

Korrosionssonden-Ergebnisse zu Messungen in verschiedenen Anlagen

F. Haider^(a), S. Horn^(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

Einleitung

Korrosion im Bereich der Wärmetauscher von Müllverbrennungsanlagen (MVA) verursacht hohe betriebs- und volkswirtschaftliche Kosten. Durch die entstehenden Korrosionsschäden werden neben den Wartungs- und Instandhaltungskosten die Revisions- und Stillstandszeiten der Anlage erhöht, die die Zeit des Normalbetriebs der MVA einschränken und damit die Erlössituation erheblich verschlechtern können. Nichtsdestotrotz fehlt nach wie vor ein Verständnis der Einflussfaktoren, die die von Anlage zu Anlage sehr unterschiedliche Korrosionsstärke erklären könnte.

In einer Serie von Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, mit einer elektrochemischen Sonde zum einen die Unterschiede zwischen verschiedenen Anlagen (wie sie als langjährige Erfahrungswerte für die Standzeit der Überhitzer vorliegen) quantitativ zu erfassen und mit dem Aufbau der Korrosionsfront und den Belägen zu korrelieren, zum andern aber auch die Bedingungen nahe unserer Sonde gezielt zu beeinflussen, so dass Verhältnisse, wie sie möglicherweise in anderen Anlagen herrschen, nachgebildet werden können.

Messmethoden

Im Rahmen des Projekts EFRE-Korr EU19 wurde eine Sonde zur Probenentnahme und für elektrochemische Messungen entwickelt. Über den Einsatz der Sonde und die daraus gewonnenen Ergebnissen wurde auf verschiedenen Fachtagungen berichtet und mehrere Veröffentlichungen erstellt (s. u.a. [Horn, 2004], [Horn, 2005] [Haider, 2005], [Horn, 2006], [Haider, 2006], [Warnecke, 2006]). Auf einer wassergekühlten Trägerlanze aus Inconel befindet sich der eigentliche luftgekühlte Messkopf (Abbildung 1). 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, 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.

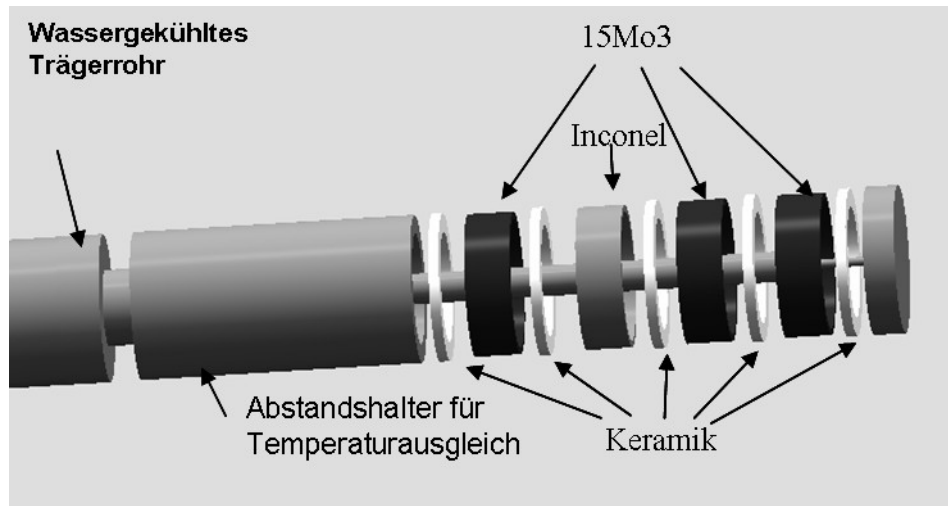


Abbildung 1: Kopf der Korrosionssonde mit Schaltschema

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 (Abbildung 2). 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 Polarisationsleitwert berechnet. Dieser ist proportional zum momentan Korrosionsabtrag. Die Kalibration des elektrischen Messsignals erfolgt über eine Bestimmung des Gewichtsverlusts nach Ende der Messung. Zudem besteht weiter die Möglichkeit Proben für off-line Untersuchungen zu entnehmen.

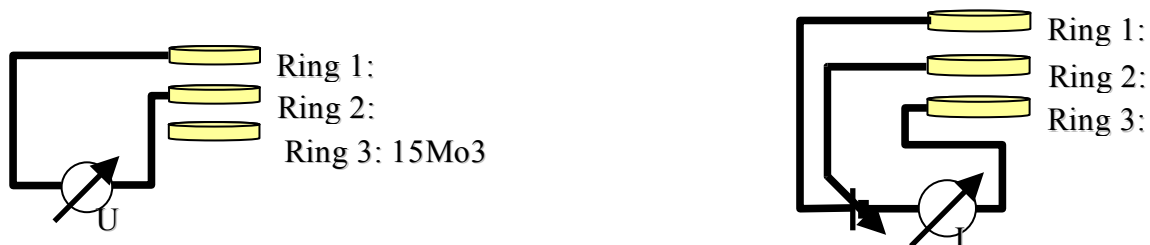


Abbildung 2: Messung des Korrosionspotentials. Links: freies Korrosionspotential, rechts: Strom-Spannungskennlinie

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. Der Austausch des Edelstahls durch Inconel und eine Verbesserung der Dichtungen zwischen den Probenkörpern steigerte die Lebensdauer der Sonde erheblich, so dass mittlerweile Messzeiten von drei Monaten ohne Probleme erreicht werden.

Nahe der Korrosionssonde können drei Parameter gezielt beeinflusst werden:

- durch Änderung der Kühlluftregelung kann die Rohrwandtemperatur zwischen 250°C und 500°C geändert werden
- durch Eindüsen eines chloridhaltigen Aerosols mittels einer unterhalb angebrachten Lanze (Abbildung 3) kann die auf die Sonde auftreffende Chloridfracht vergrößert werden
- durch Nachheizen der Sonde an Luft kann die Chloridfracht auf Null gebracht werden.

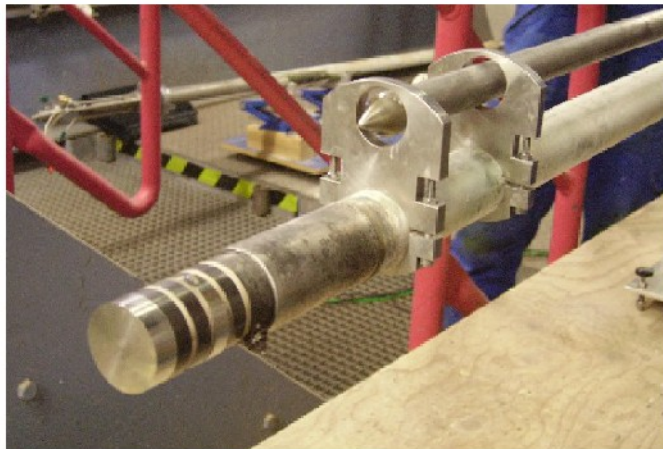


Abbildung 3: Korrosionssonde mit angebauter Aerosollanze

Des Weiteren wurden neben den Messungen am GKS Schweinfurt an zwei weiteren Anlagen Messungen durchgeführt, an einer Anlage mit geringerer Korrosionsrate und an einer Anlage mit deutlich höherer Korrosion der Überhitzer. Ein Problem derartiger Messungen ist allerdings, dass hierbei nicht nur ein sondern eine Vielzahl weiterer Größen geändert wird (neben der Chloridfracht sicher auch Anströmbedingungen, Rauchgastemperatur, evtl. auch die Konzentration weiterer Komponenten im Rauchgas).

