

# Korrosion unter Berücksichtigung von Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie

Dr. Warnecke, Ragnar, GKS, Schweinfurt

## Inhalt

1. Anlass / Grundsätzliche Überlegungen	1
2. Untersuchte Prozessgrößen	2
3. Wichtige Mechanismen in Rohrnähe	3
4. Vorgänge im Belag	3
5. Maßnahmen gegen Korrosion	6
Literatur	7

## 1. Anlass / Grundsätzliche Überlegungen

Analysen verschiedener Betriebsituationen und Revisionen von Müllverbrennungsanlagen (MVA) weisen für über 70 % der Probleme die Korrosion, die rauchgasseitige Verschmutzung und Feuerfest als Ursache aus [Warnecke, 1999]1. Sie bestimmen dadurch, dass die Schadensbehebung ganz nennenswert im kritischen Pfad der Arbeiten im Stillstand bzw. in der Revision liegt, deutlich die Kostensituation in MVA. Hier spielt derzeit in der Mehrheit der MVA in diesem Zusammenhang die Korrosion die überragende Rolle.

Im Allgemeinen können, je nach Anlagenkonzept, 3 Haupt-Korrosionszonen ausgemacht werden (**Abbildung 1**):

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

Grundsätzlich kann das Verhalten der Stoffströme in Anlagen mit den Mitteln der Thermodynamik, der Reaktionskinetik und der Strömungslehre, die letzten Beiden werden hier zusammenfassend und etwas unscharf als „Kinetik“ bezeichnet, beschrieben werden.

Durch die Thermodynamik ist der Endzustand von Reaktionen durch lediglich 4 Variablen festgelegt: Temperatur (T), Druck (p), Molmengen  $n$  der Phasen P mit den jeweiligen Komponenten  $i$  ( $n^P_i$ ) und Felder (bei den hier betrachteten Anwendungen im Wesentlichen die Gravitation  $g$ ). Gravitation und Druck spielen hier, da weitgehend konstant, eine eher untergeordnete Rolle in ihrer Variabilität. An einem Ort ( $x_0, y_0, z_0$ ) zu einem Zeitpunkt  $t_0$  ergibt sich dann ein definierter Zustand. Ist das Gleichgewicht nicht erreicht, ergeben sich durch Stoff- und Wärmeübergang sowie chemische Reaktionen Veränderungen über der Zeit  $t$ . Diese Veränderungen sind in realen Anlagen durch den Prozess, d.h. die Verfahrenstechnik und die Konstruktionen, bestimmt. Einen Überblick über die Verhältnisse zeigt **Abb. 2**.

Zeitlich kann hinsichtlich oben beschriebener Vorgänge zwischen der Korrosion im Stillstand und im Betrieb unterschieden werden. In dieser Arbeit soll die Korrosion im Betrieb im Mittelpunkt der Betrachtung stehen. Örtlich findet die Korrosion an der Grenzfläche zwischen Werkstück und Umgebung statt (siehe **Abbildung 3**).

Im Rahmen der thermodynamischen Größen liegt in üblichen MVA der Schwerpunkt im Bereich der chloridischen Korrosion von 200 °C bis 400 °C (teilweise bis 550 °C, wobei dann die sulfatische Korrosion an Bedeutung gewinnt) (**Abbildung 4**).

Die „Orts-Punkt“- und „Zeit-Punkt“-Betrachtung liefert nur eine Ist-Beschreibung, allerdings haben die vorgefundenen Zustände auch eine Vorgeschichte bzw. Ursache (**Abbildung 5**). Hierbei spielen die konstruktiven und verfahrenstechnischen Parameter eine besondere Rolle (**Abbildung 6**). Vom Brennstoff über die Vorgänge am Rost und die Verhältnisse im 1. und 2. Zug bis hin in den ÜH-nahen Bereich wird der Mikrokosmos am korrodierenden Rohr beeinflusst.

## 2. Untersuchte Prozessgrößen

Die in MVA relevanten Parameter zur Beeinflussung der Prozessgrößen werden in **Abbildung 7** dargestellt. Während die konstruktiven Parameter vorwiegend während der Anlagenplanung berücksichtigt werden können, sind die verfahrenstechnischen Parameter auch im Betrieb der Anlage, allerdings in Grenzen, beeinflussbar.

Im Folgenden soll der Weg relevanter Spezies (insbesondere der Chlor-Komponenten) von der Müllaufgabe bis zur Korrosionsfront verfolgt werden. Dabei wird deutlich, was bereits Stand der Kenntnisse ist bzw. wo noch Erkenntnis-Bedarf ist. Diese Erkenntnisse sollen herangezogen werden, um den Korrosionsmechanismus in seiner Gesamtheit zu beleuchten.

Der Feuerraum (**Abbildung 8**) kann hinsichtlich der Hauptkomponenten numerisch stationär und sogar instationär abgebildet werden [Warnecke, 2002]. Derzeit ist die Beschreibung der Vorgänge von Spezies mit geringen Konzentrationen (z.B. Dioxin) noch nicht gut genug möglich.

Für wenige Feuerungen sind bereits seit den 80er-Jahren im Feuerraum Temperatur-Messungen zur Regelung obligatorisch (**Abbildung 9**). Darüber hinaus sind zahlreiche Stoffmessungen durchgeführt worden. Somit liegen ausreichende Daten zur Validierung von numerischen Simulationen vor [Warnecke, 1999]. Einen Eindruck von der Aussagekraft solcher Simulationen liefert **Abbildung 10**. Die numerische Simulation der Vorgänge dient u.a. der Bereitstellung von Startwerten für CFD-Simulationen (**Abbildung 11**).

Die CFD-Simulationen sollen insbesondere helfen, die Vorgänge im Bereich nach dem Rost zu verstehen. Zur Validierung der Reaktionen an und in Aerosolen im 1. und 2. Zug sind dort Messungen der Partikel- und Gas-Phase durchgeführt worden [Warnecke, 1999]. Es zeigte sich, dass, abgesehen von großen Partikeln ( $> 100 \mu\text{m}$ ) mit einem sehr hohen Kohlenstoffgehalt („Fire Flies“), die Aerosole überwiegend deutlich kleiner als  $30 \mu\text{m}$  sind. Neben der Größen- und Häufigkeitsverteilung ist die Zusammensetzung der einzelnen Partikelklassen bestimmt worden. Beispiele zeigen **Abbildungen 12 und 13**.

Um die offensichtlichen Veränderungen der Partikel erklären zu können, sind die physikalischen und chemischen Vorgänge insbesondere im 1. und 2. Zug zu verstehen. Hier spielt die Sulfatisierung der Chloride im Temperaturbereich von 850 °C bis ca. 600 °C eine besondere Bedeutung. Die Chloride werden bei unterschiedlichen Temperaturen sulfatisiert (**Abbildung 14**). Dabei wird zuerst aus Ca, Na und K ein Sulfat, gefolgt von Pb und Zn [Spiegel,

2000]. Nicht sulfatisierte Chloride werden auf den Rohren der Überhitzer auftreten und dort Korrosion verursachen können.

### 3. Wichtige Mechanismen in Rohrnähe

Schadstoffe müssen, um Schaden an z.B. ÜH-Rohren verursachen zu können, am Rohr haften („Deposition“) (**Abbildung 15**). Untersuchungen mittels Hochtemperatur-Endoskopie sollen u.a. die Form der Beläge während der Reisezeit bestimmen [Harpeng, 2003-a] (**Abbildung 16**). Wenn die gefundenen Beläge porös sind, muss davon ausgegangen werden, dass eine „Permeation“ durch den Belag erfolgen kann (**Abbildung 15**). Die optische Analyse mittels Dünnschliffen zeigt eindeutig, dass die Beläge hochgradig durchlässig sein müssen (**Abbildung 17**). Damit ist der Nachtransport von gasförmiger und flüssiger Phase zur Grenzschicht prinzipiell möglich. Nichtsdestotrotz kann es in Teilbereichen Permeations-Barrieren mit Micro-Klimen geben, was derzeit untersucht wird [Harpeng, 2003-a]. Auch können durch chemische Reaktionen z.B. Sauerstoff (durch Nachoxidation von Kohlenwasserstoffen in der Nähe der Korrosionszone) oder Schwefel (durch die Sulfatisierungsreaktion in Belag) aufgezehrt werden und auch so Micro-Klimen entstehen, die von der makroskopischen Rauchgasatmosphäre erheblich abweichen. Diese Verhältnisse sind z.B. die Voraussetzung für die als „aktive Oxidation“ bekannten Korrosions-Vorgänge, in denen ein sehr starker Sauerstoffmangel (Sauerstoff-Partialdrücken  $< 10^{-10}$ ) erforderlich ist, der im primären Rauchgas in dieser Form nicht auftritt. .

