

Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände

F. Haider, S. Horn, B. Waldmann, B. Stöcker, R. Warnecke

Univ. Augsburg, Institut f. Physik
Universitätsstr. 1
86135 Augsburg

Nach wie vor stellt die Hochtemperaturkorrosion in der thermischen Abfallbearbeitung ein erhebliches wirtschaftliches Problem dar. Zwar war es möglich, durch Modifikationen im Aufbau und Betrieb der Anlagen deutliche Verbesserungen zu erzielen, doch ist der Erfolg korrosionsmindernder Maßnahmen bisher in der Regel erst nach erheblichen Zeiten messbar. Quantitative Messungen der Korrosion wurden im allgemeinen mit zeitlich integralen Untersuchungskonzepten – im einfachsten Fall Bestimmung der Restwanddicke der Überhitzerrohre - angegangen, d.h. die durch die Müllzusammensetzung und die Betriebsparameteränderungen unterschiedlich bedingten Korrosionsvorgänge konnten zeitlich nicht voneinander getrennt werden. Hier wird nun ein Konzept verfolgt, das durch eine online Erfassung des Korrosionsangriffs eine Minderung bestimmter Korrosionsprozesse durch gezielte Betriebsoptimierung zum Ziel hat.

Im Rahmen eines Projekts wurde eine Sonde zur Probenentnahme und für elektrochemische Messungen entwickelt: auf einer wassergekühlten Trägerlanze aus Inconel befindet sich der eigentliche luftgekühlte Messkopf. Dieser ist aus einer variablen Zahl von Messringen, isoliert durch keramische Ringe, aufgebaut. Die eingebrachten Messringe, die aus dem gleichen Material wie die Überhitzerrohre bestehen können,

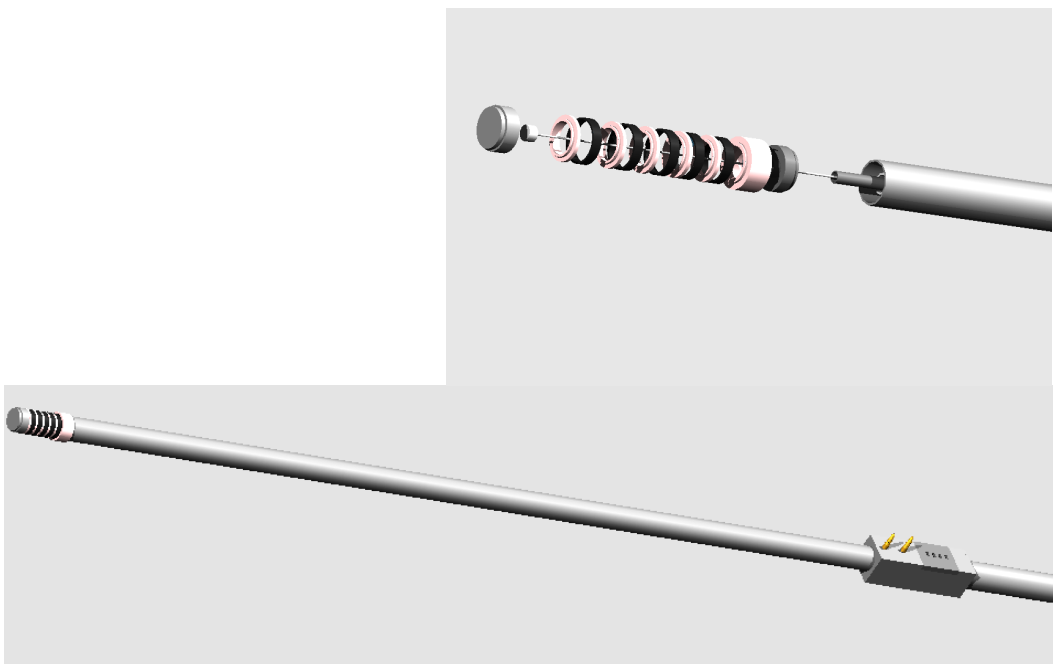


Abb. 1:

Aufbau der Korrosionssonde (unten) und herausvergrößerter Sondenkopf

werden auf konstanter Temperatur gehalten. Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wurden die Probenkörper elektrisch kontaktiert. Dabei wird ein Inconelring als

Referenzelektrode verwendet, während Elektrode und Gegenelektrode aus 15Mo3-Stahl bestehen. Erstes Ziel der elektrochemischen Messungen ist die Aufnahme der qualitativen Entwicklung des Korrosionsangriffs über der Zeit. Dazu stellte sich die Messung des Polarisationswiderstands als vollkommen ausreichend heraus. 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 kommerziellen Potentiostaten gemessen, das freie Korrosionspotential mit einer hochohmigen Spannungsmessung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, der Polarisationsleitwert bzw. -widerstand, indem zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eine sog. Überspannung gelegt wird, deren Wert durch eine Messung der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode geregelt wird. Gemessen wird der Strom als Funktion der Überspannung. Aus Korrosionsstrom und Spannung wird der Polarisationswiderstand berechnet. Zudem besteht weiter die Möglichkeit Proben für off-line Untersuchungen zu entnehmen.

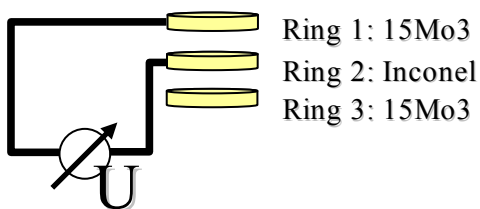


Abb. 2a: Messung des Freien Korrosionspotentials

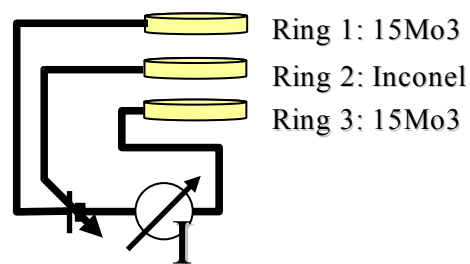


Abb. 2b: Potentiostatische Messung des Polarisationswiderstands

Die ersten Sonden wurden aus Edelstahl gebaut und hatten hierdurch eine beschränkte Lebensdauer. Insbesondere wurden die elektrischen Kontakte durch Korrosionsangriff (im Innern der Sonde) zerstört. Austausch des Edelstahls durch Inconel und Verbesserung der Dichtungen zwischen den Probenkörpern steigerte die Lebensdauer der Sonde erheblich, so dass mittlerweile Messzeiten von drei Monaten ohne Probleme erreicht werden.

2.1 Elektrochemische Messungen des Korrosionspotentials

Wie bereits erwähnt folgt das Messprinzip üblichen Standards der elektrochemischen Korrosionsmessung, wobei im Wechsel das freie Korrosionspotential und der Korrosionsstrom i bestimmt werden. Das freie Korrosionspotential Φ wird als Spannung, die auf elektrochemische Prozesse zurückzuführen ist, zwischen der zu untersuchenden Probe (der *Messelektrode*) und einer *Referenzelektrode* mit möglichst stabilen Eigenschaften gemessen. Man erhält damit eine für die Art des Korrosionsangriffs charakteristische Größe. Das Potential Φ ist gegeben durch

$$\Phi = \frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

Hierbei ist ΔG die freie Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion, n die Elektronenzahl der Reaktion und F die Faradaykonstante.

Der Korrosionsstrom i wird indirekt bestimmt. Hierfür wird eine Überspannung η zwischen

die Referenz- und die Messelektrode gelegt und der Strom i , der von der Messelektrode auf eine weitere Elektrode, die *Gegenelektrode* fließt, gemessen. Wie sich zeigen lässt, ist die Steigung dieser Strom-Spannungs-Kennlinie $i(\eta)$ (der *Polarisationsleitwert*) direkt proportional zum freien Korrosionsstrom i_0 , der wiederum proportional zur Korrosionsrate ist:

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta$$

R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur.

