

# **Übersicht über die verschiedenen Modelle zur HT-Korrosion**

**Dr. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt**

**Prof. Dr. Karl Kautz, Büro für Abfallberatung, Martinsheim**

# Übersicht über die verschiedenen Modelle zur HT-Korrosion

Dr. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt

Prof. Dr. Karl Kautz, Büro für Abfallberatung, Martinsheim

## 1. Einleitung

Korrosion hat eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung. Abbildung 1 vermittelt einen Eindruck über die ökonomische Relevanz der Überhitzer-Korrosion für eine Müllverbrennungsanlage. In diesem praxisnahen Beispiel ist von Mehrkosten von ca. 660.000 €/a auszugehen, einem Betrag, der für einen Anlagenbetreiber schon von einer gewissen Brisanz ist.

## 2. Geschichtliche Entwicklung

### 1.1. *Bis 1970*

Nachdem in der Mitte der sechziger Jahre die ersten Großmüllverbrennungsanlagen mit maximalen Rohrwandtemperaturen um 500° C errichtet worden waren, häuften sich die Schadensfälle durch Rohrwandkorrosionen [Köhle, 1966], [Nowak, 1966], [Nowak, 1967]. Die ersten Rohrreißer traten an den Rohren höchster Wärmebelastung (Überhitzerrohre) auf und wurden in der Hauptsache auf die Einwirkung der Salzsäure aus der PVC-Verbrennung auf die hoch temperaturbelasteten Rohre unter FeCl<sub>3</sub>-Bildung zurückgeführt [Huch, 1966].

Bald darauf folgten starke Korrosionen auch an den Verdampferrohren mit Rohrwandtemperaturen um oder unter 350° C, in einem Bereich, für den keine Korrosion durch Reaktion mit HCl mehr erwartet wurden.

Eine Reihe von Bearbeitern hatte damals versucht, die Korrosionsvorgänge zu deuten, ohne dass bis 1969 eine einheitliche Anschauung erzielt werden konnte. Im April 1970 wurde in Düsseldorf eine internationale VGB-Tagung über die Korrosionen in Müllverbrennungsanlagen abgehalten, die einen Überblick über die bis dahin angenommenen Korrosionsursachen gab. Danach wurden für die Korrosionen vier Vorgänge als verantwortlich für möglich gehalten:

- a) Korrosion durch HCl und evtl. Cl<sub>2</sub>,
- b) Korrosion durch Sulfate und SO<sub>3</sub>,
- c) Korrosion durch Einfluss reduzierender Gase (Indikator: CO) über dem Feuerraum
- d) Korrosion durch (z.T. katalytische) Einwirkung von Bleioxiden.

In jedem Falle wurde davon ausgegangen, dass das korrodierende Agens zunächst mit der den Stahl stets bedeckenden Eisenoxidschicht (Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )) reagiert. Direkte Reaktionen mit dem Stahl sollten eine untergeordnete Rolle einnehmen, da dieser unter normalen Betriebsbedingungen sofort wieder oxidiert.

### **Zu a): Korrosionen durch Chlorwasserstoff und $\text{Cl}_2$**

Nach Berechnungen von [Rasch, 1970] und Messungen von [Sundström und Steen, 1969] ist im Rauchgasstrom Chlor nur in Form von HCl zu finden.

Nach Überlegungen von [Fäßler et al., 1968] könnte elementares Chlor durch katalytische Einwirkung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kurzfristig an der Oxidschutzschicht des Stahles entstehen. Weiterhin können sich aufgrund thermodynamischer Berechnungen von Reaktionen an den Heizflächen steinkohlegefeuerter Kessel aus der Reaktion von Alkalichloriden mit  $\text{SO}_3$  und  $\text{O}_2$  zu Sulfaten wenigstens kurzfristig Chloridionen bilden [Halstead und Hart, 1970]. Das bedeutet, dass Korrosionen durch Reaktionen der Eisenoxid-Schichten und evtl. des Stahls, sowohl mit HCl als auch mit elementarem Chlor oder Cl-Ionen auftreten können. Die Berechnungen von [Rasch, 1970] zeigten auch, dass unter normalen Rauchgasbedingungen (genügend Anwesenheit von  $\text{O}_2$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nur sehr geringfügig mit HCl reagieren können. In reduzierender Atmosphäre ( $\text{CO}$ -haltig) jedoch, wenn statt Eisen (III)-Oxiden zunehmend Eisen (II)-Oxide in den Schutzschichten entstehen, soll Korrosion unter  $\text{FeCl}_2$ -Bildung erfolgen. Diese Korrosionsreaktion, die auch für Eisen und im Stahl enthaltene Eisencarbide gelten soll, erstreckt sich über den Bereich von  $250 - 550^\circ \text{C}$ ; oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen nehmen die Reaktionsraten schnell ab.

### **Zu b): Sulfatkorrosionen**

Während die Beteiligung des Chlors an den Korrosionen durch die gefundene Anreicherung des Chlors auf korrodierten Rohren als sicher angesehen werden konnte, beruhten die Annahmen über den Einfluss von Sulfaten oder  $\text{SO}_3$  auf die Korrosionen nur auf theoretischen Überlegungen, chemischen Belag-Analysen oder Übertragung von Beobachtungen aus steinkohlegefeuerten Kesseln. So wurden als Korrosionsursachen angenommen:

1. die Bildung von Alkalipyrosulfaten und Reaktionen der Alkalipyrosulfate mit der Eisenoxidschicht des Stahls zu Alkalieisensulfaten [Fäßler et al., 1968],
2. Die Zersetzung von Alkalieisensulfaten zu Eisenoxid, Alkalisulfat und  $\text{SO}_3$ , das den Stahl korrodiert [Fäßler et al., 1968] sowie die Zersetzung von Alkalipyrosulfaten zu Sulfaten und  $\text{SO}_3$  [Aeberli, 1970] und
3. die Bildung von Sulfatschmelzen (Eutektika tiefschmelzender Sulfate [Rahmel, 1970] mit evtl. Schmelzpunkterniedrigung durch den Einfluss von Chloriden.

### **Zu c): Korrosionen in „reduzierender“ Atmosphäre**

Die häufig an Verdampferrohren auftretenden Korrosionen wurden oft in Zusammenhang mit der Tatsache gebracht, dass in den Rauchgasen in der Nähe der Verdampferrohre  $\text{CO}$  gemessen wurde. Ohne dass der Korrosionsmechanismus aufgrund von Untersuchungen wenigstens wahrscheinlich gemacht werden konnte, wurde ein Einfluss von  $\text{CO}$  oder sogar  $\text{CO}$  als Korrosionsursache angenommen [Wolfskehl, 1970], [Rasch, 1970].

### **Zu d.): Korrosionen durch Einfluss von Bleioxiden**

Da Flugaschebeläge in Hausmüllverbrennungsanlagen bis zu einigen Gewichtsprozenten Bleiverbindungen enthalten können, schlossen [Bryers und Kerekes, 1970], dass ein Teil der Korrosionen auf Reaktion von vierwertigem Blei in Bleioxiden entweder mit katalytischen Auswirkungen oder verbunden mit Sauerstoffspaltung (= Sauerstoffkorrosion) zurückgeführt werden kann.

