

Spiegel, W.; Magel, G.; Herzog, T.; Müller, W.; Schmidl, W.:

## **Empirische Befunde am Kessel: Wärmestromdichte korreliert mit Korrosionsdynamik**

Erschienen in: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 7), TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2010, S. 271-286

### **1. Denken in Temperaturgradienten**

Alltagserfahrungen des Menschen prägen und verändern seine Erwartungshaltung gegenüber Temperaturen. So ist z.B. die Wortschöpfung der „gefühlten Temperatur“, als berechnete Abweichung von der objektiven Temperatur, Ausdruck von Empfindungen. Der Wärmeaustausch des Menschen mit den ihn umgebenden Stoffen ist die Folge von Temperaturunterschieden verbunden mit den jeweils vorherrschenden Mechanismen der Wärmeübertragung – Leitung, Konvektion und Strahlung. Strömende Fluide erhöhen den Wärmeübergang. Der Mensch „spürt“ die Wirkungen von Temperaturunterschieden und den Wärmeübertragungsmechanismen, also zwischen Körpertemperatur und unmittelbarer Umgebungstemperatur und die Einwirkung von Strahlung, auf seiner Haut. Zudem kann der Mensch das *Wärmeverhalten* von Gegenständen erspüren, sobald er sie berührt (z.B. Holz „wärmer“ als Stahl). Die Haut ist Grenzmedium und zugleich das Sinnesorgan für die Empfindung von *Wärme/Kälte*.

In diesem Bild entspricht der Stahl der Kesselrohre der Haut des Menschen. Die meist 5 mm dicke *Stahlhaut* ist die vermittelnde Wand zwischen dem Feuerraum und dem Siedewasser oder Dampf. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf den Strahlungsteil des Kessels, so dass der Wärmeübergang vom Feuerraum auf die Wand im Wesentlichen durch Strahlung erfolgt. In der Wand wird der Wärmestrom durch Leitung übertragen und es bildet sich ein entsprechender Temperaturgradient aus, der aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kesselstahl relativ gering ist. Je nach Siede- bzw. Verdampfungszustand und Strömungsverhältnissen ergibt sich ein Temperaturverlauf von der Rohrrinnenwand in das Kesselwasser bzw. Wasser/Dampf-Gemisch. Sind die Kesselrohre auf der Außenseite (Feuerraumseite) nicht *blank*, sondern mit keramischen oder metallischen Schutzschichten beschichtet, mit Feuerfestwerkstoffen verkleidet und/oder mit sogenannten Belägen verschmutzt, so bedingt das einen zusätzlichen Widerstand für die Wärmeleitung und die Ausbildung von Temperaturgradienten abhängig von den Wärmeleiteigenschaften der zusätzlichen Schicht(en)<sup>1</sup>. Im Folgenden wird für die genannten Schichten auf der Rohraußenseite, einschließlich der Beläge aus Korrosionsprodukten, der Begriff *Medium* verwendet. Ablagerungen und Korrosionsschichten an der Rohrrinnenseite finden in den folgenden Ausführungen keine Beachtung, d.h. es werden ausschließlich die Temperaturgradienten in den Medien auf der Rauchgasseite des Kesselrohres betrachtet.

<sup>1</sup> Hinterlüftete Plattensysteme seien aufgrund der deutlich komplexeren Verhältnisse der Wärmeübertragung hier nicht weiter betrachtet.

Die relevanten physikalischen Grundlagen für die hier betrachteten Prozesse werden nur soweit aufgeführt, wie es zum Verständnis der Thematik erforderlich ist. Der Fokus des Beitrages liegt im Schnittbereich der Wärmeübertragung, der Thermodynamik von Salzen und der chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion in Dampferzeugern mit schwierigen Brennstoffen.

Auf der Rauchgasseite des Kesselrohres ergeben sich - konstruktiv vorgegeben (Schutzschichten) oder durch betriebliche Prozesse erzeugt (Beläge, Korrosionsprodukte) - unterschiedliche Zustände bezüglich Art, Dicke und Zusammensetzung der *Medien*, die im Laufe einer Reisezeit deutliche physikalische und chemische Änderungen durchlaufen. Das Siedewasser bzw. Dampf als Wärmesenke erzwingt in dem Kesselrohr und den angrenzenden Medien wie erwähnt einen Temperaturgradienten. Dies gilt für abgelagerte Beläge oder Korrosionsprodukte, für Schutzschichten (keramisch/metallisch) wie auch für vorbeiströmendes Rauchgas.

Für das ungeschützte (blanke) Kesselrohr gilt, dass es unmittelbar mit dem Rauchgas im Feuerraum im Kontakt steht. Im Strahlungsteil des Kessels erfolgt der Wärmeübergang wie erwähnt im Wesentlichen durch Strahlung (Gasstrahlung, Flammenstrahlung, Partikelstrahlung), überlagert durch Konvektion aufgrund des vorbeiströmenden Rauchgases. Im Feuerraum selbst stellt sich im Rauchgas bedingt durch die Strömungs- und die Wärmeübertragungsverhältnisse ein Temperaturfeld ein (d.h. es liegen entsprechende Temperaturgradienten vor). Durch die Prozessführung der Verbrennung sollte eine möglichst gute Durchmischung (Turbulenz) erreicht werden, so dass sich ein möglichst gleichmäßiger Temperaturabbau über dem Rauchgasweg - abhängig von den Wärmeübertragungsverhältnissen - ergibt.

Diese Situation wird komplexer, sobald sich zwischen Rohroberfläche und Rauchgas weitere Medien „dazwischendrängen“, entweder beabsichtigt platziert z.B. in Form von Feuerfestprodukten bzw. metallischen Schutzschichten oder unbeabsichtigt, z.B. in Form von Verschmutzungen oder Korrosionsprodukten. Die Ausbildung der Temperaturgradienten ist u.a. abhängig von der Anordnung und den Wärmeleiteigenschaften der Medien - aufgrund von Schichtungen in unterschiedlichen Ausrichtungen kann es zur Richtungsabhängigkeit von Wärmeleitwiderständen kommen, poröse Schichten mit Gaseinschlüssen führen i.d.R. zu höheren Wärmeleitwiderständen, offene Porosität kann hingegen die Wärmeübertragung begünstigen. Weiter beeinflussen kondensierende oder verdampfende Stoffe innerhalb der Medien (Stichwort: Salzsäure) die Wärmeübertragung. Der sich ergebende Temperaturgradient im Medium ist darüber hinaus abhängig von der zu transportierenden *Wärmemenge* je Fläche, d.h. der Wärmestromdichte. Grundsätzlich gilt:

(1) Je geringer die Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Mediums ist, desto steiler ist der Temperaturgradient im Medium (bei ansonsten konstanten Bedingungen, also gleiche Dicke des Mediums, gleiche Porosität, gleiche Wärmestromdichte) und desto heißer ist die rauchgasseitige Oberfläche des Mediums.

(2) Je höher die Porosität des jeweiligen Mediums ist, desto steiler ist der Temperaturgradient im Medium (Randbedingungen wie oben konstant) und desto heißer ist die rauchgasseitige Oberfläche des Mediums.

(3) Je mehr die Poren in Form von Lagen ausgebildet sind (z.B. bei blätterteigartigen Korrosionsschichten – gleichbedeutend mit Reihenschaltung von zusätzlichen Widerständen), desto steiler ist der Temperaturgradient im Medium (Randbedingungen konstant) und desto heißer ist die rauchgasseitige Oberfläche des Mediums.

(4) Je höher die Wärmestromdichte ist, die durch das jeweilige Medium fließt, desto steiler ist der Temperaturgradient im Medium (Randbedingungen konstant) und desto heißer ist die rauchgasseitige Oberfläche des Mediums. Hier spielt die durch Strahlung aus dem Rauchgas übertragene Wärme meist die entscheidende Rolle.

Anmerkung: Mit zunehmender Oberflächentemperatur des Mediums überlagert sich den oben dargelegten Abhängigkeiten auch der Effekt, dass die auf das absorbierende Medium eingestrahlte Wärme geringer wird und der Temperaturgradient damit um diesen Anteil flacher wird.

Die vier genannten Einflussgrößen auf den Temperaturgradienten eines Mediums sind in vielen praxisrelevanten Szenarien als dynamisch zu bewerten, d.h. sie sind Änderungen in Abhängigkeit von der Zeit unterworfen. So ergeben sich z.B. im Laufe der Betriebszeit des Kessels gravierende Änderungen für diese Einflussgrößen. Hierzu einige Beispiele:

- Mineralumwandlungen in Feuerfestprodukten (Oxidation, Mineralsprossung) füllen Poren aus und verbrauchen damit Porosität und verändern somit die Wärmeleitfähigkeit des Mediums.
- Korrosionsprodukte (des Kesselrohres und/oder von metallischen Schutzschichten) „wachsen“ als neues Medium heran. Sie sind meist schlecht wärmeleitend und weisen je nach Korrosionsart sehr unterschiedliche Porosität auf, z.T. auch schichtige Porosität („Blätterteig“).
- Rauchgasseitig lagern sich Inhaltsstoffe des Rauchgases ab (Beläge). Hierbei gibt es ein breites Spektrum, das von dünnen, porenarmen, emaille-artigen Salzkrusten auf Cladding bis hin zu stark porösen, dicken Ascheschichten oder extrem dicken, panzerartigen Schlackeanbackungen reicht. Beläge senken in der Regel die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffsystems (Schutzschichten + Beläge) und verflachen damit die Temperaturgradienten in den feuerfesten oder metallischen Schutzschichten, die sich zwischen Kesselrohr und Belag befinden.
- Bedingt durch Spannungen in Feuerfestprodukten kann sich an Mediumsgrenzen ein Spalt ausbilden (z.B. Grenze Rohr – Gießbeton oder Gießbeton – SiC-Platte). Dies verändert dramatisch die Temperaturgradienten in den Medien und erhöht auch erheblich die Temperatur der rauchgasseitigen Mediumsoberfläche, da der Wärmetransport über den Spalt hinweg gestört wird.

Anmerkung: Häufig sind die Medien schichtig übereinandergestapelt (z.B. Korrosionsprodukte - Feuerfestbeton – SiC-Platte – Aschebelag). Änderungen der oben genannten Einflussgrößen innerhalb eines Mediums und resultierende Änderungen des

Temperaturgradienten verändern auch die Temperaturgradienten aller angrenzenden Medien.

Der Temperaturgradient innerhalb eines Mediums (z.B. Feuerfest) kann mehr als 100 Kelvin umfassen. Am Beispiel eines Schnittes quer durch den 1. Zug einer 40 bar MVA am oberen Ende der Zone der 17.BImSchV ergibt sich als untere Temperaturgrenze ca. 250°C (Rohr) und als obere Temperaturgrenze ca. 900°C (Rauchgas im Zentrum des Zuges), also ein möglicher Gradient in einer Abfolge von festen und gasförmigen Medien von ca. 650 Kelvin. Alle Temperaturen zwischen den 250°C und den 900°C sind für einen Ort in den beteiligten Medien verwirklicht. Die Temperatur der rauchgasseitigen Oberfläche des Feststoffsystems (z.B. bestehend aus Korrosionsprodukten, Schutzschichten und Belägen) bildet die obere Grenze und das Kesselrohr die untere Grenze der Temperaturgradienten in den Feststoffsystemen.

