

DEPOSITION UND PERMEATION

BENKER, B.; HARPENG, J.; WARNECKE, R.

VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen
(Seminar 430505),
Hannover, 14.-15. Juni 2005

INHALT:

1	EINLEITUNG	3
2	PARTIKELWACHSTUM	3
2.1	Partikelentstehung und –wachstum durch Kondensation	4
2.2	Partikelwachstum durch Koagulation	5
2.3	Zusammenfassung	6
3	DEPOSITION	7
3.1	Diffusion	7
3.2	Thermophorese	9
3.3	Impaktion	10
3.4	Haftkräfte	14
3.5	Experimentelles Ergebnis	15
3.6	Zusammenfassung	16
4	PERMEATION	18
4.1	Diffusion von Partikeln	18
4.2	Abschätzung zur Diffusion von Gasen	18
4.3	Kapillarer Transport von Flüssigkeiten	19
4.4	Experimente zum Transport im Belag	19
4.5	Transport im Festkörper	21
5	ZUSAMMENFASSUNG	22
6	LITERATUR	23

DEPOSITION UND PERMEATION AN UND IN BELÄGEN

B. BENKER; J. HARPENG; R. WARNECKE

1 Einleitung

Überhitzerrohre von MVAs weisen in der Praxis auf der Anströmseite eine wesentlich stärkere Belagsbildung und Korrosionsschäden als auf der Abströmseite. Transportvorgänge, die bevorzugt auf der Anströmseite zur Abscheidung von Partikeln führen, sind also von besonderem Interesse und werden unter dem Stichwort „Deposition“ näher beschrieben.

Der sich so bildende Belag ist keine passive Schutzhülle. Zwischen dem Verbrennungsabgas und der Rohrwand besteht dort ein Temperaturunterschied von ca. 200 °C, der sowohl in der Strömungsgrenzschicht als auch im Belag zu starken Temperaturgradienten führt. Im Belag besteht also kein thermodynamisches Gleichgewicht. Chemischen Reaktionen und Transportvorgänge („Permeation“) sind die Folge.

Auf den ersten Blick überraschend ist die Tatsache, dass auch in dicken Belagsschichten Transport und Reaktion – und damit auch die Korrosion – nicht zum Erliegen kommen. Vorgänge, die dazu beitragen können, sind die

- bevorzugte Abscheidung korrosiv wirkender Elemente / Verbindungen
- Ausbildung eines ungünstigen Temperaturprofils in Rohrwandnähe
- Verschiebung von Reaktionsgleichgewichten aufgrund einer Transportlimitierung im Belag

In Folgenden werden insbesondere Grundlagen der Deposition beschrieben. Daraus lassen sich u.a. konstruktive Möglichkeiten ableiten, um über die Belagsbildung indirekt die Korrosion zu beeinflussen.

2 Partikelwachstum

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.

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.

Dieser Vorgang findet sowohl auf der Anströmseite als auch auf der Abströmseite des Rohres statt. Kondensation kann deshalb nicht die alleinige Ursache der Unterbelagskorrosion sein, da das Schadensbild sehr unterschiedlich ist.

Das Kondensat kann aber indirekt zur hohen Depositionsrate auf der Anströmseite beitragen, da es das Abprallen von Partikeln verhindert oder mindert. Die Bedeutung von inelastischen Stößen und Haftkräften wird in Abschnitt 3.4 diskutiert.

2.1 Partikelentstehung und –wachstum durch Kondensation

Bei einer Übersättigung, d.h. wenn der Partialdruck p größer als der Sättigungsdampfdruck p_{sat} ist, können sehr feine Nuklei (wenige nm Durchmesser) entstehen oder vorhandene Partikel durch aufkondensierende Schichten wachsen. In einem Verbrennungsabgas können feine und grobe Partikel mit unterschiedlicher Vorgeschichte nebeneinander vorliegen („bimodale Größenverteilung“).

Das Wachstum der Partikel, d.h. die Änderung des Durchmessers d_p , wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

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

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

d_p	Partikeldurchmesser
λ	freie Weglänge im Gas
v_m	Volumen eines Kondensatmoleküls
m	Masse eines Kondensatmoleküls
ρ_p	Dichte des Kondensattropfens
p	(Partial-)Druck des Dampfes
p_{sat}	Sättigungsdampfdruck

Die Integration beider Gleichungen zeigt, dass auf feinen Partikeln das Kondensat in höherer Konzentration vorliegt als auf großen. In absoluten Einheiten bildet sich jedoch unter sonst gleichen Bedingungen auf einem großen Partikel mehr Kondensat als auf einem kleinen. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass der Sättigungsdampfdruck p_{sat} auf kleinen Partikeln durch den Kelvin-Effekt erhöht wird.

2.1.1 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 g/cm^3 beträgt und die Konzentration im Abgas 500 mg/m^3 ist, dann stellt dieses Aerosol pro m^3 Abgas eine Oberfläche von 3 m^2 dar. Bei einer Partikelgröße von $0,1 \mu\text{m}$ sind es entsprechend $30 \text{ m}^2 / \text{m}^3$. Zum Vergleich: Die spezifische Oberfläche der Rohrbündel-Wärmetauscher beträgt ca. $2 \text{ m}^2 / \text{m}^3$.

2.1.2 Zahlenbeispiel 2

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

2.2 Partikelwachstum durch Koagulation

Die Größenverteilung der durch Reaktion- und/oder Kondensation entstandenen 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 mittleren Partikelgröße x_v ist in Abb. 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.