Nur die Reaktion von Stahl bzw. dessen Oxidschutzschichten mit Chlor in irgendeiner chemischen Form konnte durch die Anreicherung von Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) [Huch, 1966] an der Grenze Stahl/Zunder einiger korrodierter Rohre bis dahin als bewiesen betrachtet werden. Der Ablauf der Eisenchloridbildung, d.h. der Korrosionsmechanismus, musste aus Unkenntnis der ursprünglich an den Rohrwänden vorhandenen Verbindungen Vermutung bleiben. Das galt in verstärktem Maße für die übrigen angenommenen Korrosionsvorgänge, die nur auf der Übertragung von Beobachtungen aus steinkohlegefeuerten Kesseln, thermodynamischen Berechnungen und Interpretationen von chemischen Analysen im rohrfernen Bereich beruhten.

Zwei Versuche waren unternommen worden, durch Röntgenanalyse Auskunft über die Phasenzusammensetzung der Rohrbeläge zu erhalten:

[Fäßler et al., 1968] konnten aus der Vielzahl von damals nicht identifizierbaren Verbindungen in Belägen einiger Abfallverbrennungsanlagen der chemischen Industrie (nur bedingt zu vergleichen mit Belägen aus Hausmüllverbrennungsanlagen) Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$  nachweisen. [Pollmann, 1967] vermutete neben  $\text{CaSO}_4$ , Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Hämatit das Auftreten von  $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ . Aus diesen noch unvollständigen Untersuchungen konnten jedoch keine Hinweise für oder gegen eine der Korrosionstheorien erhalten werden.

## **1.2. Von 1970 bis 1990**

Das war der „unklare“ Stand der Kenntnisse bis etwa 1970. Danach begannen sowohl in Deutschland ([Kautz, 1971], [Kautz, 1972], [Kautz, 1975], [Thömen et al., 1976], [Kautz, 1978]) als auch in den USA ([Hecklinger et al., 1978], [Miller et al., 1972], [Vaughan, 1978]) gezielte und breiter angelegte Untersuchungen, welche die Korrosionsvorgänge, wissenschaftlich besser untermauert, verstehen ließen. Auch in Niederland wurden in gewissem Umfang gezielte Untersuchungen durchgeführt (z.B. [Elshout et al., 1970]). Diese können insgesamt bis 1978 als abgeschlossen betrachtet werden.

Danach ließen sich, jetzt gut wissenschaftlich untermauert, die Korrosionsvorgänge an Wärmetauscherrohren weitgehend auf Reaktion des Rohrwandmaterials mit Chlorverbindungen zurückführen; nur in einem Falle konnte „Sulfatkorrosion“ festgestellt werden:

- a) zeitlich begrenzte Eisenchloridbildung bei der ersten Oxidschichtbildung am blanken Stahl während der Inbetriebnahme [Kautz, 1971],
- b) Korrosion durch  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Bildung und –Verflüchtigung in sauerstofffreier Rauchgasatmosphäre (angezeigt durch u. a. hohen CO-Gehalt im Rauchgas [Kautz, 1971], [Kautz, 1975],
- c) Korrosionen durch Chlor, das bei der Sulfatisierung von an den Rohrwänden „kondensierten“ Alkalichloriden freigesetzt wird [Kautz, 1971],

- d) Korrosion durch eutektische Schmelzbildung von Alkali- und Schwermetallchloriden [Kautz et al., 1972],
- e) Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen bei hohen Alkali- und Schwermetallgehalten im verfeuerten Müll und Rohrwandtemperaturen über 550° C [Thömen et al., 1976],

Mit [Thömen et al., 1976] und [Schirmer u. Thömen, 1984] wurde auch der Einfluss der Müllzusammensetzung und der Anlagenauslegung auf Korrosionsvorgängen (erstmalig) eingehender diskutiert.

### **1.3. Ab 1990**

Zwar sind seit dem Jahr 1978 keine grundlegend neuen Erkenntnisse zu den Ursachen und Mechanismen der Korrosionsvorgänge gewonnen worden, es sind jedoch die Modelle besser herausgearbeitet und über z.B. thermodynamische Berechnungen ein besseres Verständnis ermöglicht worden [Born u. Seifert, 1997] und [Born u. Bachkiesl, 2003], sowie über Betrachtungen zur Kinetik der Vorgänge [Hohmann, 2003].

Es wurden detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus der durch HCl bzw. durch feste Alkalichloride induzierten Korrosion durchgeführt. So wurde von Grabke und Mitarbeitern gezeigt [Grabke, 1995], dass die HCl induzierte Korrosion dem Mechanismus der ‚aktiven Oxidation‘ zu Grunde liegt, d.h. eine komplizierte Abfolge von katalytischer Oxidation des HCl auf der Oberfläche des oxidierten Stahles, der Einwärtsdiffusion von Chlor und die Phasengrenze Metall/Oxid mit anschließender Reaktion zu  $\text{FeCl}_2$  und anschließendem Verdampfen als  $\text{FeCl}_2(\text{g})$ . Die Auswärtsdiffusion und anschließende Reoxidation führt dann zu den erwähnten Korrosionsschäden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Auswärtsdiffusion des  $\text{FeCl}_2$ , daher ist der Dampfdruck der gasförmigen Chloride für die Korrosionsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung und ab etwa  $10^{-5}$  bar relevant.

Im Falle fester Chloride aus Belägen sind andere chlorbildende Reaktionen vorgelagert, insbesondere Reaktionen fester Chloride mit Oxidschichten und der Stahloberfläche.

Zur salzschmelzeninduzierten Korrosion wurde die Wirkung schmelzflüssiger schwermetallhaltiger Sulfate und Chloride systematisch dargestellt und Korrosionsmodelle auf der Basis des sauren und basischen Aufschlusses durch Sulfat bzw. Auflösungs- und Wiederausscheidungsmechanismen durch flüssiges Chlorid dargelegt [Spiegel, 1999, 2003]

Eine zusammenfassende Beschreibung dieser Korrosionsformen sowie die Wirkung einzelner Legierungselemente findet sich bei Spiegel [Spiegel, 2003].

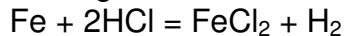
Schwerpunkt ab 1990 ist außerdem die Erarbeitung von Lösungen zur Korrosionsminderung gewesen, dazu sind vielfältige Beschichtungsarten und Beschichtungswerkstoffe untersucht worden [Mayrhuber, 1992] und [Spiegel, 2000]

Weiterhin haben sich über die Veränderung des verfeuerten Mülls und die konstruktiven Änderungen an den Anlagen die Probleme verschärft und zum Teil in ihren Gewichtungen verlagert. Dazu sind verschiedene Analysen im Hinblick auf die Wechselwirkung der Korrosion mit der Konstruktion und Verfahrenstechnik von Feuerung und Kessel durchgeführt worden [Warnecke u. Kautz, z.B. 2000].

