

Molten Salt Corrosion Attack on Boiler Materials – Close to Reality Diagnosis in the Corrosion Test Rig

Gabriele Magel, Marie Kaiser and Werner Schmidl

High-temperature chlorine corrosion and salt-melt-corrosion are the main corrosion mechanisms that degrade and wear boiler materials in waste to energy plants and biomass plants. Therefore, they influence energy efficiency, availability and maintenance in a negative way and drive costs. These types of corrosion have different effects depending on the material used. In the case of low-alloy steels, the effect of high-temperature chlorine corrosion dominates over molten salt corrosion. In the case of high-alloyed materials, both corrosion mechanisms can contribute equally to a reduction in availability. High temperature chlorine corrosion is based on chloridic compounds that actively oxidize metallic boiler materials in the gaseous state or allow the short-term formation of chlorine gas in microscopic range. Passivating layers by alloy compounds cannot form sufficiently and are infiltrated. The process attacks the surface of the material by working its way into the material along the grain boundaries from the surface. In contrast to high-temperature chlorine corrosion the type of salt melt corrosion is a comparatively simple process to describe. Salts in molten form can have a corrosive effect on metallic materials. A highly effective electrolyte is formed (for a short time). Typically, this attacks radially from the first point of contact with the material surface, creating spheroidal indentations on the material surface. As there is significant less knowledge available on that mechanism the authors have developed a short-term lab-test rig for simulating almost real corrosion conditions with a temperature gradient and salt-deposit as would be the case in a boiler. Being in use for industrial material tests this lab-test corrosion *pot* can also be used for examining different conditions and broad field analysis. This article focuses on the description of molten salt attack on boiler materials. As part of the associated presentation, initial findings from the corrosion test rig will also be presented; a follow-up article on further test rig results is planned.

Salzschmelzenangriff auf Kesselwerkstoffe – realitätsnahe Diagnose im Korrosionsversuchsstand

Gabriele Magel, Marie Kaiser und Werner Schmidl

1.	Einordnung der Salzschmelzenkorrosion.....	357
1.1.	Anmerkungen zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion	357
1.2.	Grundlegende Aussagen zur Salzschmelzenkorrosion.....	359
2.	Bedeutung der Salzschmelzenkorrosion in der betrieblichen Praxis	363
2.1.	Strahlungszüge.....	363
2.2.	Berührungsheizflächen	366
3.	Wechselwirkung zwischen Werkstoff und Salzschmelze	369
4.	Realitätsnahe Diagnose im Korrosionsversuchsstand	370
5.	Quellen.....	371

1. Einordnung der Salzschmelzenkorrosion

Hochtemperatur-Chlorkorrosion und Salzschmelzenkorrosion sind die wesentlichen Korrosionsmechanismen, die in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung (MVA) und in Biomasseanlagen die Kesselwerkstoffe abzehren und so Einfluss nehmen auf Energieeffizienz, Verfügbarkeit und Instandhaltungsaufwand. Abhängig vom eingesetzten Werkstoff wirken diese Mechanismen unterschiedlich stark. Bei niedrig legierten Stählen dominiert die Wirkung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion gegenüber der Salzschmelzenkorrosion. Bei hoch legierten Werkstoffen können beide Korrosionsmechanismen in gleichem Maße zur Verfügbarkeitsminderung beitragen.

Im vorliegenden Beitrag liegt der Fokus auf der Beschreibung des Salzschmelzenangriffs auf Kesselwerkstoffe. Im Rahmen des dazugehörigen Vortrages werden ergänzend erste Befunde zum Korrosionsversuchsstand präsentiert, ein Folgebeitrag zu weiteren Teststandergebnissen ist geplant.

1.1. Anmerkungen zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Dieser Korrosionsmechanismus beruht auf Chlorverbindungen, die im gasförmigen Zustand metallische Kesselwerkstoffe aktiv oxidieren. Passivierend wirkende Korrosionsprodukte können sich dabei nicht ausreichend ausbilden und werden unterwandert. Der Vorgang greift den Werkstoff flächig an, indem er sich entlang der

Korngrenzen von der Oberfläche her in den Werkstoff arbeitet. Durch zeitweise gekapselte Bedingungen im Salz-Asche-Belag bildet sich ein sauerstoffarmes Mikromilieu in der Nähe der Werkstoffoberfläche. Es entsteht ein chemisch sich fast selbst erhaltender Kreislauf, der Merkmale eines perpetuum mobile aufweist, dem freilich Energie durch den einwirkenden Wärmestrom zufließt [4].

Die dabei wirksamen gasförmigen Chlorverbindungen sind insbesondere die Dampfphasen von festen und flüssigen Chlorsalzen. Die Chlorsalze sind eine der stofflichen Komponenten des Belags, also der Ablagerung von Rauchgasinhaltsstoffen auf den Wärmetauscheroberflächen. Dieser Belag enthält zudem Poren, die innerhalb der Korrosionsprodukte (Werkstoffoxide) oft in Form blättereigartiger Strukturen ausgeprägt sind. Diese Poren sind der Mikro-Gasraum, der sich mit der Dampfphase der Chlorsalze füllt. Eine zweite Möglichkeit der Bildung gasförmiger Chlorverbindungen ist die Reaktion von Chlorsalzen mit gasförmigen Schwefelverbindungen. Zudem liegt im Rauchgas ein gewisser Anteil der Chlorfracht in Form von gasförmigen HCl vor.

