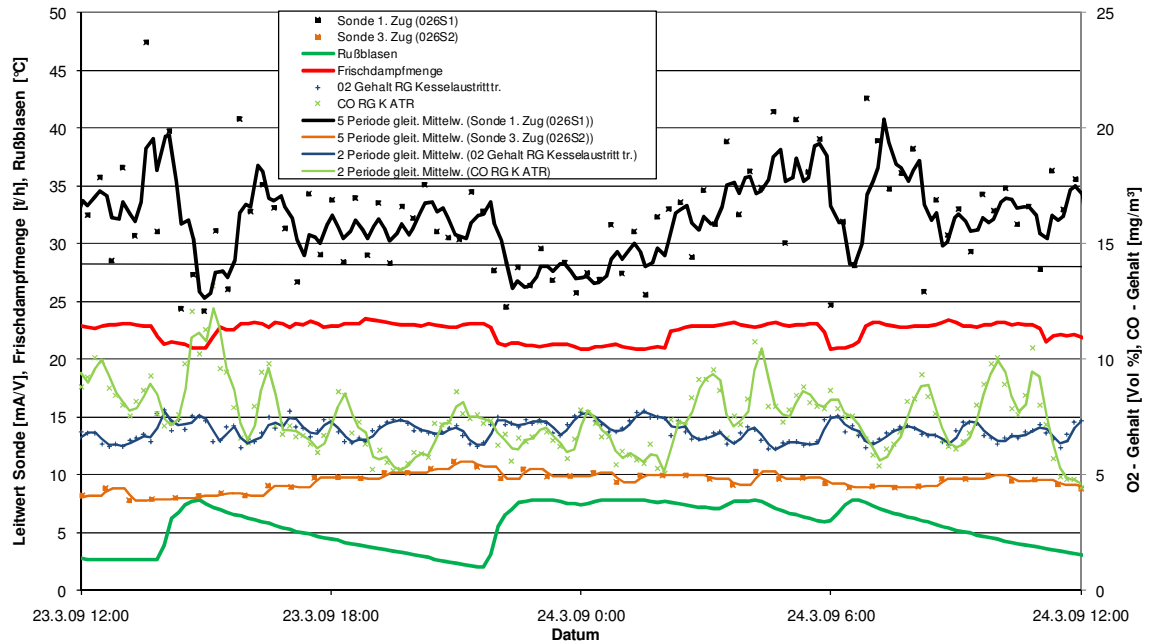


Abbildung 168: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last, dem Sauerstoffgehalt und CO-Gehalt, beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug)

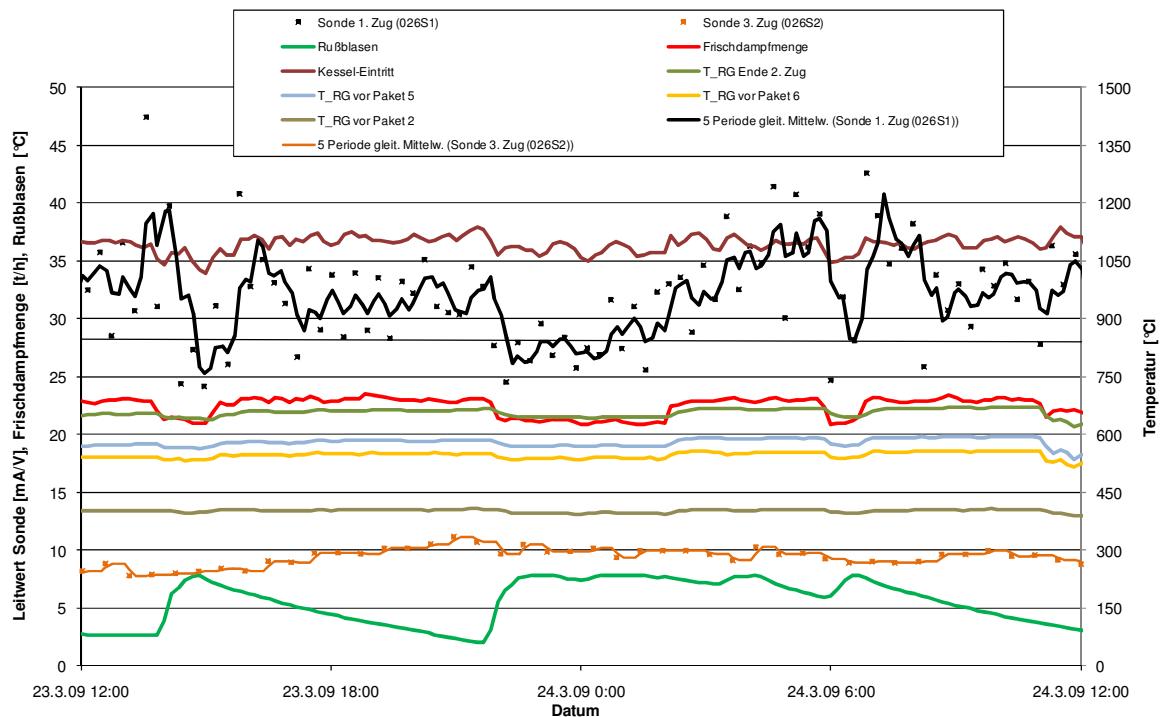


Abbildung 169: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug)

In Kapitel 6.1.2 wurde die Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Rohrwand- und Rauchgastemperatur beschrieben. Aus den beiden Temperaturen lässt sich der theoreti-

sche Verlauf für den KLV p_L im 1. und 3. Zug aus den Rauchgastemperaturen bestimmen, die Formel wird hier vereinfacht, d.h. nicht auf die Werte im 3. Zug bezogen:

$$p_L = p_{L0} \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R}\right)\right) \quad (12)$$

Für die Aktivierungsenergie von der Rohrwand ΔG_1 werden 40 kJ/mol für die der Rauchgastemperatur ΔG_2 30 kJ/mol für den 1. und 36 kJ/mol für den 3. Zug eingesetzt (vgl. Kapitel 6.1.2). Für die Sondentemperatur T_W werden 430 °C und für die Rauchgastemperatur T_R die Temperatur am Kesseleintritt für den 1. und die Temperatur vor Paket 6 für den 3. Zug verwendet. Somit ergeben sie die theoretischen berechneten KLVs für den 1. und 3. Zug, wie in Abbildung 170 gezeigt. Hierbei ist zu beachten, dass die Faktoren p_{L0} so gewählt wurden, dass die Daten im Diagramm gut darstellbar sind aber keine quantitative Aussage beinhalten.

Der berechnete KLV für den 1. Zug zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung mit dem Sondersignal. Wie oben bereits vermutet, erfolgt die Korrelation zwischen KLV und Lastabsenkung hauptsächlich über die Rauchgastemperatur.

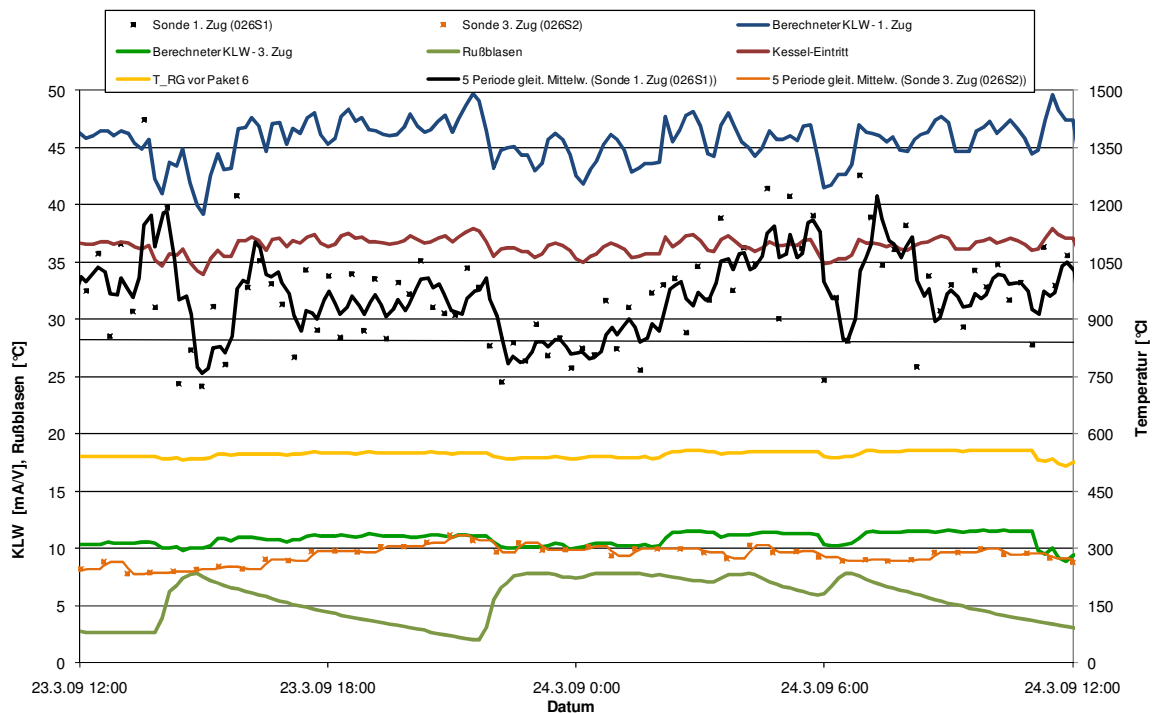


Abbildung 170: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und den berechneten KLVs beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug); die berechneten KLVs sind nur qualitativ bestimmt, Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt

Eine weitere Einflussgröße auf den Korrosionsangriff ist die zusätzliche Wassermenge, die in Form von Dampf beim Rußblasen eingebracht wird. Beim 1. Test sind die Rußbläser an der Sonde deaktiviert, d.h. die direkte Abreinigung der Beläge findet nicht statt, allerdings wird durch die anderen Rußbläser der Anteil der Feuchte im Rauchgas erhöht.

Es zeigt sich für die Sonde im 3. Zug keine Korrelation mit der Feuchte, siehe Abbildung 172.

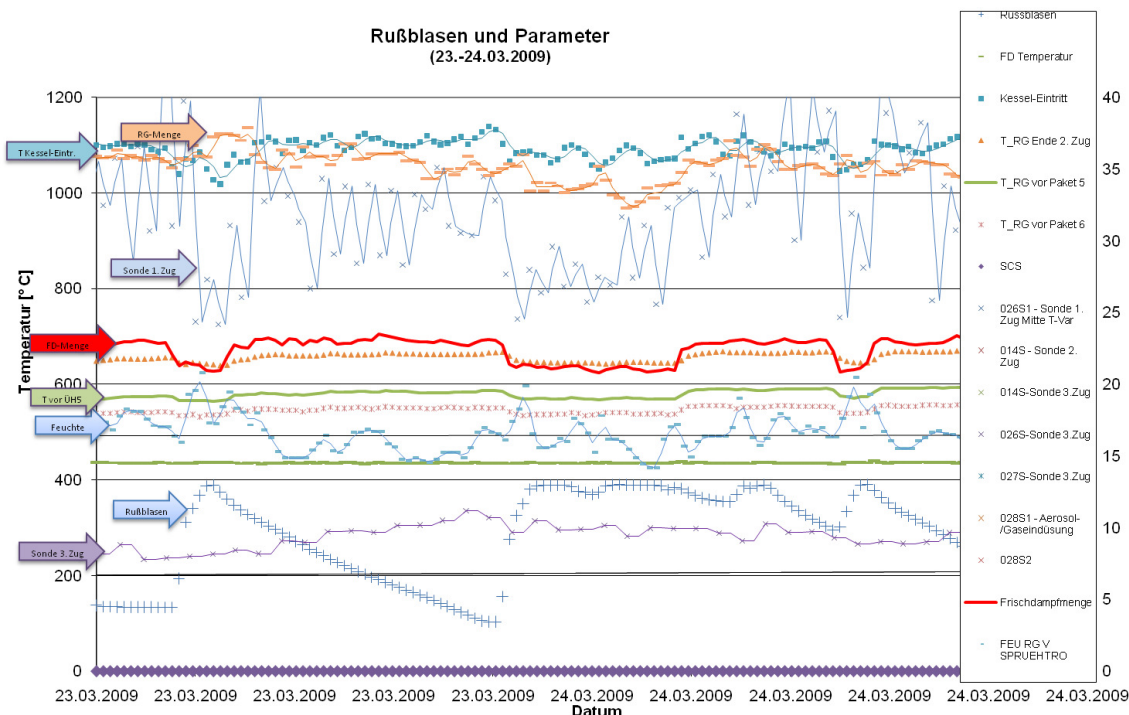


Abbildung 171: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und dem Feuchtegehalt beim 1. Test (Lastabsenkung, ohne Rußblasen an Sonde im 3. Zug); Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt

Beim 2. Test wurden die Rußbläser ohne Lastabsenkung betrieben, um 14:00 am 24.3. waren wie bei Test 1 die Rußbläser an der Sonde im 3. Zug deaktiviert. Man sieht keinen Effekt des Rußblasens auf der Sonde im 1. Zug. Ein massiver Abfall des KLVs wird beim SCS beobachtet, dies scheint wiederum über die Kopplung mit der Rauchgastemperatur zu erfolgen, vgl. Abbildung 172 und Abbildung 173. Eine Korrelation mit dem CO-Signal kann hier nicht bestätigt werden. Nach dem Rußblasen wird auf der Sonde im 3. Zug ein leichter Anstieg des KLVs beobachtet.

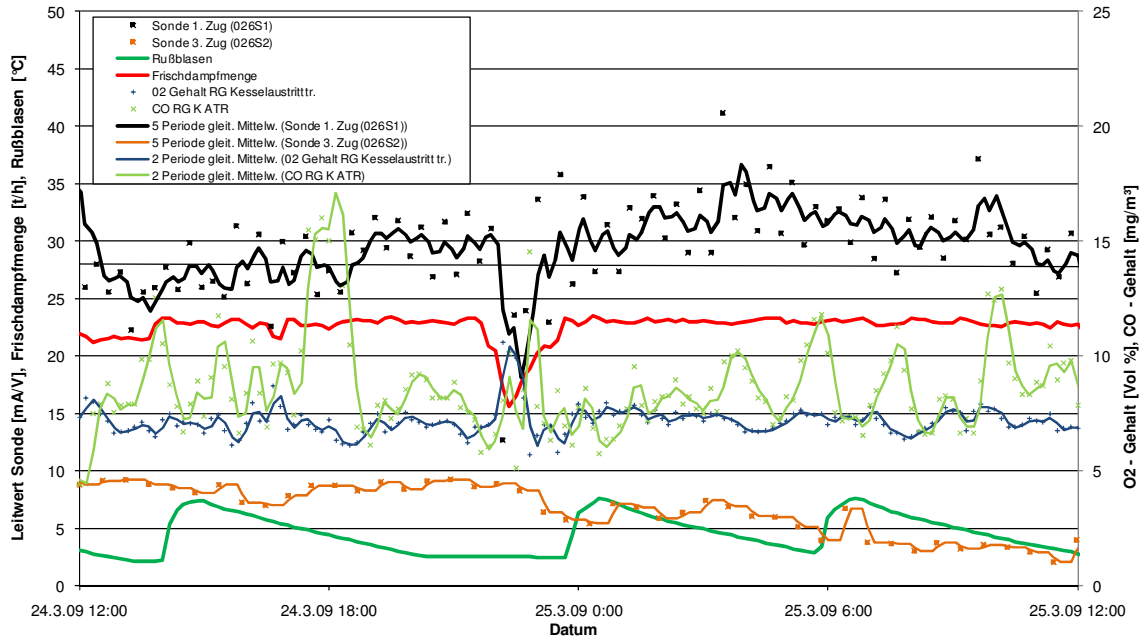


Abbildung 172: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last und dem Sauerstoffgehalt, beim 2. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung, am 24.3. um 14 Uhr waren die Bläser an der Sonde deaktiviert)

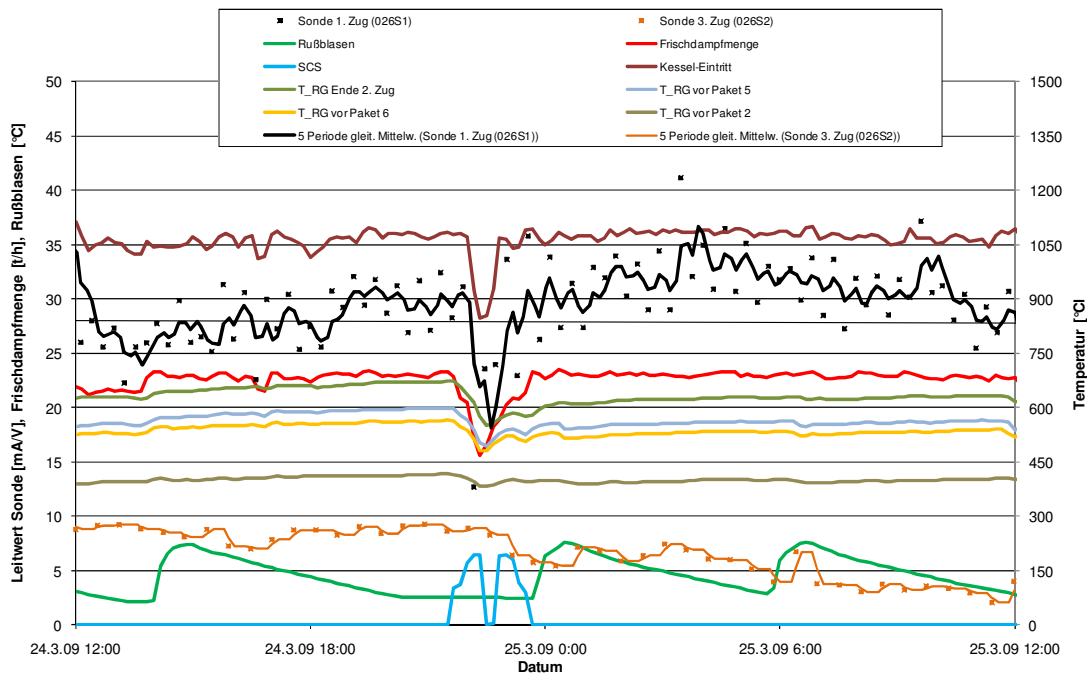


Abbildung 173 Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 2. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung, am 24.3. um 14 Uhr waren die Bläser an der Sonde deaktiviert); Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt

Im berechneten KLV für den 3. Zug zeigt sich ein leichter Abfall beim Rußblasen, vgl. Abbildung 174. Im gemessenen KLV wird hingegen eine Erhöhung mit dem Rußblasen beobachtet, dies wird deutlicher, wenn man statt der Mittelwertkurve die einzelnen Mess-

punkte betrachtet. Die Erhöhung des gemessenen KLWs der Sondenmessung während dem Rußblasen ist somit gegenläufig zur Temperatur, vgl. Abbildung 174. Es wird somit eine entgegengesetzte Tendenz zwischen dem gemessenen und dem berechneten KLW beobachtet.

