

Quantifizierte Betrachtung des Stoffübergangs in Belägen und Korrosionsschichten zur Beschreibung der Korrosionsgeschwindigkeit

S. Horn ^(a), F. Haider ^(a), B. Waldmann ^(a), R. Warnecke ^(b)

(a) Univ. Augsburg, Institut f. Physik
Universitätsstr. 1
D-86135 Augsburg

(b) Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,
Hafenstraße 30
D-97424 Schweinfurt

1. Einleitung

Die Korrosion von Überhitzern in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung ist seit mehreren Jahrzehnten Ziel vieler Untersuchungen. Bei Überhitzertemperaturen um 400 °C ist die durch Chlor verursachte Korrosion entscheidend. Dabei bestehen noch offene Fragen bezüglich i. des Transports des Chlors zum Überhitzer, als auch ii. bezüglich des Transports von Chlor durch den Belag und Korrosionsprodukt zum Überhitzerrohr, und iii. des Transports des Eisens durch das Korrosionsprodukt nach außen. Durch den Einsatz von Sonden, die zum Einen die Aufzeichnung eines online Korrosionssignals erlauben und zum Anderen durch Probennahme im laufenden Betrieb der Anlage die Untersuchung des zeitabhängigen Belagsaufbau erlauben, ist in den letzten Jahren gelungen eine zuverlässige Basis von Daten zum Aufbau der Überhitzerbeläge und dem Korrosionsverhalten als Funktion der Zeit zu erstellen [Haider,2005; Haider,2005; Horn, 2005; Horn 2006, Horn 2007].

Im vorliegenden Beitrag soll einmal weiter beleuchtet werden, in welcher Form die Chlorfracht auf den Überhitzerrohren abgeschieden wird, zum anderen sollen Transportvorgänge im Belag, auch durch Vergleich von Belagsstrukturen unterschiedlicher Anlagen mit unterschiedlichen Korrosionsraten, semiquantitative diskutiert werden. Grundlage der letzteren Diskussion ist ein von uns entwickeltes Modell (Horn 2007), das den schichtartigen Aufbau von Korrosionsprodukten am Überhitzerrohr und chemische Reaktionen an den Grenzflächen der Schichten berücksichtigt.

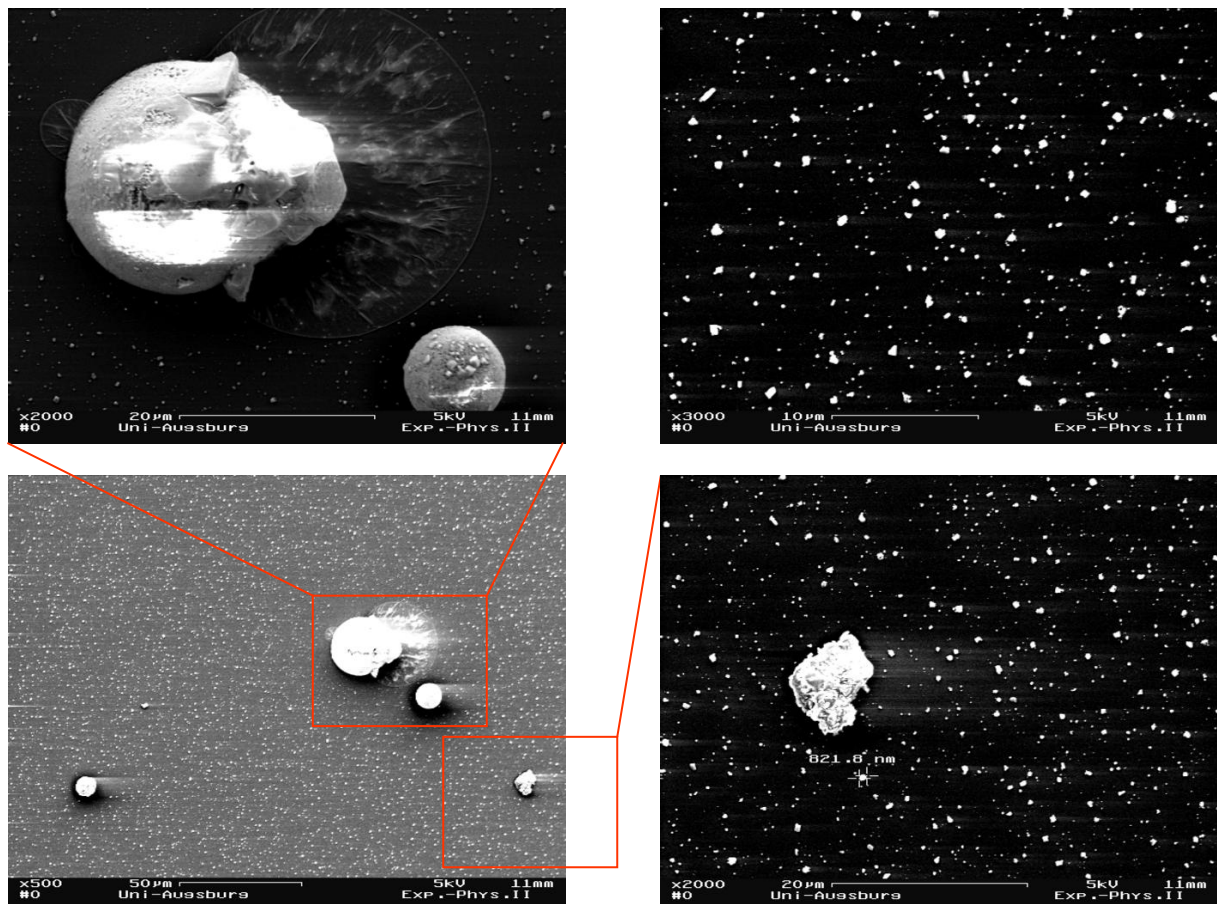
2. Transport zum Überhitzerrohr

Wesentliche Bestandteile des Rauchgases sind neben Stickstoff und Sauerstoff Wasser, SO_x ($x = 2,3$), die Chloride NaCl , KCl , CaCl_2 und im geringeren Maße ZnCl_2 und PbCl_3 . Messungen der Partikelgrößenverteilung im Rauchgasstrom (Deuerling 2007) und der chemischen Zusammensetzung der Partikel ergaben, dass kleinere Partikel wesentliche Anteile von NaCl und KCl enthalten, während größere Partikel einen hohen Ca- und Si-Anteil aufweisen. Um die Art der Partikel zu untersuchen, die auf das Überhitzerrohr auftreffen, wurden auf einer Sonde montierte oxidierte Si-Scheibchen von 1 cm Durchmesser als Substrate in den Gasstrom eingebracht. Substrate wurden sowohl auf der Anströmseite als auch auf der Abströmseite der