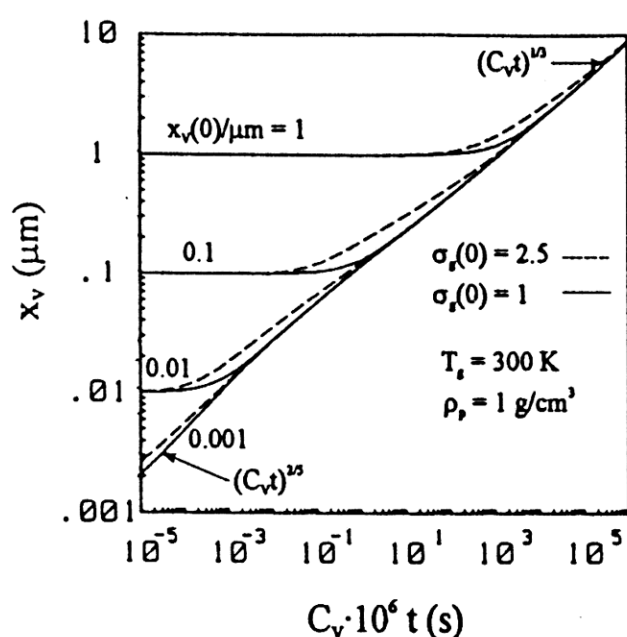


Abb. 1 Änderung der Partikelgröße durch thermische Koagulation [Koch, 1996]

Zu erkennen ist, dass die Partikelgröße nach hinreichend langer Zeit nicht mehr davon abhängt, ob die ursprünglichen Partikel wenige nm oder 1 µm 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.

2.2.1 Zahlenbeispiel 3

Es werden Kugeln mit einem Durchmesser von 10 nm und mit einer Dichte von 1 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. Abb. 1 gilt wegen der zu Grunde gelegten Temperatur von 300 K für ein reales Verbrennungsabgas nicht exakt.

Koagulation kann zusätzlich in allen Fällen auftreten, in denen Partikel durch äußere Felder (elektrisches Feld, Schallfeld, ...) oder durch das Strömungsfeld selbst (Scherströmung, Turbulenz) zur gegenseitigen Kollision gebracht werden. Wesentliche Korrekturen sind in den betrachteten Anlagenteilen nicht zu erwarten.

2.3 Zusammenfassung

Die Partikel im Verbrennungsabgas lassen schematisch sich in Verbrennungsrückstände und Neubildungen (Reaktion, Kondensation). Die Zusammensetzung der „jungen“ Partikel hängt systematisch von ihrer Größe ab. Beim Wachstum durch Koagulation finden bevorzugt Zusammenstöße der kleinsten Partikel mit den größten statt, so dass im „gealterten“ Aerosol unabhängig von der Vorschichte eine bestimmte Größenverteilung vorliegt. Parallel zur Partikelgröße vereinheitlicht sich auch ihre Zusammensetzung.

In aktuellen Messreihen wird untersucht, wie weit sich das Aerosol im Überhitzer an diesen Zustand angenähert hat. Vorhersagen sind aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Abgases kaum möglich.

3 Deposition

In vielen praktischen Fällen dienen querangeströmte Rohre als Wärmetauscher. Im Folgenden wird ausschließlich diese Geometrie besprochen.

Für die Belagsbildung durch Deposition von Partikeln sind zwei Schritte nötig:

- Transport der Partikel durch die Strömungsgrenzschicht zu Rohrwand bzw. Belag
- Haften auf der Oberfläche von Rohr bzw. Belag

Die Kombination aus Abscheidung und Haftung wird hier als Deposition bezeichnet. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass der Abtrag von Partikeln von der Oberfläche z.B. durch Erosion keine wichtige Rolle spielt. Der Transport durch die Strömungsgrenzschicht zur Rohrwand erfolgt durch verschiedene Abscheidemechanismen, die im Folgenden näher beschrieben werden:

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

Weitere Mechanismen wie z.B. 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 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:

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

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

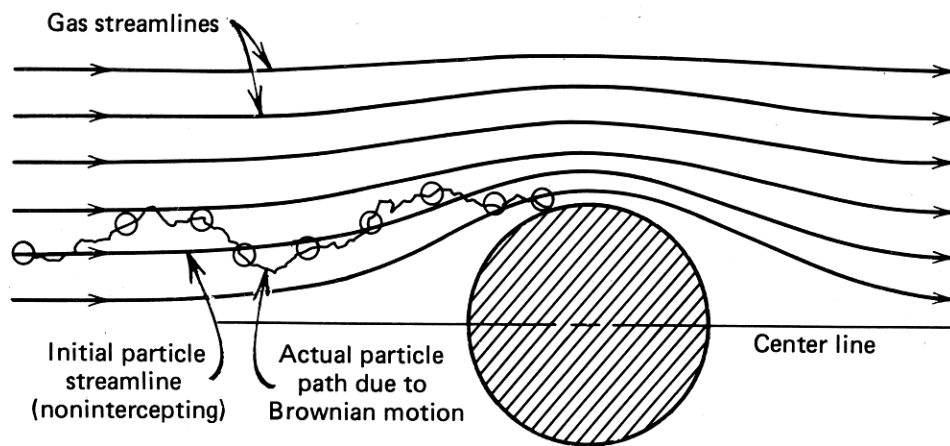


Abb. 2 Prinzip der Abscheidung durch Diffusion [Hinds, 1982]:

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

Eine anschauliche Größe ist die Depositionsgeschwindigkeit v_{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]:

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

Die Proportionalitätskonstante wächst von 0,22 bei $\theta = 0^\circ$ im Staupunkt über 0,28 bei $\theta = 60^\circ$ auf 0,4 bei $\theta = 90^\circ$. Somit 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:

$$\begin{aligned} d_p = 10 \text{ nm} & \quad D = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \\ d_p = 100 \text{ nm} & \quad D = 6,48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \\ d_p = 1 \text{ } \mu\text{m} & \quad D = 2,76 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Zum Vergleich: Der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft ist $D_w = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, 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 $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. 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 ρ und η beschreiben den Gaszustand. Die Funktion H hängt von d_p/λ 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.

