

# INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung .....	2
2	Vorgänge in der Flugphase .....	2
2.1	Kondensation / Desublimation von Gasen auf Rohren .....	2
2.2	Partikelentstehung und –wachstum durch Kondensation.....	3
2.3	Partikelwachstum durch Koagulation .....	4
3	Deposition .....	5
3.1	Partikelabscheidung durch Diffusion .....	5
3.2	Thermophorese.....	7
3.3	Impaktion .....	8
3.4	Haftkräfte .....	11
3.5	Stoffspezifische Deposition.....	12
4	Permeation.....	12
4.1	Diffusion von Partikel .....	12
4.2	Abschätzung zur Diffusion von Gasen.....	13
4.3	Kapillarer Transport von Flüssigkeiten.....	13
5	Zusammenfassung.....	14
6	Literatur.....	15

# DEPOSITION UND PERMEATION

**B. BENKER, R. WARNECKE**

## 1 Einleitung

Im Folgenden wird zuerst betrachtet, auf welche Weise die Abscheidung der Partikel („Deposition“) zu einer Anreicherungen von bestimmten Stoffen wie z.B. Chlor- oder Sulfatverbindungen führen kann. Anschließend werden Transportmechanismen im Belag abgeschätzt („Permeation“).

Die chemischen Reaktionen der Hauptkomponenten im Abgas einer MVA sind nach dem Verlassen des Brennraums weitestgehend abgeschlossen. Danach erfolgt die Bildung von Aerosolen durch Kondensation und Agglomeration, wobei diese Aerosole insbesondere mit den Nebenkomponten in sich oder mit der Gasphase weiterreagieren können. Ein Teil der Partikel wird als Tropfen oder in festem Zustand auf den Wärmetauscherrohren abgeschieden und bildet eine Belagsschicht aus. Ferner kann aus der Gasphase direkt Kondensation oder Desublimation am Rohr erfolgen.

Die für die Aerosole zu betrachtenden Teilschritte sind:

- Kondensation / Desublimation von Dampf
- Koagulation der Partikel
- Deposition der Partikel an Rohren

Der sich bildende Belag ist porös. Parallel zur Deposition der Partikel an der Außenseite finden in den Poren Transportprozesse statt, die

- Permeation durch den Belag

## 2 Vorgänge in der Flugphase

### 2.1 Kondensation / Desublimation von Gasen auf Rohren

Die fortschreitende Abkühlung des Abgases auf dem Weg durch die Wärmetauscher führt zu einer Übersättigung einzelner Gaskomponenten. Als Folge setzt auf allen verfügbaren Flächen eine stoffspezifische Abscheidung durch Kondensation bzw. Desublimation ein.

Die direkte Abscheidung von Salzen auf Wärmetauscherrohren durch Kondensation bzw. Desublimation kann nicht die alleinige Ursache der Unterbelagskorrosion sein, da in diesem Fall auf An- und Abströmseite ähnliche Schäden auftreten müssten. Meist ist jedoch die Korrosionsgeschwindigkeit auf der Anströmseite deutlich höher. Dieser Fall wird im Folgenden näher betrachtet.

Das Kondensat trägt auch indirekt zur Deposition bei, da die Oberflächenspannung zu starken Partikelhaftkräften führt. Die Bedeutung von Haftkräften wird in Abschnitt 3.4 diskutiert.

## 2.2 Partikelentstehung und -wachstum durch Kondensation

Als Folge der Übersättigung ist sowohl die Entstehung sehr feiner Nuklei (wenige nm Durchmesser) als auch das Wachstum vorhandener Partikel durch aufkondensierende Schichten möglich. In einem Verbrennungsabgas können feine und grobe Partikel nebeneinander vorliegen („bimodale“ Größenverteilung).

$$\frac{d}{dt} d_p = \frac{2v_m(p-p_{\text{sat}})}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad \text{für } d_p < \lambda$$

$$\frac{d}{dt} d_p = \frac{4 v_m D (p-p_{\text{sat}})}{k_B T \rho_p d_p} \quad \text{für } d_p > \lambda$$

$d_p$	Partikeldurchmesser
$\lambda$	freie Weglänge im Gas
$v_m$	Volumen eines Kondensatmoleküls
$m$	Masse eines Kondensatmoleküls
$\rho_p$	Dichte des Kondensattropfens
$p$	(Partial-)Druck des Dampfes
$p_{\text{sat}}$	Sättigungsdampfdruck

$p_{\text{sat}}$  steigt für kleine  $d_p$  an (Kelvin-Effekt). Für  $d_p > \lambda$  zeigen die Gleichungen, dass kleine Partikel schneller als große wachsen. Da feine Partikel außerdem ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen haben, liegt auf feinen Partikeln das Kondensat in höherer Konzentration vor als auf groben.

Insbesondere bei hochkonzentrierten Aerosolen ist neben dem Stoff- auch der Wärmeübergang in die Bilanz einzubeziehen, um die freigesetzte Kondensationswärme zu berücksichtigen. Das entsprechende gilt für parallel verlaufende chemische Reaktionen (z.B. Sulfatisierungs-Reaktionen).

### 2.2.1 Zahlenbeispiel 1

Bei Kugeln mit einem Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  beträgt die spezifische Oberfläche  $6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . Wenn deren Dichte  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$  beträgt und die Konzentration im Abgas  $500 \text{ mg}/\text{m}^3$  ist, dann stellt dieses Aerosol pro  $\text{m}^3$  eine Oberfläche von  $3 \text{ m}^2$  dar. Bei einer Partikelgröße von  $0,1 \mu\text{m}$  sind es entsprechend  $30 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ . Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie die spezifische Oberfläche der Wärmetauscher.

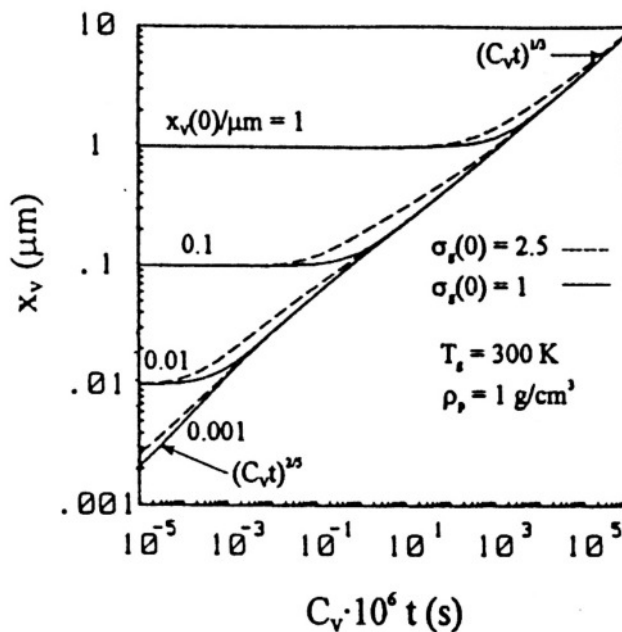
### 2.2.2 Zahlenbeispiel 2

Bei  $20^\circ\text{C}$  und einer rel. Feuchte von 120% ergibt sich für einen Wassertropfen mit  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser eine Wachstumsrate von ca.  $0,25 \text{ mm}/\text{s}$  bzw.  $1 \mu\text{m}$  in 4 ms. Die Verdopplung der Tropfengröße (oder bei negativem Vorzeichen die vollständige Verdunstung) eines Tropfens mit  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser ist eine Frage von Millisekunden, wenn eine entsprechende Über- bzw. Untersättigung des Dampfes erzeugt und aufrechterhalten wird.

## 2.3 Partikelwachstum durch Koagulation

Die Größenverteilung der durch Verbrennungs- und/oder Kondensation entstanden Partikel ist nicht stabil. Die Partikel bewegen sich zufällig (Brown'schen Molekularbewegung), stoßen zusammen und bilden dabei schrittweise größere Agglomerate. Dieser Vorgang wird als Brown'sche oder als thermische Koagulation bezeichnet.

Die Veränderung der mittlere Partikelgröße  $x_v$  ist in **Abbildung 1** aus [Koch, 1996] als Ergebnis einer numerischen Berechnung dargestellt. Je höher die Partikelkonzentration ist, desto schneller erfolgt das Wachstum. Durch massives Verdünnen kann dieser bei Messungen oft unerwünschte Effekt unterdrückt werden.



**Abb. 1** Änderung der Partikelgröße durch thermische Koagulation [Koch, 1996]

Zu erkennen ist, dass die Partikelgröße nach hinreichend langer Zeit nicht mehr davon abhängt, ob die ursprünglichen Partikel wenige nm oder 1  $\mu\text{m}$  groß waren. Parallel dazu strebt die Breite der Größenverteilung einem bestimmten Wert zu ( $\sigma_g=1,33$ ) und auch ursprünglich vorhandene Unterschiede in der Zusammensetzung der Partikel vermischen sich.

Die Komplexität eines durch Koagulation „alternden“ Aerosols verringert sich also deutlich.

### 2.3.1 Zahlenbeispiel 3

Es werden Kugeln mit einem Durchmesser von 10 nm und mit einer Dichte von  $1 \text{ g/cm}^3$  betrachtet. Ihre Konzentration im Abgas beträgt  $0,5 \text{ g/m}^3$ , die Volumenkonzentration  $C_v$  ist also  $5 \cdot 10^{-7}$ . Aus Abb. /1/ lässt sich ablesen, dass die Partikel nach 1 s eine Größe von etwa  $0,1 \mu\text{m}$  erreicht haben. Auch wenn die ursprüngliche Größe 1 nm ist, ergibt sich die gleiche Endgröße. **Abbildung 1** gilt wegen der zu Grunde gelegten Temperatur von 300 K für ein reales Verbrennungsabgas nicht exakt.

### 3 Deposition

In der Hauptströmung des Wärmetauschers befinden sich in vielen praktischen Fällen querangeströmte Rohre. Für die Belagsbildung durch Deposition von Partikeln sind zwei Schritte nötig:

- Transport der Partikel durch die Strömungsgrenzschicht zum Rohr
- Haften auf der Oberfläche des Rohres bzw. auf vorhandenem Belag

Die Kombination aus Abscheidung und Haftung wird hier als Deposition bezeichnet.

