

Müller, W.; Spiegel, W.; Hemrich, R. (2019)

**Diagnose und Monitoring von elektrolytisch bedingter Korrosion –
insbesondere Deliqueszenzkorrosion**

In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Gosten, A. (Hrsg.):
Energie aus Abfall, Band 16, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin
2019, S. 459-465

Diagnose und Monitoring von elektrolytisch bedingter Korrosion - insbesondere Deliqueszenzkorrosion

Wolfgang Müller, Wolfgang Spiegel, Rebekka Hemrich

1. Diagnose.....	2
2. Strategien zur Minderung und Vermeidung.....	5
3. Monitoring.....	6
4. Literatur.....	6

Im Jahr 2012 haben Mitarbeiter der CheMin GmbH das Phänomen einer wässrigen Korrosion, bei der das Austauen des Wassers als freies Kristallwasser an bestimmte Eigenschaften von halogenhaltigen Salzkristallen geknüpft ist, ausführlich beschrieben [1]. Als Fachbegriff für diese Art der Korrosion hat sich der Begriff „Deliqueszenzkorrosion“ eingebürgert.

Der vorliegende Beitrag baut auf den Ausführungen von [1] auf. Dem Leser wird die Lektüre des Vorläuferartikels empfohlen [verfügbar unter www.chemin.de], um den nachfolgenden Ausführungen besser folgen zu können.

In den zurückliegenden sieben Jahren, seit dem Beitrag aus dem Jahr 2012 [1], haben sich keine grundsätzlich neuen Aspekte zu diesem Thema ergeben. Dennoch sind die Autoren der Meinung, dass die Deliqueszenzkorrosion – als häufiger Fall bei elektrolytisch bedingter Korrosion - noch mehr als bisher bei der Auslegung und beim Betrieb von Kraftwerken in Betracht gezogen werden sollte. Insbesondere bei stickstoffhaltigen Brennstoffen bzw. beim Einsatz von SNCR-Technologie besteht die Möglichkeit, dass durch Ammoniakfrachten im Rauchgas am Kesselende und in der Rauchgasreinigung Ammoniumsalze gebildet werden und damit Deliqueszenzkorrosion ausgelöst wird. Das Gleiche gilt beim Einsatz von SCR-Technologie für die Bleche auf der abströmigen Reingasseite. Stickstoffhaltig sind alle Biomassen, biomassehaltige Abfälle, sowie Torf und Braunkohlen. Die aktuell verstärkt geforderten Bemühungen um niedrigere Stickoxid-Emissionen erhöhen die Anforderungen an die SNCR-Technik, was u.a. durch den Einsatz höherer Additivfrachten, also Ammoniak oder Harnstoff, umgesetzt wird.

Es gibt im Markt inzwischen ausreichend Belege dafür, dass die Deliqueszenzkorrosion zu erhöhten Instandhaltungsaufwendungen und Defiziten in der Verfügbarkeit wie auch zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades beitragen kann. Somit ist dieser Tagungsbeitrag auch eine Erinnerung und Aufforderung an den Markt, die Deliqueszenzkorrosion besser im „Stand der Technik“ zu verankern.

Die Formulierung „das Austauen des Wassers als freies Kristallwasser ist an bestimmte Eigenschaften von halogenhaltigen Salzkristallen geknüpft“ lässt bereits erahnen, dass diese Korrosionsart in erster Näherung schwierig nachzuvollziehen ist. Der relevante Temperaturbereich dieser Korrosion liegt bei $< 200\text{ °C}$, oftmals im Bereich von $80\text{ bis }130\text{ °C}$. Das liegt meist oberhalb des Taupunktes von Wasser - bezogen auf Atmosphärendruck und die übliche Rauchgasfeuchte - und innerhalb bis oberhalb des typischen Temperaturbereichs, bis zu dem Schwefelsäurekorrosion auftreten kann. Deshalb können sich in diesem Temperaturbereich unterschiedliche elektrolytisch bedingte Korrosionsarten auch überlagern. Das macht den Nachweis der Korrosionsursache bzw. des wesentlichen Verursachers oft schwierig und nicht eindeutig.

Da es sich um Korrosionsvorgänge aus dem Bereich der wässrigen Elektrolyte handelt, können die Korrosionsdynamik und damit die Korrosionsraten durchaus so hoch sein, dass innerhalb einer Reisezeit (z.B. 12 Monate) die vier Millimeter eines ECO-Rohres oder ein LUVO-Rohr durchkorrodiert sind.