Sonde montiert. Der Durchmesser des Sondenrohrs entsprach dem Durchmesser der Überhitzerrohre. Die Substrate wurden mittels eines Hüllrohres beim Einbringen und Ausbau der Sonde gegen das Rauchgas abgeschirmt. Für die Durchführung der Messung wurde das Hüllrohr für zwei Sekunden zurückgezogen. Die Sonden-temperatur, und damit auch die Temperatur der Substrate, betrug während des gesamten Vorgangs 430 °C. Nach Abscheidung wurden die Substrate mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Silizium wurde als Material für die Substrate ausgewählt, da hier eine sehr glatte Oberfläche erzeugt werden konnte und damit auch Partikel im Größenbereich von einigen Nanometern elektronenmikroskopisch erfasst werden.

Abbildung 1 zeigt zwei verschiedene typische Bereiche des Substrats der Anströmseite. Das untere linke Bild zeigt einen weiten Bereich von rund 200 x 200 µm. Es ist eine sehr homogene Bedeckung der Oberfläche mit kleinen Partikeln zu

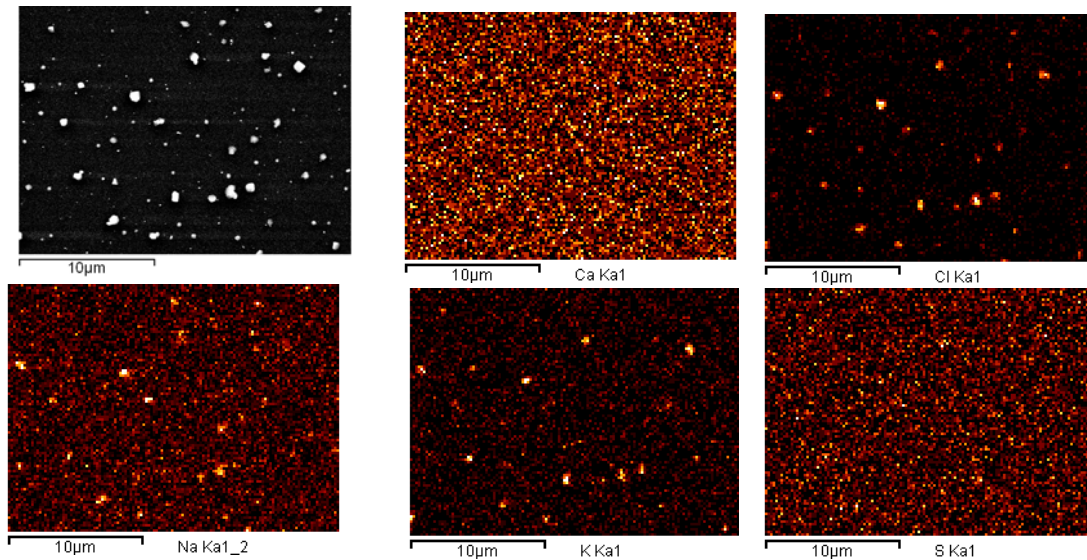
Abbildung 1 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines typischen Bereichs des Substrats (Anströmseite)



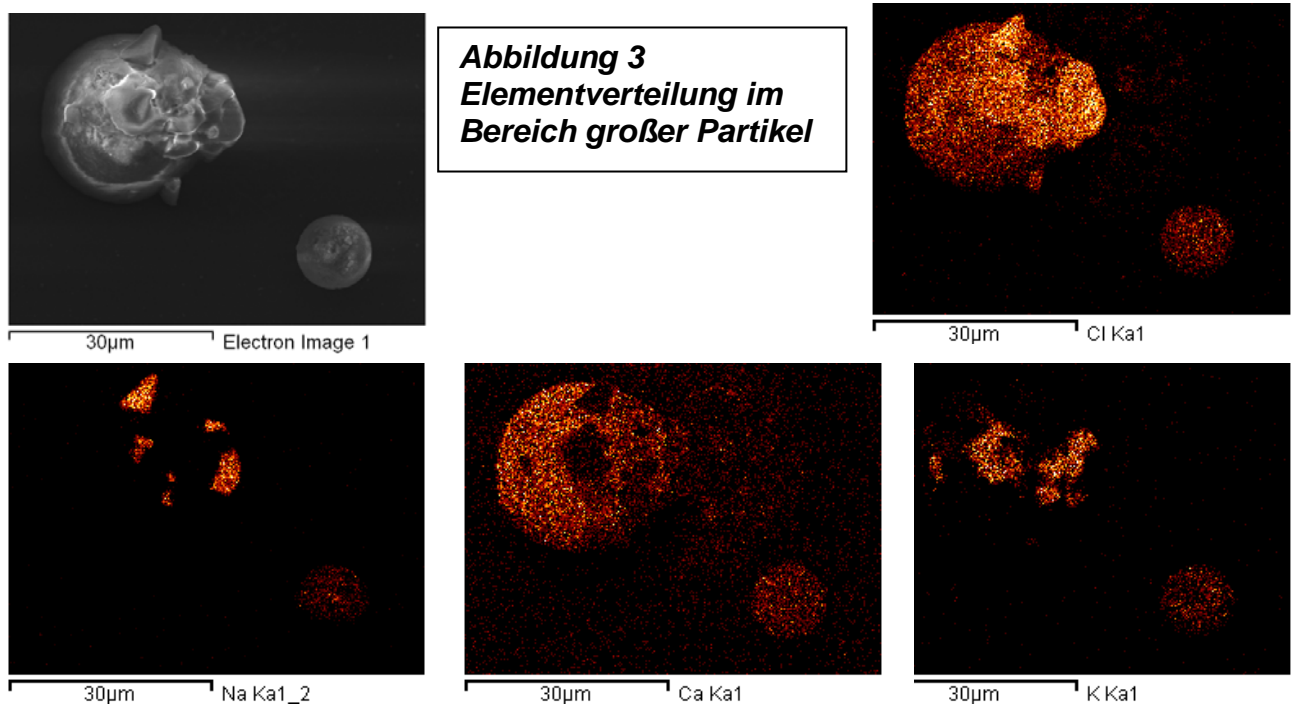
erkennen, wobei die Größe der kleinen Partikel im Bereich von 100 bis 500 nm liegt. Eine statistische Analyse ergibt einen durchschnittlichen Durchmesser von rund 220 nm. Zusätzlich zu der homogenen Verteilung kleiner Partikel findet man wenige