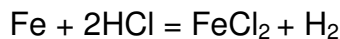
### 3. Darstellung von Korrosionsmodellen

Bei älteren Untersuchungen wurden die chemischen Reaktionen, welche zu Korrosionen führen, z.T. nur durch chemische Brutto-Reaktionsgleichungen dargestellt:

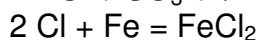
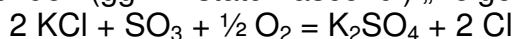
a) zeitlich begrenzte Eisenchloridbildung am „blanken“ Stahl



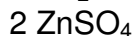
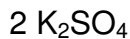
b) HCl-Korrosion in sauerstofffreier Rauchgasatmosphäre



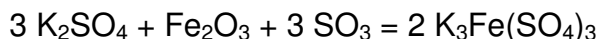
c) Korrosion durch „Chlor“, welches durch Sulfatisierung von Alkali-/Schwermetallchloriden (ggf. in statu nascendi) „freigesetzt“ wird (z. B.):



d)



und/oder



In [Vaughan et al., 1978] wurde bereits für die möglichen Reaktionen im Bereich „Hochtemperaturchlorkorrosion“ das in **Abbildung 2** dargestellte Modell entwickelt, welches aber auch die (hier nicht nachgewiesene) Sulfat-/Pyrosulfat-Korrosion einschließt. Dieses Modell wurde in späteren Jahren von [Born u. Seifert, 1997] und [Rademakers et al., 1994] übernommen, wobei Rademakers auf Reaktionen in den unterschiedlichen Belagschichten eingeht (**Abbildung 3**) und die Möglichkeit der Bildung eutektischer Salzschnmelzen als Korrosionsursache diskutiert (**Abbildung 4**). Die von [Born u. Seifert, 1996] abgeleiteten Teilmodelle für die Freisetzung von Chlor im Belag an der Rohroberfläche wird in **Abbildung 5** dargestellt.

Einen guten zusammenfassenden Überblick über die Modelle zur Hochtemperaturchlorkorrosion gibt [Schroer u. Konys, 2003] in den **Abbildungen 6 – 8**.

Bezüglich der Korrosion durch eutektische Schmelzen hat [Spiegel, 1998] ein mögliches Bild entworfen (**Abbildung 9**).

Eine Verknüpfung der Vielfalt von Faktoren, welche die Korrosionsmechanismen beeinflussen können und dazu führen, dass eher kinetische als thermodynamische Gleichgewichts-Reaktionen ablaufen, ist in **Abbildung 10** durch [Hohmann, 2003] dargestellt worden.

## 4. Systematische Betrachtung von Modell-Optionen

Da keine neueren Modelle in der jüngeren Zeit vorgestellt worden sind, scheint es, dass das Parameterfeld der Korrosionsmodelle erschöpfend bearbeitet worden ist. An dieser Stelle soll jedoch eine grundlegende Betrachtung angestellt werden, die die prinzipiellen Parameter für die Modellbildung bei der Korrosion beleuchten will. Ziel ist es, etwaige weitere Parameter zu finden und ggf. die für den Nahbereich der Korrosion verantwortlichen Parameter aus dem weiteren Umfeld der Korrosion (d.h. Vorgeschichte der beteiligten Stoffe) ggf. herzuleiten.

Die Korrosion ist ein (elektro-)chemischer Prozess, der somit grundsätzlich durch die Größen Temperatur, Druck, beteiligte Stoffe, Potentiale und die Einwirkungszeit bestimmt sind. Um die Niveaus dieser Größen einzukreisen, kann zunächst allgemein zwischen den Betriebsarten Stillstand und Betrieb der Anlage unterschieden werden. Im Betrieb, dem hier der Vorrang in der Betrachtung gewährt werden soll, sind stationäre Betriebsweisen ebenso wie instationäre (z.B. An- und Abfahren, Störungen, betriebsbedingte Schwankungen) vorstellbar (**Abbildung 11**). Während sich die bisherigen Untersuchungen im wissenschaftlichen Laborbetrieb im Wesentlichen auf stationäre Zustände beschränkt haben, sollte in Zukunft zumindest die Relevanz von instationären Vorgängen auch untersucht werden.

An der Grenzzone der Korrosion wirken einerseits die Werkstoffe und andererseits die Umgebungsverhältnisse auf die Korrosionsprozesse ein (**Abbildung 12**). Der Prozess der Hochtemperatur-Korrosion unterliegt als elektro-chemischer Prozess den Gesetzen der Thermodynamik und Kinetik. Damit ist der Prozess eine Funktion der folgenden Art:

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

mit der Temperatur, dem Druck und den Spezies  $n_i$  in jeder Phase  $p$  an einem bestimmtem Ort  $x_0, y_0, z_0$  zu einem Zeitpunkt  $t_0$  an dem Felder wirken können. Diese Verhältnisse können sich zeitlich mit  $t$  ändern. Damit sind grundsätzlich alle Variablen in der „Korrosions“-Funktion enthalten. Auch wenn die Variablen bzw. Parameter in ihrer Anzahl übersichtlich erscheinen, sind doch nahezu unendlich viele Variationen möglich. Wenn wir atmosphärische Verbrennungen betrachten, spielt der absolute Druck für die Reaktionen (nicht jedoch für die Randbedingungen wie z.B. Strömung) eine untergeordnete Rolle. Spielen elektrische und elektromagnetische Felder in ihrer Anwendung keine Rolle (außer z.B. im Elektrofilter), kann die Wirkung von Feldern im Wesentlichen auf die Gravitation reduziert werden. Damit bleiben die Temperatur und die beteiligten Spezies, ggf. in ihrer zeitlichen Variation, von entscheidender Bedeutung (**Abbildung 13**). Dabei unterscheiden sich die Spezies wesentlich durch ihre Aggregatzustände (exotische Zustände wie das Plasma sind nicht betrachtet). Im Vergleich mit den o.g. bisherigen Untersuchungen sind unterschiedliche Temperaturen im Wesentlichen für verschiedene Gas- und Flüssigphasen untersucht worden. Einerseits fehlt hier die systematische Aufarbeitung der bisher gewonnenen Daten und weiterhin eine Betrachtung von Feststoffreaktionen; und sei es auch nur zum Beweis, dass diese, in bestimmten Temperatur- und Spezies-Bereichen, eine untergeordnete Rolle spielen.

Sind diese zusätzlichen genannten Fragestellungen untersucht, stellt sich die Frage, welche Zustände für eine korrosionsarme Umgebung eingestellt werden müssen. Dies gilt insbesondere dann, wenn eine Lösung der Korrosionsproblematik durch geeignete Werkstoffe technisch nicht realisierbar oder wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Dazu kann einerseits die direkte Umgebung der Korrosions-Grenzzone beeinflusst werden (z.B. durch Kesselreinigungsaggregate, Additive etc.). Andererseits ist die Beeinflussung der genannten Parameter durch Konstruktion und Verfahrenstechnik auf dem Weg zur Grenzzone der Korrosion eine möglicherweise kostengünstige Problemlösung.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Nachdem bis ca. 1970 über die Ursachen rauchgasseitiger Korrosionen in Müllverbrennungsanlagen mehr oder weniger „spekuliert“ wurde, abgesehen davon, dass Chlor eine wichtige Rolle dabei zugeschrieben wurde, sind in den Jahren ab 1970 bis 1978 auf der Basis sorgfältiger Analysen und Laborversuche die fünf heute noch anerkannten und diskutierten Korrosionsmechanismen herausgearbeitet worden (**Abbildung 14**):

- I.  $\text{FeCl}_2$ -Bildung durch HCl-Angriff am „blanken“ Stahl bei Inbetriebnahme einer Anlage; „heilt“ zumeist aus, wenn:
  - a) genügend  $\text{O}_2$  im Rauchgas vorhanden ist,
  - b) der Belag aufbau genügend langsam erfolgt
- II.  $\text{FeCl}_2$ -Bildung durch HCl-Angriff in sauerstofffreier Rauchgasatmosphäre (häufig anzutreffen im 1. Zug an den Verdampferwänden)
- III. Korrosion durch den Angriff von Chlor (ggf. in statu nascendi), welches bei der Sulfatisierung von (zumeist) Alkali- und Metallchloriden im Rohrbelag (nahe der Rohrwand) freigesetzt wird:
  - die wohl häufigste Art der Überhitzerkorrosion, besonders gefährlich bei Rohrwandtemperaturen oberhalb von  $350^\circ\text{C}$ , besonders ab  $400^\circ\text{C}$
- IV. Korrosion durch eutektische Chloridschmelzen (Alkali- und Metallchloride, ab Chloridgehalten von 8 – 10 Gew.-% im Belag), möglich bereits ab Temperaturen von ca.  $200^\circ\text{C}$ .
- V. Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen (z. B. an Überhitzern mit Rohrwandtemperaturen oberhalb von ca.  $550^\circ\text{C}$ .)