Dieses „Denken in Temperaturgradienten“ lässt sich somit auch als „Denken in Isothermen“, z.B. im Abstand von 50 Kelvin zueinander, verstehen. Je dichter die Isothermen in den Feststoffsystemen verlaufen, umso größer ist der Wärmestrom bzw. desto steiler ist der Temperaturgradient (ähnlich wie an den Isohypsen in Wanderkarten die Steilheit von Bergen abzulesen ist). Im Rauchgas sind diese Isothermen vielen dynamischen Einflussgrößen unterworfen (u.a. Schiefungen, Rückströmungen) und damit bereits im Bereich von Sekunden nicht ortstabil. Demgegenüber sind die Isothermen in den Feststoffsystemen als ortstabiler einzustufen. Denn solange sich die Dicke und die Porosität des Feststoffsystems nicht ändern, ist die Lage der Isothermen ausschließlich abhängig von der Wärmestromdichte.

Ausgehend von 50-Kelvin-Isothermen ergibt sich für den im oben genannten Beispiel gegebenen Temperaturgradienten von 650 Kelvin also eine Schar von 12 Isothermen. Wie viele davon im Feststoffsystem liegen und wie viele im Rauchgas, hängt von den oben beschriebenen Parametern ab und ist - wie erwähnt - auf der Rauchgasseite auch von sehr dynamischen Einflussgrößen abhängig. Für den Fall, dass die Feststoffsysteme porös sind, wobei hier immer die offene Porosität gemeint ist, ist zudem zu beachten, dass sich aufgrund von Stoff- und Temperaturgradienten (auch aufgrund der temperaturabhängigen Dichteänderung des Rauchgases) ein vor allem durch Diffusion getragenes Strömen in die Poren hinein ausbildet, sodass gewisse Massenströme des Rauchgases alle 12 Isothermen erreichen. Dieses Strömen bzw. die Diffusionsvorgänge in die Beläge hinein werden auch durch die stets gegebenen Druckschwankungen im Rauchgas unterstützt.

Aus Korrosionssicht sind diese „Isothermenlandschaften“ die wesentliche Einflussgröße für das Verhalten der die Korrosion bedingenden chloridischen Salze. Denn die stofflichen Eigenschaften der chloridischen Salze, also (1) deren Aggregatzustand (gasförmig, flüssig, fest) und (2) deren Partialdruck im umgebenden Gasraum bei flüssigem oder festem Zustand, sind an die Temperatur des jeweiligen Betrachtungsortes geknüpft. In diesem Zusammenhang ist folgendes relevant:

- Das Rauchgas ist ein „Mischmedium“ diverser Gase, wobei die Anteile an Stickstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und Sauerstoff Hauptkomponenten sind. Nebenkomponenten sind u.a. gasförmig gelöste Salze, die als „Salzdampf“

bezeichnet werden können. Dieser Salzdampf entsteht bei den hohen Temperaturen der Verbrennung.

- Die für schwierige Brennstoffe typische Form der chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion ist an die (langlebige) Präsenz von chloridischen Salzen in den Feststoffsystemen gebunden.
- Im unmittelbaren Kontakt dieser Salze zum Rohrwerkstoff besteht die Möglichkeit zur Salzschnmelzenkorrosion.
- Ohne direkten Kontakt zum Rohrwerkstoff wirkt zwischen Salz und Rohrwerkstoff der (rück-)verdampfte Anteil des Salzes im gemeinsamen Gasraum (Partialdruck). Dies führt unter bestimmten Bedingungen (nahezu kein Sauerstoff) zu einer Umwandlung des Stahls in Eisenchlorid. Schützende Oxidschichten (Zunder) werden dabei überwunden (durchdrungen) und bleiben somit wirkungslos.
- Diese Korrosionsmechanismen sind an feste (oder flüssige) chloridische Salze gebunden. Aufgrund der Brennstoffzusammensetzung sind bestimmte chloridische Salze besonders relevant. Hierzu gehören Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Zinkchlorid und Bleichlorid.
- Das heiße Rauchgas, z.B. im Zustand nach der letzten Zugabe von Verbrennungsluft, kann diese chloridischen Salze in hoher Menge aufnehmen, also gasförmig transportieren.
- Nach der Abkühlung des Rauchgases entlang des Wegs durch den Kessel, z.B. am Kesselende bei 200°C, sind nur noch sehr geringe Anteile dieser chloridischen Salze dampfförmig. Mehr als 90% des zunächst dampfförmigen Anteils sind aus der „Gasmischung“ verschwunden. Stattdessen werden diese Salze als sehr feine, zunächst aerosolartige Partikel im Rauchgas weitertransportiert, ähnlich dem Übergang von Luftfeuchtigkeit zu Nebel. Der Beginn dieses Übergangs ereignet sich für jedes der oben genannten chloridischen Salze bei einer bestimmten Temperatur (auch abhängig von der Fracht am jeweiligen gelösten Salz; sog. Sättigungskonzentration). Im Nachfolgenden wird diese Temperatur als „Grenztemperatur“ bezeichnet.
- Der Temperaturgradient von 1000°C bis hinunter zu 200°C enthält somit eine Reihe von Grenztemperaturen, bei deren jeweiliger Unterschreitung ein bestimmter Salznebel im Rauchgas entsteht, also „sichtbar“ wird. Je tiefer die Temperatur sinkt, desto „bunter“ und mengenmäßig mehr wird die Mischung aus den verschiedenen chloridischen Salznebeln. „Sichtbar“ werden bedeutet aus Korrosionsperspektive vor allem „ablagerungsfähig werden“, also „kann teilnehmen am Aufbau eines Belags“, d.h. „kann dauerhaft nahe der Wärmetauscheroberfläche verbleiben“ bzw. „kann vom transportierten Zustand in einen stationären Zustand übergehen“.
- Diese (frachtabhängigen) Grenztemperaturen der chloridischen Salze, d.h. deren jeweilige Sättigungskonzentration, liegen für Natriumchlorid bei ca. 800°C, für Kaliumchlorid bei ca. 750°C, für Bleichlorid bei ca. 400°C und für Zinkchlorid bei ca. 300°C.

Anmerkung: Die genannten Temperaturangaben beziehen sich auf mittlere, typische Frachten dieser Salze in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung bzw. EBS-Anlagen. Abhängig vom Brennstoff und der Feuerung können diese Frachten bzw. Konzentrationen in

weiten Grenzen schwanken. Entsprechend verschieben sich auch die Temperaturen der Sättigungskonzentrationen für die jeweiligen Salze.