Damit weist die Hochtemperatur-Chlorkorrosion einige Merkmale auf, die sie in ihrem Mechanismus und in ihrer korrosiven Wirkung erheblich von der unten beschriebenen Salzschnmelzenkorrosion abgrenzen. Hervorzuheben sind drei Aspekte:

Erstens, um den Vorgang der Hochtemperatur-Chlorkorrosion auszulösen, brauchen die Chlorsalze im Belag keinen direkten Kontakt zur Werkstoffoberfläche. Es genügt ein gemeinsamer Gasraum zwischen Werkstoffoberfläche und den festen oder flüssigen Chlorsalzen im Belag. Die treibende Kraft, also die Intensität der Korrosion, korreliert mit der Höhe des Dampfdrucks der Chlorsalze, also letztlich deren Temperatur. Da sich die Temperatur im Belag, ausgehend von der Werkstoffoberfläche, stetig erhöht, steht in der Regel ein breites Temperaturfenster zur Verfügung (in der Dicke des Belags), von wo aus feste Chlorsalze Dampfdruck in denjenigen Gasraum aufbauen können, der bis zur Werkstoffoberfläche hin offen ist. Damit können große Anteile eines Belags für diesen Korrosionsmechanismus wirksam sein.

Zweitens, der Angriff gasförmiger Chlorverbindungen setzt an Schwachstellen des metallischen Werkstoffgefüges an. Dies sind insbesondere die Korngrenzen, aber auch Risse und Texturmerkmale haben Einfluss. Dadurch kann sich ein tief in den Werkstoff hineinreichendes Korrosionssystem entwickeln. Beginnender Korrosionsangriff an den Korngrenzen, das Herauslösen von Körnern aus dem Korngefüge und ein vollendender Korrosionsangriff mit kompletter Oxidation der Stahlkörner findet gleichzeitig statt. Dies kann ein sehr effektiver und dynamischer Mechanismus sein, der sich selbst kaum Grenzen setzt.

Drittens, die Korrosionsprodukte der Hochtemperatur-Chlorkorrosion sind zunächst ebenfalls Chloride. Der Metallzustand des Werkstoffs wird zu Chlorsalzen, also z.B. Eisenchlorid. Damit unterliegen die Korrosionsprodukte den gleichen Merkmalen, wie oben für die Chlorsalze des Belags beschrieben. Es bildet sich also ein Dampfdruck aus und die Korrosionsprodukte werden als Gasphase vom Korrosionsort entfernt. Dies hält die stofflichen Wegsamkeiten für den Angriff der gasförmigen Chlorspezies offen. Die als Gasphase mobilisierten Korrosionsprodukte reagieren weiter mit Sauerstoff

zu Oxiden, sobald Sauerstoff verfügbar ist. Hierbei wird Chlorgas frei, dieses kann erneut mit dem Werkstoff reagieren. Für die Wirksamkeit dieses Korrosionsprozesses spielen somit der Chlorpartialdruck und der Sauerstoffpartialdruck im Porensystem des Belags eine wesentliche Rolle, auch in Bezug auf die Stabilität und Reaktivität der Korrosionsprodukte.

1.2. Grundlegende Aussagen zur Salzschmelzenkorrosion

Demgegenüber ist die Salzschmelzenkorrosion ein vergleichsweise einfach zu beschreibender Prozess. Salze in schmelzförmigem Zustand können auf metallische Werkstoffe korrosiv einwirken. Es entsteht (kurzzeitig) ein hochwirksamer Elektrolyt. Typischerweise greift dieser radial vom ersten Berührungspunkt mit der Werkstoffoberfläche aus an und es entstehen dabei auf der Werkstoffoberfläche rundliche, sphäroide Vertiefungen, als wäre die Spitze eines Bleistiftes eingedrückt worden (nachfolgend als *Mulden* bezeichnet), exemplarisch zu erkennen in Bild 1. Dieses Erscheinungsbild ist charakteristisch für Salzschmelzenkorrosion und morphologisch klar von der Hochtemperatur-Chlorkorrosion abgrenzbar. Durch Überlagerung und zeitlich häufige einzelne Salzschmelzenangriffe kann es ebenfalls zu einer drastischen Abzehrung kommen. Es bildet sich eine *Kraterlandschaft* nebeneinander liegender Korrosionsmulden.