Eine Verstärkung der Überhitzerkorrosion ist möglich durch das Freisetzen von Chlor bei wechselnden Rauchgasbedingungen bezüglich der HCl- $\text{SO}_3$ -Partikaldrucke aus Mischsulfaten [Kautz, 1975].

Ein weiterer Korrosionsmechanismus ist zu sehen in der sogenannten „Hinterplattenkorrosion“ im 1. Zug der MVA, verursacht durch gasförmige Komponenten (hauptsächlich Chloride), welche durch Undichtigkeiten im Plattensystem die Rohrwände erreichen. Dieser Korrosionsmechanismus kann als „Ersatz“ betrachtet werden für die II. Korrosionsart (s.o.) und beruht wohl zumeist auf Salzschmelzen-Korrosion.

Seit etwa 1990 sind die Probleme der rauchgasseitigen Rohrwandkorrosion immer wieder neu aufgegriffen worden (auch sinnvollerweise im Zusammenhang mit der Veränderung der Müllqualitäten und den negativen Folgen der 17. BImSchV) ohne dass allerdings bisher wesentliche neue wissenschaftliche Erkenntnisse zu den Korrosionsmechanismen hinzugekommen sind, auch nicht zu den Einzelreaktionen.

Wirkliche Fortschritte sind gemacht worden in Bezug auf die Umsetzung der vorhandenen Kenntnisse bei der Planung oder dem Umbau von Müllverbrennungsanlagen, wenn auch hier noch offene Fragen nicht zufriedenstellend beantwortet sind.

Hierzu wäre auch die Erfassung/Analyse der im Rauchgas vorhandenen Komponenten unter Betriebsbedingungen erforderlich, um über deren (tatsächlich ablaufenden) Reaktionen miteinander genauere Aussagen als die bisher erarbeiteten Auskunft zu erhalten [Warnecke, 2003] und [Harpeng u. Warnecke, 2003].

Hilfreich und wichtig sind auch bei dem bzw. für das Verständnis der tatsächlich ablaufenden Korrosionsreaktion und dem Erstellen von Korrosionsmodellen die Einbeziehung der Strömungsgeschwindigkeit der Rauchgase (Verweilzeit von Komponenten zum möglichen Ablauf von Reaktionen) sowie der umgesetzten Reaktionsenthalpien [Warnecke, 2003].

Offensichtlich sind die o.g. Mechanismen besonders relevant für die Korrosion. Frage ist demnach weniger, ob die beschriebenen Reaktionen stattfinden, sondern:

- (1) Wann finden diese Reaktionen statt und
- (2) Gibt es noch andere Reaktionen, die eine wichtige Rolle spielen.

Dennoch sollten die aus der systematischen Betrachtung gewonnenen Ansätze ebenfalls untersucht werden. Diese sind insbesondere:

Zu (1):

- Beschreibung der Abhängigkeit der Parameter in der Korrosions-Grenzzone von den verfahrenstechnischen und konstruktiven Einflüssen einer realen Anlage
- Wann hat welche Korrosionsart einen besonderen Einfluss

Zu (2):

- Instationäre Einflüsse auf die Korrosion, insbesondere zeitliche Änderungen der Gasspezies und der Wärmeströme
- Untersuchung der Korrosion durch Festkörper-Reaktionen

**Literatur:**

- AEBERLI, H.: Die Müllverbrennung und ihre Probleme hinsichtlich rauchgasseitiger Korrosionen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf, (1970) S. 22 – 29
- BORN, M.; SEIFERT, P.: Chlorkorrosion an Dampferzeugern, VGB-Kraftwerkstechnik 76 (1996)
- BORN, M.; SEIFERT, P.: Thermodynamische Berechnungen aus Chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungsanlagen. VGB-Techn. Wissensch. Berichte „WärmeKraftwerke“, VGB-TW, 214 (1997)
- BORN, M. U. BACHKIESL, M.: Thermodynamische Grundlagen und Mechanismen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion an Dampferzeugern bei der Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen, in: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003) (ISBN 3-934409-20-2)
- BRYERS, R.W.; KEREKES, Z.: Survey of ash deposits and corrosion in refuse fired boilers. VGB-Sonderheft “Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen”; Düsseldorf (1970) S. 34 – 41
- ELSHOUT, A.J.; VAN ENGELEN, B.L.; JELGERSMA, J.H.N.: Untersuchung von Elektrofilterkorrosionen in einer Müllverbrennungsanlage. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müllverbrennungsanlagen“, Düsseldorf (1970)
- FÄBLER, K.; LEIB, H.; SPÄHN, H.: Korrosion an Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB 48, S. 126 – 138, (1968)
- HALSTEAD, W.D.; HART, A.B.: The role of chloride in corrosion by flue gas deposits. VGB-Sonderheft “Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen”, Düsseldorf (1970) S. 48 – 52
- HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Aussagekraft der Analysen von Belagproben aus MVA-Kesseln, VDE-Wissensforum, Seminar 430503, Göttingen (2003)
- HECKLINGER, R.S.; ET AL.: Three Years of Operating Experience with a Waterwall Boiler at the Oceanside Disposal Plant. In: Bryers, R.W. (Hrsg.): Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases. Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1978)
- HOHMANN, U.: Kinetische Betrachtungen zur chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion, in: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003) (ISBN 3-934409-20-2)
- HUCH, R.: Chlorwasserstoffkorrosionen in Müllverbrennungsanlagen. Brennstoff – Wärme – Kraft 18, S. 76 – 79 (1966)
- KAUTZ, K.: Korrosionsursachen in Hausmüllverbrennungsanlagen, Mitteilungen der VGB, 57 (1971)