Es wird hier vorausgesetzt, dass der Abtrag von Partikeln von der Oberfläche z.B. durch Erosion keine wichtige Rolle spielt. Der Transport durch die Strömungsgrenzschicht zur Wand erfolgt durch verschiedene Abscheidemechanismen, die im Folgenden näher beschrieben werden:

- Diffusion
- Thermophorese
- Impaktion (Trägheitsabscheidung) und turbulente Deposition

Zu prüfen ist, ob diese Abscheidemechanismen zu einer stoffspezifischen Deposition führen. Weitere Mechanismen wie Sperreffekt, Sedimentation und Elektrische Kraft können hier vernachlässigt werden:

- Der Sperreffekt ist zu berücksichtigen, wenn die Abmessungen von Hindernis und Partikel in der gleichen Größenordnung sind. Dies ist zum Beispiel in Faserfiltern der Fall.
- Die hier interessierenden Beläge treten auch in aufwärts gerichteter Strömung auf, so dass Sedimentation sich als maßgeblicher Mechanismus ausschließen lässt. Auf indirekte Weise ist die Sinkgeschwindigkeit  $w_g$  als Partikelmerkmal dennoch von besonderer Bedeutung (s. Abschnitt 3.3).
- Elektrische Kräfte tragen wirksam zum Partikeltransport bei, wenn äußere elektrische Felder vorliegen. Dies ist in Elektro“filtern“ der Fall, im Kessel aber nicht.

#### 3.1 Partikelabscheidung durch Diffusion

Partikeldiffusion kann, wie in Abb. 2 skizziert, als eine Folge der Brown'schen Molekularbewegung aufgefasst werden.

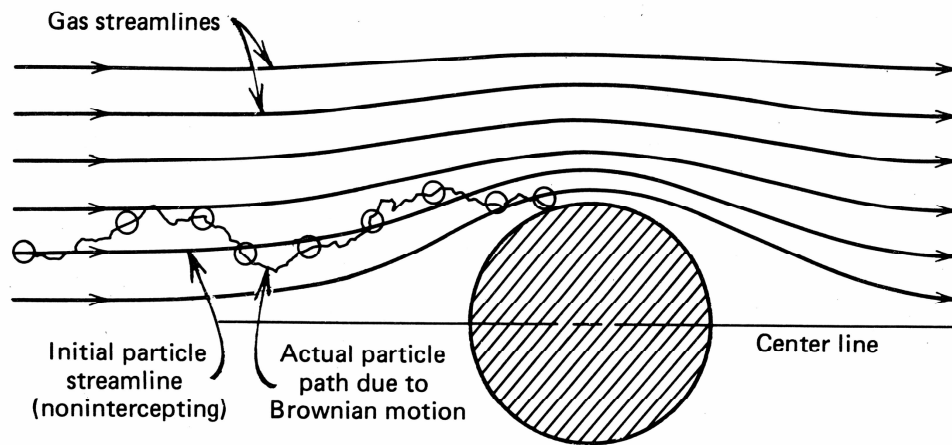
Die formale Beschreibung des Partikeltransportes durch Diffusion ist analog zur molekularen Diffusion.

$$j = -D \nabla c$$

Die Transportrate ist proportional zum Konzentrationsgradient und zum Diffusionskoeffizienten  $D$ . Es gilt:

$$D = \frac{k_B T C_C}{3\pi \eta d_p}$$

$$C_C = 1 + 2,514 \frac{\lambda}{d_p} + \dots$$



**Abb. 2** Prinzip der Abscheidung durch Diffusion [Hinds, 1982]:

Die Cunningham-Korrektur  $C_C$  beschreibt den Übergang von der Kontinuums- zur Molekularströmung.  $\lambda$  ist dabei die freie Weglänge von Molekülen im Gas ( $\lambda \approx 70$  nm unter Standardbedingungen).

Eine anschauliche Größe ist die Depositionsgeschwindigkeit  $v_{\text{dep}}$ .

$$v_{\text{dep}} = \frac{D}{\delta}$$

Je feiner die Partikel, desto größer ist die Depositionsgeschwindigkeit. Je nach Größenbereich ist der Zusammenhang linear oder quadratisch. Nanopartikel lassen sich deshalb leicht aus Gasen abfiltrieren.

Für die Grenzschichtdicke gilt im Falle eines Zylinders [Fuchs, 1964] :

$$\delta = 0,22 \dots 0,4 \frac{d_{\text{Rohr}}}{\sqrt{\text{Re}_{\text{Rohr}}}}$$

Die Proportionalitätskonstante wächst von 0,22 bei  $\theta = 0^\circ$  im Staupunkt über 0,28 bei  $\theta = 60^\circ$  auf 0,4 bei  $\theta = 90^\circ$ . Damit schwankt die Depositionsgeschwindigkeit am Umfang eines Rohres mit einem Faktor von nahezu 2.

Das Einsetzen von konkreten Zahlen (s. Zahlenbeispiel 4) zeigt, dass bei der Abscheidung am Rohr die Diffusion auch für feine Partikel (Größenordnung  $d_p < 100$  nm) kein effizienter Mechanismus ist. Darüber hinaus befindet sich in dem relevanten Größenbereich nur ein kleiner Teil der Partikelmasse des Abgases (Daten aus [Warnecke, 1999]).

### 3.1.1 Zahlenbeispiel 4

Unter Standardbedingungen nimmt  $D(d_p)$  folgende Werte an:

$$\begin{aligned} d_p = 10 \text{ nm} & \quad D = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \\ d_p = 100 \text{ nm} & \quad D = 6,48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

$$d_p = 1 \mu\text{m} \quad D = 2,76 * 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Zum Vergleich: Der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft ist  $D_w = 2,4 * 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ , also um mindestens 3 Größenordnungen größer.