Geht man direkt an den Korrosionsbereich heran, ist dieser Einfluss der vorherrschenden Atmosphäre zu klären. Mit den Untersuchungen unterschiedlicher Atmosphären im Labor kann auf die tatsächliche, kaum zu messende Atmosphäre vor Ort geschlossen werden. Dazu werden Variationen in der Gasphase und im Belag (**Abbildung 18 und 19**) durchgeführt. Es können realitätsnahe Ergebnisse im Labor erzielt werden. Die vollständige Übertragbarkeit der Ergebnisse ist nur unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen möglich [Warnecke, 2001].

In Laborversuchen haben sich teilweise Korrosionsgeschwindigkeiten in ähnlicher Größenordnung ergeben, wie sie in der Großanlage zu finden sind. Damit ist von einer gewissen Übertragbarkeit vom Labor in die Großtechnik auszugehen.

Die Veränderung des HCl-Gehaltes in der Gasphase zeigt, dass eine Abnahme von HCl im Rauchgas zu einer Abnahme der Korrosion führt. Vorstellbar ist damit ein Zusammenhang der Korrosion an der Grenzschicht mit der Gas- und ggf. Flüssigphase des Rauchgases. Eine Extrapolation der Messungen aus **Abb. 18** führt auf die Aussage einer abschwächenden Korrosion bei Verminderung von HCl selbst in Anwesenheit von Belägen. Diese Aussage unterstreicht die Wichtigkeit der Kenntnis über die Permeations-Möglichkeiten von Belägen. Neben HCl spielen auch die Sauerstoffträger (hier  $O_2$ , aber auch  $H_2O$ ) eine korrosionsverstärkende Rolle [Warnecke, 2001], sofern sicher gestellt ist, dass die Permeation möglich ist, was allerdings mit den Ergebnissen aus **Abb. 17** nahe liegt. .

### 4. Vorgänge im Belag

Die Anströmung von Rohren, im Folgenden im Wesentlichen von ÜH-Rohren, beeinflusst wesentlich den Wärme- und Stoffübergang. **Abbildung 20** zeigt eine Strömungssimulation mit Geschwindigkeitsvektoren. Es ist ein lokal besonders stark angeströmter Rohrbereich

des Überhitzers (umrandetes Viereck) dargestellt. Parallel erscheint die Anströmseite von Rohren in der Regel deutlich stärker von Korrosion befallen, als die Abströmseite (**Abbildung 21**).

Der Wärmeübergang kann durch einen höheren Konvektionsanteil und durch eine höhere Anströmtemperatur, da geringere Verweilzeit, theoretisch gesteigert werden. Parallel dazu kann aber gleichzeitig die dickste Belagschicht in Richtung der höchsten Strömungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Berechnungen zeigen eindeutig, dass selbst bei einer Erhöhung der Gastemperatur und der Konvektion die Zone der höchsten Anströmgeschwindigkeit und Korrosion den geringsten Wärmeübergang aufweist [Enders, 2003] (**Abbildung 22**). Voraussetzung ist, dass die Form der Beläge während des Betriebes eine ähnliche Form aufweist, wie sie am Ende der Reisezeit überwiegend zu beobachten ist (siehe z.B. **Abb. 17**).

Mit obigen Betrachtungen muss der Wärmeübergang als direkte Ursache für die Korrosion in seiner Bedeutung stark abgemindert werden.

Neben dem Wärmeübergang wird zusätzlich der Stoffübergang durch die Strömung beeinflusst. Mit der Strömung werden der Anpressdruck und der Massenstrom größer. Beide Effekte verändern nicht den Partialdruck beteiligter Spezies, wodurch sich folgerichtig auch der thermodynamische Gleichgewichtszustand nicht verändert. Durch einen größeren Geschwindigkeitsvektor wird allerdings mehr Masse und damit eine höhere Fracht in Richtung der Schaden-bevorzugten Zonen transportiert. Beispiele dafür zeigt **Abbildung 23**.

Es wird bei einer Schiefelage der Strömung im 1. Zug, z.B. durch nicht optimale Sekundärlufteinstellung, eine verstärkte Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Membranwand erzeugt. Zusätzlich können Strömungs-Abrisskanten an der Grenze von Feuerfest zur Rohrwand durch vermehrte Turbulenz zu Vektoren zur Rohrwand führen. Gleiches kann an Schotten im Übertritt 1./2. Zug beobachtet werden. Hier sind insbesondere die Zonen einer direkten „normalen“ Anströmung besonders betroffen. Verändert die Strömung die Richtung und geht in die Überströmung der Schotten über, hört die Korrosion schlagartig auf. An Abrisskanten (z.B. nach dem Bestampfungsbereich der Schotten) können auch wieder Normal-Vektoren auftreten (Turbulenz) und die Korrosion verstärken. In der Anströmung von ÜH kann ebenfalls eine Korrosionsverstärkung im Bereich erhöhter Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Dies gilt im Detail auch am Rohr selbst. Während an den Anströmseite meist starke Korrosion zu beobachten ist, ist die Abströmseite (obwohl dort höhere Konzentrationen von Alkalien und Schwermetallen zu beobachten ist [Harpeng, 2003-b]) erheblich geringer befallen. Ebenso kann bei Vorhandensein von Schutzbeschaltungen die Korrosion insbesondere an der Anströmseite und den Zonen erhöhter Wirbelbildung (Abrisskante) festgestellt werden (**Abbildung 24**).

Der erhöhte Massenstrom, respektive die erhöhte Fracht, erklären allerdings noch nicht die Korrosion, die auf chemischer Basis abläuft. Mit der Fracht kann aber auch der Umsatz chemischer Reaktionen erhöht werden. **Abbildung 5** gab einen Eindruck von der Vorgesichte der Gase, Aerosole und Partikel, die in den Korrosionsbereich einschlagen. Ist die Sulfatisierung (als angenommene Hauptreaktion) dieser Stoffe noch nicht abgeschlossen, so kann eine Nach-Sulfatisierung in den Belägen erfolgen. **Abbildung 25** zeigt einige Reaktionen der Alkali und Schwermetalle. Wenn das Augenmerk auf die Reaktionsenthalpien

gelegt wird, so kann festgestellt werden, dass die Reaktionen der Sulfatisierung stark exotherm sind. Die Freisetzung der Reaktionsenthalpie der Sulfatisierung liegt im Vergleich zur Kohlenstoff-Oxidation um Faktoren höher. Somit können enorme Wärmen im Belag freigesetzt werden. Geschieht dies in der Nähe der Rohrwand, sind sogar Gefügeumwandlungen im Rohr vorstellbar. Ferner können reagierende feste Phasen oder Schmelzen sich dann auch lokal in das Rohr „hineinfressen“, was beispielsweise zu muldenförmige Korrosionserscheinungen am Rohr führen kann. Allerdings ist die Erhöhung der lokalen Temperatur, trotz der extremen Reaktionsenthalpie, begrenzt, da Reaktionen ab Temperaturen oberhalb 800 °C abgebremst werden, weil das Gleichgewicht dann wieder auf der Seite der Chloride liegt. Somit können die Reaktionsprodukte der Sulfatisierung durch die „gebremste“ Reaktion relativ gleichmäßig über einen längeren Zeitraum einwirken. Dies führt u.a. zu größeren Bereichen amorpher, lockerer, kugelförmig-geschmolzener Strukturen in der Mitte von Belägen, obwohl die Außenkonturen stabil und fest das Gefüge zusammenhalten. Gemäß Bruttoreaktion wird zunächst  $\text{Cl}_2$  freigesetzt. Dieses kann die Korrosion an der Grenzschicht aufrechterhalten und sogar beschleunigen (z.B. „Aktive Oxidation“ oder eutektische Schmelzen mit Chlor versorgen). Inwieweit  $\text{Cl}_2$  tatsächlich bis zur Rohrwand vordringen kann hängt von der chemischen Zusammensetzung im Belag ab, hier insbesondere auch vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt.

