



Elektrochemische Sondenmessungen zur Hochtemperaturkorrosion – neue Ergebnisse und Dateninterpretation

F. Haider¹, M. Ziegler¹, S. Maisch¹, B. Waldmann², A. Buchschuster¹, R. Warnecke³

¹Universität Augsburg, Institut für Physik,
Universitätsstraße 1, 86135 Augsburg

²Corrmoran GmbH
Buchenstraße 13, 86179 Augsburg

³Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH
Hafenstr. 30, 97424 Schweinfurt

Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion - in Großfeuerungsanlagen 2011

VDI – Fachkonferenz

Kassel, 07.-08.06.2011

Inhalt

1 Einführung.....	2
2 Prinzip der elektrochemischen Messungen.....	3
2.1 Impedanzspektroskopie.....	5
3 Ergebnisse der Impedanzmessungen.....	6
3.1 Messung im Labor.....	6
3.2 Erste Messungen in einer MVA.....	7
4 Statistische Dateninterpretation.....	10
4.1 Grundlagen der Modellierung.....	10
4.2 Beispiel eines linearen Modells.....	11
4.3 Lineare Modellierung einer Korrosionsmessung am GKS in Schweinfurt.....	13
4.3.1 Temperaturbereinigung des Korrosionssignals.....	13
4.3.2 Auswahl der relevanten Parameter.....	16
4.3.3 Modell mit allen Anlagenparametern.....	17
4.3.4 Modell aus Stellgrößen.....	19
4.4 Ausblick.....	22
5 Literatur.....	23
6 Danksagung.....	23

1 Einführung

Durch Korrosion in Müllverbrennungsanlagen (MVA) kommt es zu einem Materialverlust vor allem an den metallischen Einbauten, wovon insbesondere die Überhitzer betroffen sind.

Einer der Hauptschädigungsmechanismen in MVA ist die Chlorkorrosion. Hierbei wird Chlor hauptsächlich in Form von Partikeln auf den Überhitzern deponiert, mittels Sulfatierung freigesetzt und greift unter Bildung einer Eisenchloridschicht die metallischen Oberflächen an. Durch Einsatz einer elektrochemischen Messung mit einer von uns in den vergangenen Jahren zur Marktreife entwickelten Korrosionssonde kann der Korrosionsangriff zeitlich online verfolgt werden und es kann der Versuch unternommen werden, ursächliche Zusammenhänge zwischen dem Korrosionssignal und Betriebsparametern der Anlage zu finden.

Bei derartigen Messungen herrschte allerdings bislang Unklarheit, ob der gemessene Polarisationsleitwert tatsächlich einzig auf die Korrosionsvorgänge zurückzuführen ist oder ob andere Prozesse im Elektrolyten das Signal stark verfälschen. Im ersten Teil dieses Beitrags wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem gewisse Unsicherheiten in der Korrosionsmessung ausgeschaltet werden konnten.

Des Weiteren zeigt sich auch nach etlichen Messungen mit der Korrosionssonde in verschiedensten Anlagen, dass Zusammenhänge zwischen dem Betriebszustand der Anlage und dem Korrosionssignal oft schwer erkennbar sind. Eine einfache Analyse der Daten der Art, „Kurve Korrosionssignal mit Kurve Sekundärluft vergleichen“ führt hierbei meistens nicht zum Erfolg. Es zeigt sich, dass das Korrosionssignal und somit der Korrosionsangriff in komplexer Weise von verschiedensten Parametern abhängt. Ein weiteres Hindernis für eine rein „visuelle“ Datenauswertung liegt in der großen Datenmenge. Um einen tieferen Einblick in die funktionalen Zusammenhänge des Korrosionssignals zu bekommen werden im zweiten Teil des Beitrags statistische Verfahren für die Datenauswertung vorgestellt.

2 Prinzip der elektrochemischen Messungen

Elektrochemische Messungen ermöglichen, das Korrosionsverhalten eines Materials in kurzer Zeit zu bestimmen. Es gibt hierfür drei prinzipielle Verfahren:

- Die Bestimmung des freien Korrosionspotenzials und des linearen Polarisationswiderstands
- Die Aufnahme der frequenzabhängigen Impedanz
- Die Messung des Strom- oder Spannungsrauschens

Die elektrochemischen Messverfahren basieren sämtlich auf der Messung der elektrischen Signatur (dem Ladungstransfer zwischen Material und korrosivem Medium) während der für den Korrosionsprozess charakteristischen Reaktionen. Hinzu kommt allerdings, dass der Ionentransport von oder zur korrodierenden Oberfläche durch einen Ionenleiter (Elektrolyten - hier Belag und Korrosionsprodukt) erfolgen muss. Elektrisch liegt also eine Reihenschaltung von zwei Widerständen R_E und R_{CT} vor. Ersterer beschreibt den Widerstand beim Transport der Ionen durch den (in unserem Fall festen) Elektrolyten, letzterer die Schwierigkeit der Metallionen, die korrodierende Oberfläche durch eine in direkter Nachbarschaft der Oberfläche ausgebildete Ladungsdoppelschicht zu verlassen. R_{CT} ist ein Maß für den Korrosionsangriff und damit die eigentliche interessante Größe. Die abschirmende Doppelschicht verhält sich außerdem ähnlich wie eine Kapazität C_{DL} , die durch Verschiebungsströme bei hinreichend hohen Frequenzen den Übertrittswiderstand kurzschließt. Beide Effekte treten unabhängig voneinander an der Elektrolyt-Metall-Grenze

auf, so dass C_{DL} und R_{CT} als parallel geschaltet betrachtet werden müssen. Daher verhält sich eine korrodierende Metallelektrode wie die in Abbildung 1 dargestellten Schaltung [Schettler, 2006].

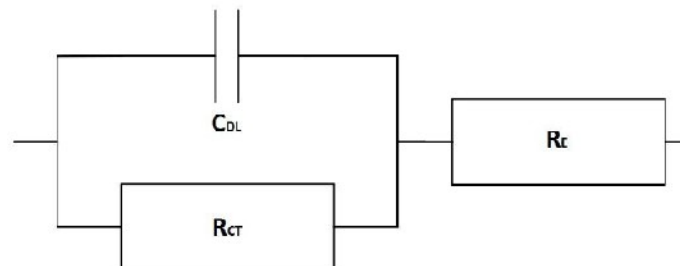


Abbildung 1: Äquivalenzschaltkreis für ein einfaches elektrochemisches System

Die oben genannten drei Verfahren sind unterschiedlich komplex im Einsatz, aber auch unterschiedlich aussagefähig: Das einfachste Verfahren, das bisher auch für die an der Universität Augsburg entwickelte Sonde eingesetzt wurde, ist die Messung des statischen oder quasistatischen Polarisationsleitwerts. Hier wird zum einen das freie Korrosionspotenzial (stromlose Messung), zum andern eine Strom-Spannungskennlinie mit vorgegebener zeitlicher Änderung der Spannung aufgenommen [Haider, 2006].

Aus der Steigung der Kennlinie erhält man den linearen Polarisationswiderstand R_{LPR} , eine Messgröße, die umgekehrt proportional zum aktuellen Korrosionsangriff ist. Allerdings nimmt man bei dieser Messmethode an, dass der Elektrolytwiderstand (im vorliegenden Fall der Beläge und der Korrosionsprodukte) im Vergleich zum Ladungstransferwiderstand (d.h. dem Beitrag des Übergangs der Ionen aus dem Metall in das Korrosionsprodukt) klein ist und somit die Messung nicht verfälscht [Schettler, 2006]. Die Gültigkeit dieser Annahme wurde für den Einsatz von Sonden in Großfeuerungsanlagen nicht allgemein nachgewiesen. Insbesondere unklar ist, ob die Änderungen des gemessenen Polarisationswiderstands durch Änderungen des Übertrittswiderstands (sprich der Korrosion) oder durch Änderungen des Elektrolyten (Belag und Korrosionsprodukte) verursacht werden.

Messtechnisch und in der Interpretation anspruchsvoller ist die Messung der elektrochemischen Impedanz (Impedanzspektroskopie). Bei dieser Messmethode wird eine Wechselspannung zwischen der Referenz- und Arbeitselektrode angelegt. Der aktuelle Korrosionsstrom wird als Funktion der Spannung mit Amplitude und Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung bestimmt. Mit geeigneten Modellannahmen ist es möglich, hieraus sowohl den Elektrolytwiderstand als auch den Ladungstransferwiderstand zu berechnen. Diese Methode wurde nun teilweise eingesetzt, um detaillierte Informationen

über den Elektrolytaufbau und die Korrosionsprozesse unter unterschiedlichen Bedingungen zu gewinnen.

