

Diagnose und Monitoring von elektrolytisch bedingter Korrosion

-insbesondere Deliqueszenzkorrosion-

Müller W., Spiegel W., Hemrich R.

Befunde vor Ort, Deliqueszenzkorrosion



Hintergrund

- **Deliqueszenzkorrosion** – erhöhte Instandhaltungsaufwendungen, mangelnde Verfügbarkeit, Verschlechterung des Wirkungsgrades
- Gerade vermeintlich unkomplizierte **Biomasse-Brennstoffe** bergen hohe Risiken
- **Temperaturabsenkung** am Kesselende aus Energieeffizienzgründen
→ **elektrolytische Korrosion: 80 – 130 °C**
- **Überlagerung** verschiedener elektrolytischer Korrosionsarten → **komplizierte Nachweisbarkeit**
- Korrosionsraten von 4 mm / 12 Monaten möglich

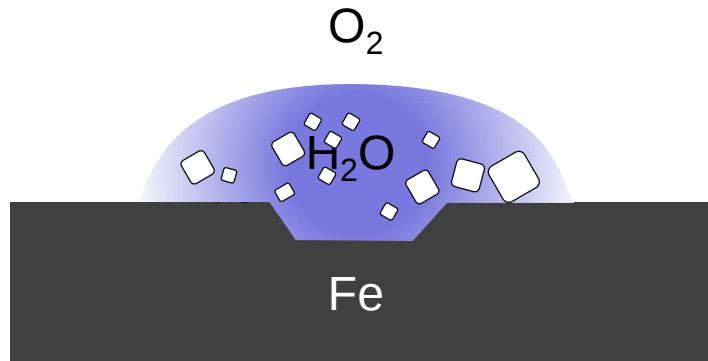
Deliqueszente Salze

Insbesondere Halogensalze, wie z.B.

- **Calciumchlorid CaCl_2**
Sehr hygroskopisch: $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ plus freies Kristallwasser
(bekannt auch als Luftentfeuchter aus dem Baumarkt)
- **Ammoniumchlorid NH_4Cl**
Verbindung der Gase Ammoniak NH_3 und HCl ergibt das Salz Ammonium (NH_4^+)-Chlorid (Cl^-)
desublimiert erst bei niedrigen Temperaturen als Feststoff aus dem Rauchgas,
korrosionsrelevant wegen des Potentials zur Zerstörung von Oxidschichten
(bekannt auch vom Löten)
- Ammoniumbromid NH_4Br
- Zinkchlorid ZnCl_2
- Eisenchloride
- aber auch Phosphorpentoxid, Kaliumcarbonat („Pottasche“) und einzelne Sulfate

Deliqueszente Salze

Deliqueszente Salze sind so stark hygroskopisch, dass sie zerfließen und einen Elektrolyten bilden (gesättigte, saure Salzlösung).

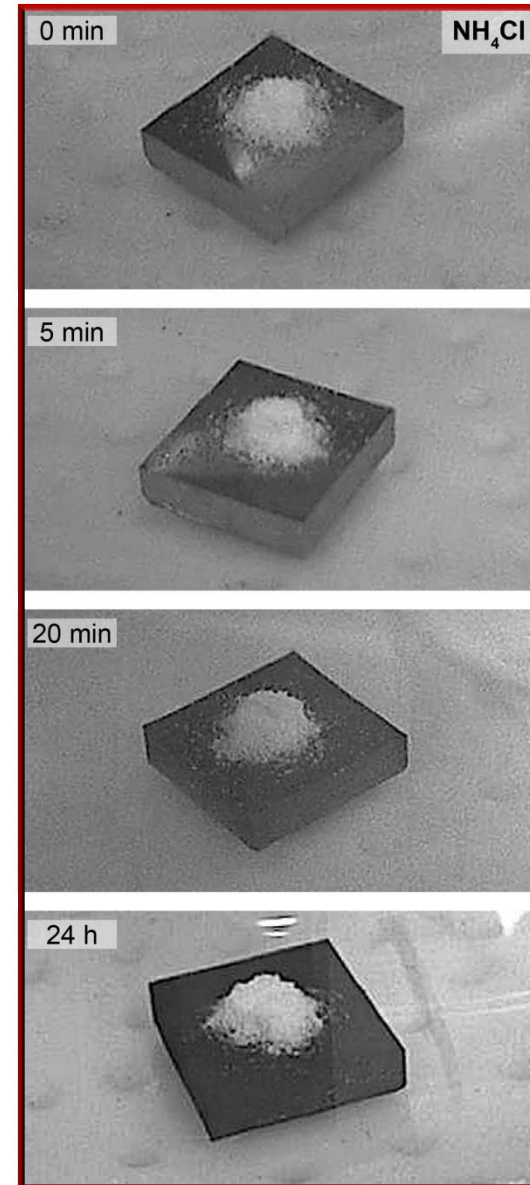
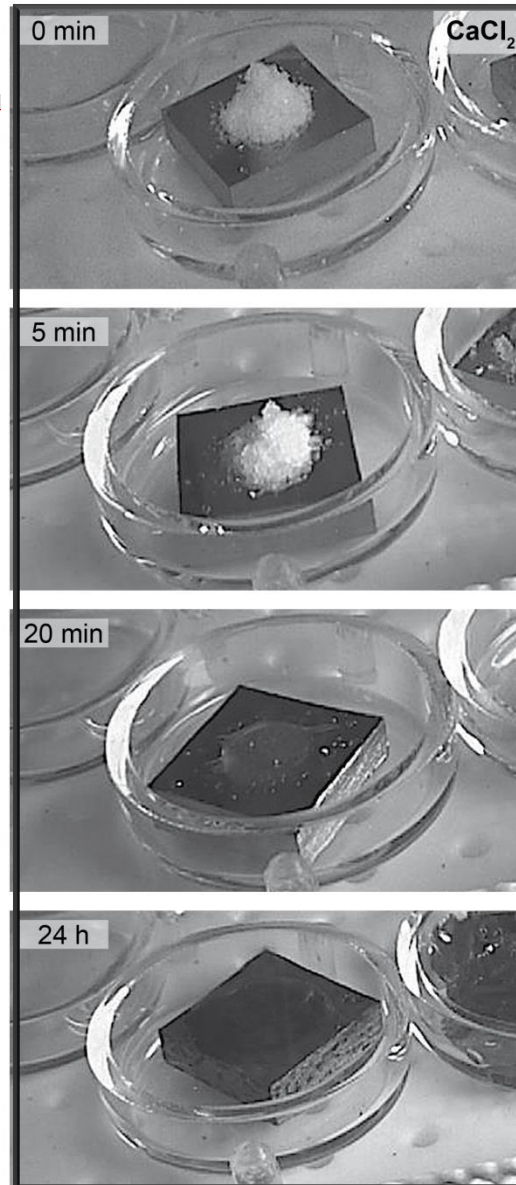


Beispiele:

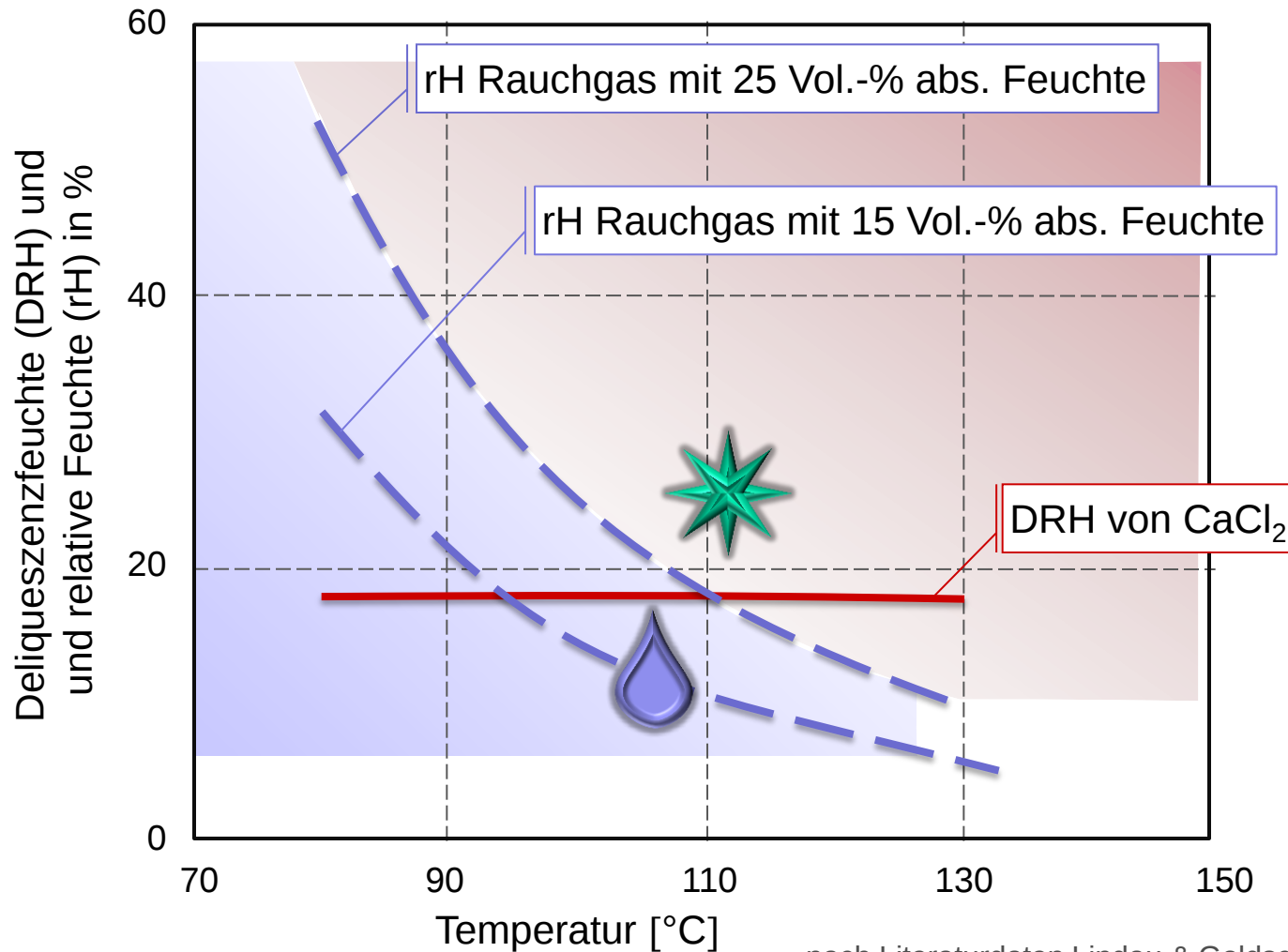
Calciumchlorid CaCl_2

Ammoniumchlorid NH_4Cl

Versuche zur Korrosivität bei gegebenem O_2 - und Feuchte-Gehalt, sowie Materialtemperatur (Fotos einer WebCam: geringe Auflösung)

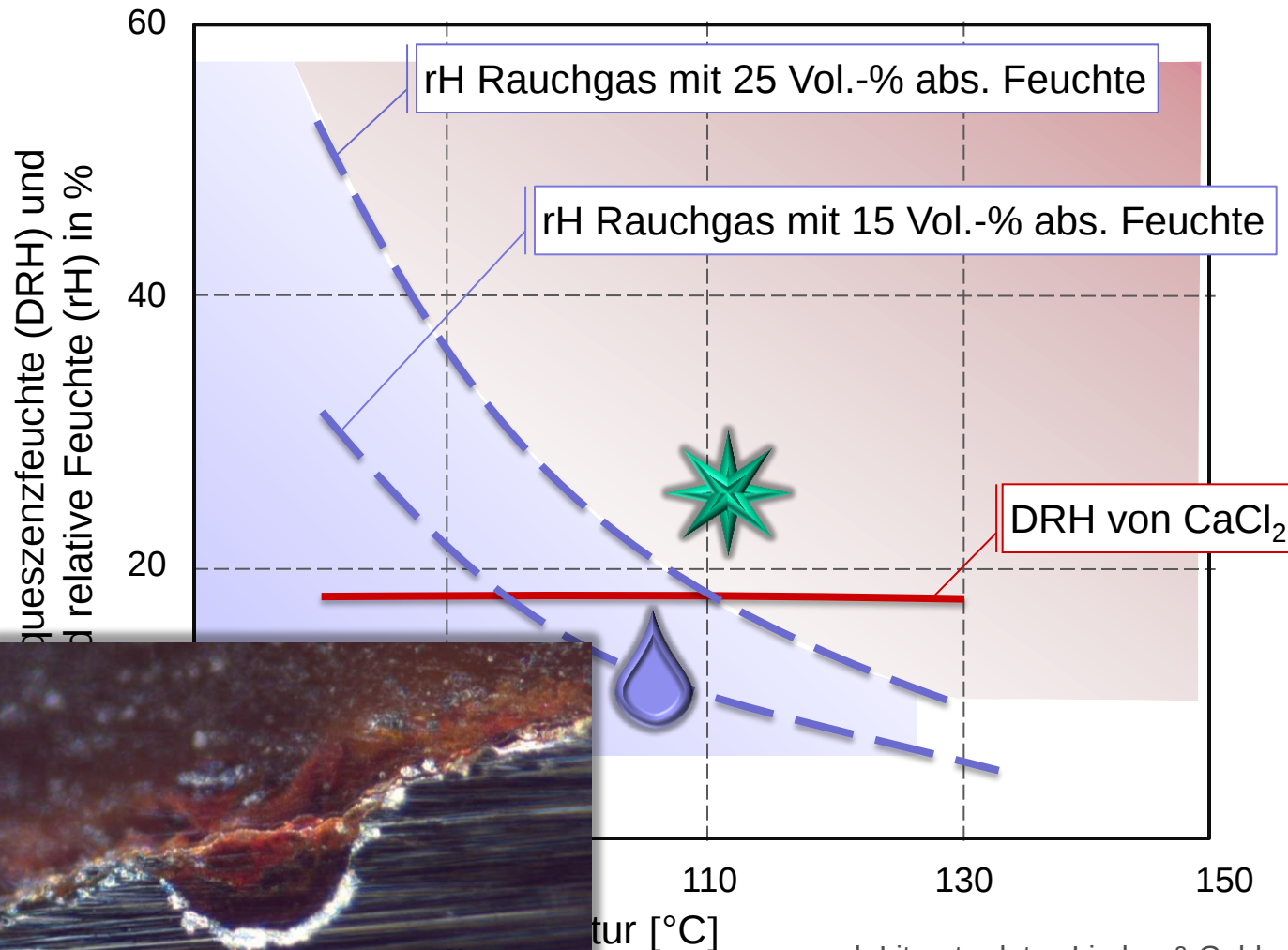


Mechanismus: Deliqueszenzfeuchte



nach Literaturdaten Lindau & Goldschmidt 2002; 2008

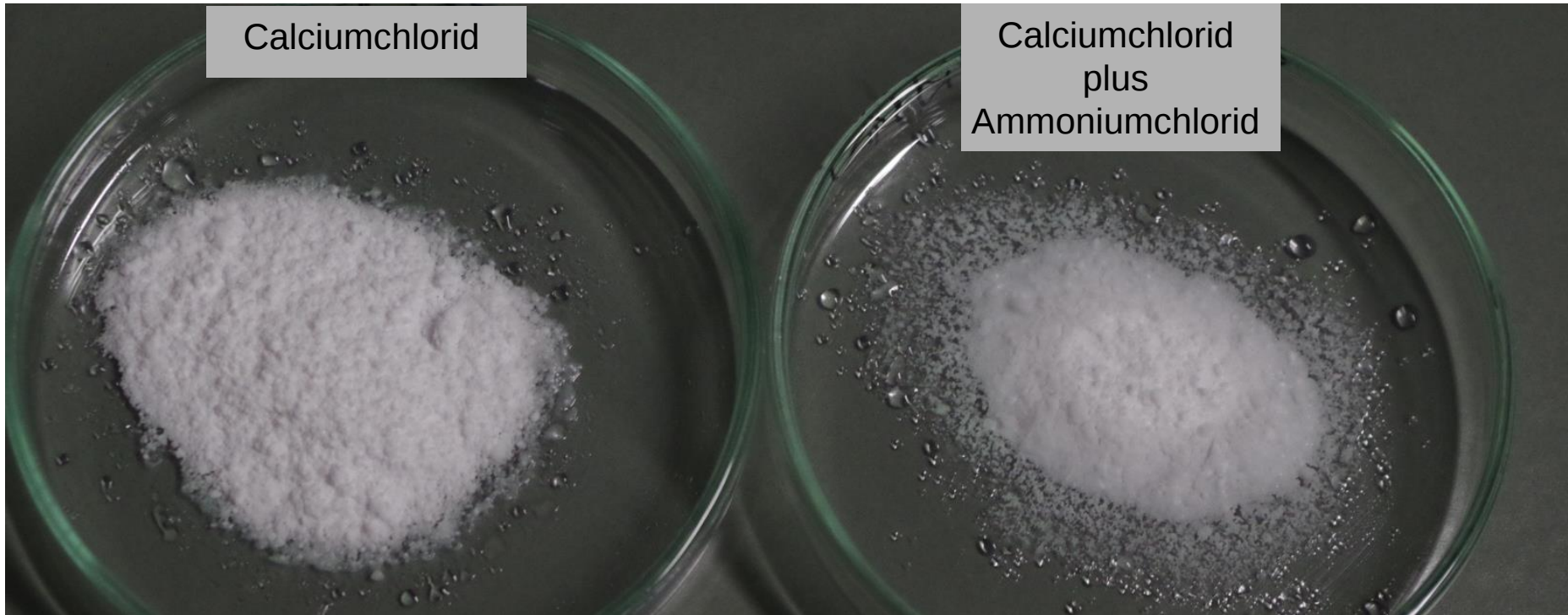
Mechanismus: Deliqueszenzfeuchte



Schadens-
bild im
Detail

nach Literaturdaten Lindau & Goldschmidt 2002; 2008

Salzmischungen verstärken die Deliqueszenz



Analoges gilt z.B. für ein Gemisch von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid

Der dunkle Saum lässt bereits nach kurzer Zeit die stärkere Durchfeuchtung der Salzmischung erkennen

Salzmischungen verstärken die Deliqueszenz



feucht

Elektrolyt

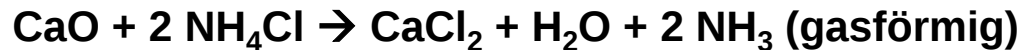
Luftfeuchte im Bereich der Deliqueszenzfeuchte von Calciumchlorid

Weitere Reaktionen

Nebenaspekt am kalten Ende: Milieuwechsel

Festes Calciumoxid („gebrannter Kalk“) reagiert bereits im trockenen Zustand mit desublimiertem Ammoniumchlorid.

