



# Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand- und Rauchgastemperatur

S. Maisch<sup>1</sup>, B. Waldmann<sup>2</sup>, R. Warnecke<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>Corrmoran GmbH,  
Am Mittleren Moos 48, 86167 Augsburg

<sup>3</sup>Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,  
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen

VDI – Fachkonferenz

Frankfurt, 22.-23.06.2010

## 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 erhebliche Kosten verursachenden Korrosion ist möglich, wenn die korrosionsverursachenden Spezies verfahrenstechnisch vermieden werden können. Dazu sind neben der Überwachung der Rauchgas- und Aerosolzusammensetzung vor allem zeitlich aufgelöste Messungen des Korrosionsangriffs bei gleichzeitiger Erfassung der Prozessparameter der Müllverbrennungsanlagen (MVAs) erforderlich.

An der Universität Augsburg wurde eine Sonde entwickelt, die auf Basis von elektrochemischen Messungen über den linearen Polarisationswiderstand die Online-Erfassung des Korrosionsangriffs in MVAs ermöglicht. Primäres Ziel ist es hierbei, in Echtzeit Aussagen über den aktuellen Zustand der Überhitzer zu machen. Daher wird die Sonde im Fall des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt GmbH (GKS), wie auch an anderen Anlagen, bevorzugt 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.

Zur langfristigen Minimierung der Korrosionsrate ist eine quantitative Beschreibung der für die Korrosion relevanten Parameter notwendig. Nach momentanem Kenntnisstand sind dies folgende Parameter, deren Einfluss und insbesondere der Einfluss von Fluktuation dieser Größen auf die Korrosionsrate durch Messungen an verschiedenen Positionen und bei verschiedenen Verweilzeiten im GKS untersucht und im Folgenden diskutiert wird:

- Rohrwandtemperatur
- Rauchgastemperatur
- Strömungsgeschwindigkeit
- Rauchgaszusammensetzung/Partikel

Eine weitere Einflussgröße bei der Sondenmessung ist die Verweilzeit der Sonde in der MVA.

## 2. Korrosionssonde

Das Messprinzip der Korrosionssonde soll hier nur kurz vorgestellt werden. Eine genauere Beschreibung findet sich z.B. bei Waldmann [Waldmann, 2009].

Auf einer wassergekühlten Trägerlanze befindet sich der luftgekühlte Messkopf, vgl. Abbildung 1. Die eingebrachten Messringe werden auf konstanter Temperatur, standardmäßig wie die Überhitzer auf 430 °C, gehalten. Es wird eine Drei - Elektroden - Schaltung verwendet, wobei die Referenzelektrode aus Inconel und die Mess- (Arbeits-) und Gegenelektrode aus 16Mo3 - 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 2, 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.

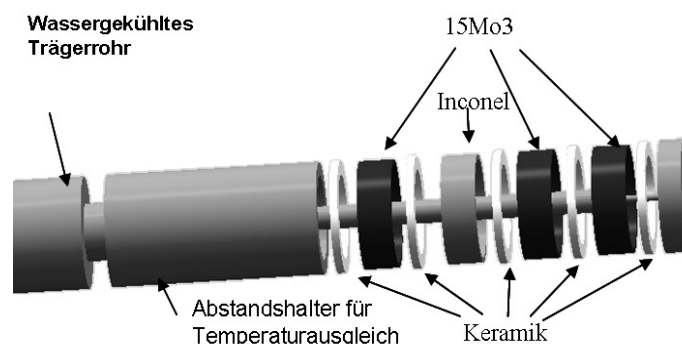


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Sondenkopfes

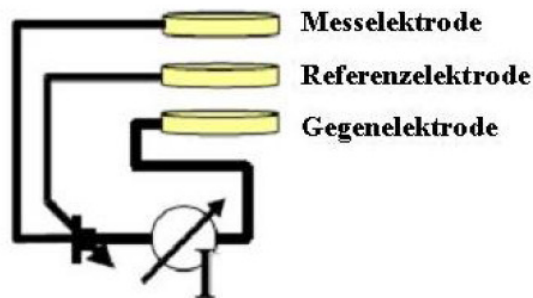


Abbildung 2: Skizze Elektrodenanordnung zur Messung des Korrosionsleitwerts

Unter der Annahme, dass der K LW hauptsächlich vom Durchtritt der Eisenionen, die den Stahl verlassen, bestimmt wird und, dass der Einfluss des Elektrolytwiderstands klein ist [Schettler, 2004], kann aus dem K LW 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 Bestimmung der Abzehr rate die Messungen kalibriert werden muss. Daher wird ein weiterer Ring aus 16Mo3 - Stahl, der sogenannte Massenverlust ring 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 K LW  $P_L$  erhält man einen Kalibrationsfaktor  $b$ , siehe (1). Um die tatsächliche Abzehr rate  $\delta$  in mm/h während der Messung zu bestimmen wird der zeitabhängige K LW  $p_L(t)$  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 3 ist eine Messung aus dem 3. Zug dargestellt. Es ist auf der linken y-Achse der gemessene K LW und auf der rechten die berechnete Abzehr rate aufgetragen. Aufgrund des notwendigen Aufbaus einer ionenleitenden Elektrolytschicht zu Beginn der Messung steigt der K LW 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.