- KAUTZ, K., TICHATSCHKE, J.: Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage, Mitteilungen der VGB, 52, (1972)
- KAUTZ, K.: Kristallchemische Untersuchungen zu den Ursachen der Korrosionen an Dampferzeugern in Müllverbrennungsanlagen, N. Jb. Mineralogische Abhandlungen 123, 3, (1975)
- KAUTZ, K.: The causes of boiler metal wastage in the Stadtwerke Duesseldorf incineration plant. In: Bryers, R.W. (Hrsg.): Arch Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, (1978)
- KÖHLE, H.: Feuerseitige Ablagerungen und Korrosionen bei Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB, (1966), S. 177 – 179
- MAYRHUBER, J.: *Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe in realen und synthetischen Rauchgasen der thermischen Müllentsorgung*. Dissertation. Universität Graz, 1992
- MILLER, P.D.; ET AL.: The mechanism in High Temperature Corrosion in Municipal Incinerators, Corrosion, Vol. 28, (1972)
- NOWAK, F.: Korrosionserscheinungen an Müllkesseln. Mitteilungen der VGB (1966), S. 209 – 210
- NOWAK, F.: Korrosionsprobleme bei der Müllverbrennung. Mitteilungen der VGB (1967), S. 388 – 396
- POLLMANN, S.: Röntgenographische Untersuchungen rauchgasseitiger Verschlackungs- und Korrosionsprodukte in Dampferzeugeranlagen. Chemie – Ingenieur – Technik, 39, S. 955 – 963, (1967)
- RADEMAKERS, P. ET AL.: Componenten voor Installaties voor Thermische Afvalverwerking, TCC (NCC-Project) Rapport 94 M. 07816/RAD (1994)
- RAHMEL, A.: Einige physikalisch-chemische Gesichtspunkte der Korrosion durch Salzschmelzen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf, (1970) S. 42 - 48
- RASCH, R.: Thermodynamik der Hochtemperaturkorrosionen – Ergänzung von Laboratoriums- und Betriebsversuchen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf (1970) S. 52 – 59
- SCHIRMER, U.; THÖMEN, H.J.: Korrosionen und Verschmutzungen in Müllverbrennungsanlagen – Ursachen, Wirkungen, Gegenmaßnahmen. In: Int. VGB-Konferenz „Verschlackungen, Verschmutzungen und Korrosionen in Wärmekraftwerken, Essen, (1984)

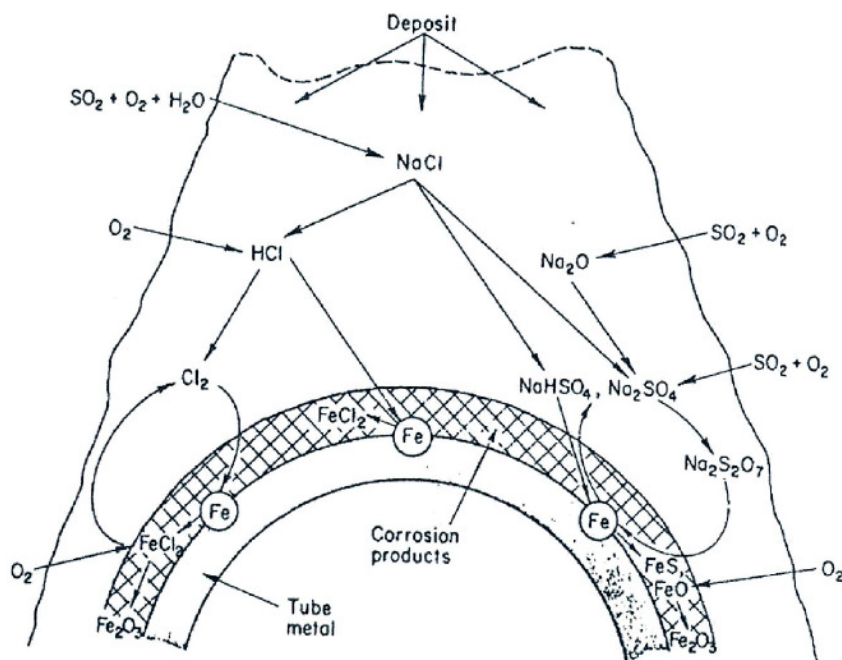
- H. J. GRABKE, E. REESE, M. SPIEGEL: „High temperature corrosion of steels by chlorides and deposits from waste incineration.“ *Corr. Sci.*, 37, (1995)
- M. SPIEGEL: „Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants“ *Mater. and Corr.* 50, (1999) M. SPIEGEL: „The Role of Molten Salts in the Corrosion of metals in Waste Incineration Plants“ *Molten Salt Forum Vol. 7* (2003), Trans Tech Publications, Switzerland
- M. SPIEGEL: REAKTIONEN UND KORROSION IM SYSTEM RAUCHGASE, FLUGASCHE UND METALLISCHE ROHRWERKSTOFFE, HABILITATIONSSCHRIFT RWTH AACHEN, SHAKER VERLAG, ISBN 3-8322-1257-4, (2003)
- M. SPIEGEL, R. WARNECKE: „Performance of thermal spray coatings under waste incineration conditions“ *NACE CORROSION' 00*, Houston (Texas), paper no. 01182
- SCHROER, C.; KONYS, J.: Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen – Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche – Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (2002)
- SPIEGEL, M.; WARNECKE, R.: Korrosion hochlegierter Stähle und nichtmetallischer Werkstoffe unter Müllverbrennungsbedingungen. In: *VDI-Werkstofftechnik (Hrsg.): Korrosion in energieerzeugenden Anlagen – VDI/VGB-Fachtagung in Würzburg am 18.-19.09.2002*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2002
- SUNDSTRÖM, G.; STEEN, B.: Untersuchung der Chlorwasserstoffemission bei der Verbrennung von Hausmüll unter Beimischung von PVC. Bericht des Komitees der Ingeniörsvetenskapsakademi, Ingeniörsvetenskapsakademi Mitteilung 160, Stockholm, 1969
- THÖMEN, K.H.; TICHATSCHKE, J.; KAUTZ, K.: Über den Einfluss der verstärkten Verfeuerung von vorzerkleinertem Sperrmüll. *VGB Kraftwerkstechnik*, 56 (1976)
- VAUGHAN, D.A.; KRAUSE, H.H.; BOYEL, W.K.: Chloride Corrosion and its inhibition in refuse firing, In: Bryers, R.W. (Hrsg.): *Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1978)
- WARNECKE, R.; KAUTZ, K.: Die Auswirkungen der Mitverbrennung von Produktionsabfällen in Hausmüllverbrennungsanlagen auf feuerraum-/ rauchgasseitige Probleme in unterschiedlichen Anlagen, *VDI-Berichte Nr. 1540* (2000)
- WARNECKE, R.: Neue Ansätze zum Verständnis der belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen, *VDI-Wissensforum, Seminar 430503*, Göttingen (2003)
- WARNECKE, R.: Korrosion unter Berücksichtigung von Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie. In: „Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion“, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003)

WOLFSKEHL, O.: Verhütung und Reparatur von Korrosionsschäden in Müllverbrennungsanlagen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf (1970) S. 19 – 22