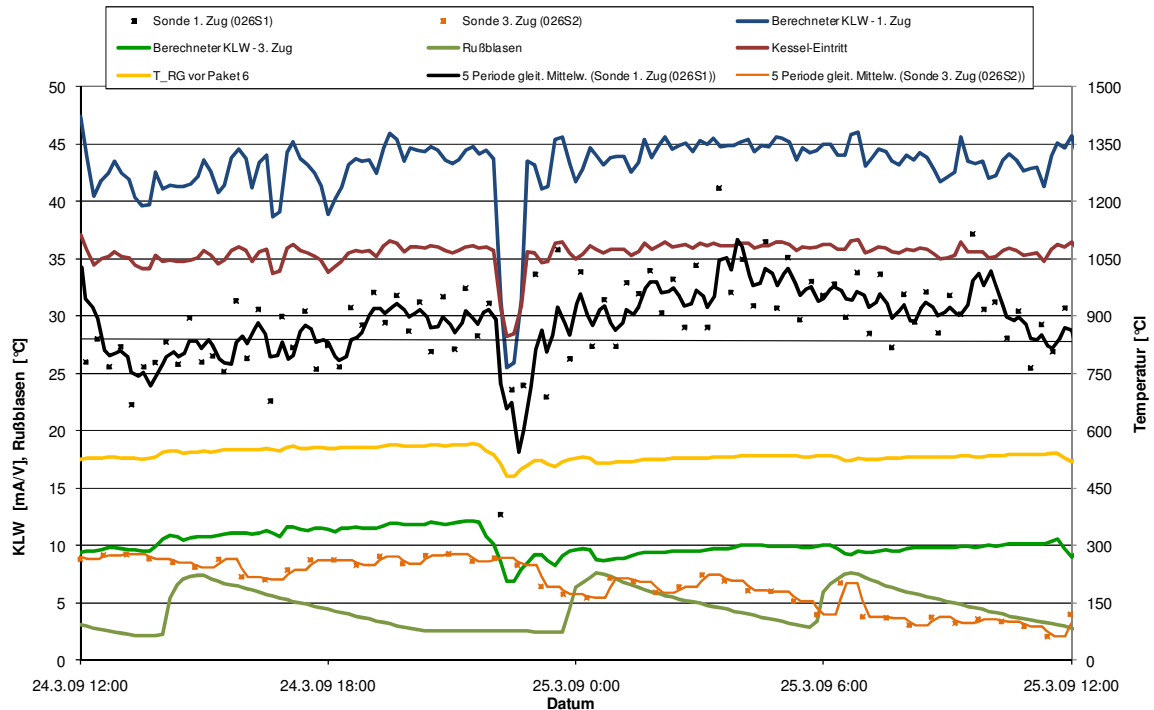


Abbildung 174: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und den berechneten KLWs beim 2. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung, am 24.3. um 14 Uhr waren die Bläser an der Sonde deaktiviert); die berechneten KLWs sind nur qualitativ bestimmt

Beim 3. Test wurde das Rußblasen ohne Lastabsenkung und ohne die Rußbläser an der Sonde im 3. Zug durchgeführt. Das Signal der Sonde im 1. Zug korreliert mit kleineren Schwankungen der Last. Ansonsten werden erwartungsgemäß keine Auffälligkeiten an den beiden Sonden beobachtet, vgl. Abbildung 175 und Abbildung 176. Daher ist auch die Darstellung des berechneten KLWs an dieser Stelle nicht notwendig.

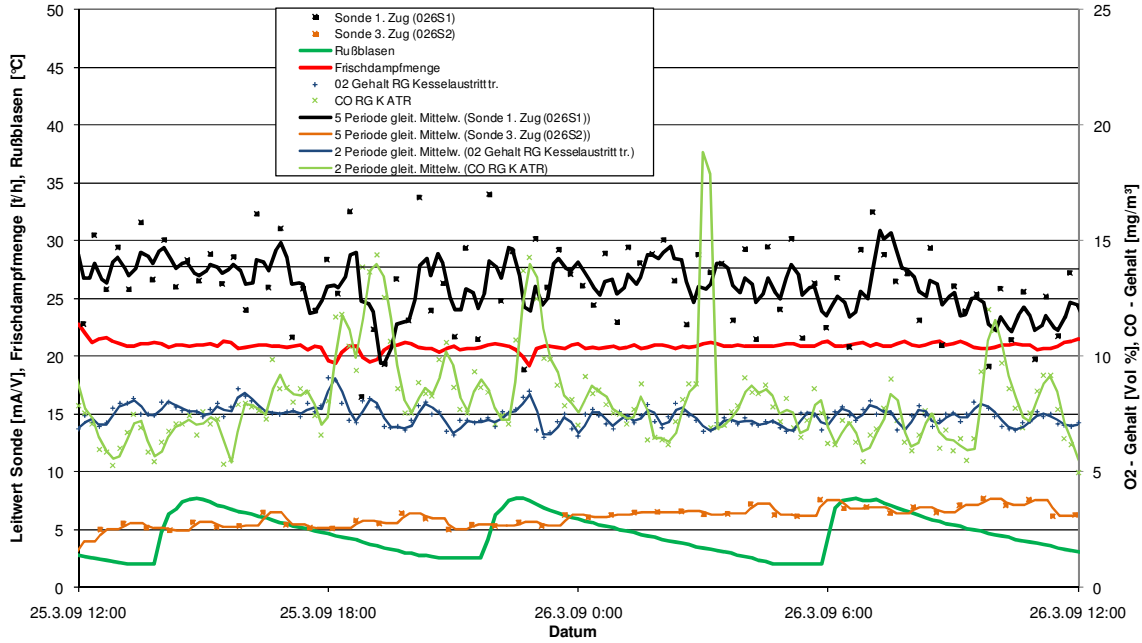


Abbildung 175: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last und dem Sauerstoffgehalt, beim 3. Test (Rußbläser ohne Lastabsenkung, Rußbläser an Sonde im 3. Zug deaktiviert)

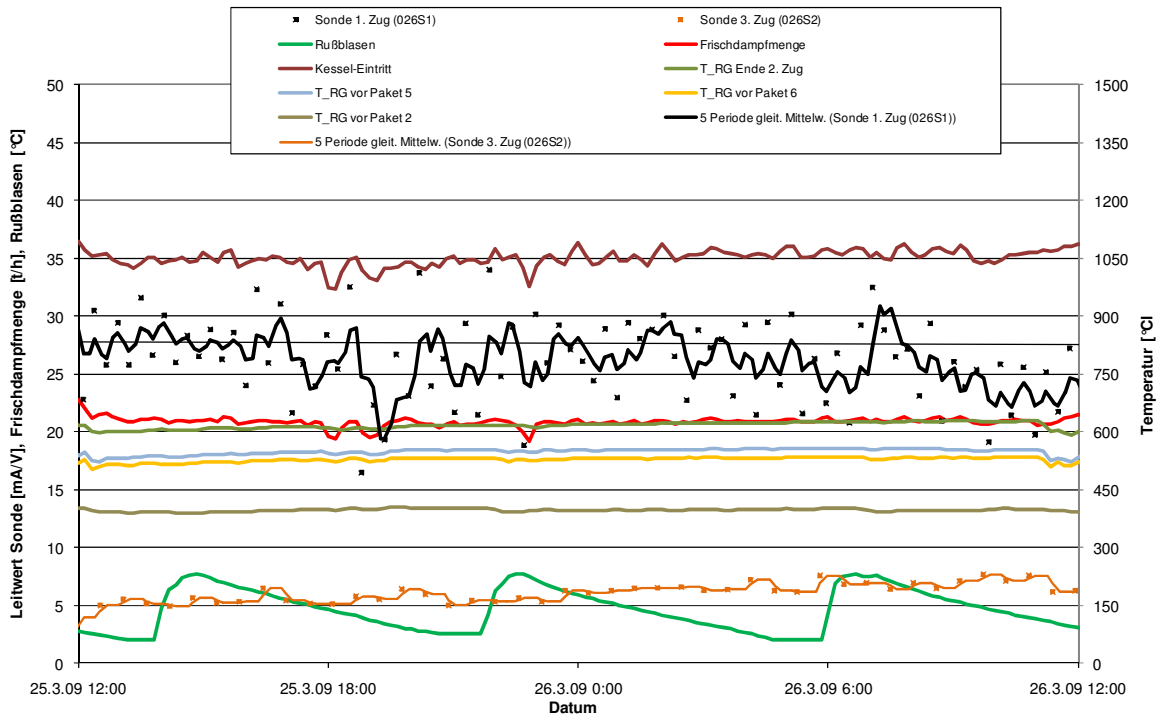


Abbildung 176: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 3. Test (Rußbläser ohne Lastabsenkung, Rußbläser an Sonde im 3. Zug deaktiviert); Kesseleintritt bezeichnet die Temperatur am Kesseleintritt

Beim 4. Test wurde nochmals Rußblasen ohne Lastabsenkung durchgeführt. An der Sonde im 1. Zug findet man wiederum keine Korrelation mit dem Rußblasen jedoch mit

einer Schwankung in der Last, vgl. Abbildung 177 und Abbildung 178. Im 3. Zug erkennt man deutlich den Anstieg des KLVs nach dem Rußblasen, der wieder gegenläufig zum theoretische berechneten Verlauf ist, vgl. Abbildung 179.

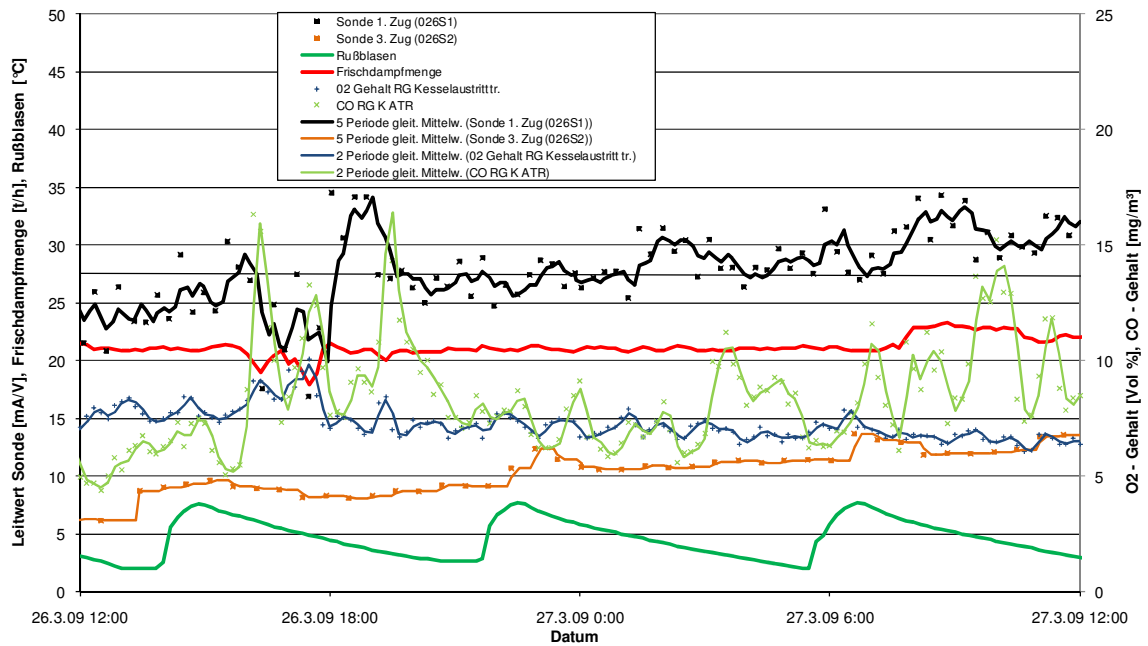


Abbildung 177: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (grün, die Werte sind um den Faktor 50 verringert) der Last und dem Sauerstoffgehalt, beim 4. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung)

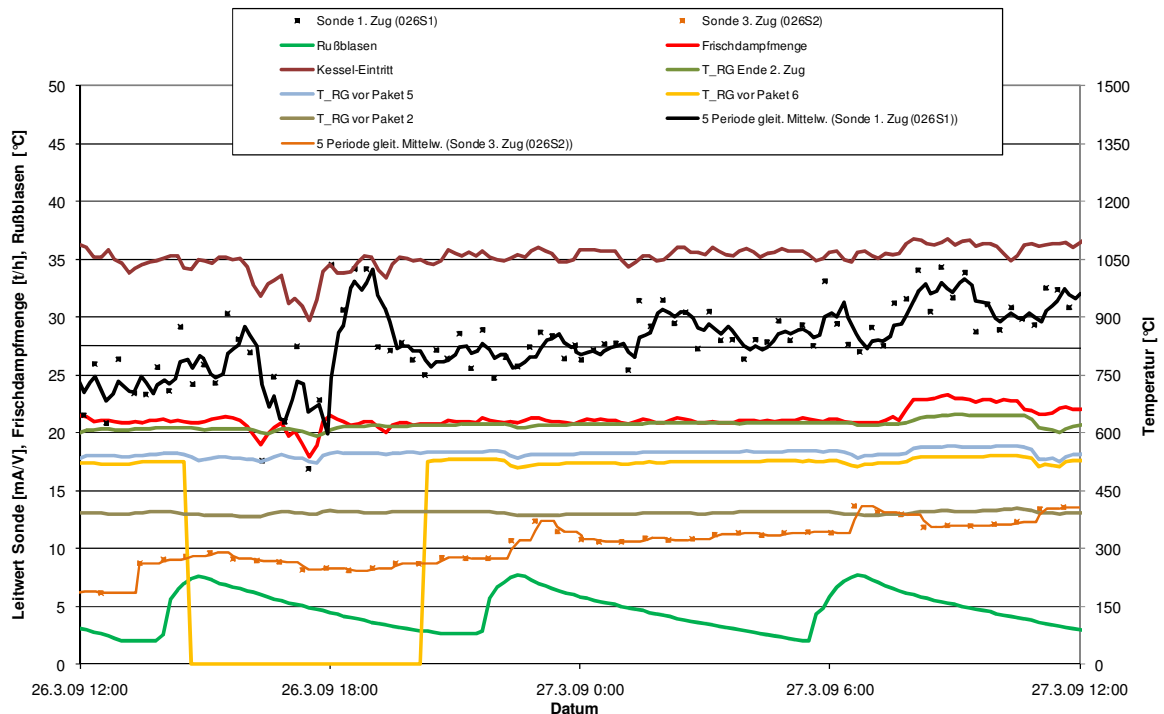


Abbildung 178: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), der Last, der SCS und den Rauchgastemperaturen, beim 4. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung), der Temperatursensor vor Paket 6 war vom 26.3 – 27.3. ausgefallen

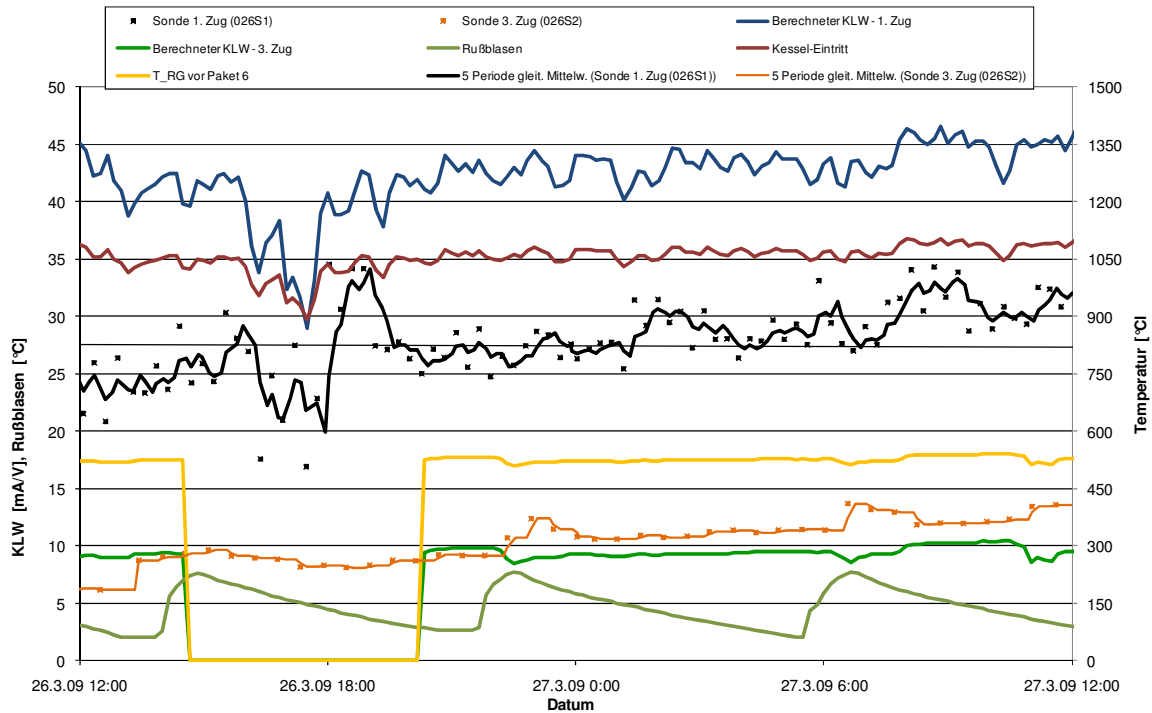


Abbildung 179: Vergleich der Sondenmessdaten mit dem Rußblasen (verringert um den Faktor 50), den Rauchgastemperaturen und den berechneten KLWs beim 4. Test (Rußblasen ohne Lastabsenkung); die berechneten KLWs sind nur qualitativ bestimmt

Die Tests zeigen, dass der Korrosionsangriff im 1. Zug mit der Lastabsenkung über die Kopplung an die Rauchgastemperatur korreliert. Mit dem eigentlichen Prozess des Rußblasens im 3. Zug wird keine Korrelation beobachtet. Somit bestätigt sich, wie bei der Quantifizierung des Korrosionsdiagramms (vgl. Kapitel 6.1.2), dass die Rauchgastemperatur einen direkten Einfluss auf die Stärke des Korrosionsangriffs hat. Das Rußblasen im 3. Zug hat keinen direkten Einfluss auf den Korrosionsangriff 1. Zug.

