



# Validierung des Korrosionsdiagramms und Einfluss der Strömung auf die Korrosionsgeschwindigkeit

S. Maisch<sup>1</sup>, R. Warnecke<sup>2</sup>, B. Waldmann<sup>3</sup>, F. Haider<sup>1</sup>, S. Horn<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universität Augsburg, Institut für Physik,  
Universitätsstraße 1, 86135 Augsburg

<sup>2</sup>Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,  
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

<sup>3</sup>Corrmoran GmbH,  
Am Mittleren Moos 48, 86167 Augsburg

Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen

VDI – Fachkonferenz

Stuttgart, 23.-24.06.2009

## Inhalt

1. Motivation .....	2
2. Messpositionen und Messprinzip .....	3
3. Zeitabhängigkeit der Kalibrationsfaktoren .....	6
4. Einfluss der Rauchgastemperatur .....	10
5. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit .....	14
6. Korrosionsdiagramm .....	16
7. Zusammenfassung .....	20
8. Danksagung .....	21
9. Literatur .....	21

Referent: Simone Maisch, Universität Augsburg | Vortrag: Validierung des Korrosionsdiagramms und Einfluss der Strömung auf die Korrosionsgeschwindigkeit

## 1. Motivation

Die energetische Nutzung der bei der Abfallverbrennung freigesetzten Wärme geht, wie schon vielfach beschrieben, mit einer massiven Korrosion der hierfür erforderlichen Wärmetauscher einher. Eine Reduktion dieser erheblichen Kosten verursachenden Korrosion ist nur möglich, wenn neben der Überwachung der Rauchgas- und Aerosolzusammensetzung vor allem zeitlich aufgelöste Messungen des Korrosionsangriffs bei gleichzeitiger Erfassung der Prozessparameter der Müllverwertungsanlagen (MVA) erfolgen.

An der Universität Augsburg wurde eine Sonde entwickelt, die auf Basis von elektrochemischen Messungen über den linearen Polarisationswiderstand die Online – Erfassung des Korrosionsangriffs in MVA ermöglicht. Primäres Ziel ist es hierbei Aussagen über den aktuellen Zustand der Überhitzer zu machen. Daher wird die Sonde bevorzugt im Fall der Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH (GKS) im 3. Zug eingesetzt. Neben der elektrochemischen Messung werden die Korrosionsprodukte und Beläge, die sich auf den Sondenringen ausbilden nach dem Ausbau der Sonde aus der MVA mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) auf ihre chemische Zusammensetzung hin analysiert.

Eine notwendige Voraussetzung für die Interpretation der Messungen und somit der Minimierung der verursachten Schäden ist ein Verständnis der Korrosionsprozesse und die Identifizierung der Parameter, die den Korrosionsangriff beeinflussen und nach Möglichkeit eine Quantifizierung ihres Einflusses. Nach momentanem Kenntnisstand spielen folgende Parameter eine entscheidende Rolle:

- Rauchgastemperatur: Neben den Messungen im 3. Kesselzug werden auch Messungen im 1. und 2. Zug, also bei höheren Rauchgastemperaturen durchgeführt.
- Rohrwandtemperatur: Standardmäßig wird die Sonde analog zu den Überhitzern bei 430°C betrieben, über die Kühlleistung sind Variationen der Sondentemperatur zwischen 260 und 500°C möglich, diese werden zur Quantifizierung des Flingerschen - Korrosionsdiagramms [Kümmel, 1994] durchgeführt
- Strömungsgeschwindigkeit: Im Kessel variiert die Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases und somit die angelieferte Chloridmenge zum Teil erheblich. Ob und inwieweit dies einen Einfluss auf den Korrosionsangriff hat, soll anhand von Messungen bei annähernd gleicher Rauchgastemperatur und unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt werden.
- Rauchgaszusammensetzung: Für die Hochtemperaturchlorkorrosion sind hauptsächlich die partikel- oder gasförmig über das Rauchgas antransportierten Chloride und deren Umsetzung mit Schwefel zu Sulfaten und reaktivem Chlor verantwortlich. Somit hängt die Korrosion von der Zusammensetzung des Rauchgases, der Müllzusammensetzung und Menge und der Feuerung ab.

## 2. Messpositionen und Messprinzip

Die im Folgenden vorgestellten Messungen mit der Sonde wurden alle in der GKS durchgeführt. Zur Quantifizierung der in Kapitel 1 beschriebenen Parameter wurden neben dem 3. Zug auch im 1. und 2. Zug an verschiedenen Positionen in den Kesselzügen Messungen durchgeführt. Die Messpositionen sind in den Kesselschnitt in Abbildung 1 eingezeichnet. Aufgrund von zeitweiligen Stillständen während der Revision wurde an zwei verschiedenen Linien gemessen.

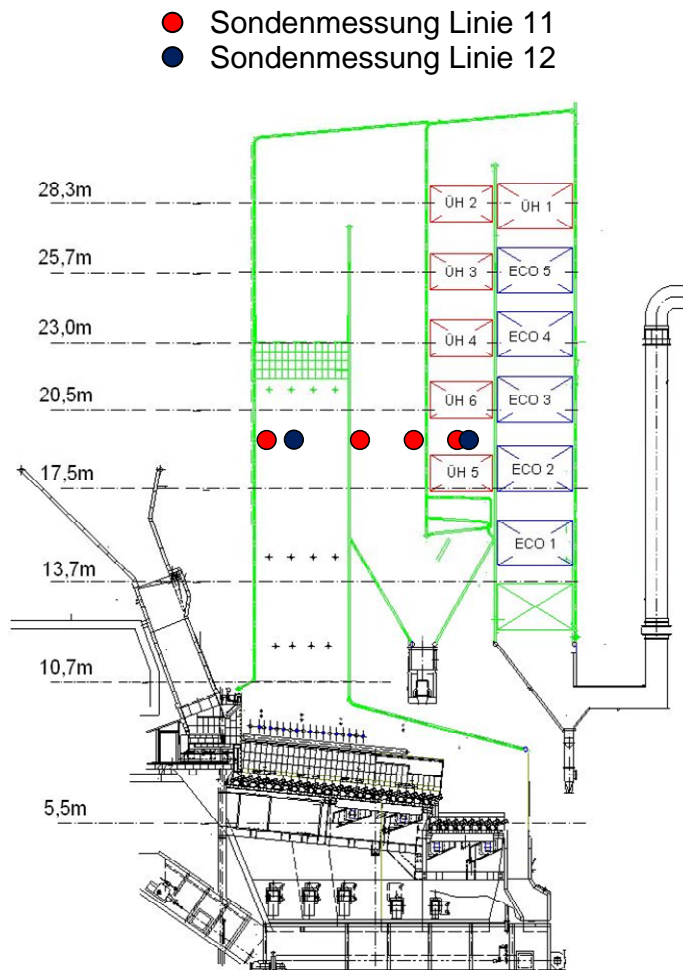


Abbildung 1: Messpositionen in der GKS an Linie 11 und 12

Die Rauchgastemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit an den verschiedenen Messstellen wurde aus Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulationen [Warnecke, 2008], siehe Abbildung 2 und Abbildung 3 abgeschätzt. Vor allem im 2. Zug besteht ein großer Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit zwischen der Zugvorder- (VW) und Zugrückwand (RW), vgl. Tabelle 1. Für die Rauchgastemperaturen sind ergänzend die durch die GKS mittels eines Absaugpyrometers ermittelten Werte angegeben.

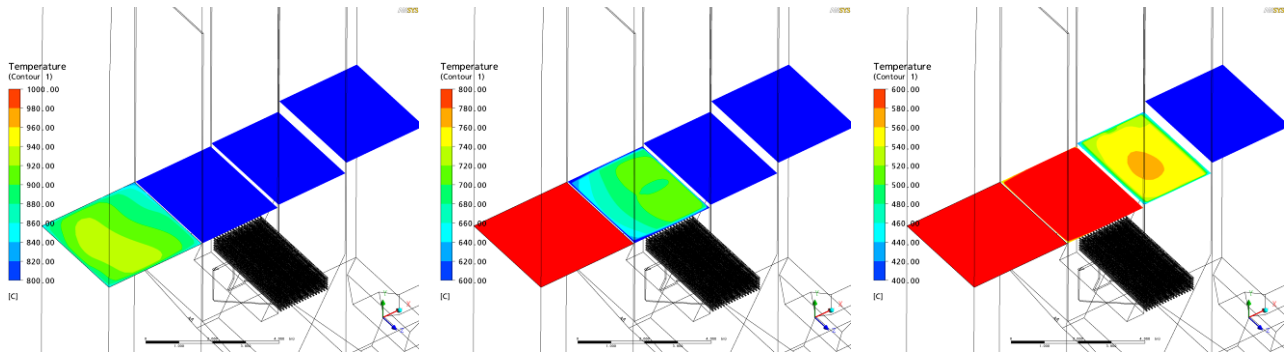


Abbildung 2: CFD – Simulationen der Temperaturverteilung an Linie 11 in der GKS [Warnecke, 2008]