Mit einer Temperaturerhöhung in den Außenbereichen der Beläge wird auch der konvektive und thermo-diffusive Stoffstrom zur Rohrwand insbesondere für die Reaktionsprodukte (z.B.  $\text{Cl}_2$ ) erhöht werden. Dies dürfte nicht nur für die Gasphase gelten, sondern auch für flüssige Partikel (Kapillarwirkung etc.).

Allerdings ist die Reichweite der exothermen Reaktionen in den relativ gut isolierenden Belägen begrenzt. Ferner spielt das Temperaturgefälle zur Rohrwand hin eine große Rolle. Ist die Rohrwandtemperatur niedrig (z.B. auf Verdampferrohren), so finden auf dem Weg zur Rohrwand Kondensation und Erstarrung statt. Diese Zonen können im Scan von Verdampferbelägen gefunden werden. In **Abbildung 26** (ein Verdampferbelag) sind weiße Zonen erkennbar, in denen Salze eingelagert sind (insbesondere Alkali- und Schwermetallsalze). In einem Überhitzerbelag sind derartige Salzschichten kaum festzustellen, bzw. gelangen bis an die Korrosions-Grenzschicht am Rohr.

Die Kombination von Temperaturverhältnissen und Phasenübergängen wird in **Abbildung 26** dargestellt. Bei hohen Rohrwandtemperaturen können Stoffströme relativ unbeschadet hinsichtlich Phasenübergang (d.h. z.B. von der Flüssigphase zum Feststoff) den Belag Richtung Rohrwand passieren. Geringe Rohrwandtemperaturen führen dabei eher zu einer Unterbrechung des Korrosionsstoffstromes durch Phasenwechsel (z.B. kristallisieren flüssige Phasen und werden immobil). Sind die Rauchgastemperaturen hoch (und damit auch der Sulfatisierungsgrad klein, respektive der Anteil der Chloride hoch), wird erstens eine große Chloridfracht antransportiert und zweitens über ein starkes Gefälle, mit unterstützenden exothermen Reaktionen, der Stofftransport zu Rohrwand unterstützt. Dies ist eine Erklärung für die Ausbildung des „Flingernsche-Korrosions-Diagrammes“. Bei Zonen im „Korrosionsbereich“ mit niedrigen Rohrwandtemperaturen muss der Stofftransport durch erhöhte Belagsaußentemperaturen (damit höheren Rauchgastemperaturen) erhöht werden.

Zusammenfassend sind die Schlüsselgrößen für die Korrosion in **Abbildung 27** zusammengefasst.

Über den sulfatisierfähigen Chloridanteil können bisher nur geringe quantitative Aussagen gemacht werden. Hilfreich wären dazu Messungen im Feuerraum und in den Zügen vor dem End-ÜH. Die lokalen Temperaturen sind relativ gut bekannt. Über die Rohr-normale Anströmgeschwindigkeit können Messungen in Verbindung mit Simulationen durchgeführt werden. Damit kann auch die Auslegung von Anlagen unterstützt werden. Um jedoch die Kosten durch eine Abschätzung der Anlagengefährdung zu minimieren, wurde bisher meist das „Flingersche-Korrosions-Diagramm“ herangezogen. Dieses berücksichtigt jedoch nicht die Strömungsgeschwindigkeit der Korrosionsstoffe („Fracht“). **Abbildung 28** zeigt ein erweitertes Korrosionsdiagramm, welches aus Korrosions-Messwerten, wärmetechnischen Berechnungen und Geschwindigkeitsbestimmungen über Messungen bzw. Strömungssimulationen ermittelt wurden.

Das Diagramm zeigt neben den bekannten Linien rechts unterhalb eine neue Linie, die das Korrosions-Gebiet deutlich erweitert. Sie ist durch die Berücksichtigung von Schadensfällen bei schneller angeströmten Rohren entstanden. Dazu wurde die Strömungsgeschwindigkeit vor Ort ermittelt (gemessen, simuliert oder abgeschätzt; s.o.). Durch die Verschiebung der Korrosionslinie wird für eine fiktive Beispielanlage der ÜH 3, während er vorher im „korrosionsarmen Gebiet“ lag, in das erweiterte Korrosionsgebiet einbezogen und ist nun als korrosionsgefährdend zu werten.

Zu berücksichtigen sind ferner Instationaritäten, die z.B. über der Reisezeit einerseits zu Veränderungen in der Anströmung und andererseits zu unterschiedlichen Konzentrationen (insbesondere Sulfate und Chloride) führen. Dieser Einfluss kann jedoch nur schwer einbezogen werden.

In obiges Diagramm sind Korrosionsdaten verschiedener MVA eingeflossen. Es ist anstrengenswert, weitere Daten zusammenzuführen und in dieses Diagramm einzuarbeiten, um einen größeren Konsens und damit eine größere Akzeptanz dieser Darstellung zu erhalten.

## 5. Maßnahmen gegen Korrosion

Wertet man die oben gemachten Überlegungen aus, so ergeben sich die in **Abbildung 29** aufgestellten grundsätzlichen Möglichkeiten für Maßnahmen gegen Korrosion. Die Thermodynamik lässt einerseits die Veränderung der Reaktionspartner zu und die Anpassung der Temperaturen. In der Kinetik kann die Verweilzeit und die Mischung (Reaktorverhalten) beeinflusst werden.

Die Vervollständigung der Sulfatisierung kann in einem Temperaturbereich von 850 °C bis 600 °C erfolgen. Dazu sind möglichst alle potentiellen Reaktionspartner zueinander zu bringen. Geeignet sind prinzipiell die statische (Einbauten) oder dynamische (z.B. Düsen) Mischung. Ein Vorschlag wäre die Eindüsung von Tertiärluft oder Rezirkulationsgas in den oberen Bereich des 2. Zuges, z.B. entgegen der Rauchgasströmungsrichtung. Eine statische Mischung ist auf Grund der Verschmutzungsneigung eher schwierig zu realisieren.

Die Zugabe von Additiven ist derzeit noch in der Erprobung. Das probateste Mittel ist momentan die Verwendung von Sperrschichten, sprich Beschichtungen oder Spezialrohr-Werkstoffe. Die Anwendung von Sekundärmaßnahmen wie diesen ist unelegant und meist auch kostenintensiv. Die Änderung der Grenzschicht –Temperaturen wasserseitig ist bei existierenden Anlagen nur sehr begrenzt möglich. Neue Anlagen sollten mit Frischdampf-

Parametern nicht über 360 °C ausgelegt werden. Bei Altanlagen ist die Verwendung von Schutzschalen, die eine so hohe rauchgasseitige Temperatur aufweisen, dass die primäre Kondensation der Chloride nicht möglich ist, vorstellbar. Allerdings wird dann im hinteren Teil des Kessels die Rest-Sulfatisierung ablaufen müssen. Bei geschickter Kesselauslegung kann dieser Bereich ggf. in die Verdampferzone gelegt werden. Weiterhin können ggf. noch Werkstoffe gefunden werden, die den widrigen Verhältnissen in MVA-Kesseln trotzen. Erfolg versprechend sind derzeit Nickel- aber auch Nicht-Metallische-Schutzschichten (NMS).

## 6. Zusammenfassung

In diesem Beitrag wird versucht eine durchgängige Sichtweise der Korrosion aufzubauen. Der Beitrag der Fracht zur Korrosion wird dargelegt. Ferner ist der Einfluss der Reaktionsenthalpie der Sulfatisierungsreaktion einbezogen worden. Dadurch ist das Verständnis für zahlreiche bisher weniger gut erklärter Phänomene angestrebt worden.

Die Schlüsselgrößen für die Korrosion, die in diesem Beitrag erarbeitet worden sind, sind in **Abbildung 27** aufgelistet.