Es bildet sich dabei krustiges (hygroskopisches) Calciumchlorid. Der Ammoniak wird frei (Gas).



Wenn dann erneut Ammoniumchlorid durch Desublimation hinzukommt, entsteht aus der Mischung von Calciumchlorid und Ammoniumchlorid ggf. ein Elektrolyt (je nach Feuchte und Temperatur).

Calciumoxid (wie auch Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, „gelöschter Kalk“) können den Ammoniak wieder freisetzen, es wird weiteres Calciumchlorid gebildet.

Folgen: Anbackungen und schwieriger Nachweis von Korrosionsursachen.

Calciumoxid und Ammoniumchlorid erzeugt Calciumchlorid-Verkrustung, Ammoniak ist flüchtig

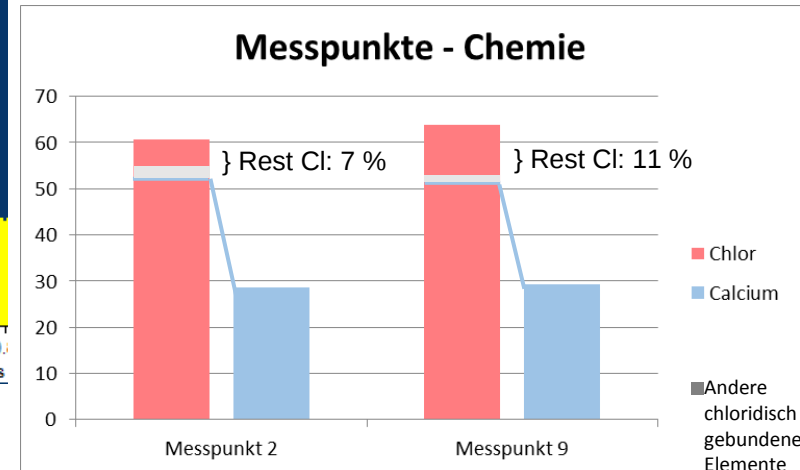
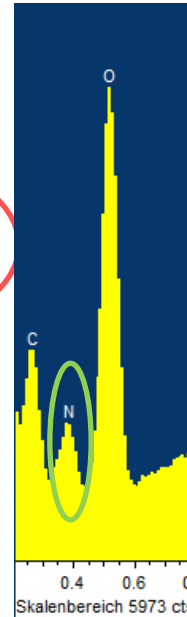
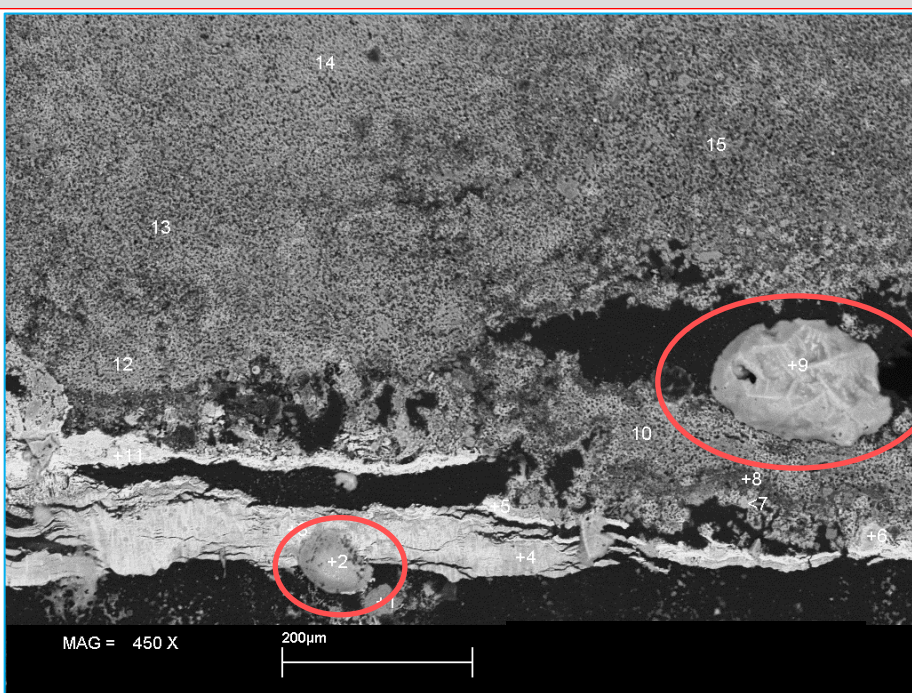


Diagnose

Komplizierte Ursachenermittlung

- 1) Der fortschreitende Korrosionsprozess verwischt die auslösenden chemisch-stofflichen Ursachen weitgehend
- 2) Die Temperaturschwellen lassen sich am Schadensobjekt oftmals nicht erkennen
- 3) Die zeitlichen Abläufe, also wann bildet sich der Elektrolyt, lassen sich am Schadensobjekt meist nicht rekonstruieren
- 4) Ammoniumanalytik grundsätzlich
 - Stickstoff → sehr leichtes und flüchtiges Element
 - Nasschemie → bei basischem Milieu → Verflüchtigung
 - Feststoffuntersuchung (RFA) noch ungenau und bei basischem Milieu → Verflüchtigung
 - Röntgenstrukturanalyse → Hygroskopie löst die geordnete kristalline Struktur auf
 - Energieeinwirkung durch Analysemethode → Abdampfen des Stickstoffes

Ansätze zur Quantifizierung (Rasterelektronenmikroskop); überzeugender wäre ein echtes Abbild



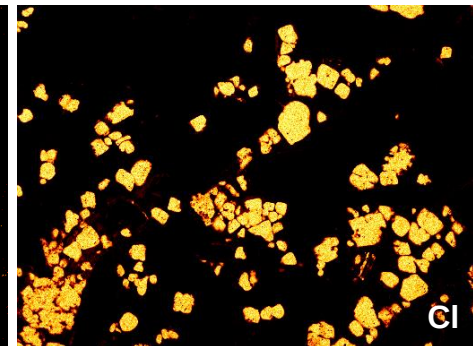
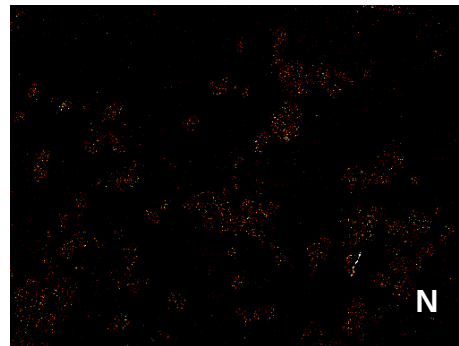
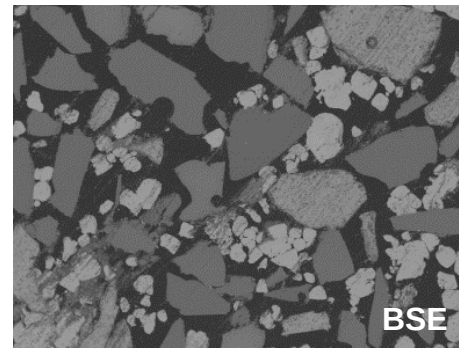
Messpunkte	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	N
2	8,0	0,2	---	---	---	---	60,8	0,8	28,7	---	1,6	x
9	5,5	---	---	---	---	---	63,9	1,4	29,2	---	---	x