Thermophorese kann (neben der Kondensation) bei der Ausbildung der ersten Belagsschicht eine große Rolle spielen; die besonders hohe Korrosionsrate auf der Anströmseite lässt sich so nicht vollständig erklären.

3.2.1 Zahlenbeispiel 5

Die Thermophorese-Geschwindigkeit nicht stark von der Partikelgröße abhängt; hier 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 $T = 900$ 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).

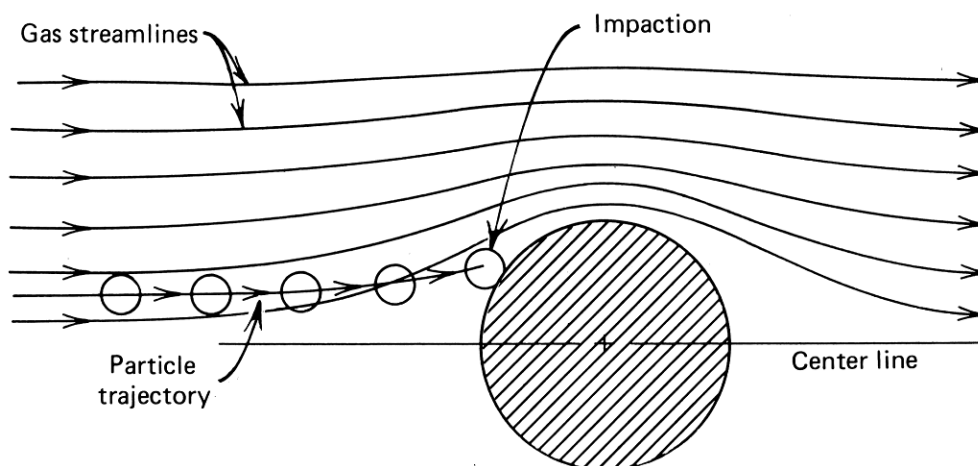


Abb. 3 Prinzip der Abscheidung durch Impaktion [Hinds, 1982]:

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 wichtigere der beiden Mechanismen; die überlagerte turbulente Deposition wird aus Gründen der Einfachheit nicht näher betrachtet.

Von allen geradlinig auf das Rohr zufliegenden Partikeln trifft dort nur ein Anteil ε 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 Haftwahrscheinlichkeit wird hier gleich 100% gesetzt. Die Stokes-Zahl Stk ist die Bremsstrecke s_0 bezogen auf den Rohrradius.

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

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

Die Partikelgröße, die das dynamische Verhalten in einer umgelenkten Strömung charakterisiert, ist demnach die stationäre Sinkgeschwindigkeit w_g , die im interessierenden Größenbereich quadratisch vom Partikeldurchmesser abhängt.

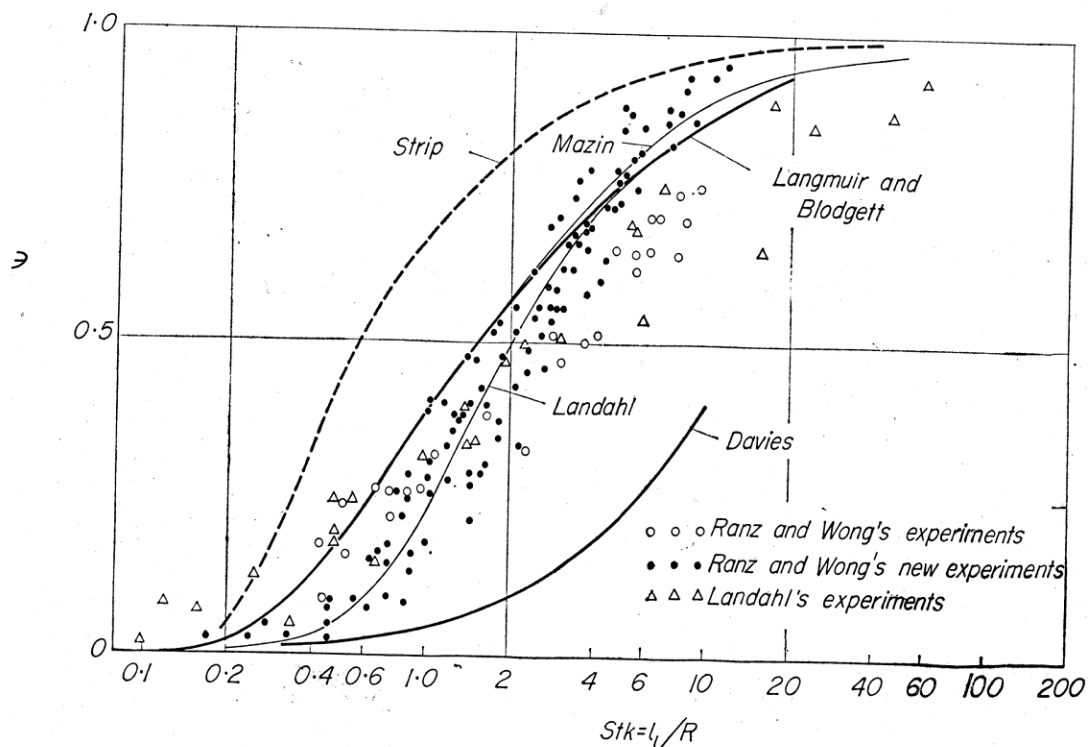


Abb. 4 Abscheidegrad an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs, 1964]

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° , gemessen vom Staupunkt [Fuchs, 1964].