Ergebnisse

Aerosolzugabe

Um möglichst flexibel und unabhängig vom tatsächlichen Geschehen im Brennbett verschiedene Einflüsse von Veränderungen der Abgaszusammensetzung auf das Korrosionsgeschehen erforschen zu können, wurde eine Vorrichtung (siehe Abbildung 3) konstruiert, mit der es möglich war, durch Eindüsen eines Aerosols die Abgaszusammensetzung lokal an der Sondenspitze zu verändern. Bei dem im Dezember 2006 durchgeführten Versuch wurde aus einer 1,2 molaren NaCl Lösung mittels eines Ultraschallverneblers ein Aerosol erzeugt. Dieses Aerosol wurde mit Hilfe von Luft als Trägergas durch ein Rohr direkt an der Sondenspitze ins Abgas eingedüst. Es wurden ca. 0.5 ml/min Kochsalzlösung als Aerosol eingedüst. Das Aerosol trat durch einen 5 cm langen Schlitz von 5 mm Breite aus. Dieser zusätzliche Eintrag sollte auf

die darüberliegenden Rohre nur einen minimalen Effekt haben, hingegen auf der Sonde eine erhebliche Erhöhung der Chloridfracht bewirken: nimmt man an, dass sich das Aerosol auf eine Fläche von 5 cm^2 verteilt, wird eine solche Fläche (bei einer Abgasgeschwindigkeit von 5 m/s) pro Minute von $0,15 \text{ m}^3$ Abgas angeströmt. Enthalten diese 2 g Partikel pro m^3 , beträgt die Partikelfracht $0,3 \text{ g/min}$. Wenn der NaCl-Gehalt in den Partikeln 10% (vermutlich deutlich mehr) ist, wäre der Eintrag an NaCl durch das Abgas 30 mg/min . Wird das Aerosol also komplett auf der Sonde deponiert, verdoppelt sich die pro Zeit aufgebrauchte Chloridmenge gerade.

Abbildung 4 zeigt Korrosionsspannung und Leitwert vom 13. bis 31.12.2006. Am 22.12.2006 wurde mit der Aerosolzugabe begonnen. Im Verlauf des Korrosionspotenzials sieht man zu diesem Zeitpunkt einen starken Abfall, wobei sich auch das Vorzeichen ändert. Gleichzeitig steigt der Leitwert an.

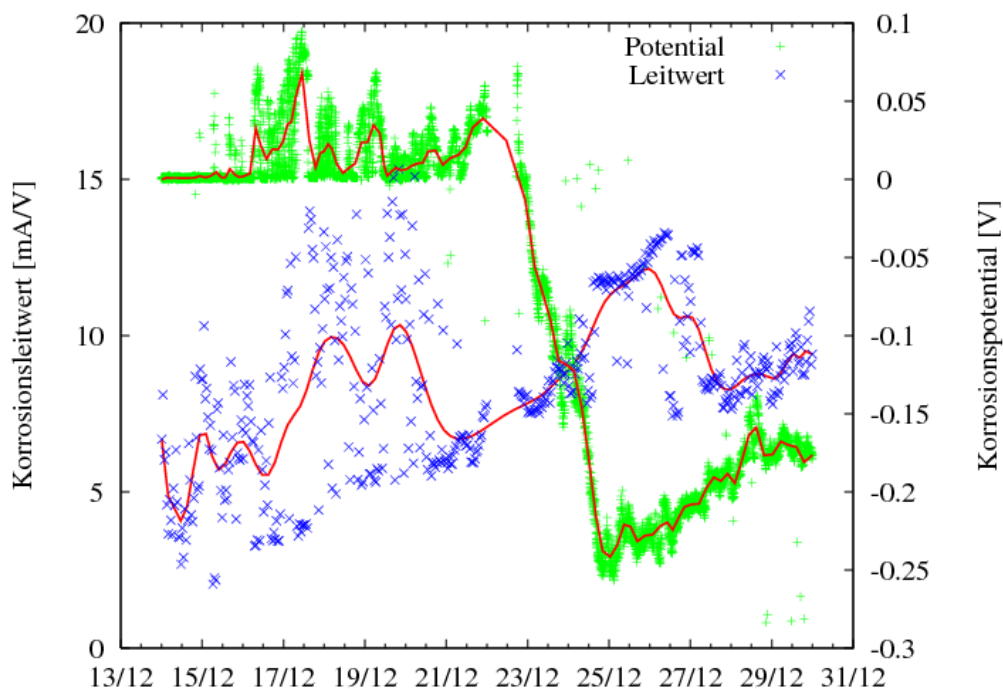


Abbildung 4: Korrosionspotenzial und Leitwert der aerosolbeaufschlagten Sonde über einen Zeitraum von zwei Wochen. (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C). Die rote Linien sind an die Daten gefittete Bezierkurven.

Die Veränderung der beiden Größen deutet darauf hin, dass sich durch die Aufbringung des NaCl der Elektrolyt an der Korrosionsfront verändert hat. Diese Veränderung kann durch Chlor entstehen, das bei der Sulfatierung des aufgebrauchten NaCl freigesetzt wurde und zum Rohr gelangt ist. Dieses Bild wird auch von den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Analyse eines mit Aerosol beaufschlagten Probenrings untermauert.

In Abbildung 5 und 6 sind Elementverteilungsbilder von Probenringen zu sehen, die direkt dem Aerosolstrom ausgesetzt waren. Auf den Elementverteilungsbildern ist ganz außen auf dem Belag die durch das Aerosol verursachte erhöhte Natriumkonzentration zu sehen. An dieser Stelle sieht man auch eine erhöhte Schwefelkonzentration, aber sehr wenig Chlor. Das deutet

darauf hin, dass das Natriumchlorid größtenteils sulfatiert wurde. Die dicke Chloridschicht an der Grenzfläche zwischen Korrosionsprodukt und Stahl lässt darauf schließen, dass von dem bei der Sulfatierung freigesetzten Chlor ein Teil zum Stahl gewandert ist.