Eine dritte Methode ist die Messung des elektrochemischen Rauschens. Obwohl diese Technik im Bereich der Grundlagenforschung vielfach eingesetzt wird, halten wir sie nach eigenen Laborexperimenten [Depentori, 2006] nicht für einen industriellen Langzeiteinsatz in einer MVA geeignet.

2.1 Impedanzspektroskopie

Als Impedanz eines Körpers bezeichnet man seinen Wechselstromwiderstand als Funktion der Frequenz des Wechselstroms. Der Wechselstromwiderstand ist definiert über das Verhältnis aus angelegter Wechselspannung $U(t)$ zum fließenden Strom $I(t)$. Da Strom und Spannung gegeneinander phasenverschoben sein können, ist die Impedanz eine komplexe Größe mit einem Realteil, der den zur Spannung $U(t)$ phasengleichen Anteil des Stroms beschreibt und einem Imaginärteil, der den Anteil des Stroms beschreibt, der zur Spannung um $\pi/2$ phasenverschoben ist. Von ohmschem Widerstandsverhalten spricht man, wenn die Impedanz für alle Frequenzen gleich ist und keine Phasenverschiebung vorliegt. Nichtohmsches Verhalten zeigen Bauteile, die eine Kapazität oder eine Induktivität aufweisen.

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) misst man nun Stärke und Phase des durch eine angelegte Wechselspannung verursachten Korrosionsstroms in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselspannung. Dazu werden an der Probe nacheinander Wechselspannungen verschiedener Frequenzen angelegt und jeweils der Strom gemessen. Zur Untersuchung von Korrosionsvorgängen werden in der Regel Frequenzen im Bereich 10^{-3} Hz bis 10^6 Hz verwendet, in anderen Anwendungen werden aber auch weit höhere Frequenzen verwendet.

Für die Auswertung eines so gemessenen Spektrums muss ein Äquivalenzschaltbild analog Abbildung 1 erstellt werden und die Werte seiner Komponenten, für unsere Anwendung insbesondere der Elektrolyt- und der Übertrittswiderstand, R_E und R_{CT} , durch fitten bestimmt werden.

Zur graphischen Darstellung eines Impedanzspektrums werden im Bereich der EIS zwei Darstellungsformen verwendet, siehe Abbildung 2:

Bode-Plot: Die Darstellung als Spektrum, d.h. des Betrags der Impedanz $|Z|$ und der Phasenverschiebung φ gegen die Frequenz, wird als Bode-Darstellung bezeichnet. Die Vorteile dieser Darstellung sind, dass zum einen R_E und R_{CT} auch dann noch gut erkennbar sind, wenn sich beide um Größenordnungen unterscheiden, und zum anderen, dass die Übergangsfrequenz einfach abgelesen werden kann, was Rückschlüsse auf den Wert von C_{DL} zulässt.

Nyquist-Plot: Als Nyquist-Plot wird die Darstellung des Spektrums bezeichnet, bei der der Imaginärteil Z'' der Impedanz gegen den Realteil Z' aufgetragen wird. Die Ordinate mit dem Imaginärteil der Impedanz wird in der EIS in negative Richtung skaliert, da für kapazitive Bauteile die Imaginärteile ≤ 0 sind, so dass sich ein übliches Diagramm mit Ordinate nach oben ergibt. Der Vorteil gegenüber der Bode-Darstellung liegt in der schnelleren Erkennbarkeit des Verhältnisses von R_E zu R_{CT} sowie der Abschätzbarkeit des Constant-Phase-Element-Exponenten (s.u.).

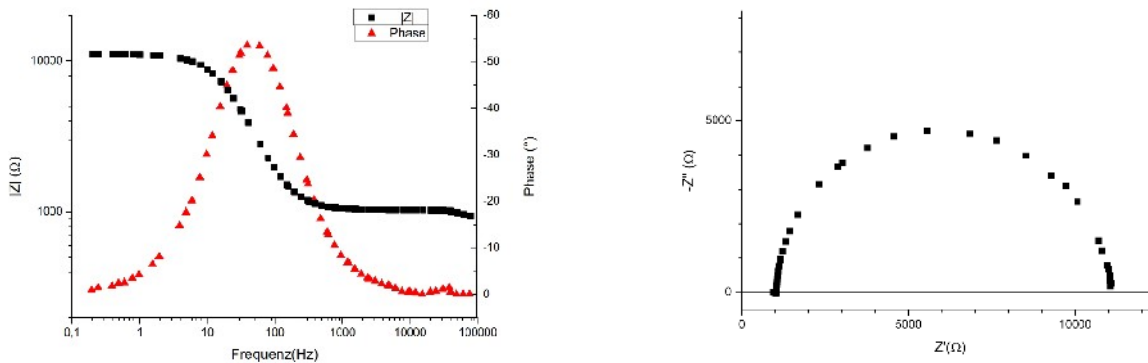


Abbildung 2: Bode-Plot (links) und Nyquist-Plot (rechts) eines gemessenen Impedanzspektrums

Da im allgemeinen die Doppelschicht nicht homogen vorliegt, weicht ihr Verhalten von dem einer Kapazität ab. Um diesem Verhalten Rechnung zu tragen, wurde für Äquivalenzschaltbilder ein sogenanntes Constant Phase Element (CPE) eingeführt, welches anstatt einer idealen Kapazität das Verhalten inhomogener Doppelschichten beschreibt. Schließlich kann es in manchen Fällen noch nötig sein, die begrenzte Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyten durch Einführen einer sogenannten Warburg-Impedanz zu berücksichtigen.

Die optimale Bestimmung der Werte der einzelnen Komponenten R_E , R_{CT} , C_{DL} , ... erfolgt anhand der Messdaten durch nichtlineare Minimierung der Fehlerquadrate, englisch Complex Nonlinear Least Squares-Fitting (CNLS).

3 Ergebnisse der Impedanzmessungen

3.1 Messung im Labor

Um ein klassisches Korrosionsproblem darzustellen wurden EIS-Messungen an einer Stahlprobe in 8,2 g/l NaCl-Lösung durchgeführt. Die Messkurven und die Fits sind in Abbildung 3 und Tabelle 1 dargestellt.

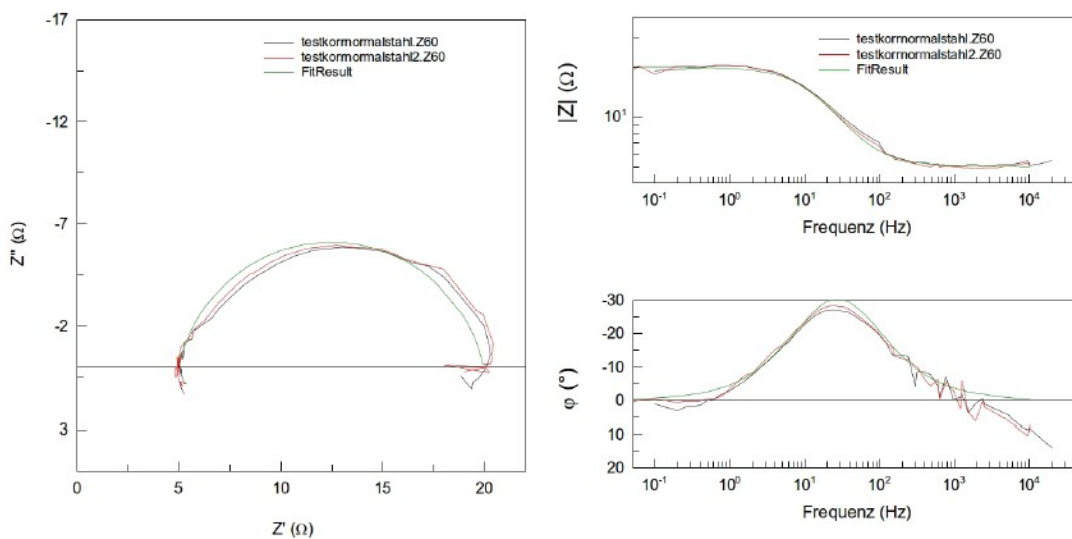


Abbildung 3: Stahl in 8,2 g/l-NaCl-Lsg. 2 Messungen + Fit Messung 2: Nyquist- und Bode-Plot

ELEKTROLYTLÖSUNG	R_E	R_{CT}	C_{CPE}	E_{CPE}
(8,2g/l)NaCl	$5,1 \pm 0,1 \Omega$	$221,7 \pm 3,2 \Omega cm^2$	$94,7 \pm 3,3 \mu F/cm^2$	0,87

Tabelle 1: Mittelwert der Fitting Ergebnisse für die Messungen mit Stahl im wässrigen Elektrolyten

3.2 Erste Messungen in einer MVA

An einer Sonde, die eine Woche im Rauchgas einer MVA montiert war, wurden erste Testmessungen durchgeführt. Es ergaben sich die in Abbildung 4 gezeigten Spektren. Die Sondentemperatur während der Messung betrug dabei 430 °C. Gemessen wurde bei freien Korrosionspotentialen von +75mV und +85mV. Das Fitting der beiden Messungen mit einem Modell, bestehend aus Elektrolytwiderstand, Übertrittswiderstand und einem zu letzterem parallel geschalteten Constant-Phase-Element, ergab die in Tabelle 2 dargestellten Werte. Da die Messung im Übergangs- bzw. Peakbereich stark rauscht, wurde hier auch noch ein Fit mit dem festgesetzten Wert 0,88 für den Exponent des CPE durchgeführt. Der angegebene Fehler ist dabei nur die Ungenauigkeit des Fits. Messfehler sind darin nicht enthalten.