## Literatur

Enders, M.; Spiegel, M.; Warnecke, R.: Korrosion durch Beläge und Salzschnmelzen. VGB-Power-Tec, 04-2003

Harpeng, J.; Warnecke, R.: Abreinigung und Eigenschaften von Belägen in MVA-Kesseln. In: Uhlig (Hrsg.): *Anwendungstreffen der Fa. Uhlig*, Tagung in Goslar am 13.-14.02.2003. Goslar: Uhlig, 2003-a

Harpeng, J.; Warnecke, R.: Aussagekraft der Analysen von Belagproben aus MVA-Kesseln. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen*, Tagung in Göttingen am 23.-24.06.2003. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003-b

Spiegel, M.: *Reaktionen und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallische Rohrwerkstoffe - Habilitationsschrift*. Aachen: Shaker-Verlag, 2003

Warnecke, R.: Messungen an unterschiedlichen Messebenen in Feuerraum und 1. Zug der Linien 1 und 3 einer MVA. Würzburg: Noell - Interner Bericht, 1999

Warnecke, R.; Spiegel, M.: Thermisches Spritzen als Korrosionsschutz in MVA. In: VDI-Werkstofftechnik (Hrsg.): *Schichten zum Verschleiß- und Korrosionsschutz - Schadensanalyse und Schadensprävention*, 11.-12. Oktober 2001, Würzburg

Warnecke, R.; Reindorf, T.: Erweiterung eines Modells der instationären Festbettverbrennung für eine größere Auflösung der Vorgänge und dessen Umsetzung in einem Simulationsprogramm. Clausthal-Zellerfeld: Cutec - Interner Bericht, 2002

Abbildungen:

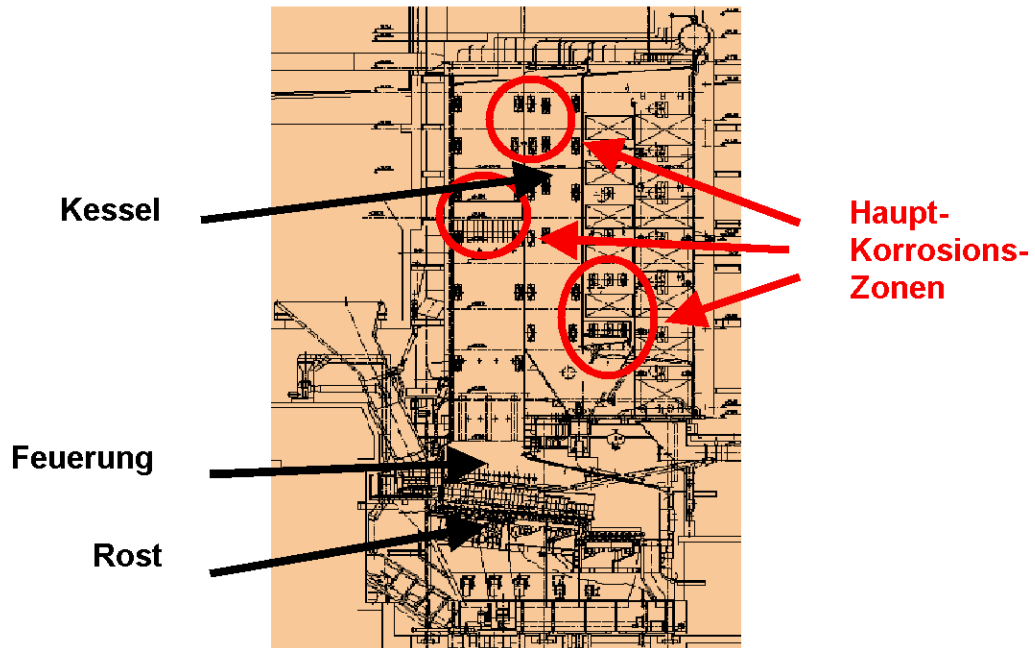
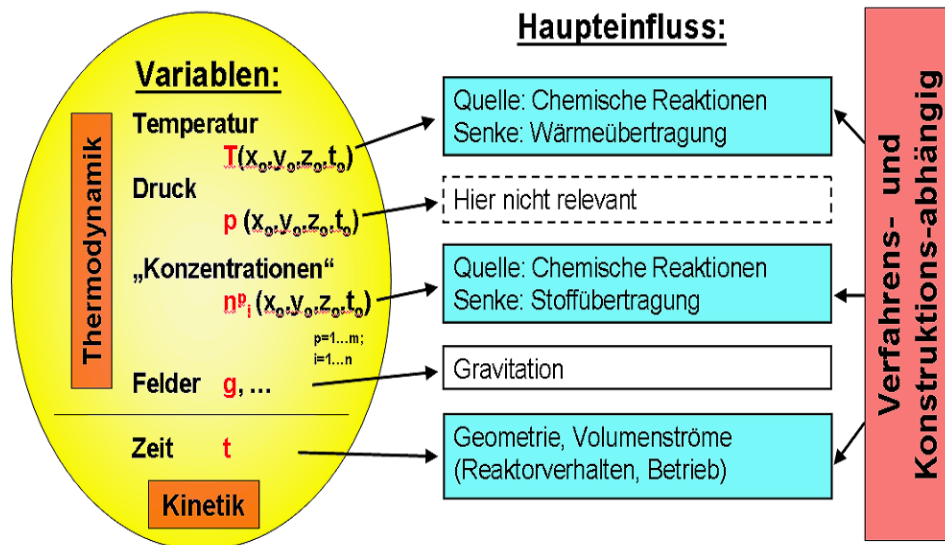
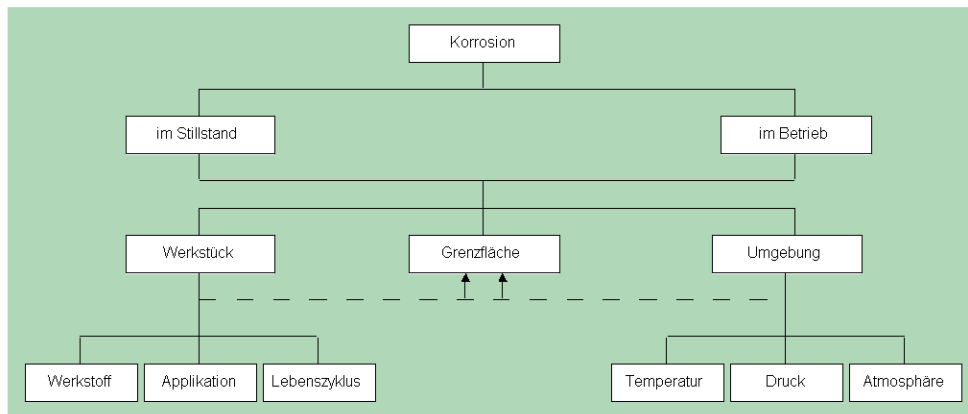


Abb. 1: Haupt-Korrosions-Zonen

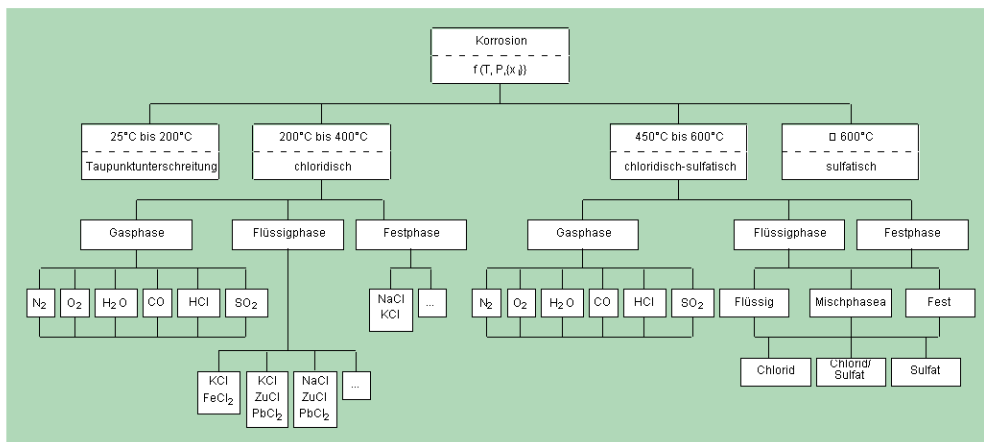


$$f = f(T(x_0, y_0, z_0, t_0), p(x_0, y_0, z_0, t_0), \{n^p_i(x_0, y_0, z_0, t_0)\}, \text{Felder}, t)$$

Abb. 2: Grundsätzliche Überlegungen zu den Abhängigkeiten in thermo-chemischen Prozessen