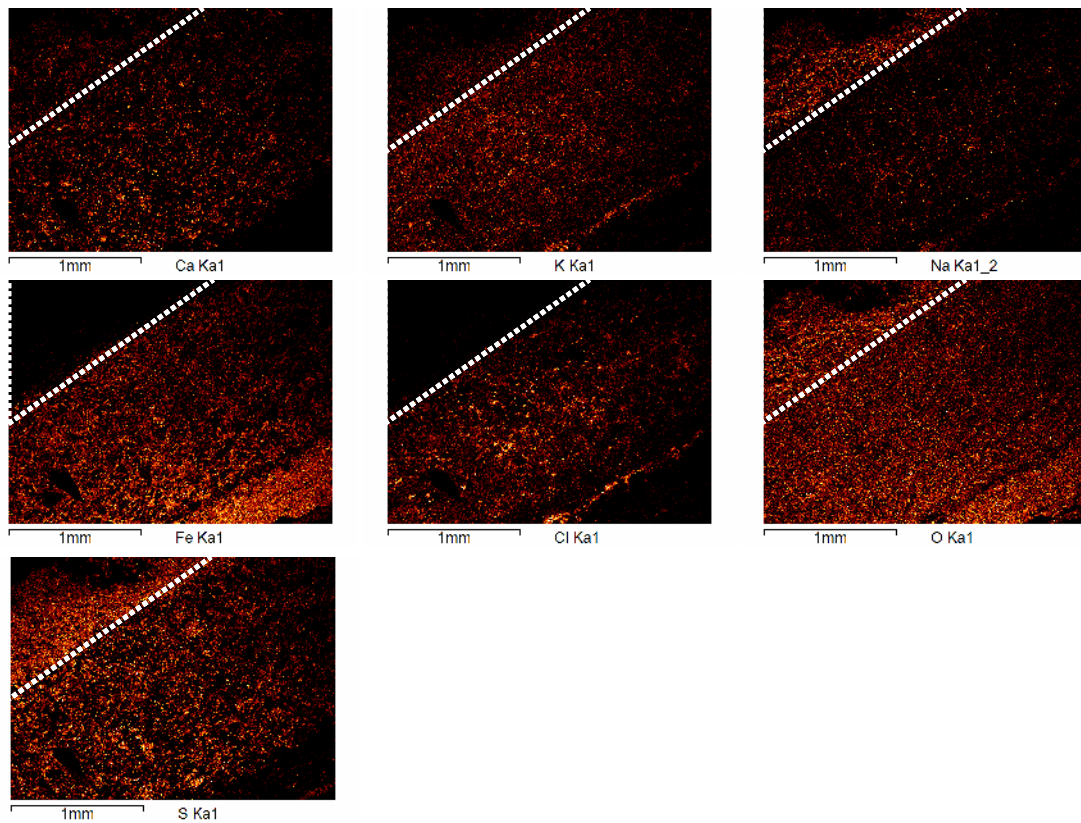


Abbildung 5: Elementverteilungsbilder der dem Aerosolstrom zugewandten äußeren Belagsschicht eines Probenrings (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

Für die erhöhte Chlorfreisetzung außen auf dem Belag spricht sowohl die bis zu 1000 μm dicke Chloridschicht (siehe Abbildung 5 und 6) an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag als auch ein um das doppelte erhöhter Chlorgehalt im gesamten Belag. Die quantitative Verteilung der Elemente vom Stahl bis zur Belagsoberfläche ist in Abbildung 7(a) aufgetragen. In diesem Diagramm sieht man die erhöhte Chlorkonzentration nahe am Rohr. Der Chloranteil liegt fast über den ganzen Belag hinweg bei 5 Atomprozent. Dieser Wert ist etwa doppelt so hoch wie der in Belägen ohne Aerosolbeaufschlagung gemessene (Abbildung 7(b)).

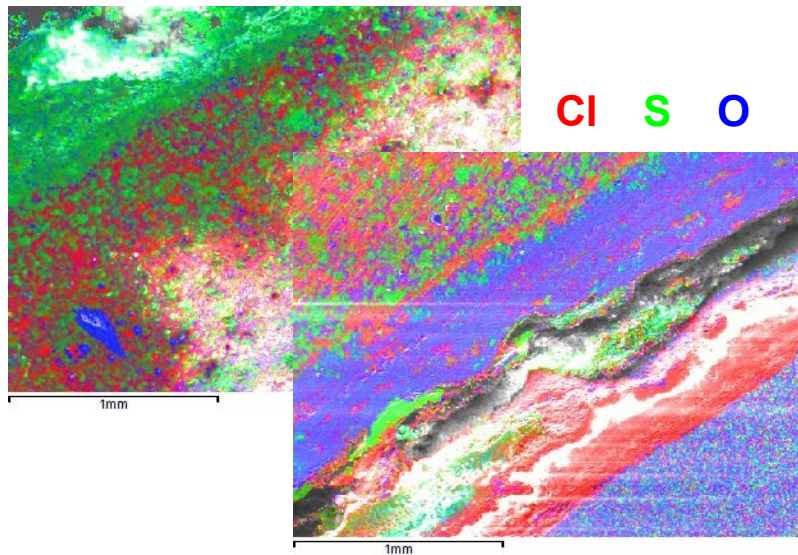
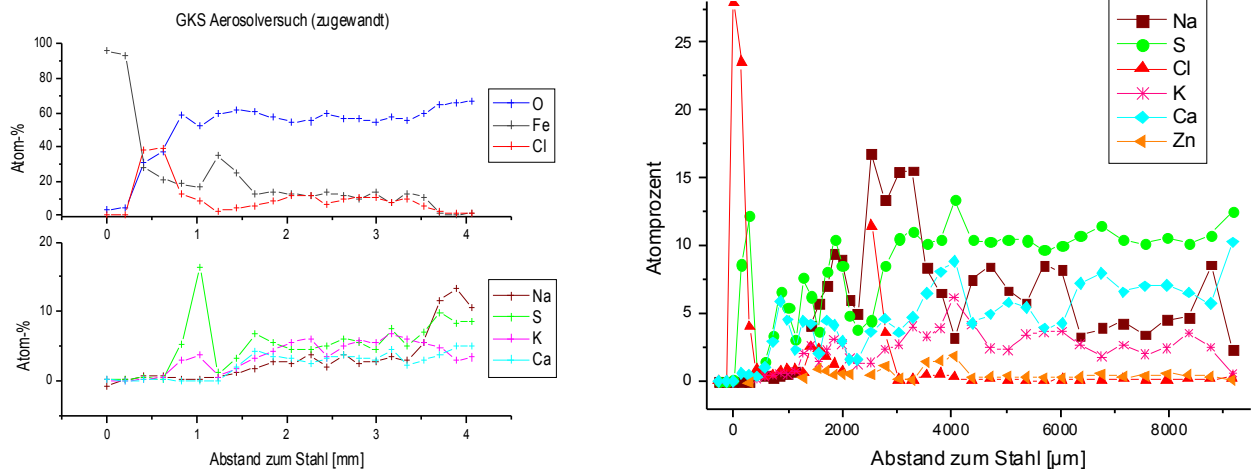


Abbildung 6: Überlagerung der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenze zwischen Stahl (rechts unten im Bild) und Belag (links oben) aus Abbildung 5

Auch in dieser Darstellung sieht man die übliche Schichtstruktur ganz innen am Rohr. Über den größten Teil des Belags sind die vorhandenen Elemente relativ gleichmäßig verteilt, erst am Rand sieht man einen deutlichen Anstieg von Natrium und Schwefel über ungefähr $400\mu\text{m}$.