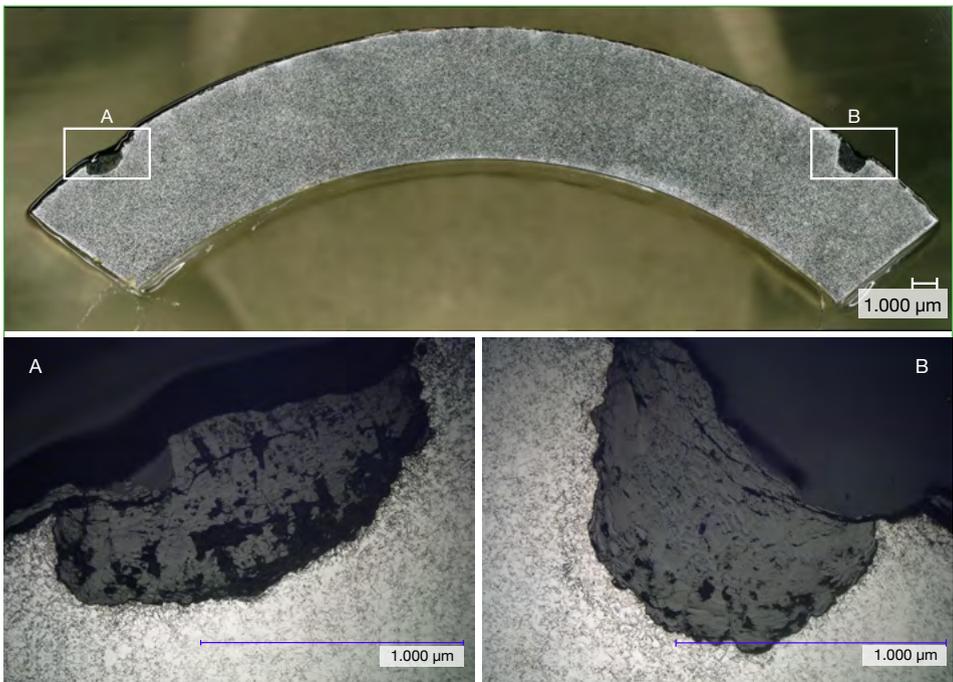


Bild 1: Rohrsegment aus einem Überhitzerbauteil einer Müllverbrennungsanlage. Zu erkennen ist ein Salzschmelzen typischer Angriff in Form von lokalen vorausseilenden Mulden an den Flankenpositionen.

Die Salzschnmelze bildet sich aus den stofflichen Komponenten von aufliegenden Ablagerungen, also im Belag. Menge, Zusammensetzung und Temperatur der Salzschnmelze und auch die Temperatur des Werkstoffs bestimmen, wieviel Werkstoffvolumen mit der Salzschnmelze reagieren kann.

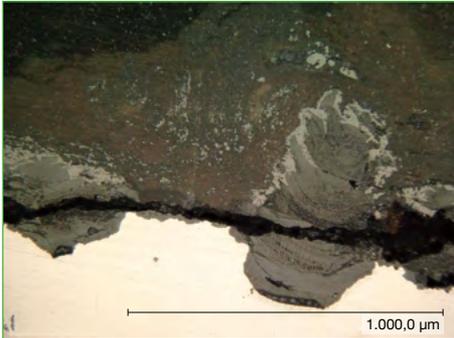


Bild 2: Salzschnmelzenangriff an Nickelbasislegierung mit *aufquellenden* Korrosionsprodukten in darüberliegende Belagschichten, lichtmikroskopischer Befund am Anschliffpräparat. Das Probenmaterial stammt aus einem Überhitzer aus einer Müllverbrennungsanlage.

Die einzelne Mulde ist meist auf einige 10er bis 100er μm Tiefe begrenzt, bei besonders kritischen Randbedingungen sind aber auch Millimeter tiefe Mulden zu beobachten. Die Innenoberflächen der Mulde sind glatt und durchschneiden das Werkstoffgefüge. Der vormals in der Mulde vorhandene Werkstoff liegt oxidiert und vermengt mit den stofflichen Komponenten der Salzschnmelze in der Mulde und *quillt* auch in die aufliegenden Belagsschichten hinein (Bild 2).

Korrosion durch Schmelzen bezieht sich unter den Bedingungen von Dampferzeugern in MVA und Biomasseanlagen weitestgehend auf Salze, und zwar vor

allem aus der Stoffgruppe der Chloride und Sulfate und deren Mischsalze. Grundsätzlich sind auch Schmelzen aus anderen Stoffsystemen, wie z.B. Silikate und Phosphate möglich. Aufgrund der Schmelztemperaturen dieser Stoffsysteme sind Silikate oder Phosphate unter den nahe am Kesselrohr gegebenen Temperaturbedingungen und Wärmestromdichten nicht schmelzfähig.

Das Entstehen einer korrosionswirksamen Salzschnmelze ist das Ergebnis von stofflichen Prozessen im Belag. Die Salzschnmelze auf der Werkstoffoberfläche ist typischerweise nicht die Summe von vielen mit dem Rauchgas antransportierten Schmelzetröpfchen, die sich zu einem *Schnmelzese* vereinigen. Die Salzschnmelze kommt also nicht *angeflogen*. Vielmehr steuern stoffliche Reaktionen im Gemenge, der den Belag aufbauenden Rauchgaspartikel, die Bildung von Schmelzen. Es sind vielfältige Reaktionsprozesse möglich, die die Belageigenschaften so verändern, dass Schmelzen entstehen.

Die Salzpartikel können feststofflich miteinander reagieren (solid-solid-Reaktionen) und dabei Mischsysteme mit niedrigerer Schmelztemperatur ausbilden oder einen Dampfdruck im umgebenden Porenraum aufbauen und damit lokale Stoffanreicherungen im Belag induzieren. Je nach gegebenem Temperaturmilieu und Temperaturgradient (Wärmestromdichte) können diese Reaktionen mehr oder weniger dynamisch verlaufen, wobei der Faktor Zeit keine bedeutsame Rolle spielt, da der Belag über viele hunderte bis tausende Stunden die für die Reaktionen notwendigen Temperaturbedingungen und Wärmestromdichten aufrechterhält. Die neu gebildeten und/oder lokal angereicherten Salzphasen verbessern die stofflichen Voraussetzungen, dass Teilbereiche des Belags schmelzflüssig werden können.

Der zweite wesentliche Faktor zur Erhöhung der Wahrscheinlichkeit von Schmelzen ist das Temperaturniveau im Belag, sowie der Temperaturgradient zwischen Werkstoffoberfläche und rauchgasseitiger Belagsoberfläche. Da es für die Salzschnmelzenkorrosion den direkten Kontakt zwischen Werkstoff und Salzschnmelze benötigt, spielen die Temperaturbedingungen in den innersten Belagsschichten, nahe am Werkstoff, die entscheidende Rolle. Durch allfällige Unstetigkeiten der Wärmeauskopplung kommt es zu einem dynamischen Gradienten im Belag.