Im Abgas ( $T = 900 \text{ K}$ ,  $u = 5 \text{ m/s}$ ,  $d_{\text{Rohr}} = 5 \text{ cm}$ ) ist die Grenzschichtdicke ca. 0,2 mm. Der Diffusionskoeffizient für Partikel mit 10 nm Durchmesser ist bei den höheren Temperaturen  $2,2 * 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Depositionsgeschwindigkeit ist ca. 1 mm/s. Der Vergleich mit der Geschwindigkeit der Hauptströmung von 5 m/s zeigt, dass nur ein kleiner Teil der feinsten Partikel abgeschieden wird.

## 3.2 Thermophorese

Der Transport durch Thermophorese kann als Folge der Brown'schen Molekularbewegung der Gasmoleküle aufgefasst werden, die gegen von allen Seiten gegen die Partikel stoßen. Ein Transport der Partikel tritt ein, wenn ein Temperaturgradient vorliegt.

Ein Partikel in einem Temperaturfeld erhält folgende Geschwindigkeit [Hinds, 1982]:

$$v_{\text{th}} = \frac{-0,55 \eta \nabla T}{\rho T} \quad d_p < \lambda$$

$$v_{\text{th}} = \frac{-3\pi C_C H \nabla T}{2 \rho T} \quad d_p > \lambda$$

Die Größen  $\rho$  und  $\eta$  beschreiben den Gaszustand. Die Funktion  $H$  hängt von  $d_p/\lambda$  und dem Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit von Gas und Partikel ab. Thermophorese ist der einzige Abscheidemechanismus, der nicht (kaum) von der Partikelgröße abhängt.

Wie das Zahlenbeispiel 5 zeigt, ist Thermophorese bei großen Temperaturgradienten ein wirksamer Abscheidemechanismus.

Thermophorese ist jedoch keine Erklärung für stoff- und ortsspezifische Effekte:

- die resultierende Geschwindigkeit hängt wenig von der Partikelgröße ab
- Thermophorese ist auf An- und Abströmseite des Rohres wirksam.

Diese Gründe sprechen dagegen, dass Thermophorese eine wesentliche Ursache für die Unterbelagskorrosion ist.

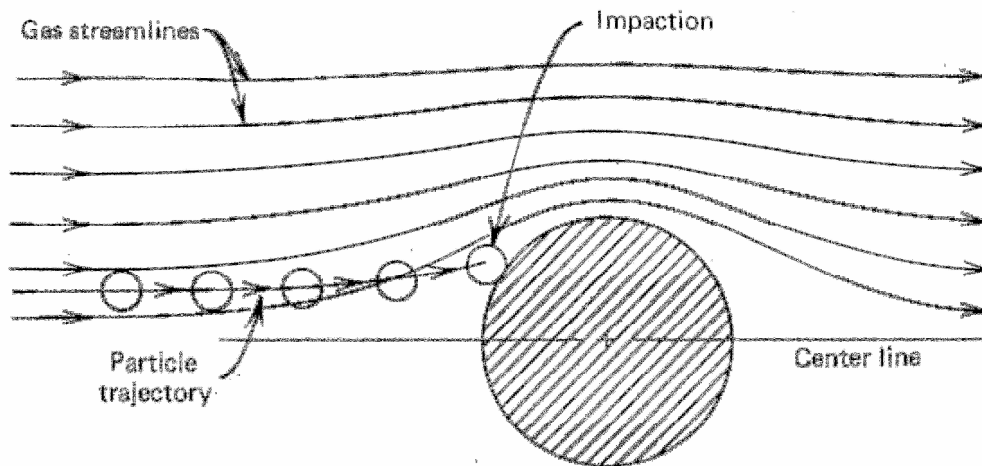
### 3.2.1 Zahlenbeispiel 5

Da die Thermophorese-Geschwindigkeit nicht stark von der Partikelgröße abhängt, wird die Gleichung für sehr kleine Partikel ausgewertet. Bei einem Temperaturunterschied von 100 K über einer Grenzschicht von 0,2 mm Dicke stellt sich bei  $T = 900 \text{ K}$  eine Geschwindigkeit von 3 cm/s in Richtung auf die kalte Oberfläche des Rohres ein.

Größenordnungsgemäß ist damit die Situation an einem belagsfreien Überhitzerrohr beschrieben (Überhitzer-Rohrtemperatur von ca. 400 °C, Rauchgas-Temperatur normalerweise bis 650 °C).

### 3.3 Impaktion

In Abb. 3 sind die Stromlinien eines querangeströmten Rohres skizziert. Grobe Partikel können den gekrümmten Stromlinien aufgrund ihrer Massenträgheit nicht vollständig folgen und prallen gegebenenfalls auf das Hindernis (Impaktion).



**Abb. 3** Prinzip der Abscheidung durch Impaktion [Hinds, 1982]:

Den Stromlinien sind in der Regel turbulente Schwankungen überlagert, denen grobe Partikel wiederum nur teilweise folgen können. Dieser Mechanismus kann auch dort zur Partikelabscheidung führen, wo die Hauptströmung parallel zu einer Wand verläuft (turbulente Deposition). An der Vorderseite des Rohres jedoch (in der umgelenkten Hauptströmung) ist die Impaktion der wichtigste Mechanismus. Die zusätzlich überlagerte turbulente Deposition wird aus Gründen der Einfachheit nicht näher betrachtet.