Partikel mit einem Durchmesser bis zu 20 µm. Eine chemische Analyse der Partikel mittels EDX ergibt folgendes Bild (Abbildung 2): Die kleinen Partikel bestehen im Wesentlichen aus NaCl oder KCl. Der Anteil von Schwefel oder Calcium in diesem

Abbildung 2: Elementverteilung im Bereich kleiner Partikel



Bereich ist vernachlässigbar klein. Eine chemische Analyse der großen Partikeln (Abbildung 3) ergibt einen hohen Anteil von Ca und Chlor, sowie kleinere Mengen von Na und K. Dabei lassen sich kleine Partikel identifizieren, die sich auf dem großen Partikel abgelagert haben und die wesentlich aus NaCl und KCl zu bestehen scheinen.

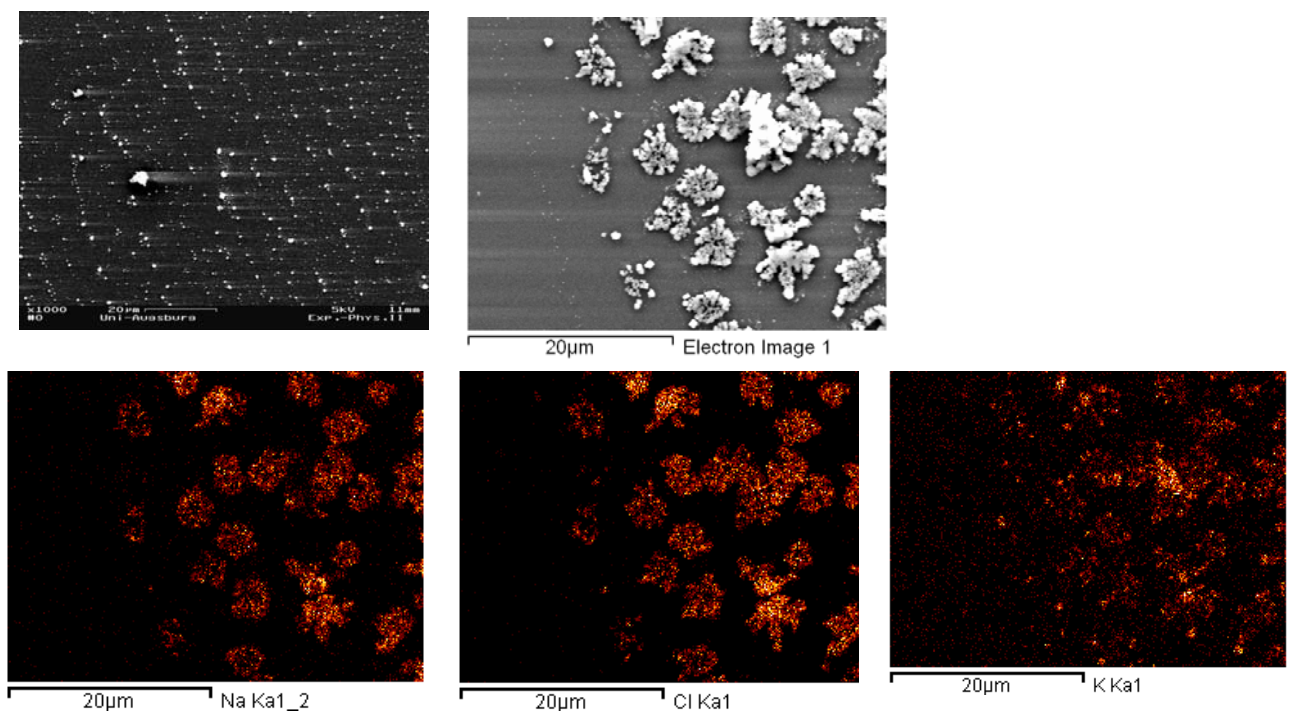


**Abbildung 3
Elementverteilung im
Bereich großer Partikel**

Neben den großen CaCl_2 – Partikeln finden sich weitere Partikel mit einem Durchmesser von einigen zehn μm , die im Wesentlichen aus Ca, Si und Sauerstoff bestehen. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit denen von Deuerling [Deuerling 2007]. Eine Abschätzung der gesamten Chlorfracht aus den abgeschiedenen Partikeln ergibt einen Wert von $0.05 \text{ g/m}^2 \text{ s}$, was ungefähr um einen Faktor zwanzig kleiner ist als die im Gasstrom transportierte Chlorfracht. Der Grund für diese Diskrepanz kann auf die Haftwahrscheinlichkeit der Partikel zurückgeführt werden, die kleiner als 1 sein wird. Ein quantitativer Vergleich mit der Abscheidung auf Überhitzerrohren kann nicht direkt erfolgen, da die Haftwahrscheinlichkeit auf einem Stahlrohr und auf einem Belag unterschiedlich zu dem auf einer SiO_2 – Fläche sein wird.