Weitere Anmerkung: Der Begriff Grenztemperatur beschreibt dabei das Erreichen des Ortes der Sättigungskonzentration für ein bewegtes Medium in einem Stoffsystem mit fallendem Temperaturgradienten. Somit ist die Grenztemperatur nicht gleichzusetzen mit einer „Grenze der Löslichkeit“ eines Salzes. Vielmehr sind auch nach dem Unterschreiten der Grenztemperatur noch Frachten dieses Salzes dampfförmig, entsprechend dem Verlauf der Sättigungskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur. So sinkt z.B. die Sättigungskonzentration von Bleichlorid von ca. 100 mg/Nm<sup>3</sup> bei 400°C auf ca. 1 mg/Nm<sup>3</sup> bei 300°C, d.h. innerhalb von 100 Kelvin eines abnehmenden Temperaturgradienten auf diesem Temperaturniveau werden 99% des dampfförmigen Bleichlorids *ausgeschieden*, also zu Aerosolen bzw. Bestandteilen des Belags (und innerhalb der ersten 20 Kelvin sind es bereits ca. 50%).

In den oben beschriebenen Temperaturgradienten in der Grenzschicht des Rauchgases senkrecht zur Strömungsrichtung können diese Grenztemperaturen für eines oder mehrere der genannten Salze unterschritten werden. Weil es also zu ersten Nebelschwaden aus Salzaerosolen gerade an den Orten kommt, die sehr nahe zur Wärmetauscheroberfläche liegen, wird die Ablagerung dieser Aerosole auf der Oberfläche von Feststoffsystem begünstigt. Je *kälter* die Oberflächen der Feststoffsysteme sind, die mittels Leitung die Wärme in Richtung Kesselrohr weitertransportieren und je länger dieser Zustand entlang des Rauchgasweges gegeben ist (und kein Durchmischungseffekt hinzukommt, wie z.B. bei Umlenkungen der Rauchgasströmung), desto ausgeprägter sind die Gradienten im Rauchgas und desto höhere Frachten an chloridischen Salzen und umso mehr Salzspezies in umso größeren Rauchgasvolumina sind als Nebel präsent und können somit an der Belagsbildung teilnehmen.

Die Beteiligung von Salzen am Belagsaufbau ist also begünstigt, wenn möglichst viele der Isothermen mit möglichst breitem Abstand zur Feststoffsystemoberfläche im Rauchgas liegen, d.h. das Rauchgas der Grenzschicht weit abgekühlt ist. Hierbei können vergleichsweise große Frachten an Salzen zur Ablagerung kommen, da der gesamte vorbeiströmende Rauchgasvolumenstrom beteiligt ist – im Gegensatz zu den oben bereits erwähnten Effekten des Ein- und Ausströmens von Rauchgas in die Poren der Feststoffsysteme.

Ein zusätzlicher Effekt für hohe Frachten an Salznebeln nahe zur Feststoffsystemoberfläche ergibt sich dadurch, dass sich zwischen der wandnahen Grenzschicht des abgekühlten Rauchgases und den heißeren Rauchgasen Konzentrationsgefälle bezüglich der dampfförmig vorliegenden Salzanteile ergeben, die zu einem Stofftransport mittels Diffusion in Richtung des Konzentrationsgefälles (hier Wand) führen.

Anmerkung: Durch Störung der wandnahen Grenzschicht, z.B. durch eine Stufe im Wandaufbau an der Oberkante Feuerfest, kommt es zu einem „Durchmischen“ der Grenzschicht mit heißerem Rauchgas. Das damit verbundene lokale Anheben der

Rauchgastemperatur lässt die Löslichkeit der Salze ansteigen und kann zu einem Wiederauflösen von Aerosolen beitragen. In der Folge können lokal höhere dampfförmige Salzfrachten vorliegen als im übrigen Rauchgas. Zugleich unterstützt diese Durchmischung, aufgrund der Wandnähe, ein rasches Abkühlen und damit ein sehr schnelles Durchschreiten von Grenztemperaturen und damit eine Ausbildung von sehr feinem Salznebel. Die Ortskonstanz derartiger Störungen ergibt auch eine lokale Begrenzung der Anreicherung von Salznebeln und damit von Salzanteilen im Belag. In der Praxis lässt sich vielfach beobachten, dass damit die Korrosionsdynamik an diesen Orten erhöht wird.

Demgegenüber ist das in die porösen Feststoffsysteme einströmende bzw. diffundierende Rauchgas anders zu bewerten:

- Je nach der rauchgasseitigen Oberflächentemperatur der Feststoffsysteme und der korrespondierenden Temperatur des angrenzenden Rauchgases sind bestimmte Grenztemperaturen bereits unterschritten und die diesbezüglichen Salze werden auf der Oberfläche als belagsbildende Aerosole - also als Salzgemenge - eingebunden.
- Das in die Poren einströmende bzw. diffundierende Rauchgas wird gemäß dem gegebenen Temperaturgradienten im Feststoffsystem weiter abgekühlt und durchläuft somit an verschiedenen Orten die jeweiligen Grenztemperaturen.

Wenn man eine rauchgasseitige Oberflächentemperatur der Feststoffsysteme von z.B. 600°C annimmt, dann werden Natriumchlorid und Kaliumchlorid auf dieser Oberfläche abgelagert, während Bleichlorid erst innerhalb der Feststoffsysteme, bei ca. 400°C zur Ablagerung kommt; Zinkchlorid bei ca. 300°C.

Das Erreichen von Grenztemperaturen innerhalb des Feststoffsystems ist zwar durch niedrigere Rauchgasvolumina und damit geringere Salzfrachten geprägt, als im Fall des an der Feststoffsystemoberfläche vorbeiströmenden Rauchgases, aber es ist durch eine besondere Selektivität geprägt. Solange die Isothermen innerhalb des Feststoffsystems ortskonstant sind, wird die Grenztemperatur immer am gleichen Ort unterschritten und damit können nahezu monomineralische Salzlagen aufgebaut werden.