Von allen geradlinig auf das Rohr zufliegenden Partikeln trifft dort nur ein Anteil  $\varepsilon$  auf, der als Abscheidegrad bezeichnet wird. Eine empirische Näherungsformel für den Impaktions-Abscheidegrad eines Zylinders ist [Fuchs, 1964]

$$\varepsilon = \frac{\text{Stk}^3}{\text{Stk}^3 + 1,54\text{Stk}^2 + 1,76}$$

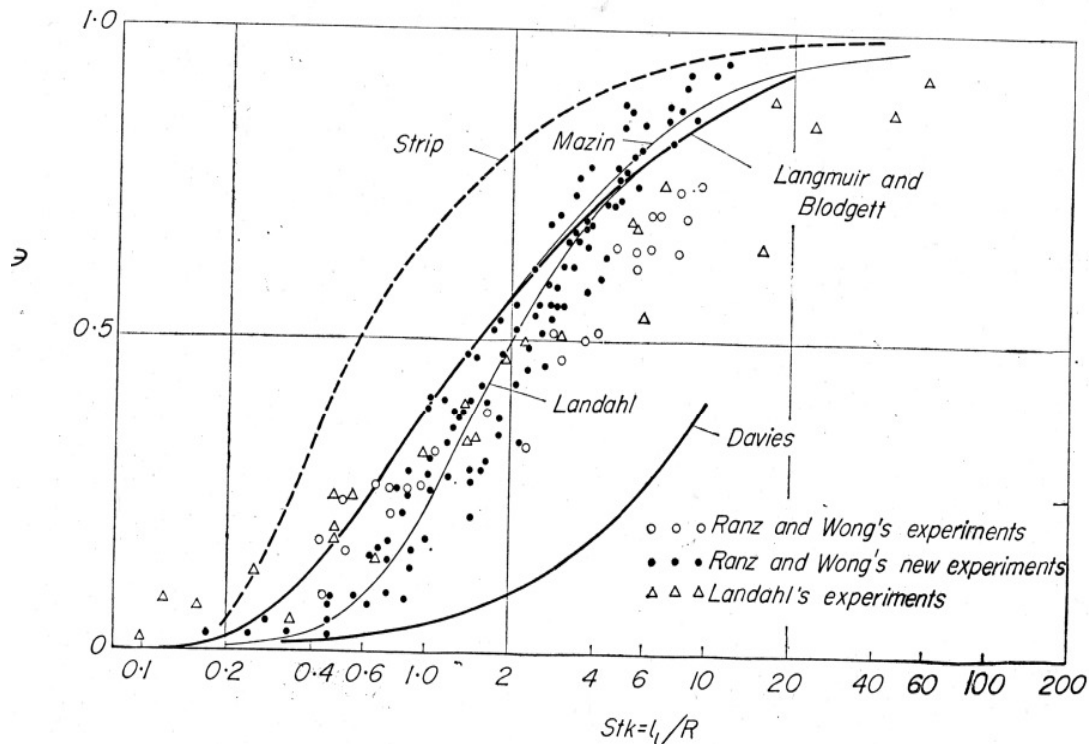
Die Stokes-Zahl  $\text{Stk}$  ist die Bremsstrecke  $s_0$  bezogen auf den Rohrradius.

$$\frac{1}{2} \text{Stk} = \text{St} = \frac{w_g}{g} \frac{u}{d_{\text{Rohr}}} = \frac{s_0}{d_{\text{Rohr}}}$$

$$w_g = \frac{(\rho_p - \rho_g) g d_p^2}{18 \eta} C_C \quad \text{Re}_p < 1$$

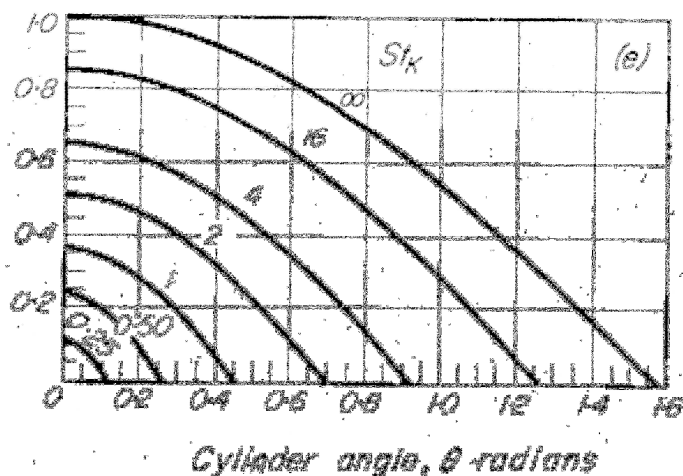
Die Partikelgröße, die das dynamische Verhalten in einer umgelenkten Strömung charakterisiert, ist demnach letztlich die stationäre Sinkgeschwindigkeit  $w_g$ .

Der Abscheidegrad hängt, wie aus den Gleichungen bzw. aus Abb. 4 zu erkennen ist, stark von der Partikelgröße ab.