Bei der Sonde im 3. Zug konnte noch keine direkte Korrelation mit der Last gefunden werden, da sich bei Lastabsenkung gleichzeitig die Temperatur reduziert und der gemessene Korrosionsleitwert noch nicht isoliert nach Temperatur und Last gemessen werden. Beim Rußblasen wird ein leichter Anstieg des KLWs an der Sonde im 3. Zug beobachtet, obwohl die Rauchgastemperatur leicht abgesenkt wird. Der Berechnete KLW zeigt entsprechend der Kopplung an die Rauchgastemperatur einen leichten Abfall beim Rußblasen.

Es gibt drei mögliche Effekte, die den Korrosionsangriff im 3. Zug beim Rußblasen aufgrund von Veränderungen in den Belägen bedingen können:

- Erhöhter Antransport der reaktiven Chlorspezies durch die verminderte Barrierewirkung der Beläge, da beim Rußblasen, die äußeren Beläge abgereinigt werden.
- Ausbilden von Rissen im Belag aufgrund von thermischen Spannungen. In der Literatur wird allerdings beim Abkühlen von Eisenoxidschichten von 600 auf 450°C kein Auftreten von Mikrorissen beobachtet. [Christl, 1989]

- Einfluss des zusätzlich eingebrachten Wassers auf die im Belag ablaufenden Reaktionen und somit z.B. erhöhte Freisetzung von Chlor. Eine direkte zeitliche Korrelation zwischen dem Anstieg der Feuchte im Rauchgas und dem Messsignal im 3. Zug wird jedoch nicht beobachtet.

8.1.5 Vergleich der Korrosionsprodukte

Im Vorgängerprojekt EU 16 [EfreKorr EU 16, 2007] wurden die Schichtdicken der Eisenchlorid-, der Eisenoxidschicht sowie die Abzehrung am Massenverlust für den 3. Zug an Linie 11 in Abhängigkeit von der Messzeit aufgetragen, siehe Abbildung 180. Es zeigt sich, dass die Eisenchloridschicht nach ca. 200 h eine stabile Dicke von 100 – 250 μm erreicht und die Eisenoxidschicht nach ca. 600 h von 800 – 1200 μm während die Abzehrung weiter fortschreitet. In die Abbildung sind zusätzlich die Werte aus dem aktuellen Projekt für die Eisenchloridschicht und die Abzehrung eingefügt. Für den 3. Zug an der Linie 12 (blau) ergeben sich erwartungsgemäß ähnliche Werte wie an Linie 11 in EU 16. Im 2. Zug an der RW (türkis) sind die Dicke der Chloridschicht und auch die Abzehrung vergleichsweise höher. An der Vorderwand im 2. Zug (magenta) mit der geringeren Anströmung sind die Dicke der Chloridschicht und die Abzehrung trotz der im Vergleich zum 3. Zug um ca. 90 K höheren Rauchgastemperatur für kurze Verweilzeiten (330 h) kleiner. Für längere Verweilzeiten (1400 h) ist die Abzehrung ebenfalls vergleichsweise geringer, allerdings die Eisenchloridschicht viel stärker ausgeprägt. Somit kann gefolgert werden, dass die Strömungsgeschwindigkeit hier einen höheren Einfluss als die Rauchgastemperatur hat, wobei die stark ausgeprägte Eisenchloridschicht bei längeren Verweilzeiten erstaunlich ist. Hier stellt sich wiederum die Frage, inwiefern die Linie 11 und 12 vergleichbar sind.

Die Dicke der Eisenchloridschicht und die Abzehrung für den 1. Zug sind höher als die für den 3. und 2. Zug an der RW. Hier hat bei ähnlicher Anströmung von 5 – 7 m/sec die Rauchgastemperatur von 940°C im Vergleich zu 580°C im 3. und 710°C im 2. Zug an der RW einen großen Einfluss.

Insgesamt lässt sich aus diesen Ergebnissen, unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jeweils nur eine Messung und somit keine statistische Absicherung vorliegt, folgern, dass mit Ausnahme der Messung im 2. Zug an der VW mit 1440 h die Dicke der Eisenchloridschicht ein Indikator für die Stärke des Korrosionsgriffs ist.

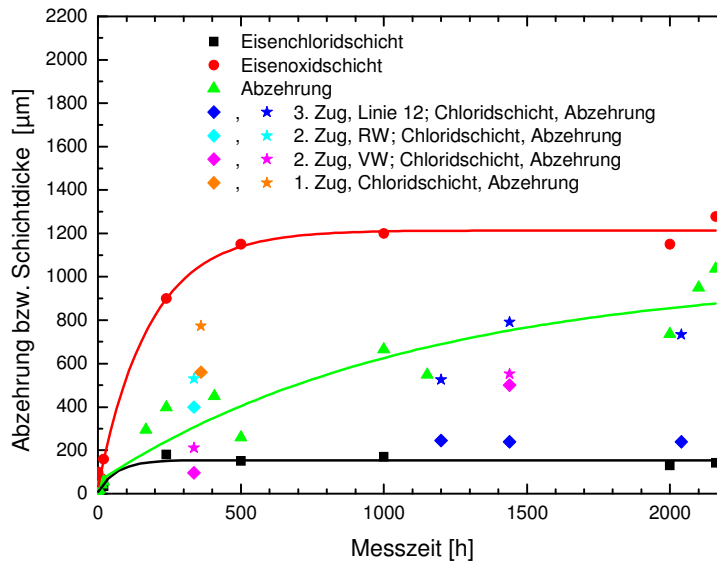


Abbildung 180: Zeitliche Entwicklung der Eisenchlorid- und Oxidschicht sowie der Abzehrung [Efrekorr EU 16, 2007] bearbeitet mit Erweiterungen der Messungen aus diesem Projekt

8.1.6 Einfluss der Beläge auf An- und Abströmseite

Bei den sich auf den Sonden ausbildenden Belägen findet man typischerweise auf der Anströmseite sehr viel mehr Belag in Form von spitz zulaufenden Bärten als auf der Abströmseite, vgl. z.B. Abbildung 153. Es stellt sich die Frage, inwieweit die auf der Sonde bereits abgelagerten und auskondensierten Partikel den Korrosionsangriff beeinflussen, indem sie z.B. erst nach einer gewissen Verweilzeit sulfatiert werden oder ob nur die neu aus dem Rauchgas angelieferten relevant sind. Dieser Aspekt ist zu unterscheiden von einer Abreinigung der äußeren Beläge (wenig 10 µm), bei der die Schichtstrukturen wie z.B. beim Rußblasen werden.

Während einer Messung mit der Sonde wurde diese um 180° gedreht und somit An- und Abströmseite vertauscht, siehe Abbildung 182. Sowohl K LW als auch Potential fallen beim Drehen ab und steigen danach langsam wieder an. Dies wird umso deutlicher, wenn man statt der Mittelwertkurve die einzelnen Messpunkte betrachtet. Stark vereinfacht setzt sich die Messgröße des K LW, die den Kehrwert des Widerstands darstellt aus dem Widerstand des Übertritts der Eisenionen aus dem Stahl in den Elektrolyten und aus dem Widerstand des Elektrolyten beim Ladungstransport zwischen den Elektroden zusammen. Insgesamt erhält man eine Parallelschaltung dieser Widerstände von An- und Abströmseite, siehe Abbildung 181. Unter stabilen Bedingungen erwartet man, dass der Übertrittswiderstand größer als der Elektrolytwiderstand ist. Außerdem ist der Übertrittswiderstand auf der Anströmseite geringer als auf der Abströmseite, da auf letzterer die höhere Abzehrung beobachtet wird, so dass sich folgende Reihenfolge der Widerstände ergibt:

$$R_{\text{Übertritt}}^{\text{Abströmseite}} > R_{\text{Übertritt}}^{\text{Anströmseite}} > R_{\text{Elektrolyt}}^{\text{Abströmseite}} > R_{\text{Elektrolyt}}^{\text{Anströmseite}} \quad (13)$$

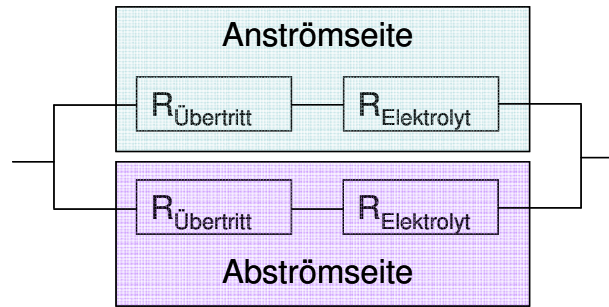


Abbildung 181: Vereinfachte Skizze der relevanten Widerstände bei der Messung des KLVs

Der Stromfluss beim Messen des KLVs wird auf der Sonde immer dort stattfinden, wo die Widerstände am kleinsten sind. Beim Drehen könnte man daher zunächst erwarten, dass aufgrund der stabil aufgebauten Beläge der Korrosionsangriff auf der ehemaligen Anströmseite konstant fortschreitet. Der verminderte Korrosionsangriff mit dem Drehen kann nur auf eine Unterbrechung der für die Korrosion notwendigen Kreisprozesse aus Chlorantransport und Eisenabtransport hindeuten, da ein verminderter Antransport der relevanten Komponenten durch das Rauchgas vorliegt. Der langsame Anstieg des KLVs nach dem Drehen deutet darauf hin, dass sich auf der ehemaligen Abströmseite die relevanten Transportvorgänge, z.B. durch Antransport der Partikel aus dem Rauchgas, einstellen.

Das Potential, das eher einen Mittelwert über die Ringe darstellt ändert sich mit der Drehung nur geringfügig.

Zur Validierung dieser Überlegungen sollte das Experiment wiederholt werden.

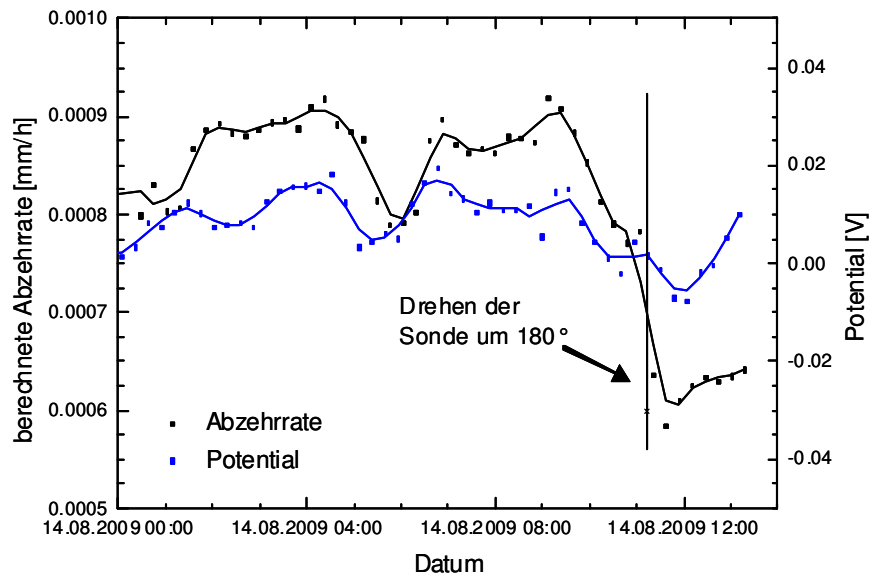


Abbildung 182: Abzehrung und Potential vor und nach dem Drehen der Sonde um 180° und somit dem Vertauschen von An- und Abströmseite

8.2 Partikeleinfang im GKS

Bei den bisherigen Messungen zeigte sich immer wieder, dass die auf der Sonde kondensierten bzw. abgeschiedenen Partikel hinsichtlich ihrer Größe und Zusammensetzung als auch ihre Haftigenschaften von zentraler Bedeutung für den Korrosionsangriff sind. Hierbei ist wichtig welche Partikel abgeschiedenen werden bzw. auskondensieren. Ein entscheidender Aspekt ist auch welche Partikel sich wo ablagern (An- und Abströmseite). Die Untersuchungen die im Rahmen dieses Projekts hierzu durchgeführt werden, sollen in einem möglichen Nachfolgeprojekt systematisch erweitert werden.

Um die Zusammensetzung der Partikel zu ermitteln wurden Plättchen aus Silizium mit einer 280 nm dicken Siliziumoxidschicht und Quarzplättchen auf einen Sondenring aufgeklebt (vgl. Abbildung 183) und für definierte Zeiten dem Rauchgasstrom im 3. Zug im GKS ausgesetzt. Hierzu wurde die Sonde in einem Hüllrohr in den Rauchgasstrom eingebracht und, nachdem die Sondenkopftemperatur ca. 430°C erreicht hat, für die entsprechende Zeit aus dem Hüllrohr herausgeschoben. Es werden Substrate mit einer möglichst inerten Oberfläche gewählt, um den Zustand der Partikel beim Auftreffen möglichst ohne Reaktion zwischen abgeschiedenen Partikeln und Substrat zu erhalten. Wichtig ist es zudem einen geeigneten Substrattyp (leitfähige Oberfläche) für die REM Analyse zu finden. Hier hat sich das Siliziumsubstrat als geeigneter erwiesen, weil die Glassubstrate zur Analyse noch mit einer leitfähigen Schicht (z.B. Kohlenstoff) bedampft werden müssten und das die Analyse der Elementzusammensetzung zusätzlich erschwert bzw. verfälscht.

Im Kessel des GKS besteht ein leichter Unterdruck, d.h. Luft wird bei Öffnungen in der Kesselwand eher von außen eingesaugt und somit sollten keine Partikel auf der Sonde abgeschieden werden, wenn sie im Hüllrohr zurückgezogen ist. Um dies zweifelsfrei ausschließen zu können, wird ein Versuch durchgeführt bei dem die Sonde im Hüllrohr verbleibt. Insgesamt werden vier Versuchsreihen an zwei Tagen durchgeführt und Plättchen jeweils auf drei Positionen: An- und Abströmseite und der Seite aufgeklebt. Da die Befestigung nicht ideal war, fielen die Plättchen zum Teil beim Ausbau ab und konnten nicht immer richtig zugeordnet werden oder sie wurden verunreinigt.

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche und die analysierten Positionen bzw. die Zahl der Stellen pro Position, die zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung herangezogen wurden.

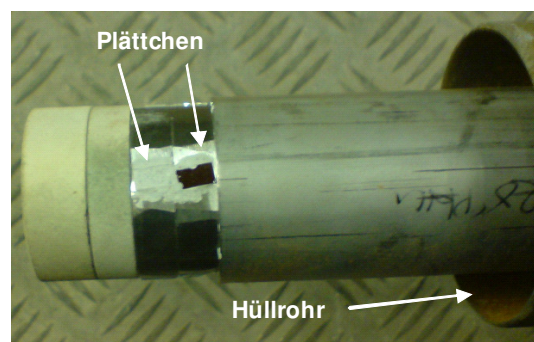


Abbildung 183: Sondenbau mit Hüllrohr zur Analyse der Partikel im Rauchgas

Tabelle 13: Übersicht über die durchgeführten Partikeleinfangmessungen; *Zuordnung der Position des Plättchens nicht ganz eindeutig

Dauer des Einfangs [sec]	Datum der Messung	Anzahl der für die Partikelgrößenverteilung untersuchten Stellen		
		Anströmseite	Abströmseite	Seite
2	09.05.2008	3	1	3
0	05.06.2008	2	1	1 nicht repräsentativ
2	05.06.2008		3*	3*
20	05.06.2008	3*		3

Die abgeschiedenen Partikel wurden mittels REM/EDX analysiert. Hierbei wurden die Partikelgrößenverteilung und die chemische Zusammensetzung bestimmt.

Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurden die abgeschiedenen Partikel mittels des Programms Image J (National Institutes of Health, USA) ausgezählt. Es wurde der Durchmesser eines Partikels des jeweiligen Bildausschnitts am REM ermittelt und damit die Werte der anderen kalibriert. Unter der Annahme, dass die Partikel kugelförmig vorliegen, kann auch das Volumen der Partikel berechnet werden. Über den Durchmesser wurden die Partikel in Größenklassen eingeteilt und diese an den verschiedenen Positionen (An- und Abströmseite und Seite) und bei den verschiedenen Verweilzeiten (0, 2 und 20 sec) verglichen. Die analysierten Flächen hatten typischerweise eine Größe von 1160 μm^2 , die Werte wurden auf eine Fläche von 1 mm^2 normiert. Hierbei wurden nur Flächen mit gleichmäßiger Partikelverteilung, d.h. keine großen vereinzelt Partikel und keine flächig auskristallisierten Bereiche berücksichtigt, wie sie z.B. in Abbildung 195 und Abbildung 196 zu sehen sind.

Zunächst werden die Partikelgrößenverteilungen an den verschiedenen Positionen jeweils einer Messung miteinander verglichen.

Bei der Messung mit 0 sec Verweilzeit, d.h. Verbleib der Sonde im Hüllrohr, werden insgesamt nur sehr kleine Partikel bis zu einem Durchmesser von maximal 1,1 μm gefunden, siehe Abbildung 184. Hier spielt die Position der Plättchen auf der Sonde keine Rolle in Hinblick auf die Anströmung durch das Rauchgas, die Unterschiede vor allem bei den kleinen Partikeln bis zu 200 nm ergeben sich wohl eher durch Verwirbelungen im Hüllrohr.