Anmerkung: Im Zuge dieser Prozesse kann sich bei langlebigen Feststoffsystemen eine von den kälteren Orten zu den wärmeren Orten hin gerichtete „Absperrung“ der Porosität durch die abgelagerten Salzsichten ergeben. So kann eine Bleichloridlage im Feststoffsystem die Ablagerung von Zinkchlorid unterbinden und entsprechend eine Kaliumchloridlage die Ablagerung von Bleichlorid (und Zinkchlorid).

Weitere Anmerkung: Aus diesen Überlegungen ergibt sich auch der „ideale Zustand“ (aus Korrosionsschutzsicht), dass die Wärme möglichst ohne Temperaturgradient „in das Rohr gelangen“ soll. Diesem Anspruch kommen die hinterlüfteten Platten nahe. Denn das Rauchgas sieht nur die durch Strahlung beheizte heiße Plattenoberfläche (die ihrerseits geringer verschmutzt, da keine verkittenden Salze gegeben sind) und es bildet sich im Rauchgas, solange es an hinterlüfteten Platten entlang strömt, kaum ein Temperaturgradient senkrecht zur Rauchgasströmung aus, d.h. es bilden sich kaum Salz-Aerosolnebel. Die Platte strahlt und transportiert die gesamte ausgekoppelte Wärme als Zwischenmedium zum

Rohr. Dazwischen sind nur noch die Luft des Spalts und sehr dünne Beläge auf der Rohroberfläche (Zunder und die wenigen Rauchgasinhaltsstoffe, die in den Spalt gelangen). Das Gas des Spalts ist stetig stark durchmischt - d.h. Gaswalzen - und wird auch stetig ausgetauscht. Zudem kann der sehr dünne Belag auf der Rohroberfläche nur wenige Kelvin Temperaturgradient ausbilden. Dieses Wärmetransportsystem ist somit nahezu frei von stabilen Temperaturgradienten, die ihrerseits Voraussetzung für eine Salzmobilität in Richtung Kesselrohr sind. Entsprechend gering sind die Korrosionsraten am Rohr hinter hinterlüfteten Platten.

## 2. Denken in Temperaturfenstern

Neben dem Denken in Temperaturgradienten lohnt aus Korrosionssicht auch das Denken in Temperaturniveaus bzw. *Temperaturfenstern*. Denn es ist nicht nur das Maß an Temperaturänderung pro Strecke relevant, sondern auch die sich an einem jeweiligen Ort einstellenden Absolutwerte der Temperatur und insbesondere deren zeitliche Änderung. Diese Relevanz von Temperaturniveaus ergibt sich aufgrund der thermodynamisch vorgegebenen „Schwellen“ (1) der Sättigungskonzentration (Grenztemperatur), (2) der Schmelztemperatur und auch anhand des Partialdrucks (bei gegebener Temperatur im festen oder flüssigen Zustand) der verschiedenen im Rauchgas transportierten Salze.

Im vorhergehenden Kapitel wurden bereits die typischen Grenztemperaturen der Sättigungskonzentration von chloridischen Salzen (Übergang „gasförmig“ zu „Feststoff“) genannt. Mit Bezug auf diese Salze ergibt sich ein Spektrum von relevanten Rauchgastemperaturen von ca. 800°C für Natriumchlorid bis zu 300°C für Zinkchlorid. Im Folgenden werden diese Grenztemperaturen als

- 750-800°C-Isotherme von Alkalichloriden
- 400°C-Isotherme von Bleichlorid
- 300°C-Isotherme von Zinkchlorid

bezeichnet.

Analog dazu ergibt sich für die Temperaturen des Schmelzens bzw. Erstarrens ein Spektrum von ca. 800°C für Natriumchlorid und Kaliumchlorid, von ca. 500°C für Bleichlorid und von ca. 320°C für Zinkchlorid. Die Temperaturen des Schmelzens bzw. Erstarrens (also Phasenübergang fest/flüssig) der „reinen“ Salze liegen immer höher als die Temperaturen von Mischsalzen. Die meisten dieser Salze sind untereinander zur Mischsalzbildung in beliebigen Proportionen fähig. Hinzu kommt, dass dies viele sulfatische Salze mit einbeziehen kann. Damit ergeben sich Temperaturen des Schmelzens bzw. Erstarrens von ca. 520°C für Alkali-Mischsalze, von ca. 400°C für Alkali-Blei-Mischsalze und von ca. 230°C für Alkali-Zink-Mischsalze (jeweils eutektische Minimumtemperaturen der Mischsalze).

Die Grenztemperatur (Sättigungskonzentration) liegt z.B. für Bleichlorid im Bereich von 400°C. Da Bleichlorid erst bei ca. 500°C schmilzt, liegt das Aerosol als Feststoff vor. In einer Mischung von Bleichlorid und Kaliumchlorid sinkt der Schmelzpunkt aber bis auf ca. 400°C.



Somit kann Bleichlorid in der Form dieses Mischsalzes an den Orten, wo es aus der Gasphase ausgeschieden wird, als Flüssigkeit (Salzschmelze) vorliegen. Für eine Schmelze ist es möglich, innerhalb der gegebenen Porosität bzw. entlang von Rissen zu fließen, auch entlang des Temperaturgradienten in Richtung kälterer Orte, solange, bis die Schmelztemperatur unterschritten wird (dies verstärkt die Tendenz zu einem Verfüllen der Poren und damit zur Ausbildung einer gasdichten Schicht, d.h. dieses Gefüge bedingt auch den Ausschluss von Sauerstoff; eine wichtige Voraussetzung für hohe Korrosionsdynamik).