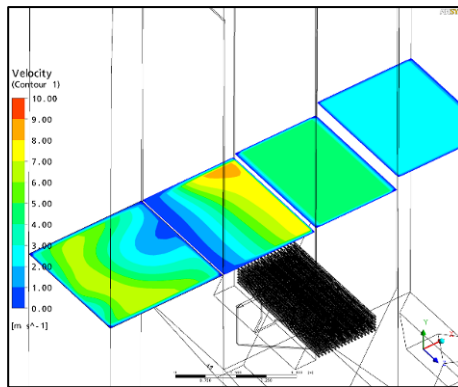


Abbildung 3: CFD – Simulation der Strömungsgeschwindigkeit in der GKS [Warnecke, 2008]

Position	Linie	Rauchgas-Temperatur [°C] aus CFD	Rauchgas-Temperatur [°C] Gemessen mit Absaugpyrometer durch die GKS in KW 20, 2009	Rohrwand-Temperatur [°C]	Rauchgas-Geschwindigkeit [m/s], ca.
1. Zug, Vorderwand	11	940	980	430, und Variationen	5 - 6
1. Zug, Mitte	12	940	980	430, und Variationen	6 - 7
2. Zug, Vorderwand	11	670		430	2
2. Zug, Rückwand	11	710	680	430, und Variationen	7
3. Zug, Mitte	11	580	570	430	5
3. Zug, Mitte	12	580	570	430	5

Tabelle 1: Übersicht über die Messpositionen und Umgebungsparameter

Das Messprinzip der Korrosionssonde soll hier nur kurz vorgestellt werden. Eine genauere Beschreibung findet sich unter [Waldmann, 2009]. Auf einer wassergekühlten Trägerlanze befindet sich der luftgekühlte Messkopf, vgl. Abbildung 4. Die eingebrachten Messringe werden auf konstanter Temperatur, standardmäßig wie die Überhitzer auf 430°C, gehalten. Es wird eine 3-Elektroden-Schaltung verwendet, wobei die Referenzelektrode

aus Inconel und die Mess- (Arbeits-) und Gegenelektrode aus 15Mo3-Stahl bestehen. Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen werden die Ringe, die gegeneinander mittels Keramikringen elektrisch isoliert sind, einzeln elektrisch kontaktiert.

Die Messung besteht in der Aufnahme des Korrosionsstroms als Funktion der angelegten Spannung und in der Aufnahme des freien Korrosionspotentials. Beide Größen werden mit Hilfe eines Potentiostaten gemessen, das freie Korrosionspotential mit einer hochohmigen Spannungsmessung zwischen Mess- und Referenzelektrode, der Polarisationsleitwert bzw. -widerstand, indem zwischen Mess- und Gegenelektrode eine Überspannung gelegt wird, vgl. Abbildung 5, deren Wert durch die Messung der Spannung zwischen Mess- und Referenzelektrode geregelt wird. Gemessen wird hierbei der Strom als Funktion der Überspannung. Aus Korrosionsstrom und Spannung wird der Polarisationsleitwert, Leitwert oder auch Korrosionsleitwert (KLW) genannt, berechnet. Dieser ist ein Maß für den momentanen Korrosionsangriff, d.h. den Abtrag von Eisen aus den Elektroden, während das Korrosionspotential im Prinzip ein Maß für die Korrosionsanfälligkeit des Materials ist. Allerdings ist die Größe des Korrosionspotentials schwieriger zu interpretieren, da sie auch von den Konzentrationsgradienten im Elektrolyten beeinflusst wird. Im Folgenden werden nur Messungen des KLW vorgestellt.

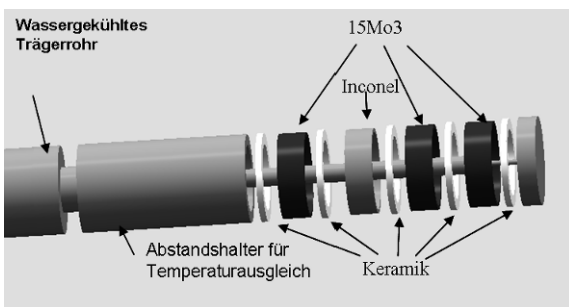


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Sondenkopfes

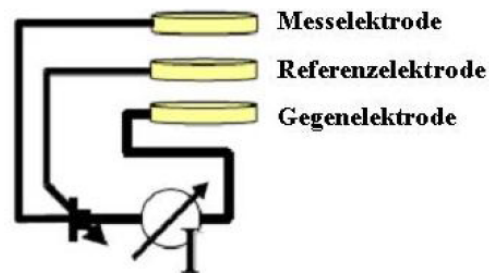


Abbildung 5: Skizze zur Messung des Korrosionsleitwerts

Unter der Annahme, dass der KLW hauptsächlich vom Durchtritt der Eisenionen die den Stahl verlassen, bestimmt ist und dass der Einfluss des Elektrolytwiderstands klein ist [Schettler, 2004], kann aus dem KLW im Prinzip direkt auf den Materialabtrag geschlossen werden. Hierbei sind allerdings die Geometrie der Elektroden und die Komplexität der Elektrolytschichten zu beachten, so dass für die Messungen die Umrechnung des KLW in den Materialabtrag kalibriert werden muss. Daher wird ein weiterer Ring aus 15Mo3-Stahl auf dem Sondenkopf montiert, über dessen Gewichtsverlust der tatsächliche Materialabtrag nach der Messung ermittelt wird. Aus dem Gewichtsverlust  $d$  dieses Rings in mm und dem über die gesamte Messzeit integrierten KLW  $P_L$  erhält man einen Kalibrationsfaktor  $b$ , siehe (1). Um die tatsächliche Abzehrrate  $\delta$  in mm/h während der Messung zu bestimmen werden die zeitabhängigen KLWs  $p_L(t)$  mit  $b$  multipliziert, siehe (2).

$$b = \frac{d}{P_L} \quad \text{mit} \quad P_L = \int p_L dt \quad (1)$$

$$\delta = p_L(t) \cdot b \quad (2)$$

In Abbildung 6 ist eine Messung aus dem 3. Zug dargestellt. Es ist auf der rechten y-Achse der gemessene KLV und auf der linken die berechnete Abzehrrate aufgetragen. Aufgrund des notwendigen Aufbaus einer ionenleitenden Elektrolytschicht zu Beginn der Messung steigen die KLVs langsam an, d.h. der Korrosionsangriff wird zu Beginn vermutlich unterschätzt. Da die tatsächliche Abzehrung erst nach der Messung ermittelt wird, kann dieser Effekt auch durch den Kalibrationsfaktor nicht ausgeglichen werden. Es stellt sich somit die Frage nach dem zeitlichen Zusammenhang zwischen Abzehrung am Gewichtsverlust und Verweilzeit der Sonde in der Anlage. Im eingefärbten Bereich am Ende der Messung fand eine Sprengreinigung im 3. Zug der GKS statt, bei der vermutlich die Korrosionsprodukte und Beläge von der Sonde und somit die für die Messung notwendige ionenleitende Schicht abgetragen wurden, was den Abfall des Signals erklärt.

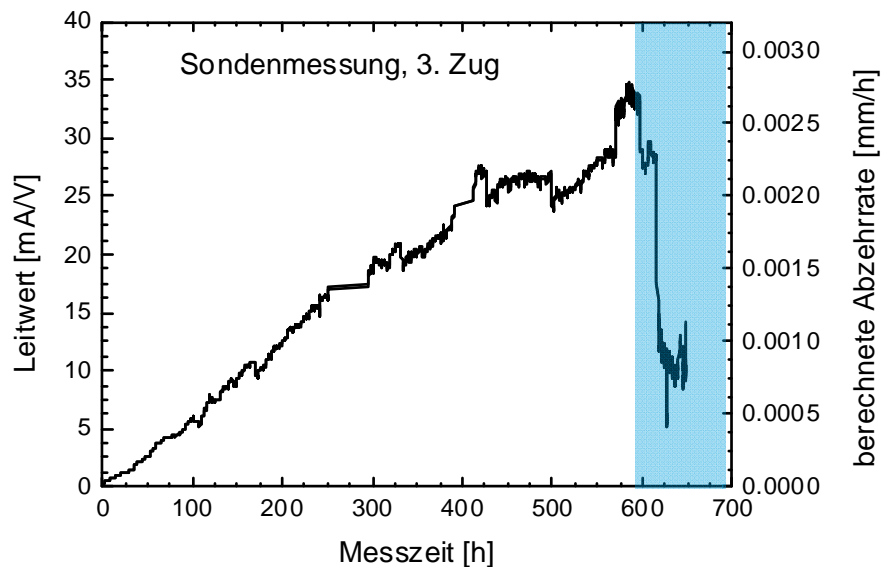


Abbildung 6: Sondenmessung im 3. Zug, Umrechnung der KLVs in eine Abzehrrate, der Abfall am Ende der Messung rührt von einer Sprengreinigung und somit einem Abplatzen der Beläge her