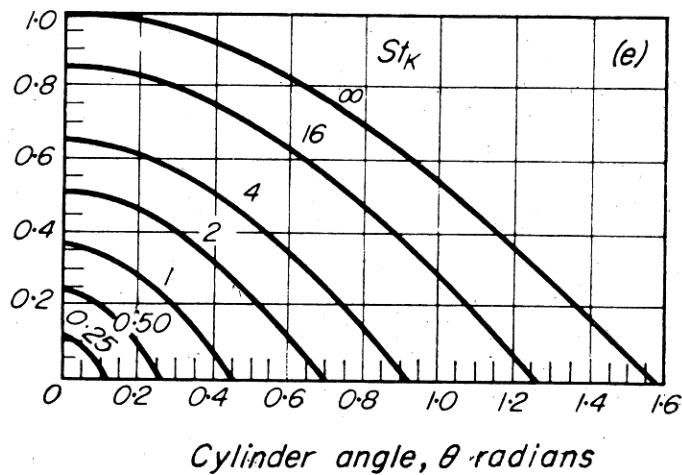


Abb. 5 Winkelabhängigkeit des Abscheidegrades an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs, 1964]

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].

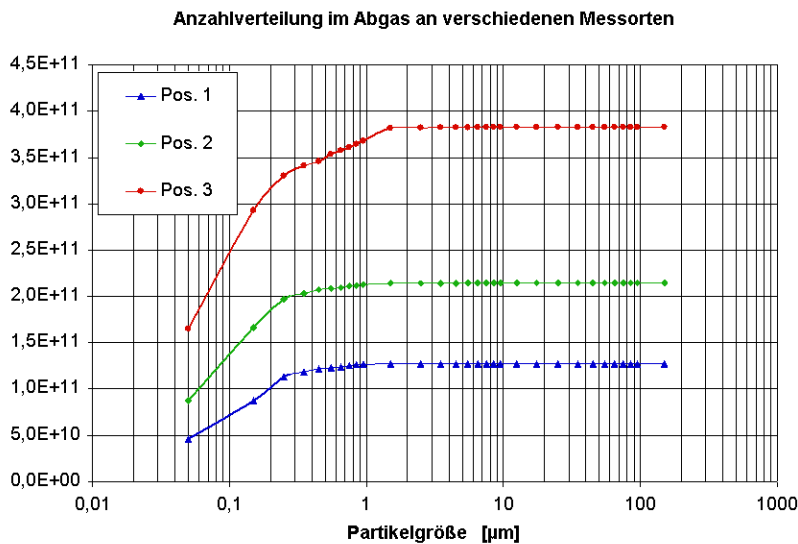


Abb. 6 Beispiel für die Partikelgrößenverteilung im Abgas einer MVA [Warnecke, 1999]

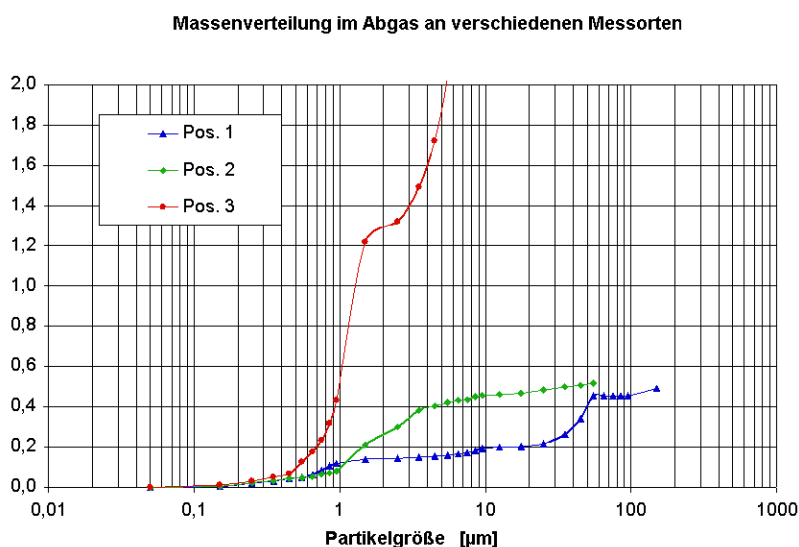


Abb. 7 Beispiel für die Partikelgrößenverteilung im Abgas einer MVA [Warnecke, 1999]

Anders als bei den oben besprochenen Mechanismen steigt bei der Impaktion der Abscheidegrad mit der Geschwindigkeit an.

Weiterhin lässt sich folgern, dass kleine Abmessungen des Hindernisses (hier: d_{Rohr}) für die Abscheidung förderlich sind. Das Zahlenbeispiel 6 zeigt für praxisnahe Parameter:

- Auf Rohren treffen nur wenige Partikel mit $d_p \ll 50 \mu\text{m}$ auf.
- Dünne Stäbe eignen sich zur Abscheidung dieser Größenklasse.