Für den Korrosionsvorgang braucht es den direkten Kontakt Werkstoff-Schnmelze. Der Bildungsort der Schnmelze muss aber zunächst nicht im direkten Kontakt zum Werkstoff sein. Es ist vorstellbar, dass sich die entstandene Schnmelze zunächst zum Werkstoff *vorarbeitet*, also dazwischenliegende Belagsschichten bzw. Korrosionsprodukte inkorporiert. Je höher die Temperatur der Schnmelze über ihrer Erstarrungstemperatur liegt, desto mehr *Fremdmaterial* kann die Schnmelze in sich aufnehmen (erschmelzen). Das aufgenommene Material verändert die Erstarrungstemperatur der Schnmelze. Es kann zu einer Absenkung oder auch Anhebung der Erstarrungstemperatur kommen. Verringert das aufgenommene Material die Erstarrungstemperatur, stärkt es das Potential der Schnmelze, weiteres Material aufzunehmen (ggf. auch den Werkstoff). Erhöht das aufgenommene Material die Erstarrungstemperatur, kann es zum Erstarren der gesamten Schnmelze kommen. Dies ist immer auch dann der Fall, wenn die Schnmelze Werkstoffmaterial aufnimmt. Nach dem Erstarren der Schnmelze endet der Prozess der Salzschnmelzenkorrosion. Es gibt hierbei keine Aspekte eines *perpetuum mobile*. Das stoffliche Inventar des Korrosionsangriffs bleibt in der erstarrten Schnmelze gekapselt. Für einen weiteren Korrosionsangriff muss sich erst neue Schnmelze im Belag bilden.

Entscheidend für das Wirksamwerden einer Salzschnmelzenkorrosion sind also einerseits stoffliche Prozesse im Belag und andererseits die Temperaturbedingungen.

Durch die Bildung (solid-solid-Reaktion) von Mischsalzen kann die Schnmelztemperatur durchaus um deutlich mehr als 100 K abgesenkt werden. Durch die Mobilität bestimmter Salze im Belag, kann es zur Anreicherung von Stoffen kommen, also das Volumen möglicher Salzschnmelzen erhöht werden. Und durch die Wärmestromdichte im Belag werden Temperaturbedingungen vorgegeben. Durch Änderung der Wärmestromdichte ändern sich auch diese Temperaturbedingungen. Auch hier sind an einer gleichen Position im Belag Änderungen in der Größenordnung von 100 K möglich.

Wenn sich also die stofflichen Reaktionen und die Änderungen der Wärmestromdichte ungünstig überlagern, kann es zu hochreaktiven Schnmelzen kommen, da deren Erstarrungstemperatur um mehr als 100 K überschritten wird. Und je höher die Temperatur der Schnmelze über ihrer Erstarrungstemperatur ist, desto mehr Fremdmaterial kann die Schnmelze aufnehmen, bevor sie erstarrt, d.h. desto größer und tiefer ist die Mulde im Werkstoff.

In den Strahlungszügen ist Salzschnmelzenkorrosion vor allem ein Phänomen bei Schutzschichten aus Nickelbasislegierungen (Bild 3).

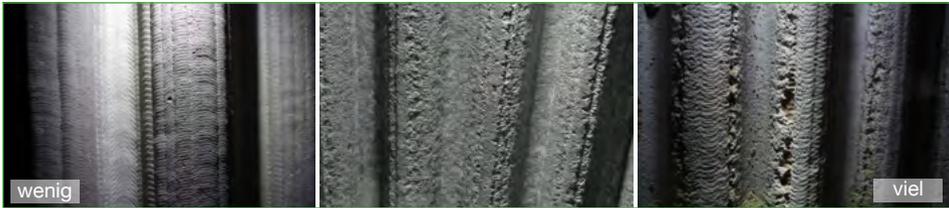


Bild 3: Makroskopische Befunde von Salzschmelzenangriffen an Auftragsschweißungen aus Alloy 625 auf Verdampferwänden. Dargestellt sind von links nach rechts Befunde mit zunehmender Intensität des Angriffs, von einzelnen lokalen kleinen Mulden bis hin zum vollständigen Durchdringen und Versagen der Schutzschicht.

Dies hat verschiedene Gründe:

Bei niedrig legierten Stählen erfolgt durch den Salzschmelzenangriff, zu dem parallel in der Regel eine Hochtemperatur-Chlorkorrosion abläuft, ein rasches Anwachsen von Korrosionsprodukten. Dies führt dazu, dass möglicherweise vorhandene Salzschmelzen zügig von der Rohroberfläche entfernt bzw. vom Stapel der anwachsenden Korrosionsschichten nach außen *geschoben* werden. Dadurch verliert sich der unmittelbare Kontakt der Salzschmelzen zum Werkstoff. Zudem verändert dieser Prozess die Situation dahingehend, dass das Salz in heißere Bereiche des Belags gelangt und dadurch zunehmend verdampft. Damit verändert sich der angreifende Mechanismus von der anfänglichen Salzschmelzenkorrosion rasch zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion.

Andererseits interagieren insbesondere hochlegierte Stähle und Nickelbasislegierungen mit Salzschmelzen. Bei diesen Werkstoffen entsteht aufgrund der hohen Chrom-Anteile auf der Werkstoffoberfläche eine Passivierungsschicht aus Chromoxid. Chromoxidschichten sind bekannt für ihre grundsätzlich gute Korrosionsresistenz. Im Falle eines Angriffs mit Chlorsalzen wie z.B. NaCl oder KCl, kann sich u.U. auch Chromchlorid als Korrosionsprodukt ausbilden. Die Mischung dieser Chloride ermöglicht eutektische Schmelzen im Bereich bis hinab zu 440 °C. Ein ähnliches Verhalten liegt vor allem auch mit Schwermetallchloriden vor, die noch niedriger schmelzende Salzmischungen bilden können.