**Abb. 4** Abscheidegrad an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs, 1964]

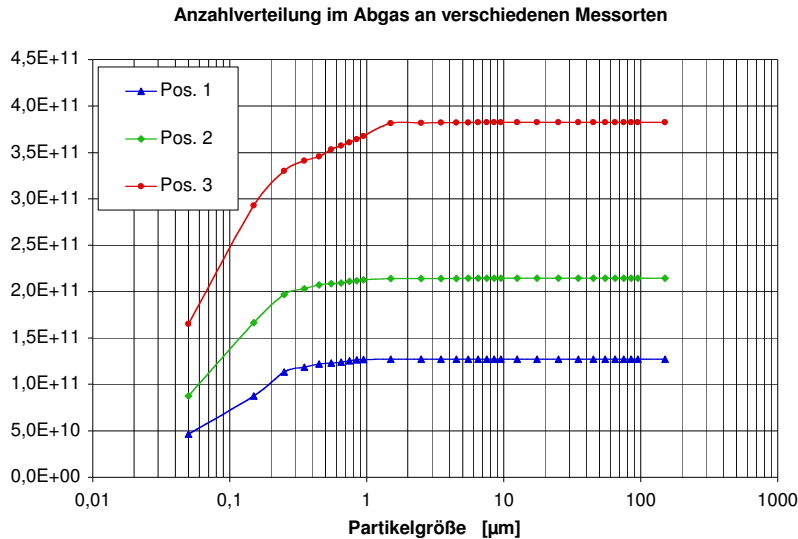
Offensichtlich können die Partikel durch Impaktion nur auf der Anströmseite abgeschieden werden. Aber auch dort wird, wie in Abb. 5 zu erkennen ist, eine starke Winkelabhängigkeit beobachtet. Alle Partikel, die auf das Rohr auftreffen, erreichen den Staupunkt ( $\theta = 0$ ) mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit als die Flanken des Rohres. Für Partikel mit  $St = 1$  beträgt der maximale Auftreffwinkel ca.  $25^\circ$ , gemessen vom Staupunkt [Fuchs, 1964].



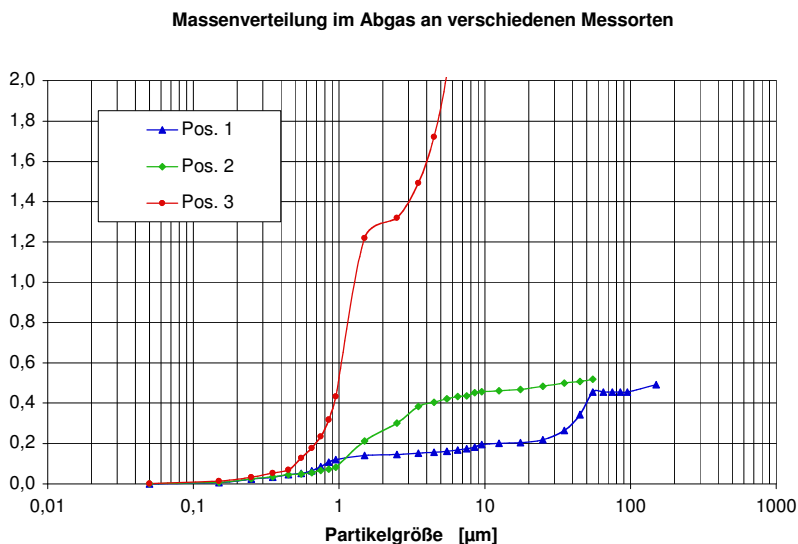
**Abb. 5** Winkelabhängigkeit der Abscheidegrad an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs, 1964]

Für große Partikel ( $d_p > 10 \mu\text{m}$ ) kann die Größen- und Winkelabhängigkeit der Abscheidung durch Impaktion zu einer inhomogenen Belagszusammensetzung führen.

Große Partikel sind im Abgas zahlenmäßig wenig vertreten (entsprechend gering ist die statistische Sicherheit bei zählenden Messverfahren), stellen in MVA's aber einen großen Anteil an der Masse dar. Dies zeigt der Vergleich von Abb. 6 und Abb. 7, die identische Messdaten als Anzahl- bzw. Massenverteilung beschreiben [Warnecke, 1999].



**Abb. 6** Beispiel für die Partikelgrößenverteilung im Abgas einer MVA [Warnecke, 1999]



**Abb. 7** Beispiel für die Partikelgrößenverteilung im Abgas einer MVA [Warnecke, 1999]

Im Unterschied zu den weiter oben besprochenen Mechanismen fördert bei der Impaktion eine hohe Gasgeschwindigkeit die Abscheidung.

Ebenso lässt sich folgern, dass kleine Abmessungen des Hindernisses (hier:  $d_{\text{Rohr}}$ ) für die Abscheidung günstig sind. Rauigkeiten der Oberfläche / des Belages können ihrerseits als Hindernis wirksam werden. Aufgrund der geringen Abmessung werden dann lokal auch feine Partikel abgeschieden. Es kann zu einer Art Kettenreaktion kommen (dendritisches Wachstum des Belages).

### 3.3.1 Zahlenbeispiel 6

Um an einem Rohr mit  $d = 5 \text{ cm}$  einen Abscheidegrad von 50% zu erzielen, muss die Stokes-Zahl  $Stk = 1$  sein. Die zugehörige Sinkgeschwindigkeit ist  $9 \text{ cm/s}$ , die im heißen Abgas ( $T = 900 \text{ K}$ ,  $u = 5 \text{ m/s}$ ) bei Partikeln von  $50 \text{ }\mu\text{m}$  Größe auftritt.