Die Messungen werden mit einem Potentiostaten der Firma Jaissle vollautomatisch durchgeführt, die Messdaten mit einem Rechner erfasst. Da die dem Potentiostaten zugehörige Software nicht für Dauermessungen ausgelegt ist, wurde eine eigene Software für die Datenerfassung erstellt. Die erfassten Daten werden vollautomatisch einmal pro Stunde auf die Rechner in der Universität Augsburg übertragen. Im Unterschied zu dem ursprünglich eingesetzten kommerziellen System der Firma Corresto wird in unserer Sonde eine echte Drei-Elektroden-Messung durchgeführt, die Polarisationseffekte der Referenzelektrode vermeidet. Durch eine automatische Messbereichsumschaltung ist eine Messung über einen weiten Strombereich (über acht Größenordnungen des Stroms und damit über eine große Variationsbreite der Stärke des Korrosionsangriffs) möglich.

2.2 Off-line Untersuchungen

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurde der Korrosionsangriff auf entnommene Probenkörper mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) untersucht. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und der Untersuchungen der Korrosionsproben werden unter 3. Ergebnisse vorgestellt. Off-line Untersuchungen wurden in enger Abstimmung mit dem Projekt EU 16 durchgeführt, wodurch Ergebnisse teilweise in den Berichten beider Projekte beschrieben werden.

3.0 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der elektrochemischen Messungen

In einer ersten Versuchsreihe im März 2005 wurde die elektrochemische Messung getestet. Abb.3 zeigt einen typischen Verlauf der Rohdaten. Die linke Kurve zeigt den zeitlichen Verlauf des freien Korrosionspotentials als Funktion der Zeit. Die Einschwingvorgänge bei der Messung des freien Korrosionspotentials sind auf das Umschalten von Spannungs- auf Strommessung zurückzuführen und sind nicht von Bedeutung. Rechts sieht man eine typische Strom-Spannungskennlinie. Diese Messung wurde an einer Sonde durchgeführt, nachdem sie sich bereits drei Wochen in der Anlage befunden hatte und dadurch gut ausgebildete Beläge auf den Probenkörpern vorlagen.

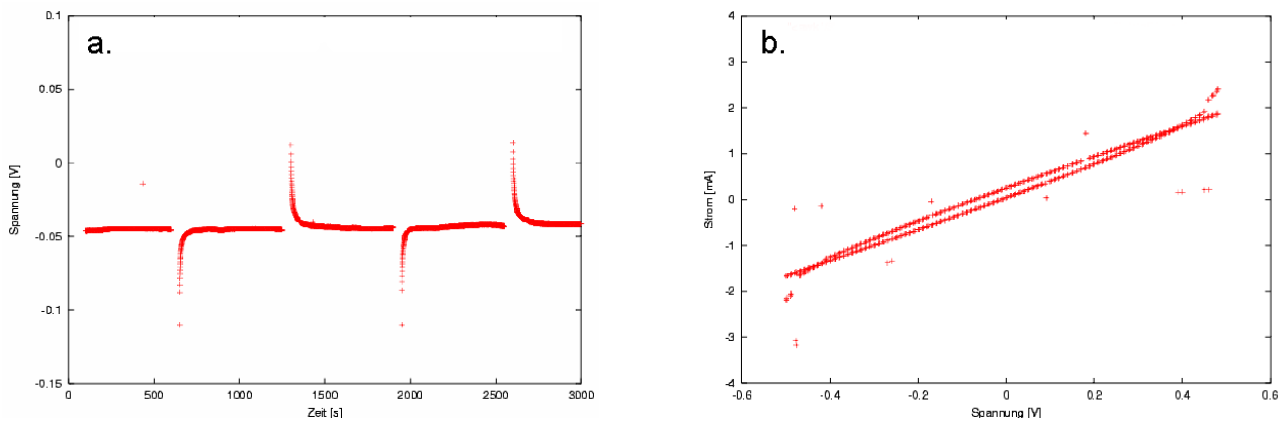


Abb. 3: Zeitverlauf des freien Korrosionspotentials (links) und eine Strom-Spannungskennlinie (rechts)

Die Ergebnisse der Messung von freiem Korrosionspotential und dem der Korrosionsrate proportionalem Polarisationsleitwert zeigt Abb.4. Man erkennt zunächst einen starken Anstieg, dann ein etwa stabiles Verhalten, allerdings mit fast periodisch auftretende Zeiten mit stark erhöhtem Korrosionsstrom.