### 3. Zeitabhängigkeit der Kalibrationsfaktoren

In Abbildung 7 sind die Abzehrungen am Gewichtsring in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Sonde in der Anlage von den bisher in den letzten Jahren durchgeführten Messungen im 3. Zug aufgetragen. Man erkennt, wie in Kapitel 2 bereits vermutet, dass zu Beginn der Messungen bzw. bei kürzeren Verweilzeiten ( $t < 600$  h) ein im Vergleich zur Verweilzeit stärkerer Materialabtrag stattfindet. Dies kann durch die noch nicht vorhandenen Korrosionsprodukte und Beläge auf der Stahloberfläche und somit einem ungehinderten Angriff des reaktiven Chlors, das das Eisen unter Bildung von Eisenchlorid löst, erklärt werden. Unter diesem Gesichtspunkt, wird deutlich, dass bei der Kalibrierung der KLVs, wie in Kapitel 2 beschrieben, vor allem die Anfangsphase der Messungen verfälscht wird. Daher wird die Abhängigkeit der Abzehrung nun durch die zeitabhängige Funktion  $d(t)$  beschrieben. Die Abzehrrate  $\delta$  kann dann aus dem integrierten Leitwert  $P_L(t)$ , der ebenfalls zeitabhängig ermittelt werden kann, vgl. Abbildung 8, den gemessenen KLVs  $p_L(t)$  und  $d(t)$  berechnet werden, vgl. (3) und (4).

$$b(t) = \frac{d(t)}{P_L(t)} \quad (3)$$

$$\delta(t) = p_L(t) \cdot b(t) [mm / h] \quad (4)$$

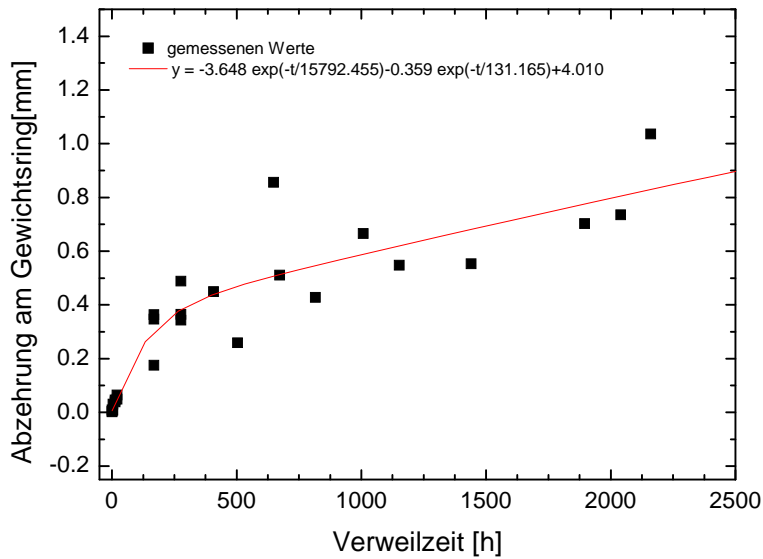
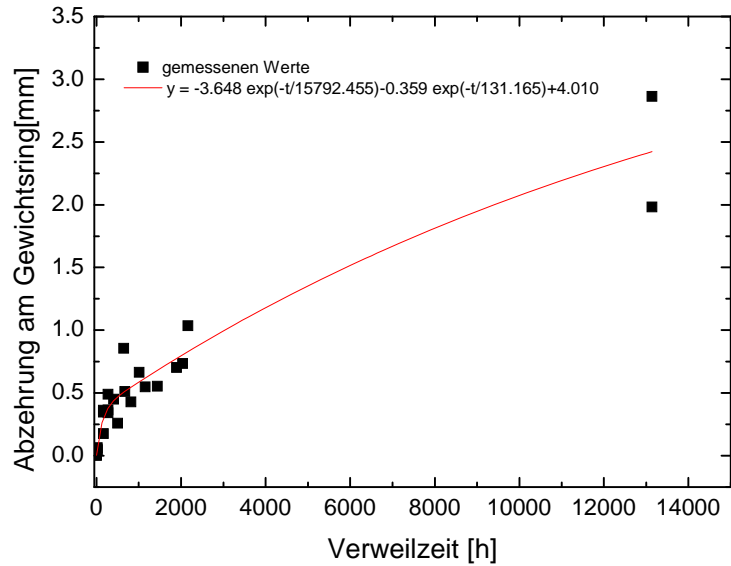


Abbildung 7: Zeitabhängigkeit der Abzehrung am Gewichtsring von Messungen mit der Sonde im 3. Zug, mit Vergrößerung des Anfangsbereichs im unteren Bild, die Funktion zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit ist in den Bildern angegeben

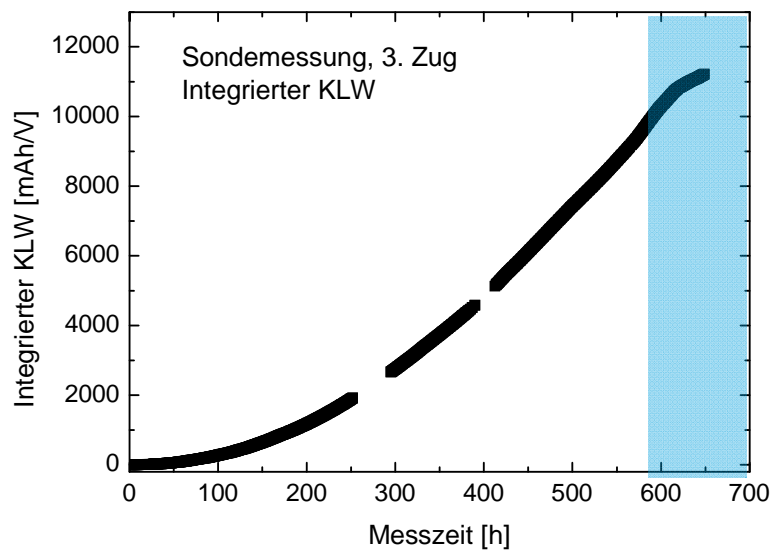


Abbildung 8: integrierter KLV, die Unterbrechungen rühren von Störungen bei der Messwertaufzeichnung her, im eingefärbten Bereich fand die Sprengreinigung statt

Die Abzehrrate der in Abbildung 6 gezeigte Messung wurde nochmals mit dem zeitabhängigen Kalibrationsfaktor, vgl. Abbildung 9 berechnet. Jetzt erkennt man erstmals die hohe Initialkorrosion, sprich eine hohe Abzehrrate zu Beginn, die mit Ausbildung des Elektrolyten im Laufe der Messzeit abnimmt.

Wendet man dieses Verfahren auf eine weitere Messung aus dem 3. Zug an, siehe Abbildung 10, so erkennt man, dass die Abzehraten der beiden Messungen auch aus den beiden unterschiedlichen Linien gut zusammenpassen. Es sei nochmals betont, dass hierbei der integrierte Leitwert spezifische für jede Messung und die Abzehrung über die Funktion  $d(t)$  ermittelt wird. Eine Optimierung des Zusammenhangs zwischen Gewichtsverlust und Verweilzeit in der MVA wird zukünftig über die zunehmende Anzahl der Messungen an einer Position erreicht werden können. Bei einer längern Messung über knapp zwei Monate (rote Kurve) stabilisiert sich die Abzehrrate nach ca. 1000 h Messzeit auf einen Wert von ca. 0.001 mm/h, dies entspricht einer jährlichen Abzehrung von 8,8 mm/a. Laut Betreiberangaben liegt diese bei Rohren ohne Schutzverkleidung bei 6-7 mm/a. Die Abweichung von ca. 25% zeigt somit eine relativ gute Übereinstimmung, die durch eine Verbesserung des zeitabhängigen Kalibrationsfaktors noch optimiert werden kann.