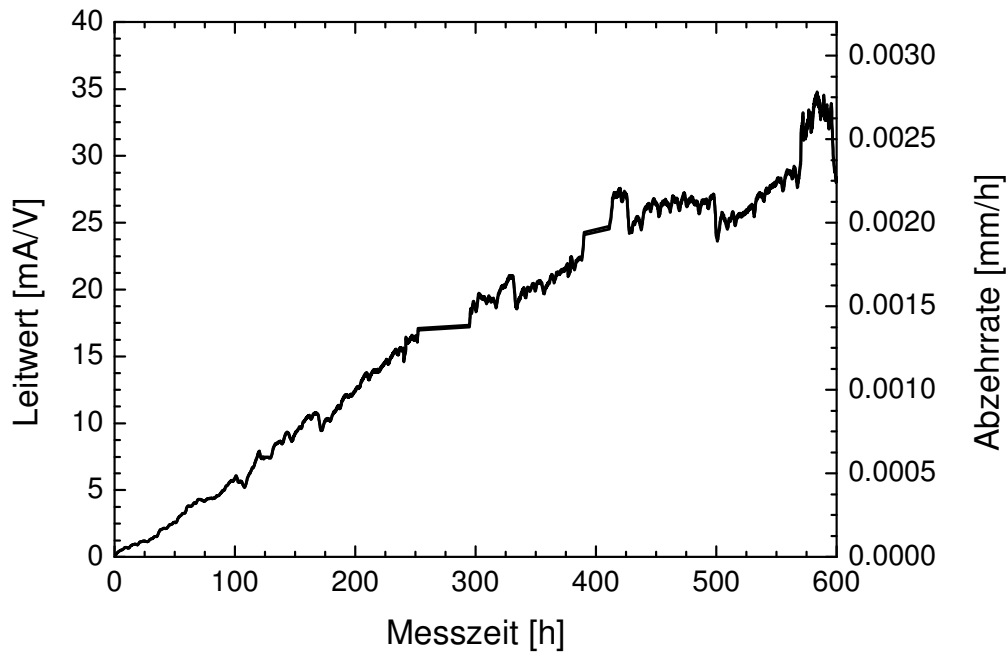


Abbildung 3: Sondenmessung im 3. Zug, Umrechnung des KLWs in die Abzehrung

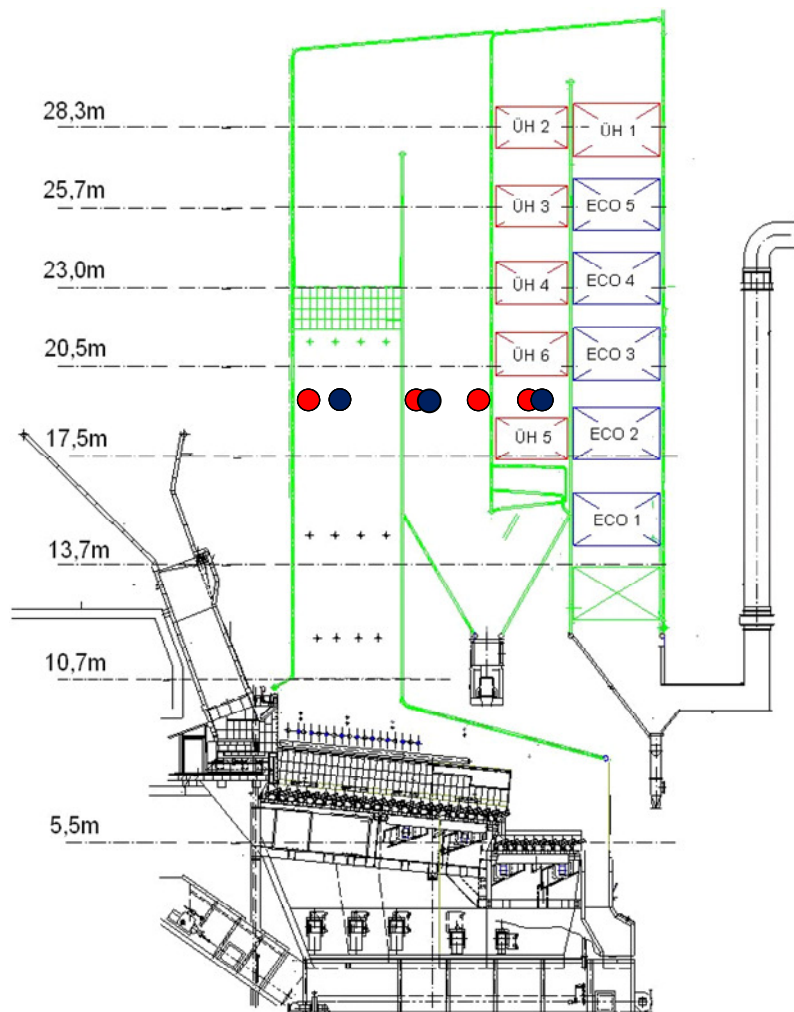
### 3. Messpositionen

Die im Folgenden vorgestellten Messungen mit der Sonde wurden alle im GKS durchgeführt. Zur Quantifizierung der in Kapitel 1 beschriebenen Parameter wurden zusätzlich zum 3. Zug auch im 1. und 2. Zug an verschiedenen Positionen Messungen durchgeführt. Die Messpositionen sind in den Kesselschnitt in Abbildung 4 eingetragen. Aufgrund von zeitweiligen Stillständen während der Revision wurde an zwei verschiedenen Linien gemessen.

Die Rauchgastemperaturen an den verschiedenen Messstellen wurden aus Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulationen [Warnecke, 2010] und aus Messungen mit verschiedenen Messverfahren für die Rauchgastemperatur [Nordsieck, 2009] abgeschätzt. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden ebenfalls aus CFD – Simulationen abgeschätzt [Warnecke, 2010]. Vor allem im 2. Zug besteht ein großer Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit zwischen der Zugvorder- (VW) und Zugrückwand (RW), vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1: Rauchgastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit an den verschiedenen Messpositionen

Position	Linie	Rauchgastemperatur [°C], Fehler: ± 10%	Strömungsgeschwindigkeit [m/s], Fehler: ± 20%
1. Zug, VW	11	970	6-7
1. Zug, Mitte	12	970	4-6
2. Zug, VW	11	600	0-1
2. Zug, VW	12	600	0-1
2. Zug, RW	11	710	9-10
3. Zug, Mitte	11	530	2-3
3. Zug, Mitte	12	530	3-4



- Sondenmessung Linie 11
- Sondenmessung Linie 12

Abbildung 4: Messpositionen am GKS Linie 11 und 12

#### 4. Einfluss der Verweilzeit

Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist zu Beginn für die Durchführung der elektrochemischen Messung mit der Sonde zunächst der Aufbau einer ionenleitenden Schicht aus Korrosionsprodukten und Belägen notwendig. Um die tatsächliche Korrosionsrate in der Anfangsphase der Messungen zu ermitteln sind in Abbildung 6 die Abzehrungen am Massenverlusting der Sonde in Abhängigkeit von der Verweilzeit für Messungen in den verschiedenen Zügen dargestellt. Wie zu erwarten, ergibt sich ein Anstieg der Abzehrung mit zunehmender Verweilzeit, wobei die Abzehrung vom 3. zum 1. Zug hin zunimmt, wie dies aufgrund der ansteigenden Rauchgastemperatur vom 3. zum 1. Zug auch zu erwarten ist, vgl. [Maisch, 2009]. Die Werte im 2. Zug an der VW sind niedriger als im 3. Zug, trotz der höheren Rauchgastemperatur (ca. 600°C im 2. Zug an der VW und 530°C im 3. Zug). Dies kann, wie später in Kapitel 8 gezeigt wird, durch die geringere Anströmung (ca. 0,5 m/s im 2. Zug an der VW und 3 m/s im 3. Zug) erklärt werden.

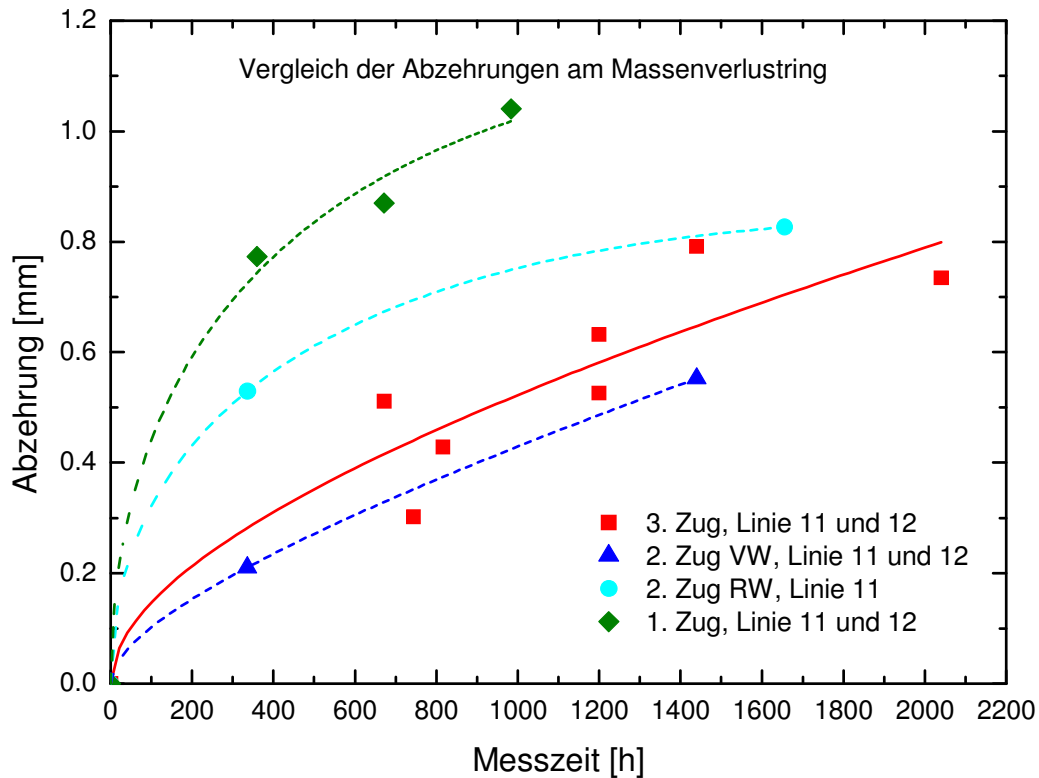


Abbildung 5: Abhängigkeit der Abzehrungen am Massenverlusting von der Verweilzeit der Sonde im GKS

In Abbildung 6 sind die Abzehrungen am Massenverlusting in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Sonde für Messungen im 3. Zug, Linie 11 aus EU 16 [Efrekorr, EU 16] aufgetragen. Man erkennt, dass die Abzehrung mit zunehmender Verweilzeit abnimmt,

d.h., dass bei kürzeren Verweilzeiten ( $t < 600$  h) ein im Vergleich zur Verweilzeit stärkerer Materialabtrag stattfindet. Dies wird durch die noch nicht vollständig gebildeten Korrosionsprodukte und Beläge auf der Stahloberfläche und somit einem ungehinderten Angriff des reaktiven Chlors, das das Eisen unter Bildung von Eisenchlorid löst, erklärt. Hierzu sei auch auf die Kurzzeitmessungen zum Belagsaufbau in [Waldmann, 2007] verwiesen. Unter diesem Gesichtspunkt wird deutlich, dass die Kalibrierung der KLVs und die Ermittlung einer statischen Abzehrrate, wie in Kapitel 2 beschrieben, erst für Messzeiten  $> 600$  h sinnvoll ist.

Zur Beschreibung des zeitlichen Zusammenhangs wird von Gellings [Gellings, 1981] bei kompakt aufwachsenden Oxidschichten ein parabolisches Zeitgesetz für die Abnahme des Grundwerkstoffes beobachtet. Im 3. Zug im GKS wird eine Sättigung der Dicke der Eisenoxidschicht festgestellt, siehe [Waldmann, 2007]. Dies wird durch Verluste von Eisen, z.B. durch die Bildung von flüchtigen  $\text{FeCl}_3$  erklärt. Aus dieser Beobachtung resultiert ein zusätzlicher linearer Anteil, so dass sich für die zeitabhängige Abzehrung am Massenverlusting  $d(t)$  für den 3. Zug ergibt:

$$d(t) = 0,00086 \cdot t + 0,0138 \cdot \sqrt{t} \quad (3)$$

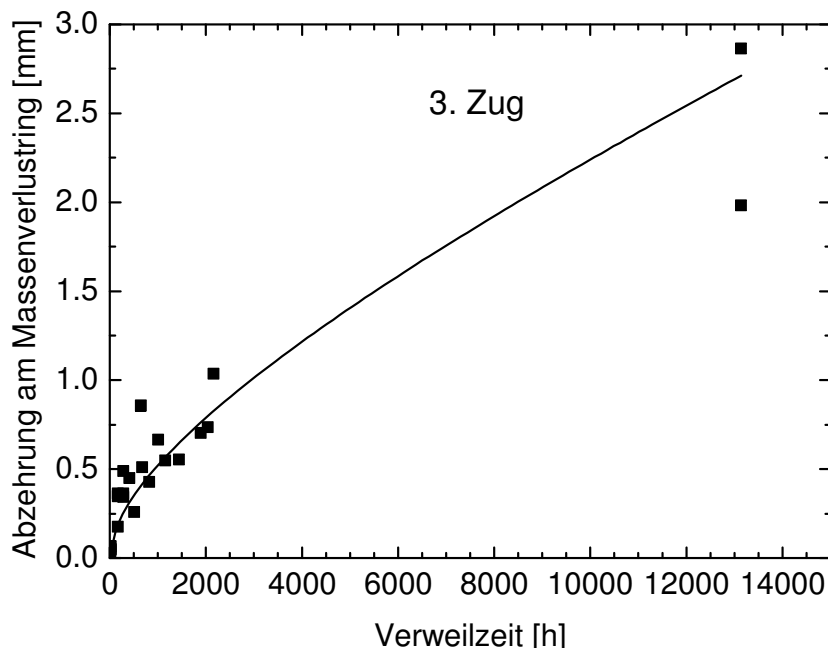


Abbildung 6: Abhängigkeit der Abzehrung am Massenverlusting von der Verweilzeit der Sonde im 3. Zug GKS; Daten aus EU 16 [EfreKorr, EU 16, 2007]; Werte bei 13000 h aus Wandstärkemessungen von Überhitzerrohren ermittelt

Die zeitabhängige Abzehrrate wird durch Ableiten der Funktion (3) nach der Messzeit gebildet, siehe Abbildung 7. Es zeigt sich nun klar die hohe Initialkorrosionsrate von ca. 12



mm/a<sup>1</sup> in den ersten 500 h und eine stabile Abzehrrate von ca. 8 mm/a nach ca. 2000 h. Laut Betreiber des GKS liegt die Abzehrrate ungeschützter Rohre am Überhitzer bei 4 – 6 mm/a.

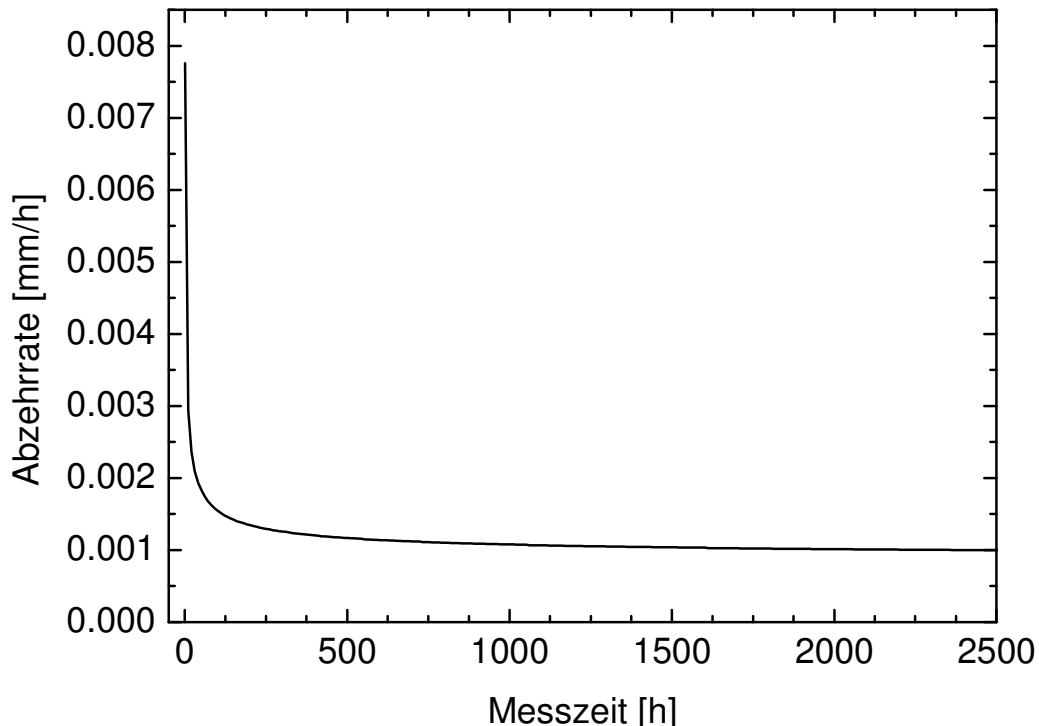


Abbildung 7: Abzehrrate im 3. Zug GKS, ermittelt aus der Ableitung der Abzehrrate am Massenverlustring

## 5. Einfluss der Rohrwandtemperatur

Bei der Quantifizierung der Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Rohrwand- bzw. Sondenkopftemperatur wird von einem thermisch aktivierten Prozess ausgegangen, siehe (4).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\Delta G_w \left(\frac{1}{RT_w} - \frac{1}{RT_w^0}\right)\right) \quad (4)$$

$k_0$  ist die Korrosionsrate bei der Referenztemperatur  $T_w^0$  (430 °C),  $T_w$  die Rohrwandtemperatur und  $\Delta G_w$  die Aktivierungsenergie für Prozesse an der Rohrwand.

Zur Ermittlung von  $\Delta G_w$  und  $k_0$  werden im 1., 2. und 3. Zug Messungen bei variierender Sondenkopftemperatur 260 °, 350 °, 500 °C (Standard 430 °C) durchgeführt. In Abbildung 8 ist exemplarisch die Messung im 2. Zug gezeigt. In Abbildung 9 ist die Abzehrrate logarithmisch gegen die reziproke Rohrwandtemperatur in einem sogenannten Arrhenius -

<sup>1</sup> Ein Betriebsjahr beträgt 8000 h, die übrige Zeit befindet sich die Anlage in Revision

Diagramm aufgetragen. Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung in logarithmischer Darstellung lassen sich  $\Delta G_W$  und  $k_0$  berechnen.

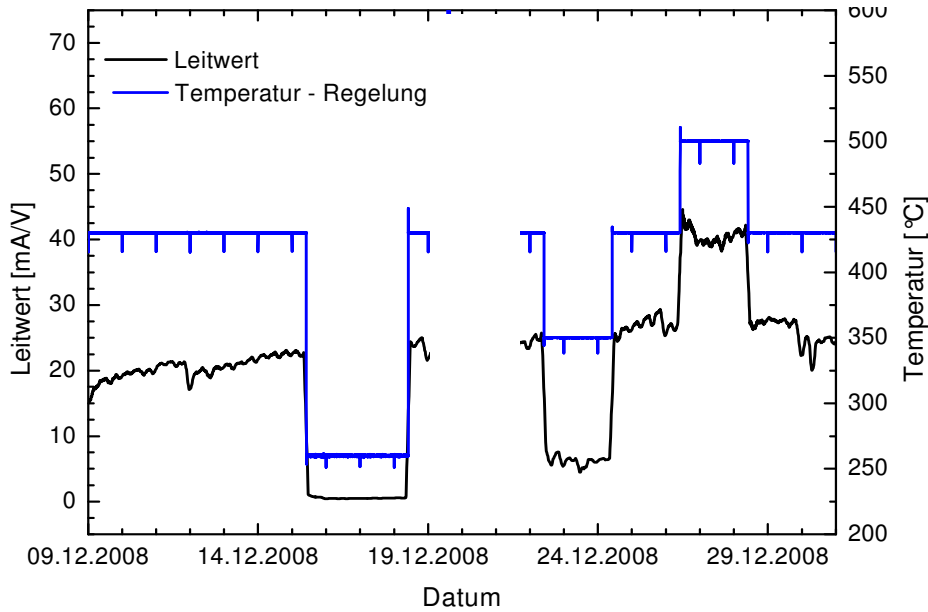


Abbildung 8: Variation der Sondenkopftemperatur im 2. Zug, RW, Linie 11 GKS; vom 19. – 22.12. war die Datenerfassung fehlerhaft, weshalb für diesen Zeitraum keine Messdaten vorliegen

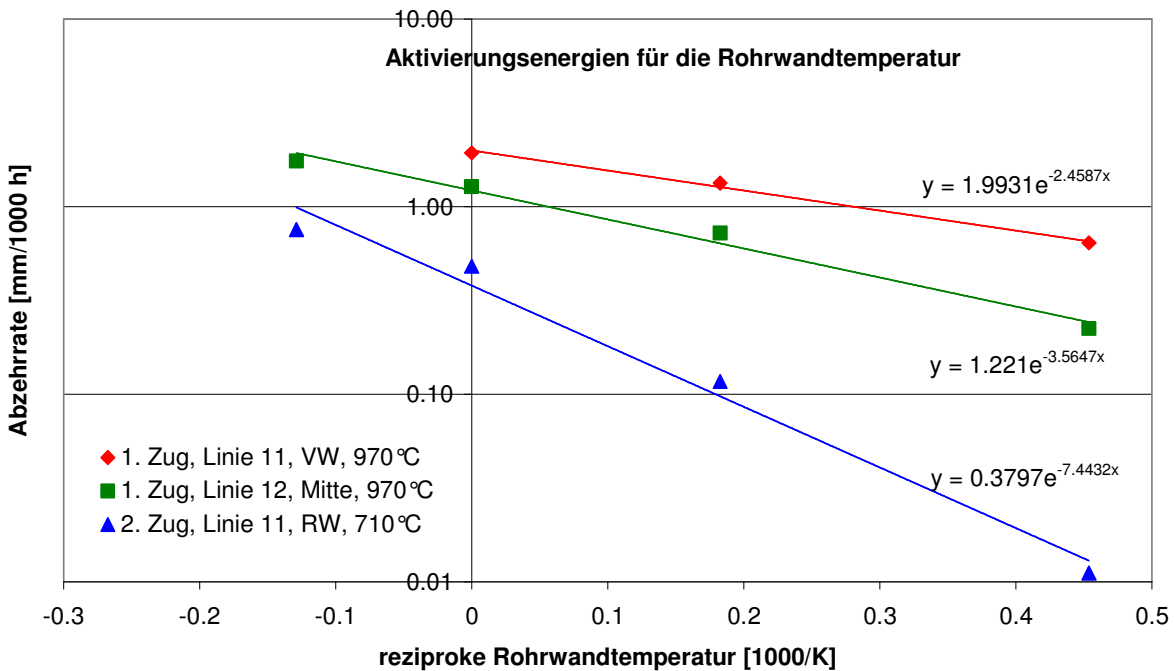


Abbildung 9: Arrhenius - Auftragung der Abzehraten gegen die reziproke Rohrwandtemperatur

Ein Vergleich der Aktivierungsenergie als auch der Werte für  $k_0$  ergibt eine Abhängigkeit von der Position im Kessel (1., 2. und 3. Zug) und somit von der Rauchgastemperatur, vgl. Tabelle 2. Die Aktivierungsenergie der Rohrwandtemperatur, die von den Bedingungen im rohrnahen (inneren) Belag, wie z.B. der Bildung von Eisenchlorid abhängt, sollte von der Rauchgastemperatur unabhängig sein. Vermutlich beeinflusst die Rauchgastemperatur die Zusammensetzung des (äußeren) Belags und somit vorher ablaufende Prozesse, wie z.B. die Diffusion der reaktiven Spezies durch den Belag zur Korrosionsfront oder die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  im Belag. Es wird daher eine effektive Aktivierungsenergie  $\Delta G_{W,eff}$  für die Prozesse an der Rohrwand eingeführt, die von der Rauchgastemperatur abhängt.

$\Delta G_{W,eff}$  nimmt vom 1. zum 2. Zug zu und im 3. Zug wieder ab, vgl. Abbildung 10. Der Rückgang im 3. Zug könnte möglicherweise durch die teilweise Abreinigung der äußeren Beläge durch das Rußblasen erklärt werden.  $k_0$  zeigt mit zunehmender Rauchgastemperatur einen annähernd linearen Anstieg, vgl. Abbildung 11.

Bei Berechnung von  $\Delta G_{W,eff}$  mit dem in Abbildung 10 gefunden Zusammenhang ergibt sich ein maximaler Fehler von ca. 30% und für  $k_0$  (vgl. Abbildung 11) ca. 40%. Für eine bessere Bestimmung und somit eine Minimierung der Messunsicherheit sind weitere Messungen notwendig.

Tabelle 2: Effektive Aktivierungsenergie und  $k_0$  für die Rohrwandtemperatur in den verschiedenen Zügen, Werte für den 3. Zug aus [EfreKorr, EU 19, 2007]

Position	Rauchgas- temperatur [°C]	effektive Aktivierungs- energie [kJ/mol] Fehler: ± 30%	$k_0$ [mm/ 1000 h] Fehler: ± 40%
1. Zug VW, Linie 11	970	20	1.61
1. Zug Mitte, Linie 12	970	30	
2. Zug RW	710	62	0.38
3. Zug - EU 19	530	40	0.50

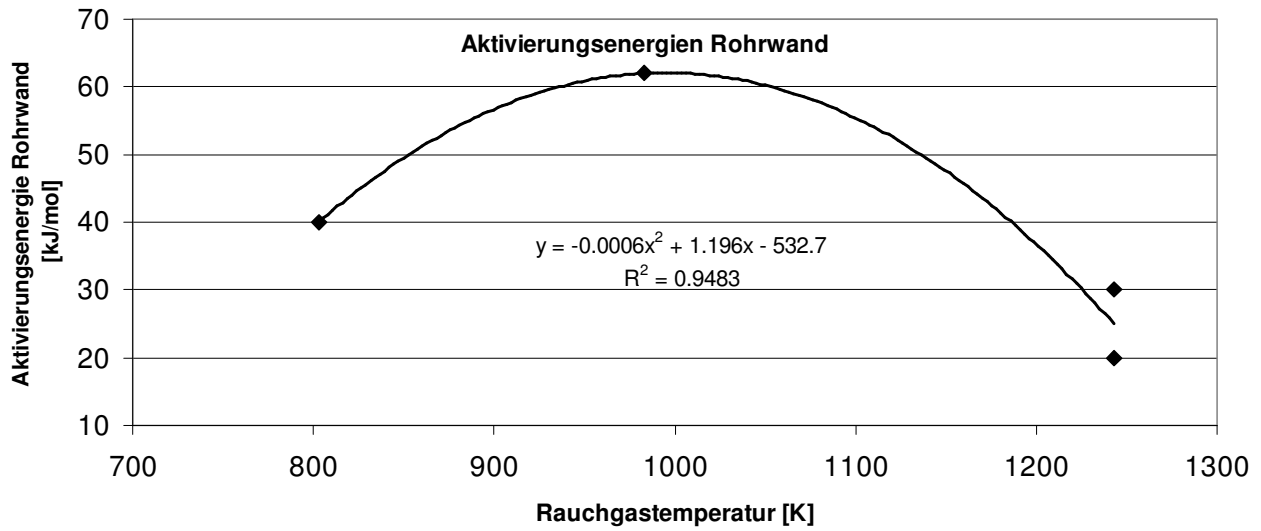


Abbildung 10: Abhängigkeit der effektiven Aktivierungsenergie von der Rauchgastemperatur

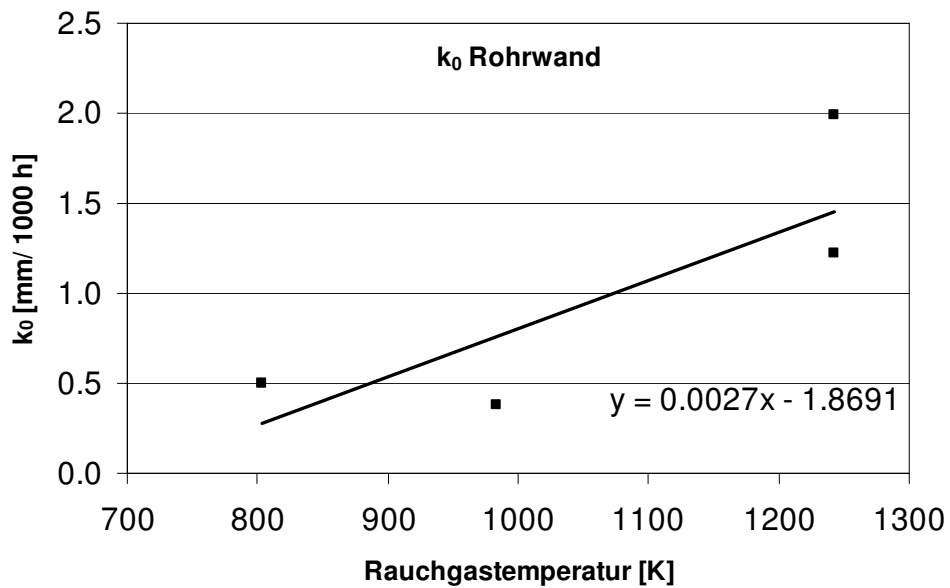


Abbildung 11: Abhängigkeit k<sub>0</sub> von der Rauchgastemperatur

## 6. Einfluss der Rauchgastemperatur

Bei der Quantifizierung des Einflusses der Rauchgastemperatur wird analog zur Rohrwandtemperatur (vgl. Kapitel 5) ein thermisch aktivierter Prozess angenommen, siehe (5).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\Delta G_{RG} \left(\frac{1}{RT_{RG}} - \frac{1}{RT_{RG}^0}\right)\right) \quad (5)$$

$k_0$  ist die Korrosionsrate bei der Referenztemperatur  $T_{RG}^0$  (970 °C im 1. Zug),  $T_{RG}$  die Rauchgastemperatur und  $\Delta G_{RG}$  die Aktivierungsenergie für Prozesse in den äußeren Belägen, die von der Rauchgastemperatur abhängen.

Für kleine Temperaturvariationen im 1. Zug verursacht durch Lastabsenkungen beim Rußblasen kann analog zu Kapitel 5  $k_0$  und  $\Delta G_{RG}$  aus einer Arrheniusauftragung bestimmt werden, siehe Abbildung 12. Es ergibt sich für  $k_0$  ein Wert von ca. 1,4 mm/1000 h und für die Aktivierungsenergie ca. 74 kJ/mol (schwarze Linie). Zur Abschätzung des Fehlers ist eine Gerade mit maximaler Steigung eingezeichnet (grüne Linie). Hieraus ergibt sich für die Aktivierungsenergie ca. 215 kJ/mol und für  $k_0$  1,9 mm/ 1000 h, vgl. Tabelle 3. Die Eintragung einer Gerade mit minimaler Steigung ist physikalisch nicht sinnvoll, da sich dabei eine negative Aktivierungsenergie ergeben würde. Der Fehler, der sich aus dem Unterschied der beiden Geraden ergibt, beträgt für die Aktivierungsenergie  $\pm 190\%$  und für  $k_0$  40%. Der Wert  $k_0$  liegt im Bereich des in Kapitel 5 ermittelten. Die Ungenauigkeit ist auf die geringen Temperaturvariationen des Rauchgases in einem Bereich von ca. 30 K zurückzuführen. Zur genaueren Ermittlung der Parameter müsste die Rauchgastemperatur daher innerhalb eines Zuges in größeren Bereichen variiert werden.

Tabelle 3: Aktivierungsenergie und  $k_0$  für die Prozesse in den äußeren Belägen

	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	$k_0$ [mm/ 1000 h]
Messwerte	74	1.4
Max. Werte	215	1.9

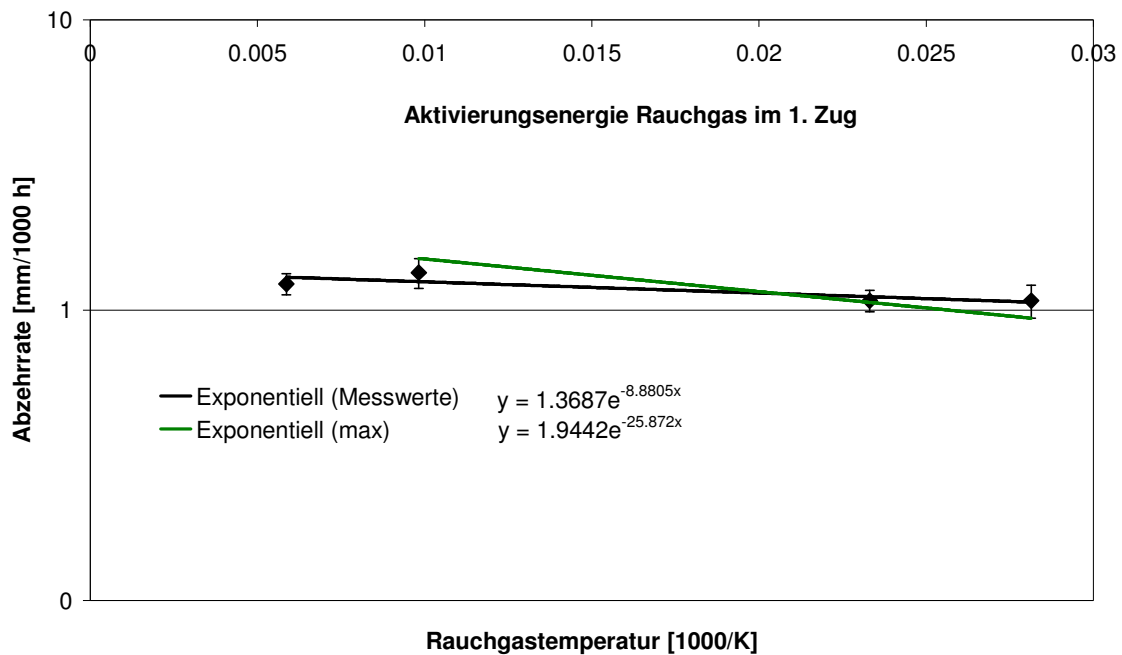


Abbildung 12: Arrhenius - Auftragung der Abzehrungen gegen die reziproke Rohrwandtemperatur

## 7. Korrosionsdiagramm

Die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur wird im dreidimensionalen Korrosionsdiagramm, vgl. Abbildung 13 dargestellt. Die grüne Gitterebene wird durch Einsetzen der in Kapitel 5 und 6 ermittelten Zusammenhänge für die effektive Aktivierungsenergie der Prozesse an der Rohrwand und  $k_0$  vgl. (6, 7 und 8) erhalten. Für die Aktivierungsenergie für die Prozesse in den äußeren Belägen (Rauchgas) ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werte für einen Wert von 10 kJ/mol. Dieser Wert liegt im Rahmen des in Kapitel 6 ermittelten Fehlers. Als Referenztemperaturen werden für die Rauchgastemperatur 530 °C und für die Rohrwandtemperatur 430 °C eingesetzt.

$$k = k_0 \cdot \exp(-\Delta G_{W,eff} (\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0})) \cdot \exp(-\Delta G_{RG} (\frac{1}{RT_{RG}} - \frac{1}{RT_{RG}^0})) \quad (6)$$

$$k_0 = 0,003 \frac{mm}{1000h \cdot K} \cdot T_{RG} - 1,9 \frac{mm}{1000h} \quad (7)$$

$$\Delta G_{W,eff} = -0,0006 \frac{kJ}{mol \cdot K^2} \cdot T_{RG}^2 + 1,2 \frac{kJ}{mol \cdot K} \cdot T_{RG} - 533 \frac{kJ}{mol} \quad (8)$$