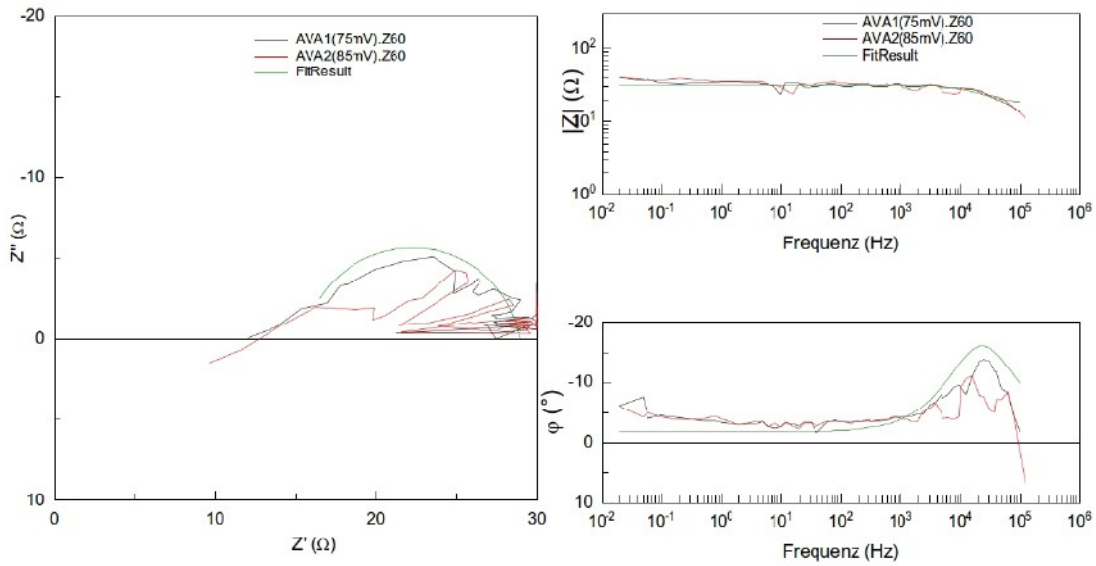


Abbildung 4: Messung in der MVA 1 und Fit: Nyquist- und Bode-Plot

MESSUNG NR.	R_E	R_{CT}	C_{CPE}	E_{CPE}
1	$15,6 \pm 0,9\Omega$	$13,4 \pm 1,0\Omega$	$2,6 \pm 1,8\mu F$	$0,88 \pm 0,07$
2	$13,9 \pm 2,5\Omega$	$16,5 \pm 2,8\Omega$	$243 \pm 174\mu F$	$0,49 \pm 0,09$
2	$17,4 \pm 0,7\Omega$	$11,6 \pm 0,8\Omega$	$4,5 \pm 0,8\mu F$	$0,88 Fix$

Tabelle 2: Fitting-Ergebnisse der Messungen in der MVA

Nachdem gezeigt werden konnte, dass mit EIS und der Messsonde prinzipiell Messungen in MVAs möglich sind, wurde als nächstes eine parallele Messung von Linearem Polarisationswiderstand R_{LPR} und EIS im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS) durchgeführt. Neben der kontinuierlichen Messung des Polarisationswiderstands wurde 1-2 mal pro Woche eine Impedanzmessung durchgeführt.

Ein Beispiel zeigt Abbildung 5. Der Fit ergab ähnliche Werte für den Widerstand des Elektrolyten und den Übertrittswiderstand, obwohl die Peakfrequenz deutlich abweicht.

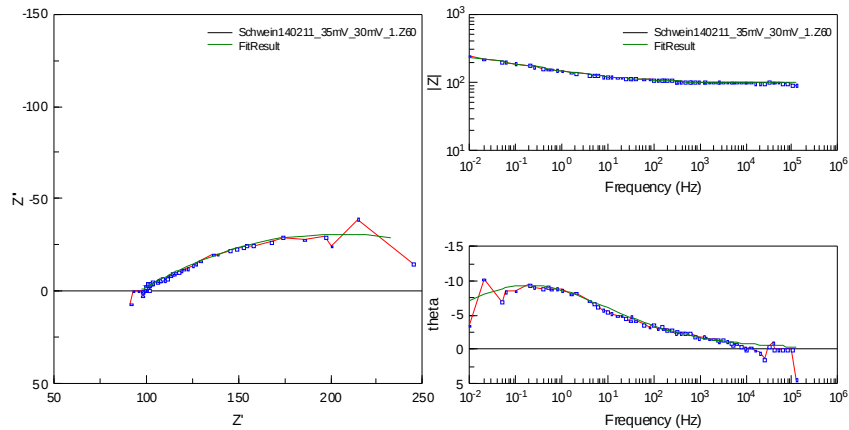


Abbildung 5: Nyquist- und Bodeplot einer Messung im GKS (rot) mit eingezeichnetem Fit (grün)

Abbildung 6 zeigt das Ergebnis einer Messreihe am GKS mit den ausgewerteten Parametern. Kurz vor Beginn der Impedanzmessungen fand eine Zwischenreinigung statt, bei der die Sonde ebenfalls von Belägen gereinigt wurde, so dass zu Beginn der gezeigten Messreihe eine blanke Metalloberfläche vorlag.

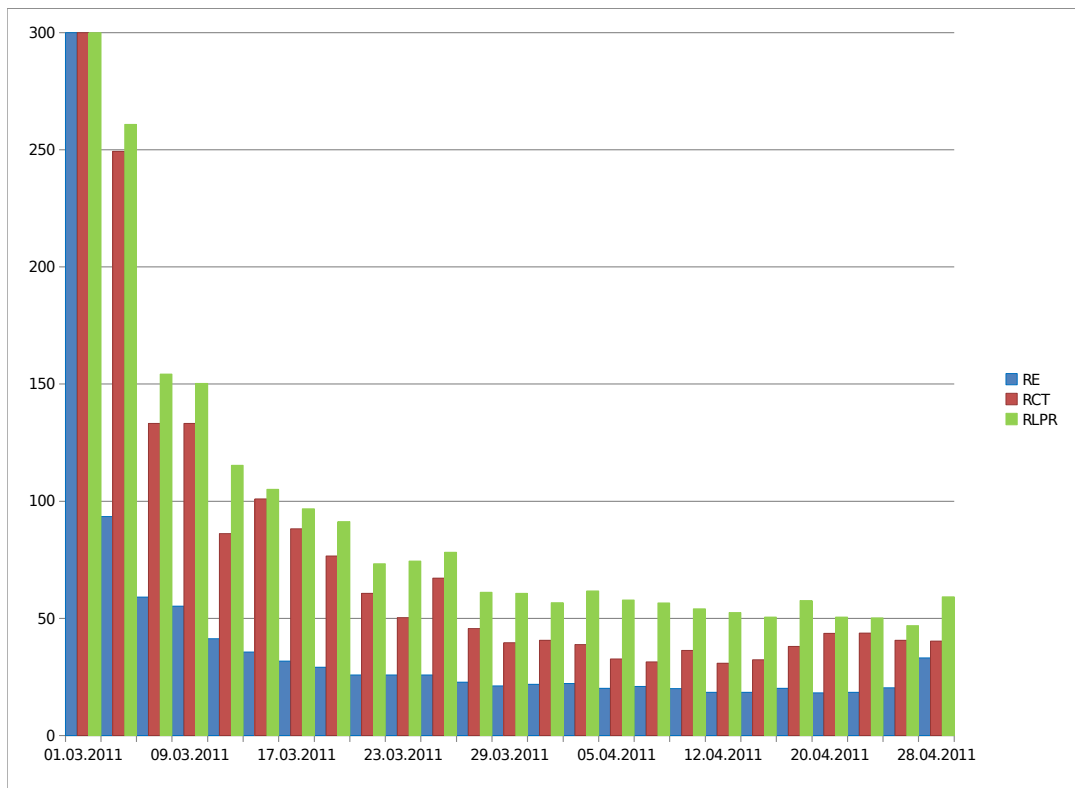


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf des Elektrolytwiderstands (blau), des Übertrittwiderstands (rot) und des Polarisationswiderstands (grün).

Wie zu erwarten zeigt sich, dass der Polarisationswiderstand etwas größer ist als der Übertrittswiderstand und das der Widerstand des Elektrolyten deutlich kleiner ist. Allerdings ist der Polarisationswiderstand auch nicht einfach die Summe aus Elektrolytwiderstand und Übertrittswiderstand. Wie die Bodeplots zeigen, liegt das Maximum der Phasenverschiebung zwischen 0,1-1,0 Hz, d.h. der Betrag der Impedanz steigt zu niedrigeren Frequenzen noch an. Die Strom-Spannungskennlinie wird in 100 s (entsprechend 0,01 Hz) durchlaufen, so dass die Zeit für die Umladung der kapazitiven Doppelschicht möglicherweise nicht ganz genügt und die gemessene Impedanz also noch kleiner ist als der Endwert für unendliche langsame Polarisation.

Des weiteren sieht man, dass der Verlauf des Polarisationswiderstands in vielen Bereichen parallel zum Übertrittswiderstand ist, dass es aber auch Situationen gibt, in denen der Unterschied nennenswert ist. Dies dürfte auf Vorgänge hinweisen, bei denen sich zwar der Elektrolyt ändert, das Korrosionsgeschehen aber unbeeinflusst bleibt.

Schließlich sieht man, dass sowohl der Elektrolytwiderstand wie auch der Übertrittswiderstand in der Anfangsphase stark erhöht sind und nach ca. zwei Wochen in einen stationären Zustand münden. Die Abnahme des Elektrolytwiderstands erklärt sich vermutlich mit dem Aufbau der Korrosionsschichten auf dem blanken Stahl. Erstaunlicher ist, dass auch der Übertrittswiderstand zunächst abnimmt, die Korrosion (als mittlerer Massenverlust des Ringes) also in der Anfangsphase schwächer ist als nach einiger Zeit. Möglicherweise benötigt die gleichmäßige Korrosion auch eine entsprechend gleichmäßige Schicht an Chloriden und erreicht erst nach einer Einlaufzeit ihren stationären Wert.

In weiteren Messungen soll geklärt werden, ob die starke Temperaturabhängigkeit des Korrosionssignals primär durch thermische Aktivierungsprozesse im Elektrolyten oder beim Korrosionsvorgang bedingt sind. Möglicherweise findet man hierbei auch eine zeitliche Verschiebung zwischen der (raschen) Reaktion des Elektrolyten und der (langsameren) der Korrosion.

4 Statistische Dateninterpretation

4.1 Grundlagen der Modellierung

Wie schon oben ausgeführt, führt eine einfache Analyse der Daten mit dem Versuch, einen Betriebsparameter mit dem Korrosionssignal zu verknüpfen nicht zum Erfolg. Stattdessen zeigt sich, dass das Korrosionssignal und somit der Korrosionsangriff in komplexer Weise von verschiedensten Parametern abhängt. Um einen tieferen Einblick in die funktionalen Zusammenhänge des Korrosionssignals zu bekommen und gleichzeitig

die großen Datenmengen zu beherrschen, werden im folgenden statistische Verfahren vorgestellt.

Die einfachste Beschreibung des Korrosionssignals (KS) (ermittelt mit der Korrosionssonde als Polarisationsleitwert, der dem momentanen Massenverlust proportional ist) lässt sich durch ein lineares Modells bewerkstelligen, für das verschiedene Annahmen erfüllt sein müssen:

- Das Korrosionssignal werde in eindeutiger Weise durch den Betriebszustand der Anlage bestimmt, mathematisch gesprochen also durch eine nicht näher bekannte Funktion aus Anlagenparametern generiert.

$$KS = f(\text{Anlagenparametern}) + \epsilon$$

- Die nicht erfassbaren äußeren Einflüsse ϵ , z.B. die Müllzusammensetzung, seien hinreichend klein.
- Die Anlagenparameter variieren nur gering um einen mittleren Wert.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann die Abhängigkeit des Korrosionssignal von den Betriebsparametern $P_n(t)$ durch eine einfache lineare Gleichung beschrieben werden.

$$KS_{lin}(b_i, t) = b_0 + b_1 * P_1(t) + b_2 * P_2(t) + \dots + b_n * P_n(t)$$

n gibt hierbei die Anzahl der Anlagenparameter an, welche im Prinzip zwar beliebig ausgewählt werden können, aber in möglichst optimaler Weise das tatsächliche Korrosionsgeschehen erklären sollen. Um den bestmöglichen Datensatz zu finden, so das $KS_{lin} \approx KS$, können die Regressionskoeffizienten b_0 bis b_n variiert werden.

Als Maß für die Güte einer Beschreibung können zwei Werte herangezogen werden.

- Das Bestimmtheitsmaß R^2 :
 R^2 gibt an wie „gut“ ein Modell auf die wahren Werte passt. Ein $R^2=1$, bzw 100%, kann als 100%ige Übereinstimmung interpretiert werden und es gilt $KS_{lin}=KS$.
- Die Summe der Fehlerquadrate σ^2 :
 σ^2 gibt an wie groß die Abweichung zwischen dem gemessenen Signal KS und dem Modell KS_{lin} ist. $\sigma^2 = |\vec{KS}_{lin} - \vec{KS}|^2$.

Für jeden Zeitschritt t wird die Differenz zwischen Modell und echtem Signal gebildet, danach quadriert und aufsummiert. Eine gute Lösung besitzt daher ein möglichst kleines σ^2 und ein R^2 möglichst nahe an 1.

Für den praktischen Einsatz dieses Vorgehens wurde das Modellierungspaket *RapidMiner* der Firma Rapid-I eingesetzt [Mierswa, 2006].

4.2 Beispiel eines linearen Modells

Im folgenden soll das Vorgehen an zwei Beispielen demonstriert werden. Im ersten Fall werde ein Signal betrachtet, dass bereits linear von zwei Stellgrößen abhängt

$$Signal_{lin} = Luft1 + 0,3 * Luft2$$

Wie Abbildung 7 zeigt, kann der funktionale Zusammenhang vollständig, $R^2=100\%$, aufgeklärt werden.

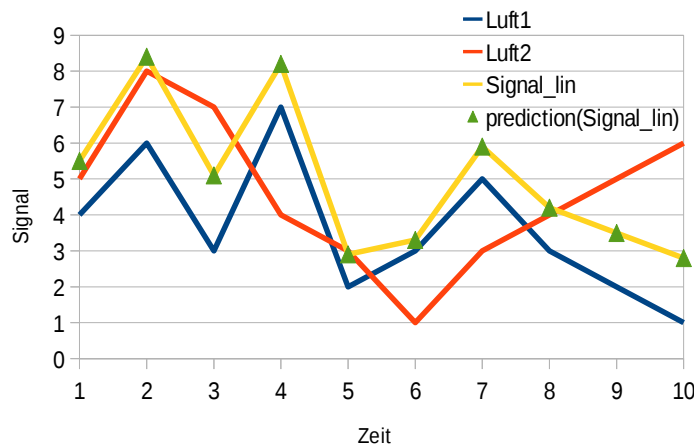


Abbildung 7: Lösung des linearen Modells [prediction(Signal_lin)] für eine additive Verknüpfung der Parameter.

Im nächsten Schritt wird ein komplexerer (nichtlinearer) funktionaler Zusammenhang der Form

$$Signal_{mult} = (Luft1 + 0,3 * Luft2) * Temp$$

ausgewertet.

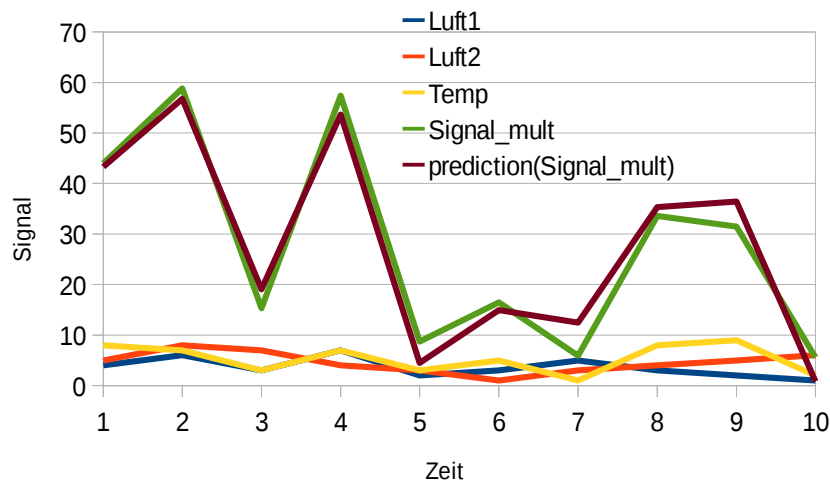


Abbildung 8: Lösung des linearen Modells [prediction(Signal_mult)] für eine multiplikative Verknüpfung der Parameter

Die Regressionskoeffizienten b_i der Gleichung

$$Signal_{mult}(t) = b_0 + b_1 * Luft1 + b_2 * Luft2 + b_3 * Temp$$

werden variiert, bis die Summe der Fehlerquadrate minimal werden. In Abbildung 8 ist ersichtlich, dass das erzeugte Signal $Signal_{mult}$ nicht vollständig reproduziert werden kann, aber die „Messwerte“ doch mit einer sehr guten Genauigkeit von $R^2=96\%$ wiedergegeben werden.

4.3 Lineare Modellierung einer Korrosionsmessung am GKS in Schweinfurt

Für eine Korrosionsmessungen am GKS aus dem Jahr 2010, siehe Abbildung 9, soll hier exemplarisch die Konstruktion eines linearen Regressionsmodells gezeigt werden. Gemessen wurde in der Linie 12 im 3 Zug in der Nähe der Überhitzer 5.

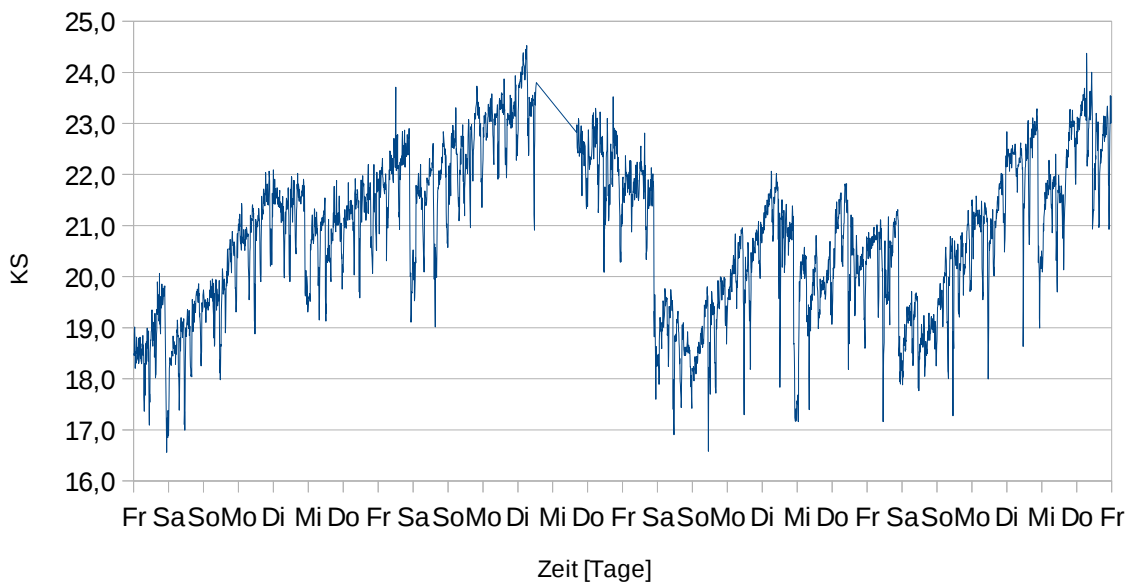


Abbildung 9: Messung mit der Korrosionssonde in einem Zeitraum von vier Wochen.

4.3.1 Temperaturbereinigung des Korrosionssignals

Dominiert werden die Schwankungen des Korrosionssignals durch Schwankungen der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur T_w . Da beide weitgehend parallel verlaufen, wird nur eine der Temperaturen, hier T_w , berücksichtigt.

Für einen thermischen aktivierten Reaktionsprozess wird eine Arrheniusabhängigkeit des Korrosionssignals der Form

$$KS_{korrr} = KS * \exp\left(\Delta G \left(\frac{1}{RT_w} - \frac{1}{RT_w^0}\right)\right) \quad \text{mit} \quad R = 8,314 \frac{J}{K mol}$$

erwartet [Haider, 2008]. ΔG bezeichnet die Aktivierungsenergie des Vorgangs, T_w die Rohrwandtemperatur und T_w^0 die Referenztemperatur der Rohrwand, welche im Bereich der Überhitzer im 3. Zug mit $430^\circ C$ definiert ist.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie ΔG wird mittels einer vorgegebenen Aktivierungsenergie ein Signal KS_{korrr} errechnet. Nun kann durch das Bestimmtheitsmaß R^2 die Übereinstimmung des erzeugten Signals mit dem Temperatursignal bestimmt werden.

Eine gute Lösung für ΔG ist erreicht, wenn ein möglichst großer Teil der beobachteten Schwankungen im neuen Korrosionssignal KS_{korr} eliminiert werden, das heißt $R^2 \approx 0$. Abbildung 10 zeigt das Resultat dieses Vorgehens. Für eine Aktivierungsenergie von ca. $\Delta G = 40 \text{ kJ/mol}$ sind nur noch geringe Einflüsse der Temperatur auf das Sondensignal zu erkennen. Dieser Wert bestätigt die durch gezielte Temperaturvariationen berechneten Aktivierungsenergien von $\Delta G = 37 - 75 \text{ kJ/mol}$ aus [Haider, 2008]. Abbildung 11 zeigt das um die Temperatur bereinigte und das ursprüngliche Signal der Sonde. Die verwendete Wandtemperatur wurde von der Korrosionssonde aufgezeichnet.

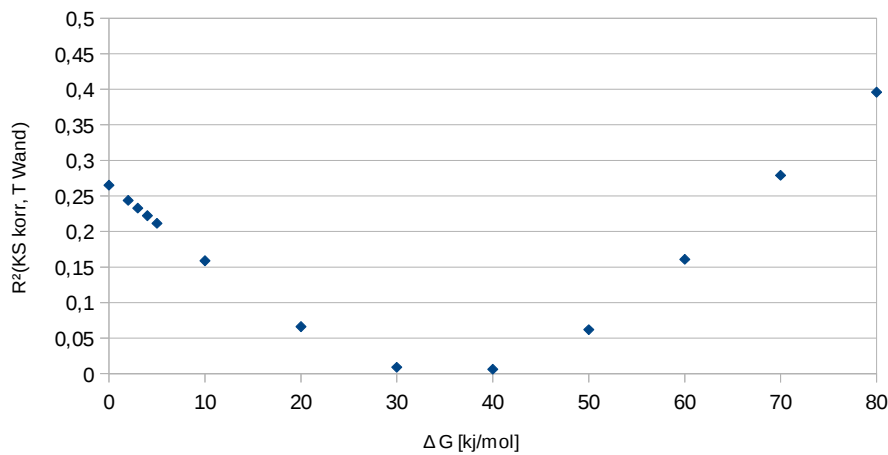


Abbildung 10: Bestimmtheitsmaß $[R^2]$ für KS_{korr} und T_{W} in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie

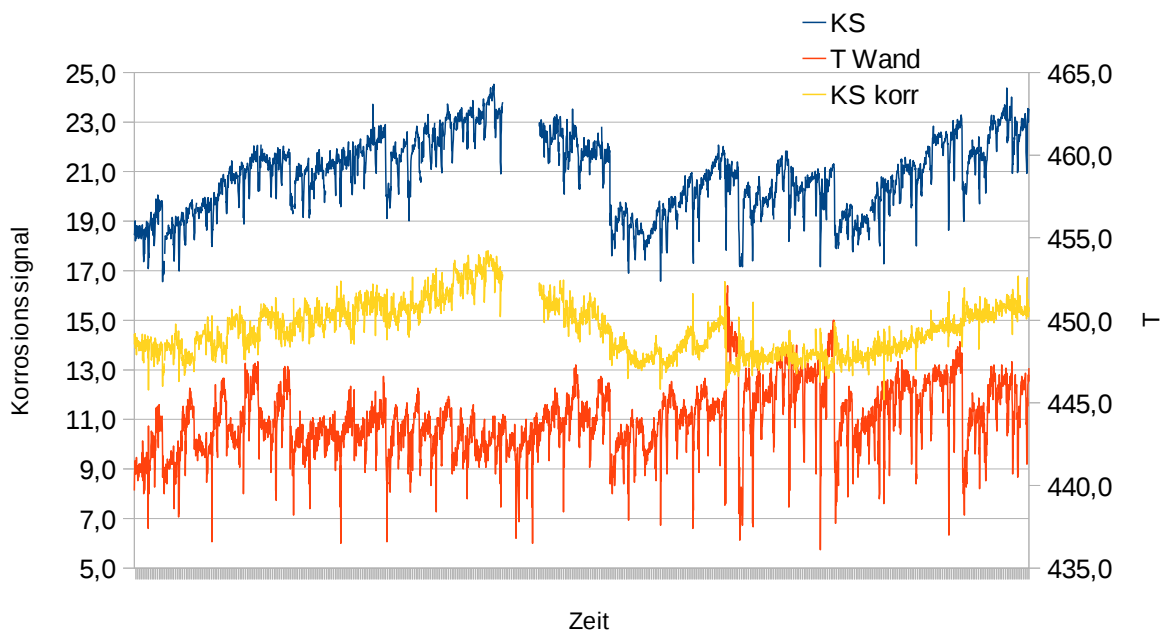


Abbildung 11: Ursprüngliches Korrosionssignal [KS] und das um den Temperatureinfluss [T_{Wj}] korrigierte Signal [KS_{korr}].

4.3.2 Auswahl der relevanten Parameter

Nachdem das Korrosionssignal um den Temperatureinfluss bereinigt wurde, sollen im nächsten Schritt die wichtigen Einflussgrößen auf die Korrosion, also das bestmögliche lineare Modell bestimmt werden.

Durch die Feuerleistungsregelung wird eine Vielzahl von Anlagenparametern ausgelesen, im aktuellen Fall liegen ca. 50 verschiedenste Anlagenparameter vor, von der chemischen Zusammensetzung des Rauchgases, bis hin zu den Stellgrößen, vgl. Abbildung 12. Diese Parameter stehen jedoch ihrerseits wieder in engem Zusammenhang. Daher lassen sich mit unterschiedlichen Parametersätzen ähnlich gute Modelle zur Klärung des Korrosionssignals erreichen.

Daher muss die große Zahl von Anlagenparametern durch Entfernen von Parametern, welche den selben Informationsgehalt besitzen, reduziert werden. So unterscheiden sich die Änderungen der Rauchgastemperaturen der unterschiedlichen Überhitzer nur gering. Des weiteren können Messgrößen, die im Kessel nach der Korrosionsmessung erfasst werden, vernachlässigt werden.

Die weitere Vorauswahl von „interessanten“ Parametern wird durch die Fragestellung beeinflusst: Ein Anlagenbetreiber, welcher die Korrosion in seiner Anlage reduzieren will, wird Stellgrößen zur Modellbildung wählen. Wird hingegen die Frage nach chemischen Vorgängen bei der Korrosion gestellt, müssen eher chemische Eigenschaften des Rauchgases im Modell abgebildet werden.

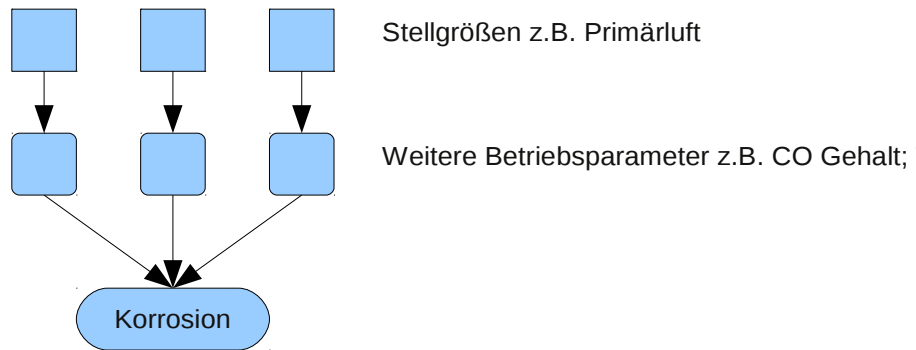


Abbildung 12: Die Korrosion als Funktion verschiedener Anlagenparameter, welche wiederum durch die Stellgrößen beeinflusst werden

Begründet werden kann diese Wahlfreiheit durch die Abhängigkeiten der Parameter, vgl. Abbildung 12. Die Haupteinflussgrößen der Korrosion sind die chemischen Eigenschaften des Rauchgases, die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur [Maisch, 2010].

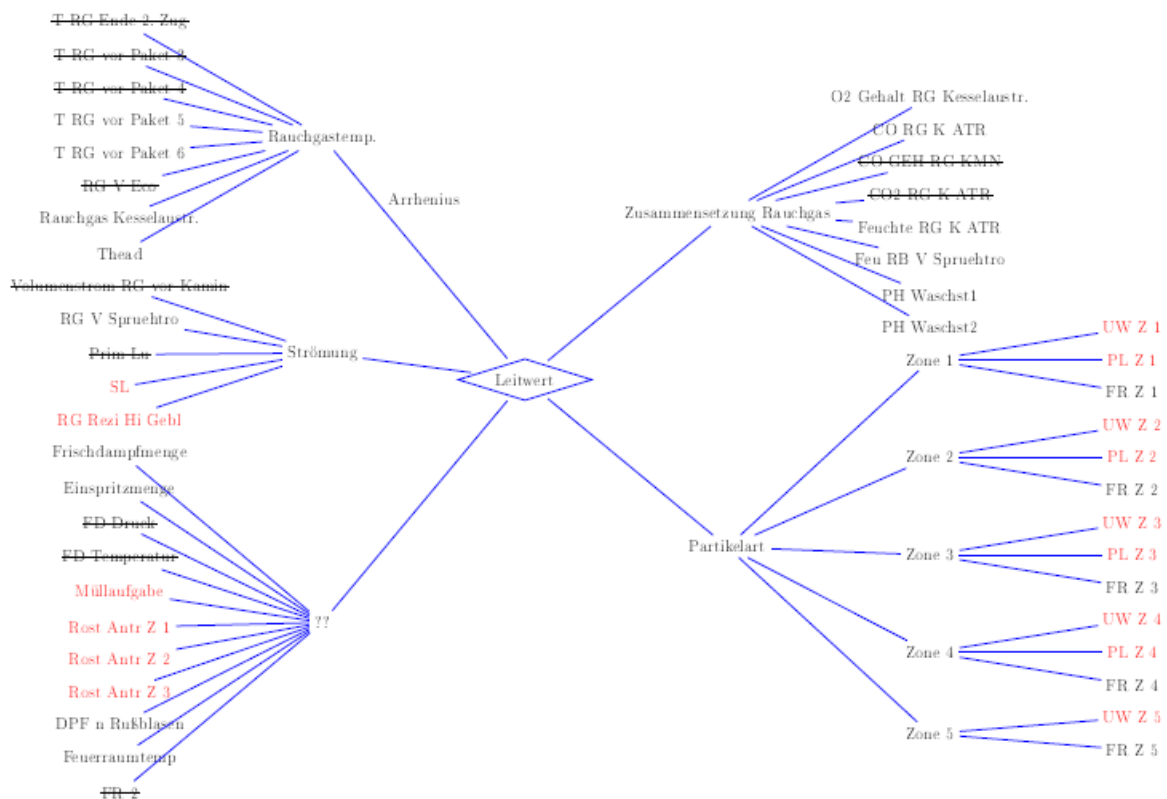


Abbildung 13: Übersicht aller zur Verfügung stehender Anlagenparameter. Rot markiert sind die Stellgrößen der Anlage. Durchgestrichene Parameter können auf Grund ihrer räumlichen Lage in der Anlage keinen Einfluss auf das Korrosionssignal besitzen

All diese Parameter werden wiederum durch die Stellgrößen des Systems beeinflusst. Dadurch besteht die Möglichkeit mittels beider Ebenen in Abbildung 12 ein lineares Modell zu errechnen.

4.3.3 Modell mit allen Anlagenparametern

Das bestmögliche lineare Modell erreicht man, indem alle verfügbaren Anlagenparameter (Abbildung 13) in die Modellbildung einbezogen werden. Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in Abbildung 14, seine mathematische Gestalt in Abbildung 15 zu sehen. Es ergibt sich eine Übereinstimmung von $R^2=62\%$ zwischen dem Messsignal KS_{korr} und dem linearen Modell KS_{in} . Um die beiden Signale visuell besser vergleichen zu können, sind zusätzlich die gleitenden Durchschnitte geplottet.

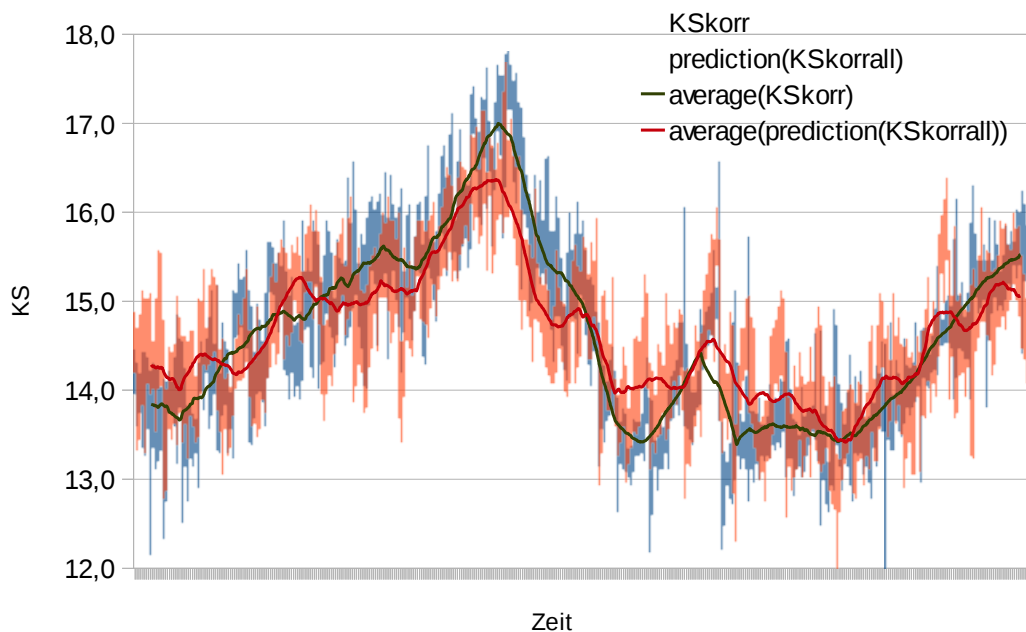


Abbildung 14: Bestmögliches lineares Modell unter Einbeziehung aller Anlagenparameter. Es wird eine Übereinstimmung von $R^2=62\%$ erreicht.

Zwar gibt diese Beschreibung des Korrosionssignals als Funktion der Betriebsparameter eine recht gute Übereinstimmung, doch ist eine Interpretation der Ergebnisse wegen des komplexen Zusammenspiels der einzelnen Größen schwierig bis unmöglich.

$$\begin{aligned}
 \text{prediction}(K_{S_{\text{korrall}}}) = & 14.635 + 0.608 * \text{Frischdampfmenge} + 0.232 * \text{Einspritzmenge} \\
 & + 0.038 * \text{MUELLAUFGABE} - 0.058 * \text{ROST Z2} - 0.112 * \text{ROST Z3} + 0.297 * \text{RG V SPRUEHTRO} \\
 & + 4.777 * \text{Primärluft} - 2.420 * \text{Unterwind Z1} - 1.775 * \text{Unterwind Z2} - 1.389 * \text{Unterwind Z3} \\
 & - 1.189 * \text{Unterwind Z4} - 1.038 * \text{Unterwind Z5} - 1.643 * \text{Plattenluft Z1} - 0.601 * \text{Plattenluft Z2} \\
 & - 1.217 * \text{Plattenluft Z3} - 0.334 * \text{Plattenluft Z4} - 0.298 * \text{SL} - 0.415 * \text{RG REZI HI GEBL} \\
 & - 0.210 * \text{FEU RG V SPRUEHTRO} + 0.166 * \text{02 Gehalt RG Kesselaustritt tr.} \\
 & + 0.045 * \text{CO RG K ATR} - 0.052 * \text{FR Z1} - 0.048 * \text{FR Z2} + 0.050 * \text{FR Z3} - 0.223 * \text{FR Z4} \\
 & + 0.266 * \text{FR Z5} + 0.174 * \text{FEUERRAUMTEMPERATUR} - 0.034 * \text{RG V ECO} \\
 & - 0.043 * \text{RAUCHGAS KESSELAUSTR} + 0.061 * \text{DPF N RUBLAE} \\
 & + 0.090 * \text{PH WASCHST1} + 0.236 * \text{PH WASCHST2} + 14.635
 \end{aligned}$$

Abbildung 15: Mathematische Form des linearen Modells zur Beschreibung des Korrosionssignal, bei dem alle verfügbaren Anlagenparameter einbezogen wurden

4.3.4 Modell aus Stellgrößen

Um die Komplexität des Modells zu reduzieren, werden im weiteren Verlauf deshalb nur die Stellgrößen, also die in der Anlagensteuerung direkt beeinflussbaren Größen, (Tabelle3), der MVA zur Modellbildung herangezogen.

Müllaufgabe	Doppelhub/h
Rost Z1	Doppelhub/h
Rost Z2	Doppelhub/h
Rost Z3	Doppelhub/h
Unterwind Z1	m ³ /h
Unterwind Z2	m ³ /h
Unterwind Z3	m ³ /h
Unterwind Z4	m ³ /h
Unterwind Z5	m ³ /h
Plattenluft Z1	m ³ /h
Plattenluft Z2	m ³ /h
Plattenluft Z3	m ³ /h
Plattenluft Z4	m ³ /h
Sekundärluft	m ³ /h
Rezi Luft Gebläse	m ³ /h

Tabelle3: Auswahl der Anlagenparameter

Die Regressionskoeffizienten werden variiert, bis das kleinstmögliche Fehlerquadrat zwischen Original- und Modellsignal gefunden ist. In Abbildung 16 ist das Resultat dieser Modellrechnung zu sehen. $K_{S_{\text{korr}}}$ ist das durch die Korrosionssonde aufgezeichnete Signal. $\text{prediction}(K_{S_{\text{korr}}})$ zeigt das berechnete lineare Regressionsmodell, wie es aus der reduzierten Modellgleichung

$$\begin{aligned}
 \text{prediction}(KS_{\text{korr}}) = & 14.635 + 0.014 * \text{Müllaufgabe} + 0.073 * \text{ROST Z1} - 0.043 * \text{ROST Z2} \\
 & - 0.062 * \text{ROST Z3} + 0.258 * \text{Unterwind Z1} + 0.100 * \text{Unterwind Z2} - 0.198 * \text{Unterwind Z3} \\
 & + 0.125 * \text{Unterwind Z4} - 0.166 * \text{Unterwind Z5} + 0.158 * \text{Plattenluft Z1} + 0.433 * \text{Plattenluft Z2} \\
 & - 0.180 * \text{Plattenluft Z3} - 0.079 * \text{Sekundärluft} - 0.358 * \text{RG REZI HI GEBL}
 \end{aligned}$$

resultiert. In diesem Fall erzeugt das Modell kein zufriedenstellendes Ergebnis, was sich auch in der geringen berechneten Übereinstimmung von $R^2=23\%$ zeigt.

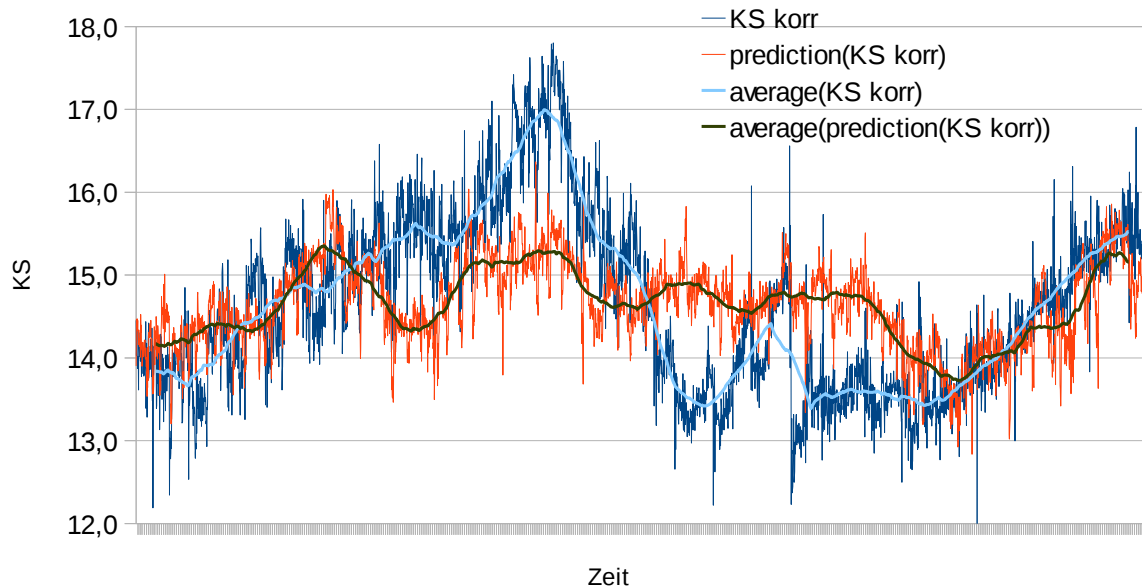


Abbildung 16: Lineares Modell aus den Regelgrößen. Man erreicht eine Übereinstimmung von $R^2=23\%$. Die zugehörigen gleitenden Mittelwerte sind mit [average(..)] gekennzeichnet.

Um eine bessere Übereinstimmung des Modells mit der Messung zu erzielen, können in einem nächsten Schritt weitere Parameter zum Modell hinzugefügt werden. Hierfür wird jeweils nur ein einzelner weiterer Anlagenparameter zum Modell hinzugenommen. Mit dem erweiterten Parametersatz wird ein neues bestmögliches Modell bestimmt und die Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Signal berechnet. Nachdem die Qualität aller möglichen Permutationen von Parametersätzen durch dieses Verfahren bestimmt worden ist, lässt sich die beste Erweiterung des ursprünglichen Parametersatzes erkennen, vgl. Abbildung 17. Die beste Erweiterung des bestehenden Modells ist somit durch die

Hinzunahme des Anlagenparameters *Einspritzmenge* zu erreichen. Das resultierende Modell

$$\begin{aligned}
 prediction(KS_{kor} + einspritz) = & 14.635 + 0.331 * Einspritzmenge - 0.013 * Müllaufgabe \\
 & + 0.143 * ROST Z1 - 0.130 * ROST Z2 - 0.037 * ROST Z3 + 0.190 * Unterwind Z1 \\
 & + 0.093 * Unterwind Z2 - 0.255 * Unterwind Z3 + 0.168 * Unterwind Z4 - 0.162 * Unterwind Z5 \\
 & + 0.123 * Plattenluft Z1 + 0.474 * Plattenluft Z2 - 0.270 * Plattenluft Z3 \\
 & - 0.204 * Sekundärluft - 0.352 * RG REZI HI GEBL
 \end{aligned}$$

ist in Abbildung 18 zu sehen. Die Aufklärungsrate steigt auf $R^2=33\%$. Es sind drei Bereiche zu identifizieren, an denen eine Verbesserung des Modells durch die Hinzunahme des Parameters *Einspritzmenge*, erreicht wird. Auffallend ist hierbei, dass der Parameter *Einspritzmenge* immer die Peaks im Sondersignal erklärt.

Prinzipiell kann durch die Hinzunahme von Parametern zum linearen Modell ein besseres Verständnis des Korrosionssignals erreicht werden. Nur so sind die für die Korrosion ausschlaggebenden Parameter für bestimmte charakteristische Peaks des Korrosionssignals eindeutig zu identifizieren. Wird sofort eine große Anzahl von Parametern für die Modellbildung herangezogen ist dies nicht möglich. Im nächsten Schritt müssen die gefundenen Modelle zusammen mit dem Anlagenbetreibern diskutiert werden. Denn die mathematische Richtigkeit des Modells sagt noch nichts über seinen praktischen Nutzen aus.

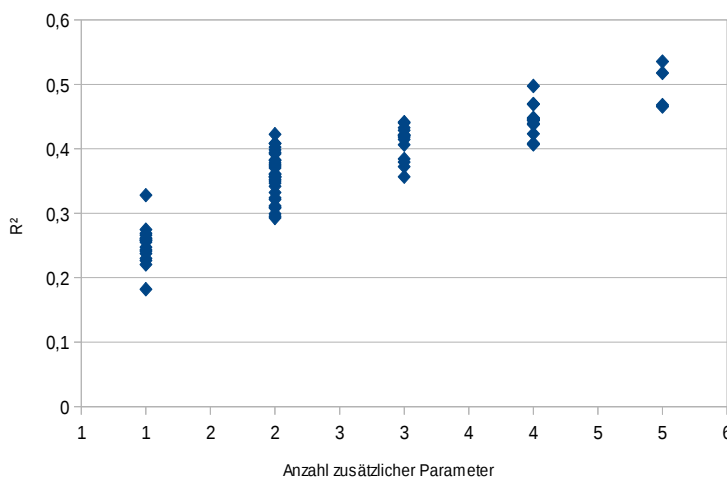


Abbildung 17: Verbesserung der Übereinstimmung R^2 unter Hinzunahme weiterer Parameter zum Modell aus Regelgrößen

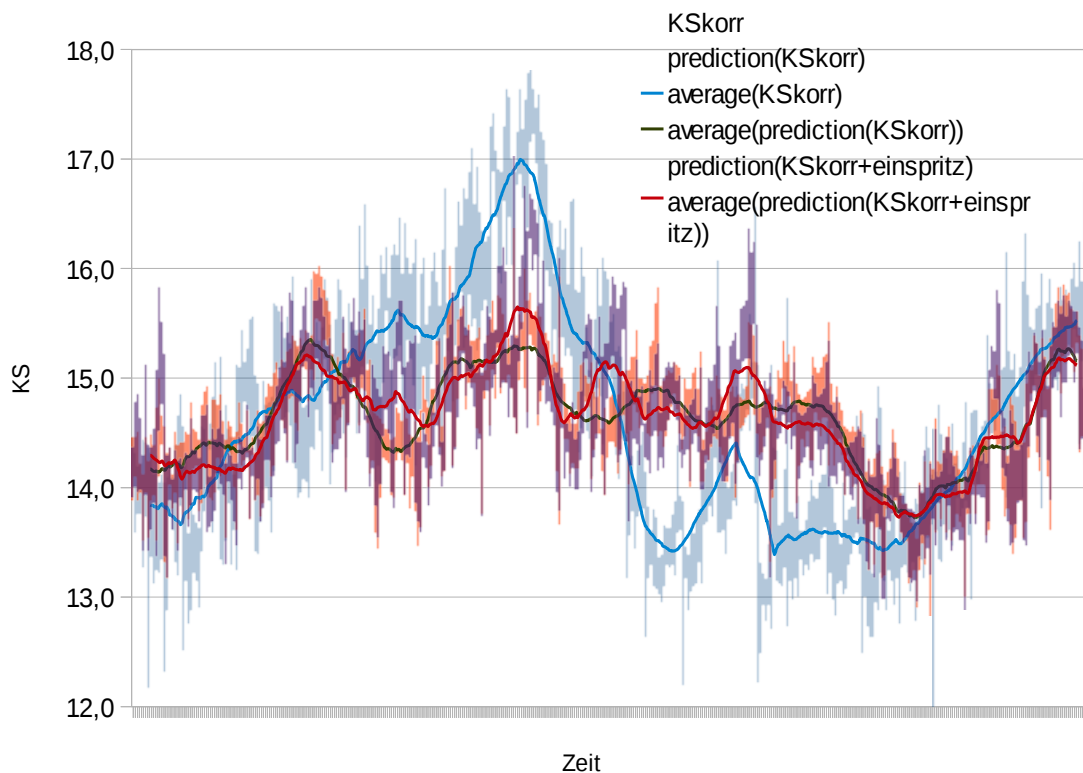


Abbildung 18: Vergleich des ursprünglichen Korrosionssignals [KSkorr] mit dem Modell aus den Standardregelgrößen [prediction(KSkorr)] und dem durch die Einspritzmenge erweiterten Modell [prediction(KSkorr+einspritz)]. Die roten Kreise markieren Verbesserungen im Modell.

4.4 Ausblick

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen werden die gefundenen Modelle auf verschiedene Messungen in der gleichen Anlage angewandt. Geht man davon aus, dass die Zusammenhänge zwischen den Parametern in der MVA über die Zeit konstant bleiben, muss auch ein gefundenes Modell für verschiedene Korrosionsmessungen gleich gute Ergebnisse liefern.

Das lineare Modell beschreibt den einfachsten funktionalen Zusammenhang zwischen dem Korrosionssignal und den Anlagenparametern. In einem weiteren Schritt werden deshalb kompliziertere Modelle verwendet werden, welche nicht nur additive Zusammenhänge berücksichtigen.

5 Literatur

- [Depentori, 2006] Depentori, F., *Untersuchung der Korrosion von Reinaluminium und V2A-Edelstahl durch elektrochemisches Rauschen*, Bachelorarbeit Universität Augsburg
- [Haider, 2006] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R.; Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände; Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg
- [Haider, 2008] Haider F., Horn S., et. al.; *Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburger Korrosionssonde*; VDI-Wissensforum, Seminar 430508, 2008 Oberhausen
- [Maisch, 2010] Maisch S., Waldmann B., Warnecke R., Haider F., Horn S., *Quantisierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand- und Rauchgastemperatur*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, 2010 Frankfurt
- [Mierswa, 2006] Mierswa, I., Wurst, M., Klinkenberg, R., Scholz, M. and Euler, T.: *YALE: Rapid Prototyping for Complex Data Mining Tasks*, in Proceedings of the 12th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (KDD-06), 2006
- [Schettler, 2006] Schettler D.; *Untersuchung zur Online-Erfassung der Hochtemperaturkorrosion von Kesselrohrwerkstoffen mit Hilfe elektrochemischer Messmethoden*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Essen

6 Danksagung

Die in diesem Beitrag vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM), finanziert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, durchgeführt. Die Autoren bedanken sich für die Finanzierung, ohne die die Arbeiten nicht möglich gewesen wären.