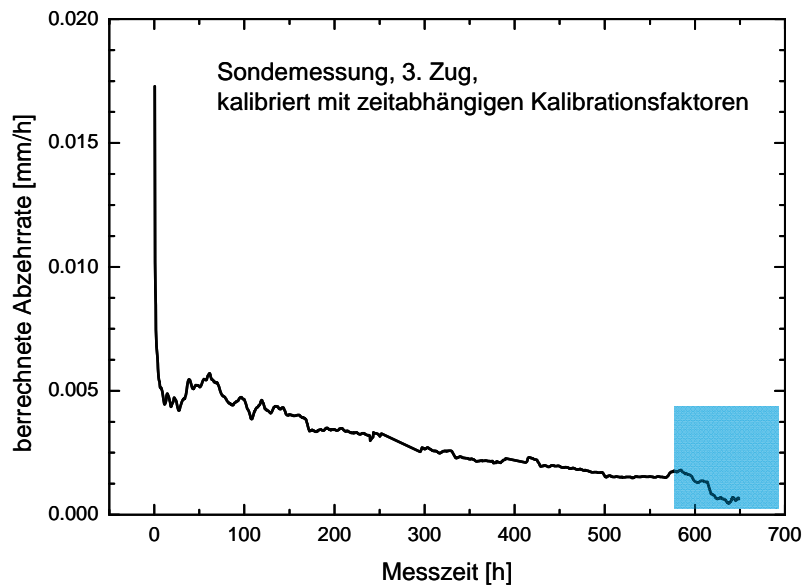


Abbildung 9: Kalibrierung der Messung im 3. Zug von Linie 11 aus Abbildung 6 mit einem zeitabhängigen Kalibrationsfaktor, im eingefärbten Bereich fand die Sprengreinigung statt

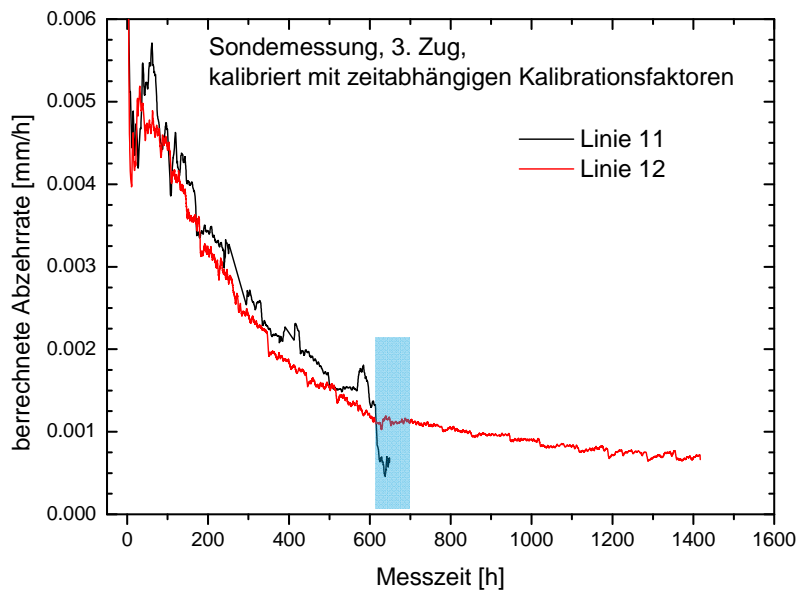


Abbildung 10: Vergleich von Messungen im 3. Zug, Kalibrierung mit zeitabhängigen Kalibrationsfaktoren, Skalierung im Vergleich zu Abbildung 9 geändert, im eingefärbten Bereich fand die Sprengreinigung in der Linie 11 statt

Es ist somit unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit der Abzehrungen am Gewichtsverlust für den 3. Zug in der GKS gelungen, die KLVs in eine Abzehrrate umzurechnen und hieraus nach der Stabilisierung des Signals Abzehraten zu ermitteln die in guter Übereinstimmung mit den Betreiberangaben liegen.

#### 4. Einfluss der Rauchgastemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Rauchgastemperatur werden Sondenmessungen in den verschiedenen Zügen und somit bei variierender Rauchgastemperatur durchgeführt, vgl. Tabelle 1.

In Abbildung 11 ist eine Messung aus dem 1. und 3. Zug zu sehen, wobei die Messung im 1. Zug zeitlich später gestartet wurde. Man erkennt den steileren Anstieg im 1. Zug im Vergleich zum 3. Zug, d.h. schon in der Anfangsphase der Messungen ist zumindest qualitativ die höhere Korrosionsrate ersichtlich. Wie erwartet liegt die Abzehrung im Vergleich zum 3. Zug höher. Am Ende der Messung im 1. Zug fand die Sprengreinigung statt, die mit einer Lastabsenkung und somit einer Reduzierung der Rauchgastemperatur einhergeht und den Rückgang der Korrosionsrate am Ende der Messung erklärt. Da bisher nur drei Messungen im 1. Zug durchgeführt wurden, von denen bei zweien die Sondentemperatur variiert wurde und keine Messungen bei kurzen Verweilzeiten vorliegen, kann die Zeitabhängigkeit des Kalibrationsfaktors für diese Messposition nicht ermittelt werden, siehe hierzu auch Abbildung 12.

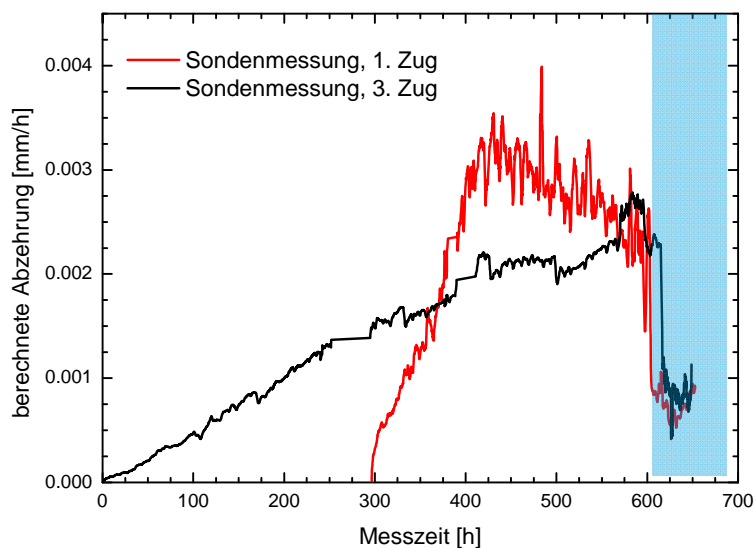


Abbildung 11: Sondenmessung im 1. und 3. Zug der Linie 11

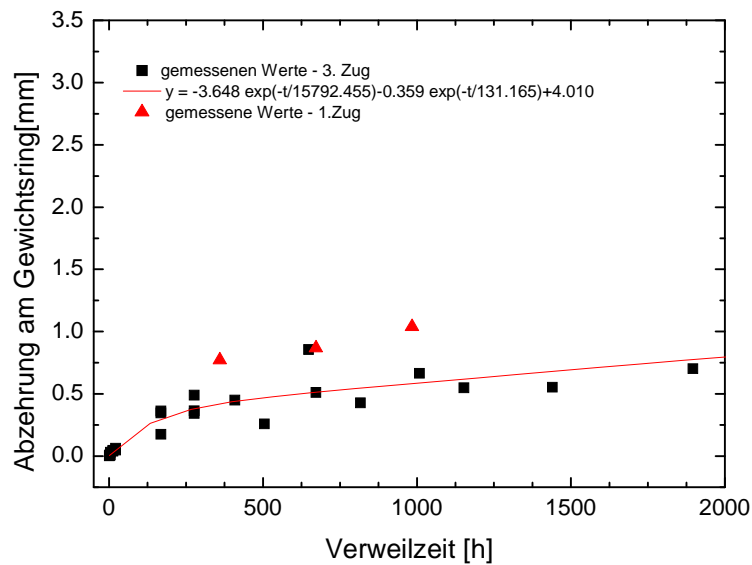


Abbildung 12: Abzehrungen am Gewichtsring im 1. Zug im Vergleich zu den Werten im 3. Zug der Linie 11

In Abbildung 13 sind die drei bisher im 1. Zug durchgeführten Messungen zu sehen. Es zeigt sich, dass kein Unterschied für die Messpositionen an der Kesselvorderwand und der Kesselmitte besteht (schwarze und grüne Kurve). Alle drei Kurven zeigen einen ähnlichen Anfangsanstieg, die Werte der roten Kurve sind nach ca. 100 h Verweilzeit im Vergleich deutlich höher. Dieses Verhalten kann nach momentanem Kenntnisstand nicht erklärt werden.

Die stabile Korrosionsrate wird nach ca. 450 h auf ca. 0.0013 mm/h, d.h. auf 11,7 mm/a abgeschätzt. Vergleicht man die Rauchgastemperatur im 1. und 3. Zug, so ergibt sich für den 1. Zug ein um den Faktor 1,6 mal höherer Wert, während die Abzehrrate im Vergleich 1,3 mal so groß ist. Erklärbar ist die höhere Korrosionsgeschwindigkeit im 1. Zug durch den höheren Anteil von Chloriden im Rauchgas und die höhere Rauchgastemperatur, die die Umsetzung in Sulfate begünstigt, hier sei zur weiteren Erklärung auf [Warnecke 2009] verwiesen.