**Abb. 3:** Zeitliche („Zeit-Punkt“) und örtliche („Ort-Punkt“) Anordnung der Korrosion



**Abb. 4:** Bereiche verschiedener Temperaturen, Phasen und Spezies bei der Korrosion

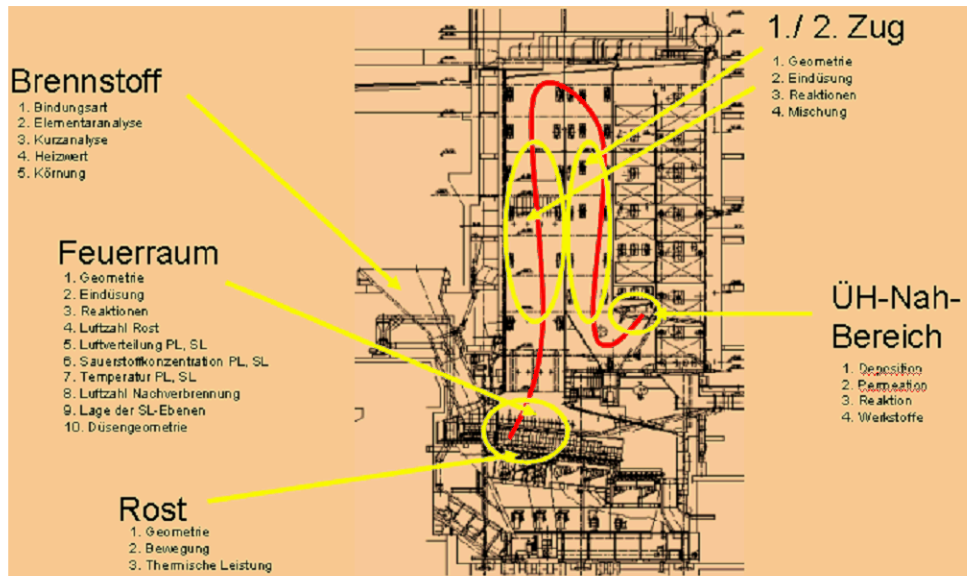


Abb. 5: Orts-Zeit-Punkt und Thermodynamisch-Kinetischer-Zustand haben eine Vorgesichte