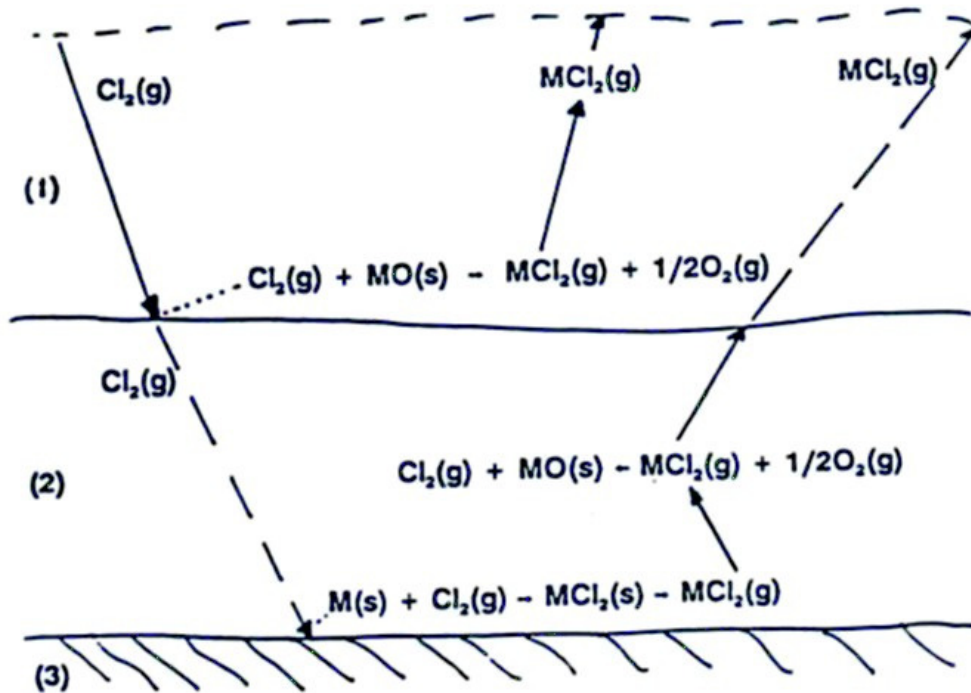
- **Kosten für Instandhaltung**
  - ÜH-Werkstoff ca. 4.000 m á 15 € / m → 60.000
  - Verarbeitung ca. 30 € / m → 120.000
  - De-/Montagearbeiten → 120.000
- **Kosten durch geringere Verfügbarkeit**
  - Nutzungsausfall → 360.000
  - → **660.000**

Randbedingungen: Mittlere Anlage (ca. 10 t/h pro Linie) mit 3 Linien; ÜH-Standzeit 1 Jahr; Behandlungskosten ca.

**Abbildung 1:** Wirtschaftliche Relevanz der Korrosion für eine MVA

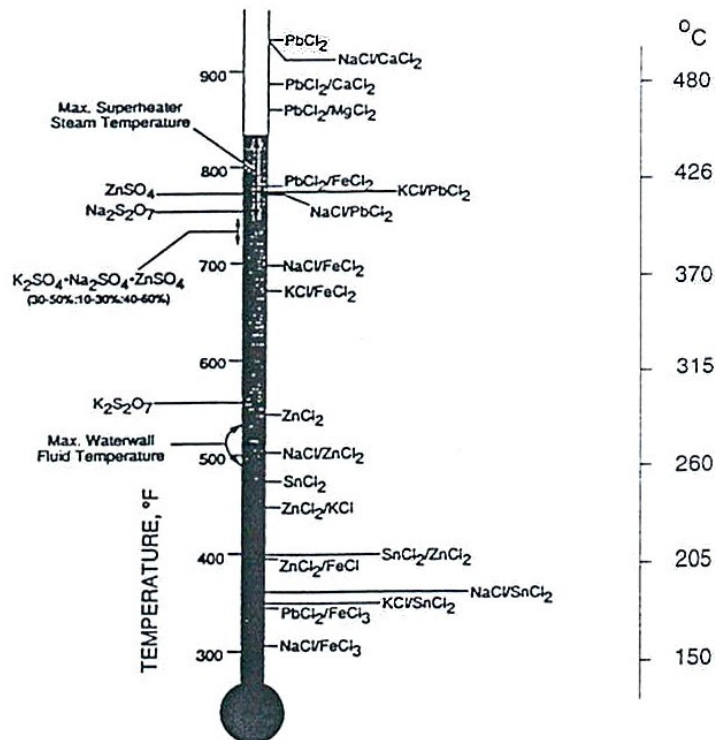


**Abbildung 2:** Korrosionsmodell von [Vaughan et al., 1978]



**Abbildung 3:** Übersicht über verschiedene Chlor-induzierte Korrosionen [Rademakers, 1994]

- (1) laminare Diffusionsschicht
- (2) Oxyd-Sulfid-Schicht
- (3) Metall



**Abbildung 4:** Schmelztemperaturen von Salzgemischen, die als Beläge in Müllverbrennungsanlagen vorkommen können [Rademakers, 1994]

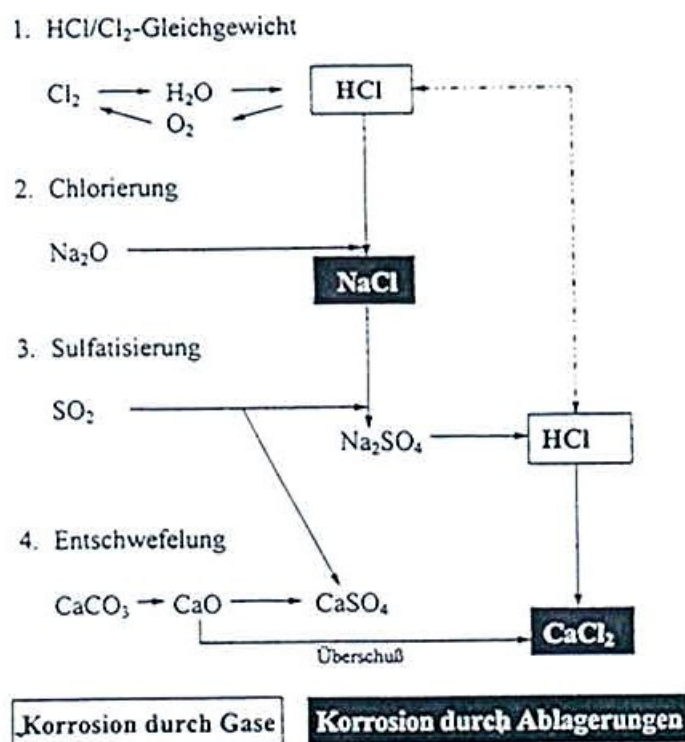


Abbildung 5: Teilmodell „Chlorfreisetzung“ [Born und Seifert, 1997]