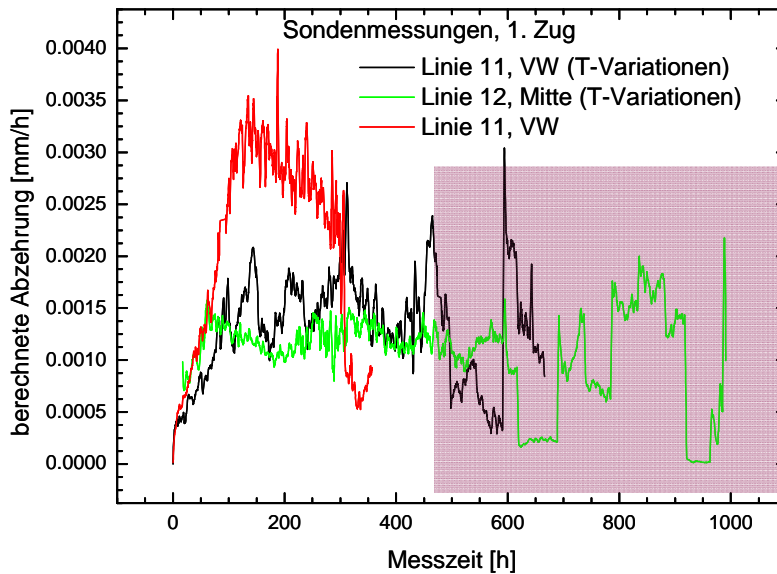


Abbildung 13: Vergleich von drei Messungen im 1. Zug, der eingefärbte Bereich kennzeichnet die Zeitspanne in der die Sondentemperaturen variiert wurden, VW: Zugvorderwand, Mitte: Zugmitte

Der höhere Korrosionsangriff im 1. Zug spiegelt sich auch in den Korrosionsprodukten und Belägen wieder. Im 3. Zug, vgl. Abbildung 14 findet man typischerweise direkt am Stahl eine  $\text{FeCl}_2$ -Schicht, die nach einer Verweilzeit von 200 h eine stabile Dicke von 100 – 250  $\mu\text{m}$  erreicht hat, gefolgt von einer  $\text{FeS}_2$ -Schicht und Eisenoxidschichten mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in Rohrnähe und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  weiter außen. Die Eisenoxidsschichten erreichen nach rund 600 h eine stabile Dicke von 800 – 1200  $\mu\text{m}$ . Weiter außen sind sie von Alkali- und Erdalkalichloriden und -sulfaten durchsetzt. Im Vergleich dazu findet man bei der Messung im 1. Zug, siehe Abbildung 15, nach einer Verweilzeit von rund 600 Stunden eine sehr viel stärker ausgeprägte  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeS}_2$  – Schicht. Zusammen mit der Beobachtung, dass in Anlagen mit im Vergleich zur GKS geringerer Korrosionsrate, die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht dünner und zum Teil auch nicht als geschlossene Schicht vorliegt, scheint dies im 1. Zug auf einen erhöhten Korrosionsangriff hinzudeuten.

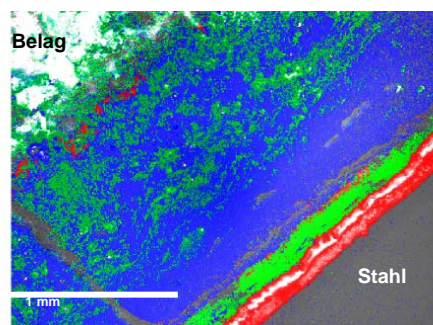


Abbildung 14: Typische Elementverteilung mittels REM/EDX in Korrosionsprodukten und Belägen auf einer Sonde aus dem 3. Zug, Verweilzeit 3 Monate, jede Farbe spiegelt ein Element wieder (Chlor, Schwefel, Sauerstoff), [EFRE-Korr, EU-16 2007]

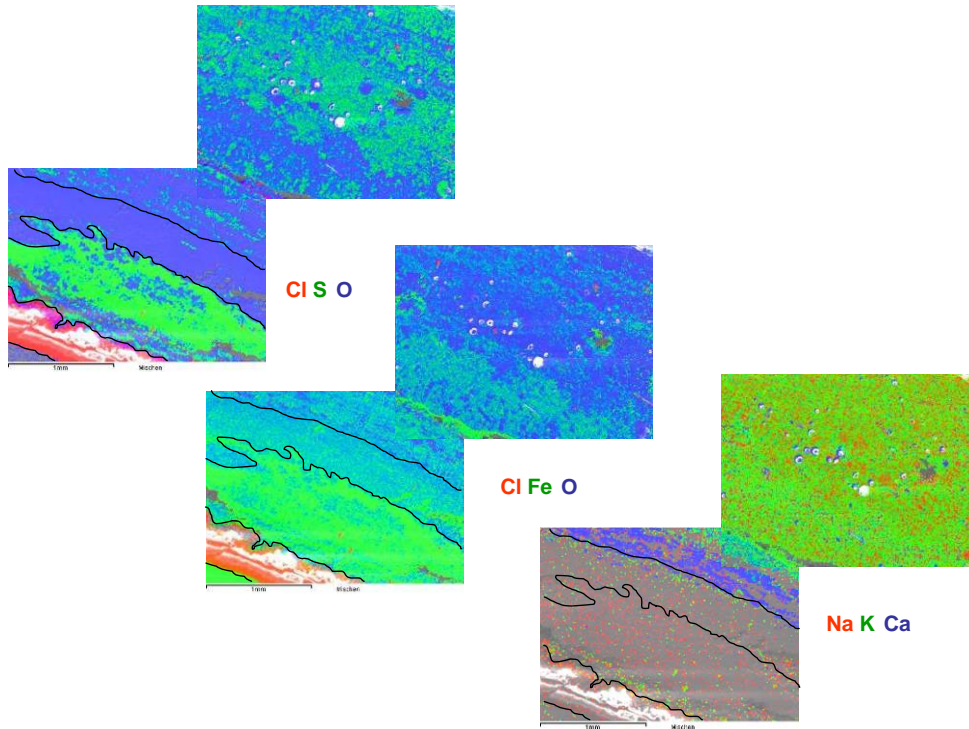


Abbildung 15: Elementverteilung mittels REM/EDX in Korrosionsprodukten und Belägen auf einer Sonde aus dem 1. Zug, Verweilzeit ca. 600 h, jede Farbe spiegelt ein Element wieder (Chlor, Schwefel, Sauerstoff bzw. Chlor, Eisen, Sauerstoff bzw. Natrium, Kalium, Calcium)

Die berechneten Abzehraten für einen stabilen Betrieb der Sonde für Messungen im 1. und 3. Zug sind in Abbildung 16 zusammengefasst.

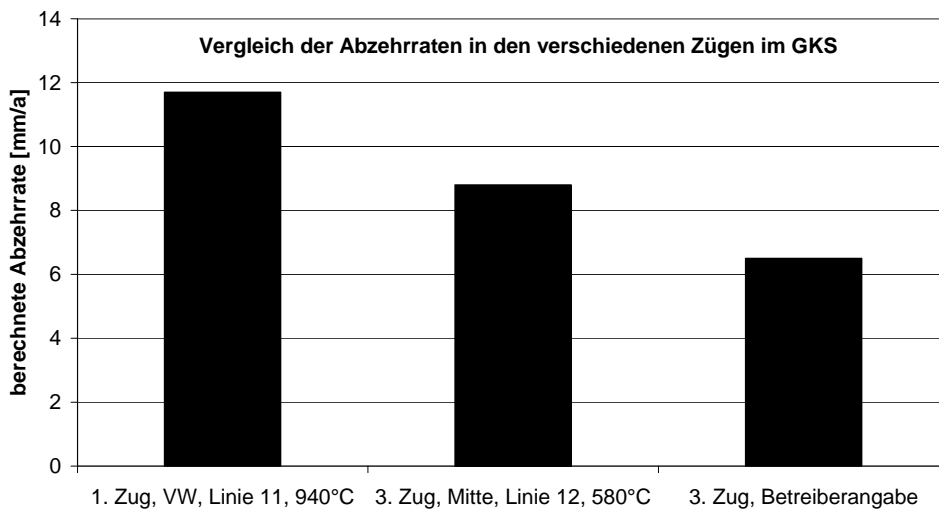


Abbildung 16: Vergleich der berechneten Abzehraten im 1. und 3. Zug in der GKS sowie der Angabe des Betreibers

## 5. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Im 2. Zug wurde parallel mit zwei Sonden an der VW und der RW gemessen, s. Abbildung 17. Im 2. Zug findet in regelmäßigen Abständen eine Reinigung der Kesselwände durch Abwaschen, das sogenannte Shower-Cleaning-System statt (SCS). Dies betrifft aufgrund der Strömungsverhältnisse im 2. Zug nur die Seiten- und Kesselrückwände. Man sieht diesen Effekt in der Sondemessung an der Rückwand. Hier geht die Abzehrung vermutlich aufgrund eines teilweisen Verlusts des Elektrolyten zurück und steigt danach, wenn dieser wieder aufgebaut wird, langsam wieder an. Analog zu den Messungen im 1. Zug kann auch im 2. Zug die Zeitabhängigkeit des Kalibrationsfaktors nicht berücksichtigt werden. Das Verhältnis der Abzehrrate an der RW zur VW beträgt ca. 3:1. In CFD – Simulationen, vgl. Tabelle 1 wurde die Strömungsgeschwindigkeit abgeschätzt. Sie beträgt an der VW ca. 2 m/s und an der RW ca. 7 m/s, hat also ein Verhältnis von 3,5:1. Unter der Annahme, dass der kleine Unterschied in der Rauchgastemperatur von ca. 40 K zwischen den beiden Positionen keinen großen Einfluss hat, kann man folgern, dass die Korrosionsgeschwindigkeit proportional zur Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases bei sonst gleichen Umgebungsparametern ist. Sie ist, wie in der Einleitung vermutet, ein weiterer Parameter, der den Korrosionsangriff beeinflusst. Aufgrund des SCS und der kurzen Messzeit ist eine Abschätzung der Abzehrrate im stabilen Betrieb der Sonde wie für den 1. und 3. Zug hier nicht möglich. Auffällig ist noch das im Vergleich zum 1. Zug höhere Signal an der RW des 2. Zuges nach ca. 300 h Messzeit.