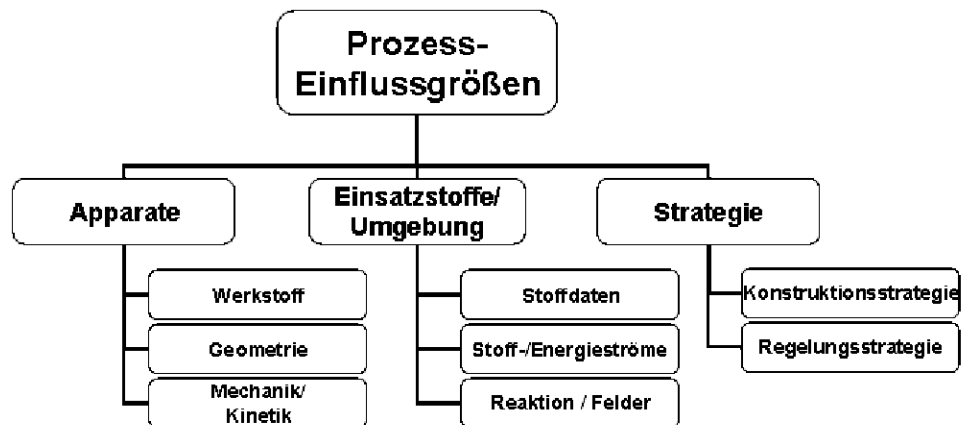


Abb. 6.: Prozess-Einflussgrößen

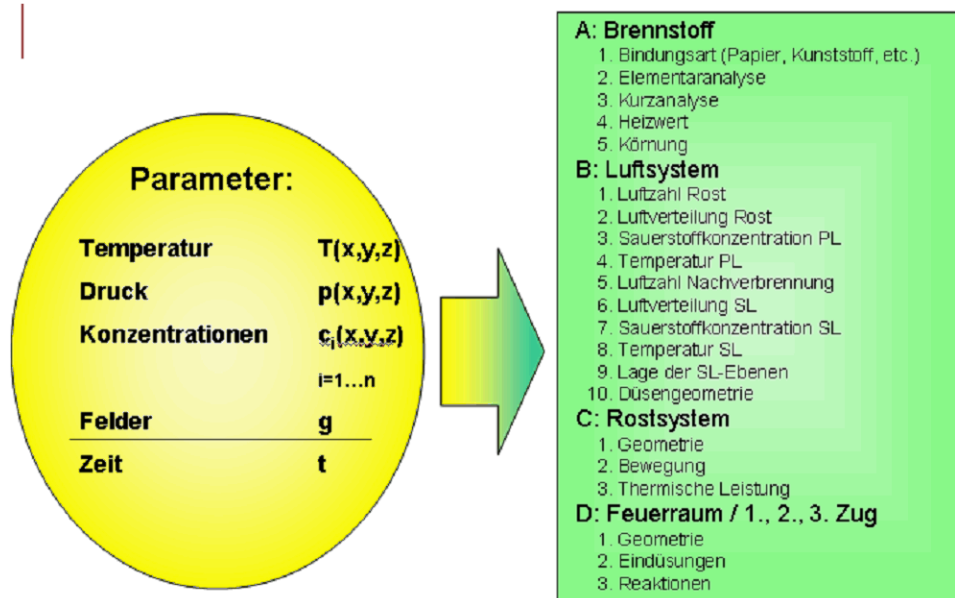


Abb. 7: Bei MVA beeinflussbare Prozessparameter

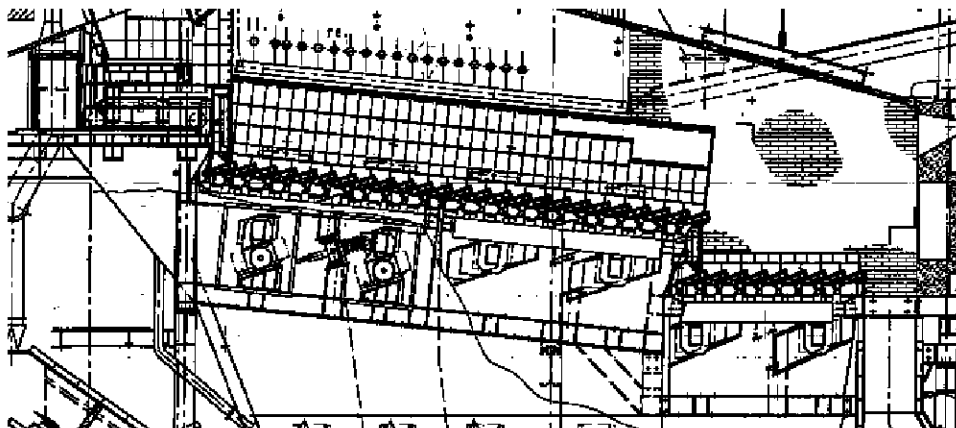


Abb. 8: Feuerraum einer MVA

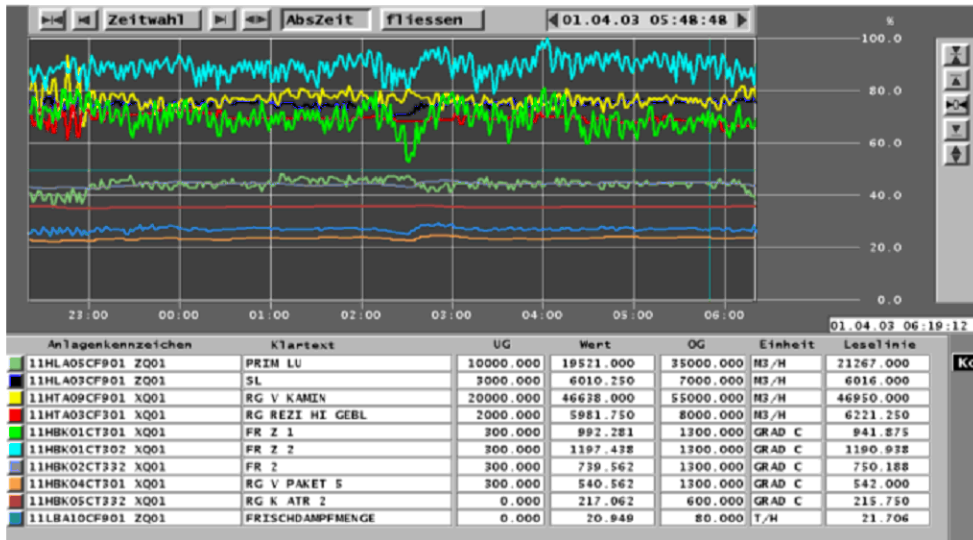


Abb. 9: Messungen der Temperaturen im Feuerraum

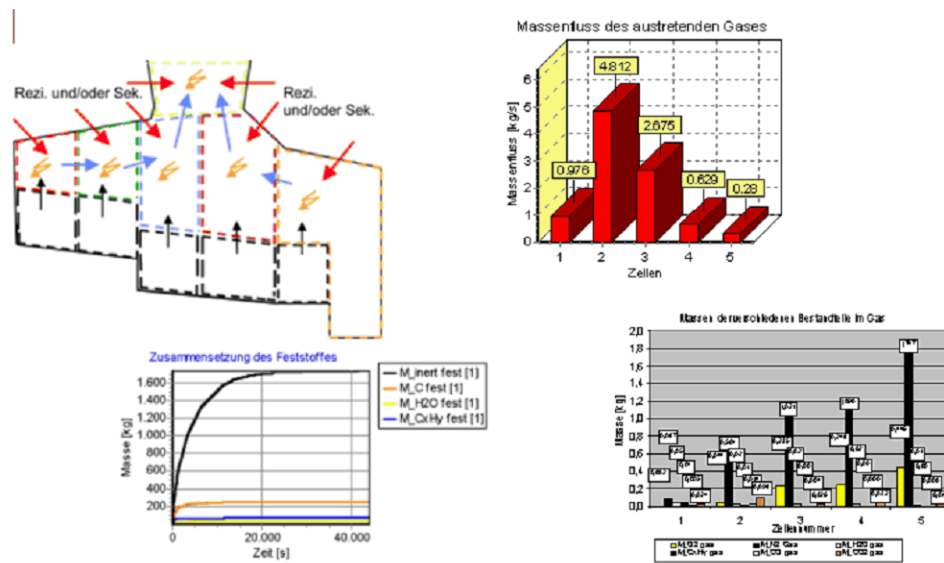


Abb.10: Numerische Simulationen der Vorgänge im Festbett von MVA-Rosten



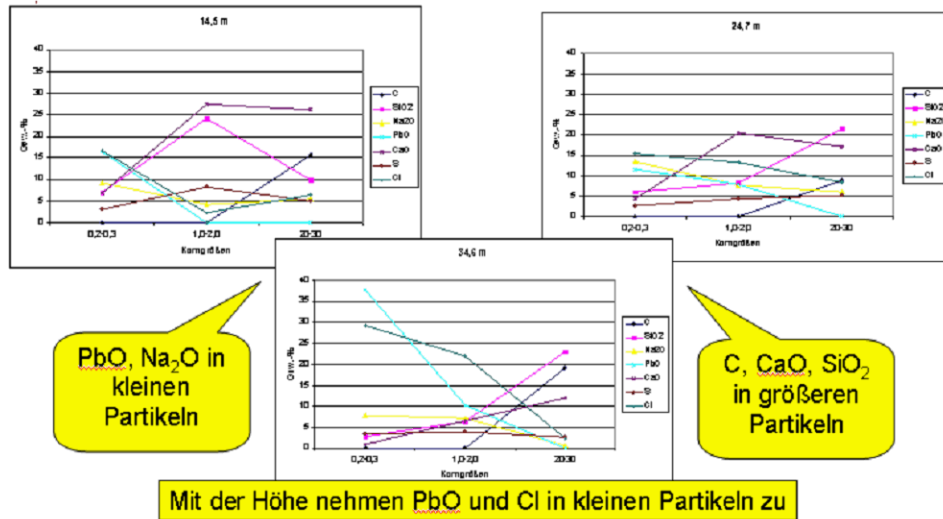
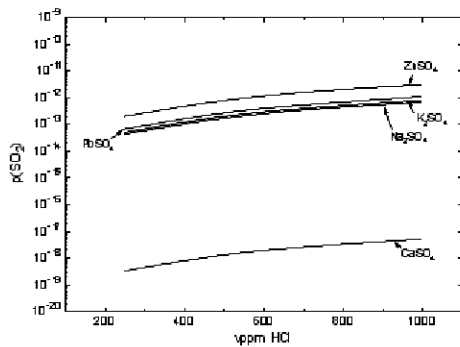
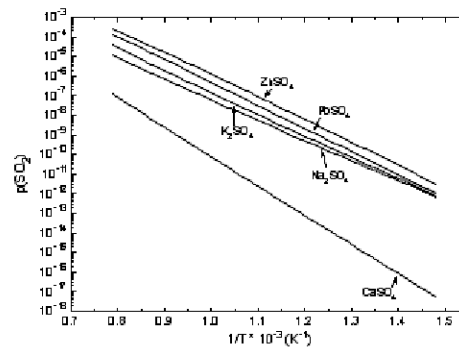


Abb. 13: Partikel-Zusammensetzung



Sulfat-/Chloridgleichgewichte als Funktion von  $p(\text{HCl})$  und  $p(\text{SO}_2)$  für konstant  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.03$  bar und konstant  $p(\text{O}_2) = 0.05$  bar bei  $400^\circ\text{C}$



Sulfat-/Chloridgleichgewichte als Funktion der Temperatur für  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.03$  bar, konstant  $p(\text{O}_2) = 0.05$  bar und  $p(\text{HCl}) = 10^{-3}$  bar

Abb. 14: Sulfat-/Chloridgleichgewichte [Spiegel, 2000]

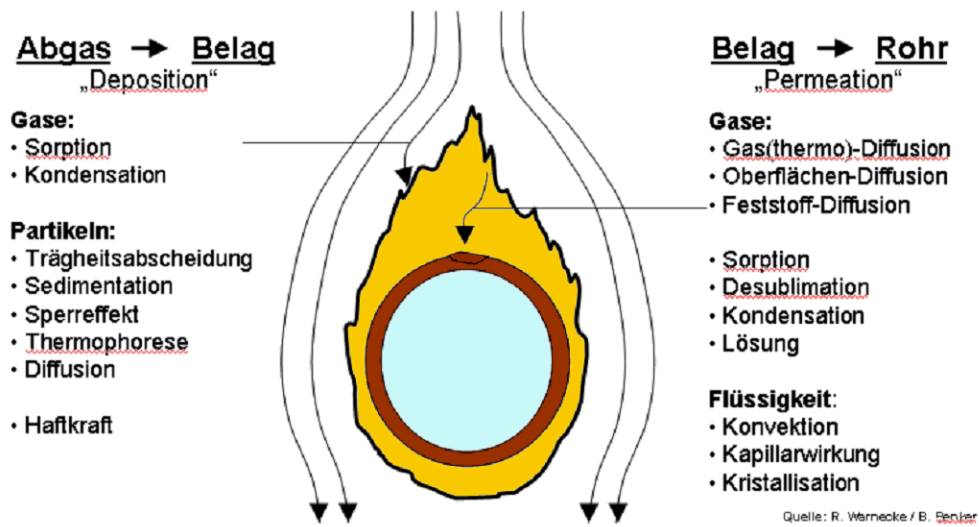
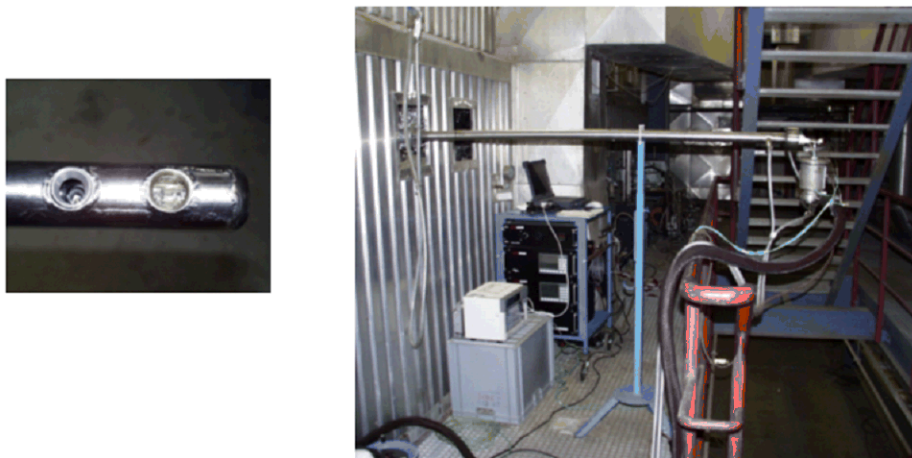