(a)

(b)

Abbildung 7: (a) Verteilung der Elemente von der Stahloberfläche (links) bis zur Belagsoberfläche (rechts) in Atomprozent (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C), (b) im Vergleich die sonst gefundene Elementverteilung.

Unterbrechung der Chlorzufuhr

Um zu klären, ob der Korrosionsprozess ohne Nachlieferung von Chlor mittels einer anfänglich gebildeten FeCl_2 -Schicht autokatalytisch weiterläuft oder aber nach einer gewissen Zeit zum Stillstand kommt, wurde eine Sonde, die mehrere Wochen in der Anlage eingebaut war, aus dem Abgas entnommen und ohne abzukühlen in einen Muffelofen eingebaut und dort weitergeheizt. Die potentiostatischen Messungen wurden währenddessen nicht unterbrochen. Die Temperatur im Ofen wurde auf 430°C gehalten, um mögliche Einflüsse durch Temperaturveränderung zu vermeiden. Abbildung 8 zeigt sowohl das Korrosionspotential als auch den Leitwert, die an der im Ofen eingebauten Sonde gemessen wurden.

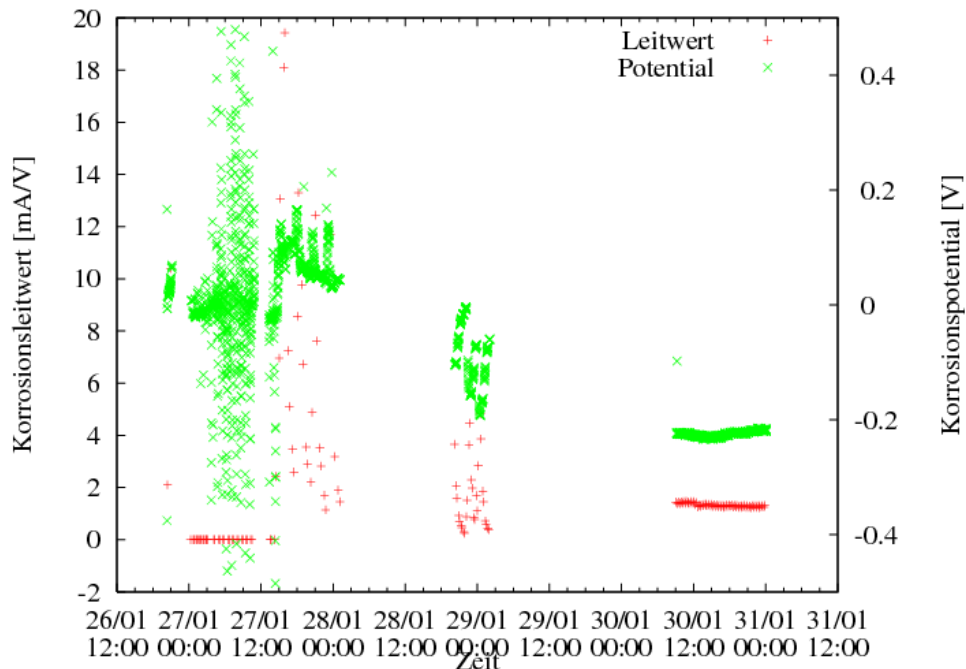


Abbildung 8: Korrosionsstrom und Leitwert gemessen während des Nachheizversuchs im Ofen (GKS, Muffelofen, Rohrtemperatur 430°C)

Die Sonde wurde am 26.1.2006 aus der Anlage genommen und in den Ofen gesteckt. Der Leitwert fällt sehr rasch (innerhalb von ein bis zwei Tagen) von dem Anfangswert von ca. 15mA/V (wie er auch unter Normalbedingungen gemessen wird) auf ca. $1,5\text{mA/V}$ ab. Hieraus schließen wir, dass die Korrosion sehr schnell zurückgeht, wenn sich die Sonde an Luft befindet, der Chlornachschub also unterbrochen ist. Die Lücken in den Messdaten hängen mit einem Problem bei der Datenerfassung zusammen.