Auch Rauigkeiten der Oberfläche / des Belages können als Hindernis wirksam werden.

3.3.1 Zahlenbeispiel 6

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

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

Die Zahlen gelten für ein einzelnes, frei angeströmtes Rohr. Für die Vielzahl der Rohre in einem Wärmetauscher sind wesentlich höhere Werte zu erwarten. Da sich die überwiegende Zahl der Rohre in der Nachlaufströmung von vorgeschalteten Rohren befindet, ist eine genaue Berechnung sehr aufwändig.

3.4 Haftkräfte

Ein festes 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_{el} Anteil der elastisch gespeicherten Energie
- A Hamaker-Konstante für die van-der-Waals Kraft
- a_0 minimaler Kontaktabstand
- p_{pl} Fließdruck

Über die einzusetzenden Zahlenwerte besteht in der Praxis eine große Unsicherheit. Bei Partikeln mit 10 μm Durchmesser wird bereits bei Auftreffgeschwindigkeiten ab ca. 10 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 Abb. 8 ist zu erkennen, dass es sich dabei um einen scharfen Übergang handelt.

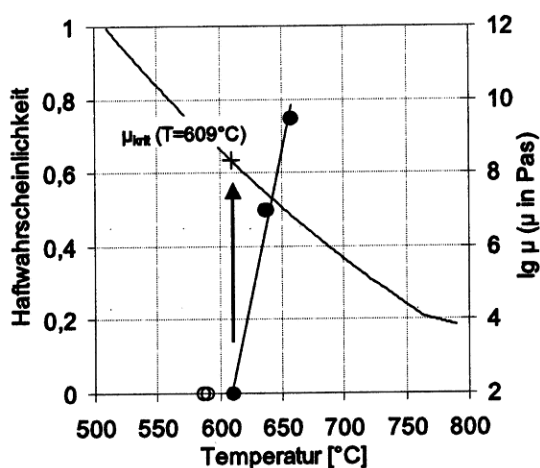


Abb. 8 Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von Glaskugeln von der Temperatur bzw. von der Viskosität [Richter, 2003]

Parameter: $28 \mu\text{m} < d_p < 53 \mu\text{m}$, $v = 0,33 \text{ m/s}$

3.5 Experimentelles Ergebnis

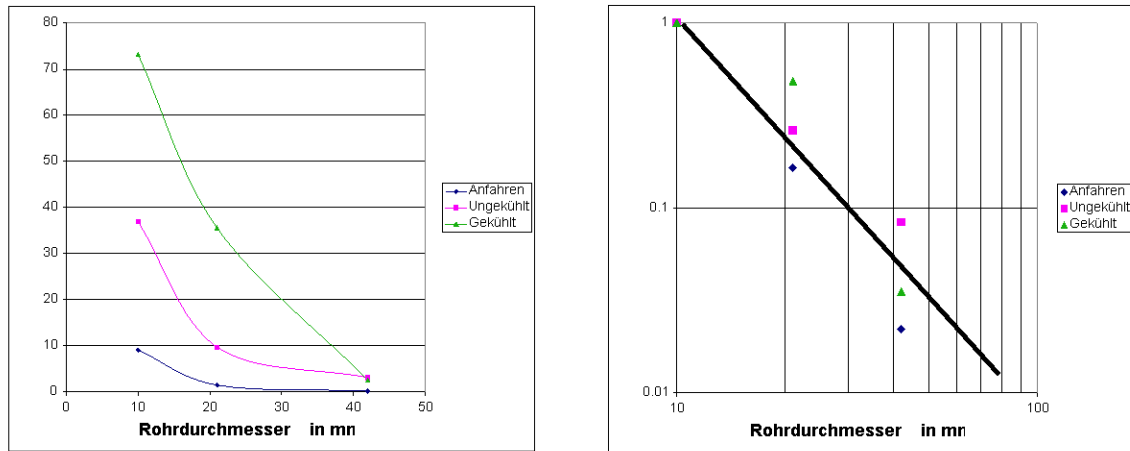


Abb. 9 Belagswachstum auf frischen Testrohren mit verschiedenem Durchmesser

links: Belagszuwachs pro Zeit und Anströmfläche

rechts: logarithmische Darstellung der normierten Daten

Daten aus [VGB-Abschlussbericht, 2005]

Bei verschiedenen Versuchsbedingungen wurde das Belagswachstum auf Rohren mit verschiedenem Durchmesser ermittelt. Die Rohdaten sind in Abb. 9 links dargestellt. Setzt man die für jede Kurve die Masse des Rohres mit $d_{\text{Rohr}} = 10$ mm gleich 100%, so erhält man das rechte Bild. Die Ausgleichsgerade hat in der log-log-Darstellung eine Steigung von etwa $-2,3$.

In dem untersuchten Bereich ...

- **wächst** die Belagsdicke mit **abnehmendem** Rohrdurchmesser mit der Potenz 2,3.
- **wächst** die Belagsmasse mit **abnehmendem** Rohrdurchmesser mit der Potenz 1,3.

Die Belagsdicke ist proportional zum Abscheidegrad. Dieser hängt von Rohrdurchmesser und -durchmesser ab. Die Steigung Abb. 9 charakterisiert also indirekt die Partikelgrößenverteilung.

3.6 Zusammenfassung

In Abb. 10 ist der Abscheidegrad für Partikel an einem einzelnen Rohr für alle oben beschriebenen Mechanismen zusammengefasst. In diesen Beispielrechnungen ist die Haftwahrscheinlichkeit gleich 100%.