2. Bedeutung der Salzschmelzenkorrosion in der betrieblichen Praxis

Mit Blick auf die betriebliche Praxis der Salzschmelzenkorrosion ist es sinnvoll, die Strahlungszüge und die Berührungsheizflächen von MVA und Biomasseanlagen getrennt zu betrachten.

2.1. Strahlungszüge

Die in MVA und Biomasseanlagen annähernd standardmäßig eingebauten Schutzschichten aus Nickelbasislegierungen (Alloy 625, weniger oft Alloy 686) werden in Strahlungszügen häufig durch Salzschmelzen angegriffen. Das Spektrum der korrosiven Effekte beginnt bei kleinen, einzeln auftretenden Mulden, die unsystematisch auf Rohren und Stegen verteilt sind, Bild 3, linkes Foto. Diese Charakteristik trägt kaum zur

Abzehrung bei und erfordert keine Instandhaltungsaufwendungen. Demgegenüber gibt es auch korrosive Effekte mit einer Vielzahl von – auch größeren – Mulden, die sich auch überlappen können oder systematisch an bestimmten Positionen der Schutzschichten angeordnet sind (meist die Ränder von Schweißraupen). Auch einseitige Verteilung der Mulden auf jeweils der gleichen Rohrflanke oder an Sonderpositionen (z.B. direkte Anströmung) ist zu beobachten. Viele dieser Effekte sind an die jeweils lokal wirksame Wärmestromdichte geknüpft. Unter stark belastenden Bedingungen kann die Lebenszeit einer Nickelbasis-Schutzschicht auf wenige Betriebsjahre begrenzt sein. Aufwändige Reparatur- oder Ersatzmaßnahmen sind die Folge [2, 3].

Dieser, aus den Abzehrungsphänomenen ableitbare, erhebliche Einfluss der Wärmestromdichte auf die Salzschnmelzenkorrosion verweist in Bezug auf die Minderung von deren negativen Auswirkungen einerseits auf die Feuerungsbedingungen und andererseits auf die Feuerungs- und Kesselkonstruktion. All dies bedingt die Temperaturniveaus, den Anteil der strahlungswirksamen Gase, Schiefklagen, Rauchgasgeschwindigkeiten und Anströmungspositionen. Zudem beeinflussen die Schutzschichten (keramisch und metallisch) und auch die online-Reinigungsmaßnahmen Art und Ausmaß von Verschlackung und Verschmutzung, also die Milieubedingungen im Belag. Auch die Druckstufe, also das Temperaturniveau der Kesselwerkstoffe, hat erheblichen Einfluss auf die Intensität der Salzschnmelzenkorrosion.

Neben den wärmestrombeeinflussenden Faktoren ist das chemische Inventar im Belag bedingend und wesentlich, ob es zur Salzschnmelzenkorrosion kommen kann. Bei einer 40 bar Anlage liegt die Oberflächentemperatur einer Cladding-Schutzschicht im Bereich von knapp 300 °C. Die unmittelbar anliegenden Belagsschichten erreichen, abhängig von der Wärmestromdichte, Temperaturen in der Größenordnung zwischen etwa 300 und etwa 400 °C. Neben der Wärmestromdichte hat hier auch die Belagsdicke einen entscheidenden Einfluss. Zur Bildung von Salzschnmelzen im Kontakt zum Werkstoff sind unter diesen Bedingungen also Salze mit Schmelztemperaturen < 400 °C, besser < 300 °C relevant. In diesem Bereich liegen u.a. die Mischsalze der Alkali- und Schwermetallchloride, hierzu Bild 4.

In der Praxis wird vor allem das Eutektikum im System Zinkchlorid und Kaliumchlorid beobachtet (Bild 5). Die niedrigsten Schmelztemperaturen liegen hier bei etwa 230 °C. Ein derartiges Mischsalz, sobald es sich aus Zinkchlorid (schmilzt bei etwa 330 °C) und Kaliumchlorid (schmilzt bei etwa 780 °C) bildet, liegt also bei einer 40 bar Anlage unter den gegebenen Milieubedingungen durchaus bis zu 100 K oberhalb der Erstarrungstemperatur und kann damit entsprechend viel Kesselwerkstoff aufnehmen, bevor die Schmelze erstarrt.

Relevant ist hier auch, dass Schwermetallchloride aufgrund von Kältefalleneffekten selektiv in den rohrnahen Belägen der Strahlungszüge angereichert werden. Sowohl die Schwermetallchloride, als auch die Alkalichloride liegen mit ihren jeweiligen Sättigungskurven so, dass diese Chloridfracht, aus der Feuerung kommend, quantitativ gasförmig vorliegt und an den kühlen Rohroberflächen selektiv desublimiert, sich also gegenüber anderen partikelförmigen Inhaltsstoffen des Rauchgases im Belag anreichert.