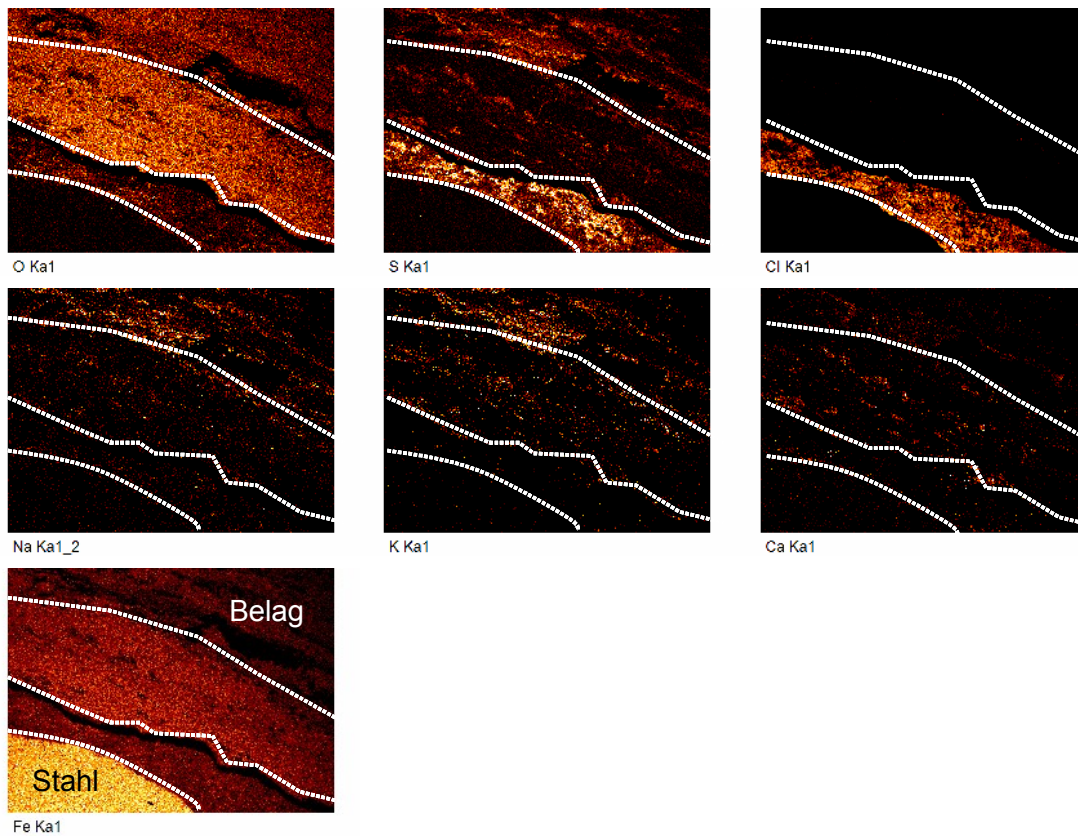


Abbildung 9: Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht auf einem Sondenring nach einer Woche bei 430°C im Nachheizofen. Zur besseren Übersicht sind Hilfslinien eingezeichnet.

Abbildung 9 zeigt Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht zwischen Rohr (jeweils links unten) und Belag (jeweils rechts oben) nach diesem Experiment. In den Elementverteilungen ist immer noch eine ausgeprägte Chloridschicht zu erkennen. Im Gegensatz zu den Chloridschichten, die auf im Normalbetrieb entnommenen Proben gefunden werden, ist diese Schicht stark mit Schwefel durchsetzt. Über dieser Chloridschicht ist wie immer eine sehr sauerstoffreiche Schicht zu finden. Da sich in dieser Schicht außer Sauerstoff und Eisen noch Schwefel, Natrium, Kalium und Calcium befinden, kann man davon ausgehen, dass es sich dabei um eine mit Natrium-, Kalium- und Calciumsulfat durchsetzte Eisenoxidschicht handelt.

In Abbildung 10 sind Elementverteilungsbilder aus EDX-Analysen der Grenzschicht zwischen Rohr und Belag überlagert. Jede Farbe entspricht einem Element. Die direkt an den Stahl angrenzende chlorreiche Schicht (rot) ist durchsetzt mit Schwefel (grün) und Sauerstoff (blau). Die vorhandene Chloridschicht wird demnach nur sehr langsam abgebaut. Hieraus ergibt sich folgendes Bild:

- Eisenchlorid und FeS reagieren unter Anwesenheit von O₂ teilweise zu FeSO₄
- Die verbleibende FeCl₂-Schicht ist ohne Chlorangebot von außen nicht aktiv im korrosiven Angriff
- Konsistent mit dem im folgenden Beitrag vorgestellten Modell ist für die Korrosion eine Chlorzufuhr von außen notwendig, wobei FeCl₂ teilweise in FeCl₃ umgewandelt wird

- Die FeCl_2 - Schicht wird nicht wie im Modell der aktiven Oxidation durch Reaktion mit Sauerstoff abgebaut, weil der Sauerstoff vermutlich nicht bis zur FeCl_2 Schicht vordringen kann

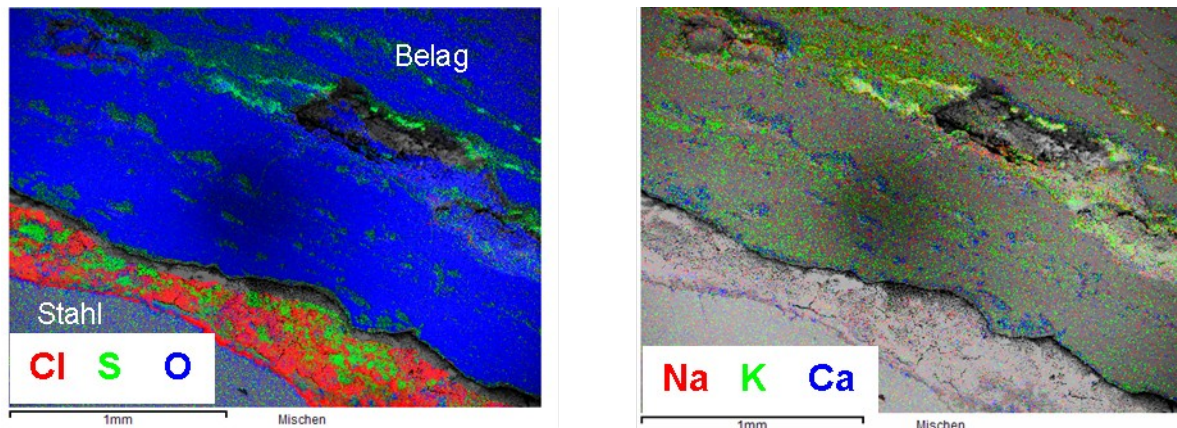


Abbildung 10: Überlagerung der Elementverteilungen an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt von Chlor, Schwefel und Sauerstoff (links) bzw. Natrium, Kalium und Calcium (rechts). Jede Farbe steht für ein Element. (Position der Sonde: 3. Zug, 17.5m, Abgastemperatur=550°C, Rohrwandtemperatur=430°C)

Temperaturvariation

Ein weiterer Parameter, der entscheidenden Einfluss auf die Korrosion hat, ist die Temperatur der Rohrwand und des Abgases. Durch die separate Luftkühlung im Sondenkopf ist es möglich, die Temperatur an der Sondenoberfläche in einem weiten Bereich zu variieren. Die Änderung der Oberflächentemperatur auf den Messringen kann die Korrosion in verschiedener Hinsicht beeinflussen. Eine kurzzeitige Änderung der Temperatur ändert zwar die Bedingungen an der Korrosionsfront und im Belag nicht, aber die Kinetik der für die Korrosion wichtigen Reaktionen. Wird die Temperatur jedoch über einen längeren Zeitraum verändert, kann sich im Belag und an der Korrosionsfront ein neues Gleichgewicht einstellen. In Abbildung 11 ist der Korrosionsleitwert als Funktion der Temperatur während kurzzeitiger Temperaturvariationen in einer Arrheniusauftragung, d.h. als Logarithmus des Leitwerts gegen den Kehrwert der Temperatur, zu sehen. Für dieses Experiment wurde immer abwechselnd für fünf Stunden die Temperatur an der Oberfläche der Sondenspitze abgesenkt und anschließend für fünf Stunden auf Normaltemperatur, d.h. 430°C gehalten. Die niedrigste Temperatur, die dabei erreicht wurde, war 350°C, die höchste 470°C. Die kurzen Temperaturvariationen wurden mehrmals durchgeführt.