Abb. 15: Stofftransport durch Deposition und Permeation



Mit Dank von: Jens Harpeng, Cofeo

Abb. 16: Hochtemperatur-Endoskopie

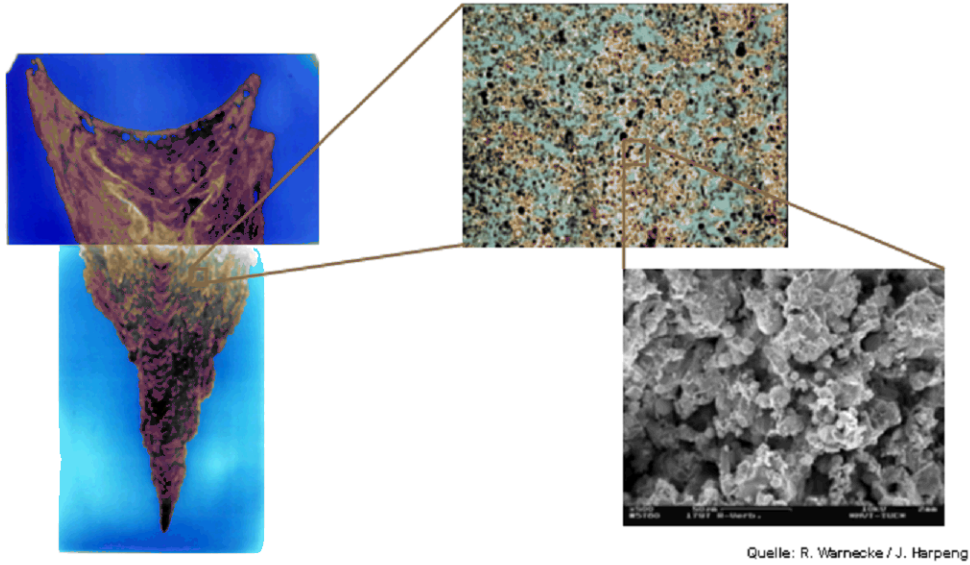


Abb. 17: Dünnschliffe zur Porositäts-Abschätzung (hier ein Verdampferbelag)

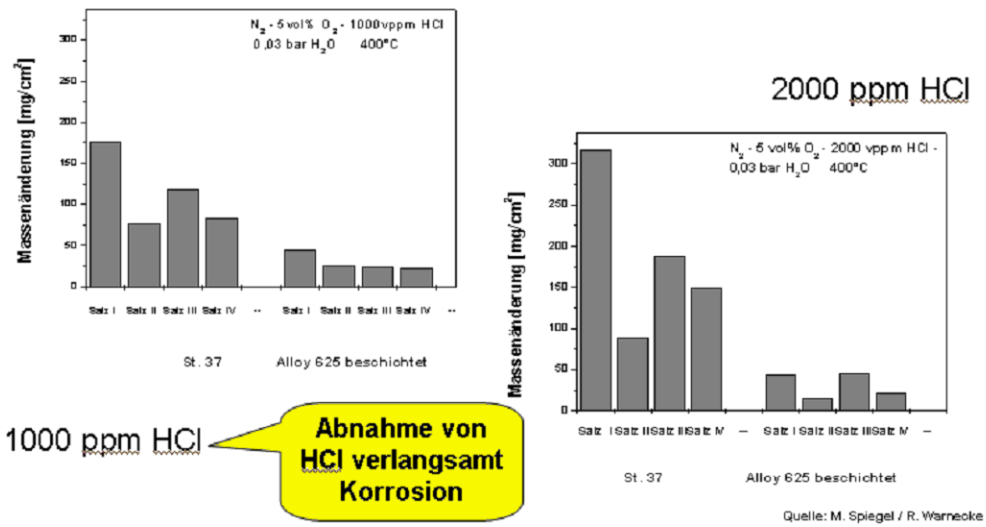
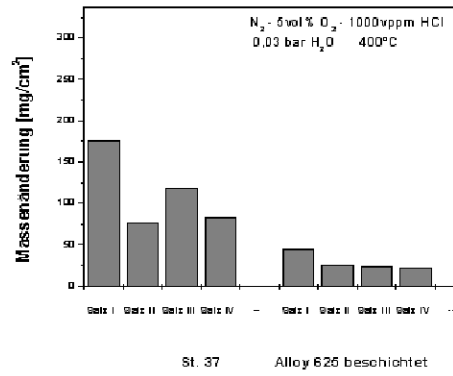
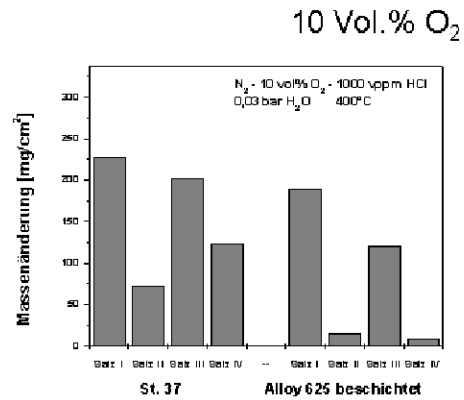


Abb. 18: Auslagerungsversuche mit Veränderung des HCl-Gehaltes



5 Vol.% O<sub>2</sub>



10 Vol.% O<sub>2</sub>

Quelle: M. Spiegel / R. Warnecke

Abb. 19: Auslagerungsversuche mit Veränderung des O<sub>2</sub>-Gehaltes

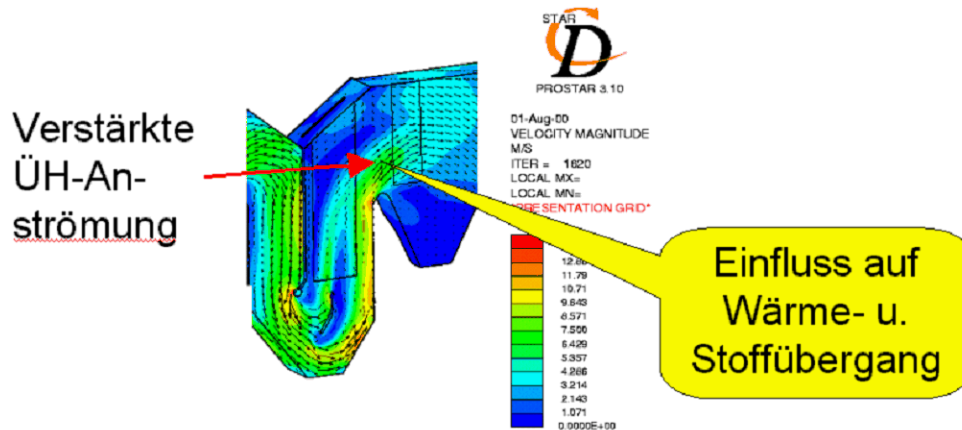
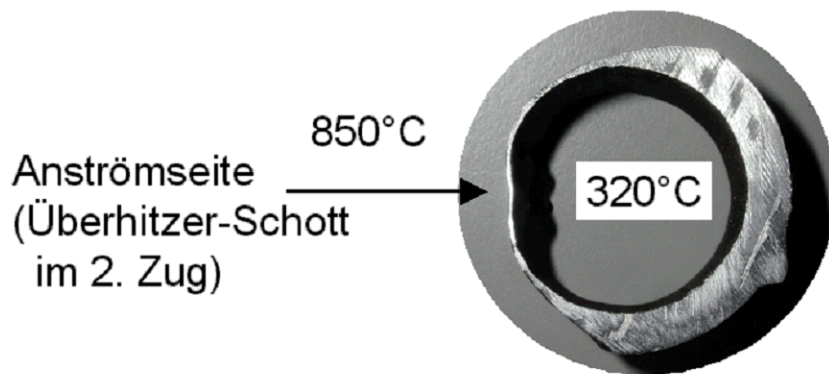


Abb. 20: Verstärkte Anströmung



Rohrschaden nach 4.000 h

Wärme- u.  
Stoffübergang?