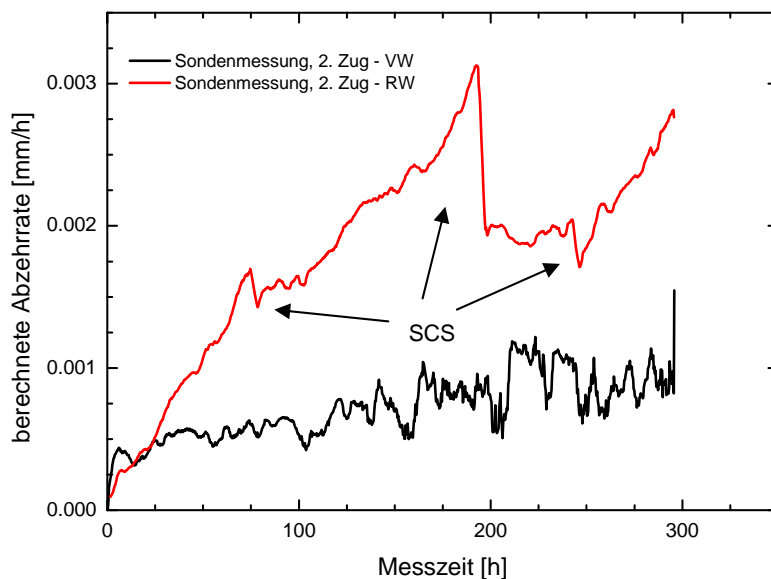


Abbildung 17: Sondemessung im 2. Zug an der Zugvorder (VW) und Zugrückwand (RW), die Zeiten zu denen Shower-Cleaning stattfand sind markiert

In den Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge der beiden Sonden, siehe Abbildung 18 findet man für die RW eine stark ausgeprägte Eisenchloridschicht und an der VW so gut wie gar keine, wenn man annimmt, dass der Spalt der hier präparationsbedingt zwischen dem Stahl und der Oxidschicht entstanden ist, kein Eisenchlorid enthalten hat. Diese Beobachtung betätigt wiederum die Vermutung, dass eine stark ausgeprägte Eisenchloridschicht auf eine hohe Korrosionsrate hindeutet.

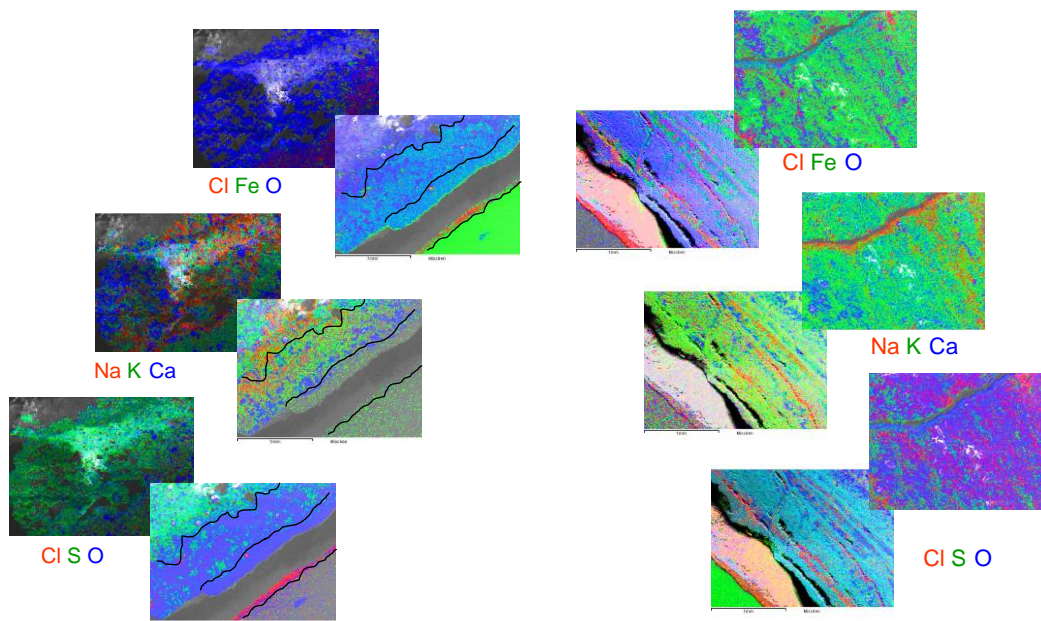


Abbildung 18: Elementverteilung mittels REM/EDX in Korrosionsprodukten und Belägen auf den Sonden aus dem 2. Zug, links: VW, rechts: RW, Verweilzeit jeweils ca. 300 h, jede Farbe spiegelt ein Element wieder (Chlor, Schwefel, Sauerstoff bzw. Chlor, Eisen, Sauerstoff bzw. Natrium, Kalium, Calcium)

In [EFRE-Korr EU-16, 2007] wurde die Abzehrung und die Dicke der Eisenchlorid- und -oxidschicht für verschiedene Verweilzeiten im 3. Zug bestimmt, siehe Abbildung 19. Trägt man die Dicke der Eisenchloridschicht und die Abzehrung für die Messung aus dem 1. Zug, siehe Kapitel 4 und die Messungen im 2. Zug an der VW und RW ein, so wird deutlich, dass die Eisenchloridschicht und die Abzehrung im 1. und 2. Zug an der RW im Vergleich zum 3. Zug deutlich höher sind, während die Messung im 2. Zug an der VW geringere Werte liefert. Dies steht im Einklang mit der beobachteten höheren Korrosionsrate.

Sowohl die elektrochemische Messung als auch die die Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge zeigen somit eine starke Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Rauchgasgeschwindigkeit. Sie ist ein weiterer wichtiger Parameter.

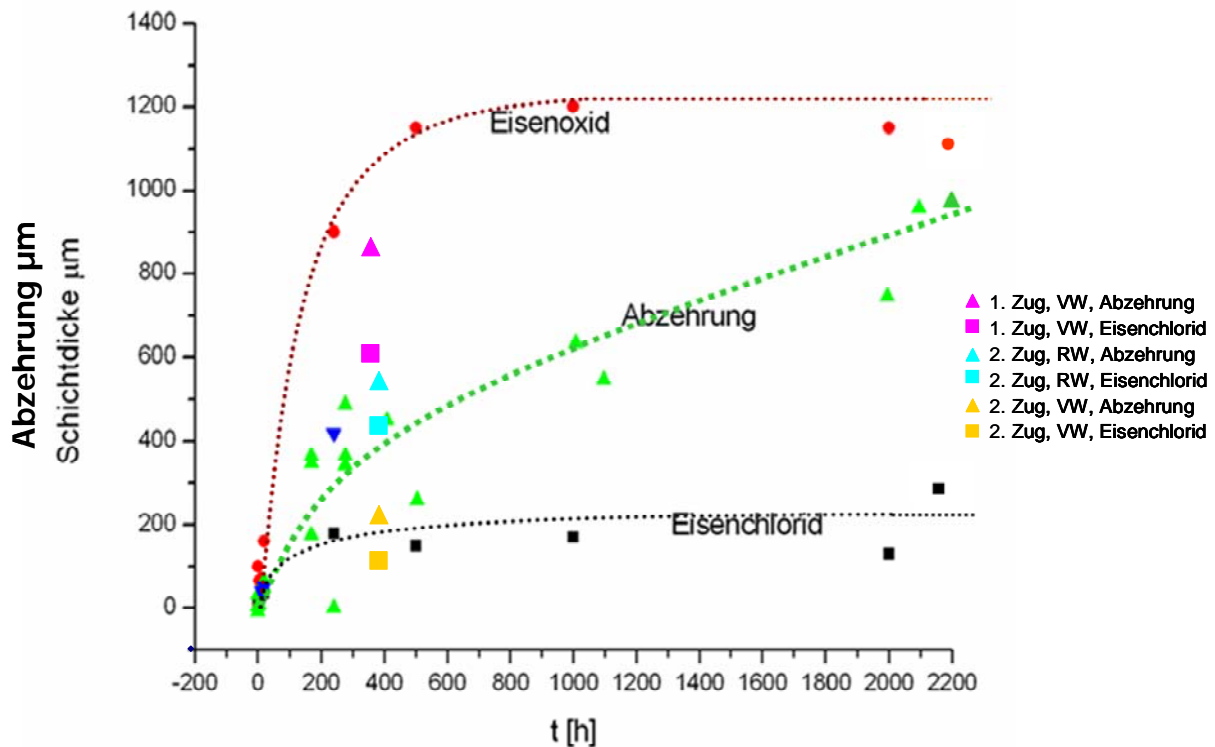


Abbildung 19: Schichtdicke von Eisenchlorid und Eisenoxid sowie Abzehrung in Abhängigkeit von der Verweilzeit  $t$  im 3. Zug der MVA aus [EFRE-Korr EU16, 2007]; zusätzlich sind die Dicke der Eisenchloridschicht und die Abzehrung für die Messungen aus dem 1. und 2. Zug eingetragen

## 6. Korrosionsdiagramm

Das Flingersche - Korrosionsdiagramm mit den Erweiterungen von [Warnecke, 2004] charakterisiert in Abhängigkeit von der Rohrwand- und Rauchgastemperatur die Stärke des Korrosionsangriffs.