Für einen einfachen thermisch aktivierten Reaktionsprozess erwartet man im Allgemeinen eine Arrheniusabhängigkeit der Korrosionsrate k wie

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

mit einer Aktivierungsenergie ΔG . Durch Messung der Rate (des Polarisationsleitwerts) bei verschiedenen Temperaturen erhält man so die Aktivierungsenergie des Prozesses. Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden kann die Aktivierungsenergie des Prozesses ausgerechnet

werden. Bei den unten gezeigten Werten erhält man dabei einen Wert von 36 kJ/mol.

In einer weiteren Messung wurde die Temperatur über einen längeren Zeitraum von 430°C auf 250°C abgesenkt. Der Korrosionsleitwert von 1,7mA/V aus dieser Messung ist als schwarzes Quadrat in Abbildung 11 eingetragen. Da diese Temperatur das Minimum darstellte, das mit der gegebenen Kühlleistung erreichbar war, ist sie starken Schwankungen bei Schwankungen der Abgastemperatur unterworfen. Danach wurde die Temperatur wieder auf 430°C gesetzt und wir fanden einen sprunghaften Anstieg des Korrosionsleitwertes um ein Vielfaches auf 25 mA/V. Dieser Wert fällt innerhalb der nächsten zwei Tage auf den üblichen Wert von 15 bis 20 mA/V ab und bleibt danach in diesem Bereich. Wie in den anderen Messungen ist auch hier die starke Temperaturabhängigkeit des Korrosionsgeschehens zu sehen.

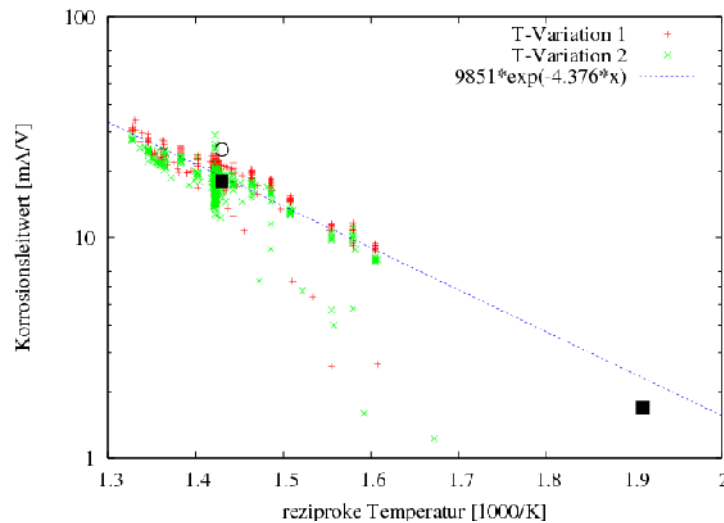


Abbildung 11: Arrheniusauftragung des Korrosionsleitwerts gegen die Temperatur. Schwarz: Messwerte bei 250°C und nach Temperaturerhöhung auf 430°C, offener schwarzer Kreis: Überschießen des Leitwerts nach Erhöhung auf 430°C

Bereits früher wurde ein so genanntes Korrosionsdiagramm [Kümmel, 1994, erweitert von Warneckein] aus Messungen der Korrosion an unterschiedlichen Positionen in der Anlage erstellt (Abbildung 12), in welchem Linien konstanter Korrosionsrate für unterschiedliche Rohrwand- und Abgastemperatur bei sonst gleichen oder ähnlichen Bedingungen aufgetragen sind. Unsere Messungen - Variation der Korrosionsrate bei Änderung der Rohrwandtemperatur - lassen sich hier einfügen (rote und grüne Kurve in Abbildung 12), wenn man für die Abhängigkeit der Korrosionsrate k von Rohrwandtemperatur T_W und Rauchgastemperatur T_R jeweils einen thermisch aktivierten Prozess annimmt:

$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_R^0}\right)\right)$$

T_W^0 und T_R^0 sind Referenztemperaturen (430°C und 600°C), auf die die Korrosionsrate bezogen wird. Für die Aktivierungsenergie, die die Abhängigkeit von der Rohrwandtemperatur erfasst, kann unser gemessener Wert von $\Delta G_1=36\text{kJ/mol}$ benutzt werden. Die rote Kurve ergibt sich für eine Aktivierungsenergie $\Delta G_2=100\text{kJ}$ [BOSSMANN, 1995], ist aber in relativ schlechter

Da in dieser Anlage die relevanten Temperaturen denen im GKS sehr ähnlich sind, kann die reduzierte Korrosion nur auf eine geringere Chloranlieferung zurückgeführt werden.

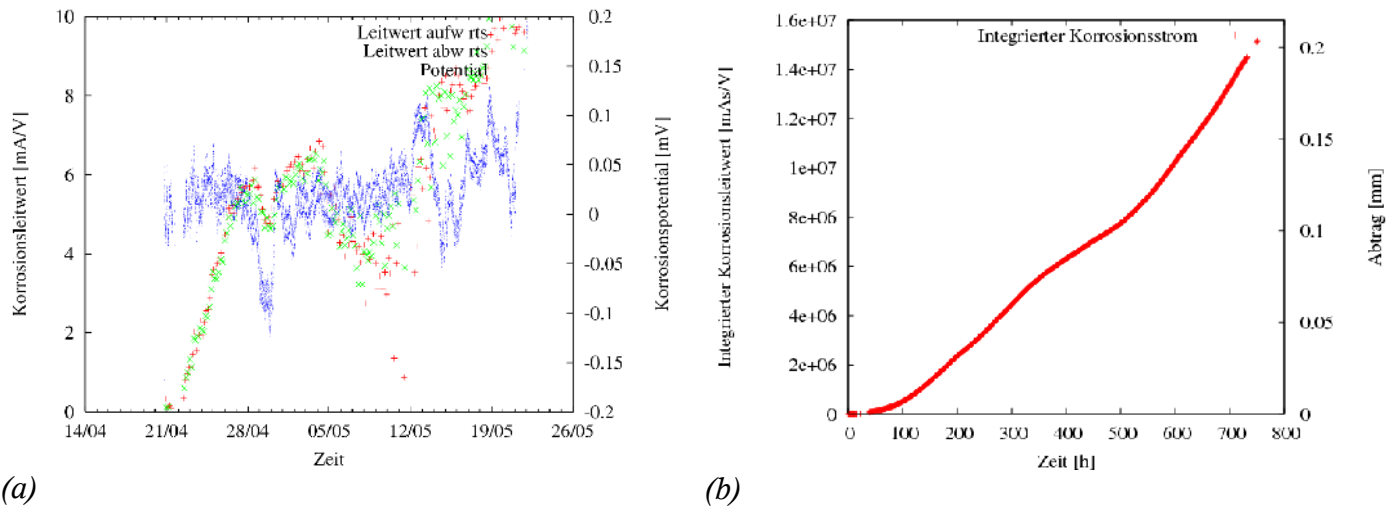


Abbildung 13: (a) Korrosionsleitwert (grün, rot) und Korrosionspotential (blau), (b) integrierter Korrosionsstrom mit Umrechnung in Dickenabtrag in mm (Anlage B, 23.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C, Abgastemperatur 550°C)