Punkt 2, $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 11 \%$

Punkt 9, $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 17 \%$

Standardmodus vor Optimierung der bildgebenden Messmethodik am REM

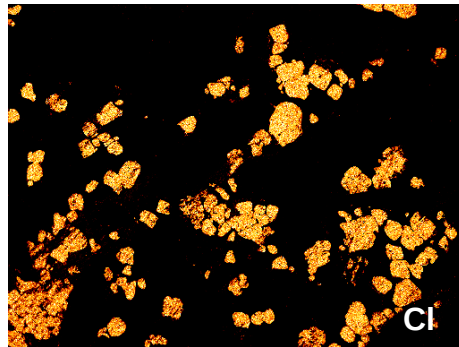
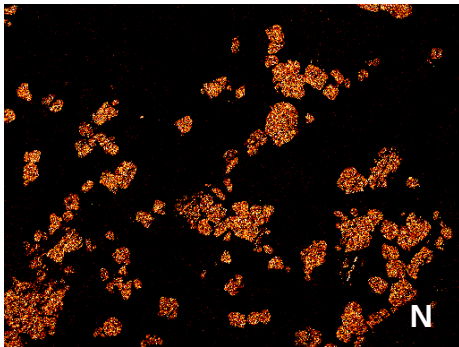
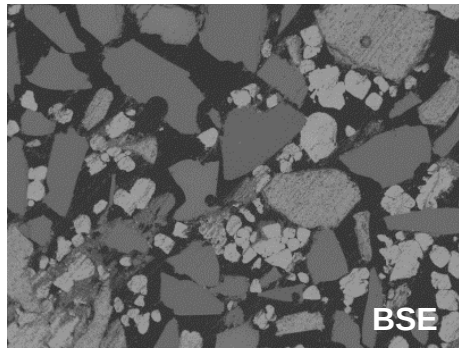
Standardmodus



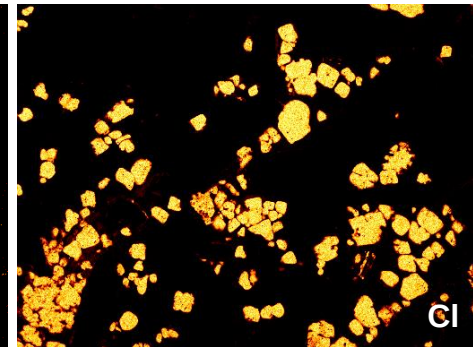
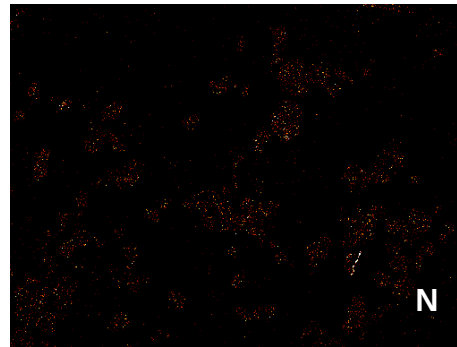
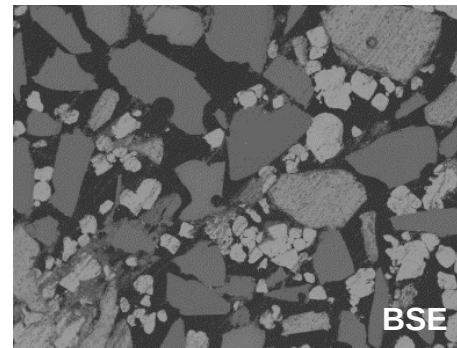
Elementverteilungsbild
Stickstoff

Nach Optimierung der bildgebenden Messmethodik

Optimierter Modus zum Stickstoff-Nachweis



Standardmodus



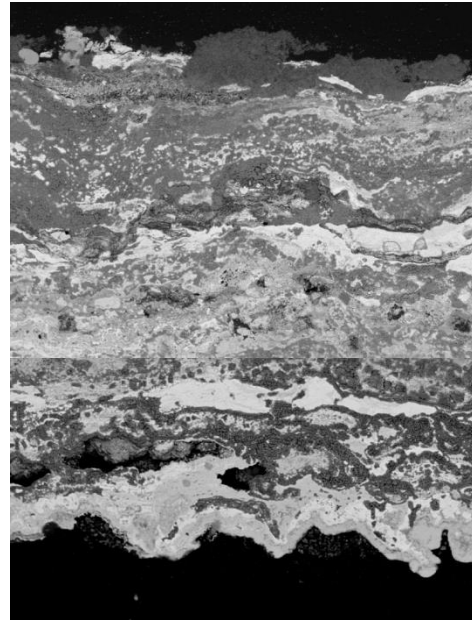
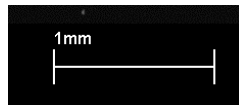
Elementverteilungsbild
Stickstoff-optimierter Modus

Ortsaufgelöster Nachweis

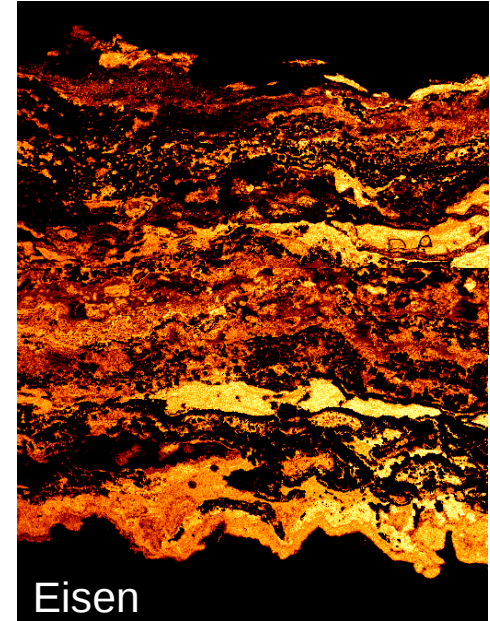
Elementverteilungsbild
Stickstoff
Standardmodus



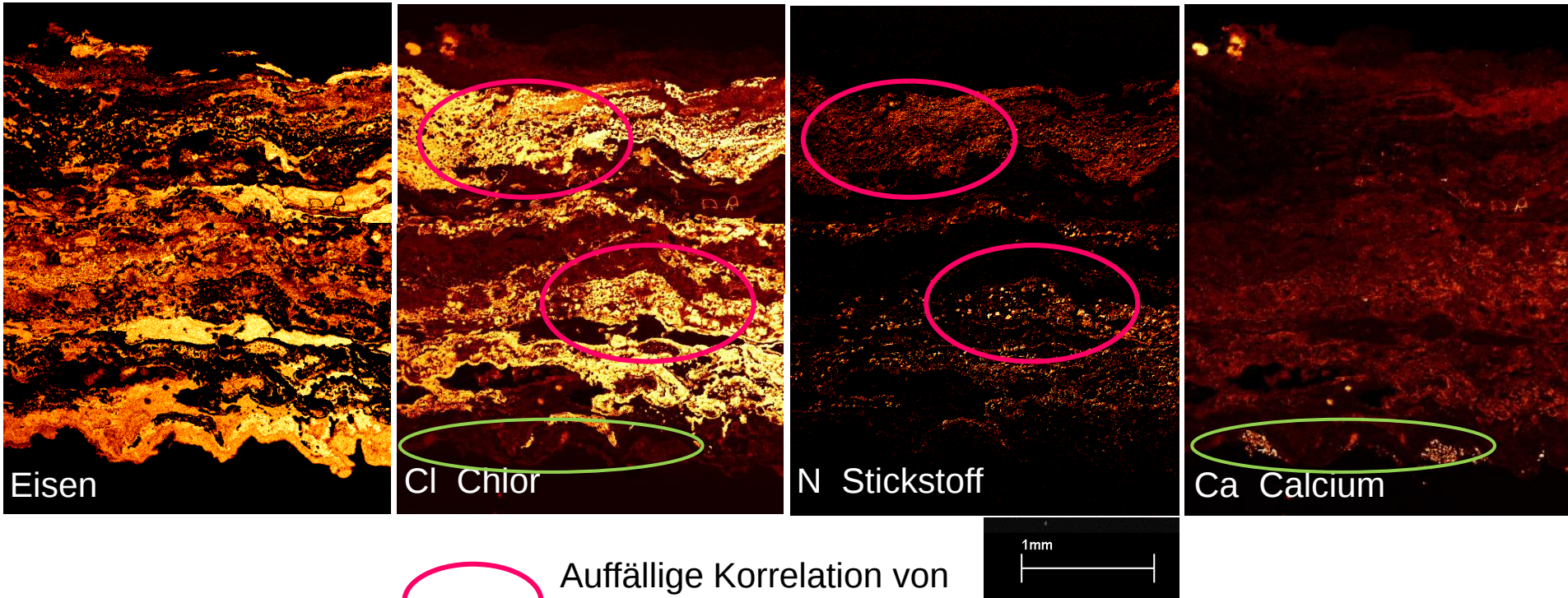
Lichtmikroskop



REM (BSE-Modus) =
Graustufenbild der
Massenverteilung



REM Elementverteilung



Auffällige Korrelation von
Chlor und Stickstoff (als
Ammoniumchlorid)



Keine Korrelation von Chlor
und Calcium

Die Farbabstufung der Elementverteilungsbilder
bezieht sich auf die Elementanreicherung.

Farbverlauf von schwarz über orange bis hellgelb.
Schwarz stellt, relativ für jedes Element, den
geringsten Gehalt und hellgelb den höchsten
Gehalt dar.