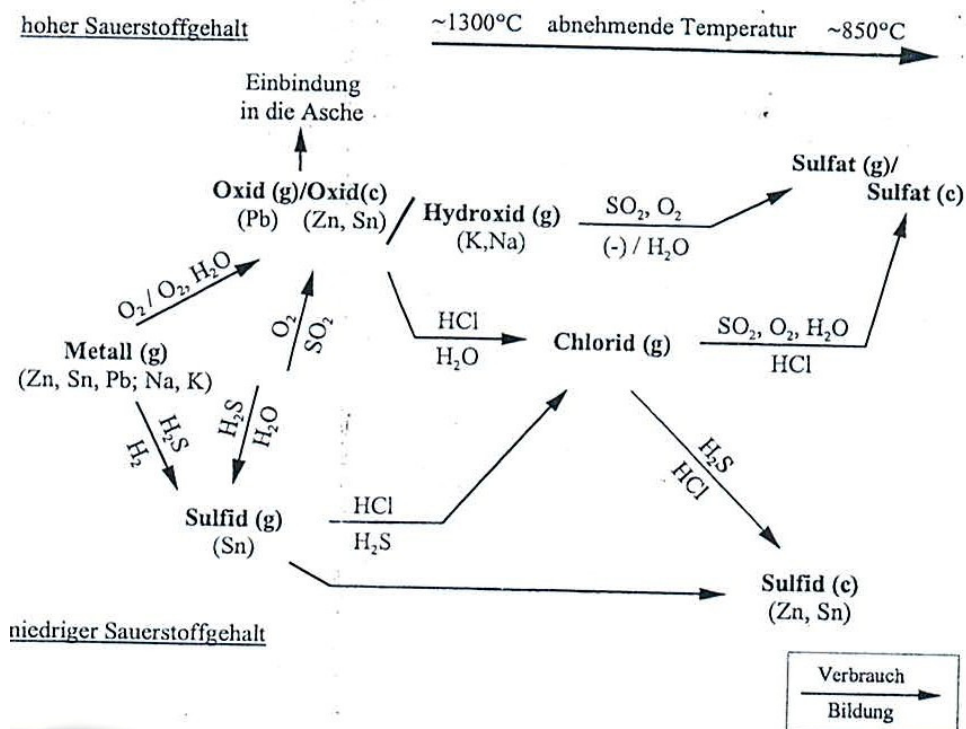
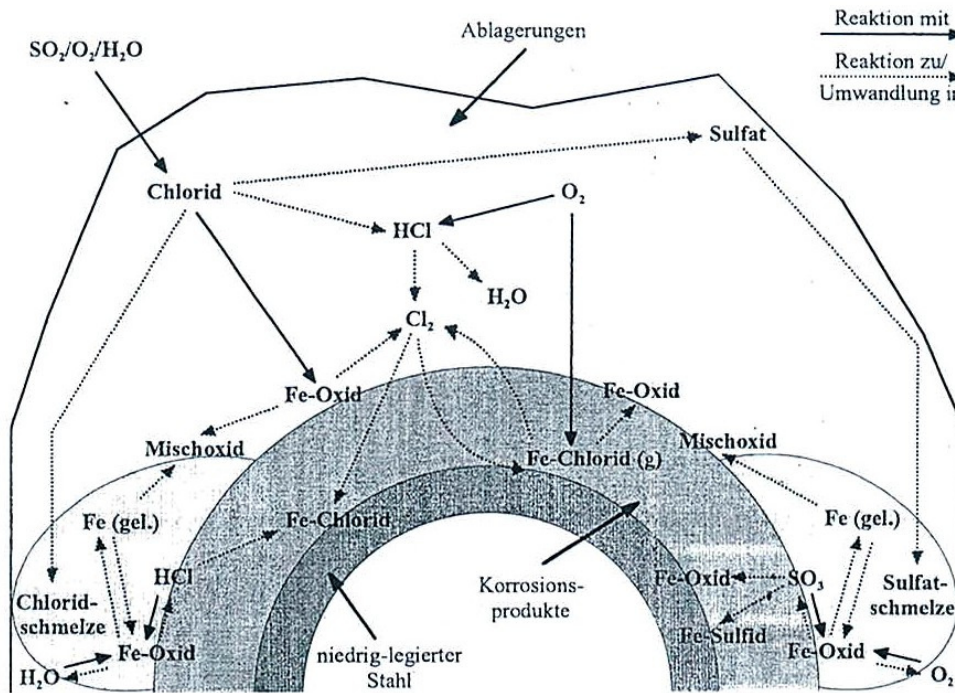
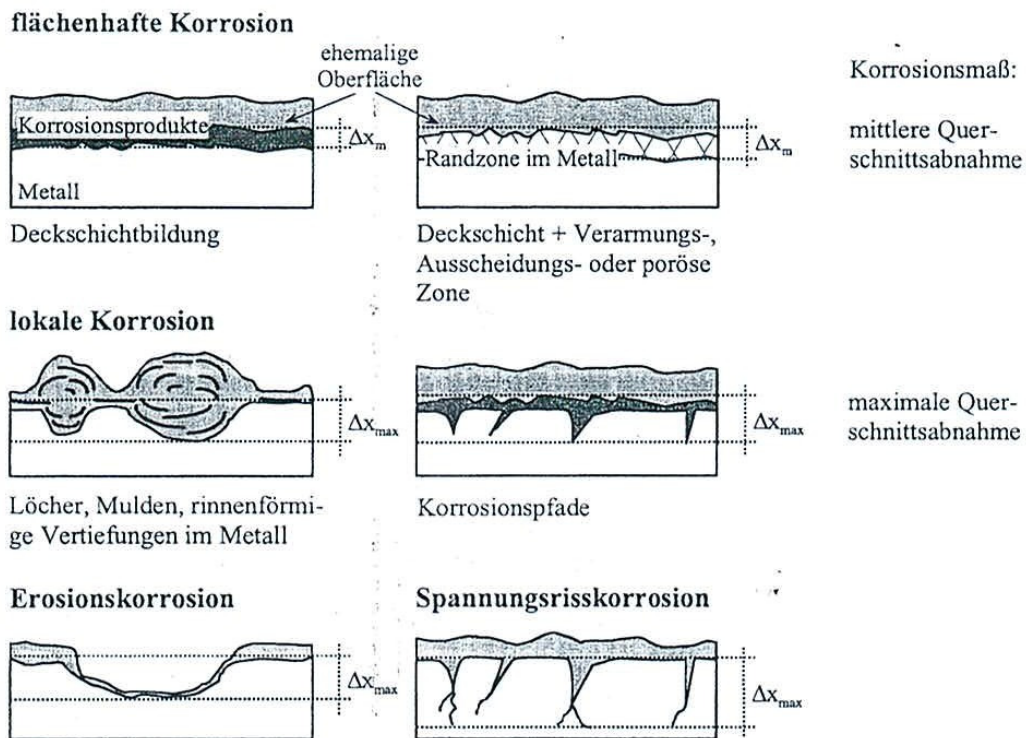


Abbildung 6: Zusammenfassende Darstellung möglicher Reaktionen in Rauchgasen in MVA enthaltener Verbindungen von Alkali- und Schwermetallen unter Vernachlässigung der Carbonate und Sulfite [Schroer et al., 2002]

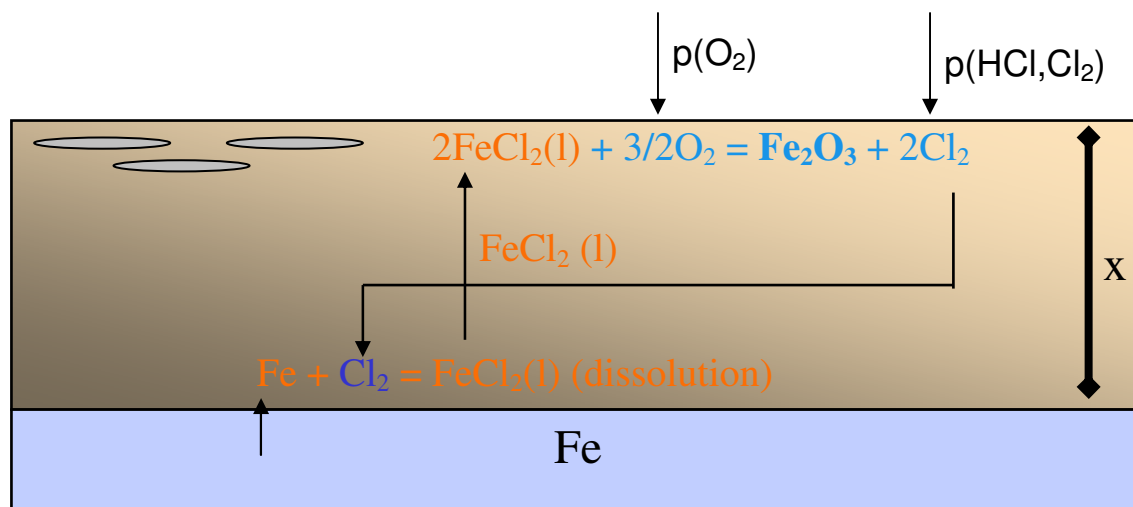


**Abbildung 7:** Schematische Übersicht der nach derzeitigem Erkenntnisstand für rauchgasseitige Korrosion in MVA hauptsächlich verantwortlichen Wechselwirkungen zwischen Rauchgas, Ablagerungen und Rohrwerkstoffen, am Beispiel niedriglegierter Stähle [Schroer et al., 2002]