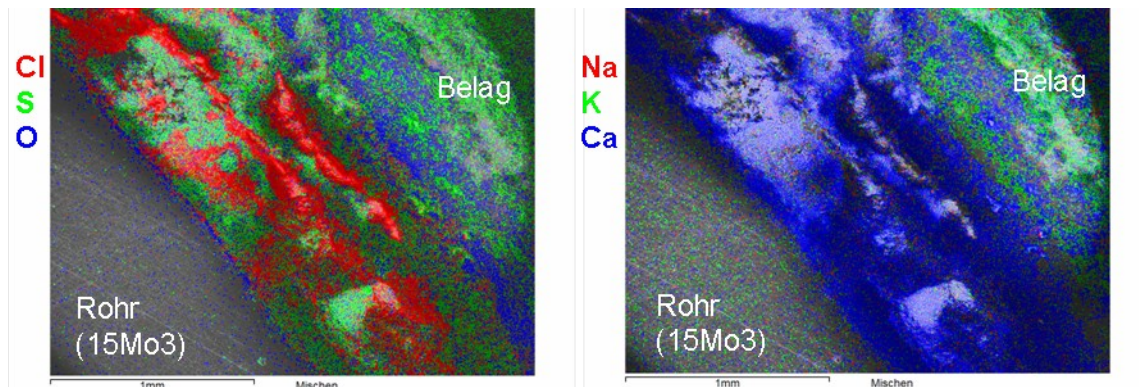


Abbildung 14: : MVA B: Überlagerung der mit EDX gemessenen Verteilungen der dominanten Elemente auf einem Sondenring, der nach fünf Wochen (3.Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Rauchgastemperatur) entnommen wurde

Die EDX-Analyse (Abbildung 14) zeigt ein anderes Erscheinungsbild als es typischerweise im GKS gefunden wurde: an der Korrosionsfront findet man eine von Sulfid durchsetzte Eisenchloridschicht, die erhebliche Anteile von Calcium aufweist. An diese schließt sich eine Oxidschicht an. Auch diese Schicht ist nicht so klar ausgeprägt wie es in entsprechenden Ringen der Anlage Schweinfurt der Fall ist. Möglicherweise verhindert hier das rohrnahe Sulfid/Sulfat ein weiteres Vordringen des Chlors an die Rohrwand und mindert hierüber die Korrosion. Die Sulfidschicht weist in jedem Fall auf reduzierende Bedingungen nahe der Rohrwand hin, die (s. unten) Folge der geringeren Korrosion sein könnten. Auffällig ist, dass das Erscheinungsbild der Chloridverteilung dem ähnlich ist, wie es nach dem Nachheizen ohne Chlorzufuhr (Abbildung 10) gefunden wurde.

Anlage AX (hohe Korrosion)

Von November 2006 bis Februar 2007 wurden Korrosionsmessungen in einer Anlage mit hoher Korrosionsrate durchgeführt. Im Gegensatz zu Schweinfurt war die Sonde in Anlage AX im Übergangsbereich vom ersten zum zweiten Zug eingebaut. Dadurch war die Sonde Abgastemperaturen von ungefähr 800°C ausgesetzt. In Abbildung 15 ist die zeitliche Entwicklung des Korrosionsleitwertes über die gesamte Dauer der Messung dargestellt.

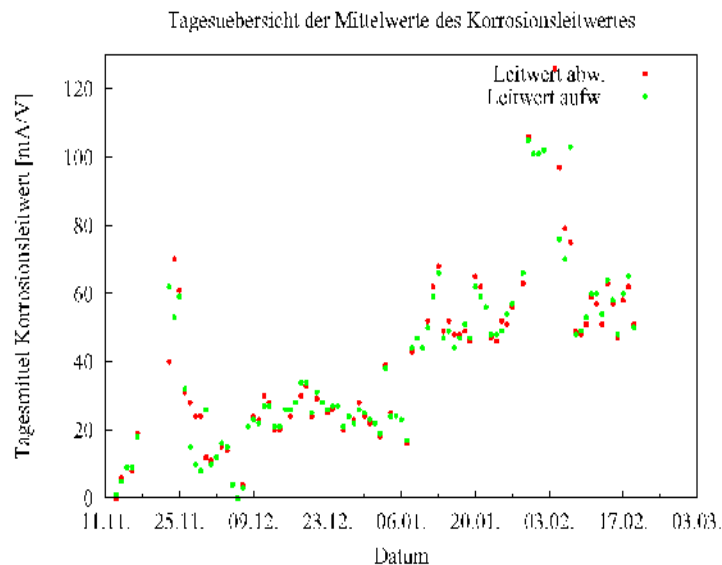


Abbildung 15: zeitliche Entwicklung des Korrosionsleitwertes während der gesamten Messdauer von drei Monaten (Anlage AX, 44m Übergang Zug 1 Zug 2,, Rohrtemperatur 430°C)

Es sind jeweils die Tagesmittelwerte über der Zeit aufgetragen, so dass man langfristige Tendenzen in der Entwicklung der Korrosionsrate erkennen kann. Im Gesamtverlauf sieht man den ersten starken Anstieg des Korrosionsleitwertes nach etwa 10 Tagen von ca. 10 mA/V auf einen Wert von ca. 70 mA/V. Diese Erhöhung dauerte zwei Tage anschließend fiel der Leitwert wieder ab auf etwa 30 mA/V. Während der nächsten vier Wochen blieb der Leitwert bei etwa 30 mA/V, abgesehen von drei Ereignissen bei denen der Leitwert für kurze Zeit anstieg. Ab dem 8. Januar stieg das Signal noch mal an und blieb bis zum Schluss auf einem höheren Niveau von ca. 50-60 mA/V. Im Verlauf des Korrosionssignals kann man zwei Grundniveaus erkennen, von denen es einige kurzfristige Abweichungen gab. Das erste Niveau liegt zwischen 20 und 40 mA/V, das zweite um die 60 mA/V. Man erkennt, dass die Korrosion im Laufe der Messung insgesamt stärker geworden ist. Dieser mittlere Anstieg dürfte vermutlich auf den Anstieg der Rauchgastemperatur über die Reisezeit zurückzuführen sein. Die Abzehrrate wurde aus dem Korrosionsleitwert mit einem aus einer Gewichtsbestimmung ermittelten Kalibrationsfaktor von $5.62 \cdot 10^{-9}$ Vm/As berechnet. Dieser Faktor ist etwa so groß wie der in den anderen Messungen an anderen Anlagen gefundene. Hieraus ergibt sich ein Dickenverlust von 1.8 mm nach drei Monaten, d.h. 7.2 mm pro Jahr, etwa viermal soviel wie in den anderen Anlagen. Setzt man die Werte von Rauchgas- und Rohrwandtemperatur (830°C und 430°C) in die obige Formel ein, ergäbe sich eine um einen Faktor drei erhöhte Korrosionsrate. Dies bedeutet, dass die erhöhte

Korrosion zwar primär durch die höhere Rauchgastemperatur gegeben ist, dies aber nur, wenn auch eine entsprechend schnellere Sulfatierung vorhandenen Chlorids erfolgt. Zusammen mit den oben beschriebenen Experimenten bedeutet das, dass eine deutlich höhere Chloridanlieferung vorhanden sein muss.