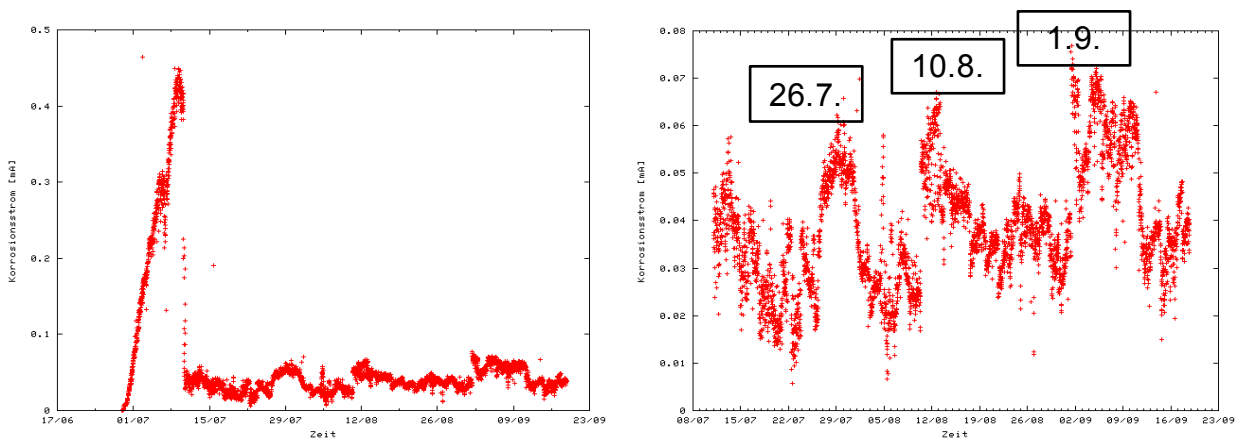


Abb. 4: Verlauf des Polarisationsleitwert als Funktion der Zeit (28.6.-23.9.2005). Rechts vergrößerter Ausschnitt

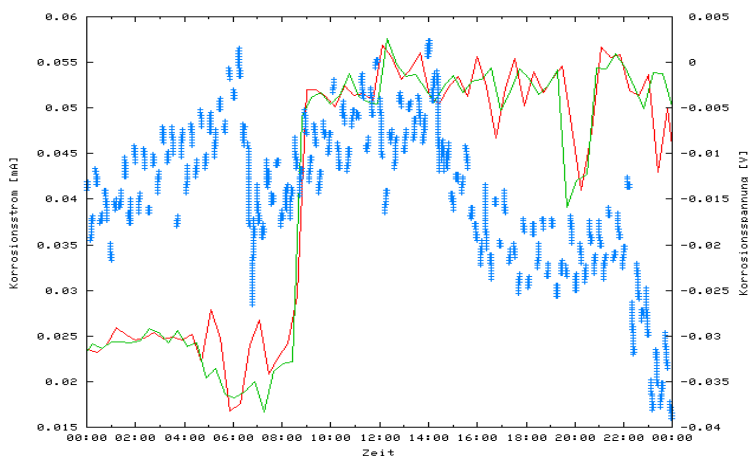


Abb. 5a: Verlauf des Polarisationsleitwert (rot, grün) und des Korrosionspotentials am 10.8.2005