Nachfolgend werden die Auswirkungen dieser temperaturabhängigen Zustände am Beispiel einer Belagsbildung auf einem blanken Kesselrohr näher erläutert:

Wie oben beschrieben ergibt sich in einem Schnittbild senkrecht zur Rauchgasströmung parallel zum Temperaturgradienten im Rauchgas in Richtung der Wärmetauscherfläche ein geschichteter Salznebel-Zustand (nach entsprechender Strömungsstrecke). Mit der Annahme eines z.B. 900°C heißen Rauchgases im Zentrum und einer blanken Wärmetauscherwand (noch ohne Ablagerungen) von 250°C Oberflächentemperatur, ergibt sich in dem angrenzenden Rauchgas ein Temperaturgradient, der alle dazwischen liegenden Temperaturen zwiebelschalenartig abbildet. Die Dynamik des Prozesses prägt diesem Zustand Änderungen auf, u.a.:

- Je länger die Strecke wird, entlang der das Rauchgas unter diesen Bedingungen strömt, desto breiter werden die kühleren Zonen. Die von Salznebeln erfassten Rauchgasvolumina vermehren sich und an einem gegebenen Ort, dessen Temperatur unterhalb der Grenztemperatur des betrachteten Salzes liegt, steigt die Fracht an diesen Salzaerosolen (vgl. auch Aussagen zur Diffusion in Kapitel 1).
- Parallel dazu verarmt das Rauchgas beim Abkühlungsvorgang nahe der Wärmetauscheroberfläche an den jeweils gerade hinzukommenden Aerosolen aufgrund von deren Ablagerung (Belagsbildung). Damit können bei weiterer Abkühlung die dann neu hinzukommenden Aerosole gemäß ihrer relativen Anteile dominieren.
- Mit zunehmender Dicke von Ablagerungen auf der Wärmetauscheroberfläche bzw. mit zunehmender Dicke von entstehenden Korrosionsprodukten erhöht sich die Temperatur der Oberfläche des Feststoffsystems. Parallel zu dieser Erhöhung werden im ankommenden Rauchgas die Temperaturgradienten flacher und der Temperaturbereich wird eingeengt (also untere Grenztemperatur nicht mehr 250°C, sondern entsprechend höher). Die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Korrosionsschichten und Belägen (auch aufgrund der meist hohen Porosität) bedingt, dass bereits dünne Beläge die Grenztemperatur an deren Oberfläche deutlich anheben. Pro 0,1 mm Belag ergibt sich in erster Näherung eine Anhebung um ca. 10 bis 50 Kelvin (bezogen auf eine Wärmestromdichte von einigen Zehner KW/m<sup>2</sup> und eine Wärmeleitfähigkeit des Belags in der Größenordnung von 0,2 W/mK).

Der oben genannte „geschichtete Salznebel“ ergibt sich also parallel zum Temperaturgradienten im Rauchgas senkrecht zur Strömungsrichtung, sobald die Strömungsstrecke des Rauchgases im randnahen Bereich einen ausreichenden Temperaturgradienten erzeugt hat. Für den Fall des noch blanken Kesselrohres bildet sich mit zunehmender Annäherung an die Wärmetauscheroberfläche zunächst eine Zone mit Aerosolen von Natriumchlorid (Temperaturbereich ca. 800°C), dann von hinzukommendem

Kaliumchlorid (ca. 750°C), dann von hinzukommendem Bleichlorid (ca. 400°C) und schließlich von hinzukommendem Zinkchlorid (ca. 300°C) aus. Die größte Chance zur Ablagerung auf der Wärmetauscheroberfläche haben jeweils diejenigen Aerosole, die „als letzte in Sättigung gingen“ und „am nächsten zu dieser Oberfläche“ gebildet werden. Somit ergibt sich z.B. eine Reihung abnehmender relativer Anteile an Aerosolen, die auf der Belagsoberfläche abgelagert werden, von Zinkchlorid über Bleichlorid zu Kaliumchlorid mit zunehmender Belagsdicke.

Anhand vieler Korrosions-Schadensuntersuchungen im Strahlungsteil von abfallgefeuerten Dampferzeugern zeigt sich, dass das Mischsalz Kalium-Blei-Chlorid bei ungeschützten Rohren, also in einem Feststoffsystem das nur aus Korrosionsprodukten und Rauchgasablagerungen besteht, die größte Nähe zur Oberfläche des Kesselrohres erreicht, also die größte Bedeutung für die chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion hat. Diese Befunde zeigen zudem anschaulich, dass diese Salzschnmelze im Bereich der 400°C-Isotherme aufgrund ihrer Mobilität im flüssigen Zustand in der Lage ist (vgl. dazu auch Abb. 1):

- Jeden feinen Riss auszufüllen und
- dicke Schichten von „monomineralischer“ Salzschnmelze zu bilden.

Im Unterschied zur 400°C-Isotherme von Bleichlorid liegt die 300°C-Isotherme von Zinkchlorid bereits im Bereich der Oberflächentemperatur des Kesselrohres (und hat damit nur am Beginn der Belagsbildung eine „Zone der Stabilität“) und die 750-800°C-Isotherme von Alkalichloriden ist bereits mehr als dreifach so weit von der Rohroberfläche entfernt wie die des Bleichlorides. Auf diese Weise sind die Salz-Isothermen von 300°C „zu kalt“ und die von 750-800°C „zu heiß“. Die vom Bleichlorid eingenommene 400°C-Isotherme ist somit am wirksamsten, um mittels Partialdruck des Bleichlorid-Mischsalzes Verdampfungs-Chlorspezies gasförmig zum Kesselrohr zu bringen, getrieben durch den Temperaturgradienten über ca. 100 Kelvin und den Stoffverbrauch an der Korrosionsfront.

Anmerkung: Die Korrosionsbedeutung der 400°C-Isotherme setzt voraus, dass der Brennstoff die dafür notwendigen Stoffe „mitbringt“, also Chlor, Kalium und Blei im Brennstoff vorhanden sind. Aus Frachtuntersuchungen der CheMin GmbH im Rauchgas von Abfall-, EBS- und altholzgefeuerten Biomasseanlagen zeigt sich diesbezüglich, dass auch Blei als ein „omnipräsentes“ Element dieser Brennstoffe zu werten ist.