Die nachfolgenden Ausführungen fokussieren sich auf wässrige Elektrolyte, die durch deliqueszente Salze gebildet werden. In die Ausführungen miteinbezogen sind aber auch die anderen Wege zu wässrigen Elektrolyten, wie Wassertaupunkt und Schwefelsäure. Die Möglichkeiten der Diagnose (Ursachenermittlung) einschließlich des analytischen Nachweises der relevanten Mineralspezies werden dargelegt, sowie die aus der Sicht des Anlagenbaus bzw. der Betreiber zu beachtenden Wirkungszusammenhänge und Minderungsstrategien, u.a. gestützt durch Monitoring.

1. Diagnose

Die Diagnose, dass ein wässriger Elektrolyt die Ursache für einen gegebenen Korrosionsangriff ist, lässt sich meist leicht führen. Das ergibt sich schon nach dem Ausschlussprinzip, da es für alternative Korrosionsvorgänge, also Salzschnmelzenkorrosion und Hochtemperaturkorrosion an den betroffenen Orten typischerweise bereits zu kalt ist.

Weitaus schwieriger ist es, die Ursache(n) für das Auftreten eines wässrigen Elektrolyten an der von Korrosion betroffenen Stelle eines Wärmetauscherbauteils oder eines Blechs nachzuweisen. Dieser Nachweis ist aber ein wichtiger erster Schritt auf dem Weg zur Korrosionsminderung bzw. -vermeidung.

Die Schwierigkeiten der Ursachenermittlung liegen, erstens, in der Natur der relevanten Korrosionsprozesse. In der sich bildenden wässrigen Phase verteilen sich alle wasserlöslichen Stoffe, unabhängig davon ob sie als auslösende Spezies an der Bildung des Elektrolyten beteiligt sind, oder sich nur im entstehenden Elektrolyten lösen. Im weiteren Verlauf, also im Zuge der Korrosionsvorgänge, bindet sich der Wasseranteil des Elektrolyten in den Korrosionsprodukten (Eisenhydroxide) und der Elektrolyt „trocknet“ bzw. es bleiben hochkonzentrierte Restlösungen. Zudem können gelöste Stoffe bei entsprechendem pH-Milieu auch ausgasen, insbesondere Ammoniak aus Ammoniumsalzen. In diesem Stadium lassen sich die ursächlichen, also den Elektrolyten erzeugenden Bedingungen oftmals nicht mehr eindeutig rückschließen.

Neben der stofflichen Seite der Korrosionsursache ist, zweitens, auch die Zuordnung der bedingenden Temperaturmilieus ein wichtiger diagnostischer Schritt. Für elektrolytische Korrosionsvorgänge ist typisch, dass es Temperaturschwellen und Temperaturfenster gibt, die relativ scharf (meist auf wenige Kelvin eingrenzbar) den Zustand „Korrosion“ von „keine Korrosion“ abgrenzen. Die Lage dieser Temperaturgrenzen ergibt sich aus den Frachten und Phasenzuständen der relevanten Stoffe. Es besteht also oftmals die Option, sich durch verfahrenstechnische Anpassungen in ein korrosionsfreies Temperaturmilieu zu retten. Doch dafür müssen die Temperaturschwellen bekannt sein, sowie die zugrundeliegenden chemischen Prozesse.

Eine weitere wichtige Komponente zur Diagnose ist, drittens, die Schwankungsbreite der relevanten chemischen und thermischen Parameter im Prozessverlauf. Denn eine durch wässrige Elektrolyte bedingte Korrosion kann durchaus in vergleichsweise kurzer Zeitspanne die auslösenden Milieus bereitstellen, also den Elektrolyten erzeugen, der dann im weiteren Prozessverlauf zwar nicht mehr gebildet wird, aber weiterexistiert und auch neu hinzukommende Stoffe (Partikel und Gase) in sich lösen kann. Damit ergibt sich die Möglichkeit, einen langen korrosiv wirksamen Zustand durch vergleichsweise nur kurzfristig gegebene Milieubedingungen aufzubauen.