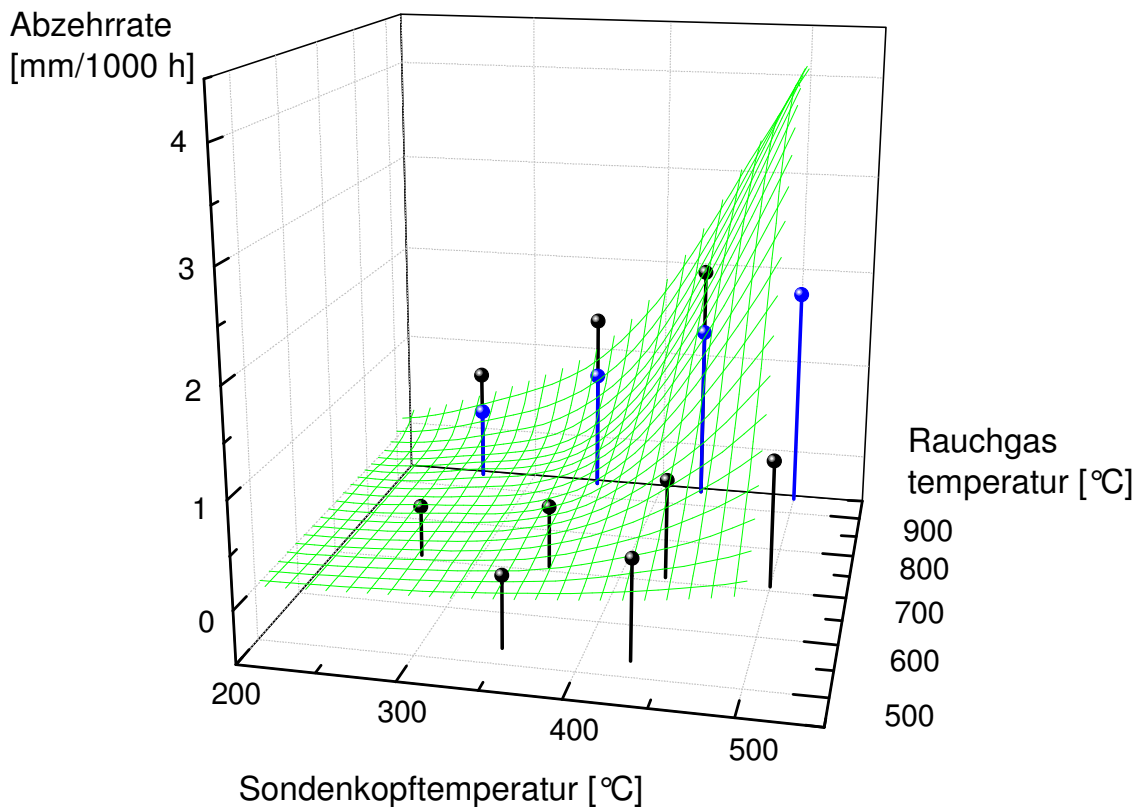


Abbildung 13: Abhängigkeit der Korrosionsrate (Abzehrrate) von der Rohrwand- und Rauchgastemperatur; blauen Werte im 1. Zug bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit

In Abbildung 14 sind die gemessenen und berechneten Werte miteinander verglichen. Die Fehlerabschätzung für die berechneten Werte ergibt sich aus einer Größtfehlerrechnung der in Kapitel 5 ermittelten Fehler für  $k_0$  und  $\Delta G_{W,eff}$ . Es wird deutlich, dass die Fehler für die berechneten Werte sehr groß sind und eine Validierung durch weitere Messungen notwendig ist.

Für die Werte (blau) im 1. Zug bei vergleichsweise geringerer Anströmung (5 m/s im 1. Zug in der Mitte und 6,5 m/s an der Vorderwand) zeigt sich eine systematische Abweichung.

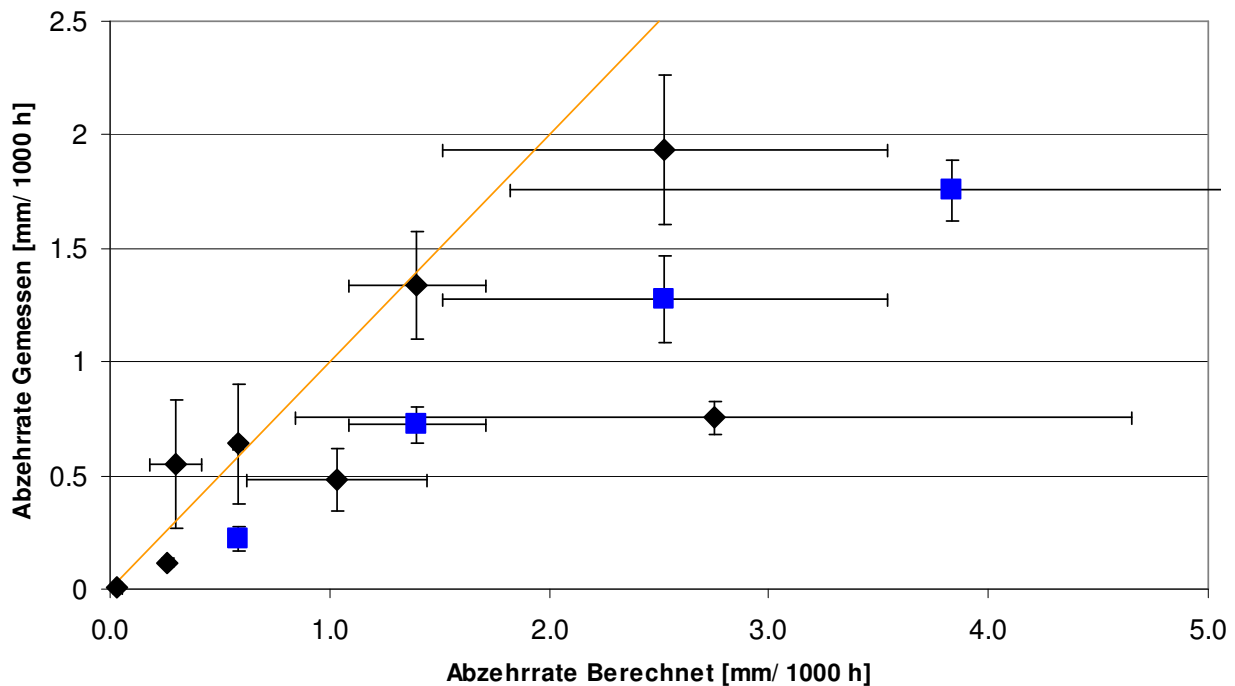


Abbildung 14: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten; blaue Werte im 1. Zug bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit

## 8. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Bei Messungen an zwei Positionen im 2. Zug an der Vorderwand (VW) und Rückwand (RW) ergibt sich ein Unterschied im Korrosionssignal von ca. 60%, vgl. Abbildung 15. Die Variation der Korrosionsrate durch den Einfluss der Rauchgastemperatur kann mit der Abhängigkeit aus Kapitel 7 auf 30% (VW: 600°C und RW: 710°C) abgeschätzt werden. Somit wird deutlich, dass die stark unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten von 0,5 m/s für die VW und 9,5 m/s für die RW einen hohen Einfluss auf die Korrosionsrate haben.