Diagnosebedarf im Anlagenbetrieb

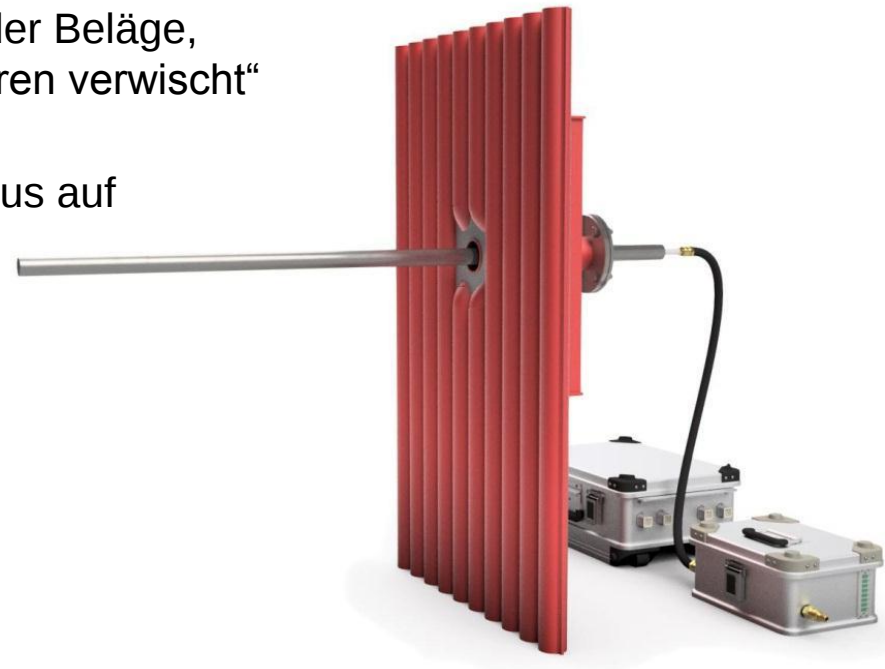
- 1) Verursachende Stoffe, auch in Wechselwirkung (Salze, Säuren)
- 2) Relevante Temperaturschwellen bzw. Temperaturfenster
- 3) Auslösende betriebliche Randbedingungen

Diagnose im laufenden Betrieb: Monitoring

- Lösungsansatz: kontrollierbare Milieubedingungen erzeugen – in Bezug auf Chemie, Phasen als auch Temperatur und zeitliche Zusammenhänge.

→Temperature-Range-Probe (TRP)

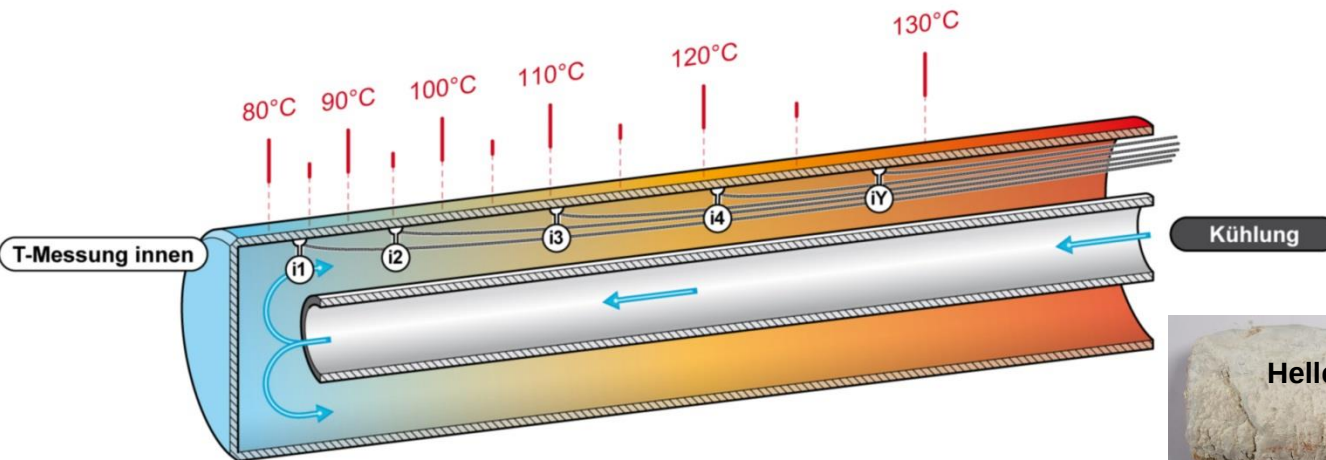
- 1) Bezug zum primären **Korrosionsauslöser**:
Kurzfristiger Einsatz ermöglicht Analytik der Beläge, bevor der weitere Korrosionsverlauf „Spuren verwischt“
- 2) **Zeitbezug** zu Prozessabläufen (z. B. Fokus auf Anfahrprozess etc.)
- 3) **Temperaturbezug** durch frei wählbare Temperaturbereiche entlang der Sonde



Diagnose - TRP

Funktionsprinzip der Sonde: geregelte Luftkühlung, Abbildung eines Temperaturbereichs.

Fragestellung als Beispiel.: Bis zu welcher Temperaturschwelle ist eine Absenkung der Mediumtemperatur am Economizer zur Effizienzsteigerung der Anlage aus Korrosionssicht möglich und sinnvoll?



Beispiele



Strategien zur Minderung und Vermeidung

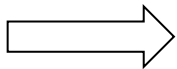
- Entsprechend der Diagnoseergebnisse können weitere Optimierungen realisiert werden

TRP's ermöglichen

→ Testen möglicher **Variationen von Brennstoff, Feuerung oder anderer Betriebsparameter**
(Einsatzzeit: wenige Tage)

→ Testen **anderer Grundwerkstoffe** oder zusätzlicher **Schutzschichten** auf Korrosionsresistenz
(Einsatzzeit: 1-2 Monate)

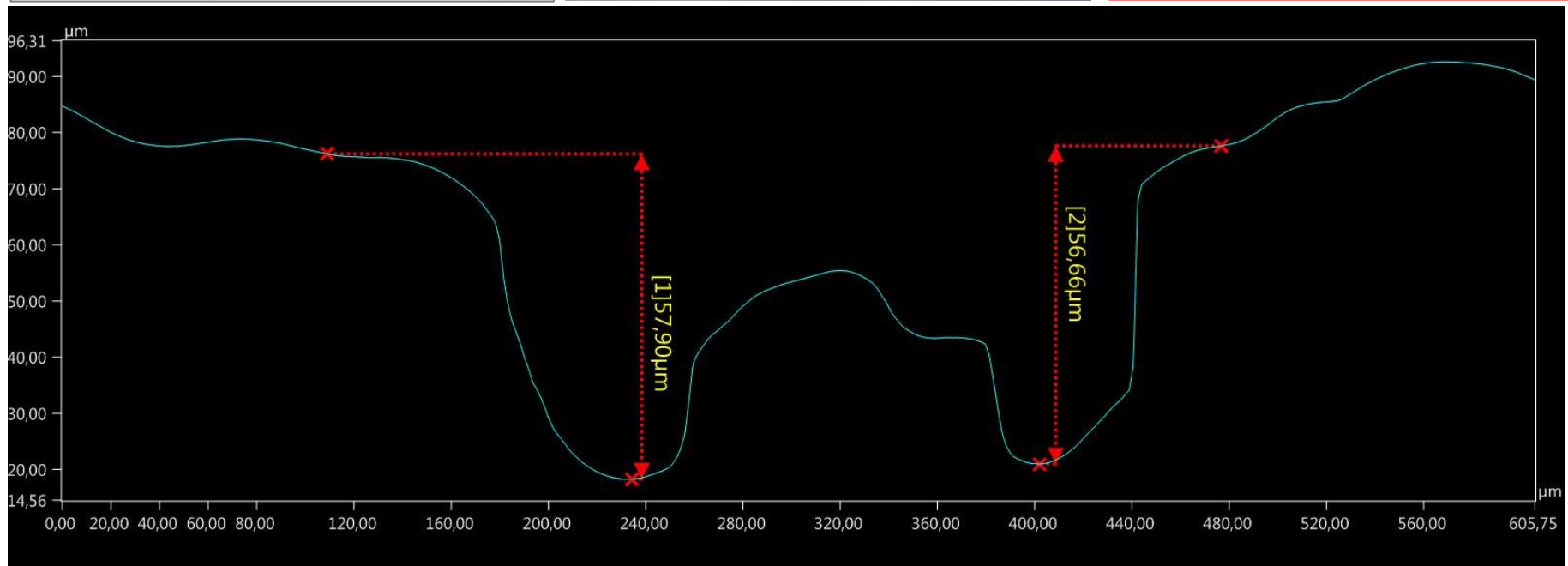
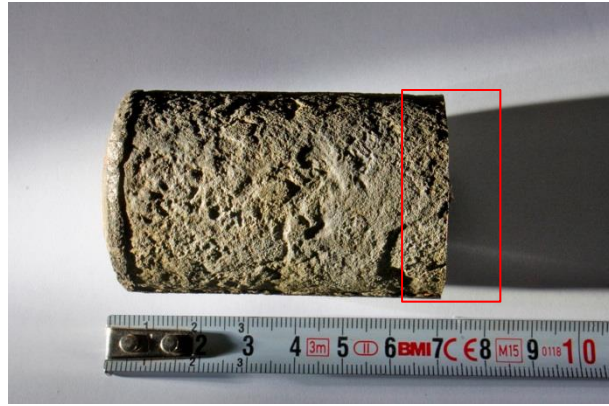
→ ...