Es ergeben sich also bei der Ursachenfindung von elektrolytisch bedingter Korrosion, beispielsweise mittels Untersuchungen an Schadensobjekten, drei Herausforderungen:

- Der fortschreitende Korrosionsprozess verwischt die auslösenden chemisch-stofflichen Ursachen weitgehend.
- Die Temperaturschwellen lassen sich am Schadensobjekt oftmals nicht erkennen.
- Die zeitlichen Abläufe, also wann bildet sich der Elektrolyt, lassen sich am Schadensobjekt meist nicht rekonstruieren.

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, muss die elektrolytisch bedingte Korrosion in kontrollierbare Milieubedingungen gebracht werden, und zwar sowohl in Bezug auf Chemie und Phasen, als auch in Bezug auf die Temperaturen und nicht zuletzt auch zeitlich.

Für diese Anforderung ist der Einsatz von temporär in den Kessel eingebauten, gekühlten Sonden, sog. Temperature-Range-Probes (TRPs) [3], ein bewährtes Hilfsmittel (Bild 1). Die TRPs werden in dem Bereich des Kessels bzw. der Rauchgasreinigung eingeführt, der von elektrolytisch bedingter Korrosion betroffen ist. Das Diagnose-Hilfsmittel TRP bietet u.a. folgende Vorteile:

- Durch vergleichsweise kurzfristigen Einsatz der TRP, z.B. einige Tage, kann die auslösende Spezies durch analytische Untersuchung der Ablagerungen auf der TRP detektiert werden, bevor der weitere Korrosionsverlauf die „Spuren verwischt“.
- Zudem kann ein klarer Zeitbezug zu den Prozessabläufen hergestellt werden. Je nach dem gewählten Zeitfenster für den Einsatz der TRP kann z.B. ein Anfahrprozess, oder ein Teillastzustand oder ein besonderer Brennstoff usw. in den Fokus genommen werden.
- Der Temperaturbezug, also die Temperaturschwellen und -fenster einer elektrolytisch bedingten Korrosion werden auf der TRP automatisch abgebildet, da stets ein frei wählbarer Temperaturbereich über die Länge der Sonde eingestellt werden kann.

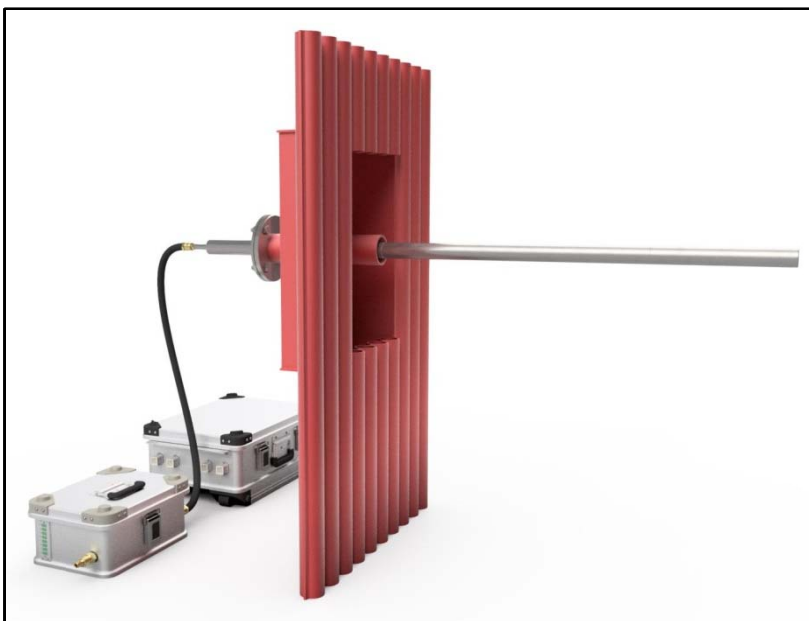


Bild 1: Temperature-Range-Probe (TRP). Diese Sonden sind ein universell einsetzbares Hilfsmittel, um Wirkungen auf Wärmetauscherflächen und ungekühlten Werkstoffen zu ermitteln und zu untersuchen. Der Anwendungsbereich erstreckt sich auch auf die durch wässrige Elektrolyte und Säuren ausgelöste Korrosion. Je nach Fragestellung werden Größe, Form und Material der TRP gewählt, sowie deren Einsatzzeit im Kessel / RGR.