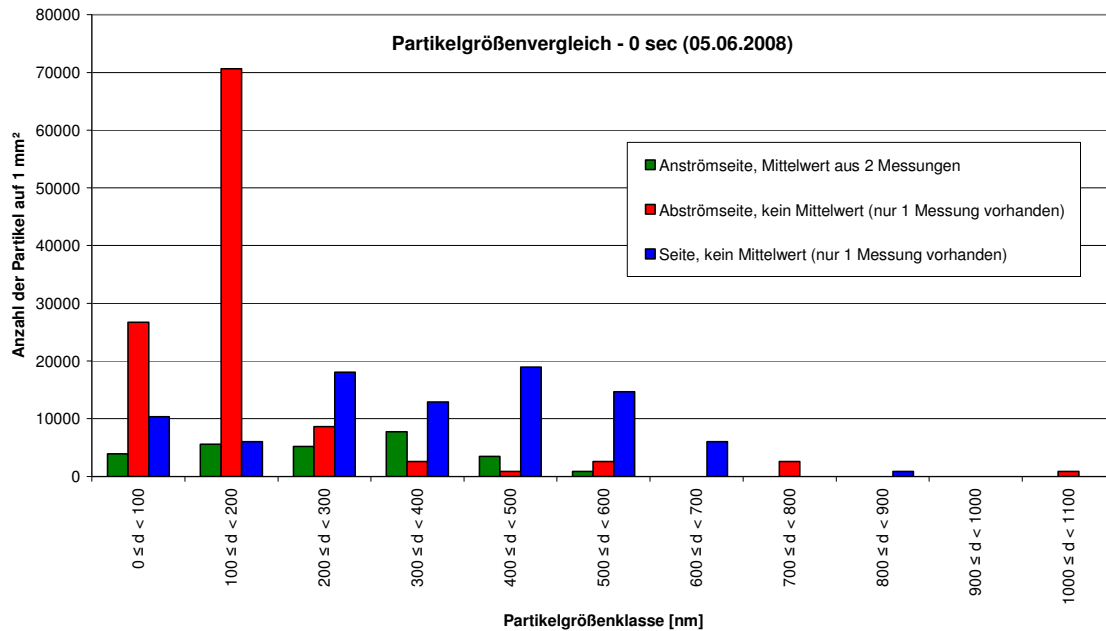


Abbildung 184: Partikelgrößenverteilung am 05.06.2008 bei 0 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS

Bei einer Verweilzeit von 2 sec wurden zwei Versuche durchgeführt. Am 09.05.2008 werden die kleinen Partikel bis 600 nm mit Ausnahme des ersten Bereichs bis 100 nm am häufigsten auf der Abströmseite gefunden, gefolgt von der Anströmseite, siehe Abbildung 185. Die geringste Anzahl von Partikeln findet man auf der Seite. Dies ist konsistent mit der Vorstellung nach [Benker, 2005] nach der sich kleine Partikel eher auf der Abströmseite abscheiden. Bei der Messung am 05.06.2008 (Abbildung 186) werden auf der Seite mehr kleine Partikel als auf der Abströmseite gefunden, da hier die Zuordnung der Plättchen nicht ganz eindeutig ist und die Ergebnisse im Widerspruch zu oben gesagten stehen, wird diese Messung in der weiteren Auswertung kritisch betrachtet. Insgesamt ist zu beachten, dass es sich hier lediglich um die Anzahl der Partikel handelt und bei der Massenverteilung größere Partikel eine höhere Gewichtung haben.

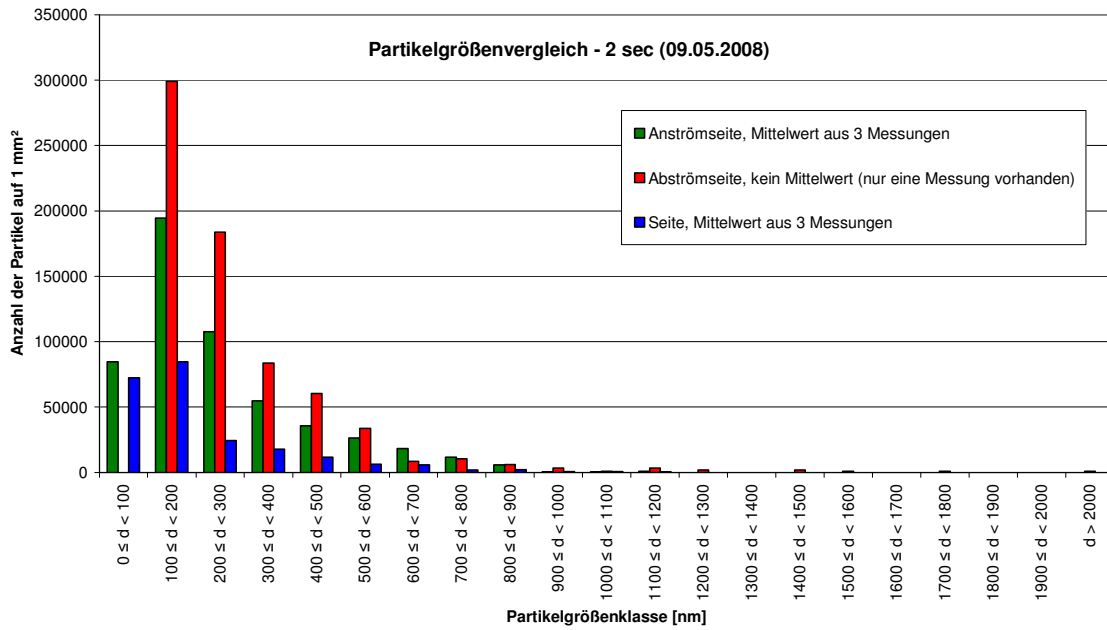


Abbildung 185: Partikelgrößenverteilung am 09.05.2008 bei 2 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS

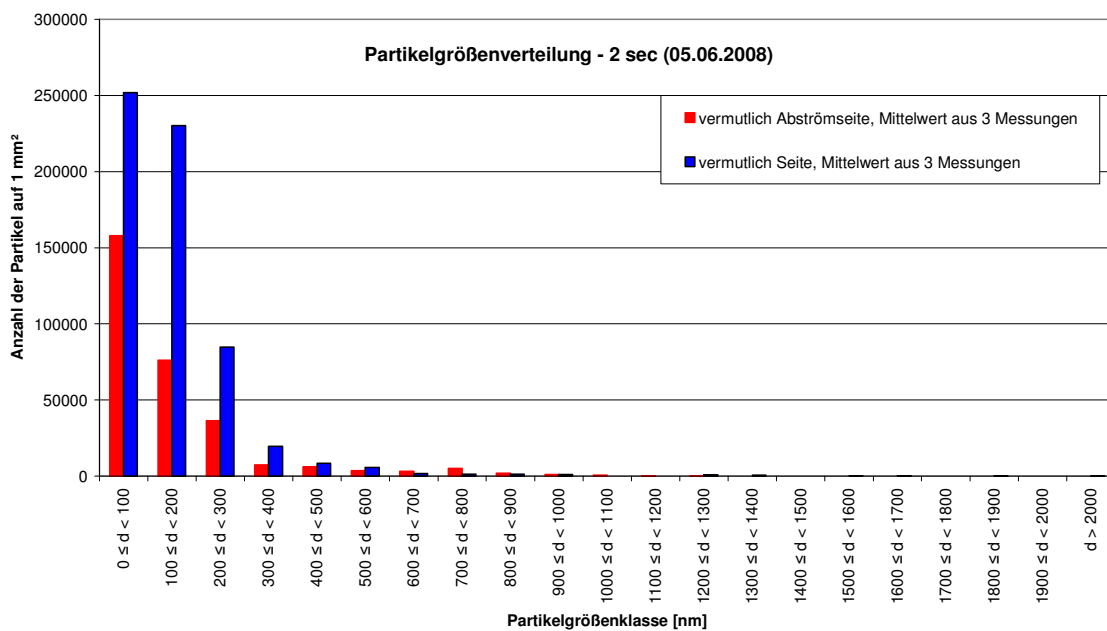


Abbildung 186 Partikelgrößenverteilung am 05.06.2008 bei 2 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS

Bei der 20 sec Messung bestätigt sich wiederum für die kleinen Partikel bis 300 nm das Bild, dass auf der Anströmseite mehr als auf der Seite gefunden werden, vgl. Abbildung 187.

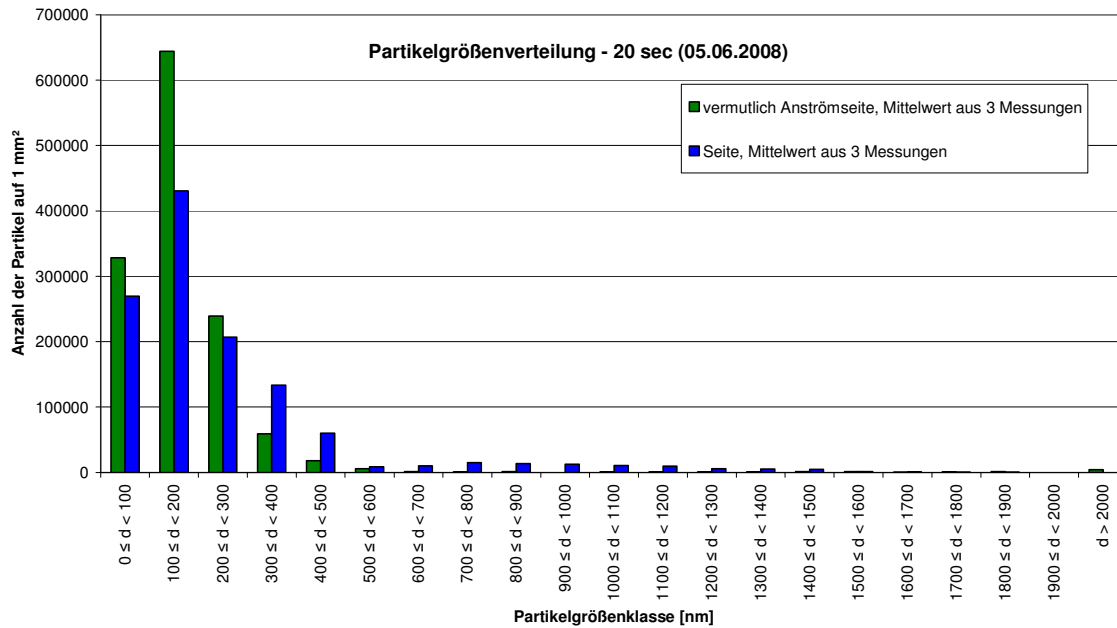


Abbildung 187: Partikelgrößenverteilung am 05.06.2008 bei 20 sec Verweilzeit im 3. Zug im GKS

Zum Vergleich der Messungen untereinander werden jeweils die Partikelgrößenverteilung für die An-, Abströmseite und die Seite aller Messungen soweit vorhanden miteinander verglichen.

Bei der Anströmseite werden erwartungsgemäß im Bereich 0 bis 400 nm die meisten Partikel bei der Messung mit 20 sec Verweilzeit gefunden, gefolgt von der 2 und der 0 sec Messung, siehe Abbildung 188 und Abbildung 189. Zwischen 400 und 900 nm findet man bei der 2 sec Messung mehr Partikel als bei 20 sec. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass man bei der 20 sec Messung auch deutlich größere Partikel in den Bereichen 1,4 bis 2 µm findet und hier die Partikel aus den ursprünglichen mittleren Klassen durch verschiedene Wachstumsmechanismen wieder zu finden sind. Es wird durch die 0 sec Messung deutlich, dass der Einfang von Partikeln während der Aufwärmphase der Sonde im Hüllrohr vernachlässigt werden kann.

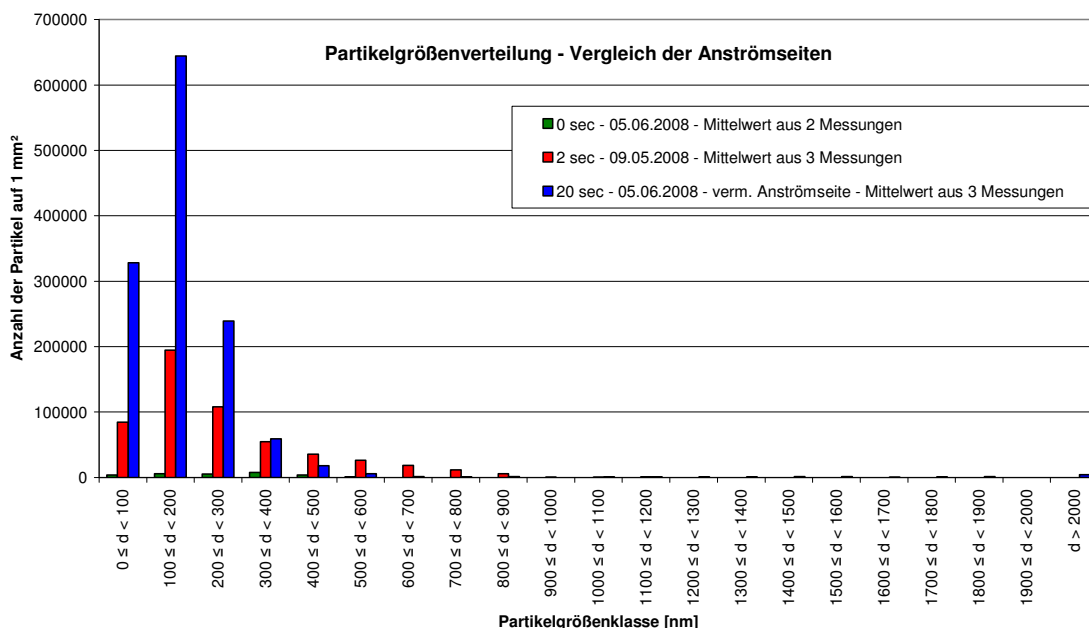


Abbildung 188: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Anströmseite

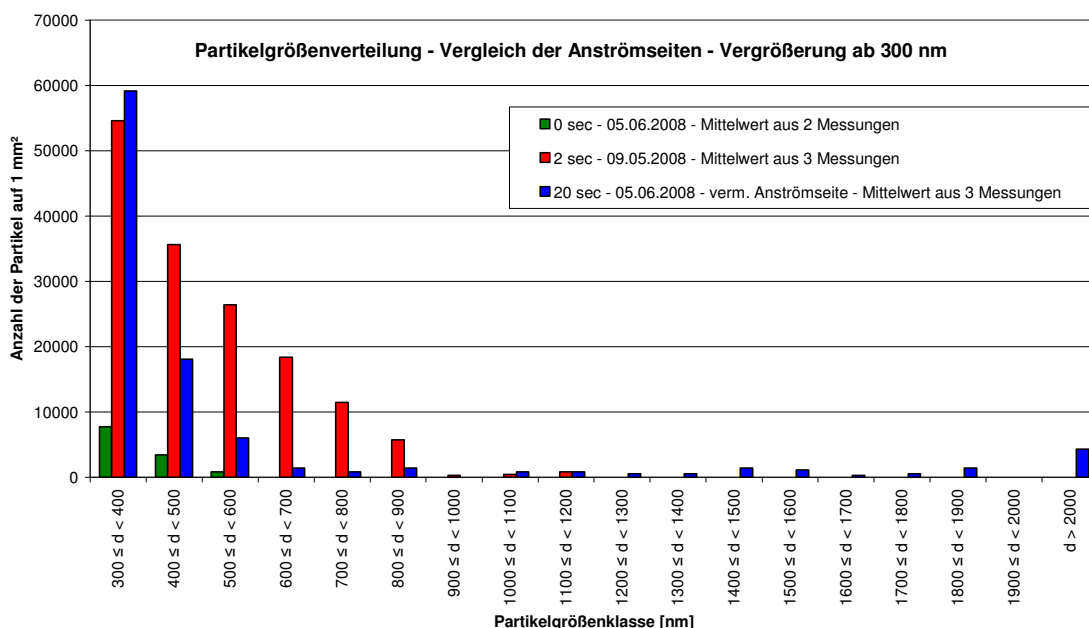


Abbildung 189: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Anströmseite, Vergrößerung des Bereichs ab 300 nm aus Abbildung 188

Auf der Abströmseite findet man bei der 2 sec Messung am 09.05.2008 wiederum deutlich mehr Partikel als bei 0 sec, die im Vergleich sehr viel niedrigeren Werte der 2 sec Messung am 05.06.2008 deuten auf die oben bereits erwähnte falsche Zuordnung dieses Plättchens hin, vgl. Abbildung 190.

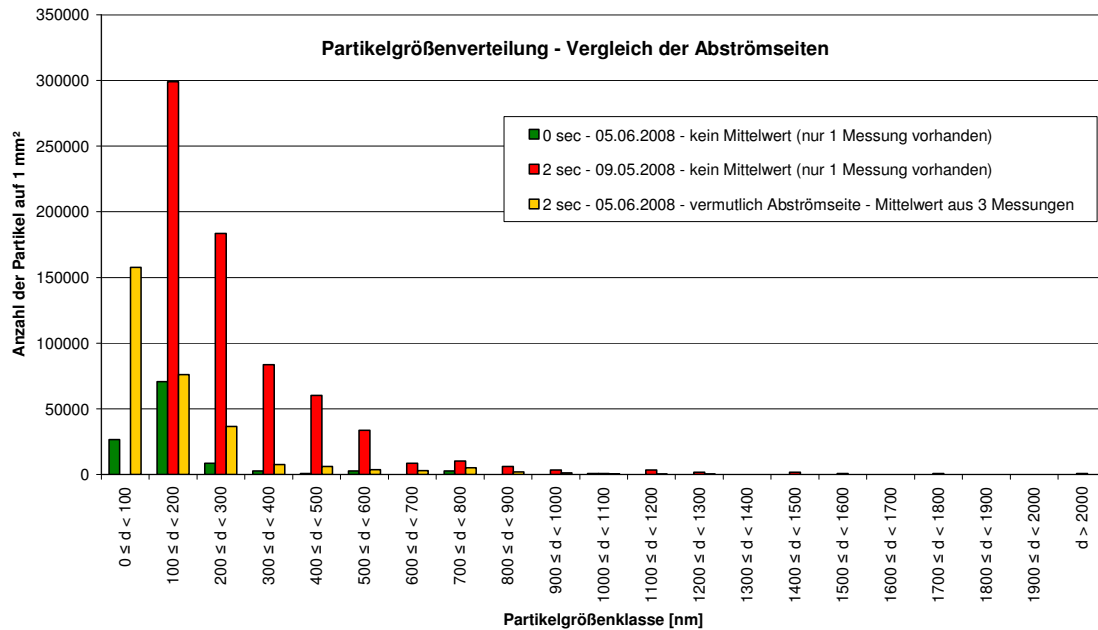


Abbildung 190: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Abströmseite

An der Seite werden wiederum die meisten Partikel mit Ausnahme der Größenklasse von 500 bis 600 nm bei der 20 sec Messung gefunden, siehe Abbildung 191. Die 2-sec-Messung vom 05.06.2008 wird vernachlässigt. Ein Vergleich der 0 sec Messung und der 2 sec Messung vom 09.05.2008 zeigt, dass in einer Größenklassen 0 bis 200 nm bei 2 sec deutlich mehr Partikel abgeschieden werden, bei den größeren Durchmessern die Werte aber relativ ähnlich sind, d.h. die größeren Partikel werden an der Seite nur relativ schlecht abgeschieden.