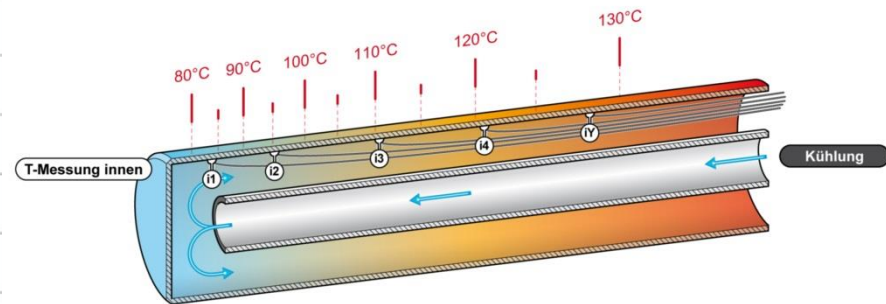
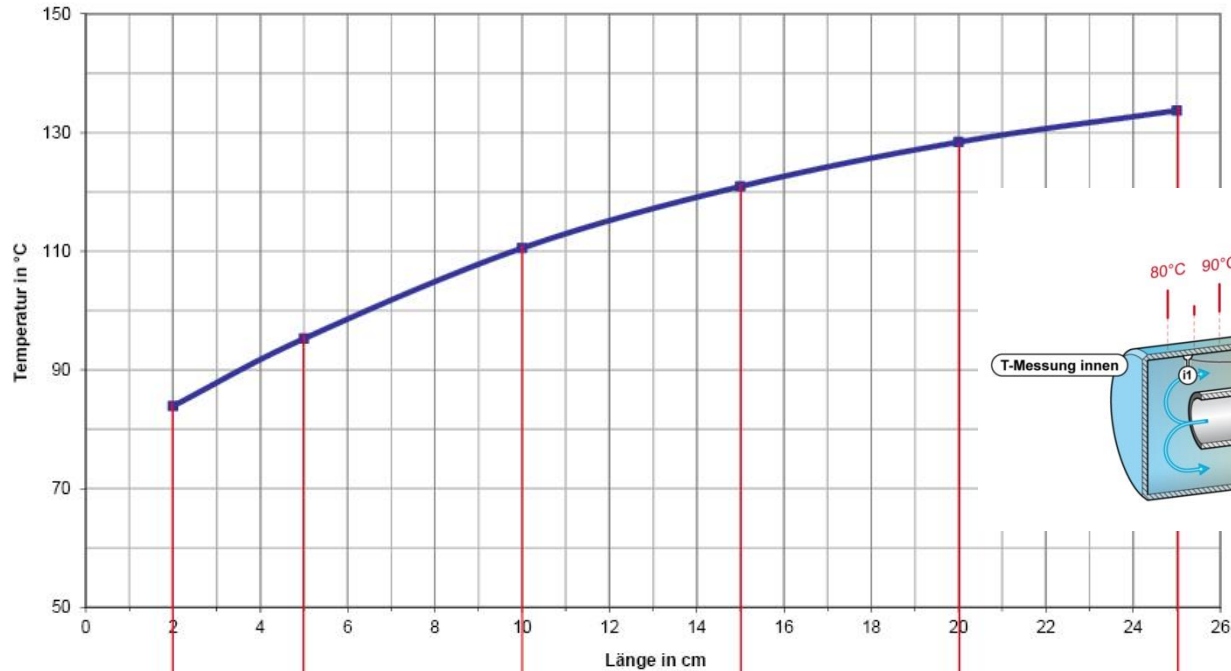
Frühzeitiges Erkennen von Anpassungsbedarf im **Gewährleistungszeitraum**.

Ermitteln der **Potentiale** zur Steigerung der Energieeffizienz / Verfügbarkeit.

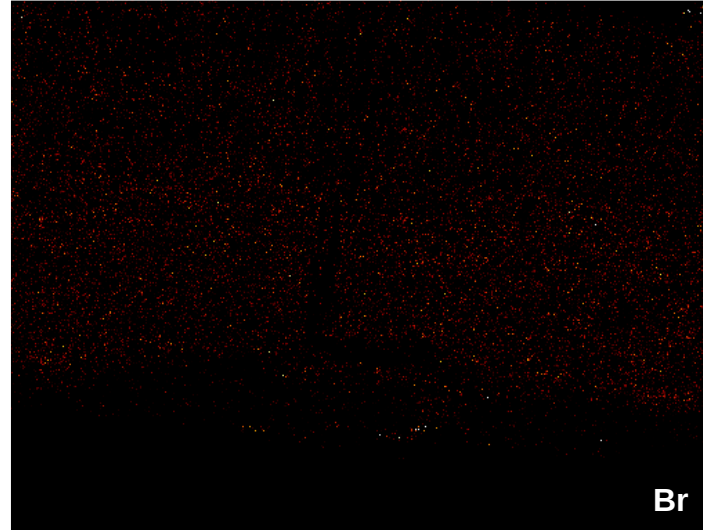
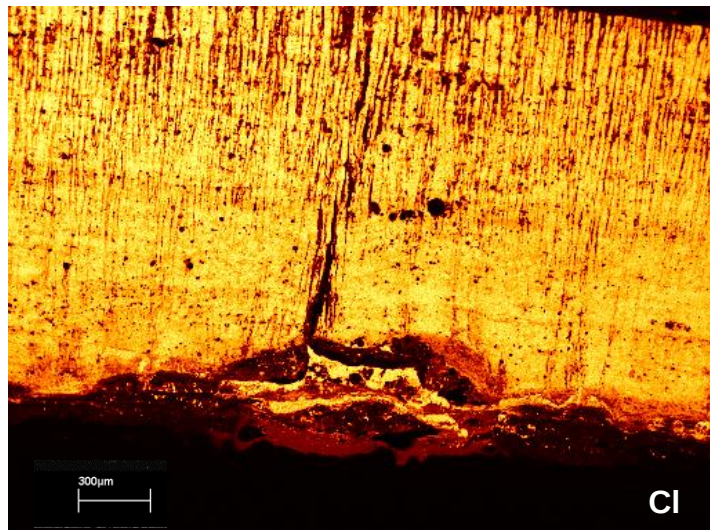
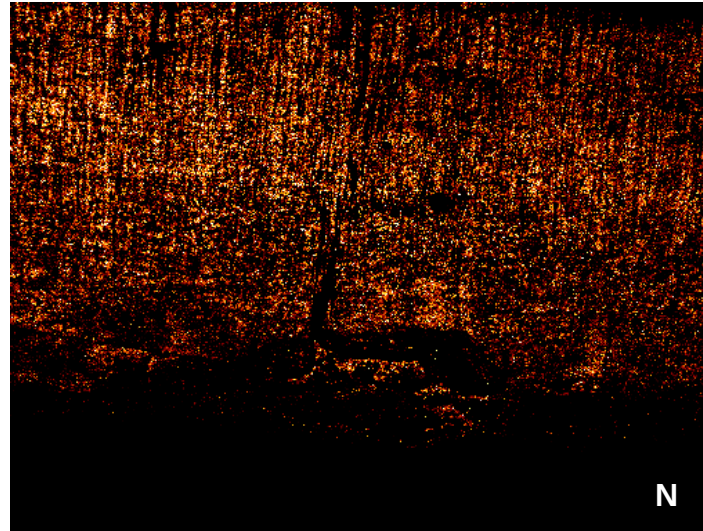
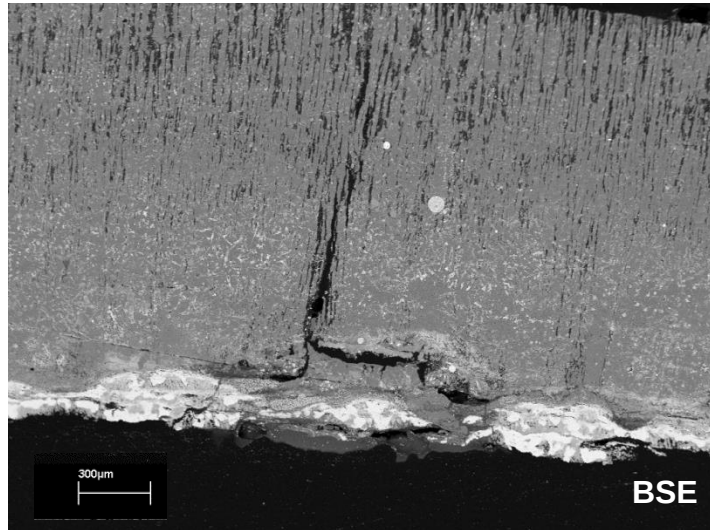
Beispiel: Abschätzung von Abzehraten