**Abbildung 8:** Erscheinungsformen von Korrosion (Auswahl) [Schroer et al., 2002]

### Auflösungs- /Wiederausscheidungsmodell



**Abbildung 9:** Korrosion durch geschmolzene Chloride [Spiegel, 2003]

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	Konzentrationsprofile			Einfluss Cl <sub>2</sub> auf Reaktionsgeschw.
Zeitgesetz	Stahl	Zunder	Gas	Korrosionsprodukt
<b>Reaktion an der Grenze Stahl / Eisenoxid</b>				keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit
Komplexes Zeitgesetz				Bildung von <b>Eisenoxiden</b>
<b>Diffusion im Eisenoxid</b>				keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit
Parabolisches Zeitgesetz				Bildung von <b>Eisenoxiden</b>
<b>Reaktion an der Grenze Eisenoxid / Gas</b>				die Reaktionsgeschwindigkeit wird <b>erhöht</b>
Lineares Zeitgesetz				Bildung von Eisenoxiden und Eisenchloriden
<b>Stofftransport in der Gasphase</b>				die Reaktionsgeschwindigkeit wird <b>erhöht</b>
Lineares Zeitgesetz				Bildung von Eisenoxiden und Eisenchloriden

**Abbildung 10:** Teilschritte der Korrosionsreaktionen [Hohmann, 2003]

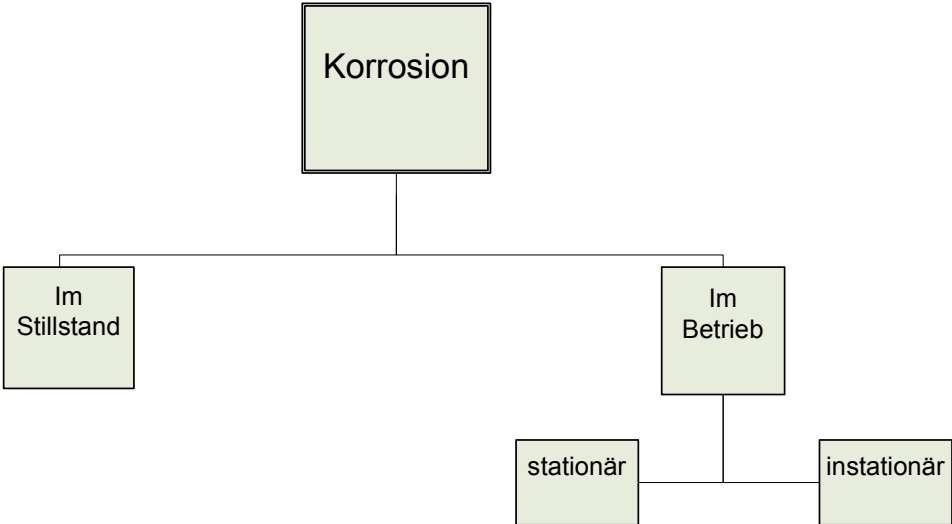


Abbildung 11: Korrosion nach den Betriebsarten

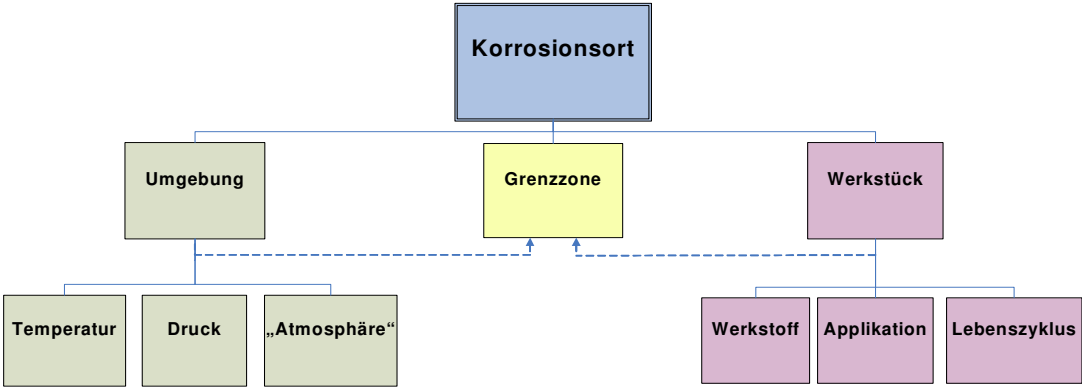
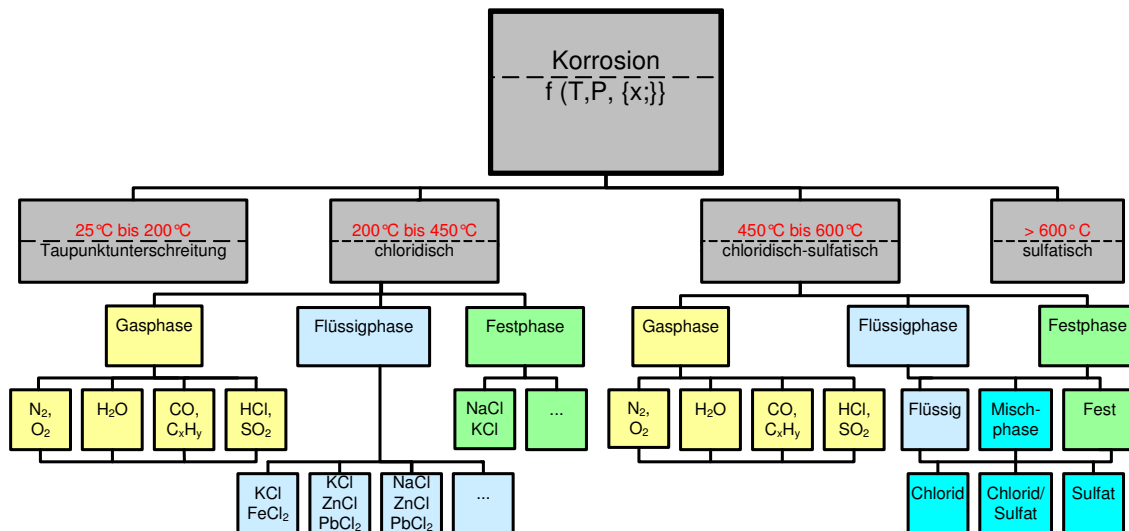


Abbildung 12: Korrosion nach der Grenzzone



**Abbildung 13:** Korrosion nach Temperatur und Spezies

- (1) 1. FeCl<sub>2</sub>-Bildung am „blanken“ Stahl (bei Inbetriebnahme)
- (2) FeCl<sub>2</sub>-Bildung in „sauerstofffreier“ Rauchgas-Atmosphäre (z.B. 1. Zug)
- (3) Korrosion durch Chlor bei der Sulfatisierung von Chloriden im Belag (z.B. Überhitzer)
- (4) Korrosion durch eutektische Chloridschmelzen (oberhalb ca. 200 °C)
- (5) Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen (z.B. Überhitzer bei Metalltemperaturen > 550 °C)

**Abbildung 14:** Korrosionsarten