Die Abscheidung auf der Abströmseite unterscheidet sich von der auf der Anströmseite. Zwar finden sich auch hier wieder Partikel im Bereich von 200 nm, die in der chemischen Analyse (EDX) Na, K und Cl aufweisen, aber es werden keine großen Partikel mit Ca und Cl gefunden. Stattdessen gibt es Strukturen, die wieder

Abbildung 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme und Elementverteilung typischer Bereiche des Substrats (Abströmseite)

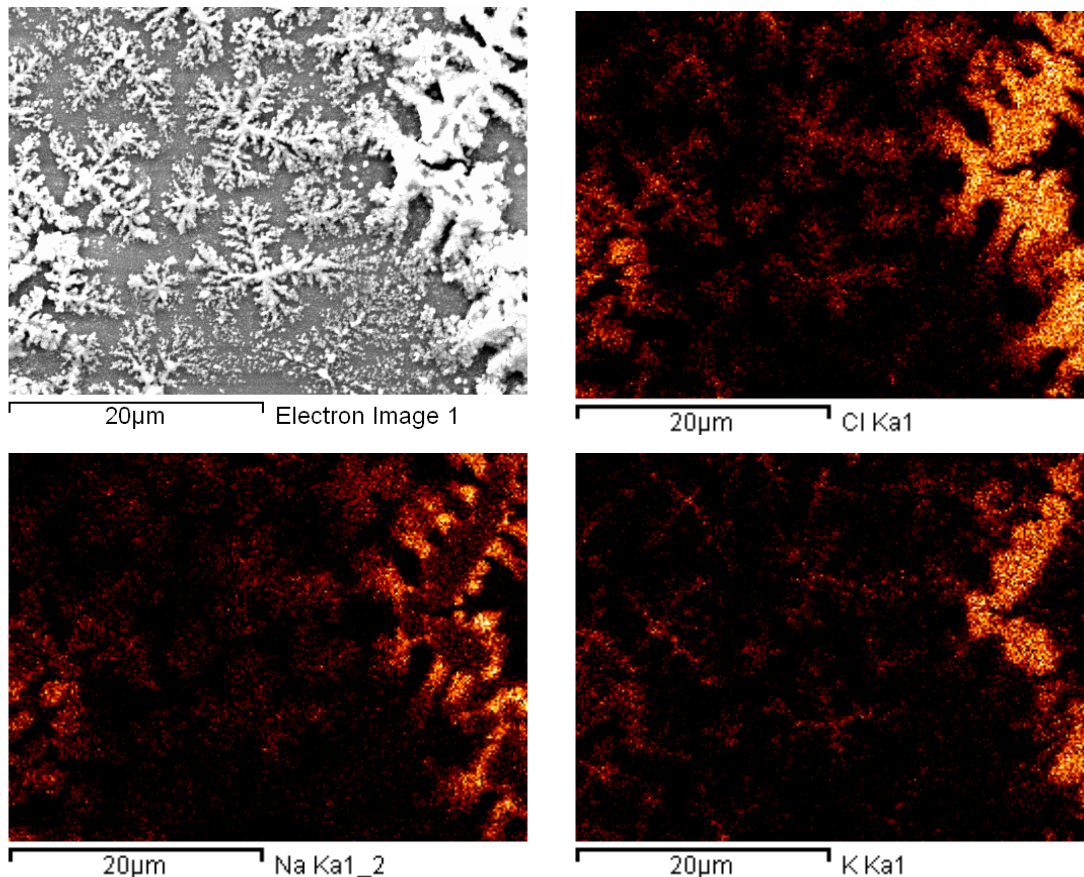


hauptsächlich aus Na, K und Cl bestehen, die auf einen Wachstumsprozess hindeuten (oben, zweites Bild von links in Abbildung 4). Dies wird noch klarer in Abbildung 5. Die beobachteten Dendritenstrukturen könnten auf eine Abscheidung aus der Gasphase hindeuten.

Zusammenfassend bestätigen die hier gezeigten Messungen die Aussage, dass CaCl_2 in der Form größerer Partikel ($> 10 \mu\text{m}$) auftreten, und damit bevorzugt auf der

Anströmseite abgeschieden werden, während NaCl und KCl - Partikel sehr viel kleinere Durchmesser aufweisen. NaCl und KCl scheint sich zusätzlich auch aus der Gasphase abzuscheiden, zumindest auf der Abströmseite der Überhitzerrohre.

Abbildung 5: Elektronenmikroskopische Aufnahme und Elementverteilung eines typischen Bereichs des Substrats (Abströmseite)