Beispiel Analytik (Korrosionsursache / Mechanismen / Schwellen)

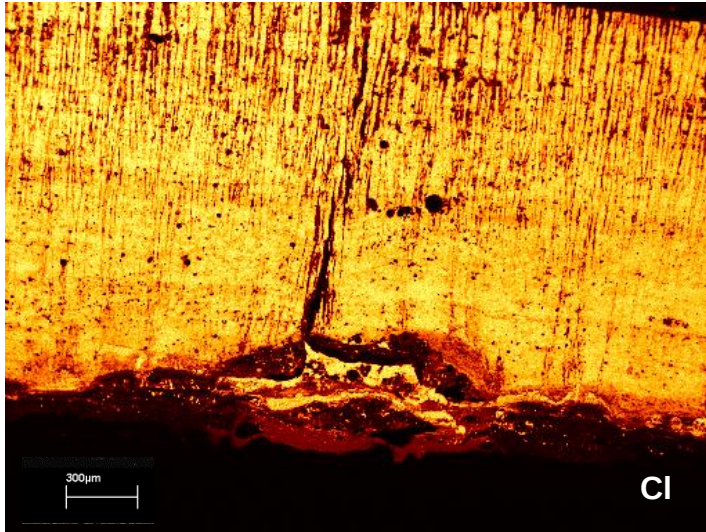


REM-Analytik – Sonde bei ca. 110 °C, Elementverteilungsbilder des Schliffpräparates

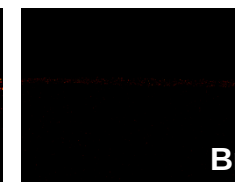
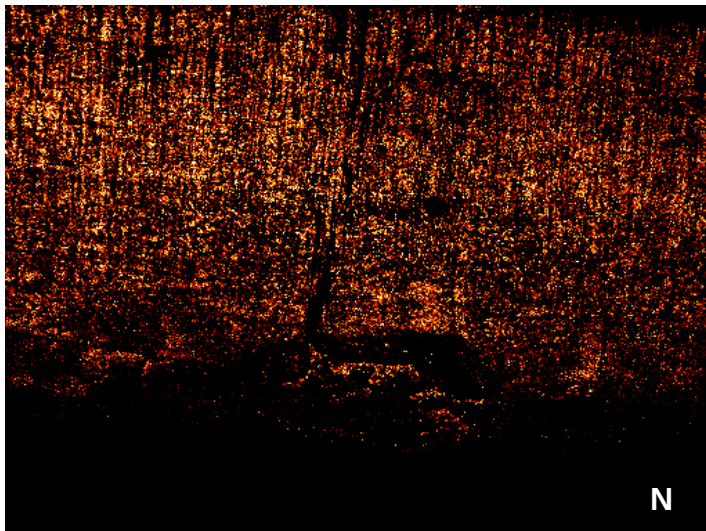
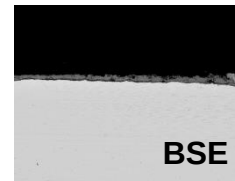
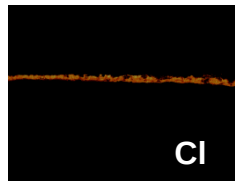


Stängeliges
Wachstum von
Ammoniumchlorid
als Anzeiger der
Ausscheidung
direkt aus der
Gasphase
(Desublimation)

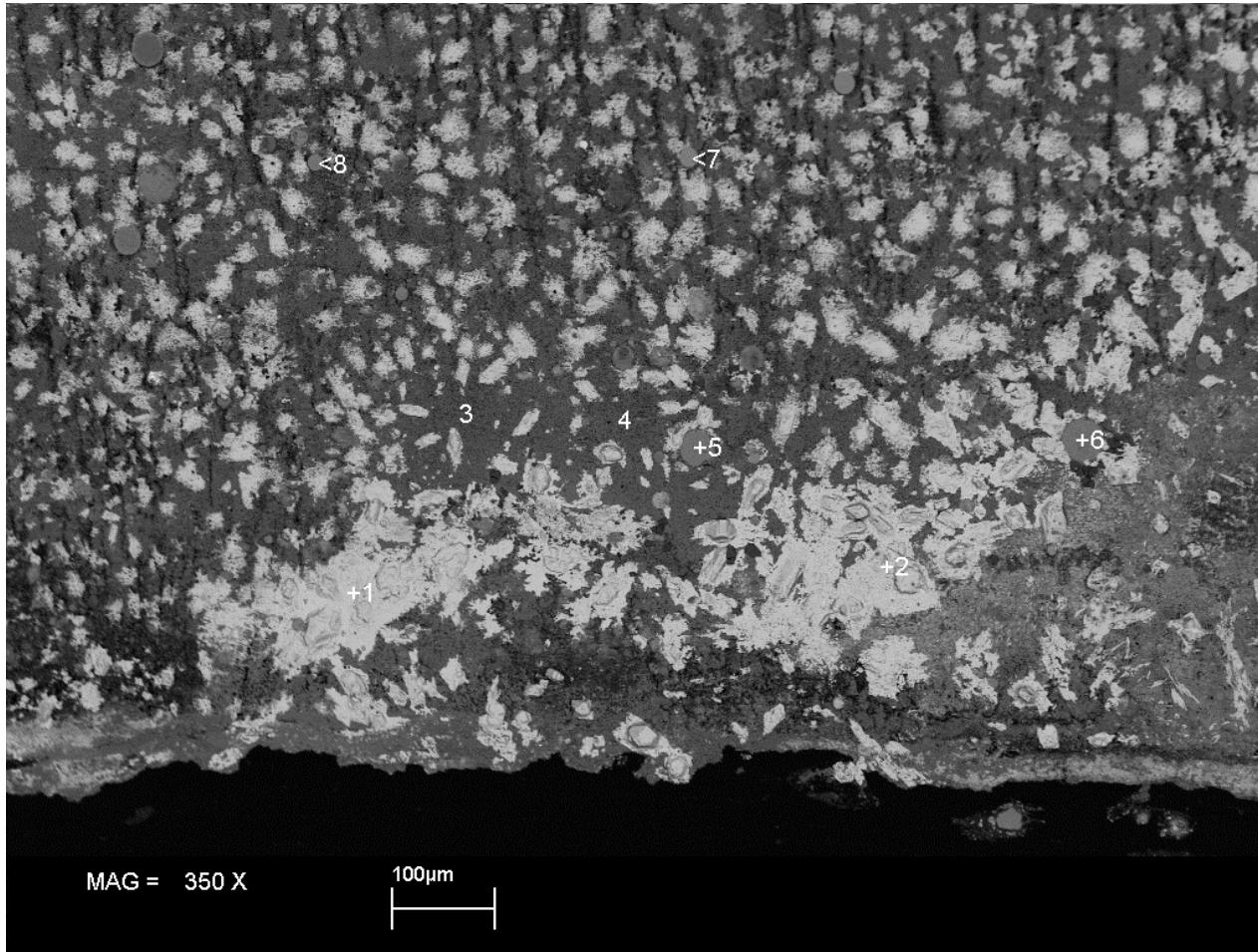
REM-Analytik – Sonde bei höherer Temperatur zum Vergleich