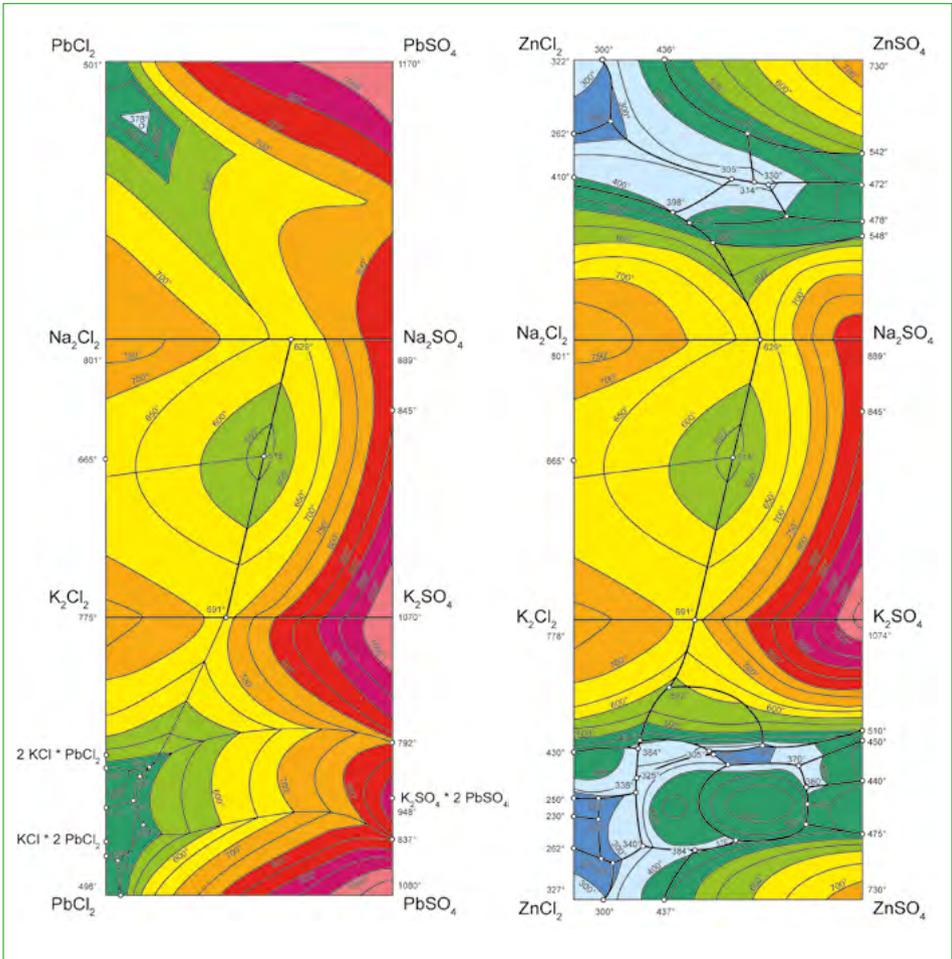


Bild 4: Schmelztemperaturen der Phasensysteme der Alkali-Schwermetall-Mischsalze

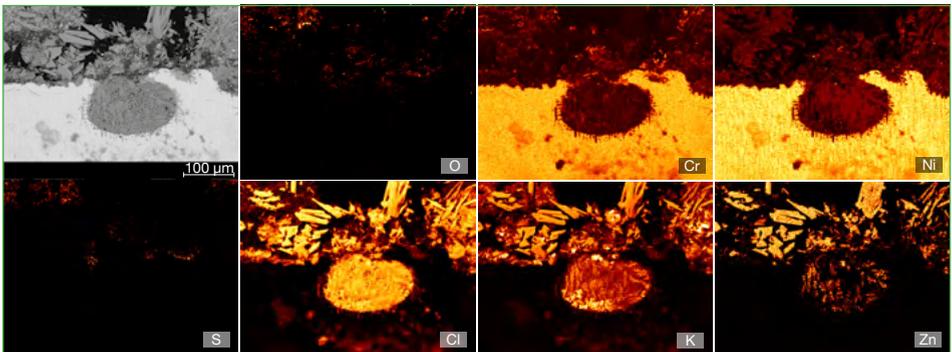


Bild 5: Ausgewählte Elementverteilungsbilder zum Befund eines Alkali-Zinkchlorid induzierten Salzschmelzenangriffs an einer Alloy 625 Auftragsschweißung

Generell gilt, in Richtung höherer Druckstufen begünstigen die Milieubedingungen die Bildung von Salzschnmelzen. Der Abstand der Erstarrungstemperatur zur Werkstofftemperatur wird größer und damit auch das Aufnahmevermögen von Fremdmaterial, d.h. die Mulden im Werkstoff werden größer und tiefer. Zudem können sich variabelere Proportionen von Salzen zu Mischsalzen mit niedrigen Schmelztemperaturen verbinden (neben Zinkchlorid kann dann auch Bleichlorid relevant werden). Damit steigt die Wahrscheinlichkeit zur Schmelzenbildung und es können sich auch größere Schmelzvolumina bilden.

Für die Strahlungszüge klassischer MVA-Bedingungen (40 bar, etwa 250 °C Satteldampftemperatur) gilt, ohne Schwermetallchloresalze ist die Salzschnmelzenbildung unwahrscheinlich, sowohl Chlor, als auch ein Schwermetall muss in ausreichender Menge vorhanden sein. Dieser Umstand richtet den Blick auf den Brennstoff und die damit verbundene Option, möglichst geringe Anteile an Chlorverbindungen und Schwermetallverbindungen im Brennstoff zu haben. Dennoch können auch bei geringen Frachten die kritischen Phasen abgelagert werden, da es sich um einen sehr selektiven chemischen Fällungsvorgang der entsprechenden Salze aus dem Rauchgas handelt. Der Mischsalzpartner Kalium ist in der Regel immer präsent, auch oder sogar besonders bei Biomassebrennstoffen.