Beträgt die Breite des Hindernisses  $1 \text{ mm}$ , dann werden lokal schon Partikel mit  $d_p = 7 \text{ }\mu\text{m}$  zu 50% abgeschieden.

## 3.4 Haftkräfte

Ein fester Partikel haftet nur dann an der Wand, wenn die elastisch gespeicherte Energie nicht zur Überwindung der Haftkraft ausreicht.

$$v_{\text{krit}} = \frac{1}{d_p} \frac{\sqrt{1 - k_{\text{el}}^2}}{k_{\text{el}}^2} \frac{A}{\pi a_0^2 \sqrt{6 p_{\text{pl}} \rho_s}}$$

In dieser Gleichung bedeutet:

- $k_{\text{el}}$  Anteil der elastisch gespeicherten Energie
- $A$  Hamaker-Konstante für die van-der-Waals Kraft
- $a_0$  minimaler Kontaktabstand
- $p_{\text{pl}}$  Fließdruck

Schon unter Raumbedingungen besteht bezüglich der einzusetzenden Zahlenwerte eine große Unsicherheit. Bei Partikeln mit  $10 \text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser wird bereits bei Auftreffgeschwindigkeiten ab ca.  $10 \text{ cm/s}$  ein Abprallen beobachtet [Löffler, 1988].

Umgekehrt kann man rechnerisch für eine gegebene Aufprallgeschwindigkeit die Temperatur von Partikel oder Prallfläche systematisch erhöhen, bis das Material hinreichend plastisch ist, um ein Haften zu ermöglichen. In [Richter, 2003] wird experimentell gezeigt, dass es sich dabei um einen scharfen Übergang handelt.

### 3.5 Stoffspezifische Deposition

Zu prüfen ist, ob sich die Unterbelagskorrosion als Folge der Deposition von Partikeln mit spezieller Zusammensetzung erklären lässt. Dazu wurden wichtige Mechanismen vorgestellt, die grundsätzlich wohlbekannt sind und teilweise bereits in komplexen Modellen zusammengefasst wurden. Eine geschlossene theoretische Bearbeitung der Aufgabe scheitert an fehlenden Stoffparameter für die (schwankende) Zusammensetzung des Abgases. Es lassen sich aber Szenarien entwickeln und gezielt experimentell prüfen.

Dazu wird im Folgenden die oben gegebene Information in stark vereinfachter Form zusammengefasst. Die Mechanismen lassen gemäß folgendem Schema ordnen:

s: stoffspezifisch  
u: unspezifisch  
g: größenabhängig

Entstehung und Wachstum von Partikel

Verbrennungsreste (s)  
Nukleation (s, g)  
Kondensation (s)  
Koagulation (u)

Bildung der Grundschicht eines Belags (allseitig)

durch direkte Kondensation (s)  
durch Thermophorese (s)

Wachstum des Belages auf der Anströmseite

Impaktion groben Partikeln auf plastischer Grundschicht (g)  
Impaktion von plastischen groben Partikeln (s,g)

Wachstum an Rauigkeiten des Belages

Impaktion auf plastische Rauigkeiten (g)  
Impaktion von plastischen feinen Partikeln (s,g)

## 4 Permeation

Bisher wurden Transportmechanismen besprochen, die zur Belagsbildung führen. Abschließend wird geprüft, ob sie gegebenenfalls dazu beitragen können, um Stoffe von der Belagsgrenze durch die Poren zur Korrosionsfront zu tragen.

### 4.1 Diffusion von Partikel

Die Partikel, die sich durch Diffusion in den Poren voranbewegen können, treffen unvermeidlich auf Wände und bleiben dort (im Unterschied zu Molekülen) haften. Ein Partikeltransport findet also nicht statt.

## 4.2 Abschätzung zur Diffusion von Gasen

Diffusion (in Gegenwart von Temperaturgradienten: Thermodiffusion) ist in Poren ein wichtiger Transportmechanismus.

Der Diffusionskoeffizient für O<sub>2</sub> unter Raumbedingungen ist ungefähr 0,2 cm<sup>2</sup>/s und steigt auf 0,9 cm<sup>2</sup>/s bei T = 800 K. Für Cl<sub>2</sub> liegen die entsprechenden Werte bei 0,1 cm<sup>2</sup>/s und 0,4 cm<sup>2</sup>/s, also in der gleichen Größenordnung.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von O<sub>2</sub> durch eine heiße Luftschicht von 1 cm Dicke beträgt demnach ca. 9 mm/s.

Die Diffusion in einem offenporigen Belag ist aus (mindestens) 2 Gründen langsamer als in Luft. Zum einen steht nur der Hohlraumanteil ε für den Transport zur Verfügung. Zum anderen windet sich dieser Hohlraum und erhöht so die effektive Länge des Transportweges. Die resultierende Verlangsamung gegenüber der Diffusion durch Luft wird als Diffusionswiderstandszahl bezeichnet. Für Wasserdampf in Putz bzw. Beton ist dieser Wert 10 bzw. 100 gemäß [DIN, 2002].

Nimmt man zunächst an, dass im Belag eine Diffusionsgeschwindigkeit wie in Putz herrscht, so beträgt die Diffusionsgeschwindigkeit für O<sub>2</sub> bei 800 K durch 1 cm Belag 0,9 mm/s

Durch Korrosion können im ungünstigen Fall bis zu 5 mm Stahl in 10.000h abgetragen werden, d.h. v<sub>kor</sub> ist in der Regel kleiner als 1,5 \* 10<sup>-7</sup> mm/s.