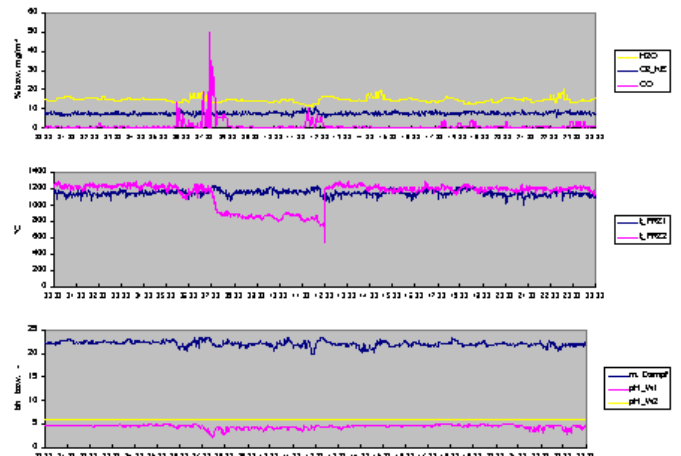


Abb. 5b: Anlagendaten des gleichen Tages

Eine der Anomalien, die vom 10.8. ist in Abb. 5a noch einmal gezeigt. In Abb. 5b sind die aufgezeichneten Anlagendaten des gleichen Tages gezeigt. Man erkennt, dass für eine kurze Zeit von maximal wenigen Stunden der CO-Gehalt des Rauchgases erhöht war und die Rauchgastemperatur an einer Messtelle abgesenkt war. Der verstärkte Korrosionsangriff, wie er sich im Signal der Korrosionssonde zeigte, war hingegen während mehrerer Tage deutlich erhöht.

3.2 Umrechnung in Abzehrungsdaten

Wie oben erläutert, kann aus den elektrochemischen Messungen durch eine geeignete Eichung die momentane Korrosionsrate (d.h. der Massenverlust bzw. der Rohrwanddickenverlust) ermittelt werden. Integration des momentanen Korrosionsstroms über der Zeit ergibt eine Größe, die der gesamten Abzehrung proportional ist. Durch Vergleich mit den unabhängig entnommenen Materialproben kann eine Kalibration des Signals erfolgen, wie in Abb. 6 gezeigt. Als Kalibrationsfaktor, der den integrierten Korrosionsleitwert (in mAs/V) in Dickenabtrag (in mm) für unsere Ring- und Sondengeometrie verknüpft, ergibt sich ein Zahlwert von $3.74 \cdot 10^{-5}$ Vmm/As.

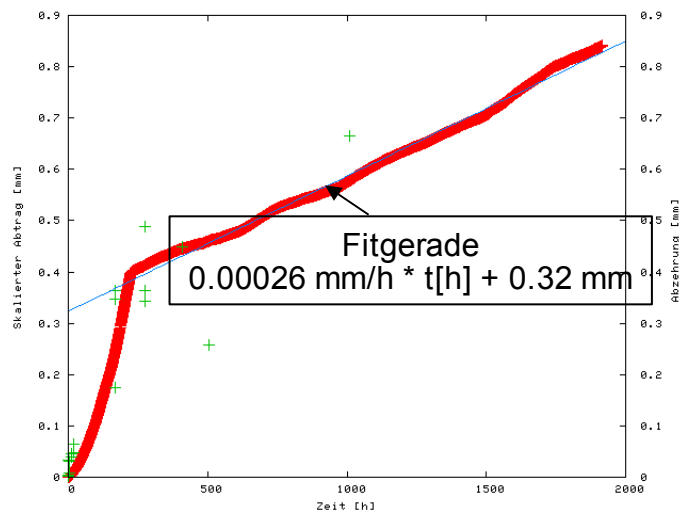


Abb. 6: Integriertes Signal des Korrosionsstroms (rot) und Abzehrungsdaten (grün)

Eine ähnliche Messung wird zur Zeit unternommen. Hier wurde die Sonde bereits vor dem Anfahren der Anlage eingebracht und das Korrosionssignal von Beginn an registriert. Abb. 7b zeigt eine ähnliche Auftragung wie Abb. 6, wobei der Beginn wesentlich langsamer ist und die Zeit zum Einschwenken auf einen stationären Wert wesentlich länger ist. Hiermit übereinstimmend ist, dass der Aufbau der Beläge (wie eine kurze Inspektion des Sondenkopfes nach drei Wochen ergab) deutlich langsamer erfolgt als an Sonden, die in eine laufende Anlage gebracht wurden.