Als Fazit dieser Überlegungen ergibt sich:

Je näher die 400°C-Isotherme im Belag an der Rohroberfläche liegt, d.h. je steiler der Temperaturgradient ist, desto besser kann der Chlorpartialdruck dieser Salze den Werkstoff des Kesselrohres erreichen und damit die Korrosionsprozesse der chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion intensivieren.

*Abbildung 1: Vergleichende Bewertung der Verteilung von Bleichloridsalzen in den Belägen auf einer Verdampferwand (1. Zug, 40 bar) bei höherer (links) und niedrigerer (rechts) Abzehrrate. Erläuterungen siehe Text.*

Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 1 dargestellt. Es handelt sich um Befunde an einer Vorderwand oberhalb Feuerfest einer 40 bar EBS-Anlage. Bereiche dieser Vorderwand sind von Abzehraten bis  $> 0,5 \text{ mm}/1000\text{h}$  betroffen. Die jeweils linken Bilder zeigen den Zustand höherer Abzehrrate (ca.  $0,5 \text{ mm}/1000\text{h}$ ) und die jeweils rechten Bilder den Zustand geringerer Abzehrrate ( $< 0,1 \text{ mm}/1000\text{h}$ ). Im obersten Bild ist die Morphologie der Rohroberfläche und die Ausbildung der nach dem Abfahren erhalten gebliebenen Beläge gezeigt; anschließend ein Schnittbild durch den Belagsaufbau (REM). In Hellgrau erscheint der Kesselstahl, dunkelgraue Bereiche sind Korrosionsprodukte und weiß erscheinen die Bleichloride (schwarz: Poren, Spalten). Die beiden unteren Bilder sind element maps des blau markierten Ausschnitts für die Elemente Blei und Chlor. Aus den Gefügepositionen und der Morphologie der Bleichloride (genauer: Kaliumchlorid-Bleichlorid-Mischsalz) lässt sich ablesen, dass (1) Bleichlorid in einem bestimmten Abstand zur Rohroberfläche als Salzschmelze vorliegt, (2) Bleichlorid auch sehr dünne Risse und Poren in den Korrosionsprodukten ausfüllen kann und (3) Bleichlorid kaum in die unmittelbare Nähe der Korrosionsfront vordringt. Im Fall der höheren Abzehrrate ist die Lage der Schicht mit viel Bleichlorid  $< 100\mu\text{m}$  von der Korrosionsfront entfernt und im Fall der niedrigeren Abzehrrate  $> 200\mu\text{m}$ . In Abbildung 2 (Kapitel 3) sind die zugehörigen Unterschiede in den Wärmestromdichten dargestellt.

Anmerkung: Für die Ausbildung einer dynamischen Korrosion sind weitere Bedingungen und Eigenschaften des Belags von Bedeutung, auf die in diesem Beitrag nicht näher eingegangen wird. Hierzu gehören die oben bereits genannten Gefügeeefekte und Durchlässigkeiten für Gase (z.B. können schmelzflüssige Mischsalze „gasdichte“ Schichten im Belagsaufbau bilden und damit den Sauerstoffpartialdruck an der Korrosionsfront soweit beeinflussen, dass Eisenchlorid stabil wird). Hierzu gehören aber auch die Prozesse der Sulfatierung der chloridischen Salze. In diesem Zusammenhang kann es auch relevant sein, dass beim Einströmen des Rauchgases in das poröse Feststoffsystem das für die Sulfatierung notwendige  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  bereits an den heißeren Salzisothermen (Natriumchlorid und Kaliumchlorid) verbraucht wird und damit am Ort der Sättigung von Bleichlorid nicht mehr in ausreichendem Maße zur Verfügung steht.

### 3. Denken in Wärmestromdichten

Ausgehend von dem oben beschriebenen Ergebnis, dass der Abstand der  $400^\circ\text{C}$ -Isotherme im Belag zur Rohroberfläche ein wichtiger Parameter für die Korrosion (bzw. deren Dynamik) ist, stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen dieser Abstand ungünstig minimiert wird, d.h. unter welchen Bedingungen der Temperaturgradient im Belag steil wird. In Kapitel 1 wurde dazu dargelegt, dass dies durch eine schlechte Wärmeleitfähigkeit des Belags und/oder durch eine hohe Wärmestromdichte unterstützt werden kann.

Die Wärmeleitfähigkeit des Belags (d.h. auch Grad der Porosität) ist ein nicht beeinflussbarer Parameter. Demgegenüber ist die Wärmestromdichte ein Prozessparameter, der sich aus der Regelung des Gesamtprozesses ergibt und somit beeinflussbar ist.

Demnach ist zu erwarten, dass für den Fall einer wesentlichen Beeinflussbarkeit des Abstands der 400°C-Isotherme von der Rohroberfläche durch die Wärmestromdichte, auch ein Zusammenhang zwischen Wärmestromdichte und Korrosionsdynamik abgebildet werden kann. Abb. 2 zeigt ein Beispiel einer Schadensuntersuchung, bei der sich dieser Zusammenhang ergibt. Das in den letzten Jahren zusammen mit der TU Dresden entwickelte Verfahren der außen auf den Membranwänden aufgepunkteten Wärmestromsensoren liefert hierzu die notwendige breite Datenbasis an Informationen zur Wärmestromdichte [1, 2, 3, 4].