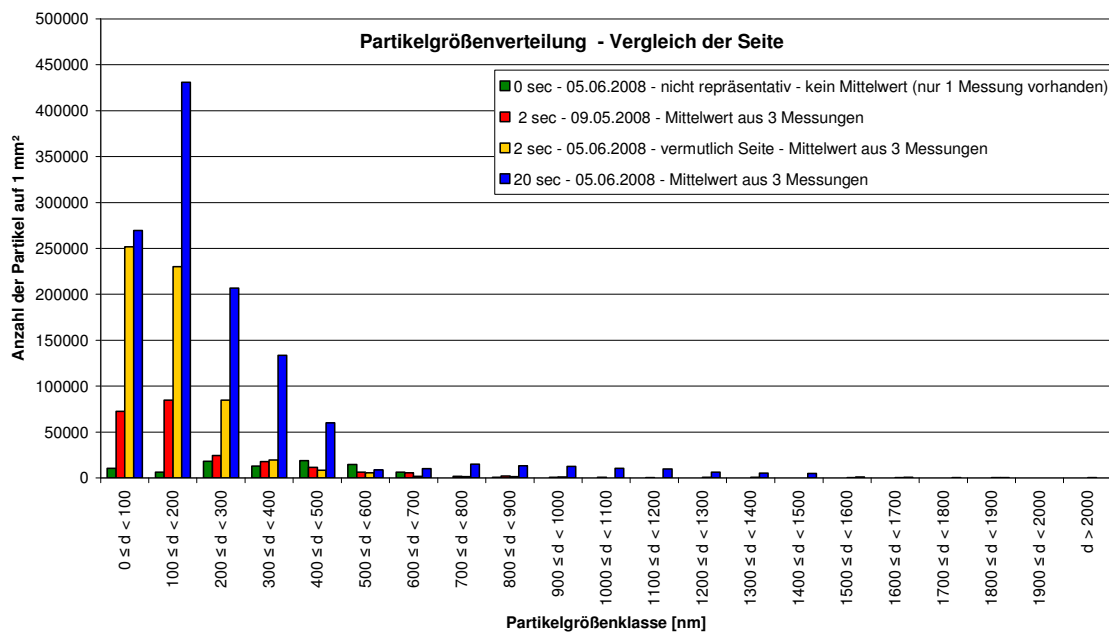


Abbildung 191: Vergleich der Partikelgrößenverteilung auf der Seite

Mit Ausnahme der Messung am 05.06.2008 auf der Abströmseite und der Seite liegt das Maximum der Partikelgrößenverteilung immer zwischen 100 und 200 nm. Bei den beiden Ausnahmen liegt es eine Größenklasse niedriger bei 0 bis 100 nm. Somit werden vor allem in der Anfangsphase der Korrosion auf inerten Substraten bevorzugt kleine Partikel unter 200 nm abgeschieden, die dann bei längeren Verweilzeiten zusammenwachsen, wie dies in Ansätzen bei der 20 sec Messung beobachtet wurde.

In [Efrekorr, EU 13, 2007] wurde ein System entwickelt, um Partikel aus dem Rauchgas abzusaugen und anschließend nach der Größenverteilung und Zusammensetzung zu analysieren. In Abbildung 192 ist unsere 2 und 20 sec Messung mit den Ergebnissen von [Efrekorr, EU 47, 2008] bzw. [Deuerling, 2007] für den 3. Zug im GKS verglichen. Hierbei wurden für unsere Versuche die Anzahl der Partikel pro Größenklasse über die Annahme einer mittleren Dichte von $2,38 \text{ g/cm}^3$, einer Haftwahrscheinlichkeit von 41% und einer effektiven Fläche von 17% in die Massenkonzentration umgerechnet.

Es ist festzuhalten, dass bei der Analyse von Deuerling eine bimodale Verteilung beobachtet wird und bei unseren Messungen auch eine erhöhte Konzentration bei den kleinen Partikeln mit einem starken Rückgang hin zu den mittleren beobachtet wird. Wobei bei ca. $1 \mu\text{m}$ bereits tendenziell wieder ein Anstieg zu beobachten ist. Die Anzahl der größeren Partikel konnte bei den Einfangversuchen bisher noch nicht ermittelt werden, da hierzu die Analyse von größeren Bereichen auf der Probe im REM notwendig wäre und dann die Größen der einzelnen großen Partikel nicht mehr ermittelt werden können.

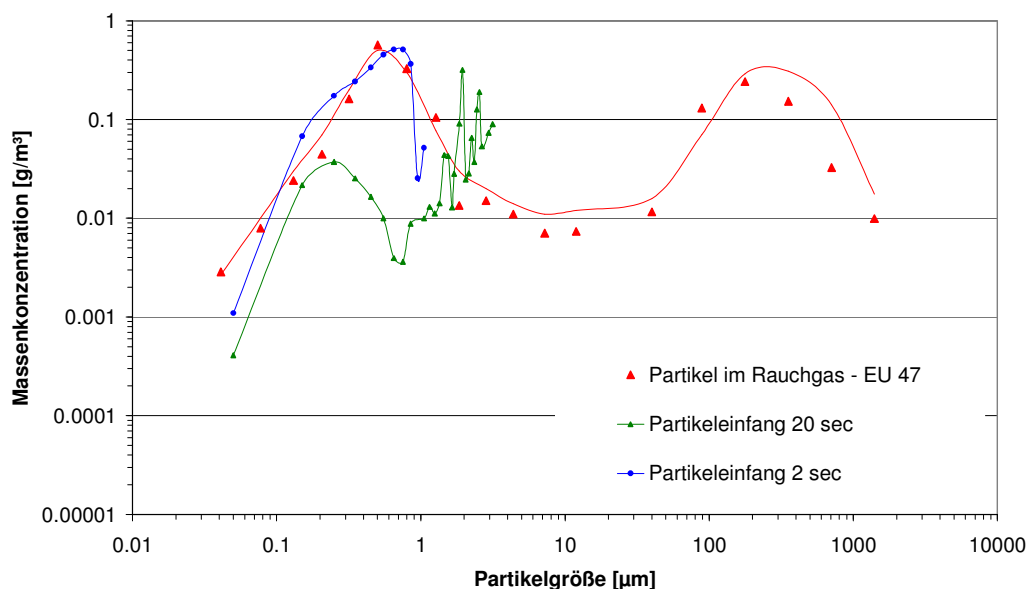


Abbildung 192: Vergleich der Partikel auf der Anströmseite der 2 und 20 sec Messung mit den Partikeleinfangexperimenten von [Efrekorr, EU 47, 2008] bzw. [Deuerling 2007]

Neben der Klassifizierung der Größe der Partikel werden diese auch auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Exemplarisch wird hier die Messung bei 20 sec Verweilzeit vorgestellt. Es finden sich typischerweise drei unterschiedliche Bereiche auf den Substraten (vgl. Abbildung 193):

1. Bereiche mit gleichmäßiger Verteilung von Partikeln, die hauptsächlich aus NaCl bzw. KCl und deren Sulfaten bestehen, vgl. Abbildung 194. Der Hauptanteil dieser Partikel liegt in der Größenklasse von 100 – 500 nm. Diese Partikel sind für eine quantitative REM/EDX Analyse zu klein. Möglicherweise ist hier eine Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie sinnvoller.
2. Bereiche mit flächiger Anlagerung von NaCl und KCl und deren Sulfaten, Natrium scheint hier eher partikuläre, Kalium eher flächige Strukturen auszubilden, vgl. Abbildung 195.
3. Kugelförmige größere Strukturen (ca. 20 μm), die hauptsächlich aus CaCl_2 und dessen Sulfat bestehen, wobei teilweise NaCl und KCl auf der Oberfläche dieser Partikel beobachtet wird. NaCl liegt dabei überwiegend partikulär vor, vgl. Abbildung 196. Bei anderen Analysen liegt das Calcium eher als Oxid vor. Insgesamt scheinen sich hier die kleineren NaCl und KCl Partikel auf den größeren Ca-haltigen abzuscheiden, in manchen Fällen entsteht der Eindruck, dass sie eine Hülle bilden, die flüssig ist, da sie beim Auftreffen auf die Substrate auch neben den großen Partikeln zu finden ist. In anderen Fällen scheinen sie sich eher partikelförmig anzulagern, siehe Abbildung 197. Der Nachweis von Silizium in den Partikeln ist aufgrund des siliziumhaltigen Substrats bei diesen Analysen schwierig. Kugelförmige Strukturen, die mit Chloriden und Sulfaten bedeckt sind, werden auch von [Grabke, 1995] in der Asche von MVA gefunden und als Silikate identifiziert.

Interessant wären hier weitergehende Experimente, zum Einen in den andern Zügen des GKS und somit bei anderen Rauchgastemperaturen und Flugzeiten der Partikel. Hieraus ließen sich evtl. Rückschlüsse auf die Sulfatierung ziehen. Zum anderen wäre es wünschenswert die Einfangversuche auf realen Stählen zu wiederholen, um zu klären, ob sich die Haftbedingungen ändern. Dazu muss zunächst ein geeignetes Verfahren entwickelt werden, um diese Substrate mit entsprechen glatten Oberflächen herzustellen, damit die Partikel analysiert werden können bzw. es wird sich zeigen, ob die Partikel überhaupt nachgewiesen werden können oder, ob sie mit dem Substrat derart reagieren, dass sie nicht mehr identifizierbar sind.

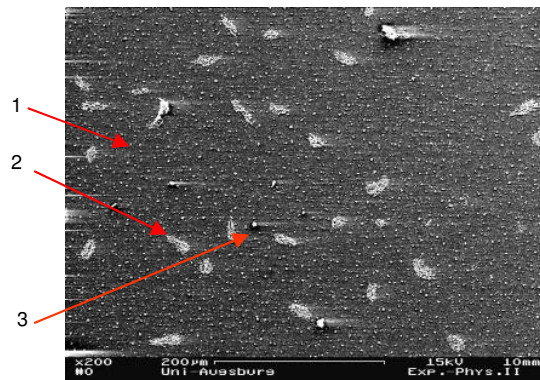


Abbildung 193: REM Aufnahme von Partikeln aus dem Rauchgasstrom im GKS, 3. Zug nach 20 sec Verweilzeit auf Si-Substrat (580°C Rauchgastemperatur, 430°C Substrattemperatur)

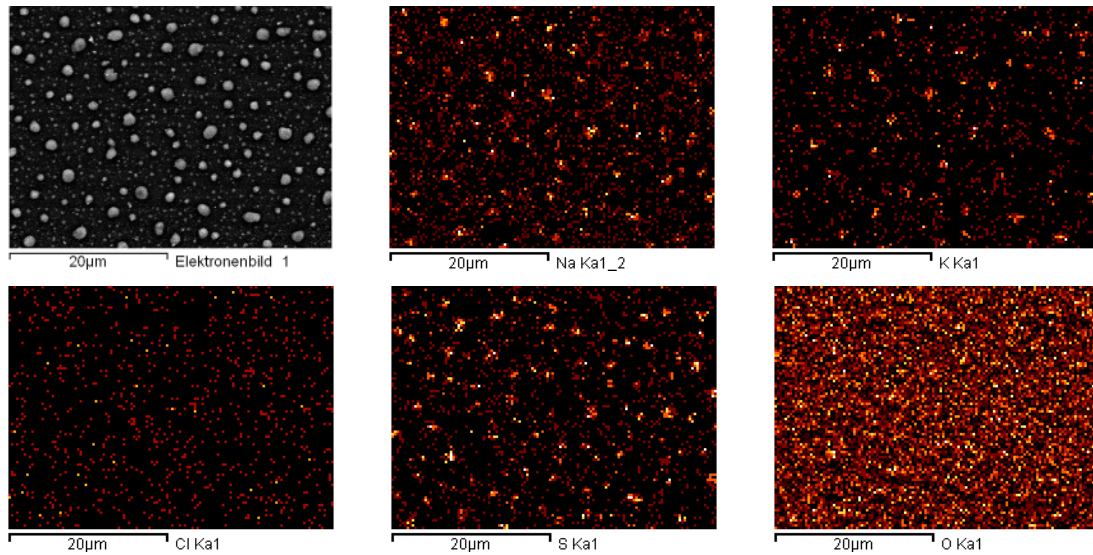


Abbildung 194: REM Aufnahme und EDX Analyse der Vergrößerung von Bereich 1 aus Abbildung 193. Da Sauerstoff auch im Substrat enthalten ist, ist er in den Partikeln schwer nachzuweisen

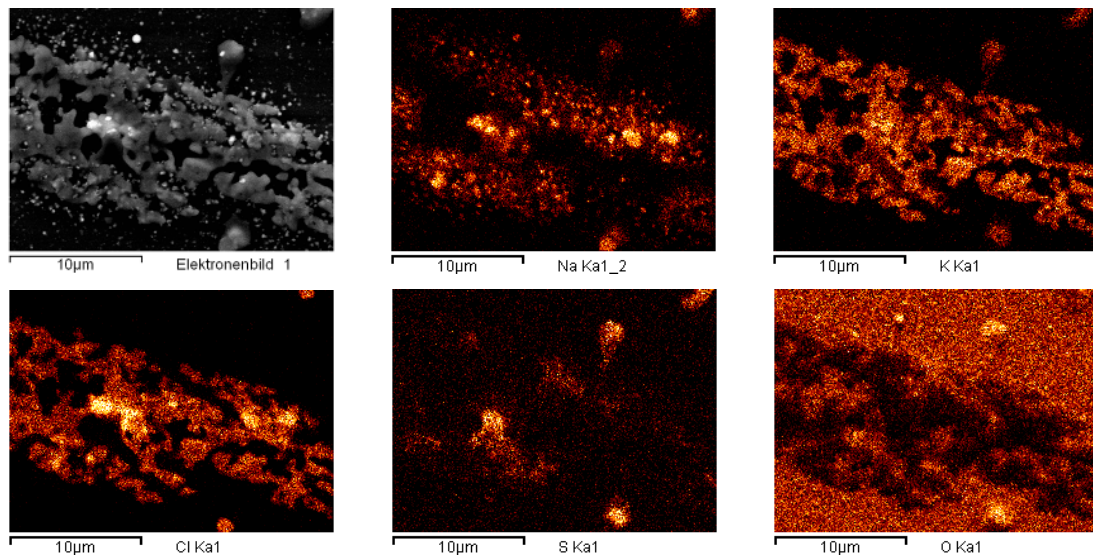


Abbildung 195: REM Aufnahme und EDX Analyse der Vergrößerung von Bereich 2 aus Abbildung 193. Da Sauerstoff auch im Substrat enthalten ist, ist er in den Partikeln schwer nachzuweisen

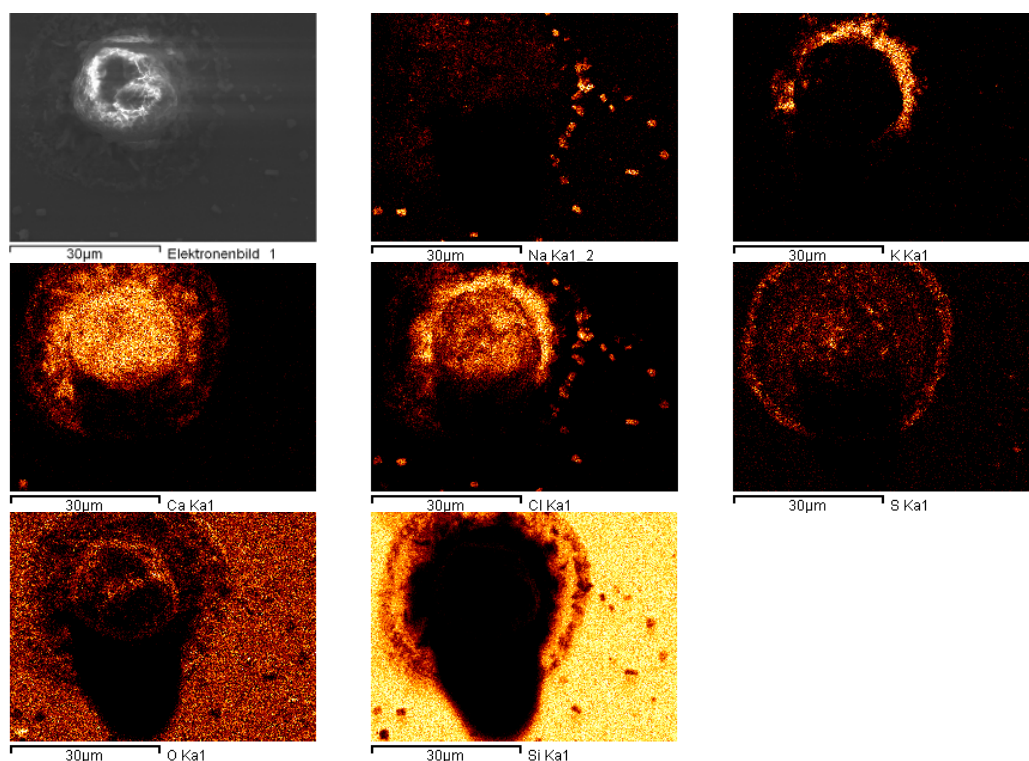


Abbildung 196: REM Aufnahme und EDX Analyse der Vergrößerung von Bereich 3 aus Abbildung 193; da Sauerstoff und Silizium auch im Substrat enthalten ist, sind sie in den Partikeln schwer nachzuweisen