Für den Fall, dass die unterschiedlichen betrieblichen Einflüsse über die gesamte Reisezeit detektiert werden sollen, kann die TRP entsprechend lange im Prozess verbleiben. Einsatzzeiten von bis zu zwölf Monaten wurden bereits realisiert. Auf diese Weise lässt sich die relevante Temperaturschwelle zwischen „Korrosion“ und „nicht Korrosion“ auch in Bezug auf den ungünstigsten Betriebszustand ermitteln. In der Regel wird zu der ermittelten Temperaturschwelle noch ein Sicherheitsabstand von einigen Kelvin hinzugenommen und dieser Wert für die Auslegung des Bauteils zugrunde gelegt.

Für den Fall, dass Abzehraten ermittelt werden sollen, eignet sich ebenfalls der Einsatz der TRP. Bei dieser Fragestellung sind längere Einsatzzeiten, z.B. mindestens 3 bis 6 Monate, empfehlenswert. Analog gilt dies auch für Werkstofftests.

Nach dem Einsatz der TRP im Kessel wird die Sonde im Labor zerstörend untersucht und die Befunde ausgewertet:

- In Bezug auf die Diagnose der Temperaturschwellen und temperaturbezogenen Abzehraten reichen optische Bewertungen am Lichtmikroskop.
- In Bezug auf die Diagnose der chemischen Prozesse, also der Korrosionsursache(n), stehen eine Reihe von präparativen und analytischen Methoden bereit, die je nach optischem Befund und konkreter Fragestellung angewendet werden.

Die Diagnose der chemischen Prozesse erfolgt jeweils für eine bestimmte (gewählte) Temperatur. Somit können an einer TRP auch mehrere Temperaturpositionen in Bezug auf die chemischen Prozesse parallel untersucht werden. Dabei wird pro Temperaturposition ein Ring aus der Sonde herausgeschnitten. Auf dem Ring sind die ungestörten Lagebeziehungen von Werkstoff – Korrosionsfront – Korrosionsprodukten – aufliegenden Belägen erhalten. Diese Objekte werden in Kunstharz eingebettet, wasserfrei präpariert und ortsaufgelöst analysiert (REM-EDX). Beispiele für die Untersuchungen an TRPs sind in [2, 3, 4, 5, 6] zu finden.

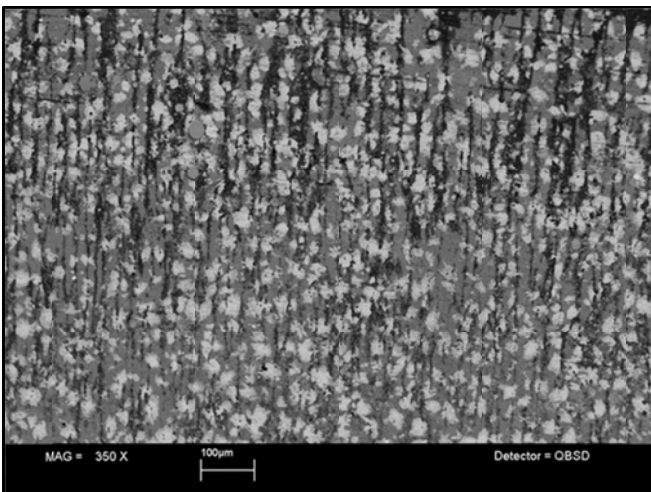


Bild 2: Ammoniumsalze sind ein häufiger Auslöser für Deliqueszenzkorrosion. Davon sind insbesondere Biomassen betroffen. Das REM-Bild zeigt gesprossene Kristalle von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid. Beide Spezies lagen gesättigt als Gase im Rauchgas vor und konnten sich als dominanter Bestandteil eines Belags abscheiden.