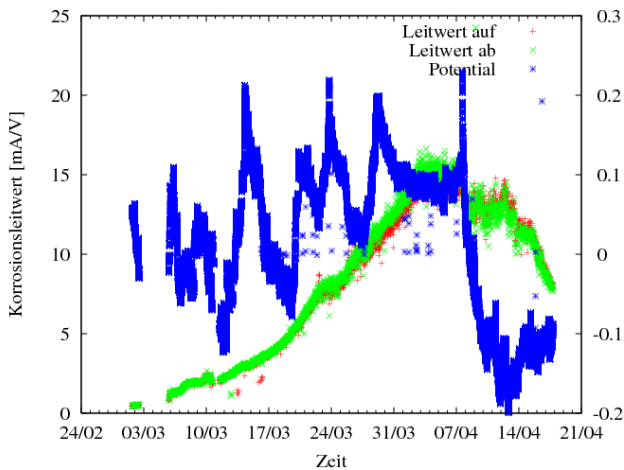


Abb. 7a: Korrosionssignal nach Anfahren

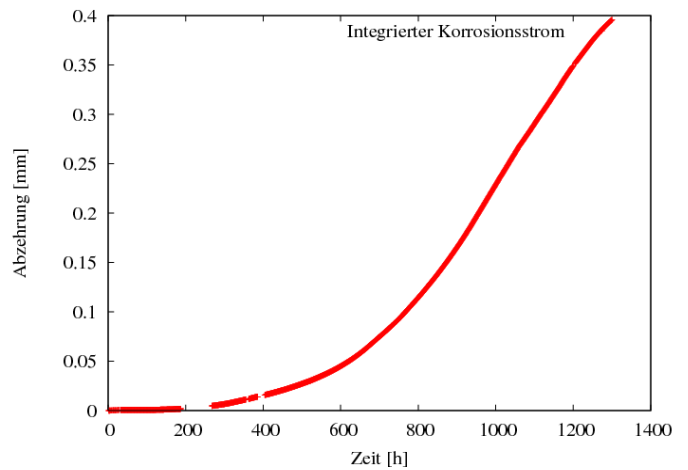


Abb. 7b: umgerechnete Abzehrung

3.2 Parallelmessungen

Zur weiteren Validierung der Sonde wurden zwei unabhängige baugleiche Sonden in geringem Abstand (ca. 50cm vertikal versetzt) voneinander in der Anlage installiert. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt Abb. 8. Man erkennt, dass die Signale beider Sonden weitgehend parallel verlaufen, wobei das Signal der oberen Sonde etwas niedriger ist. Dies lässt sich erklären mit einem Abschattungseffekt durch die untere Sonde. Insbesondere

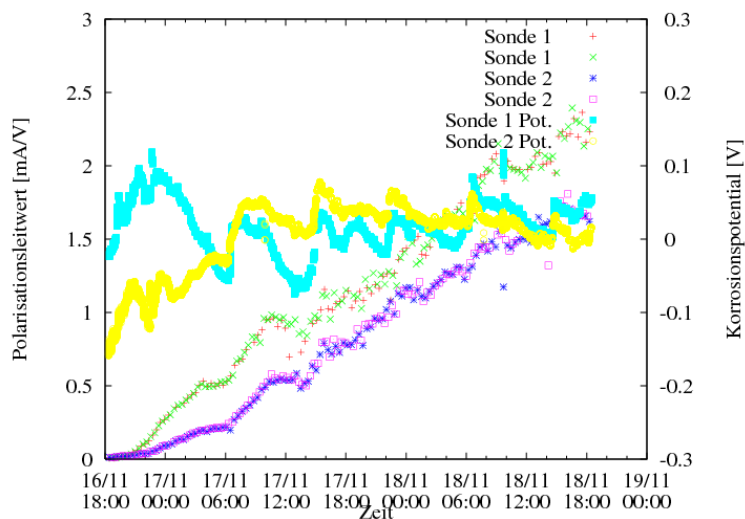


Abb. 8: Parallelmessung mit zwei Sonden

sieht man deutlich, dass auch geringe Änderungen der Signale an beiden Sonden simultan verlaufen.