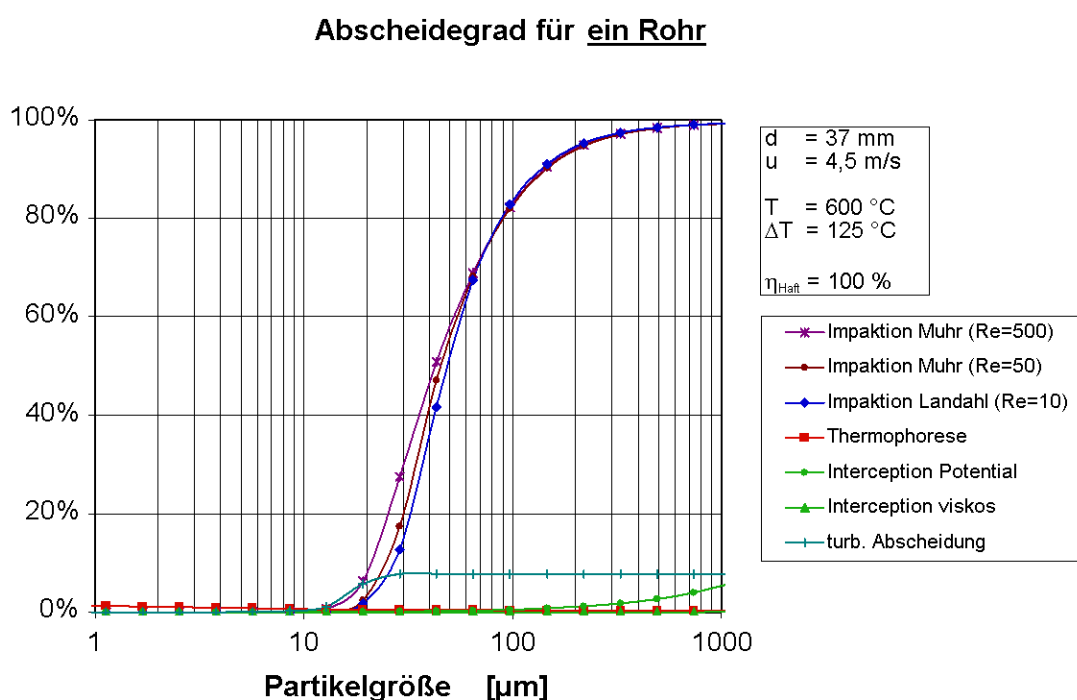


Abb. 10 Abschätzung des Abscheidegrades an einem querangeströmten Rohr

Die besondere Bedeutung der Impaktion ist unverkennbar, zumal nur dieser Mechanismus die starke Belagsbildung an der Anströmseite erklärt. Ergänzend zu Abb. 4 wurden weitere Gleichungen zur Beschreibung des Abscheidegrades ausgewertet. Dieser zeigt einen sehr steilen Anstieg mit der Partikelgröße (allgemeiner: mit der Stokeszahl). Bei sonst gleichen Bedingungen bedeutet dies bei Auswertung der Gleichung von Muhr für $Re = 500$:

- Partikel, die zu 84% abgeschieden werden, sind ungefähr um einen Faktor 4 größer als Partikel, die zu 16% abgeschieden werden.
- **Erhöht** man den Rohrdurchmesser um den Faktor 17, so **sinkt** für diese Partikel der Abscheidegrad von ursprünglich 84% auf 14%.
- **Verringert** man Rohrdurchmesser um den Faktor 17, so **erhöht** sich für diese Partikel der Abscheidegrad von ursprünglich 84% auf 16%.

Die Abscheidung von Partikeln, deren Größe sich innerhalb bzw. in der Nähe des steilen Bereichs der Abscheidegrad-Kurve befindet, lässt sich also durch konstruktive Maßnahmen gezielt steuern.

Zu prüfen ist, ob sich die Unterbelagskorrosion als Folge der Deposition von Partikeln mit spezieller Zusammensetzung erklären lässt. Dazu werden die Mechanismen gemäß folgendem Schema geordnet:

s: stoffspezifisch
 u: nicht stoffspezifisch
 g: größenabhängig

Entstehung und Wachstum von Partikel

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

Bildung der Grundsicht eines Belags (allseitig)

durch direkte Kondensation	(s)
durch Thermophorese	(s)

Wachstum des Belages auf der Anströmseite

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

Arbeitshypothese:

Im Temperaturbereich um 600°C wird keine extreme Kondensation erwartet, so dass die Koagulation zu einem relativ homogen zusammengesetzten Aerosol führt. In diesem Fall wird der Belag auf der Vorder- und Rückseite von Partikeln ähnlicher Zusammensetzung gebildet. Die Beläge unterscheiden sich dann wenig in ihrer (primären) chemischen Zusammensetzung, wohl aber in ihrer Dicke und Struktur. Unterschiede sind dennoch zu erwarten bezüglich:

- Temperaturgradient im Belag
- Konzentrationsgradient im Belag.

Im Belag von Vorder- und Rückseite ist also von unterschiedlichen Transportraten auszugehen.

4 Permeation

Die Transportvorgänge betreffen Partikel, Gase und eventuell auch Flüssigkeiten. Zu unterscheiden ist zwischen dem Belag und der eigentlichen Korrosionszone.

4.1 Diffusion von Partikeln

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 im Belag also nicht statt.