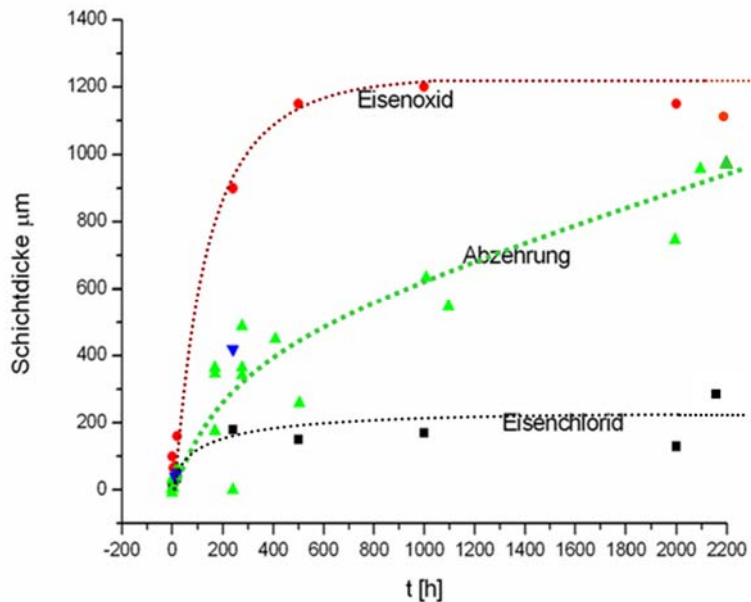


3. Transport in Belag und Korrosionsprodukt

Sondenmessungen in verschiedenen Anlagen haben gezeigt, dass sich nach ca. 10 Tagen eine im Sinne eines stationären Zustands stabile Schichtstruktur ausbildet (vom Rohr ausgehend Stahl – Eisenchlorid – (Eisensulfid) – reines Eisenoxid – Eisenoxid mit eingelagerten Chloriden und Sulfaten – Belag). Die zeitliche Entwicklung der Schichtdicken von Eisenchlorid und Eisenoxid und der Rohrabzehrung gemessen in der MVA Schweinfurt im 3. Zug zeigt Abbildung 6. Sowohl die Dicke der Eisenchloridschicht als auch die der Eisenoxidschicht sättigen nach 200 h bzw. 400 h, wobei die exakten Zeiten bis zum Erreichen der Sättigung als auch die Dicke der Schichten je nach Anlage und Bedingungen (Rauchgastemperatur, Chlorfracht) unterschiedlich sein können. Insbesondere die Dicke der Eisenchloridschicht kann um Faktoren variieren, während die Eisenoxidschicht immer um eine Dicke von ungefähr 1.5 mm sättigt. Beispielsweise stieg die Dicke der Eisenchloridschicht von rund 200 µm auf 600 µm an als zusätzlich

zur normalen Chlorfracht die Sonde einem NaCl - Aerosol ausgesetzt wurde, wobei die Chlorfracht ungefähr auf den doppelten Wert anstieg. Damit verbunden waren eine Zunahme der Korrosion (bestimmt aus der Messung des Polarisationswiderstands) und ein Anstieg der Chlorkonzentration im Belag.

Abbildung 6: Schichtdicke (Eisenoxid und Eisenchlorid) und Rohrabzehrung gemessen in der MVA Schweinfurt (3. Zug)



Diese Beobachtung ist konsistent mit der Tatsache, dass in Anlagen mit hoher Korrosion auch eine erhöhte Dicke der Eisenchloridschicht und der Chlorkonzentration im Belag gemessen wird.

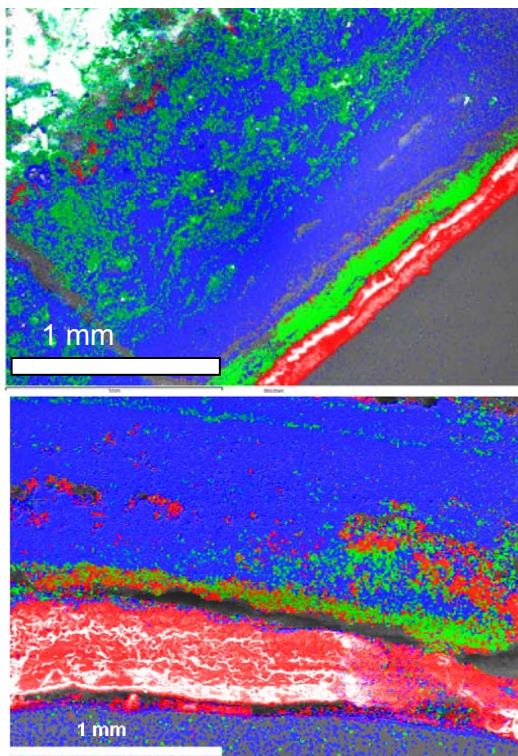
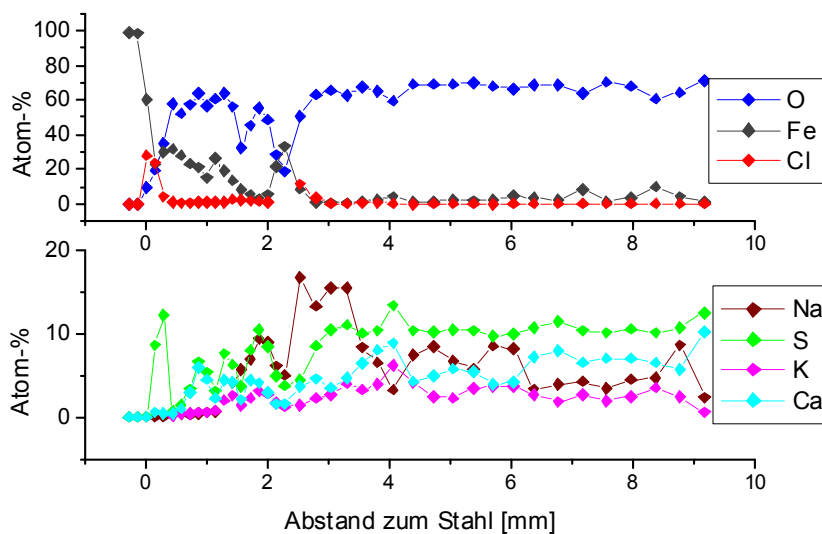
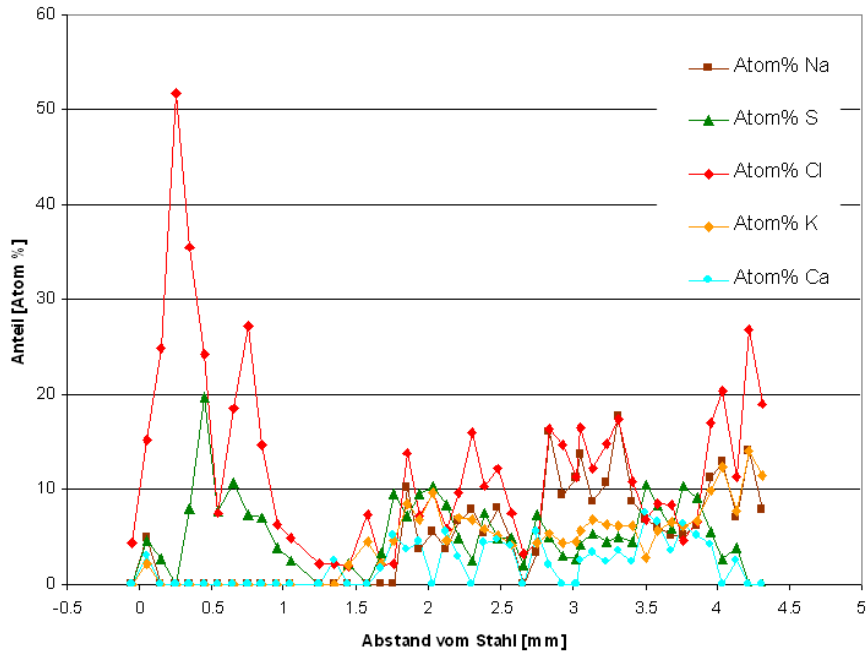