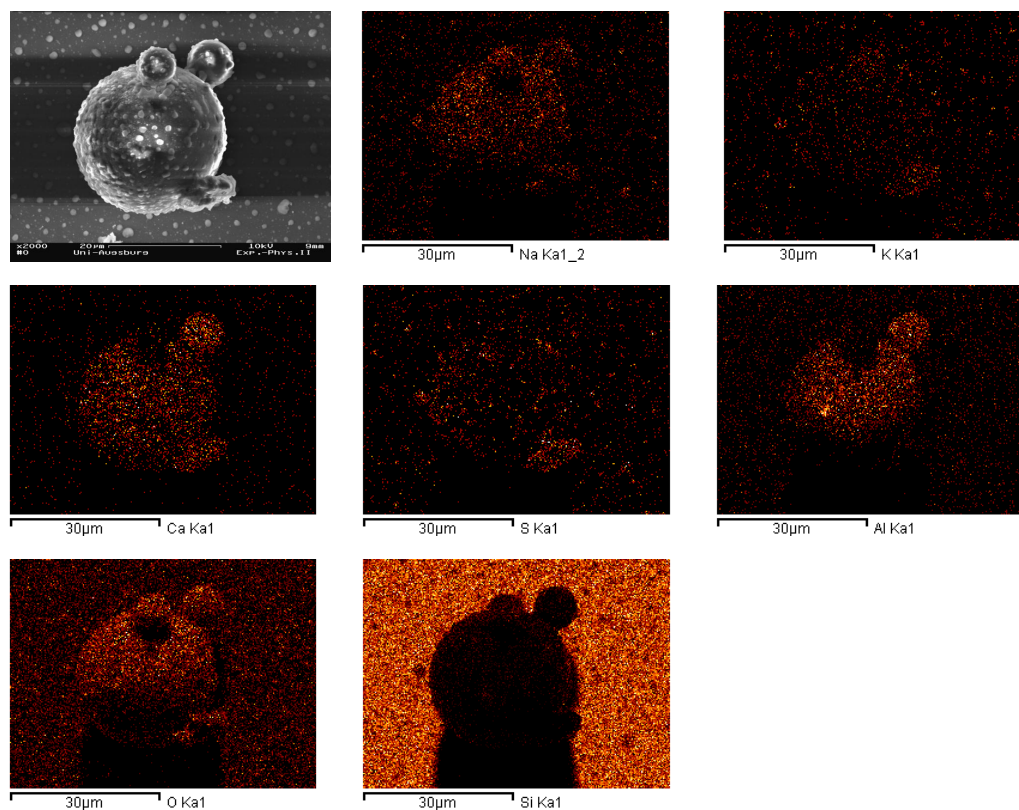


Abbildung 197: REM Aufnahme und EDX Analyse einer weiteren kugelförmigen Struktur; da Sauerstoff und Silizium auch im Substrat enthalten ist, sind sie in den Partikeln schwer nachzuweisen

8.3 Laborversuch

An der Universität Augsburg wurde ein Versuch aufgebaut, an dem die Korrosion in einem Ofen im Labor nachgestellt werden kann. Auch wenn hier die Verhältnisse vor allem in Hinblick auf die Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Anströmung der Sonde im Rauchgasweg nicht ganz realitätsnah sind, ist es möglich, den Einfluss von einzelnen Komponenten auf die Korrosion gezielt zu untersuchen. In Abbildung 198 und Abbildung 199 ist der Aufbau dargestellt. Über einen Ultraschallvernebler wird ein Aerosol aus Wasser und dem entsprechenden Chlorid (NaCl , CaCl_2) erzeugt, das mithilfe von Druckluft in einen Röhrenofen eingeleitet wird. Mittig in dem Ofen befindet sich die Sonde, die in diesem Aufbau von der Kopfspitze und nicht von der Seite angeströmt wird. Zusätzlich wird SO_2 zur Umsetzung der Chloride über eine Kapillare direkt vor der Sonde eingeleitet. Dies hat sich als praktikabel erwiesen, weil die Chloride sonst bereits während der Flugstrecke zur Sonde sulfatieren. Als Trägergas wird zusätzlich Stickstoff eingeleitet.

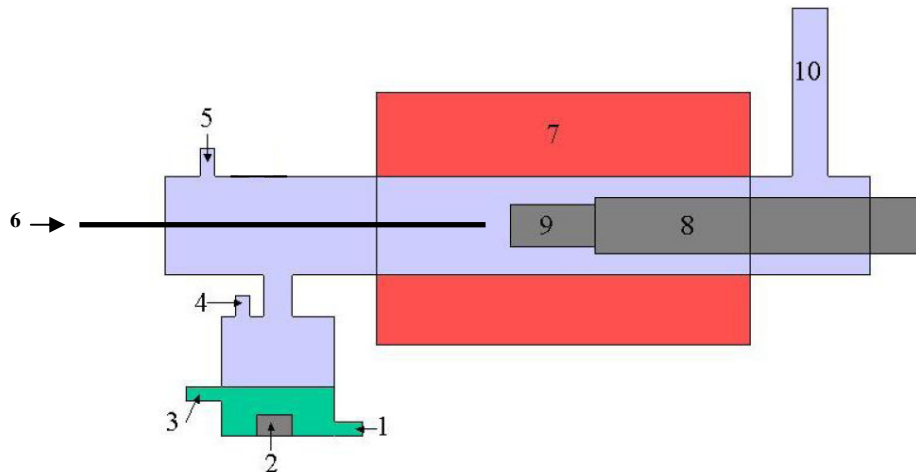


Abbildung 198: Schematischer Aufbau des Laborversuchs 1: Zulauf Salzlösung, 2: Vernebler, 3: Ablauf Salzlösung, 4: Zuleitung Druckluft, 5: Zuleitung N_2 , 6: Zuleitung Druckluft, 7: Ofen, 8: Sondenkörper, 9: Sondenspitze, 10: Abzug, nach [Kmeth, 2007] bearbeitet



Abbildung 199: Foto des Aufbaus des Laborversuchs

In einem ersten Versuch wurde CaCl_2 als Aerosol eingesetzt. Hierbei wurde zunächst eine 0,1 molare Lösung angesetzt und diese im Laufe des Versuchs auf 1 molar erhöht. Die Durchflüsse der Druckluft betragen 2,4 l/min, Stickstoff 2,5 l/min und SO_2 entsprechend einem Gehalt von ca. 1000 ppm 4,9 ml/min. Bei einem Querschnitt des Rohres im Ofen von 65 mm entspricht dies einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,02 m/s und ist somit verglichen mit 5 m/s im 3. Zug im GKS sehr viel geringer. Die Sondenkopftemperatur betrug 430°C , die Ofen- sprich Rauchgastemperatur 600°C . Es konnte bei einer Messzeit von 11 Tagen kein KLW gemessen werden, mit Ausnahme von zwei kurzfristigen Anstiegen, die auf die Ansammlung von flüssigem Wasser auf dem Rohr im Ofen zurückgeführt werden konnten. Eine Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge (Abbildung 200 und Abbildung 201) zeigt, dass sich hauptsächlich Calciumsulfat auf den Ringen abgelagert hat und kaum Chlor enthalten ist, bzw. kaum Eisen aus dem Stahl gelöst wurde, der Eisengehalt fällt bereits nach 250 μm auf null ab. Das CaCl_2 ist somit trotz des direkten Eindüsens des SO_2 vor der Sonde wohl schon während der Flugphase sulfatiert. Ein Grund hierfür kann in der Größe der Partikel liegen, diese sind ca. 1 μm groß, vgl. Abbildung 202. Ein möglicher Effekt ist hier somit die Sulfatierung der CaCl_2 – Partikel bereits in der Flugphase. Die auftreffenden Partikel wären dann für die Korrosion nicht relevant, da sie kein reaktives Chlor mehr enthalten.

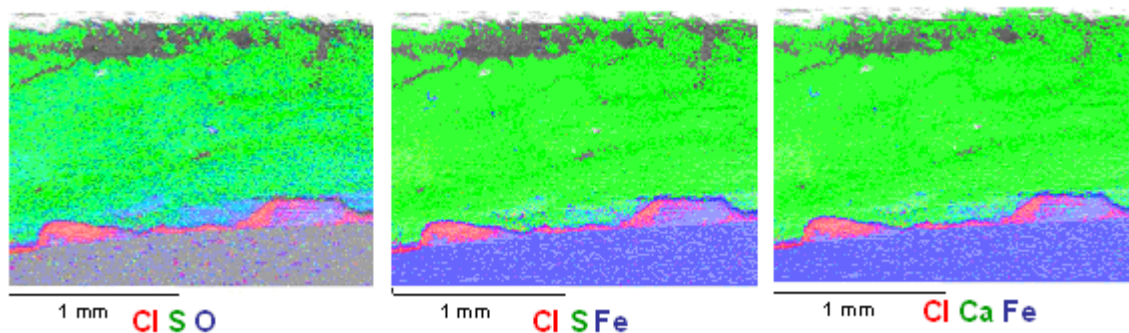


Abbildung 200: Elementverteilung beim Laborversuch mit CaCl_2 – Aerosol, der Stahl befindet sich unten, Rauchgasseite oben

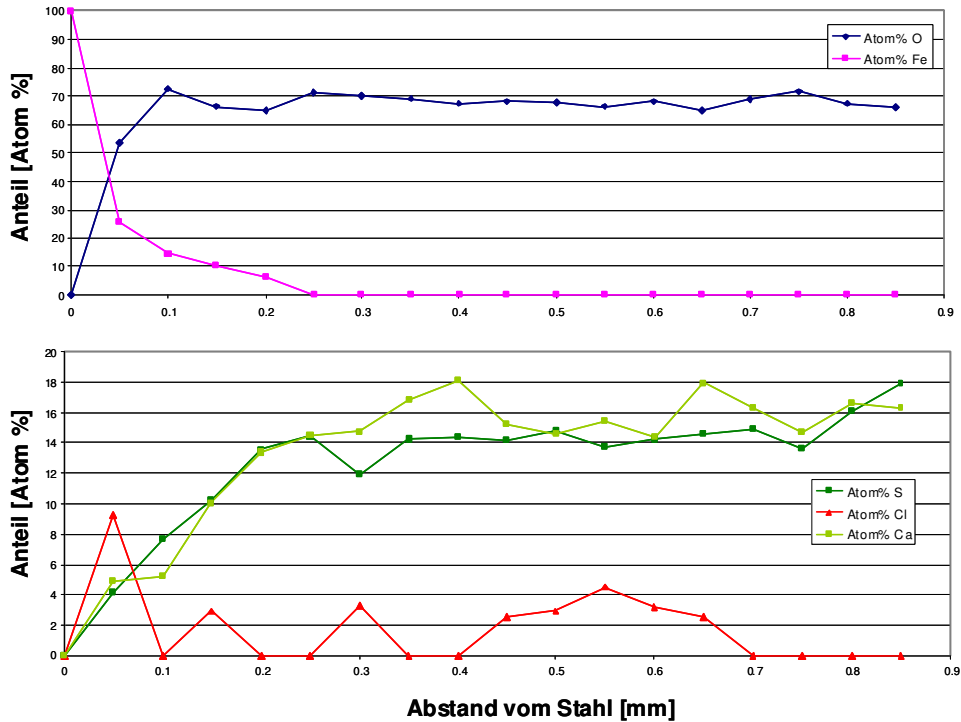
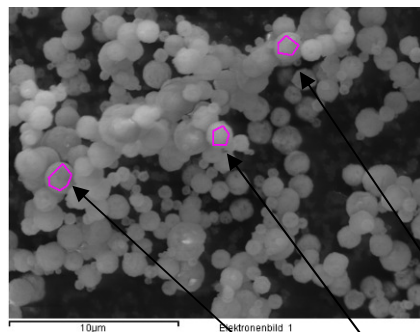


Abbildung 201: Konzentrationsprofil beim Laborversuch mit CaCl_2 – Aerosol; Analyse über die vollständige Belagsdicke



Anteil [Atom %]	S 1	S 2	S 3
C	20.4		
O	57.8	72.8	73.0
S	11.5	13.4	13.2
Ca	10.3	13.8	13.8
Summe	100.0	100.0	100.0

Abbildung 202: Elementverteilung in abgefallenen äußeren Belägen beim Laborversuch mit CaCl_2 – Aerosol, Cl wird nicht gefunden

In einem weiteren 12tägigen Versuch wurde NaCl als Aerosol verwendet. Die Lösung ist hierbei ein molar, die Druckluft auf 3 l/min, der Stickstoff auf 2,5 l/min und das SO_2 auf 5,5 ml/min eingestellt. Dies entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,03 m/s. Bei diesem Versuch bestand aufgrund von Druckschwankungen im Leitungssystem das Problem, dass die Druckluftzuleitung immer wieder ausfiel und dann kein Aerosol eingeleitet wurde. Somit waren die Versuchsbedingungen nicht konstant. Es zeigte sich aller-

dings eine Korrosion, die bereits optisch beim Ausbau der Sonde durch die unterschiedlich eingefärbten Ringe zu erkennen war, vgl. Abbildung 203. Es ist gut die bräunliche Färbung auf den 15Mo3 – Ringen durch Eisensulfate zu sehen. Der Inconelring (2. von rechts) ist dagegen eher weiß/gelb eingefärbt. Erstaunlich ist, dass auf den Keramikringen ebenso wie auf dem Sondenkörper aus Inconel (rechts im Bild) nur weiße Beläge zu finden sind. Für die Messung eines Signals müssen die Ionen über eine leitfähige Schicht zwischen den Belägen ausgetauscht werden.



Abbildung 203: Sonde nach Ausbau des Laborversuchs mit NaCl

In den Korrosionsprodukten und Belägen, siehe Abbildung 204 und Abbildung 205 zeigt sich gut die Ausbildung der Eisenchloridschicht direkt am Stahl, allerdings ist hier auch relativ viel Schwefel zu finden. Im Vergleich zum CaCl_2 – Aerosol Versuch ist das Eisen auch über einen weiteren Bereich bis in ca. 600 μm Entfernung vom Rohr im Belag zu finden. Außen befindet sich dann hauptsächlich Natriumsulfat. Der erhöhte C-Gehalt wird nur an einem Punkt gefunden und kann auch eine nachträglich entstandene Verunreinigung sein.

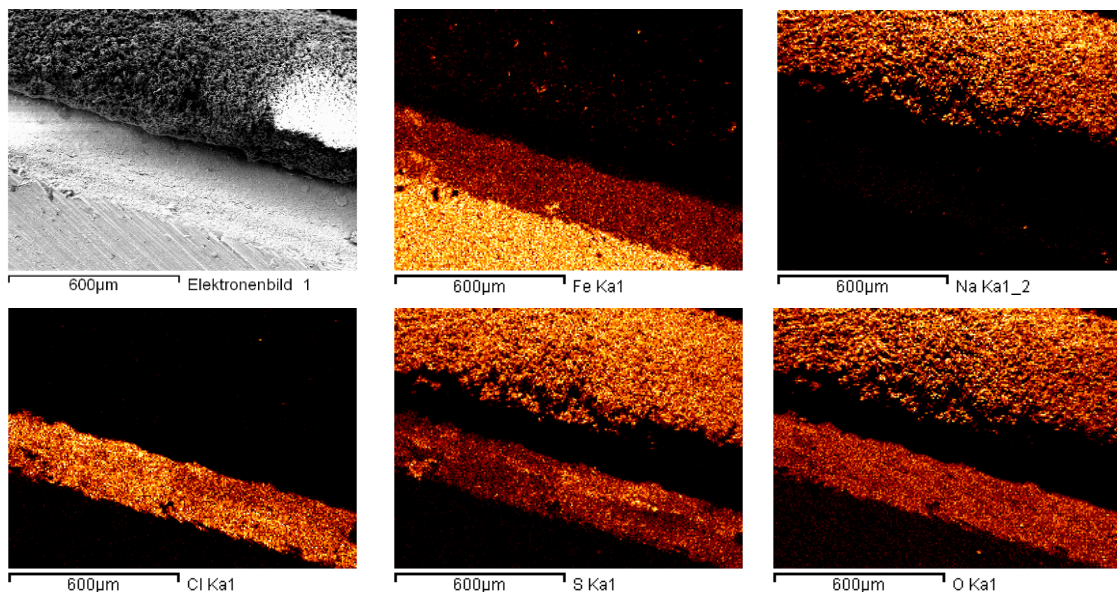


Abbildung 204: Elementverteilung beim Laborversuch mit NaCl – Aerosol, der Stahl befindet sich unten links, Rauchgasseite oben

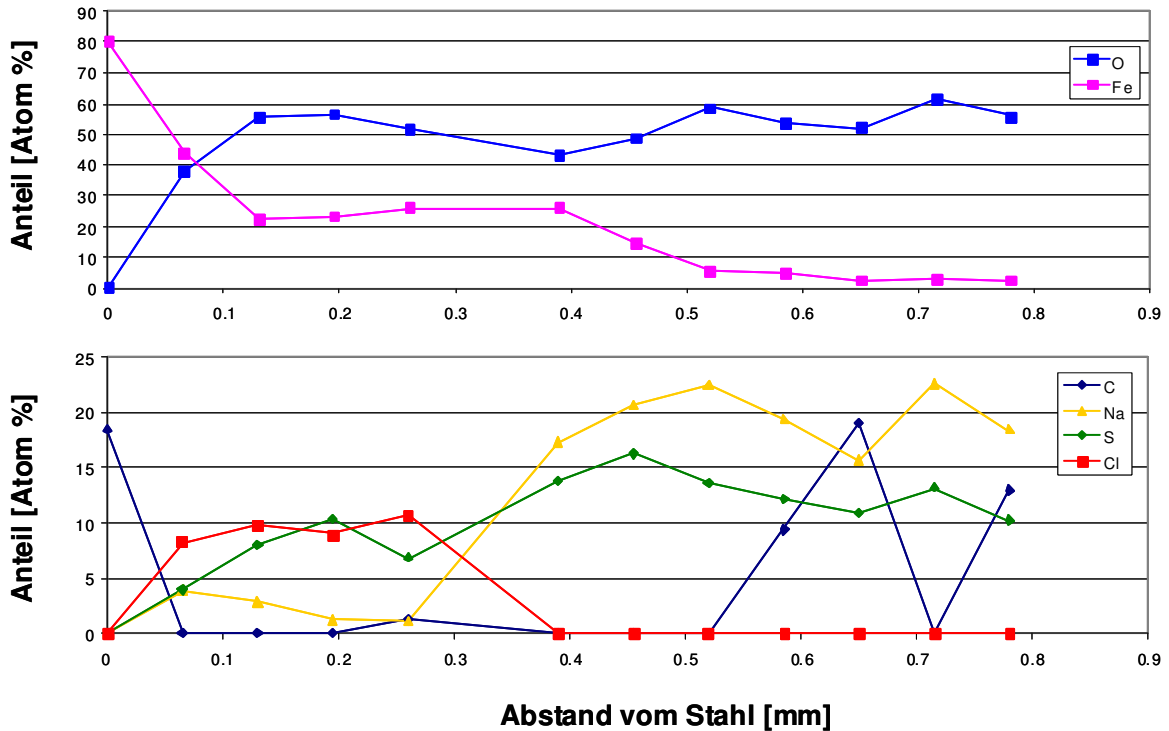


Abbildung 205: Konzentrationsprofil beim Laborversuch mit NaCl – Aerosol, Analyse über die vollständige Belagsdicke

Das elektrochemische Messsignal zeigt einen ähnlichen, wenn auch sehr viel niedrigeren Verlauf verglichen mit dem in MVAs, siehe Abbildung 206, mit einem langsamen Ansteigen des KLVs in der Anfangsphase während der Elektrolytbildung. Mit einer Abzehrrate von 0,05 mm/1000 h am Massenverlustung ist die Korrosionsrate gleich der in Anlage 2 im 4. Zug, die eine sehr geringe Korrosion aufwies.