4.2 Abschätzung zur Diffusion von Gasen

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

4.2.1 Zahlenbeispiel 7

Der Diffusionskoeffizient für O₂ unter Raumbedingungen ist ungefähr 0,2 cm²/s und steigt auf 0,9 cm²/s bei T = 800 K. Für Cl₂ liegen die entsprechenden Werte bei 0,1 cm²/s und 0,4 cm²/s, also in der gleichen Größenordnung. Die Diffusionsgeschwindigkeit von O₂ 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 O₂ 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_{korr} ist in der Regel kleiner als $1,5 \cdot 10^{-7}$ mm/s.

Als stark vereinfachte Massenbilanz wird hier der Masse des zerstörten Stahls der Massenstrom der korrosiven Gase (O₂, SO₂, Cl₂) 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_{gas} ergibt ca. 0,35 g/m³. Messung im Abgas von Müllkraftwerken ergeben eine Konzentration von HCl und SO₂ von zusammen etwa 1 g m⁻³.

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

Für eine detaillierte Beschreibung der Transportphänomene in Poren wird z.B. auf [Bird, Steward, Lightfoot 2002] verwiesen. Es mangelt an Daten, um die Gleichungen auswerten zu können. Aus vorhandenen Messwerten ergibt sich, dass die Beläge in der Regel sehr porös sind (Hohlraumanteil ca. 50%). Es ist jedoch durchaus denkbar, dass einzelne Belagszonen durch Sperrschichten voneinander getrennt sind. In Abschnitt 4.4 wird gezeigt, dass diese – zumindest in der untersuchten Probe – nicht existieren.

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 $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ gemäß [DIN, 2002]. Verglichen mit dem Wasserdampf-Diffusionskoeffizienten von $0,25 \text{ cm}^2/\text{s} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 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.

4.4 Experimente zum Transport im Belag

Zur Vorbereitung von Dünnschliff-Untersuchungen von Belagsproben ist es üblich, die Proben in transparentes Harz einzugießen. Das in Abb. 11 dargestellte Präparat entstand dadurch, dass nur die in Strömungsrichtung zeigende Spitze eines Belagstücks in blaues Harz getaucht wurde. Durch die Kapillarwirkung wandert das Harz aufwärts Richtung Korrosionszone. Harzmenge und –aushärtezeit begrenzen die Ausbreitung. Nach dem Aushärten wird der Vorgang mit gelbem und schließlich mit rotem Harz wiederholt.

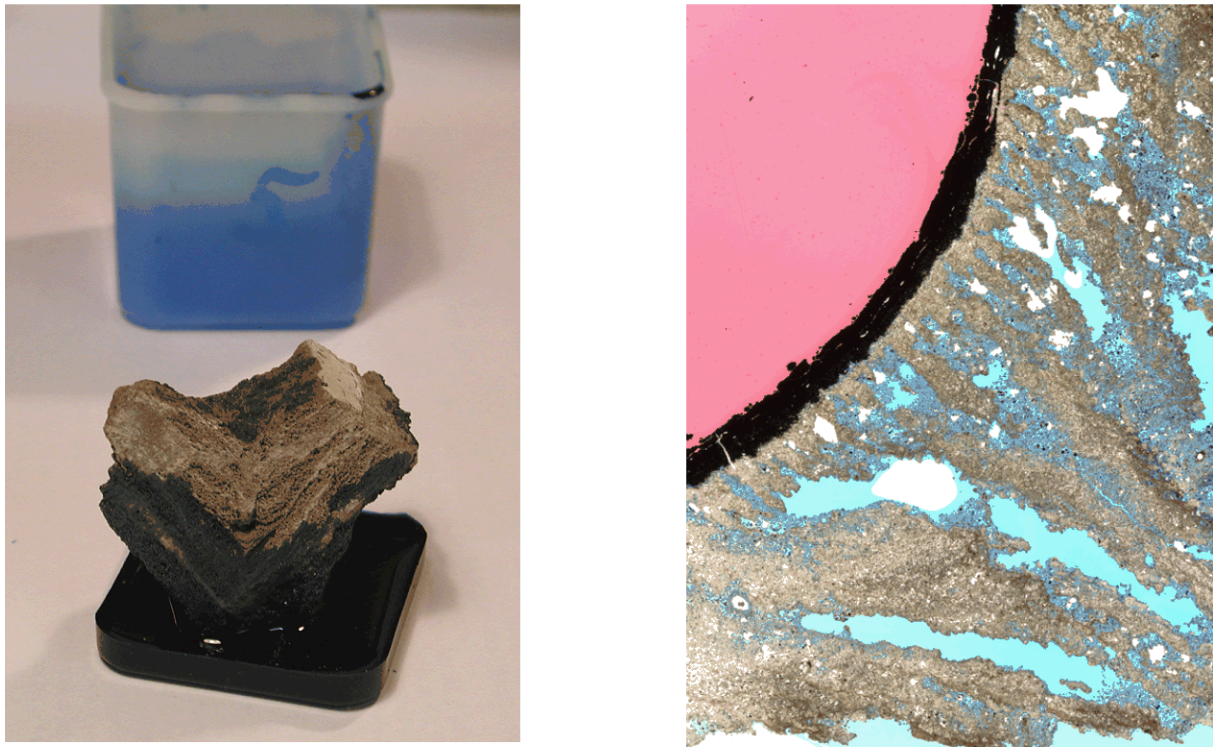


Abb. 11 Einfärben von Belagsprobe durch kapillares Ansaugen des Harzes

links: Einbringen des farbigen Harzes (blau) durch kapillares Ansaugen

rechts: Mikroskop-Aufnahme des Dünnschliffs

Zu erkennen ist:

- Der überwiegende Teil des Belags ist durchlässig (blaues Harz).
- Das Korrosionsprodukt wird nicht durchdrungen (rotes Harz).