Abbildung 7: Vergleich der Eisenchlorid-schichtdicke in zwei Anlagen mit stark unterschiedlicher Korrosion

Als Beispiel zeigt Abbildung 7 die Schichtstruktur gemessen in Rohrwandnähe in der MVA Schweinfurt im Vergleich zu einer Anlage mit einer um einen Faktor vier höheren Korrosionsrate. Im letzteren Fall wird eine deutlich erhöhte Eisenchlorid-schichtdicke gemessen. Außerdem findet sich im Belag der Anlage mit höherer Korrosionsrate eine deutlich erhöhte

Chlorkonzentration (s. Abbildung 8), die vom Rohr nach außen hin ansteigt.

Abbildung 8: Vergleich der Chlorkonzentration im Belag von zwei Anlagen mit stark unterschiedlicher Korrosion. Oberes Bild: Anlage mit stärkerer Korrosion; unteres Bild: Anlage mit geringerer Korrosion.



Wird kein Chlor in den Außenbereich des Belags nachgeliefert geht die Korrosionsrate im Verlauf von Stunden gegen Null (Haider 2007), d.h. es muss ein ständiger Fluss von Chlor von außen hin zum Rohr existieren.

Aufgrund von an der MVA Schweinfurt mittels Sonden durchgeführten Messungen wurde folgendes Modell für die Korrosion am Überhitzer entwickelt: durch Reaktion mit SO_2 oder SO_3 sulfatieren die außen an den Belag antransportierten Chloride und setzen Chlor frei. Ein Transport des freigesetzten Chlors nach innen ist über die gesamte Reisezeit möglich, da nach Untersuchungen von Harpeng [HARPENG,2006] die Beläge aufgrund ihrer porösen Struktur keine nennenswerte Barriere für

Gastransport bis zur Eisenoxidschicht darstellen. Dies gilt allerdings sowohl für Chlor als auch für Sauerstoff. Um einen hinreichenden Transport von Chlor durch die Eisenoxidschicht zu gewährleisten muss auch diese Schicht eine gewisse Porosität aufweisen. Die Existenz einer Eisenchlorid ($\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$)- und einer Eisensulfid (FeS) – Schicht in Rohrnähe erfordern allerdings einen verschwindend geringen Sauerstoffpartialdruck in diesem Bereich, d.h. die Eisenoxidschicht muss eine gute Barriere gegen Sauerstofftransport bilden. Auf diese Problematik soll im Folgenden noch weiter eingegangen werden.

Die Tatsache, dass die Korrosion auch nach Bildung der Eisenoxidschicht weiter fortschreitet zeigt, dass Chlor die Eisenoxidschicht durchdringen kann. An der Grenzfläche Eisenoxid-Eisenchlorid reagiert es mit FeCl_2 teilweise zu (bei dieser Temperatur gasförmigem) FeCl_3 . Ein Teil des Cl wird in das Chloridgitter unter Bildung von überstöchiometrischem FeCl_{2+x} eingebaut und kann durch Diffusion zur Rohroberfläche transportiert werden. Bei hinreichender Porosität der Eisenchloridschicht ist auch ein Gastransport oder, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer als die Porengröße ist, auch Knudsen Diffusion denkbar. Bei hinreichend kleinen Sauerstoffpartialdrücken, auf die die Existenz von Eisenchloridschicht und Eisensulfidschicht hindeuten, kann die Eisenoxidbildung unterdrückt werden und der Abbau des Eisens vollständig über das Verdampfen von $(\text{FeCl}_3)_2$ erfolgen.

Die oben beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Die gestrichelten Pfeile stellen den Gasphasentransport dar, die durchgezogenen die chemischen Reaktionen.

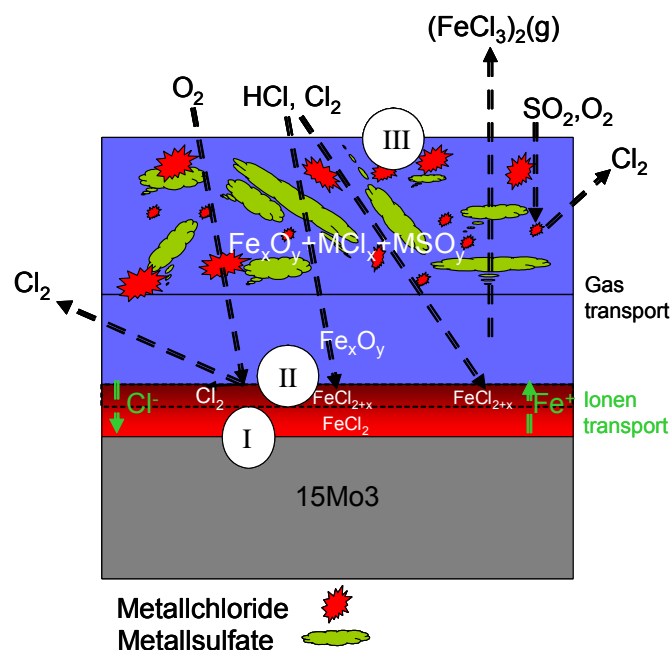


Abbildung 9: schematisches Modell der Transportvorgänge und chemische Reaktionen in Nähe der Rohrwand