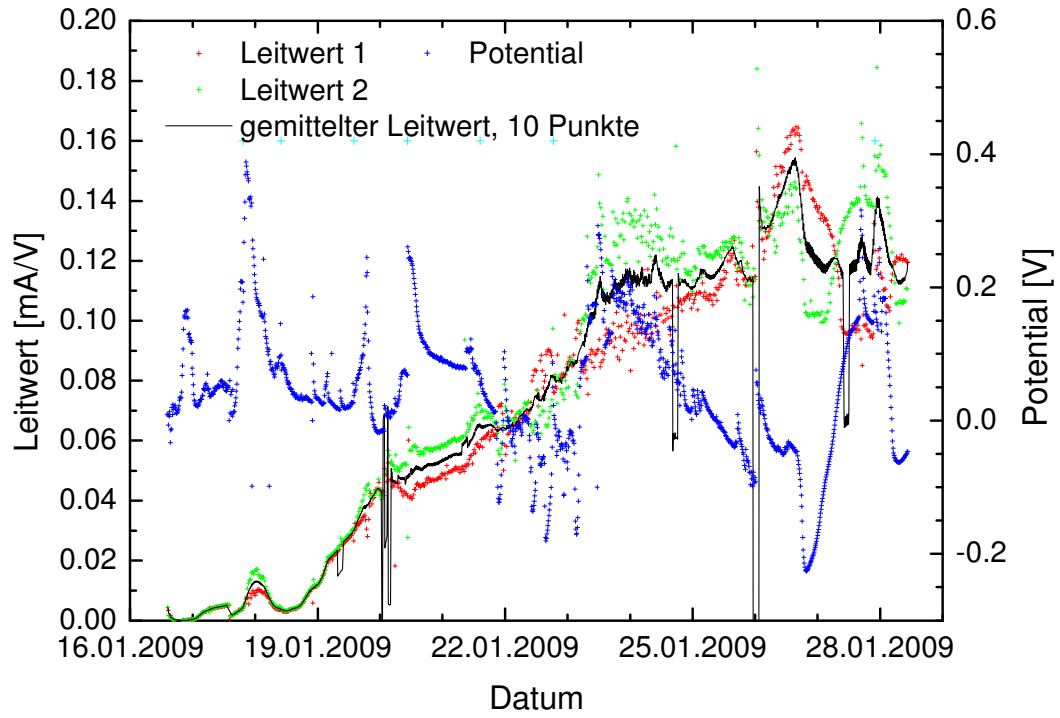


Abbildung 206: KLV und Potential beim Laborversuch mit NaCl - Aerosol

9 Zusammenfassung

Ziel des Projektes ist es, eine notwendig Wissensgrundlage für eine prozessintegrierte Verminderung von Korrosionseffekten in MVAs zu erstellen und somit die Weiterentwicklung des qualitativen Korrosionsmodells zu einem quantitativen voranzubringen. Zum Erreichen dieses Ziels wurden vor Projektbeginn Arbeitspakete definiert, wobei sich im Laufe des Projekts weitere Fragestellungen, wie zum Beispiel die Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Strömungsgeschwindigkeit oder der Einfluss von Additiven ergaben, die weitergehende experimentelle Untersuchungen notwendig machten. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen und Auswertungen sind im Folgenden zusammengefasst. Im Anhang sind die zentralen Ergebnisse der einzelnen Messungen nochmals tabellarisch aufgelistet, vgl. Tabelle 15.

Ein Vergleich der Abzehrungen und Abzehraten am Massenverlustring zeigt, dass eine erhöhte Initialkorrosion auf dem blanken Stahl stattfindet, die Abzehrrate nimmt relativ mit zunehmender Messzeit und somit mit der Ausbildung der Korrosionsprodukte und Beläge ab. Dies konnte auch durch die Zeitabhängigkeit der Abzehrrate aus der Ableitung der Massenverluste am Gewichtsring gezeigt werden. Der Effekt nimmt mit steigender Rauchgastemperatur zu, d.h. je höher die Abzehrrate am Anfang ist, umso stärker nimmt sie im Verhältnis mit zunehmender Messzeit ab. Nach einigen hundert Stunden ist i.a. eine stationäre Abzehrrate erreicht.

Der Kalibrationsfaktor, der aus dem Quotienten der Abzehrung am Massenverlustring und integriertem KLV gebildet wird und mit dem das elektrochemische Messsignal in die Abzehrrate umgerechnet wird, nimmt in der Anfangsphase der Messungen mit zunehmender Verweilzeit ab. Dies wird durch den erst zu erfolgenden Aufbau der ionenleitenden Schichten für die elektrochemische Messung erklärt. Diese Aussage sollte in einem Nachfolgeprojekt mittels Impedanzmessungen überprüft werden.

Bei der Variation der Sondenkopf- und Rauchgastemperatur im GKS konnte gezeigt werden, dass die Abzehrrate erwartungsgemäß mit Zunahme der beiden Temperaturen ansteigt. Dabei werden die ermittelten Daten in erster Näherung durch zwei thermisch aktivierte Prozesse mit 36 bzw. 40 kJ/mol Aktivierungsenergie für die Abhängigkeit von der Rohrwand bzw. der Rauchgastemperatur wiedergegeben. Bei einer Erhöhung der Rauchgastemperatur im 3. Zug von 580 auf 600°C bei einer Sondenkopftemperatur von 430°C ergibt sich z.B. eine Erhöhung des Korrosionsangriffs um 12%. Die Eintragung der Messdaten in das Korrosionsdiagramm nach Kümmel [Kümmel, 1994] ergibt, wenn man eine Abzehrrate von 0,125 mm /1000 h als kritischen Wert ansetzt, eine Erweiterung des mittleren Bereichs des Korrosionsdiagramms, d.h. der Bereich in dem die Korrosionsrate als unkritische eingestuft wird, verkleinert sich.

Bei der Ermittlung der Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Rauchgaszusammensetzung zeigt sich in den elektrochemischen Messungen während der Eindüsung von SO₂ ein leichter Anstieg im Differenzsignal der Sonde mit veränderter Rauchgaszusammensetzung und der Referenzsonde, der jedoch während der Eindüsung auch wieder zurück geht. Allerdings liegt der Effekt in der Spannweite der normalen Fluktuationen.

Bei der Eindüsung von NaCl wird vor allem beim 2. Versuch ein leichter Anstieg in der Korrosionsrate und ein Abfall im Potential beobachtet. Allerdings ist der Effekt sehr schwach ausgeprägt. Es wird ein erhöhter Natrium-Gehalt in den Belägen gefunden, der den zeitweise erhöhten Antransport von Natrium bestätigt. Die Eisenchloridschicht am Stahl ist anders als es bei der Eindüsung im Rahmen von EU 16 beobachtet wurde, nicht dicker, allerdings ist der Gehalt an Chlor in der Eisenchloridschicht höher.

Bei der Eindüsung von CO und CaCl₂ wird kein Effekt beobachtet

Beim Vergleich von verschiedenen MVAs wird anhand des Materialabtrags, der nach Ausbau der Sonden bestimmt wird, gezeigt, dass wie erwartet in Anlage 1 im 3. Zug und in Anlage 2 eine im Vergleich zum GKS geringere Korrosion vorliegt. Dieser Befund wird auch durch die Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge gestützt, wenn man davon ausgeht, dass eine geschlossene Chloridschicht am Stahl und die Existenz einer dicken Oxidschicht, die sich an diese anschließt, Nachweise für die Hochtemperaturchlorkorrosion gemäß dem in EU 16 bzw. 19 beschriebenen Modell sind.

Eine Ausnahme im oben angestellten Vergleich zum GKS stellt die Messung im 2. Zug von Anlage 1 dar, bei der es zeitweise zu einem stark erhöhten Korrosionsangriff kommt. In Anlage 2 wurde die Temperatur des Sondenkopfes variiert, um Rückschlüsse auf die thermische Aktivierung der Prozesse zu erhalten. Es stellte sich heraus, dass die Aktivierungsenergie in Anlage 2 im Vergleich zum 3. Zug im GKS etwa doppelt so groß ist. Das bedeutet, die Prozesse sind in Anlage 2 sehr viel stärker von der Temperatur abhängig, wobei die sehr viel geringere Korrosionsrate zu beachten ist. Dies könnte ein Hinweis sein, dass hier ein anderer Vorgang ratenbegrenzend ist als in den Messungen am GKS.

Des Weiteren wurden Messungen am GKS an verschiedenen Positionen durchgeführt. Hier zeigte sich, dass sich im 1. Zug bereits nach 15 Tagen Messzeit eine sehr dicke Eisenchloridschicht bildet, auf die eine außergewöhnlich dicke schwefelhaltige Schicht folgt.

Im 2. Zug wurde parallel mit zwei Sonden an der VW und der RW gemessen, um den Einfluss der stark unterschiedlichen Anströmung durch das Rauchgas zu ermitteln. Das Verhältnis der Abzehrrate an der RW zur VW beträgt ca. 3:1. Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten (ermittelt aus CFD - Rechnungen) zeigt einen sehr ähnlichen Wert, 3,5:1. Unter der Annahme eines zweifach thermisch aktivierten Prozesses kann der Unterschied im Korrosionsangriff zwischen VW und RW, der durch die unterschiedlichen Rauchgastemperaturen (ca. 40 K Unterschied) hervorgerufen wird, auf 20% abgeschätzt werden. - Dies bestätigt die bekannte starke Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Strömungsgeschwindigkeit.

Bei der Analyse der äußeren Beläge der beiden Sonden zeigt sich, dass die Sonde an der RW einen höheren Gehalt an Natrium und einen geringeren an Calcium aufweist. Der Schwefel - Gehalt nimmt bei beiden Sonden von außen nach innen zu, bei Chlor verhält es sich genau umgekehrt, an der Sonde an der VW wird innen gar kein Chlor gefunden. Hieraus kann gefolgert werden, dass sich die reaktiven Chloride außen an den Belägen ablagern und dann sulfatiert werden und von den sich neu bildenden Belägen überwachsen werden. An der RW scheint insgesamt das Verhältnis von kleinen (natriumhaltigen) zu großen Partikeln größer als an der VW zu sein, da die Zwischenräume der großen

(calciumhaltigen) Partikel stärker ausgefüllt sind. Die Dichte der Beläge scheint also an der RW höher zu sein.

Für die Schichtdicken der Eisenchlorid-, der Oxidschicht und der Abzehrung am Massenverlust im Vorgängerprojekt EU 16 ergab sich für den 3. Zug an Linie 11 im GKS eine stabile Dicke von 100 - 250 µm der Eisenchloridschicht nach ca. 200 h und 800 – 1200 µm der Eisenoxidschicht nach ca. 600 h bei fortschreitender Abzehrung. Vergleicht man dies mit den Messungen im 1. und 2. Zug in diesem Projekt, so findet man, unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jeweils nur eine Messung und somit keine statistische Absicherung vorliegt, dass mit Ausnahme der Messung im 2. Zug an der VW bei 1440 h, die Dicke der Eisenchloridschicht mit zunehmender Korrosionsrate ansteigt und somit ein Indikator für die qualitative Stärke des Korrosionsgriffs ist.

Bei der Ermittlung der Effizienz der Schadstofffalle im GKS ergibt sich unter Berücksichtigung der geringen Datenbasis eine Reduktion Korrosionsrate um ca. 28%.

Die Eindüsung des Additivs „Chlorout“ der Firma Vattenfall im GKS ergibt eine Reduktion um ca. 13%. Ein Einfluss durch das Chlorout wird nach rund 50 h beobachtet, eine signifikante Reduktion des Korrosionsangriffs nach 150 h, im Gegensatz zu Änderungen in der Rauchgas- und Sondenkopf bzw. Wandtemperatur, die einen simultanen Einfluss auf die Korrosionsrate zeigen, müssen Variationen der Rauchgaszusammensetzung somit über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden.

Ein Vergleich der Sondenmessdaten mit den Betriebsdaten zeigt, dass beim Rußblasen vor allem die mit der Lastabsenkung verbundene Absenkung der Rauchgastemperatur im 1. Zug den Korrosionsangriff im 1. Zug verringert. Im 3. Zug wird eine gegenläufige Korrelation zwischen Rußblasen und Temperaturverlauf im Korrosionsangriff gefunden. Mögliche Erklärungen für den Effekt im 3. Zug könnten der erhöhte Antransport chlorhaltiger Spezies durch die verminderte Barrierewirkung der abgereinigten Beläge oder ein Einfluss des zusätzlich eingebrachten Wassers auf die Reaktionen im Belag und somit eine erhöhte Freisetzung von reaktivem Chlor sein.

Bei dem Einfang der Partikel aus dem Rauchgas zeigt sich bis auf zwei Ausnahmen eine erhöhte Anzahl von Partikeln in der Partikelgrößenklasse zwischen 100 und 200 nm. Bei den beiden Ausnahmen liegt sie eine Größenklasse niedriger bei 0 bis 100 nm. Hieraus ist zu schließen, dass sich in der Anfangsphase der Korrosion auf den bei den Versuchen verwendeten inerten Substraten bevorzugt kleine Partikel unter 200 nm abscheiden, die dann bei längeren Verweilzeiten zusammenwachsen. Verglichen mit der in EU 47 beobachteten bimodalen Verteilung der Partikelgrößen, wird ebenfalls eine erhöhte Massenkonzentration bei den kleinen Partikeln mit einem starken Rückgang hin zu den mittleren beobachtet.

Die abgeschiedenen Partikel lassen sich grob in drei Bereiche einordnen:

- Bereiche mit gleichmäßiger Verteilung von kleinen 100 – 500 nm großen Partikeln, die hauptsächlich aus NaCl bzw. KCl und deren Sulfaten bestehen.
- Flächige Anlagerungen von NaCl und KCl und deren Sulfaten, wobei Na eher partikuläre und K eher flächige Strukturen auszubilden scheint.

- Kugelförmige größere Strukturen (ca. 20 μm), die hauptsächlich aus calciumhaltigen Verbindungen bestehen, wobei NaCl und KCl auf der Oberfläche dieser Partikel gefunden werden.

Bei Versuchen im Labor konnte beim Einsatz von NaCl als Aerosol zur Bereitstellung des reaktiven Chlors eine elektrochemische Messung realisiert werden, die einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie in den MVA zeigt, bei einem Korrosionsangriff der quantitativ mit dem in Anlage 2 im 4. Zug vergleichbar ist. Mit CaCl_2 kann keine elektrochemische Messung umgesetzt werden, dies liegt möglicherweise an der bereits in der Flugphase erfolgenden Sulfatierung der Partikel.

Im Bezug auf die Reaktionszeiten des Korrosionsangriffs bzw. der Sonde bei Veränderungen der Umgebungsparameter lassen sich folgende Aussagen festhalten:

- Simultane Reaktion der Sonde auf Änderungen der Rauchgastemperatur und Sondenkopftemperatur. Unter Annahme eines zweifach thermisch aktivierten Prozesses lässt sich der Einfluss der beiden Temperaturen auf den Korrosionsangriff theoretisch abschätzen.
- Auf Veränderungen der Rauchgaszusammensetzung werden in direkter zeitlicher Korrelation keine Effekte beobachtet. Bei Chlorout tritt ein zeitlicher Versatz von 2 Tagen bis zum Erkennen eines Einflusses und von 6 Tagen bis zum Eintritt einer signifikanten Änderung auf. Variationen der Rauchgaszusammensetzung müssen somit längerfristig durchgeführt werden.
- Beim Rußblasen, das eine mechanische Beanspruchung der Beläge verursacht, wird ein nahezu simultaner, wenn auch nur geringer Einfluss auf den Korrosionsangriff beobachtet. Die Korrosionsrate erhöht sich hier leicht.

Als Beiträge zum qualitativen Korrosionsmodell werden folgende Kernaussagen unter Berücksichtigung der jeweils gegebenen Rahmenbedingungen der einzelnen Messungen gefunden:

- Entsprechend einem parabolischen Schichtwachstum der Oxidschichten wird eine hohe Initialkorrosionsrate beobachtet, wobei der Effekt mit steigenden Rauchgastemperaturen zunimmt.
 - Die Korrosionsrate hängt von der thermischen Aktivierung durch die Rauchgas- und Rohrwandtemperatur ab.
 - Die Korrosionsrate nimmt mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit zu.
 - Die Dicke der Eisenchloridschicht scheint ein Indikator für die Stärke des Korrosionsangriffs zu sein.
 - Umbaumaßnahmen zum Einfang der korrosiven Partikel vor den Überhitzern sowie die Eindüsung von Additiven zur Sulfatierung dieser in der Flugphase vermindern die Korrosionsrate.
-

- Beim Rußblasen findet bedingt durch die Lastabsenkung und der hieraus resultierenden Rauchgastemperaturerniedrigung ein verminderter Korrosionsangriff im 1. Zug statt. Im 3. Zug erhöht sich der Korrosionsangriff trotz sinkender Rauchgastemperatur was auf die mechanische Beanspruchung der Beläge zurückgeführt werden kann.
- Mit NaCl als Lieferant von reaktivem Chlor kann im Laborversuch eine elektrochemische Messung realisiert werden.

Weitere interessante Fragestellungen sind in der Zukunft die Erweiterung der Sondenmesstechnik mit der Impedanzmessung. Diese sollte es ermöglichen, die Beiträge der Leitfähigkeit des Elektrolyten von der eigentlichen für die Korrosion relevanten Größe, dem Übertritt der Ionen vom Stahl in den Elektrolyten, zu separieren.

Zudem sollte der Einfang von Partikeln auf realen Substraten wiederholt und die Versuche ausgeweitet werden, um die für die Korrosion relevanten Partikel genauer beschreiben zu können.