Zur Quantifizierung dessen wurden Sondenmessungen im 1. und 2. Zug bei verschiedenen Rohrwandtemperaturen durchgeführt, siehe Tabelle 2. Hierbei wurde die Temperatur, die im Sondenkopf standardmäßig 430°C beträgt für zwei bis drei Tage auf jeweils 260, 350 und 500°C gesetzt. Exemplarisch ist in Abbildung 20 eine Messung aus dem 2. Zug mit Variationen der Temperatur zu sehen. Man erkennt, dass sich der KLV zeitnah mit der Temperatur ändert.

Position	Linie	Rauchgastemperatur [°C]	Bemerkung
1. Zug, VW	11	940	
1. Zug, Mitte	12	940	
2. Zug, RW	11	710	
3. Zug	11	580	frühere Messung [Haider, 2008]

Tabelle 2: Übersicht über die Messpositionen mit Variationen der Sondentemperatur (Rohrwandtemperatur)

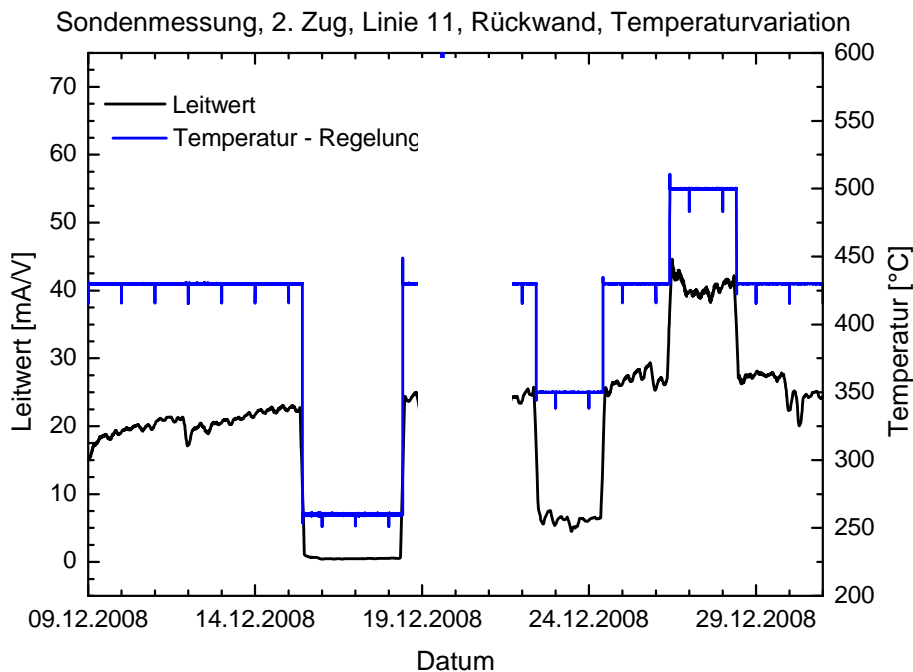


Abbildung 20: Sondemessung im 2. Zug in der GKS mit Temperaturvariationen, die Schwankungen in der Temperatur rühren vom Rußblasen im 3. Zug her, in der Zeit vom 19.12. – 22.12.2008 fehlen die Daten aufgrund eines Stromausfalls

Trägt man die berechneten Abzehraten aus diesen Messungen, bei denen die Zeitabhängigkeit der Kalibrationsfaktoren nicht berücksichtigt wurde, gegen die Rohrwand- und Rauchgastemperatur auf, so findet man erwartungsgemäß eine erhöhte Abzehrrate mit zunehmenden Temperaturen, vgl. Abbildung 21.

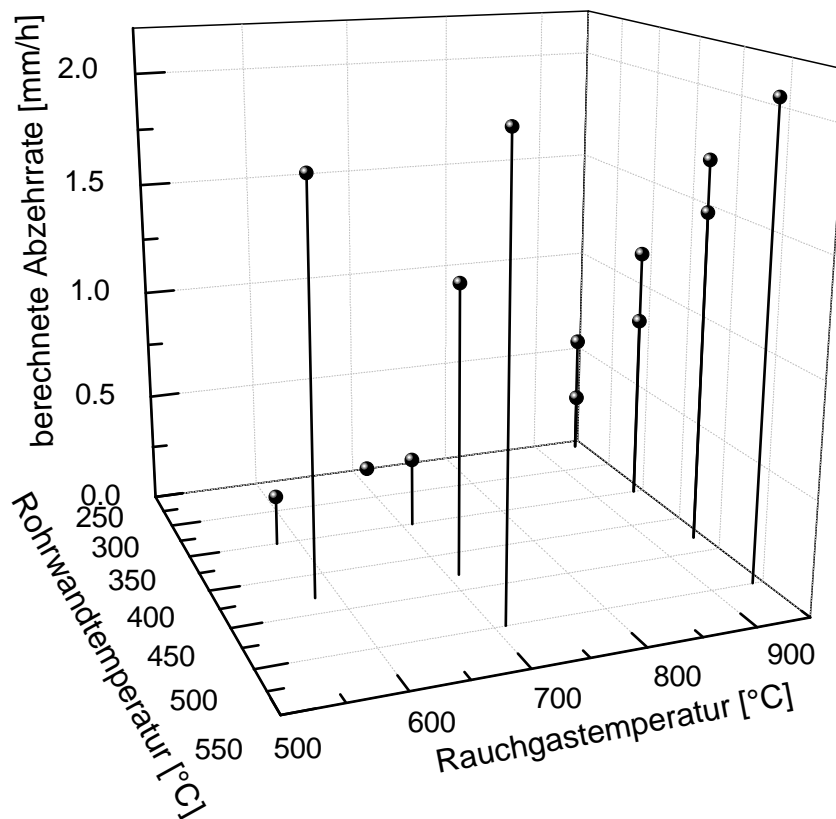


Abbildung 21: Abhängigkeit der berechneten Abzehrrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur

In Abbildung 22 ist das Flingersche - Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] mit den Erweiterungen durch [Warnecke, 2004] und [Haider, 2008] dargestellt. Der Bereich rechts oberhalb der grünen durchgezogenen Linie ist technisch aufgrund der Abhängigkeit von Rauchgas- und Rohrwandtemperatur nicht realisierbar. Die blauen Linien ordnen die Überhitzer und Economizer aus der GKS ein. Die beiden schwarzen Linien sind Linien konstanter Korrosionsraten, die das Diagramm in drei Bereiche unterteilen: Einen mit schwachem Korrosionsangriff, einen indifferenten und einen Bereich mit hohem Korrosionsangriff, wobei der indifferente unter Einbeziehung der Strömungsgeschwindigkeit durch die violette Linie erweitert wurde [Warnecke, 2004]. Aus Sondenmessungen im 3. Zug wurden von [Haider, 2008] Linien konstanter Korrosionsrate unter Abschätzung der Aktivierungsenergien der Prozesse eingezeichnet (grüne gestrichelte und rote Linie).

Unter der Annahme, dass ein Überhitzer eine Wandstärke von 5 mm haben soll, erst bei 0 mm Wandstärke aufreißt und eine zufriedenstellende Lebensdauer von 5 Jahren bei einer Jahresbetriebszeit von 8000 h vorausgesetzt wird, lässt sich eine kritische Abzehrrate von 0,125 mm / 1000 h abschätzen. Die aus den Sondenmessungen ermittelten Daten wurden in das Korrosionsdiagramm eingetragen. Die farbliche Kodierung gibt die berechnete Abzehrrate an. Man erkennt, dass sich nur ein Wert (blaue Raute) der im Bereich mit schwacher Korrosion liegt, unterhalb der kritischen Abzehrrate befindet. Zwei weitere Werte (grüne Quadrate), die sich ebenfalls in diesem Gebiet befinden überschreiten die kritische Rate bereits. Alle anderen Werte liegen im indifferente bzw. im Gebiet hoher Korrosion und überschreiten die kritische Abzehrrate um ein Vielfaches.