Versucht man dieses Bild zu quantifizieren so kann man als bekannte Größe von dem Eisenabtrag eines Überhitzerrohres ausgehen. Bei einem Abtrag von 2 mm pro Jahr ergibt sich ein Strom von Fe-Ionen zu (im Folgenden werden für Transportvorgänge die Fick'schen Gesetze zugrunde gelegt)

$$j_{Fe} = 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

Für den Transport von Fe durch die Chloridschicht kann zunächst die Diffusionskonstante abgeschätzt werden aus dem ersten Fick'schen Gesetz:

$$j_{Fe} = -D_{Fe} \frac{\partial c_{Fe}}{\partial x}$$

Für den die Diffusion treibenden Konzentrationsgradienten des Eisens setzen wir als Konzentration innen (am Stahl) die von reinem Eisen:

$$c_{Fe}^{rein} = 7.9 \text{ g/cm}^3 = 0.14 \text{ mol/cm}^3$$

Beträgt an der Grenzfläche Chlorid – Oxid die Eisenkonzentration die Hälfte dieses Wertes und ist die Dicke der Chloridschicht $d_{\text{Chlorid}} = 100 \mu\text{m}$, ergibt sich ein Gradient der Konzentration von:

$$\frac{\partial c_{Fe}}{\partial x} \approx \frac{c_{Fe}^{rein} - c_{Fe}^{Chlorid}}{d_{\text{Chlorid}}} = 7 \text{ mol/cm}^4$$

Hieraus folgt ein Diffusionskoeffizient von

$$D_{Fe} \approx 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Dieser Wert ist zwar hoch, aber durchaus realistisch für Diffusion in relativ offenen Kristallstrukturen mit einer hohen Defektdichte. Umgekehrt ist eine Diffusion von Chlor durch die Eisenchloridschicht mit einem ähnlichen Wert der Diffusionskonstanten möglich.

Da die Eisenoxidschicht sättigt muss das Eisen aus dem rohrnahen Bereich über die Eisenoxidschicht nach außen transportiert werden. Wie oben diskutiert kann ein solcher Transport in Form von $(\text{FeCl}_3)_2$ erfolgen. Der Dampfdruck dieser Verbindung beträgt bei 700 K ungefähr 10^5 Ps. Nimmt man an, dass auf der rohrabgewandten Seite der Eisenoxidschicht der Partialdruck von $(\text{FeCl}_3)_2$ vernachlässigbar ist, so ergibt sich aus

$$j_{Fe} = 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

und der Partialdruckdifferenz ein Diffusionskoeffizient für die $(\text{FeCl}_3)_2$ – Diffusion durch die Eisenoxidschicht von

$$D_{FeCl_3} \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

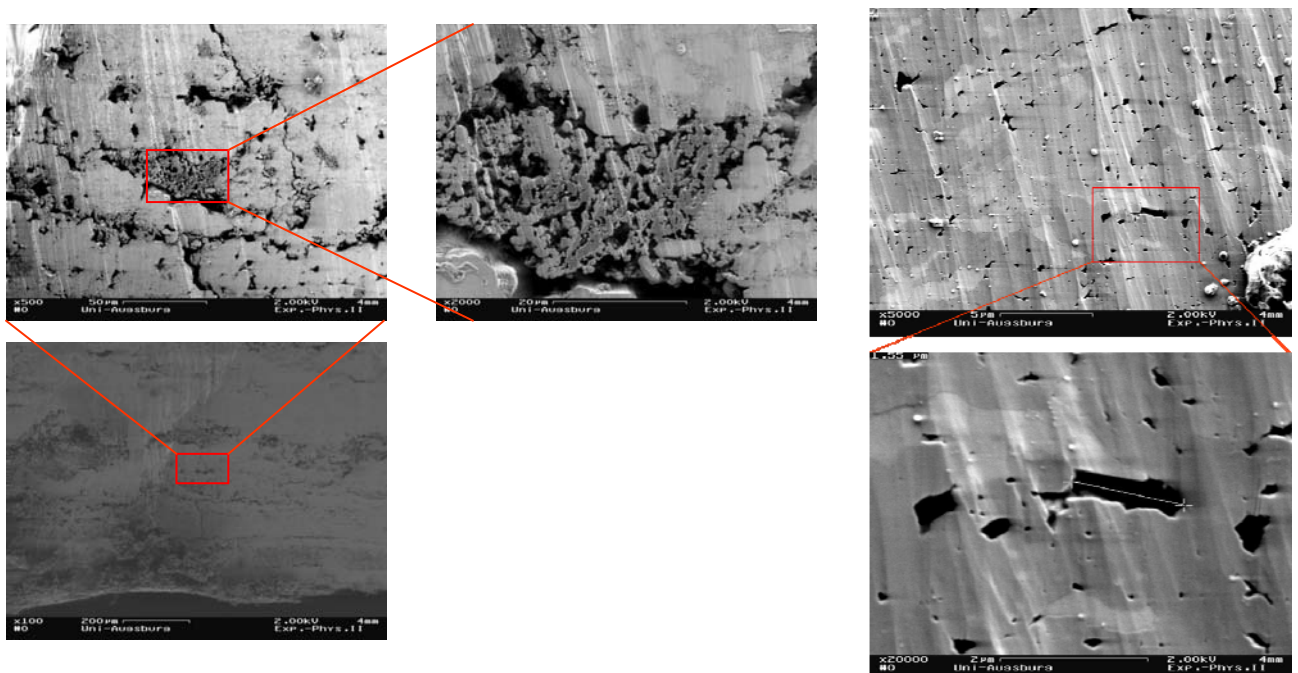
Unter Annahme einer ungehinderten Gasdiffusion ergäbe sich ein Diffusionskoeffizient von

$$D_{FeCl_3} \approx 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Diese Abschätzung zeigt, dass die Näherung einer ungehinderten Gasdiffusion nicht zutrifft, sondern dass die Eisenoxidschicht zu einer so starken Reduktion der Diffusion führt, einmal durch die Reduktion der zu Verfügung stehenden Fläche, zu anderen durch eine Wechselwirkung zwischen transportierten Molekülen und Porenoberflächen des Eisenoxids.