Das Korrosionsprodukt in der untersuchten Belagsprobe ist augenscheinlich frei von Poren, die einen Flüssigkeitstransport zulassen. Zu vermuten ist, dass damit auch der Gastransport unterbunden ist. Diese ersten Ergebnisse müssen durch systematische Untersuchungen abgesichert und ergänzt werden.

Zum jetzigen Zeitpunkt erscheint das Korrosionsprodukt als plausibler Kandidat für eine effiziente Transportbarriere, die aus thermodynamischen Gründen für bestimmte Reaktionsmodelle gefordert wird ist.

4.5 Transport im Festkörper

Die meisten Metalle selbst sind instabil gegenüber Sauerstoff (und andere Oxidationsmittel); eine Beständigkeit kann aber aus der Sauerstoff-Undurchlässigkeit der sich bildenden Oxid-Schicht resultieren.

Die Oxidschicht ist das in Abb. 11 zu erkennende Korrosionsprodukt, das augenscheinlich weitestgehend frei von Poren ist. Dennoch kommt die Korrosion nicht zum Stillstand, da sowohl Eisen als auch Sauerstoff im massiven Festkörper als Ionen wandern können.

Gemäß [Kofstad, 1988] ist dabei unabhängig von der Oxidationsstufe des Korrosionsproduktes (Wüstit, Magnetit, Hämatit) der Diffusionskoeffizient des Eisen-Ions um mehrere Größenordnungen größer als der des Sauerstoff-Ions. In Wüstit wird er der höchste Diffusionskoeffizient für Eisen beobachtet.

4.5.1 Zahlenbeispiel 8

Mit der Korrosionsgeschwindigkeit von $1,5 \cdot 10^{-7}$ mm/s aus Zahlenbeispiel 7 auf einem aus [Kofstad, 1988] extrapolierten Diffusionskoeffizienten von Eisen in Wüstit von ca. 10^{-10} cm²/s lässt sich die maximale Dicke des Korrosionsproduktes Δr abschätzen.

$$\Delta r = \frac{D}{v_{\text{kor}}} = \frac{10^{-10}}{1,5 \cdot 10^{-8}} \text{ cm} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 60 \text{ } \mu\text{m}$$

Ein Belag bis zu dieser Dicke würde unter den getroffenen Annahmen für das Eisen-Ion hinreichend permeabel sein, um die in der Praxis beobachteten Korrosionsraten zu erklären. In diesem Fall wäre in Abb. 11 zu erkennende Korrosionsprodukt mit einer Dicke von ca. 1 mm nicht massiv, sondern von Hohlräumen durchsetzt, die nicht vollständig miteinander verbunden sind.

Da der Diffusionskoeffizient in Wüstit höher als in den anderen Modifikationen ist, stellt das Zahlenbeispiel 8 eine obere Oberschätzung für die Permeabilität dar. Relativ dünne Schichten des Korrosionsprodukts können also als eine für Sauerstoff selektiv wirkende Transportbarriere sein.

Die hier vorgenommene Extrapolation des Diffusionskoeffizienten ist als äußerst unzuverlässig anzusehen. Werte für den hier interessierenden Temperaturbereich sind also von aktuellem Interesse.

5 Zusammenfassung

Vorgängen, die zu der verstärkten Korrosion auf der Anströmseite beitragen können, sind

- bevorzugte Abscheidung bestimmter Elemente / Verbindungen
- Ausbildung eines ungünstigen Temperaturprofils in Rohrnähe
- Verschiebung von Reaktionsgleichgewichten aufgrund der Transportlimitierung durch den Belag

Kondensation und Impaktion können zu einer Anreicherung des Kondensats auf der Anströmseite führen. Überwiegt vor bzw. im Überhitzer die Koagulationsrate gegenüber der Kondensationsrate, so ist – bei konstanten Betriebsbedingungen – die Partikelzusammensetzung homogen, d.h. eine Anreicherung bestimmter Stoffe durch die Deposition ist dann nicht zu erwarten.

Der größte Teil des Belages ist, wie in der in Abb. 11 dargestellten Probe, als durchlässig anzusehen.

Aus der Literatur lässt sich für das Korrosionsprodukt eine Transportlimitierung von Sauerstoff bei gleichzeitiger Durchlässigkeit für Eisen ableiten. Bei der Entwicklung eines Korrosionsmodells sind deshalb die Vorgänge im Korrosionsprodukt aktuell von hohem Interesse (Vortrag 4 dieses Seminars von Horn, S., Haider, F. und Warnecke, R.).

Zu erklären bleibt weiterhin, warum die Korrosion bevorzugt unter dem Belag an der Anströmseite auftritt. Eine Verknüpfung von Korrosions- und Aerosolprozessen ist also notwendig. Sie könnte in der Belagsstruktur bestehen oder in dem Temperaturfeld.

Da Impaktion der wichtigste Abscheidemechanismus ist, lässt sich die Belagsbildung durch die Dimensionierung der Rohre beeinflussen (s. Abb. 9). Diese Möglichkeit besteht unabhängig davon, welcher der Mechanismen tatsächlich zur Korrosion führt.

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 Flugaschedeposition in kohlestaubgefeuerten Dampferzeugern, 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).
- /9/ Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, John Wiley (2002).
- /10/ Abschlussbericht zum VGB-Projekt 228
- /11/ Kofstad, P., High Temperature Corrosion, Elsevier (1988).