*Abbildung 2: Zwischen der Wärmestromdichte und der Abzehrrate zeigt sich eine Korrelation mit positiver Steigung. Dargestellt sind neun Messpositionen an einer Vorderwand oberhalb Feuerfest (40 bar). Die Daten der Wärmestromdichte sind gemittelt über einen Zeitraum von ca. 1000 Betriebsstunden und die Daten der Abzehraten über ca. 5000 Betriebsstunden. Gleiches Beispiel wie in Abbildung 1.*

Wenn man diese Überlegungen zu Temperaturgradienten, Temperaturniveaus und Wärmestromdichten in Richtung einer Vermeidbarkeit von Korrosionsschäden weiterführt, so ergibt sich u.a. folgendes Szenarium:

Schadensrelevanz ergibt sich besonders dann, wenn bei entsprechend entwickelten Belägen (porös, mit Salz-Isothermen) eine hohe Beheizung mittels Strahlung aus der Tiefe des Rauchgasstroms vorliegt, also hohe Wärmestromdichten und damit steile Temperaturgradienten gegeben sind. Somit ergibt sich folgender Lösungsansatz:

- Die Auskopplung der Wärme ist auf ein Maß zu begrenzen, das keine zu steilen Temperaturgradienten in den Medien/Belägen zulässt.
- Als entsprechendes Maß ist eine obere Begrenzung der unter zulässigen Betriebsbedingungen erreichbaren Wärmestromdichte, bezogen auf alle Wärmetauscherflächen des Strahlungsteils, festzulegen (= „Grenzwärmestromdichte“).
- Entsprechende Konzepte für ein daran angepasstes Verhalten von Schutzschichten sind zu entwickeln, d.h. entlang des Rauchgasweges sollen die Schutzschichten einen zunehmend geringeren Wärmestromwiderstand aufweisen (d.h. höhere Wärmeleitfähigkeit und/oder geringere Schichtdicke und/oder geringere Porosität), so dass über alle Wärmetauscherflächen im Strahlungsteil möglichst konstante Wärmestromdichten unterhalb einer Grenzwärmestromdichte eingehalten werden können.
- Ab einer Abkühlung des Rauchgases auf eine Temperatur, die auch bei sehr ungünstiger Belagsbildung (z.B. sehr porös) die Grenzwärmestromdichte nicht mehr übersteigen kann, können ungeschützte Kesselrohre eingesetzt werden.
- Alternativ oder in Ergänzung zu diesem Wärmestromdesign von Schutzschichten kann auch die Menge an Wärmetauscherfläche pro Rauchgasweg, mit zunehmendem Rauchgasweg, abnehmend ausgeführt werden (z.B. Einbau zusätzlicher Wärmetauscherflächen).

Welcher Wert einer „Grenzwärmestromdichte“ aus Korrosionssicht praktikabel ist und ob es hier relevante Abhängigkeiten bezüglich Brennstoff und Feuerung gibt, ist jeweils konkret zu erarbeiten.

Das oben angeführte Szenario steht unter der Prämisse „entsprechend entwickelter Beläge“. Für den Fall der inzwischen weit verbreiteten „online-Reinigung“ (Wasserlanzenbläser, shower-cleaning) ergibt sich aus obigen Überlegungen, dass (1) das Intervall zwischen zwei Reinigungsvorgängen kürzer sein muss, als der Zeitraum, der für die Ausbildung einer 300°C- bzw. 400°C-Isotherme im Belag benötigt wird und (2) die Reinigungswirkung tatsächlich den gesamten Belag erfassen muss. Gemäß dieser Überlegungen sind Reinigungsintervalle nicht mehr anhand der Rauchgastemperatur zu bemessen, sondern bevorzugt anhand der Dämpfung der Wärmestromdichte (= Belagsdicke, = Erreichen einer Isotherme im Belag). Diese Messgröße lässt sich mittels Wärmestromsensoren erfassen.

Das Konzept der Grenzwärmestromdichte lässt sich in Abhängigkeit zur Werkstofftemperatur auch anhand eines „modifizierten“ Flingern'sches Korrosionsdiagramm darlegen. Die Rauchgastemperatur ist dabei durch die Wärmestromdichte zu ersetzen. In der damit aufgespannten Fläche sind die „korrosiven“ und „nicht korrosiven“ Teilflächen - in Abhängigkeit von den Salzisothermen und unter Annahme der ungünstigsten Eigenschaften der Beläge - darstellbar. In dieses Vorgehen lassen sich nicht nur die in diesem Beitrag diskutierten Strahlungsheizflächen einbeziehen, sondern auch die Berührungsheizflächen.

Zum Abschluss dieser interdisziplinären Überlegungen soll noch einmal der Mensch ins Spiel kommen. Denn der eingangs angeführte „Vergleich“ von Haut und Kesselstahl lässt sich weiterführen:

Die Gefahren (Korrosion / schlechte Kühlung), denen Membranwände ausgesetzt sind, können durch geeignete Maßnahmen (z.B. den Wärmestromsensoren) detektiert werden. Ähnlich wie durch Nervenzellen in der Haut gilt es - aufbauend auf betrieblichen Erfahrungen - mittels dieser Sensoren festzustellen, wann die Belastung zu hoch wird - und zwar bevor es „Sonnenbrand“ gibt.

Schlussbemerkung:

Die Autoren dieses Beitrags stehen stellvertretend für alle Mitarbeiter und Senior's der CheMin GmbH. Die Überlegungen, Gedanken, Impulse und Thesen in diesem Beitrag sind das Ergebnis einer offenen und spannenden Diskussionskultur. Wir werden dies gemeinsam fortführen.

*Literatur*

- [1] Krüger, S. & Beckmann, M.: Wärmestromdichtemessung an Membranwänden zur Charakterisierung von Belägen in Dampferzeugern für schwierige Brennstoffe. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 259-271
- [2] Beckmann, M.; Krüger, S.; Spiegel, W.; Magel, G.: Online-Bestimmung des Wärmestromes auf Membranverdampferwände von Dampferzeugern. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 641-658
- [3] Spiegel, W.; Magel, G.; Beckmann, M. & Krüger, S.: Nutzung der Wärmestrommessungen in MVA, Biomasse- und EBS-Verbrennungsanlagen zur Einflussnahme auf die Dampferzeugerkorrosion. In: Dampferzeugerkorrosion 2009. SAXONIA GmbH, Freiberg, S. 97- 105
- [4] Krüger, S.: Wärmestromdichtemessung an Membranwänden von Dampferzeugern. Diss. Technische Universität Dresden, Mai 2009