**Bei höherer
Temperatur
(gleicher Maßstab)**



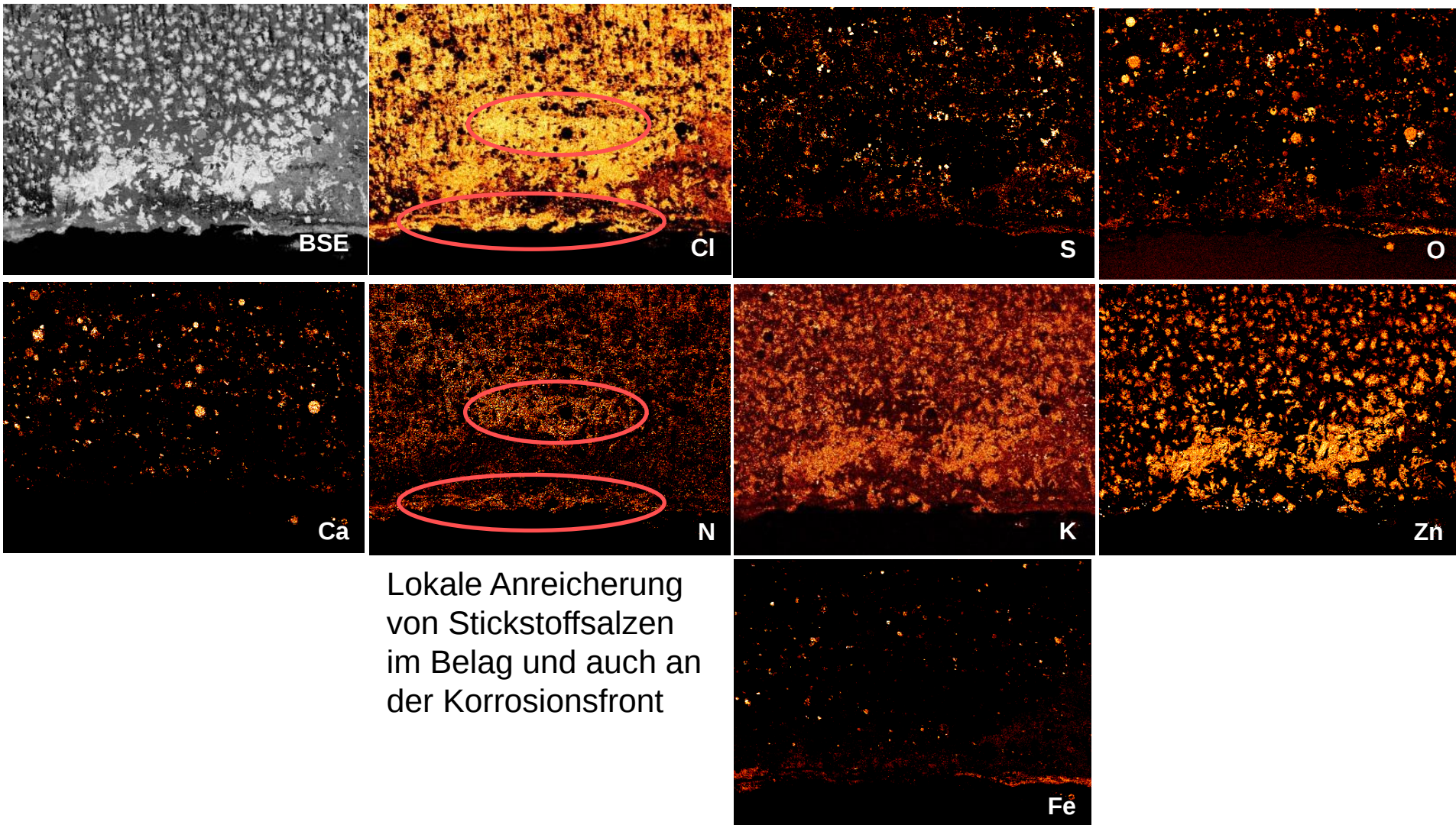
Beispiel für ein anderes, komplexeres Belagsgefüge



Komplexe Elementverteilung im Belagsgefüge

Hoher
Gehalt

Niedriger
Gehalt

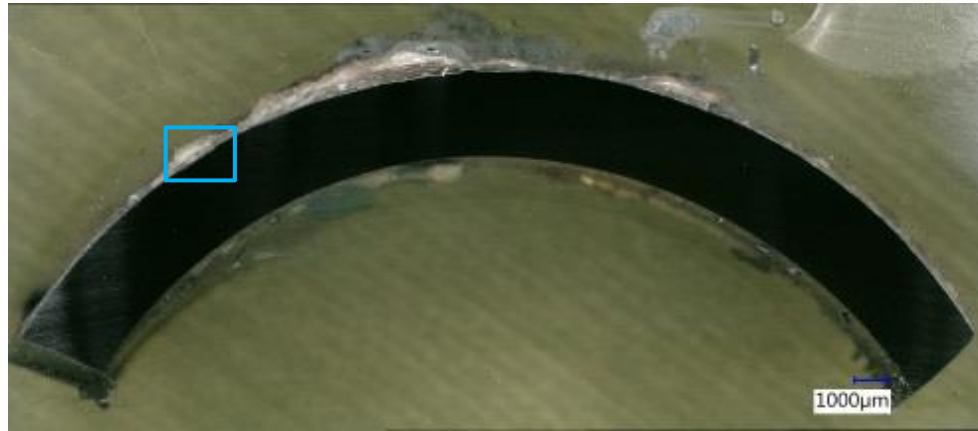


Weiteres Beispiel: Schwefelsäuretaupunkt

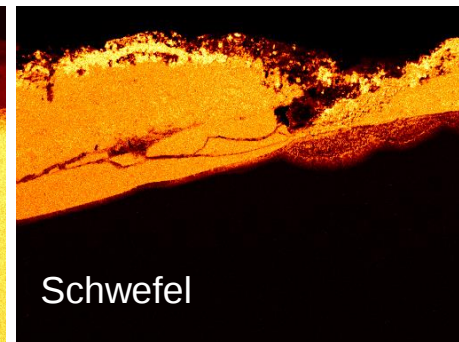
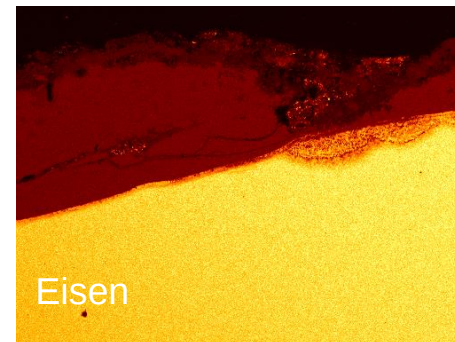
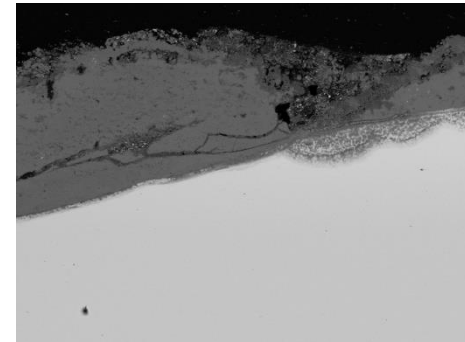
Beispiel – niedriges Temperaturmilieu: Hier Schwefelsäure

Hoher
Gehalt

Niedriger
Gehalt



Taupunktsunterschreitung von Schwefelsäure.
Im normalen Betrieb ein Sonderfall.
Im Provokationstest methodisch gut nachweisbar.



Beispiel – niedriges Temperaturmilieu: Hier Schwefelsäure

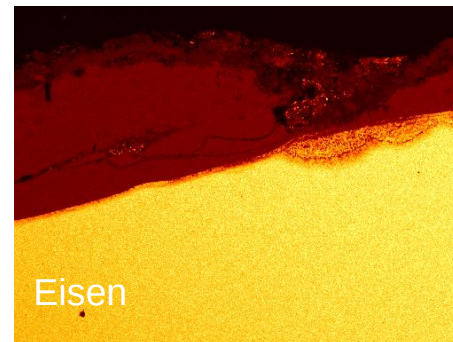
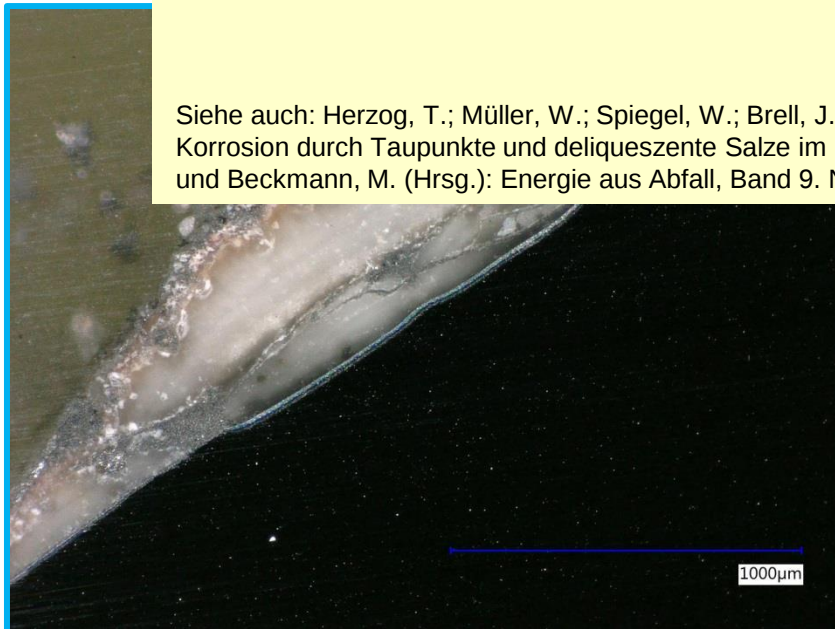
Hoher
Gehalt

Niedriger
Gehalt

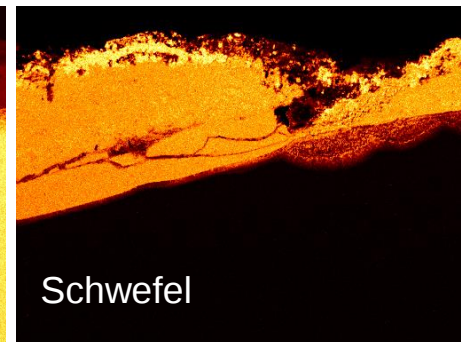


Danke für die Aufmerksamkeit

Siehe auch: 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



Eisen



Schwefel