10 Literaturverzeichnis

- [Benker, 2005]**, Benker B., Harpeng J., Warnecke R., Deposition und Permeation, VDI-Wissensforum, Seminar 430505, Hannover 2005
- [Brown, 1947]** Brown, M. H., DeLong W. B., Auld J. R., Corrosion by chlorine and by hydrogen chloride at high temperatures. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 39: 839-844, 1947
- [Christl, 1989]** Christl W., Rahmel A., Schütze M., Behavior of Oxide Scales on 2.25 Cr-1Mo Steel During Thermal Cycling. II Scales Grown in Water Vapor, Oxidation of Metals, 31, 35 – 69, 1989
- [Deuerling, 2007]** Deuerling C., Mauhn J., Nordsieck H., Benker B., Zimmermann R., Warnecke R., Veränderung der Chlorid – Fracht durch Schwefelzugabe zur Vermeidung von Korrosion im Kessel, VDI-Wissensforum; Seminar 430507; Frankfurt 2007
- [Deuerling, 2009]** Deuerling C., Untersuchung zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll – und Biomasse – Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur – Korrosion der Überhitzer, Dissertation, Universität Rostock, Rostock 2009
- [EfreKorr EU 13, 2007]** Deuerling C., Warnecke R., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge – Partikel, Schweinfurt 2007
- [EfreKorr EU 14, 2008]** Nordsieck H., Warnecke R., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Entwicklung eines Online – Sensor – Arrays zur Erfassung von Zuständen erhöhter Korrosion – Projektabschlussbericht EU 14, Schweinfurt 2008
- [EfreKorr EU 16, 2007]** Waldmann B., Haider F., Warnecke R., Horn S., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Charakterisierung und Analyse der Beläge und des Korrosionsangriffs in MVA – Projektabschlussbericht EU 16, Schweinfurt 2007
- [EfreKorr, EU 19, 2009]** Waldmann B., Haider F., Warnecke R., Horn S., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Entwicklung und Betrieb einer online Korrosionssonde – Projektabschlussbericht EU 19, Schweinfurt 2007
- [EfreKorr, EU 47, 2008]** Nordsieck H., Warnecke R., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Ergänzende Untersuchungen und Charakterisierung von Verbrennungsgasen, Partikeln und Belägen in Bezug auf Korrosionsvorgänge – Projektabschlussbericht EU 47, Schweinfurt 2008
- [Fielder, 1984]** Fielder, W. L., Stearns C. A., Kohl F. J., Reactions of NaCl with gaseous SO₃, SO₂ and O₂. Journal of the Electrochemical Society 131: 2414-2417, 1984
- [Grabke, 1995]** Grabke H. J., Reese E., Spiegel M., The effect of chlorides, hydrogen chloride and sulphur dioxide in the oxidation of steels below deposits, Corrosion Science, Vol. 37, No. 7, pp. 1023 – 1043, 1995
- [Gellings, 1981]** Gellings P.J., Tostmann K.H., Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen – Eine Einführung, Carl Hanser Verlag, München 1981
-

- [GKS, 2008]** GKS, mündliche Mitteilung von Herrn Bethmann über am 3.6.2008 durchgeführte Reinigungsarbeiten an der Linie 11 des GKS
- [Kautz, 2004]** Kautz K., Warnecke R., Einflüsse von Feuerraum- und Kesselgestaltung auf Beläge und Korrosion, VDI-Wissensforum; Seminar 430506; Göttingen 2004
- [Haider, 2008]** Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R., Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburger Korrosionssonde, VDI-Wissensforum, Seminar 430508, Oberhausen 2008
- [Haider, 2007]** Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R.; Korrosionssonden-Ergebnisse zu Messungen in verschiedenen Anlagen, VDI-Wissensforum; Seminar 430507; Frankfurt 2007
- [Haider, 2006]** Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R.; Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände, VDI-Wissensforum; Seminar 430506; Würzburg 2006
- [Haider, 2005]** Haider F., Horn S., Waldmann B.; Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten; VDI-Wissensforum, Seminar 430505; Hannover 2005
- [Horn, 2009]** Horn S., R. Warnecke, F. Haider, S. Maisch, Quantifizierte Betrachtung des Stoffübergangs in Belägen und Korrosionsschichten zur Beschreibung der Korrosionsgeschwindigkeit, VDI Wissensforum, Seminar 430509, Stuttgart 2009
- [Horn, 2008]** Horn S., Haider F. Waldmann B., Warnecke R, Quantifizierte Betrachtung des Stoffübergangs in Belägen und Korrosionsschichten zur Beschreibung der Korrosionsgeschwindigkeit, VDI-Wissensforum, Seminar 430508, Oberhausen 2008
- [Horn, 2007]** Horn S., Haider F. Waldmann B., Warnecke R, Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront-Modell für die Korrosion im Bereich 300° C bis 500° C Rohrwandtemperatur, VDI Wissensforum, Seminar 430507, Frankfurt 2007
- [Horn, 2006]** Horn S., Haider F., Waldmann B., Warnecke R.; Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront- sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer - Korrosion erforderlich?, VDI-Wissensforum; Seminar 430506; Würzburg 2006
- [Horn, 2005]** Horn S, Haider F., Warnecke R., Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten, VDI-Wissensforum, Seminar 430505, Hannover 2005
- [Horn, 2004]** Horn S., Warnecke R.; Beeinflusst Kohlenstoff in den Belägen die Korrosion; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; Göttingen 2004
- [Kautz, 1972]** Kautz, K., Tichatschke J., Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. In: VGB Kraftwerkstechnik 52(3): 249-263., 1972
- [Kofstad, 1988]** Kofstad P., High temperature corrosion, Elsevier applied science, London 1988
- [Kümmel, 1994]** Kümmel J, Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen, In: Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, VDI-Bildungswerk, Düsseldorf, 1994
-

[Lang, 1962] Lang R. J., Ultrasonic Atomization of Liquids, Journal of the Acoustical Society of America, 34, 6-8, 1962

[Maisch, 2009] Maisch S., Warnecke R., Waldmann B., Haider F., Horn S., Validierung des Korrosionsdiagramms und Einfluss der Strömung auf die Korrosionsgeschwindigkeit, VDI-Wissensforum, Seminar 430509, Stuttgart 2009

[Matsuda, 2005] Matsuda, H., Ozawa S., Naruse K., Ito K., Kojima Y., Yanase T., Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. Chemical Engineering Science 60: 545-552, 2005

[Müller, 2008] Müller V., Warnecke R., Erste Erfahrungen mit der Schweinfurter Schadstofffalle, VDI-Wissensforum, Seminar 430508, Oberhausen 2008

[Schettler, 2004] Schettler D., Görner K., Quantitative Online - Erfassung der Korrosion von Kesselrohrwerkstoffen in fossil befeuerten Betriebsdampferzeugern unter Extrembedingungen, Essen 2004

[Schroer, 2003] Schroer C., Konys J., Rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen, wissenschaftliche Berichte des FZ Karlsruhe, Karlsruhe 2003

[Schütze, 2000] Schütze M., Materials science and technology – Corrosion and environmental degradation, Wiley – VCH, Weinheim 2000

[Spiegel, 2003] Spiegel M., Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen, VDI – Wissensforum, Göttingen 2003

[Waldmann, 2007] Waldmann B., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung, Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg 2007

[Warnecke, 2009 a] Warnecke R., Müller V., Haider F., Horn S., Maisch S., Nordsieck H., Weghaus M., Entwicklung zur Beschreibung der Hoch-Temperatur-Chlor-Korrosion, VDI-Wissensforum, Seminar 430509, Stuttgart, 2009

[Warnecke, 2009 b] Warnecke, R., Weghaus, M., Interne Mitteilung 11/2009 – CFD-Simulation mit Ansys-CFX Release 11.0

[Warnecke, 2004] Warnecke R., Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer - Rohren in Müllverbrennungsanlagen. VGB Power Tech 9(4): 52-59, 2004

[Vaughan, 1978] Vaughan D. A., Krause H.H., Boyd W. K., 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, 1987

11 Anhang

Tabelle 14: Parameter der durchgeführten Messungen, die Messungen im GKS wurden alle auf 17,5 m durchgeführt, AP: Arbeitspaket, T-Var: Variation der Sondenkopftemperatur

AP	Anlage	Position	Sonden-Temperatur [° C]	Rauchgas-Temperatur [° C]	Einbau	Ausbau	Messzeit [Tage]	Bemerkung	Nummer
I	GKS	1. Zug, Linie 11, VW	430, Var	940	29.01.2009	26.02.2009	28	T-Var	024S1
I	GKS	3. Zug, Linie 11	430	580	29.01.2009	26.02.2009	28	Referenz	024S2
I	GKS	1. Zug, Linie 12, Mitte	430, Var	940	04.03.2009	14.04.2009	41	T-Var	026S1
I	GKS	3. Zug, Linie 12	430	580	04.03.2009	28.05.2009	85	Referenz	026S2
I	GKS	2. Zug, Linie 11, RW	430, Var	710	04.11.2008	12.01.2009	69	T-Var	020S3
I	GKS	3. Zug, Linie 11	430	580	16.12.2008	19.01.2009	34	Referenz	020S4
II	GKS	3. Zug, Linie 12	430	580	25.06.2009	14.08.2009	50	NaCl, CaCl ₂ , SO ₂ , CO	028S1
II	GKS	3. Zug Linie 12	430	580	25.06.2009	14.08.2009	50	Referenz	028S2
III	1	2. Zug, 25 m	430	650	20.11.2007	03.01.2008	44		001W1
III	1	3. Zug, 25 m	410	580	18.11.2007	03.01.2008	46		001W2
III	2	3. Zug, 8,20 m	430	650	03.04.2008	23.05.2008	50		006L1
III	2	4. Zug, 11,30 m	430	580	03.04.2008	08.04.2008	5		006L2
III	2	4. Zug, 11,30 m	430	580	08.04.2008	23.05.2008	45	T-Var	007L2
IV	GKS	1. Zug, Linie 11, VW	430	900	21.05.2008	05.06.2008	15		011S
IV	GKS	3. Zug, Linie 11	430	580	09.05.2008	05.06.2008	27		009S1
IV	GKS	2. Zug, Linie 12, VW	430	710	05.06.2008	04.08.2008	60	Schadstofffalle, Additiv Chlorout	014S1
IV	GKS	3. Zug, Linie 12	430	580	05.06.2008	04.08.2008	60	Schadstofffalle, Additiv Chlorout	014S2
IV	GKS	2. Zug, Linie 11, VW	430	670	12.08.2008	26.08.2008	14	Strömungsgeschwindigkeit	017S1
IV	GKS	2. Zug, Linie 11, RW	430	670	12.08.2008	26.08.2008	14	Strömungsgeschwindigkeit	017S2
IV	GKS	3. Zug, Linie 11	410	580	09.05.2008	09.05.2008	2 sec	Partikeleinfang	008S
IV	GKS	3. Zug, Linie 11	410	580	05.06.2008	05.06.2008	0, 2, 20 sec	Partikeleinfang	013S
IV	Labor		430	600	17.11.2008	28.11.2008	11	CaCl ₂ -Lösung	022A
IV	Labor		430	600	16.01.2009	28.01.2009	12	NaCl	023A

Tabelle 15: Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse der einzelnen Messungen

AP	Anlage	Position	Rauchgas Temperatur [° C]	Messzeit [Tage]	Bemerkung	Abzehrrate am Massenverlustring [mm/1000 h]	Elektrochemische Messung	Eisenchloridschicht, Anströmseite, ca. [µm]	Korrosionsprodukte und Beläge	Resultat	Nummer
I	GKS	1. Zug, Linie 11, VW	940	28	T-Variation		KLW abhängig von der Rohrwandtemperatur	-	-	Korrosionsangriff hängt von thermischer Aktivierung durch Rauchgas- und Rohrwandtemperatur ab	024S1
I	GKS	3. Zug, Linie 11	580	28	Referenz		Langsamere Anstieg des KLWs als im 1. Zug	-	-		024S2
I	GKS	1. Zug, Linie 12, Mitte	960 - 980	41	T-Variation		Höher als im 3. Zug, abhängig von der Rohrwandtemperatur	-	-		026S1
I	GKS	3. Zug, Linie 12	580	85	Referenz		Langsamere Anstieg als im 3. Zug, wegen Polarisierungseffekten ab 400 h unbrauchbar	-	-		026S2
I	GKS	2. Zug, Linie 11, RW	710	69	T-Variation		Starker Einfluss der SCS in der Anfangsphase, daher Reduzierung dieser	-	-		020S3
I	GKS	3. Zug, Linie 11	580	34	Referenz						020S4
II	GKS	3. Zug, Linie 12	580	50	NaCl, CaCl ₂ , SO ₂ , CO		Eindüsung von CO und CaCl ₂ zeigt keinen Effekt; Eindüsung von NaCl: Abfall im Potential und leichter Anstieg im Differenzsignal; Eindüsung von SO ₂ : leichter Anstieg im Differenzsignal der jedoch nicht über die gesamte Zeit der Eindüsung anhält	100 - 200	Anreicherung von Na außen korrelieren mit Schwefel; Anreicherungen von Cl weiter innen im Belag	Eingedüstes Na ist auf der Sonde zeitweise in erhöhter Konzentration angekommen und wurde sulfatiert, das freigesetzte Cl gelangte nicht vollständig zur Korrosionsfront	028S1

AP	Anlage	Position	Rauchgas Temperatur [°C]	Messzeit [Tage]	Bemerkung	Abzehrrate am Massenverlusttring [mm/1000 h]	Elektrochemische Messung	Eisenchloridschicht, Anströmseite, ca. [µm]	Korrosionsprodukte und Beläge	Resultat	Nummer
II	GKS	3. Zug Linie 12	580	50	Referenz		KLW höher als an Aerosol-/Gassonde; nach Kalibrieren leicht niedriger	240	Kaum Belag		028S2
III	1	2. Zug, 25 m	650	44		0.78	Zeitweise stark erhöhter Korrosionsangriff, evtl. auf erhöhten CO – Gehalt zurückzuführen		Anströmseite: Oxidschicht direkt am Stahl, durchbrochene Eisenchloridschicht im Anschluss; Abströmseite: dünne Eisenchloridschicht, Schichtstruktur weiter außen (hoher Eisengehalt)		001W1
III	1	3. Zug, 25 m	580	46		0.13			Anströmseite: Eisenoxidschicht am Stahl, im Anschluss zweigeteilte Eisenchloridschicht, Abströmseite: fast kein Chlor, Schichtstruktur mit schwefel- und Sauerstoffreichen Gebieten		001W2
III	2	3. Zug, 8,20 m	650	50		0.16			Anströmseite: Nur ganz dünne Eisenchloridschicht, kaum Fe im Belag, eher schichtartige Anreicherung von Chloriden und Sulfaten, Abströmseite: Oxidschicht am Stahl, kaum Cl zu finden	Chloride werden zwar angeliefert aber nicht umgesetzt bzw. Cl gelangt nicht zur Korrosionsfront	006L1
III	2	4. Zug, 11,30 m	580	5		0.05			Keine Eisenchloridschicht, Oxid direkt am Stahl das leicht mit Chloriden durchsetzt ist		006L2
III	2	4. Zug, 11,30 m	580	45	T-Variation		Thermische Aktivierungsenergie für die Rohrwand von 75 kJ/mol vergleichbar mit GKS 2. Zug RW		Kein Chlor, Ausbildung einer Natrium-Schwefel Schicht am Stahl auf der Anströmseite		007L2

AP	Anlage	Position	Rauchgas Temperatur [°C]	Messzeit [Tage]	Bemerkung	Abzehrung am Massenverlust [mm/1000 h]	Elektrochemische Messung	Eisenchloridschicht, Anströmseite, ca. [µm]	Korrosionsprodukte und Beläge	Resultat	Nummer
III	4	2. Zug, oben	850					250 bzw. 400	Stelle 1: Eisenchloridschicht, sehr sauberes Oxid, kein Na, Stelle 2: Eisenchloridschicht, durchbrochene Eisensulfidschicht, Oxidschicht geschichtet mit zwei sauberen Bereichen		
III	4	2. Zug, unten	750					130	Eisenchloridschicht, schichtartige Ansammlung von Natrium- und Kaliumsulfat im Oxid auf der Anströmseite und Chloriden auf der Abströmseite		
IV	GKS	1. Zug, Linie 11, VW	900	15			Steilerer Anfangsanstieg als im 3. Zug	560	Anströmseite: dicke Eisenchlorid und -sulfidschicht, innere Oxidschicht ist sehr sauber	Höherer Korrosionsangriff wird sowohl in der Anfangsphase der KLV Messung als auch in der dickeren Eisenchloridschicht deutlich	011S
IV	GKS	3. Zug, Linie 11	580	27							009S1
IV	GKS	2. Zug, Linie 11, VW	670	14	Strömungsgeschwindigkeit	0.63	SCS hat geringen Einfluss		Sehr dünne Eisenchloridschicht, Oxid mit Alkali- und Erdalkaliverbindungen durchwachsen, im Belag mehr calciumhaltige Verbindungen	Korrosionsangriff proportional zur Strömungsgeschwindigkeit; an der RW werden eher die relevanten Natrium und Kaliumchloride abgeschieden	017S1
IV	GKS	2. Zug, Linie 11, RW	670	14	Strömungsgeschwindigkeit		SCS hat hohen Einfluss	400	Oxidschicht von Alkali- und Erdalkaliverbindungen durchwachsen, auf der Abströmseite zusätzlich Eisensulfidschicht, im Belag mehr Natrium und Kaliumverbindungen		017S2

AP	Anlage	Position	Rauchgas Temperatur [° C]	Messzeit [Tage]	Bemerkung	Abzehrung am Massenverlust [mm/1000 h]	Elektrochemische Messung	Eisenchloridschicht, Anströmseite, ca. [µm]	Korrosionsprodukte und Beläge	Resultat	Nummer
IV	GKS	2. Zug, Linie 12, VW	710	60	Schadstoff-falle, Additiv Chlorout	0.38	Einfluss durch SCS im Gegensatz zu Linie 11, niedrigeres Signal als im 3. Zug	500	Trotz geringer Korrosion dicke Eisenchloridschicht, Anreicherung von Chloriden außen im Belag	Schadstoff-falle und Chlorout scheinen sich positiv auf die Reduktion der Korrosion auszuwirken	014S1
IV	GKS	3. Zug, Linie 12	580	60	Schadstoff-falle, Additiv Chlorout			240	Typische Schichtstruktur mit Einbau einer Kaliumchloridschicht im Oxid auf der Anströmseite		014S2