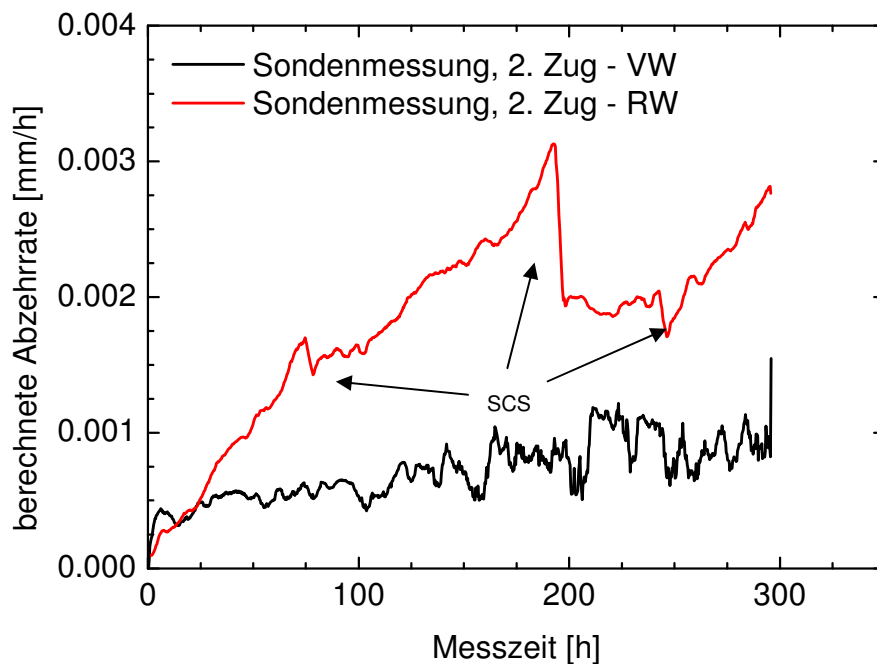


Abbildung 15: Messung an 2 Positionen im 2. Zug: Vorderwand (VW): geringe Strömungsgeschwindigkeit, Rückwand (RW): hohe Strömungsgeschwindigkeit; beim Shower-Cleaning (SCS) werden die Beläge teilweise entfernt, was zu einem Einbruch im Signal führt

In Abbildung 16 sind für Messungen im 1., 2. und 3. Zug die Umrechnungsfaktoren zwischen den gemessenen Werten und den Werten, die mit den in Kapitel 7 ermittelten Abhängigkeiten für die Temperaturen bestimmt wurden, dargestellt. Da nur zwei Punkte pro Zug vorliegen, kann zunächst nur ein linearer Zusammenhang pro Zug ermittelt werden. Es zeigt sich tendenziell, dass der Umrechnungsfaktor und somit die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Strömungsgeschwindigkeit mit steigender Rauchgastemperatur zunimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit kann als weiterer Parameter in die Korrosionsformel integriert werden, vgl. (9 und 10). Es ist allerdings zu beachten, dass die gefundenen Zusammenhänge aufgrund der geringen Datenmenge vermutlich mit großen Fehlern behaftet sind und durch weitere Messungen validiert werden müssen.

$$k = k_0 \cdot \exp(-\Delta G_{W,eff} (\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0})) \cdot \exp(-\Delta G_{RG} (\frac{1}{RT_{RG}} - \frac{1}{RT_{RG}^0})) \cdot f_v \quad (9)$$

$$f_v = Av + B \quad (10)$$

Die Unterschiede zwischen den Zügen sind vermutlich auf die Zusammensetzung des Rauchgases, die Zusammensetzung und Größe der Partikel, also z.B. den Sulfatierungsgrad der Partikel zurückzuführen. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

auf die Korrosionsrate kann z.B. durch ein verändertes Temperaturprofil im Belag oder den erhöhten Antransport von korrosiven Spezies bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten erklärt werden.

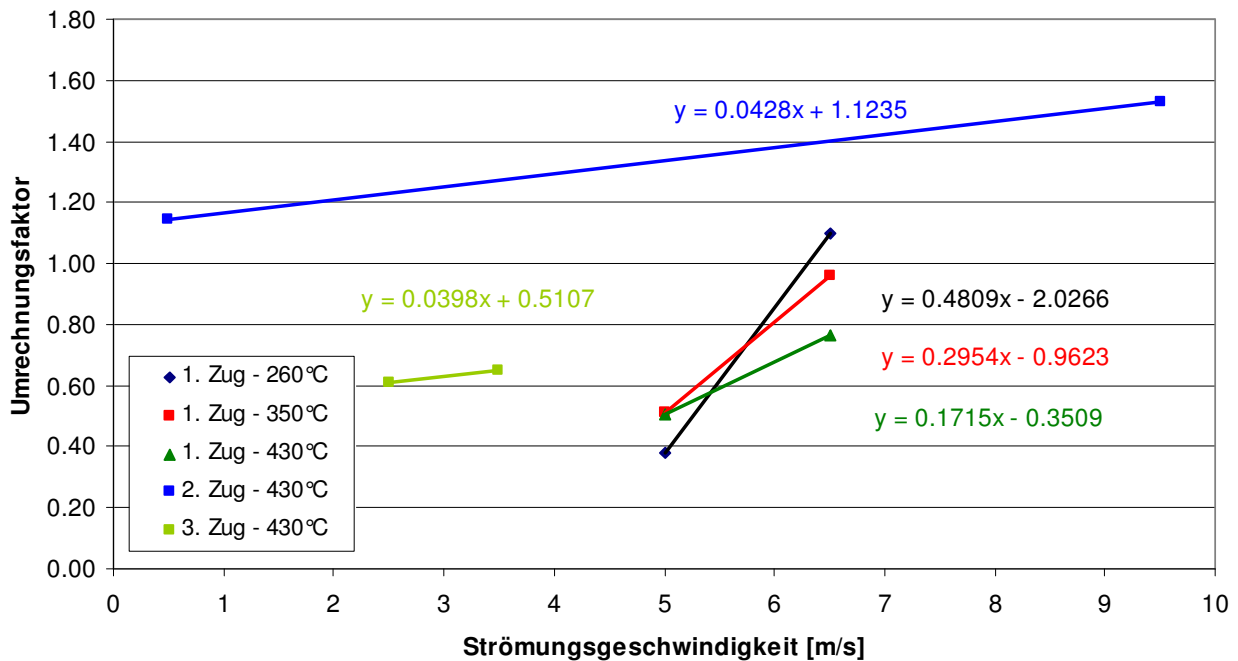


Abbildung 16: Umrechnungsfaktoren für den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

## 9. Partikel und Rauchgaszusammensetzung

Wie bereits in Kapitel 8 angedeutet, haben offensichtlich die Zusammensetzung des Rauchgases und besonders die dort enthaltenen Partikel einen großen Einfluss auf die Korrosionsrate.

Von der Firma Vattenfall wurde daher „Chlorout“ in den Rauchgasstrom des GKS eingedüst. Die Funktion des Produkts ist die Sulfatierung der korrosiven Chloride bereits in der Flugphase, wodurch sie für die Korrosion unschädlich werden. Die Sondenmessung ergibt eine Reduktion der Korrosionsrate um ca. 10%, vgl. Abbildung 17.

Bei Messungen an einer andern MVA mit vergleichsweise höherer Korrosionsrate werden Korrelationen zwischen dem Sondersignal und dem CO-Gehalt im Rauchgas beobachtet, wenn man das Messsignal der Sonde um den Temperatureinfluss bereinigt, siehe Abbildung 18.