Damit Eisenionen aus dem Stahl gelöst werden können und sich zu Eisenchlorid verbinden, muss ein entsprechender Strom von Chlor von außen zur Eisenchloridschicht vordringen. Nimmt man für die Chlordiffusion den gleichen Diffusionskoeffizienten an wie für die $(FeCl_3)_2$ – Diffusion an, ergibt sich ein unrealistischer Wert für den Konzentrationsunterschied (entsprechend einem Druckunterschied von 1 bar) des Chlors über die Eisenoxidschicht, d.h. der Diffusionskoeffizient für die Chlordiffusion sollte deutlich größer sein. Ein größerer Diffusionskoeffizient lässt sich einmal durch die kleinere Masse und den geringeren Durchmesser des Cl_2 – Moleküls begründen. Diese Faktoren alleine erscheinen aber nicht ausreichend. Darüber hinaus ist aber auch die Annahme gerechtfertigt, dass das polare $(FeCl_3)_2$ – Molekül stärker mit den Porenoberflächen des Eisenoxids wechselwirkt als das unpolare Cl_2 – Molekül.

Abbildung 11: REM Aufnahmen der Eisenoxid Morphologie an unterschiedlichen Stellen der Eisenoxidschicht



Elektronenmikroskopische Aufnahmen der auf einer Sonde bei $T = 430\text{ °C}$ gebildeten Eisenoxidschicht zeigt Abbildung 11. Die Schicht weist eine Porosität auf (Poren im Bereich von 100 nm bis zu einigen μm), die mit den obigen Überlegungen kompatibel erscheint.

Problematisch erscheint allerdings das Auftreten des kleinen Sauerstoffpartialdrucks in Rohrnähe, da diese poröse Struktur auch eine entsprechende Sauerstoffdiffusion erlauben sollte. Auch hier bietet sich zum jetzigen Zeitpunkt die Möglichkeit einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Sauerstoffmolekül und Eisenoxidoberfläche im Vergleich zum Chlormolekül an. Eine weitere Möglichkeit wäre die Dissoziation des Chlormoleküls auf der Eisenoxidoberfläche und der Transport als Chlorradikal. Leider ist zur Zeit die Datenbasis noch unzureichend um eine weitergehende Erklärung für den unterschiedlichen Transport von Sauerstoff und Chlor durch die Eisenoxidschicht zu liefern.

Zusammenfassung

Aus Messungen von auf einer Sonde abgeschiedenen Partikeln bestätigt sich das Bild, dass CaCl_2 – Partikel und Alkalichloridpartikel unterschiedliche Größe aufweisen, was zu einer bevorzugten Abscheidung von Ca-Partikeln auf der Anströmseite zu führen scheint. Zudem ergeben sich aus der Form abgeschiedener Strukturen Hinweise auf eine Gasabscheidung von Alkalichloriden. Der Transport von Spezies innerhalb des Belags und insbesondere des Korrosionsprodukts wurde betrachtet. Die rohрнаhe Eisenoxidschicht weist eine poröse Struktur auf, die nach ersten Abschätzungen einen starken Einfluss auf die Diffusion der Spezies zu haben scheint. Um eine wirklich quantitative Betrachtung der Transportvorgänge in Nähe der Rohrwand durchzuführen, sind allerdings noch weitere Experimente zur Bestimmung von Materialparametern notwendig.

Literatur

[CRAWFORD,1972] CRAWFORD, J. H.; SLIFKIN, L.M.: Point Defects in Solids, Vol.1, General and Ionic Crystals. In: . New York, London: Plenum Press, 1972

[Haider,2005] Haider F., Horn S., Waldmann B.; Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten; VDI-Wissensforum, Hannover 2005

[Haider,2006] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R.; Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände; Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg

[Haider,2007] Haider F., Horn S., Waldmann B.; Warnecke, R Korrosionssonden-Ergebnisse zu Messungen in verschiedenen Anlagen, VDI-Wissensforum, Frankfurt 2007.

[HARPENG,2006] HARPENG, J. ; R. WARNECKE: Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen . In: VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25./26.04.2006

[Horn, 2005] Horn S, Haider F., Warnecke R., Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten, Seminar VDI - Wissensforum: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Hannover (2005)

[Horn, 2006] Horn S., Haider F., Waldmann B., Warnecke R.; Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront- sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer-Korrosion erforderlich? Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg

[Horn, 2007] Horn S., Haider F., Waldmann B., Warnecke R.; Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront- Modell für die Korrosion im Bereich 300 °C bis 500 °C Rohrwandtemperatur, VDI-Wissensforum; Seminar 430507; 2007 Frankfurt

[Deuerling, 2007] Deuerling C., Maguhn J., Nordsieck H., Benker B., Zimmermann R., Warnecke R.; Veränderung der Chlorid-Fracht durch Schwefelzugabe zur Vermeidung von Korrosion im Kessel, VDI-Wissensforum; Seminar 430507; 2007 Frankfurt

[Lin, 1993] Lin S. H., Wärme- und Stoffübertragung 28, 411-415 (1993)

[Brenan, 1993] Brenan, J.M., Contrib Mineral Petrol (1993) 115:215-224