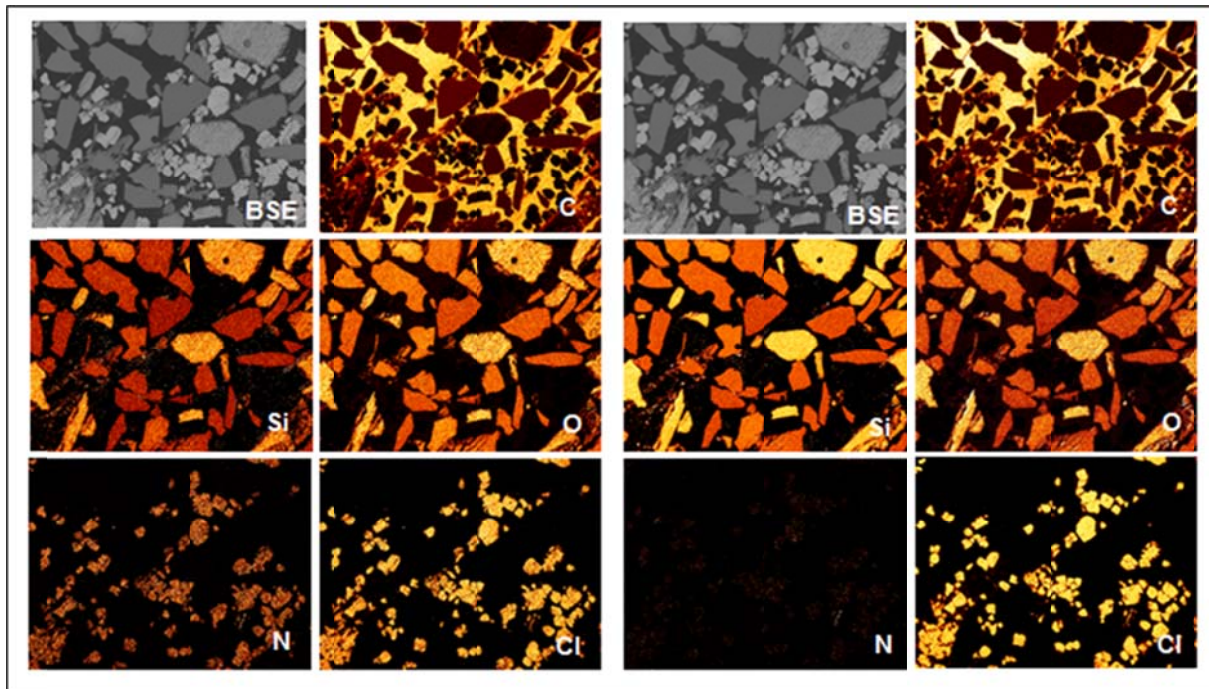


Bild 3: REM-EDX-element-maps eines Gemenges aus Silikaten und Ammoniumchlorid. Diese Substanzen werden als interne Standards eingesetzt. Die Geräteeinstellungen am REM-EDX erfordern für den Nachweis von Stickstoff einen speziellen Messmodus. Die linken sechs maps wurden in einem für den Stickstoffnachweis geeigneten Modus aufgenommen, die rechten sechs maps in dem üblicherweise verwendeten Modus, der aber für den Nachweis von Stickstoff ungeeignet ist.

Die Ursache der Deliqueszenzkorrosion ist häufig auf stickstoffhaltige Salze zurückzuführen. Das leichte Element Stickstoff erfordert für den analytischen Nachweis ein spezielles Vorgehen. Im Rahmen einer Abschlussarbeit an der Hochschule Augsburg wurde das analytische Procedere bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Salze in Bezug auf ortsaufgelöste Verfahren (REM-EDX), siehe Bild 2 und 3, und in Bezug auf Bulk-Verfahren (XRF, XRD) eingehend bewertet.

Ergänzend zu den Untersuchungen an TRPs können auch konkrete Schadensobjekte aus dem Kessel in die analytischen Untersuchungen einbezogen werden. Die Erfahrung zeigt, dass die TRPs in der Regel für die Diagnose der Korrosionsursachen und des korrosiven Milieus deutlich besser geeignet sind.

Am Ende dieser Diagnosemaßnahmen steht ein Befund zu:

- den verursachenden Stoffen, auch in ihren Wechselwirkungen (Salze, Säuren),
- den Temperaturschwellen bzw. Temperaturfenstern und
- den auslösenden betrieblichen Randbedingungen.

2. Strategien zur Minderung und Vermeidung

Mit diesem Diagnoseergebnis stehen alle relevanten Informationen für betriebliche oder werkstoffliche Optimierungen bereit, um die Auswirkungen elektrolytischer Korrosion zu mindern bzw. zu vermeiden.

Auch für diese Aufgaben eignen sich die TRPs.