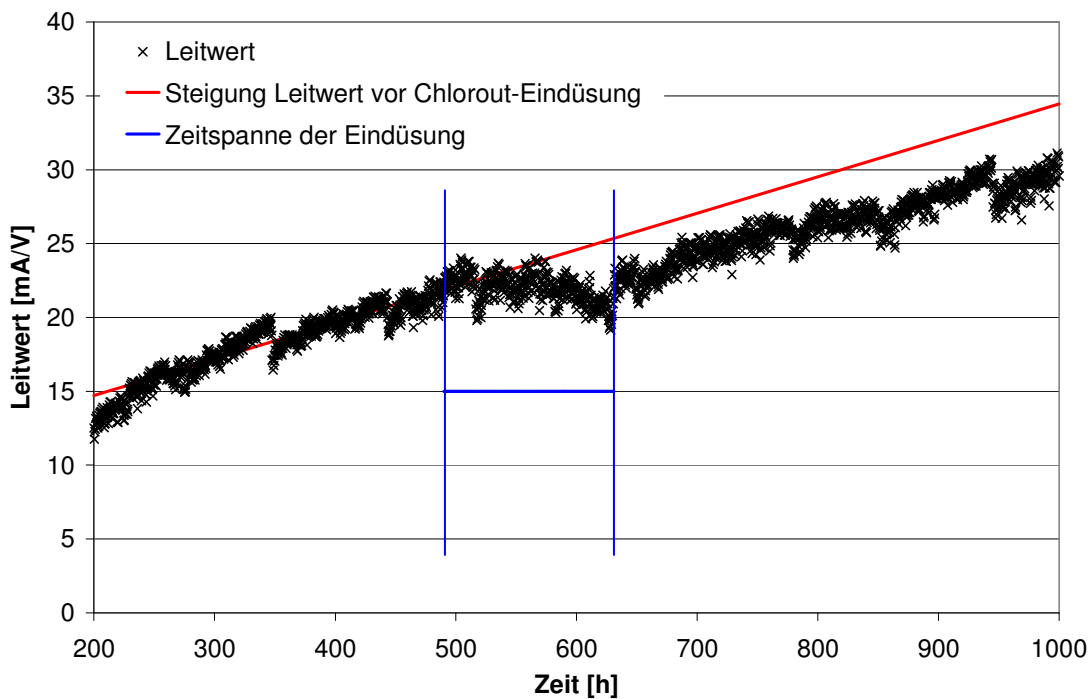


Abbildung 17: Sondenmessung während der Eindüsung von Chlorout

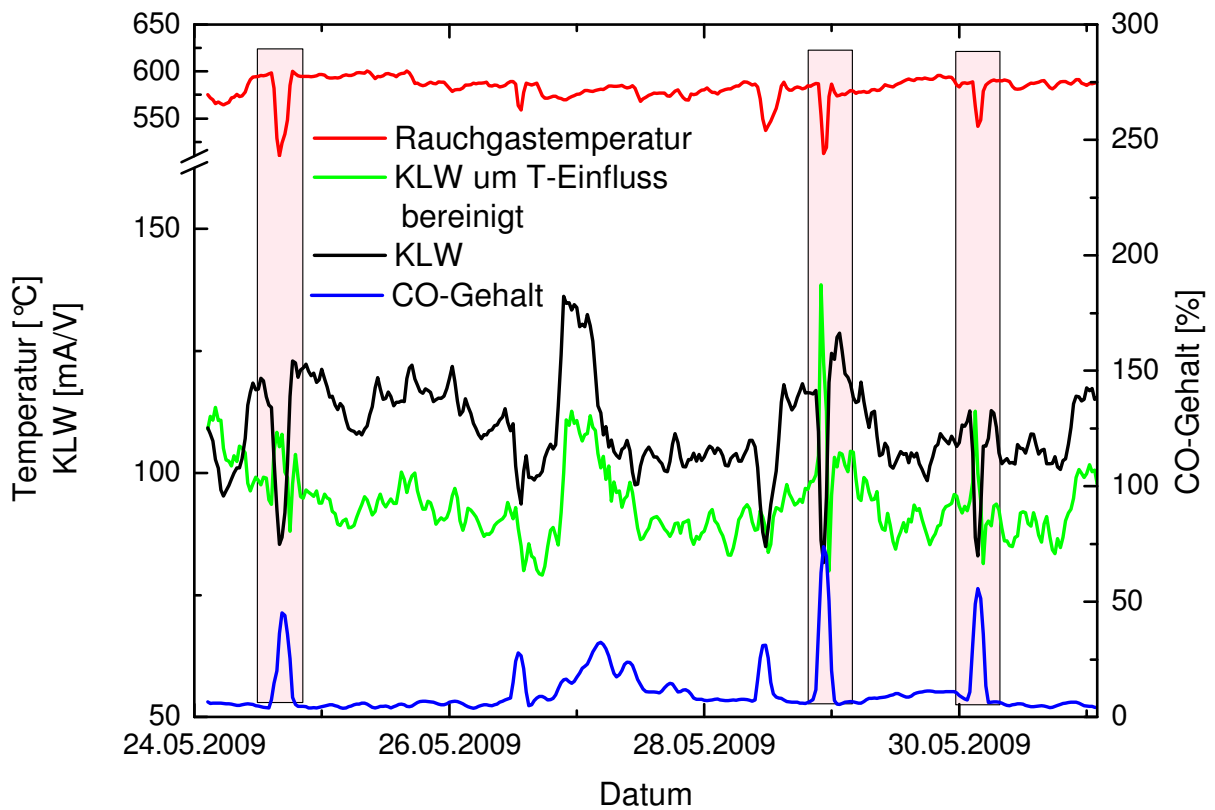


Abbildung 18: Korrelationen zwischen CO-Gehalt im Rauchgas und Sondenmesssignal, Bereinigung des Messsignals um den Einfluss der Rauchgastemperatur

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die Korrosionsrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur abhängt. Der Einfluss der beiden Temperaturen kann jeweils über thermisch aktivierte Prozesse beschrieben werden. Für die Rohrwandtemperatur ergeben sich Aktivierungsenergien und  $k_0$  - Werte, die von der Position im Kessel und somit vermutlich von den unterschiedlichen Rauchgastemperaturen abhängen. Es wird daher eine effektive Aktivierungsenergie für die Prozesse an der Rohrwand eingeführt, die von der Rauchgastemperatur und somit den Prozessen im äußeren Belag abhängt. Zur Minimierung der großen Fehler sind weitere Messungen notwendig. Für die Aktivierungsenergie der Prozesse in den äußeren Belägen (Rauchgastemperatur) ist die Annahme von 10 kJ/mol sinnvoll. Zur genaueren Quantifizierung sind hier Variationen der Rauchgastemperatur innerhalb eines Zuges in größeren Temperaturbereichen notwendig.

Die Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich als ein weiterer wichtiger Parameter, deren Einfluss quantifiziert werden konnte. Hier sind zur Validierung jedoch weitere Messungen notwendig.

Die Anhängigkeit der Korrosionsrate von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur sowie der Strömungsgeschwindigkeit kann mit folgender Formel quantitativ ermittelt werden:

$$k = k_0 \cdot \exp(-\Delta G_{W,eff} (\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0})) \cdot \exp(-\Delta G_{RG} (\frac{1}{RT_{RG}} - \frac{1}{RT_{RG}^0})) \cdot f_v$$

$T_W$  ist die Rohrwand- und  $T_{RG}$  die Rauchgastemperatur,  $k_0$  ist die Korrosionsrate bei den Referenztemperatur  $T_W^0$  und  $T_{RG}^0$  (430 °C und 530 °C),  $\Delta G_{W,eff}$  die effektive Aktivierungsenergie für Prozesse an der Rohrwand,  $\Delta G_{RG}$  die Aktivierungsenergie für Prozesse in den äußeren Belägen, die von der Rauchgastemperatur abhängen und  $f_v$  der Faktor für die Strömungsgeschwindigkeit.

Der Einfluss der Zusammensetzung des Rauchgases konnte qualitativ nachgewiesen werden. Durch eine Reduktion der chlorhaltigen Partikel im Rauchgas wird die Korrosionsrate vermindert.

Die Minimierung der hohen Initialkorrosionsrate bietet ein weiteres Reduktionspotential für die Korrosionsrate.

Zukünftige Arbeitsbereiche sind die Minimierung des Fehlers bei der Abschätzung der Korrosionsrate durch weitere Messungen, die Validierung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit, eine gezielte Variation der Rauchgaszusammensetzung, sowie die Übertragung der Überlegungen auf andere MVAs.

## 11. Danksagung

Ein Teil dieser Arbeiten entstand im Rahmen des Projektes Efrecorr II – EU 46. Die Autoren danken dem bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit und der Europäischen Union für die Unterstützung. Des Weiteren gilt dem GKS Dank für die Möglichkeit, die beschriebenen Messungen in der MVA durchführen zu können, und vor allem den Mitarbeitern des GKS für ihre technische Unterstützung bei der Umsetzung der Messungen.

## 12. Literatur

[Efrecorr, 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

[Efrecorr, EU 19, 2007] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung –Entwicklung und Betrieb einer Online-Korrosionssonde, Projekt-Schlussbericht, Schweinfurt, 2007

[Maisch, 2009] Maisch S., Warnecke R., Waldmann B., Haider F., Horn S., Validierung des Korrosionsdiagramms und Einfluss der Strömung auf die Korrosionsgeschwindigkeit, VDI-Wissensforum, Seminar 430509, Stuttgart, 2009

[Nordsieck, 2009] Nordsieck H., Langer S., Warnecke R., Genauigkeit von Temperaturmessungen in Müllverbrennungskesseln, Projekt-Bericht, Schweinfurt , 2009

[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

[Waldmann, 2007] Waldmann B., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung, Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg 2007

[Warnecke, 2010] Warnecke R., Weghaus M., Interne Mitteilung 02/2010 – CFD - Simulation mit Ansys-CFX Release 11.0