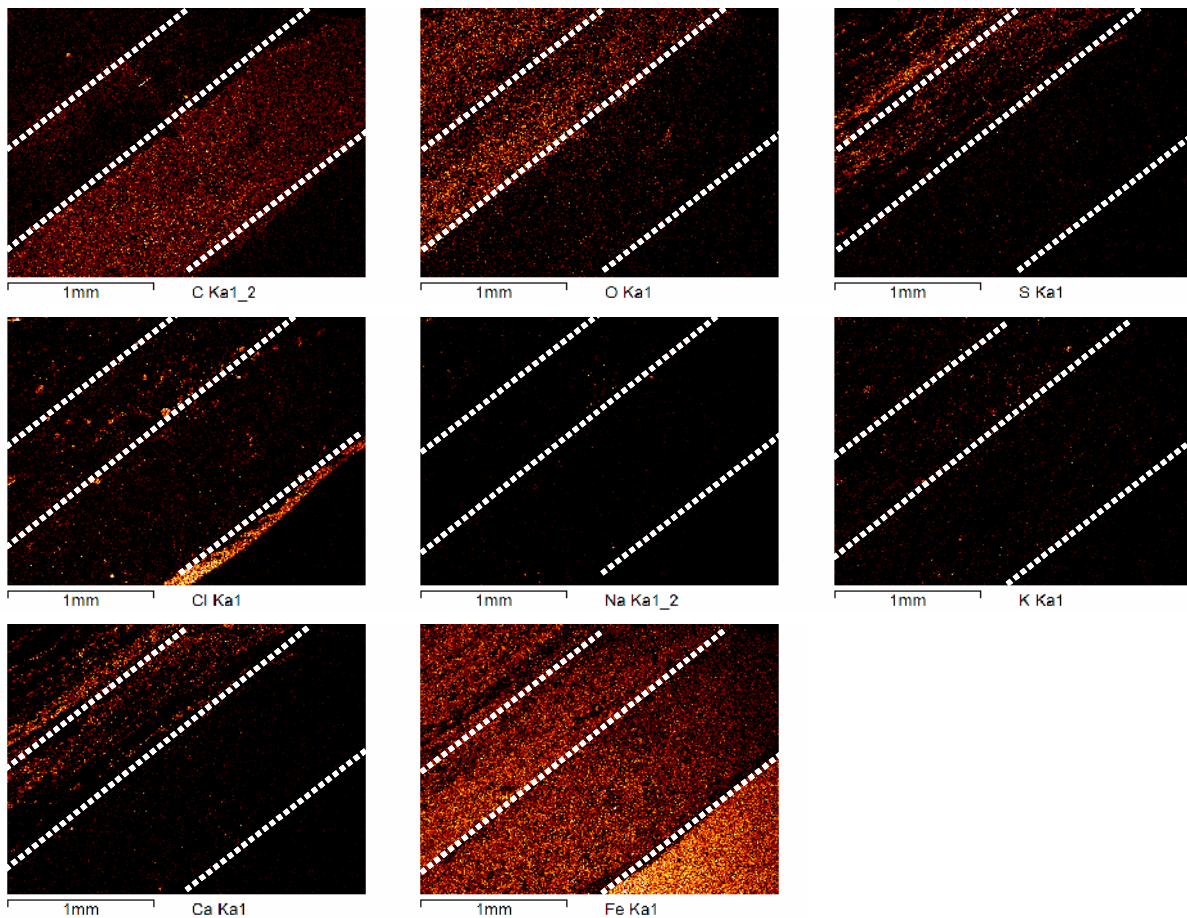


Abbildung 16: Elementverteilungsbilder von der Grenze zwischen Stahl und Korrosionsprodukt eines Sondenrings . Unten rechts befindet sich der Stahl, nach links oben erstrecken sich Korrosionsprodukt und Belag. (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2,, Rohrtemperatur 430°C)

Die chemische Zusammensetzung des Belags wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Die damit gemessene Elementverteilung an der Grenze zwischen Stahl und Belag ist in Abbildung 16 zu sehen. Die Elementverteilungsbilder zeigen jeweils den gleichen Bereich des Sondenrings. Direkt am Stahl (jeweils rechts unten) sieht man eine ca. 100 μm dicke chlorreiche Schicht. Die EDX Messung ergibt, dass es sich dabei um Eisenchlorid handelt. Auffällig ist, dass ausserdem eine ausgeprägte Kohlenstoffschicht vorliegt.

Zusammenfassung

Die beschriebenen Messungen bestätigen, dass im wesentlichen die Zufuhr von partikulärem Chlor (als Aerosol im Rauchgas) und die Temperaturen von Rauchgas und Rohrwand für die Geschwindigkeit der Überhitzerkorrosion entscheidend sind. Eine Steigerung der Chloridfracht

beschleunigt das Korrosionsgeschehen, ein Stoppen bringt die Korrosion innerhalb relativ kurzer Zeit zum Stillstand. Darüberhinaus ist es gelungen, einen ersten Ansatz für eine quantitative Beschreibung der Abhängigkeit der Korrosionsrate von Rauchgas- und Rohrwandtemperatur zu entwickeln und an Vergleichsanlagen zu überprüfen. Für Anlage AX (mit hoher Korrosion) lässt sich ein erheblicher Teil der beschleunigten Korrosion allein durch die erhöhte Rauchgastemperatur erklären, allerdings mit einem zusätzlich entweder durch stärkere Chlorbelastung oder weitere Korrosionsmechanismen noch verstärkten Abtrag.

Literatur

[**BOSSMANN, 1995**] Bossmann, H.; Singheiser: Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in MVA. Vortrag 11 VGB-Konferenz „Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik 29.-30.11.1995

[**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

[**HORN, 2004**] Horn S., Warnecke R.; Beeinflusst Kohlenstoff in den Belägen die Korrosion; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2004 Göttingen

[**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

[**KÜMMEL, 1994**] Kümmel, J. : Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen. In: Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, Düsseldorf, 21./22.2.1994. Düsseldorf: VDI Bildungswerk, 1994

[**WARNECKE,2006**] Warnecke R., et al.; Stand der Forschungs- und Praxiserkenntnisse für die HT-Chlor-Korrosion (und brennende Fragen); Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg