

Herzog, T.; Molitor, D.; von Trotha, G. (2014):

**„Chlor allein kann´s nicht sein“
Was ist die treibende Kraft hinter der Chlorkorrosion,
was bremst die Effizienz?**

In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus
Abfall, Band 11. Neuruppin: TK Verlag, 2014, S. 459-473

„Chlor allein kann's nicht sein“

Was ist die treibende Kraft hinter der Chlorkorrosion, was bremst die Effizienz?

Thomas Herzog, Dominik Molitor und Ghita von Trotha

CheMin GmbH
Am Mittleren Moos 46A
86167 Augsburg

1	Einleitung	2
2	Definitionen	2
2.1	Wärmestrom und Korrosion	2
2.2	Wärmestromkorrosion	4
2.2.1	Abzehrung an Taillensteinen, Brennkammer	4
2.2.2	Abzehrung an Auftragsschweißungen einer Verdampferwand, 1. Zug	6
2.2.3	Abzehrung an Überhitzerrohren, 4. Zug	8
3	Zusammenfassung	10
4	Ausblick	10
4.1	Korrosionsdiagramme (Flingern)	11
4.2	Temperaturabhängige Korrosions-/ Abzehraten (Arrhenius-Darstellung)	11
4.3	Erosion, Online Reinigung (blanke Rohroberflächen)	12
5	Literatur	12

1 Einleitung

In der Schadenskunde gibt es eine Vielzahl von Begriffen, mit welchen die oft verwirrende und scheinbar nicht durchdringbare Welt der Schadensphänomene beschrieben werden sollen (z.B. Hochtemperaturkorrosion, Aktive Oxidation, Chlorkorrosion, Sulfatkorrosion, Sulfidierung, Salzschnmelzenkorrosion u.v.m.). Die Autoren werden nachfolgend nicht sagen, dass diese Begriffe optimiert werden müssten oder in Zukunft ungültig sein sollten, aber die bisher verwendeten Begriffe beschreiben jeweils nur ein Phänomen ohne den Blick auf die Relation von Ursache und Folge. Warum z.B. das Chlor angetrieben wird und wo es überhaupt herkommt wird nur selten erwähnt. Es folgt ein Versuch bekannte Phänomene der Korrosion auf Basis der physikalischen Prozesse zu klären, die mit dem Wärmetauscher zusammenhängen, und die von den physikalischen Größen (Wärmestromdichte im Belag zwischen Rauchgas und Rohr) verursachten Folgen (Korrosion durch z.B. Chloride, Sulfate oder Salzschnmelzen) zu beschreiben. Nachfolgend wird dafür der Begriff „Wärmestromkorrosion“ verwendet. Dieser ist weder in Büchern noch mit Hilfe von Google im Internet zu finden, aber im Prinzip ist der Prozess schon immer da gewesen.

Abzehrungen durch Erosion und der Kombination aus Erosion und Korrosion werden nicht behandelt. Es werden Beispiele aus Kraftwerken gezeigt, die mit Abfall befeuert werden. Die Erfahrungen können auch auf Feuerungen mit Brennstoffen aus sortiertem Abfall und Biomasse angewendet werden.

2 Definitionen

Zunächst werden die Begriffe Wärmestrom und Korrosion im Hinblick auf den vorliegenden Beitrag definiert und der Zusammenhang zwischen beiden hergestellt.

2.1 Wärmestrom und Korrosion

Die Zusammenhänge von Wärmestrom und Korrosion wurden im Rahmen der Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz in mehreren Beiträgen erläutert, z.B. [1], und sind seit langem Grundlage in den Materialwissenschaften [2].

- Wärmestrom ist als übertragene Wärmemenge pro Zeit definiert. Nachdem die Wärmetauscher zur Auskoppelung der Wärmemenge gebaut werden und die Wärme sowohl möglichst effizient genutzt werden soll, als auch dabei die wirtschaftlichen Aspekte berücksichtigen werden müssen (Investition, Instandhaltung etc.), besteht ein großer Zwang zu hohen Leistungsdichten, d.h. Wärmestromdichten, auf den einzelnen Bauteilen eines Dampferzeugers.

Die Messung der Wärmestromdichten erfolgt nicht direkt, sondern es werden zunächst Temperaturdifferenzen an Rohren und ihren Stegen oder an einem Rohr übereinander mit Hilfe von Thermoelementen gemessen, Bild 1 und Bild 2. Mit der Kenntnis des Wandaufbaus kann die ausgekoppelte Wärmemenge und die Wärmestromdichte berechnet werden. Weil nicht absolute Temperaturen, sondern Temperaturdifferenzen gemessen werden, ist die Genauigkeit hoch und das Messverfahren sehr schnell.

Es gibt mehrere Möglichkeiten die Wärmeauskoppelung zu messen und somit eine noch größere Zahl

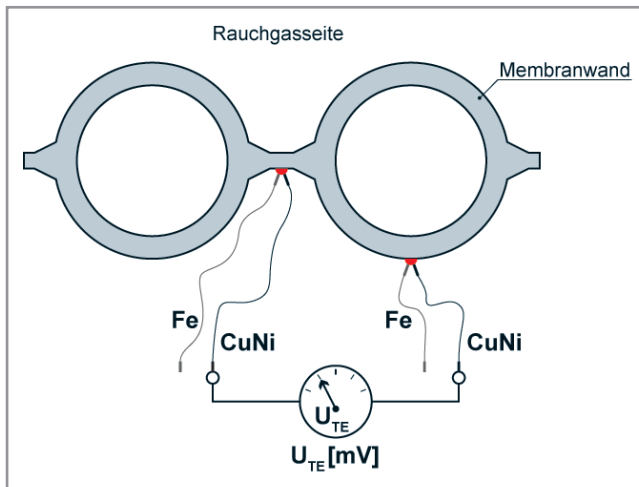


Bild 1: Schema der Messung der Wärmestromdichte.



Bild 2: Auf der Außenseite angebrachte Thermoelemente zur Messung der Wärmestromdichte.

von Anwendungen, die exemplarisch auf www.chemin.de dargestellt werden. Prinzipiell ist es das Ziel von außen in den Kessel hineinzublicken und den Ort und die Menge der Wärme als Leistungsdichte sichtbar zu machen.

- Abzehrungen von metallischen Werkstoffen (z.B. warmfeste Stähle des Dampferzeugers, thermische gespritzte oder auftragsgeschweißte Schutzschichten auf den Rohren etc.) und von keramischen Werkstoffen (z.B. feuerfeste Materialien) können durch Korrosion, Erosion und der Kombination von Erosion und Korrosion entstehen. Und es gibt noch viele weitere schädigende Prozesse.

Der Begriff „Abzehrung“ ist zunächst neutral, er sagt nur aus, dass ein Verlust an den Materialien des Dampferzeugers festzustellen ist. Erst nach der Ermittlung der Beschreibung des oder der abzehrenden Prozesse und Ermittlung ihrer Ursache kann man sagen, wie es zu der Abzehrung kam.

Nachfolgend werden Abzehrungen durch Korrosion betrachtet, im Sinne des chemischen Angriffs eines Stoffs auf Werkstoffe des Dampferzeugers, z.B. flüssige abfließende silikatische Schlacken auf Feuerfest oder gasförmiges Chlor in Belägen.

- Korrosion findet in Dampferzeugern, die mit Abfall, sortierten Abfällen (EBS) und Biomasse (Altholz, Stroh etc.) befeuert werden, meistens unter Belägen statt. Je nach Position entlang des Rauchgasweges, den vom jeweiligen Brennstoff freigesetzten Rauchgasen und den herrschenden Temperaturen sind die Beläge flüssig (schmelzflüssige Schlacken), versintert, locker etc., d.h. Temperatur und stoffliche Zusammensetzung sind unmittelbar voneinander abhängig.

Korrosion greift selten flächig an und selbst dann werden identifizierbare Bereiche bevorzugt angegriffen, z.B. die zur Kernströmung weisenden Rohrflanken einer Verdampferwand im 1. Zug, die Wärmeeinflusszonen entlang der Überlappungen von Schweißraupen etc. Die Korrosion wird erkennbar aktiv gelenkt, sie folgt in der Regel nachvollziehbaren Wegen. Vereinfacht ausgedrückt bedeutet das, dass die Temperatur und die stoffliche Zusammensetzung an einem Ort im Belag oder auf der Rohroberfläche entscheiden, ob die dort vorhandenen Flugaschepartikel versintern oder eine flüssige Schlacke bilden, oder ob Chlorhaltige Salze (Chloride) verdampfen und ein Rohr angreifen. Der Temperaturgradient im Belag bestimmt welche Dicke des Belags flüssige Schlacke bilden kann oder in welche Richtung gasförmiges Chlor mobilisiert wird.

2.2 Wärmestromkorrosion

Die nachfolgenden Beispiele aus der Praxis sollen deutlich machen wie Wärmestrom und Korrosion Hand in Hand wirken und warum sich der Begriff „Wärmestromkorrosion“ geradezu aufdrängt. Es werden keramische und metallische Werkstoffe betrachtet.

2.2.1 Abzehrung an Taillensteinen, Brennkammer

- Hintergrund:

In der nachfolgend betrachteten Gleichstromfeuerung (MVA, 40 bar) sind die Seitenwände aus einzelnen Verdampferrohren und dazwischenliegenden taillierten SiC-Steinen aufgebaut. Nachdem nach mehr als 15 Jahren Betrieb kleine Flächen der Taillensteine in der am stärksten belasteten Zone erneuert wurden, waren die neu eingesetzten Steine schon nach einer Betriebsperiode stark abgezehrt. Außerdem zeigten sich während des Betriebes Probleme mit stark anwachsenden Wechten.

- Fragestellung:

Die eigentliche Frage des Betreibers bestand in der Abschätzung der möglichen Wärmeauskoppelung der alten, häufig gerissenen Taillensteine (Risse wirken isolierend) im Vergleich zu den neu eingebauten Steinen mit geringer Haltbarkeit und offensichtlich noch schlechterer Wärmeleitfähigkeit. Aus Platzgründen beschränkt sich der vorliegende Beitrag auf die wärmetechnischen Berechnungen, die sich lokal an den einzelnen Taillensteinen abspielen. Die Aspekte der praktischen Qualitätsoptimierung (QO) in Bezug auf die reale Anwendung im Kessel, sowohl der erforderlichen chemisch-mineralogischen Materialqualität (trotz passender QS-/QA-Zertifikate war das neue Material weniger gebrauchstauglich, als die alten, gerissenen Steine), als auch der Montage im Kessel, können nicht dargestellt werden.

- Befunde:

Die feuerraumseitige Oberfläche der alten Taillensteine war nach mehr als 15 Jahren 1 bis 2 cm tief oxidiert. Die Oxidation verursacht ein irreversibles Wachstum und erzeugt Spannungen parallel zu Oberfläche. Die Spannungen entladen sich in Rissen, die aufgequollenen Oberflächen platzen ab. Zudem setzen sich die Risse bis zum Rohr fort. Geöffnete Risse unterbrechen die konduktive Wärmeleitung von den Taillensteinen zum Verdampferrohr.

Die alten Taillensteine wurden durch neue ersetzt, Bild 3. Nach nur einer Betriebsperiode waren die neuen Taillensteine stark abgezehrt, Bild 4. Die Gefügeuntersuchung zeigte (hier nicht abgebildet), dass die chemisch-mineralogische Zusammensetzung nicht gebrauchstauglich war.

Die FEM-Berechnung (Finite Elemente Methode) zeigt, dass die neuen Steine an den Ecken verstärkte Wärmestromspitzen erfahren, Bild 5. Hätten die neuen Steine eine ähnliche Zusammensetzung wie die alten gehabt, dann wären die Wärmestromspitzen an den Ecken und die dadurch folgenden Abzehrungen deutlich geringer ausgefallen.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass laut FEM-Modell die Mitte des Taillensteins heißer wird als seine

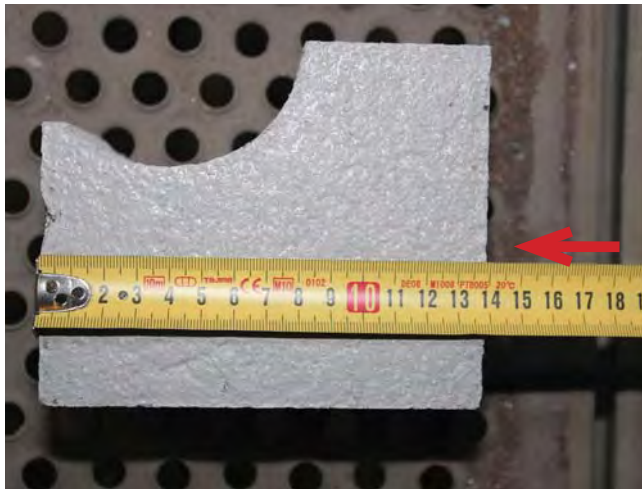


Bild 3: Neue Taillensteine vor dem Einbau. Die Steine sind ca. 140 mm tief. Roter Pfeil: Seite zur Brennkammer.



Bild 4: Abzehrung der „neuen Taillensteine“ nach nur einer Betriebsperiode.

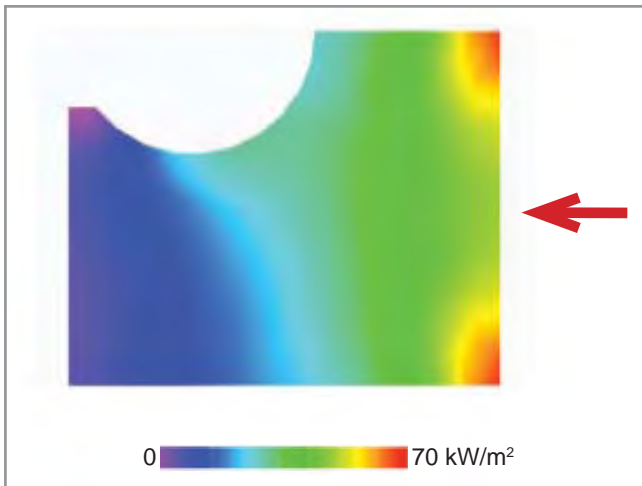


Bild 5: Wärmestromdichte im Taillenstein (FEM-Modell). Wärmestromspitzen an den Ecken beschleunigen die Abzehrungen unter flüssigen Schlacken.

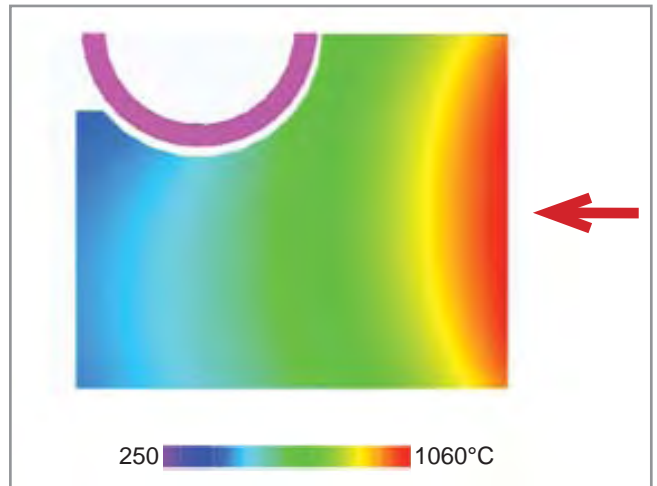


Bild 6: Temperaturverteilung im Taillenstein (FEM-Modell). Der Stein ist in der Mitte der Frontseite am heißesten, trotzdem zehren die Ecken mehr ab.

Ecken, auch wenn der Temperaturunterschied fast marginal ist. Die Praxis zeigt an Hand der abgezehrten Steine (Bild 4), dass nicht die absolute Oberflächentemperatur über die Abzehrung entscheidet, sondern die lokale Wärmestromdichte.

- Ergebnis:

Der Wärmestrom verursacht Wärmestromspitzen an den Ecken der Taillensteine. Wärmestromkorrosion durch flüssige Schlacken findet statt. Der Stein wird nicht an seiner heißesten Stelle abgezehrt, sondern am Ort der höchsten Wärmestromdichte.

Die alten Taillensteine hatten trotz der oxidierten Oberfläche und Risse eine bessere Wärmeleitung als die neuen Steine. Durch den höheren Wärmewiderstand staut sich der Wärmestrom buchstäblich in der Oberfläche der Steine auf und in Folge dessen kommt es zu den Abzehrungen durch flüssig abfließende Schlacken. Das neue Material und dessen Spezifikationen mussten korrigiert werden.

2.2.2 Abzehrung an Auftragsschweißungen einer Verdampferwand, 1. Zug

- Hintergrund:

Im nachfolgend betrachteten Verdampfer (MVA, Druck >80 bar) wurden spiralförmig auftragsgeschweißte Einzelrohre getestet. Als Schweißzusatzwerkstoff wurde jeweils Alloy 625 (Werkstoffnummer 2.4831) verwendet. Die Schweißfolgen (WPS) und Schweißtechnik wurden jeweils verändert. Die Inspektion in Bild 7 zeigt die Testrohre nach 4 Jahren Betrieb. Die benachbarten, in Fallnaht auftragsgeschweißten Rohrwände waren zu diesem Zeitpunkt bis zum Grundwerkstoff abgezehrt und wurden ausgebessert.

- Fragestellung:

Für den Betreiber stellt sich die Frage nach der am besten zu seinem Kessel passenden Auftragsschweißung. Normalerweise ist eine Auftragsschweißung der Rohrwände in Fallnaht ein ausreichender Korrosionsschutz, aber in diesem speziellen Fall und den erhöhten Dampfparametern musste eine Anpassung der Qualität erfolgen. Dazu mussten die Tests ausgewertet und entsprechende Spezifikationen für die Produktion erstellt werden.

- Befunde:

Die vorhandene Auftragsschweißung der Rohrwände (Alloy 625, Fallnaht, aus der Werkstatt) zehrt entlang der Überlappungen und auf den Rohrflanken relativ schnell ab (Zustand hier nicht abgebildet).

Die spiralförmig auftragsgeschweißten Einzelrohre zeigen in Abhängigkeit der Schweißtechnik und Schweißfolge sehr unterschiedliche Ausbildungen und Ausmaße der Abzehrungen, Bild 7.

Durch die unterschiedlichen Schweißtechniken und Schweißfolgen haben die Auftragsschweißungen nicht nur äußerlich verschiedene Oberflächen, sondern auch metallurgisch deutliche Unterschiede. Auf diese kann im Folgenden nicht eingegangen werden, aber die Beiträge [1] und [2] erläutern einige Hintergründe.

Eine wichtige Eigenschaft für die Korrosionsresistenz einer Auftragsschweißung ist die Beschaffenheit der Oberfläche. Das Bild 8 zeigt allgemeine Beispiele der mittels FEM berechneten Wärmestromdichte, aber nicht das konkrete Beispiel aus Bild 7. Die FEM-Modelle zeigen, dass bei einem Unterschied der Schichtdicke von nur 1,5 mm die Wärmestromdichte in die dünnere Schichtdicke entlang der Überlappung der Schweißraupen um bis zu ca. 14% bei der Fallnaht und bis zu ca. 4% bei der Rundnaht zunimmt (die abgebildeten FEM-Modellierungen sind für einen 40 bar Kessel gerechnet, die Testrohre erleben >80 bar Betriebsdruck). Zusammen mit der lokalen Konzentration der Wärmestromdichte werden die flüchtigen Salze (korrosive Chloride, gasförmiges Chlor) mobilisiert und während der gesamten Betriebszeit hingeleitet. Die korrosiven Chloride reagieren mit der Auftragsschweißung und so entsteht ein Konzentrationsgefälle dem weitere korrosive Stoffe folgen. Zudem liegen entlang der Überlappungen die Wärmeeinflusszonen, die ohnehin eine schwächere Zone darstellen.

Die Oberflächentemperaturen nehmen mit den Schichtdicken der Auftragsschweißung zu (s. kleine Bilder im Bild 8). Sie sind auf den konvexen Raupen und in den Überlappungen kaum unterschiedlich. Die Auftragsschweißung korrodiert also nicht an der Stelle mit der lokal höchsten Materialtemperatur, sondern am Ort der höchsten Wärmestromdichte, ähnlich wie bei den Taillensteinen im vorherigen Kapitel.

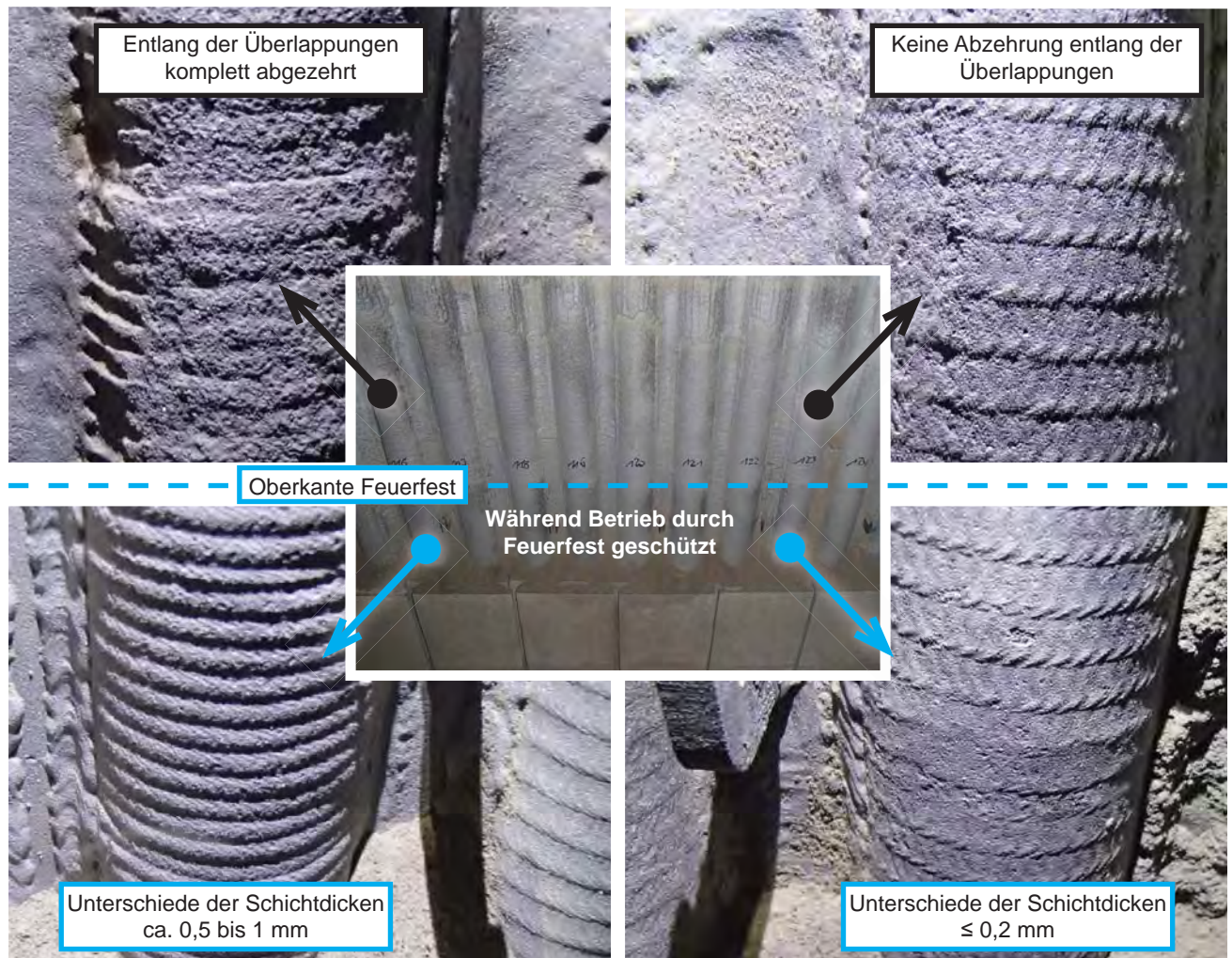


Bild 7: Testrohre in einem Verdampfer mit erhöhtem Druck (>80 bar). Abzehrung der Auftragschweißung mit Alloy 625 in unterschiedlichen Schweißfolgen und mit unterschiedlicher Schweißtechnik.

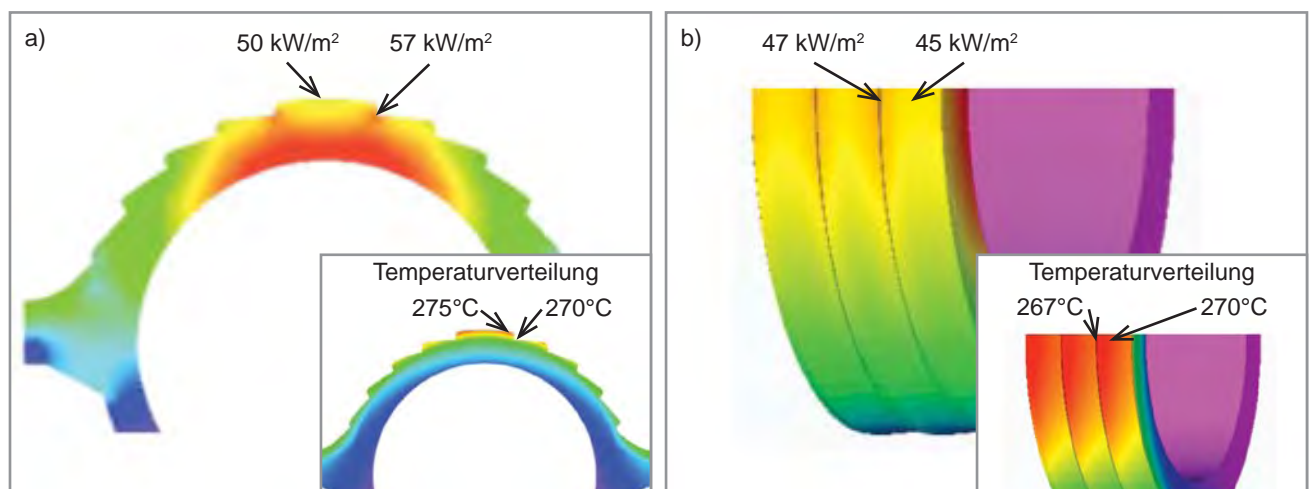


Bild 8: Allgemeine Beispiele für FEM-Berechnungen der Wärmestromdichte in Auftragschweißungen. a) in Fallnaht auf Rohrwänden und b) spiralförmig auf Einzelrohren. Die kleinen Bilder zeigen jeweils die Temperaturverteilung. Die Auftragschweißung korrodiert nicht an der Stelle der höchsten Materialtemperatur, sondern mit der höchsten Wärmestromdichte. In beiden Fällen wurde mit einem Unterschied der Schichtdicke der Auftragschweißung von 1,5 mm gerechnet, Verdampfer 1. Zug, 50 kW/m² Belastung.

- Ergebnis:

Der Wärmestrom leitet den Stoffstrom zu den empfindlichsten Stellen des Korrosionsschutzes. Wärmestromkorrosion durch Chlor findet statt. Die Auftragschweißung wird nicht an ihrer heißesten Stelle abgezehrt, sondern am Ort der höchsten Wärmestromdichte.

Eine Herstellung von Rohrwänden aus spiralförmig auftragsgeschweißten Einzelrohren ist bestenfalls für eine Trennwand wirtschaftlich vertretbar. Die Vorderwand und Seitenwände des 1. Zuges müssen mit Auftragschweißungen in Fallnaht auf Rohrwänden hergestellt werden. Aber in beiden Fällen ist auf ein möglichst sauberes Nahtbild zu achten. Im Sinne der gültigen Normen sind schroffe Nahtübergänge, Nahtüberhöhungen und Schweißgutüberlauf nicht zulässig. Bei der Auswahl des Lieferanten wurden neben dem kaufmännischen Angebot vor allem die mitgelieferten Arbeitsproben bewertet, d.h. das Produkt mit der besten Gebrauchstauglichkeit bestellt.

2.2.3 Abzehrung an Überhitzerrohren, 4. Zug

- Hintergrund:

Im konvektiven Teil, Horizontalzug (MVA, 40 bar, 400°C) sind Überhitzerrohre mit verschiedenen Schutzschichten eingebaut, sowohl thermische Spritzschichten als auch Auftragschweißungen. Bisher haben die Schutzschichten zuverlässig die Verfügbarkeit über die angestrebten Betriebsperioden gesichert. Nach verschiedenen Umstellungen in der Feuerung, vor allem einer Erhöhung des Durchsatzes, und einer Verlängerung der Betriebsperioden zwischen den Hauptrevisionen, muss die Leistung der Schutzschichten an die neuen Bedingungen angepasst werden.

- Fragestellung:

Die eigentliche Aufgabe besteht in der Weiterentwicklung der bereits bewährten Schutzschichten, die aber modifiziert werden müssen, sowie von potenziellen neuen Schutzschichten. Zur Erprobung werden in die vom Lieferanten zur Verfügung gestellten Rohre mit modifizierten oder neuen thermischen Spritzschichten und Auftragschweißungen einige Thermolemente zur Regelung einer Kühlung eingebaut, Bild 9. Die Kühlung erfolgt mittels Pressluft und erlaubt eine Kontrolle der Oberflächentemperatur während einer ge-

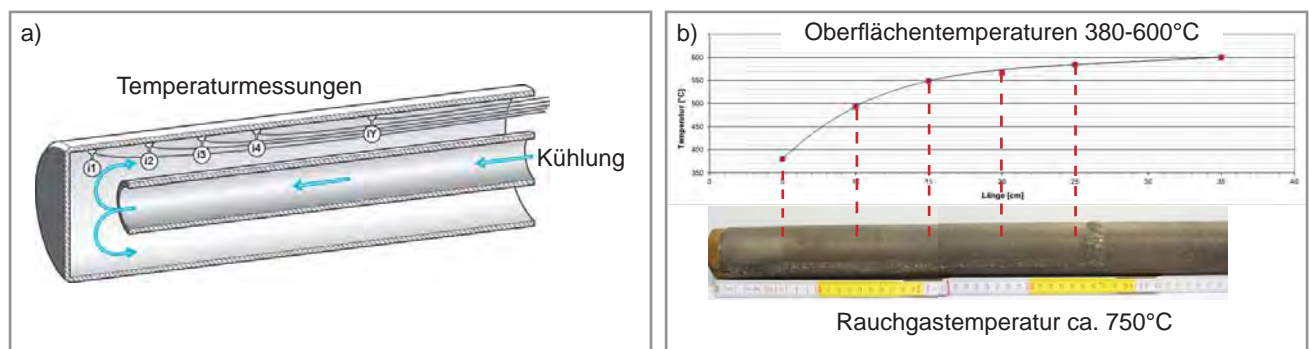


Bild 9: Anwendung einer gekühlten Werkstoffsonde. a) In originalen Überhitzerrohren mit Schutzschichten (Thermische Spritzschicht oder Auftragschweißung) werden Thermolemente zur Steuerung der Kühlung eingebaut. b) Nach dem Test wird die Oberfläche einfach abgewischt und visuell bewertet oder inkl. Belägen metallografisch/ mikroanalytisch untersucht.

wünschten Betriebsperiode; diese ist situationsbezogen z.B. auf einen Brennstoff, einige Tage oder mehrere Wochen, während Sprengreinigungen oder Rußbläserbetrieb etc. Durch die Kühlung ab der Spitze ergibt sich ein kontinuierlicher Temperaturgradient über die Oberfläche der Werkstoffsonde, so dass Auswirkungen der Oberflächentemperaturen unter den realen Belägen des realen Betriebs auf einer Probe sichtbar werden.

Für den vorliegenden Beitrag werden nur die Befunde aus dem Überhitzer und eine FEM Berechnung der Wärmestromdichte betrachtet. Ggf. können die Ergebnisse der Werkstofftests im Kessel zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht werden.

- Befunde:

Auf der vordersten Reihe der Überhitzerrohre lagert sich schnell eine spitze Wechte aus Salzen und Aschen ab, Bild 10. Die Abzehrungen folgen den Rändern dieser Wechten, sobald die Belagsdicke dünner wird. Die Wechte schützt den Rohrscheitel vor einer Abzehrung. Von den Abzehrungen sind Thermische Spritzschichten und Auftragsschweißungen in gleicher Weise (Ort und Korrosionsart) und zum Teil sogar in gleichem Maße (Abzehraten) betroffen. Die Korrosion erfolgt durch gasförmiges Chlor, Hochtemperatur-Chlor-Korrosion, sowie durch Salzschmelzenkorrosion.

Rohre in den zweiten und nachfolgenden Reihen werden in geringerer Intensität, aber in gleicher Weise angegriffen. Stehen einzelne Rohre nicht in der Flucht, dann werden auch diese in ähnlichem Ausmaß wie die Rohre in der vordersten Reihe abgezehrt.

Wieder ist am Ort der stärksten Abzehrung nicht die Oberflächentemperatur, sondern die Wärmestromdichte am größten.

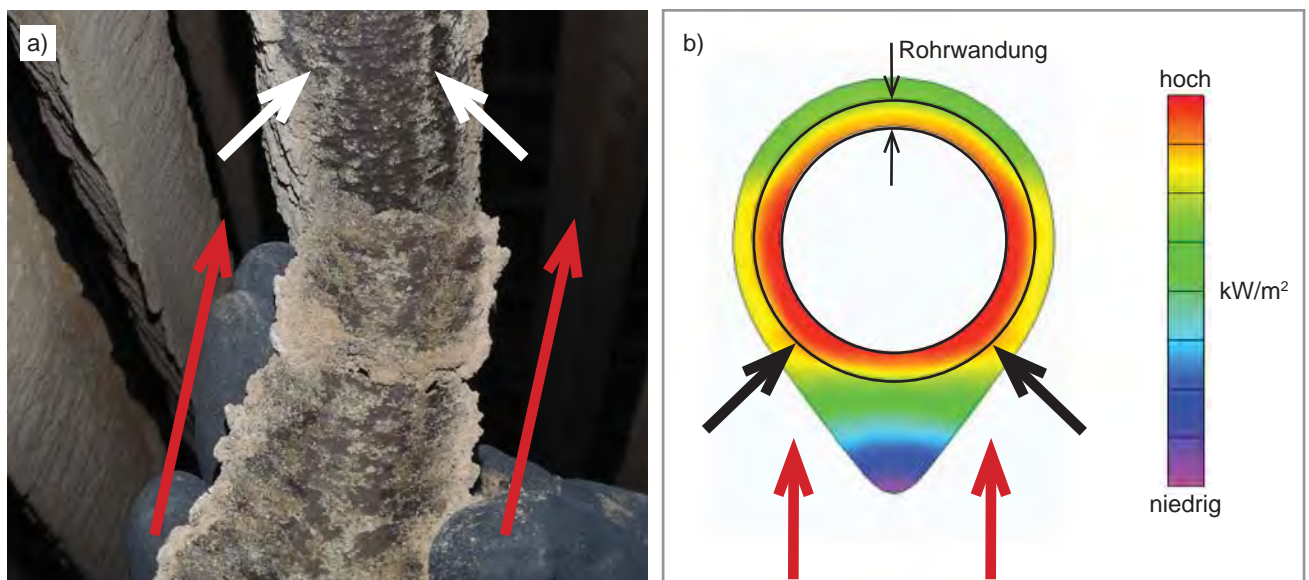


Bild 10: a) Rote Pfeile zeigen die Richtung der Rauchgasströmung. Der Belag ist vom Rohr in Richtung der Rauchgasströmung aufgeklappt. b) Allgemeines Beispiel für eine FEM Berechnung der Wärmestromdichte an einem solchen Rohr. Die stärksten Abzehrungen finden auf den Rohrfanken statt (weiße Pfeile) an denen die größte Wärmestromdichte auftritt (schwarze Pfeile).

- Ergebnis:

Der Wärmestrom leitet den Stoffstrom aus gasförmigen Chlor und Salzen, die auf den Rohroberflächen schmelzen, kontinuierlich und lokal auf die Rohrflanken. Die Rohre werden nicht an ihrer heißesten Stelle abgezehrt, sondern am Ort der höchsten Wärmestromdichte.

Theoretisch bräuchte man auf den Abströmseiten der Rohre nur eine geringe Schichtdicke des Korrosionsschutzes, weil dort kaum Abzehrung stattfindet. Die Rohrflanken oder die angeströmten Rohrhälften brauchen dagegen einen Korrosionszuschlag. Die bewährten Thermischen Spritzschichten und Auftragschweißungen werden modifiziert und neue Schutzschichten werden momentan noch erprobt.

3 Zusammenfassung

In den drei gezeigten Beispielen finden Abzehrungen an keramischen und metallischen Werkstoffen im Bereich der Verdampfer und Überhitzer nicht an Orten der höchsten Oberflächentemperatur statt, es ist sogar das Gegenteil der Fall, sondern am Ort der höchsten Wärmestromdichte.

Es sind jeweils unterschiedliche chemische Reaktionen am Wirken, aber die treibende Kraft ist bei allen Beispielen die Wärmestromdichte. Dieser Zusammenhang ist einfach zu verstehen: die Eigenschaften eines Stoffes/ einer Phase/ einer Spezies (z.B. Salz oder Aschepartikel) hängen von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und der gegebenen Temperatur ab (Thermodynamik der Phasen). Die Temperaturgradienten, die der Richtung und Stärke der Wärmestromdichte folgen, wirken dabei als Gefälle auf dem sich korrosiv wirkende Salze in Richtung der Rohre bewegen oder silikatische Schmelzen das Feuerfest angreifen. Die Intensität der Korrosion wird ebenfalls von der Wärmestromdichte beeinflusst, sowie von der Verfügbarkeit von Chlorgas, oder den Schmelzpunkten von Salzen, oder der Zusammensetzung silikatischer Schmelzen etc.

Insofern kann man von Wärmestromkorrosion sprechen. Der Wärmestrom leitet den Stoffstrom und wo er auftritt entsteht Korrosion. Es bleibt jeweils zu prüfen, durch welche chemische Verbindung (Chlor, Sulfate, Silikate, Alkalien etc.) die aufgetretene Abzehrung verursacht wurde.

Bei der Planung von Abhilfemaßnahmen gegen Korrosion und bei neuen Bauteilen sollten deshalb möglichst immer wärmetechnische Modellierungen mittels FEM durchgeführt werden. Bei den Abhilfemaßnahmen können die geschädigten Bauteile und deren Materialeigenschaften analysiert und im Modell variiert werden, um eine technisch und wirtschaftlich optimierte Lösung zu finden. Diese können mit der Werkstoffsonde innerhalb weniger Wochen bei laufendem Betrieb getestet werden. Beim Neubau bleibt das ohne die empirischen Erfahrungen leider immer sehr theoretisch, aber es sollte vor allem auf die Oberflächengestaltung geachtet werden (nicht mittels QA/QC gemäß der üblichen Normen, sondern qualitätsoptimierend an Hand der bestehenden Erfahrungen).

4 Ausblick

Aus den gezeigten und vielen anderen Betriebserfahrungen (www.chemin.de) ergeben sich weiterführende Überlegungen.

4.1 Korrosionsdiagramme (Flingern)

Die Betrachtung der Korrosion in der Relation von absoluten Rauchgas- und Materialtemperaturen schließt offensichtlich nicht alle wichtigen Parameter ein. Hier ist im besonderen das seit den 1980er Jahren verwendete Korrosionsdiagramm gemeint, das empirisch in der MVA in Düsseldorf-Flingern erarbeitet wurde. Das Flingern'sche Korrosionsdiagramm basiert auf der Verfahrenstechnik, Fahrweise und Abfallzusammensetzung der späten 1970er Jahre und mag für Korrosion durch Verzunderung geeignet sein.

In den oben gezeigten Beispielen variieren die Oberflächentemperaturen und direkt anliegenden Rauchgas-temperaturen kaum. Trotzdem liegen die Bereiche mit und ohne Korrosion nur wenige bis mehrere Millimeter nebeneinander und ausgerechnet am Ort mit der geringeren Oberflächentemperatur nimmt die Korrosion zu. Es entscheidet also weniger der relative Temperaturunterschied zwischen Rauchgas und Materialoberfläche und auch nicht die absolute Materialtemperatur über die Korrosion, sondern der lokal fließende Wärmestrom. Die Wärmestromdichte ergibt sich unter anderem aus dem Temperaturunterschied zwischen Rauchgas und Materialoberfläche und wird zudem von weiteren Parametern beeinflusst, z.B. von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Belags, dessen Struktur (locker, dicht, gesintert, geschmolzen etc.), Anströmung und Strömungsgeschwindigkeiten etc.

Man kann die absoluten Temperaturen so sehen, dass sie ein Temperaturfenster umrahmen, in dem Salze korrosiv reagieren können. Auf dieser Basis könnte man Korrosionsdiagramme empirisch erstellen, in dem die verschiedenen korrosiven Salze einzeln betrachtet werden und auf Basis von Wärmestromdichten dargestellt werden.

4.2 Temperaturabhängige Korrosions-/ Abzehraten (Arrhenius-Darstellung)

Die obigen Beispiele zeigen, dass kleine Unterschiede in der Gestaltung der Materialoberfläche zu lokalen Spitzen der Wärmestromdichte und in Folge zur Erhöhung der Abzehrrate führen, obwohl die absolute Temperatur am Ort der Korrosion sogar um einige Kelvin abnimmt. Das Prinzip gilt sowohl für den heißen Teil der Kessel (Verdampfer und Überhitzer), als auch für den kalten Teil (ECO und Rauchgasreinigung mit Taupunkt- und Deliqueszenzkorrosion) mit den dort vorhandenen Kältebrücken (diese definiert sich sogar aus der abfließenden Wärme).

Dagegen zeigen die aus Laborversuchen bekannten Korrosionsraten, dass sich diese z.B. alle 20 Kelvin verdoppeln (sog. Arrhenius-Darstellung). Im Labor werden die Korrosionsraten an kleinen, rechteckigen Metallstückchen erprobt, die in Kammern mit homogener Verteilung von Temperatur und Atmosphäre liegen. In der Regel werden hier Variationen in der Zusammensetzung einer Legierung getestet. Werden solche Versuche unter Belägen gemacht, dann werden diese aus reinen Substanzen in festgelegten Verhältnissen angemischt.

Der Widerspruch zwischen Betrieb und Labor ist bekannt, wird aber nur selten so beschrieben [2]. Aber es ist nur ein scheinbarer Widerspruch, der einen wichtigen Zusammenhang erklärt:

...Die absolute Materialtemperatur ermöglicht den korrosiven Stoffe ihre Korrosivität (Laborversuch)

...und der Wärmestrom (Kesselbetrieb) leitet den Stoffstrom und erhöht so die Häufigkeit von Korrosion je Ort.

Deshalb sollten Korrosionsversuche mittels der oben gezeigten Werkstoffsonden im Kessel durchgeführt werden. Die Rahmenbedingungen werden durch die Inhomogenität des Brennstoffs Abfall nicht konstant sein. Die Werkstoffsonde wird vielleicht nicht genau am Ort der stärksten Korrosion platziert werden können. Es gibt also viele Gründe zu sagen, dass auch die Werkstoffsonde nur ein Modellversuch ist. Aber mit ihr werden die realen Produkte mit fast allen Eigenschaften aus dem Herstellungsprozess, der chemisch-stofflichen Zusammensetzung (z.B. Entmischungen in Metallen, Verteilung von Korn und Bindemittel in Keramiken etc.), der Form der Oberfläche (Wärmestromdichte), etwaige Produktionsmängel etc. getestet. Und durch die Wiederholung eines Tests kann auch die Reproduzierbarkeit überprüft werden.

4.3 Erosion, Online Reinigung (blanke Rohroberflächen)

Die Erosion wurde im vorliegenden Beitrag nicht thematisiert. Aber sie ist ein geeigneter Prozess die Oberflächen keramischer und metallischer Bauteile einer hohen Wärmemenge und der resultierenden Wärmestromdichte auszusetzen. Abzehrungen können also durch ungewolltes Abplatzen der Beläge (Lastwechsel, Störungen etc.) oder gewolltes Reinigen (Spritzen, Sprengen etc.) begünstigt werden. Mittels Wärmestrommessungen könnte man das Problem von ungewollter, zu intensiver Reinigung überwachen und Reinigungen nur bei Bedarf durchführen.

5 Literatur

- [1] Magel, G.; Molitor, D.; Bratzdrum, C.; Koch, M. & Aleßio, H.-P. (2012): Wie kommt die Wärme ins Rohr? Korrosion ist oftmals ein Symptom hoher Wärmestromdichte. In: Energie aus Abfall, Band 9. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 373-390, verfügbar auf www.chemin.de
- [2] Kawahara, Y. (2006): Evaluation of high-temperature corrosion life using temperature gradient corrosion test with thermal cycle component in waste combustion environment. *Materials and Corrosion*, Vol. 57, 1: 60-72
- [3] Herzog, T.; Molitor, D. & Spiegel, W. (2011): Einfluss von Wärmestromdichte und Eigenschaften des Schweißguts auf die Abzehrung von Schweißungen. In: Beckmann, M. & Hurtado, A. (Hg.): Kraftwerkstechnik, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 321-336, verfügbar auf www.chemin.de
- [4] Herzog, T.; von Trotha, G. & Molitor, D. (2013): Von Korrosion lernen - Welche Herausforderungen stellt der Betrieb, was ist schweißtechnisch beim Korrosionsschutz durch Cladding machbar? In: Energie aus Abfall, Band 10. Neuruppin : TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 473-488, verfügbar auf www.chemin.de