Abb. 21: Anströmseitige Korrosion

Höchste  
Korrosion  
=  
Geringster  
Wärmestrom

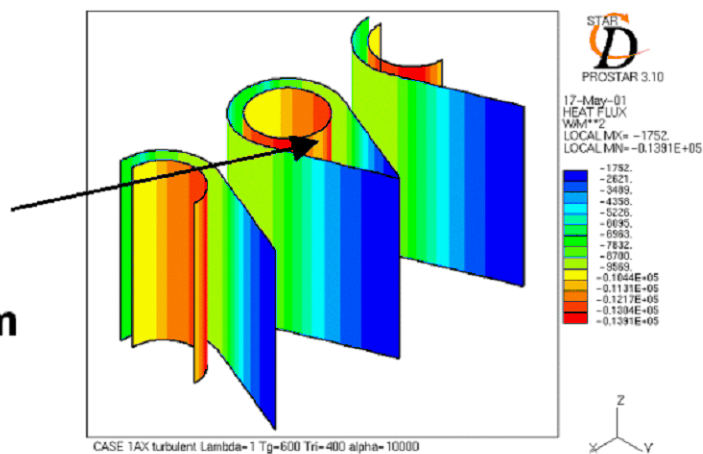
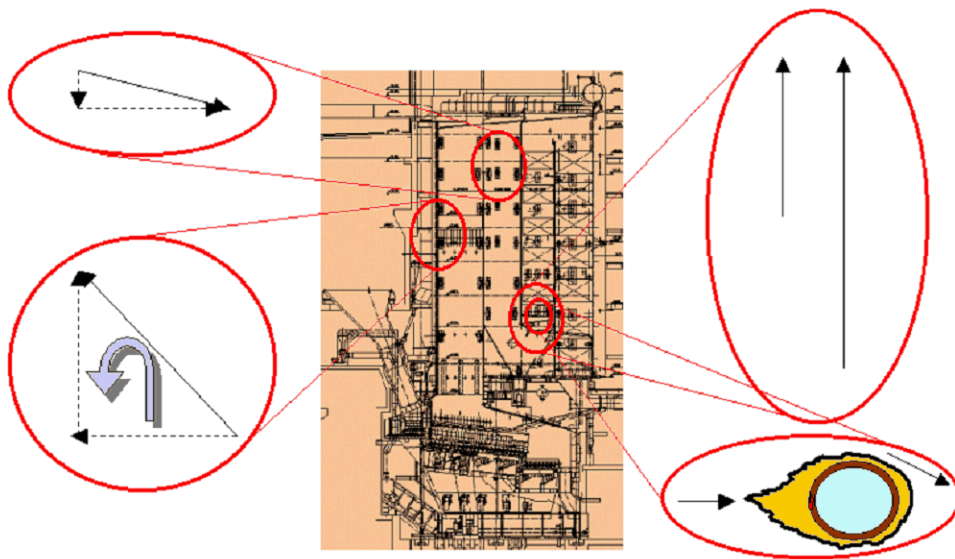


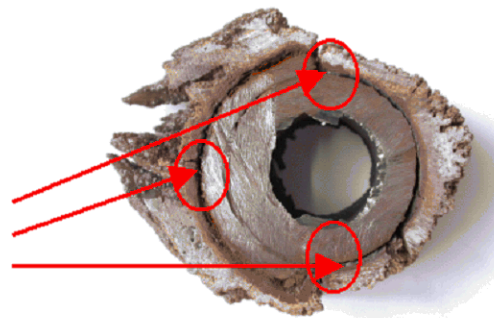
Abb. 22: Höchste Korrosion aber geringster Wärmestrom (blau = geringster Wärmestrom, rot = höchster Wärmestrom)



**Abb. 23:** Geschwindigkeitsvektor normal zum Wärmeübertrager beeinflusst den Massenstrom und damit die Fracht zur Grenzschicht



Korrosions-  
Stellen

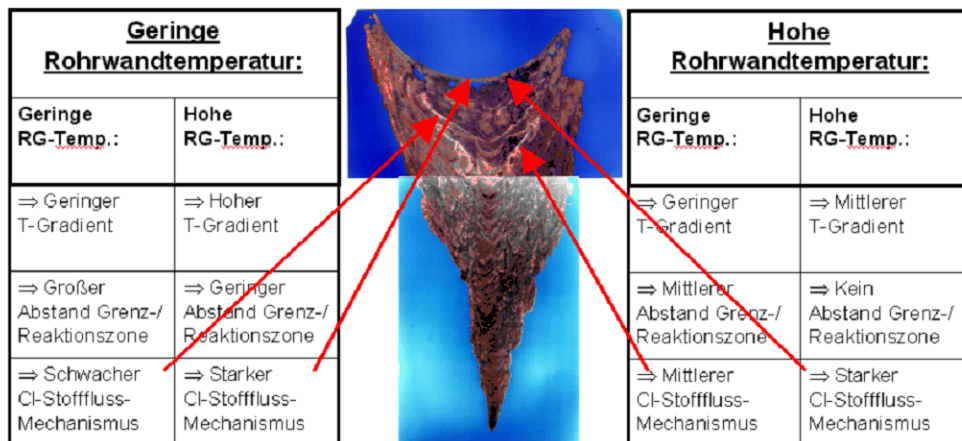


**Abb. 24:** In Araldit eingegossenes ÜH-Rohr mit Belag und Schutzbeschalung

Temperatur:	1.100 °C		500 °C	
Sulfatisierung von:	GI-gew-lage:	H <sub>equil</sub> [J]:	GI-gew-lage:	H <sub>equil</sub> [J]:
FeCl <sub>2</sub>	Chlorid	-4.238E+05	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	-8.815E+05
CaCl <sub>2</sub>	Sulf/Chlorid	-1.064E+06	Sulfat	-1.351E+06
KCl (2)	Chlorid	8.416E+05	Sulfat	-1.332E+06
NaCl (2)	Chlorid	8.125E+05	Sulfat	-1.272E+06
PbCl <sub>2</sub>	Chlorid (gas)	2.995E+05	Sulfat	-8.308E+05
ZnCl <sub>2</sub>	Chlorid (gas)	3.893E+05	Sulfat	-8.876E+05
Oxidation von C	Oxid	-3.391E+05	Oxid	-3.721E+05

Mit Dank von: Dr. K. Hack, GTT Technologies und A. Ruh, MPIE

Abb. 25: Reaktionsenthalpien der Sulfatisierungsreaktionen



**Triebkraft: Permeation (s.o.)**

Abb. 26: Spezifischer Stofffluss im Belag

# 1. Rohr-normale Anströmgeschwindigkeit

(Konstruktion, Verfahrenstechnik)

# 2. Sulfatisierfähiger Chloridanteil

(Müllzusammensetzung, Vorgeschichte (Mischung, Temperatur, Verweilzeit), Schmelzpunkt)

# 3. Lokal-Temperatur-Situation

(Rohrwandtemperatur, Reaktionsenthalpie, Temperatur-Stoffkonvektions-Gefälle)

Abb. 27: Schlüsselgrößen für die Beschreibung der Korrosion

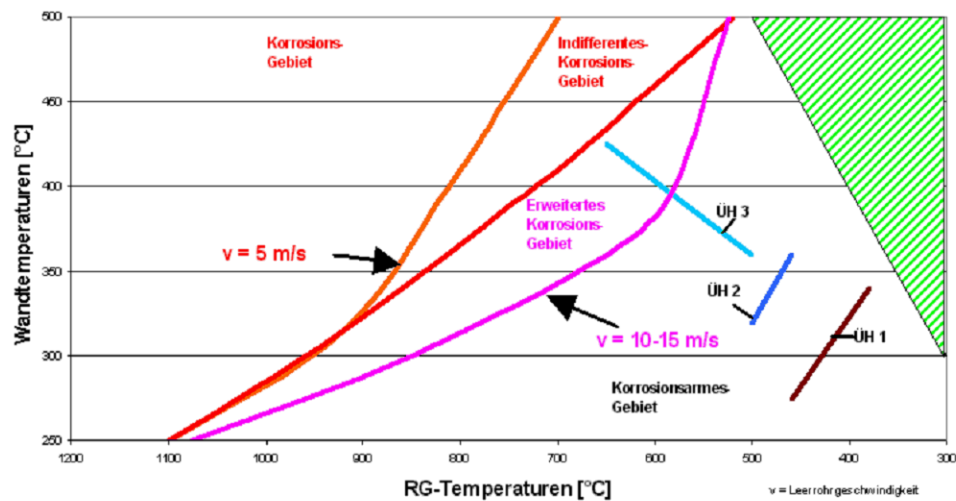


Abb. 28: Erweitertes Korrosionsdiagramm

- **Reaktionsvervollständigung durch dynamisches Mischen in Sulfatisierungszonen**  
(d.h. bei richtiger Temperatur und Verweilzeit)
- **Veränderung der Stoffverteilung**  
(z.B. Additive, Ausschleusen?)
- **Sperre gegen Chloride**  
(z.B. Beschalung mit korrosionsarmem Material)
- **Änderung der Grenzschicht-Temperaturen**  
(d.h. wasserseitig, rauchgasseitig)

---

**Abb. 29:** Maßnahmen gegen Korrosion