3.2 Temperaturabhängigkeit

Schließlich wurde in einer Messreihe die Temperaturabhängigkeit des Korrosionsstroms ermittelt werden. Für einen einfachen thermisch aktivierten Reaktionsprozess erwartet man

im Allgemeinen eine Arrheniusabhängigkeit der Korrosionsrate k wie t

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

mit einer Aktivierungsenergie ΔG . Durch Messung der Rate (des Polarisationsleitwerts) bei verschiedenen Temperaturen erhält man so die Aktivierungsenergie des Prozesses. Hierfür wurde die Temperatur für fünf Stunden abgesenkt, anschließend wieder fünf Stunden auf 430°C gehalten. Hiermit wurde garantiert, dass die Korrosionsbedingungen, insbesondere der Aufbau der Korrosions- und Belagsschichten, den Bedingungen bei der Betriebstemperatur entsprechen, aber die Kinetik einer niedrigeren (oder auch höheren) Temperatur entspricht. Wie man in Abb. 9a erkennt, folgt das Korrosionssignal (rot) fast instantan der Temperaturänderung (grün), aber weist natürlich die Prozessbedingten Schwankungen auf. In Abb. 9b sind die so bestimmten Werte des Korrosionsleitwerts in einer Arrheniusauftragung dargestellt.

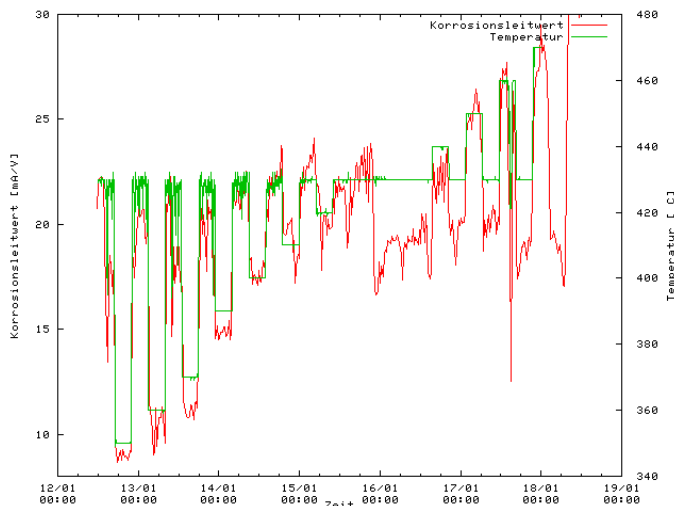


Abb. 9a: Variation der Sondentemperatur und zugehöriger Korrosionsleitwert

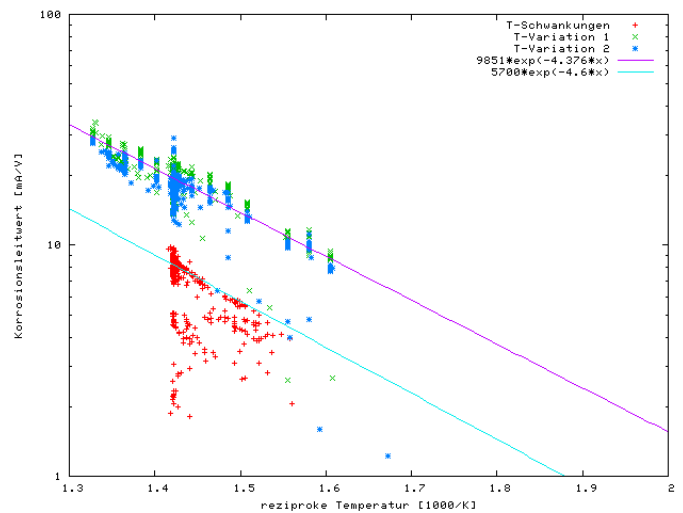


Abb. 9b: Arrheniusauftragung des Korrosionsleitwerts gegen die reziproke Temperatur