2.2. Berührungsheizflächen

Bei den Berührungsheizflächen muss zunächst betrachtet werden, unter welchen Temperaturbedingungen die Wärmetauscher betrieben werden (Stichwort Effizienzsteigerung). Um auf hohe Endüberhitzer-Temperaturen (z.B. 500 °C) zu kommen, sind hohe Rauchgas-Temperaturen erforderlich. In diesen Fällen muss der Überhitzer z.B. im Bereich des 2. Zugs eingebaut werden. Bei diesen Temperaturmilieus sind andere Salze auf den Werkstoffoberflächen nachzuweisen als bei klassischen Überhitzungstemperaturen von 400 °C, die bereits bei Rauchgastemperaturen < 600 °C erreicht werden können. Dieser Unterschied in den Temperaturniveaus ist ausschlaggebend dafür, welche Salze sich lokal abscheiden, ob diese Salze bei der Abscheidung in schmelzflüssiger oder fester Form vorliegen und ob Salze im Belagsaufbau selektiv angereichert werden können.

Aufgrund der Wesensart von Berührungsheizflächen ist das Belagswachstum erhöht und die Partikel werden in etwa in den Proportionen in die Beläge eingebunden, mit denen sie im Rauchgas vorkommen.

Das höhere Temperaturniveau ermöglicht die Schmelzbildung anderer Salzmischungen, im Vergleich zu den Strahlungszügen. Schmelzen aus Mischungen von Chloriden und Sulfaten werden relevant. Die möglichen Schmelztemperaturen reichen in den Bereich < 500 °C.

Dies bedeutet, dass bei ÜH-Temperaturen von z.B. 400 °C das Wirksamwerden von Salzschnmelzen eher unwahrscheinlich ist. Im Bereich von 500 °C muss allerdings mit Salzschnmelzen gerechnet werden, die sich aus einem breiten stofflichen Salzinventar von Chloriden und Sulfaten bilden können und damit auch großvolumige Schmelzen möglich werden, die den Werkstoff schnell und großflächig abzehren (auch Bild 5).

Für die Salzgruppe der Carbonate ist eine auf Praxisbefunde abgestützte Aussage zu deren Beitrag zur Salzschmelzenkorrosion schwer zu treffen. Es ist anzunehmen, dass das Carbonat-Anion im Zuge der korrosiven Wechselwirkung gasförmig entweicht. Im Unterschied zu Chlorsalzen und Schwefelsalzen fehlt damit die Möglichkeit zum analytischen Nachweis von Carbonaten als Salzschmelzen.

3. Wechselwirkung zwischen Werkstoff und Salzschmelze

Aus Stillstandsbegehungen, Schadensuntersuchungen und auch aus dem Einsatz von Sonden (TRP-Sonden [1]) lässt sich ableiten, dass es bei bestimmten Werkstofftemperaturen bevorzugt zur Salzschmelzenkorrosion kommen kann.

Die Befunde auf Sonden (im Kessel ausgelagert für etwa 1.000 h) zeigen, dass z.B. im Werkstoffoberflächentemperaturbereich zwischen 300 und 500 °C die Abzehrung stetig zunimmt, dass aber in einem engeren Temperaturbereich, z.B. zwischen 360 und 420 °C die Abzehrung sprunghaft höher ist (Bild 6). Eine mögliche Interpretation dieser Befunde ist, dass die stetig zunehmende Abzehrung durch den Mechanismus der Hochtemperatur-Chlorkorrosion gegeben ist und dass das Temperaturfenster mit höherer Abzehrung durch den zusätzlichen, ggf. temporären und ggf. überlagernden, Effekt der Salzschmelzenkorrosion bedingt ist. Die untere Grenztemperatur dieses Fensters ist durch die Bildungsfähigkeit für die vorhandenen Salzschmelzen gegeben (also abhängig von der Art und den Proportionen der Salze im Belag) und die obere Grenztemperatur dadurch, dass die relevanten Salze verdampfen (bzw. nicht desublimieren).

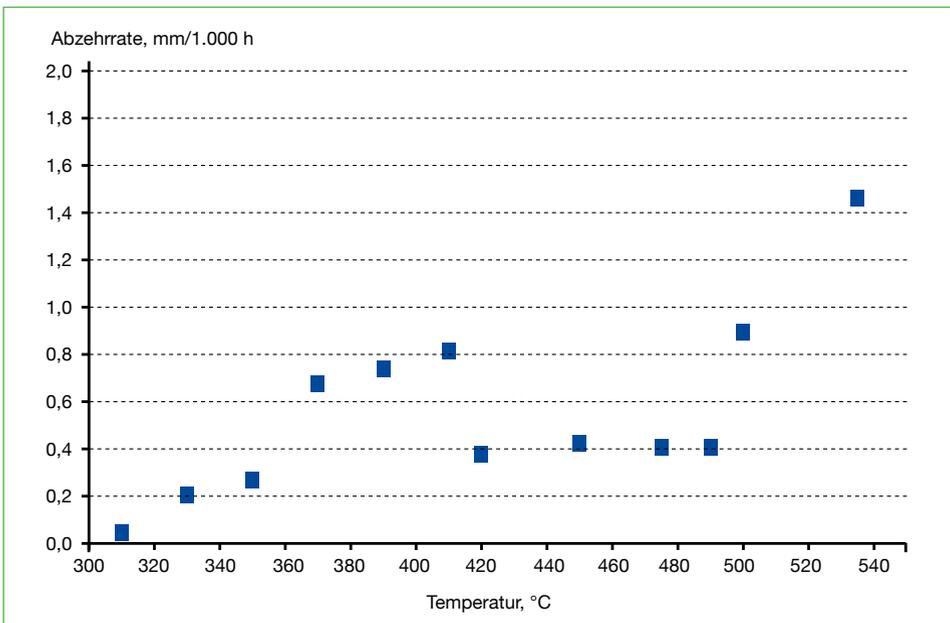


Bild 6: Abzehrung für eine Nickelbasislegierung in Bezug zur Werkstofftemperatur eines Überhitzerbauteils, ermittelt mithilfe einer TRP-Sonde

Wie dieses Beispiel zeigt, kann zu dem mit steigender Temperatur stetig anwachsenden Abzehrungseffekt der Hochtemperatur-Chlorkorrosion in bestimmten Temperaturbereichen die Wirkung von Salzschmelzenkorrosion hinzukommen und damit bei bestimmten Werkstoffen und bestimmten Salzmischungen die Abzehrrate verdoppeln.