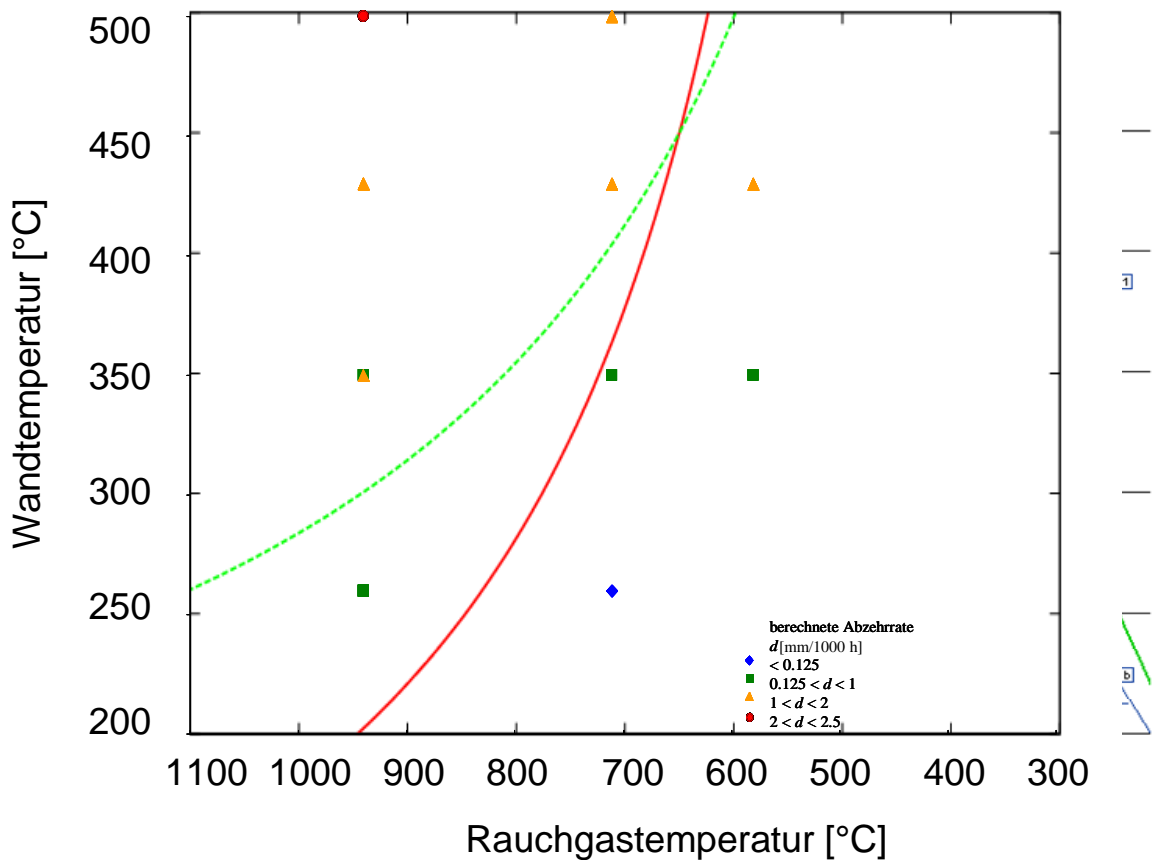


Abbildung 22: Flingersches - Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] mit Erweiterungen durch [Warnecke, 2004], [Haider, 2008] und den aus den Sondenmessungen ermittelten Daten

Somit konnte der erwartungsgemäße Anstieg der Abzehrrate in Abhängigkeit von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur mit den Sondenmessungen dargestellt werden. Das indifferente Gebiet im Korrosionsdiagramm wird nochmals erweitert.

## 7. Zusammenfassung

Anhand von Messungen im 3. Zug konnte gezeigt werden, dass die Kalibrationsfaktoren zur Berechnung der Abzehrrate aus den KLVs eine Zeitabhängigkeit zeigen. In der Anfangsphase bei  $t < 600$  h sind die KLVs im Vergleich zur Abzehrung geringer, da sich zunächst eine stabile ionenleitende Elektrolytschicht ausbilden muss. Unter Berücksichtigung der zeitabhängigen Kalibrationsfaktoren findet man, wie erwartet auf dem blanken Stahl zu Beginn der Messungen einen erhöhten Korrosionsangriff. Bei Messungen im 1. und 2. Zug konnte diese Zeitabhängigkeit aufgrund der geringen Anzahl der Messungen noch nicht ermittelt werden.

Für den 3. Zug findet man nach ca. 1000 h Verweilzeit der Sonde in der Anlage eine stabile Korrosionsrate von ca. 8,8 mm/a was relativ gut mit der Angabe des Betreibers von 6-7 mm/a übereinstimmt.

Messungen im 1. Zug zeigen im Vergleich zum 3. Zug eine um einen Faktor 1,3 höhere Korrosionsrate und einen deutlich stärkeren Anfangsanstieg des KLV. Beide Effekte werden auf den höheren Anteil der Chloride im Rauchgas und die schneller und bessere Umsetzung dieser durch die höhere Rauchgastemperatur zurückgeführt.

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde bei Messungen im 2. Zug ermittelt. Es zeigt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dieser und der Korrosionsgeschwindigkeit.

Der Einfluss des höheren Korrosionsangriffs im 1. und 2. Zug an der RW findet sich auch in den Belägen wieder. Bei höherer Abzehrung findet man eine im Vergleich zum 3. Zug dickere Eisenchloridschicht.

Bei der Variation der Sondentemperatur konnte gezeigt werden, dass die aus den Sondenmessungen berechnete Abzehrrate mit steigender Rauchgas- und Rohrwandtemperatur zunimmt. Im Flingerschen - Korrosionsdiagramm findet man auch im als korrosionsarm eingestuften Bereich zum Teil hohe Abzehrten, so dass das indifferente Gebiet auszuweiten ist.

Zusammenfassend werden folgende Ergebnisse gewonnen:

- Die Kalibrationsfaktoren zeigen eine Zeitabhängigkeit, diese wurde für Messungen im 3. Zug in der GKS bestimmt.
- Die Abhängigkeit der Korrosionsrate von den Umgebungsparameter wurde untersucht:
  - Rauchgastemperatur: Im 1. Zug erhält man eine deutlich höhere Korrosionsrate als im 3.
  - Strömungsgeschwindigkeit (Antransport von Chloriden): Im 2. Zug zeigt die Korrosionsrate einen linearen Zusammenhang mit der Strömungsgeschwindigkeit
  - Rohrwandtemperatur: Man findet eine erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Rohrwand und Rauchgastemperatur

- Eisenchloridschicht: Im Vergleich zum 3. Zug findet man im 1. und 2. Zug an der RW eine dickere Eisenchloridschicht
- Korrosionsdiagramm: Der indifferenten Bereich wird erweitert

Ausblick:

Der Einfluss der Zusammensetzung des Rauchgases auf die Korrosionsgeschwindigkeit wird derzeit über eine gezielte Variation dieser untersucht.

Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Kalibrationsfaktoren für den 1. und 2. Zug sind Kurzzeitmessungen in diesen Zügen notwendig. Des Weiteren sollte der Einfluss des Elektrolyten auf den Korrosionsleitwert mittels Impedanzmessungen verifiziert werden und ein Vergleich der Messdaten mit den Betriebsdaten der Anlage erfolgen.

## 8. Danksagung

Ein Teil dieser Arbeiten entstand im Rahmen des Projektes Efreccorr II – EU46. Die Autoren danken dem bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz und der Europäischen Union für die Unterstützung. Des Weiteren gilt der GKS Dank für die Möglichkeit, die beschriebenen Messungen in der MVA durchführen zu können, und vor allem für ihre Unterstützung bei der Umsetzung der Messungen.

## 9. Literatur

[EFRE-Korr EU-16, 2007] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Charakterisierung und Analyse der Beläge und des Korrosionsangriffs in MVA, Projekt-Schlussbericht, Schweinfurt, 2007

[Haider, 2008] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R., Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburger Korrosionssonde, VDI-Wissensforum, Seminar 430508, Oberhausen, 2008

[Kümmel, 1994] Kümmel J, Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen, In: Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, VDI-Bildungswerk, Düsseldorf, 1994

[Schettler, 2004] Schettler D., Görner K., Quantitative Online-Erfassung der Korrosion von Kesselrohrwerkstoffen in fossil befeuerten Betriebsdampferzeuger unter Extrembedingungen. Essen, 2004

[Waldmann, 2009] Waldmann B., Korrosionsuntersuchungen mit der Korrosionssonde von Corrmoran, In: Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen, VDI-Fachkonferenz, Stuttgart, 2009

[Warnecke, 2004] Warnecke R., Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer - Rohren in Müllverbrennungsanlagen. VGB Power Tech 9(4): 52-59

[Warnecke, 2008] Warnecke R., Weghaus M., Interne Mitteilung 10/2008 – CFD - Simulation mit Ansys-CFX Release 11.0

[Warnecke, 2009] Warnecke R., Entwicklung zur Beschreibung der Hoch-Temperatur-Chlor-Korrosion, In: Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen, VDI-Fachkonferenz, Stuttgart, 2009