So können im Zuge der Anpassung bzw. Erprobung von veränderten Merkmalen beim Brennstoff, bei der Feuerung oder anderen Betriebsparametern, also im Rahmen von Testläufen, in gleicher zeitlicher Taktung

TRPs eingesetzt werden und vergleichend bewertet werden. Als Referenzzustand dient eine TRP, die beim alten Betriebszustand, also vor den Testläufen, eingesetzt war. Die Zeitfenster dieser Testläufe können auch vergleichsweise kurz gehalten werden, z.B. wenige Tage. Dieser Zeitraum reicht in der Regel aus, um ausreichende chemische Informationen auf den TRPs zu sammeln.

Für den Fall, dass durch zusätzliche Schutzschichten oder einen anderen Grundwerkstoff eine bessere Resistenz gegen die elektrolytisch bedingte Korrosion erreicht werden soll, können ebenfalls TRPs eingesetzt werden. Entsprechend den verfügbaren Werkstoff-Optionen kann pro TRP ein Werkstoff getestet werden. Für diese Fragestellungen sollte eine längere Einsatzzeit der TRP, z.B. ein bis zwei Monate, gewählt werden. Um möglichst viele Werkstoff-Optionen in kurzer Zeit testen zu können, empfiehlt sich der parallele Einsatz mehrerer TRPs, möglichst unter gleichen Milieubedingungen.

3. Monitoring

Für Anlagenbauer ergibt sich durch den Einsatz von TRPs ein Instrument zum Monitoring der betrieblichen Gefährdungen durch elektrolytisch bedingte Korrosion im Bereich Kesselende und Rauchgasreinigung.

Im Gewährleistungszeitraum kann, einerseits, auf diese Weise frühzeitig Anpassungsbedarf erkannt werden. Andererseits lassen sich Potentiale zur Steigerung der Energieeffizienz ermitteln, d.h. höhere Energieausbeute am Kesselende.

Nach dem Gewährleistungszeitraum dienen die TRPs dem Anlagenbetreiber in gleicher Weise als Instrument des Monitoring.

Für das Monitoring werden die TRPs für festgelegte Zeiträume in den Kessel eingebaut, beispielsweise für drei Monate, und anschließend durch eine frische TRP ersetzt. Die ersten TRPs werden analytisch untersucht. Sobald die typischen Merkmale für die chemischen Prozesse und die Temperaturschwellen erkannt sind, werden die nachfolgenden TRPs nur noch archiviert und können im Bedarfsfall zu einem späteren Zeitpunkt auch untersucht werden.

Für den Fall von Änderungen beim Brennstoff oder der Betriebsweise des Kessels stehen durch das Monitoring mit TRPs sofort die Informationen zu relevanten Auswirkungen in Bezug auf elektrolytisch bedingte Korrosion zur Verfügung.

4. Literatur

- [1] Herzog, T.; Müller, W.; Spiegel, W.; Brell, J.; Molitor, D.; Schneider, D.: Korrosion durch Taupunkte und deliqueszente Salze im Dampferzeuger und in der Abgasreinigung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 9. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012, S. 429-460
- [2] Kaiser, M.; Magel, G.: Corrosion mechanisms in waste-to-energy plants. EFC-Workshop, Dechema, Frankfurt, 26./27. 09. 2018
- [3] Kaiser, M.; Schneider, D.; Brell, J.; Molitor, D.; Kuttner, T.: Effizienzsteigerung – Anwendung der Temperature-Range-Probe zur Optimierung der Werkstoffwahl in MVA. In: VGB Power Tech, 10/2015, S. 53-58
- [4] Müller, W.; Magel, G.; Schneider, D.; Bartsch, O.; Unger, A.: Korrosion in Biomasseverbrennungsanlagen. 2. VDI-Fachkonferenz „Betrieb und Optimierung von Biomasseverbrennungsanlagen“, Ulm, 21./22. 03. 2018

- [5] Spiegel, W.; Kaiser, M.; Magel, G.; Schmidl, W.: Relevant Thermochemical Processes in Biomass fired Power Plants. In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Winter, F.; Juchelková, D. (Eds.): Waste Management, Vol. 8, Waste-to-Energy, Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018, p. 457-464
- [6] Spiegel, W.; Schneider, D.; Kaiser, M.; Molitor, D.; Brell, J.; Kuttner, T.: Korrosionsschutz und Werkstoffwahl in Abfallverbrennungsanlagen. In: Thome-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg): Energie aus Abfall, Band 12, Neuruppin: TK Verlag, 2015, S. 223-240