In dieser Auftragung ist keinerlei Unstetigkeit des Verlaufs zu sehen, wie sie etwa beim Schmelzen einer für den Korrosionsprozess nötigen Komponente zu erwarten wäre. Die Werte lassen sich in guter Näherung durch eine (in der Arrheniusauftragung) lineare Funktion darstellen. Dies bedeutet, dass *ein* thermisch aktivierter Prozess die Temperaturabhängigkeit des Korrosionsangriffs bestimmt. Ergänzend sind in der Grafik noch Änderungen des Korrosionsleitwerts durch zufällige Temperaturschwankungen (ausgelöst durch eine fehlerhafte Temperaturregelung) gezeigt. Hier ist die Variationsbreite der Leitwerte zu fester Temperatur weit größer, denn die Dauer der geänderten Temperatur war hier nicht definiert. Wiederum lassen sich aber die Maximalwerte des Korrosionsleitwerts gut durch eine Arrheniusabhängigkeit darstellen. Die Steigung der Arrheniusgeraden entspricht einer molaren Aktivierungsenergie $\Delta G=36$ kJ, was einer atomaren Energie von $\Delta G=0.38$ eV gleich ist. Dieser Wert könnte einem Festkörper-Diffusionsprozess mit geringer Aktivierungsbarriere entsprechen, ist aber auch verträglich mit einem Verdampfungsprozess als ratenbestimmendem Schritt.

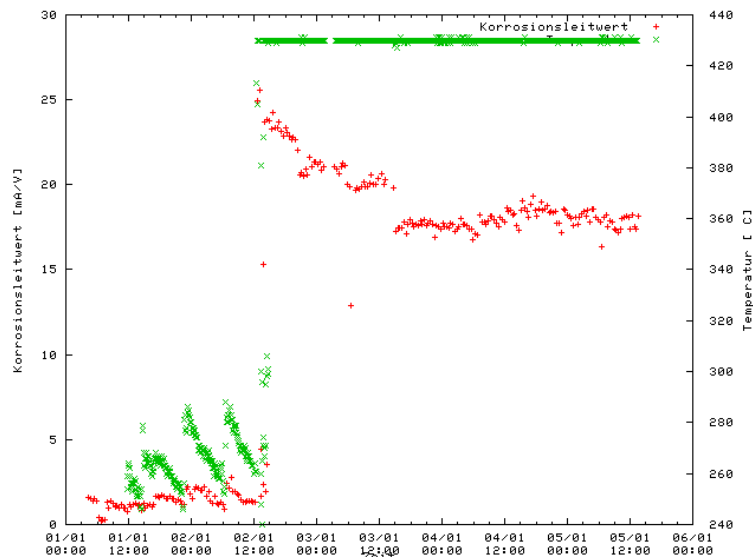


Abb. 10: Verlauf von Korrosionsleitwert und -potential nach längerer Temperaturabsenkung

In einem weiteren Versuch (Abb. 10) wurde die Temperatur für zwei Tage auf 250°C (die niedrigste noch einigermaßen regelbare Temperatur) abgesenkt, bevor sie wieder auf den Standardwert von 430°C angehoben wurde (grüne Kurve). Hier zeigt das Korrosionssignal (rot) ein deutliches Überschießen während ca. 24h, bis wieder der stabile Wert erreicht wird. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass sich bei der niedrigen Temperatur Chloriddepots im Belag ausgebildet haben, die bei der erhöhten Temperatur sulfatieren und korrosives Cl freisetzen.

4. Zusammenfassung

Die dargestellte Korrosionssonde erlaubt mittlerweile zuverlässige Messungen des momentanen Korrosionsangriffs und damit einerseits eine Überwachung der Betriebsparameter einer MVA, andererseits erlaubt sie Vorhersagen über die Wirksamkeit korrosionsmindernder Maßnahmen. Schließlich bietet sie die Möglichkeit, über gezielte Temperaturvariationen Informationen über die elementaren Prozesse bei der Korrosion zu erhalten. In Verbindung mit weiteren Messungen kann hiermit möglicherweise künftig ein besseres Verständnis und damit eine Minderung der Korrosion in thermischen Abfallverwertungsanlagen erzielt werden.

5. Danksagung

Die präsentierten Ergebnisse wurden im Rahmen des Projektes EFRE-Korr erhalten. Für die finanzielle Unterstützung danken wir dem Freistaat Bayern und der Europäischen Union.