Beim Erreichen oder Überschreiten von Schwellentemperaturen kann sich somit die Abzehrrate wesentlich verändern. Diese Schwellentemperaturen sind an die Art und Proportionen der beteiligten Salze gekoppelt, lassen sich also nicht exakt vorhersehen und wirken ggf. auch lokal sehr begrenzt.

Das Spektrum verfügbarer Kesselwerkstoffe und Schutzschichtwerkstoffe wird in Bezug auf die Resistenz gegenüber Hochtemperatur-Chlorkorrosion seit langem umfangreich untersucht, durch Labortests, Testflächen in Realanlagen und durch Sonden. Daraus lassen sich Einschätzungen ableiten, welcher Werkstoff für bestimmte Brennstoff-, Feuerungs- und Kesselbedingungen am geeignetsten ist.

In Bezug auf Salzschmelzenkorrosion gibt es dagegen kaum systematische Untersuchungen, welcher Werkstoff gegen welche Art von Salzschmelze am besten geeignet ist.

Diese fehlenden Erkenntnisse begrenzen insbesondere die Verwirklichung höherer Kessel-Druckstufen und die damit einhergehende Steigerung der Energieeffizienz geht verloren.

4. Realitätsnahe Diagnose im Korrosionsversuchsstand

Um diesen Mangel an Erkenntnissen zu reduzieren, haben die Autoren einen Teststand entwickelt, mit dem die Wirkung von Salzschmelzen auf Kesselwerkstoffe systematisch untersucht werden kann (Bild 7).



Bild 7: Schematische Skizze des eigenentwickelten Korrosionsversuchsstandes der Firma CheMin GmbH

In diesem Laborstand wird ein Werkstoff von der Oberseite beheizt und von der Unterseite gekühlt. Damit wird im Werkstoff ein Wärmefluss erzeugt, der realitätsnahe thermodynamische Bedingungen anstrebt. Die Temperaturen in den verschiedenen Positionen im Laborstand werden dabei erfasst und elektronisch geregelt, sodass sichergestellt ist, dass die Temperatur- und Wärmestrombedingungen während der gesamten Versuchsdauer konstant bleiben. Auf den Werkstoff wird zudem ein Salz aufgebracht, das unter den gegebenen bzw. gewünschten Temperaturbedingungen schmelzflüssig ist. Nach einem gewählten Zeitfenster des Versuchs können die Auswirkungen des Salzschmelzenangriffs im Labor

zerstörungsfrei und zerstörend untersucht werden. Die konstruktiven Merkmale und die Funktionsweise des Teststands, sowie weitere mögliche Entwicklungs- und Verbesserungspotentiale werden im Detail in der Präsentation zu diesem Tagungsbeitrag erläutert.

Diese Tests wurden bereits im Auftrag der Industrie an verschiedenen Werkstoffen durchgeführt, die jeweils mit der Schmelze eines Mischsalzes beaufschlagt und nach etwa 700 h Reaktionszeit zerstörend und vergleichend untersucht wurden. Die Befunde zeigen deutlich unterschiedliche Resistenz der einzelnen Werkstoffe gegenüber der eingesetzten Salzschmelze.

Mit derartigen Teststand-Untersuchungen können z.B. Werkstoffe gefunden werden, die einerseits für den Einsatz in Strahlungszügen unter erhöhten Kessel-Druckstufen geeignet sein könnten oder andererseits für den Einsatz bei möglichst hohen End-überhitzertemperaturen.

5. Quellen

- [1] Kaiser, M.; Schneider, D.; Brell, J.; Molitor, D.; Kuttner, T. (2015): Effizienzsteigerung – Anwendung der Temperature-Range-Probe zur Optimierung der Werkstoffwahl in MVA. VGB PowerTech, Ausgabe 10/2015, S. 53 – 58
- [2] Schmid, W.; Klotz, S.; Molitor, D.; Müller, M.; Schneider, D. (2022): Schweißplattierungen in Abfallverbrennungsanlagen – Korrosion an verschiedenen Einsatzorten und Sonderpositionen. In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Gosten, A. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 19, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, S. 588 – 600
- [3] Schmid, W.; Klotz, S.; Molitor, D.; Müller, M. und Schneider, D. (2023): Erfahrungen mit Schweißplattierungen im konvektiven Teil von Abfallverbrennungsanlagen. In: Thiel S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Gosten, A. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 20, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, S. 380 – 389
- [4] Schroer, C.; Konys, J. (2002): Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen – Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche. Wissenschaftliche Berichte des FZ Karlsruhe, FZKA 6695.

Ansprechpartnerin



Dr. rer. nat. Gabriele Magel
CheMin GmbH
Expert Witness
Am Mittleren Moos 46 a
86167 Augsburg, Deutschland
+49 821 7483960
magel@chemin.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker,
Alexander Gosten, Ella Stengler (Hrsg.):

Abfallwirtschaft und Energie, Band 1

ISBN 978-3-944310-91-6 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2024
Redaktion: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Martin Graß, Carolin Pawel, Claudia Naumann-Deppe, Cordula Müller,
Julia Joschko, Roland Richter, Janin Burbott-Seidel, Lena Stucke

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.