Als stark vereinfachte Massenbilanz wird hier der Masse des zerstörten Stahls der Massenstrom der korrosiven Gase (O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) gegenübergestellt, die als Netto-Reaktionspartner eindringen können.

$$\frac{m_{\text{Gas}}}{m_{\text{Stahl}}} \rho_{\text{Stahl}} v_{\text{korr}} \approx \rho_{\text{gas}} v_{\text{diff}} \approx \frac{D}{\mu \Delta r} \Delta c_{\text{gas}}$$

Auflösen nach Δc<sub>gas</sub> ergibt ca. 0,35 g/m<sup>3</sup>. Messung im Abgas von Müllkraftwerken ergeben eine Konzentration von HCl und SO<sub>2</sub> von zusammen etwa 1 g m<sub>N</sub><sup>3</sup>.

Messung im Abgas von Müllkraftwerken ergeben eine Konzentration von HCl und SO<sub>2</sub> von zusammen etwa 1 g m<sub>N</sub><sup>3</sup>.

Ein „putzartiger“ Belag ist demnach hinreichend gasdurchlässig für die direkt oder indirekt korrosiv wirkenden Gase.

## 4.3 Kapillarer Transport von Flüssigkeiten

Eine Flüssigkeit steigt in einer senkrechten Pore auf, wenn sie das Wandmaterial benetzt. In der Bauphysik wird der Transport von Wasser in einem komplexen Porennetzwerk formal wie eine Diffusion beschrieben. Dieser Transportkoeffizient für das Saugen von Wasser ist für viele Baustoffe 2\*10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/s gemäß [DIN, 2002]. Verglichen mit dem Wasserdampf-Diffusionskoeffizienten von 0,25 cm<sup>2</sup>/s=2,5\*10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s ist die Transportgeschwindigkeit um

einen Faktor 100 geringer. Unter Berücksichtigung der um den Faktor 1000 größeren Dichte ist der Massenstrom jedoch höher.

Diese einfache Abschätzung zeigt, dass auch kapillarer Transport von Flüssigkeiten im Belag ein wichtiger Transportmechanismus sein kann.

## 5 Zusammenfassung

Es wurde theoretisch untersucht, ob sich das gehäufte Auftreten von Unterbelagskorrosion von Überhitzerrohren als Folge einer selektiven Deposition von Partikeln erklären lässt.

Zu einer Anreicherung von Stoffen an der Anströmseite, wo die Schäden überwiegend beobachtet werden, führen:

- inhomogene Aerosolzusammensetzung
- stoffspezifische Haftkräfte
- ortsabhängig Deposition

Eine inhomogene Aerosol-Zusammensetzung kann sich durch Kondensation ergeben, weil kleinere Partikel schneller wachsen und eine größere spezifische Oberfläche haben. Die Umsetzung der kinetischen Energie in plastische Verformung ist notwendig, um im Fall der Impaktion das Haften zu ermöglichen. In beiden Fällen hängen die zugehörigen Stoffparameter (Dampfdruck, Viskosität, ...) stark von der Temperatur ab, so dass ein Bezug zum klassischen Korrosionsdiagramm bzw. seinen Modifikationen zumindest denkbar ist.

Impaktion ist der einzige Depositionsmechanismus, der nur an der Rohranströmseite wirksam ist. Über die zentrale Rolle dieses Mechanismus besteht also grundsätzlich Klarheit. Detailarbeit ist nötig, um zusätzlich zum Einfluss der Haftkräfte auch den von Rauigkeiten und Turbulenz zu erfassen.

Die Korrosion kommt in vielen Fällen unter der Belagsschicht nicht zum Stillstand. Der zugehörige Stofftransport im Belag kann durch

- Diffusion von Gasen
- kapillaren Flüssigkeitstransport

erfolgen. Abschätzungen zeigen, dass beide Mechanismen schnell genug ablaufen können, um die beobachteten Korrosionsraten aufrecht zu erhalten. In Zukunft sollte auf Grundlage besserer experimenteller Daten ermittelt werden, ob einer dieser Transportmechanismen ratenbegrenzend für die Korrosion ist.

## 6 Literatur

- /1/ Fuchs, N.A.: The Mechanics of Aerosols, Pergamon Press (1964)
- /2/ Hinds, W.C.: Aerosol Technology, John Wiley (1982)
- /3/ Löffler, F.: Staubabscheiden, Thieme (1988)
- /4/ Koch, W.: Über die Koagulation von Aerosolen und ihre Bedeutung für Umwelt und Verfahrenstechnik, Habilitationsschrift TU-Clausthal (1996)
- /5/ Kaer, S.K.: Numerical Investigation of Deposit Formation in Straw-Fired Boilers, PhD Thesis, Aalborg University (2001)
- /6/ Richter, S.: Numerische Simulation der Flugashedeposition in kohlestaubgefeuerten Dampfererzeugern, Fortschrittsbericht-Berichte VDI, Reihe 6 Nr. 501 (2003)
- /7/ DIN 4108 Teil 4, Wärme- und feuchteschutztechnische Bemessungswerte (2002)
- /8/ Warnecke, R.: Messungen an unterschiedlichen Messebenen in Feuerraum und 1. Zug der Linien 1 und 3 einer MVA. Würzburg: Noell - Interner Bericht, 1999