

**Spiegel, W.; Herzog, T.; Magel, G.; Müller, W.;
Schmidl, W.; Albert, F-W. (2013):**

Korrosion in Abfallverbrennungsanlagen.

In: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2013, Freiberg:
SAXONIA Standortentwicklungs- und –verwaltungsgesellschaft mbH, 2013,
S. 9 - 95

KORROSION IN ABFALLVERBRENNUNGSANLAGEN

HINWEIS: LITERATUR EINBEZOGEN BIS EINSCHL. 2010

AUTOREN:

DR. WOLFGANG SPIEGEL

DR. THOMAS HERZOG

DR. GABI MAGEL

DIPL.-MIN. WOLFGANG MÜLLER

DIPL.-GEOL. WERNER SCHMIDL

DIPL.-ING. FRANZ WERNER ALBERT

CHEMIN GMBH, AUGSBURG

1 KORROSION: EIN WEITES FELD

Die aktuelle Generation der Anlagen zur thermischen Abfallverwertung (incl. Biomasse) ist in erheblicher und vielfältiger Weise durch die Konsequenzen geprägt, die sich aus den Korrosionsschäden in den zurückliegenden Jahrzehnten herausgebildet haben. In erster Linie betrifft dies die Begrenzung der Mediumstemperaturen im Satt- und Frischdampf, die deutlich unterhalb der in konventionellen Kraftwerken erreichten Parameter liegen. Zudem ist der großflächige Einsatz von kostenintensiven Schutzschichten auf den Wärmetauscherflächen, im Verdampfer- und Überhitzerbereich, üblich geworden. Die nachfolgend näher beschriebenen Korrosionsprozesse haben damit unmittelbaren Einfluss auf die Invest- und Instandhaltungskosten, die Verfügbarkeit und die erreichbare Energieeffizienz.

Die Korrosionsprozesse werden grundsätzlich durch die Eigenschaften des Brennstoffs, der Feuerung und des Wärmeabbaus im Kessel geprägt. Ungünstige Eigenschaften des Brennstoffs und ungünstige Eigenschaften der Feuerung können sich in ihrer Auswirkung auf Korrosionsprozesse wechselseitig verstärken. Gleiches gilt für die Wechselwirkung zwischen Feuerung und Wärmeabbau.

Die Wirkung der Korrosion, bis hin zum Korrosionsschaden, ist gekennzeichnet durch über die Erwartung deutlich hinausgehende abtragende Vorgänge, die in der Regel auf der beheizten Seite des Kesselrohres unter Belägen stattfinden. Die abgasseitigen Korrosionsangriffe haben mit Abstand die größte betriebswirtschaftliche Bedeutung im Spektrum aller korrosiven Schädigungen und erreichen so volkswirtschaftliche Bedeutung, gewichtet an Brennstoffnutzung, Stromerzeugung und Klima.

Für die Dynamik dieser Korrosionsprozesse gibt es keine allgemein vereinbarten oder festgelegten Zuordnungen, welche Abzehrrate noch „normal“ ist und damit als Verschleiß zu werten ist und ab welchem Schwellenwert von erhöhter oder gar starker Abzehrung zu sprechen ist. In den individuell verhandelten Verträgen zwischen Lieferant und Kunde können Obergrenzen der Abzehrungen pro Bauteil Vertragsbestandteil sein. Legt man eine zu erwartende Lebenszeit des Kesselrohres von 10 Jahren zugrunde und wertet von den meist 5 mm Rohrwanddicke 2 mm als Verfügbarkeitspuffer, so ergeben sich Abzehrungen von ca. 0,025 mm pro 1.000 Betriebsstunden. Abzehrungen in dieser Größenordnung sind sicherlich als moderat zu bezeichnen. Die maximal gefundenen Abzehrungen auf Verdampfer- und

Überhitzerrohren erreichen die Größenordnung von 1 mm pro 1.000 Betriebsstunden, also 40-fach schnellere Abzehrung.

Lebenszeiten von Wärmetauscherflächen im Bereich von 10 Jahren und Betriebstemperaturen deutlich unterhalb der Anwendungsgrenze der warmfesten Werkstoffe sind für das Werkstoffgefüge und das Kristallgemenge des Stahls nicht kritisch. Die Zeitstandsfestigkeit der Kesselstähle wird somit üblicherweise in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung kein relevantes Thema.

Neben dem Korrosionsangriff auf der Abgasseite der Kesselrohre kann es auch Korrosion auf der Innenseite des Kesselrohres geben. Diesen Fällen liegen meist technische Fehlbedienungen zugrunde (z.B. Wasserchemie, Entgasung, thermische Überlastung, Wassermangel). Solche Korrosionsarten werden nachfolgend nicht näher betrachtet.

Neben den drucktragenden warmfesten Stählen gibt es auch vielfältige Anwendungen von hitzebeständigen Stählen in Form von Blechen, Bolzen, Stiften usw. Dies betrifft den Kessel, die Rauchgasreinigung und auch den Kamin. Die Korrosionsphänomene an diesen Stählen sind sehr vielfältig.

Das Wesen der Korrosion ist durch drei grundsätzliche Erschwernisse geprägt:

- Bereits ein lokal sehr begrenzter Korrosionsangriff kann, sich öffnend zum unkontrollierbaren Rohrreißer, den gesamten Kessel zerstören und hat damit nicht nur im Bereich der Sach- und Vermögensschäden extreme Auswirkungen, sondern hat aufgrund der unabsehbaren Folgen auch die grundsätzliche Eigenschaft, Personenschäden auslösen zu können. Korrosion weist somit ein hohes Schadenspotenzial auf.
- Die beheizte Rohroberfläche kann weder optisch noch durch andere Hilfsmittel vollflächig während des Betriebs überwacht werden. Nur im Abstand der Revisionszyklen ist eine Bewertung der zugänglichen Flächen möglich. Verdeckte Rohrflächen, z.B. hinter Feuerfest, entziehen sich völlig einer Kontrolle. Korrosion ist somit nur bedingt überwachbar.
- Korrosion kann u.a. thermische, chemische und mechanische Ursachen haben (siehe dazu Kapitel 3). Diese drei Einflusskategorien, mit ihrer jeweiligen Vielzahl von Einflussgrößen, können sich auch überlagern und wechselwirkend verstärken. Korrosion ist damit häufig die summative oder potenzierte Wirkung von für sich genommen nicht kritischen Einflussgrößen. Somit ist die Verallgemeinerbarkeit bzw. Übertragbarkeit von Korrosionsphänomenen und deren Ursachen sehr begrenzt. Korrosion ist eine Chimäre mit vielen Gesichtern.

Daraus leitet sich der hohe Stellenwert ab, den Korrosion, Korrosionsschutz und Korrosionsvermeidung insbesondere in abfallbefeierten Kraftwerken (incl. Biomasse) einnehmen.

Neben den durch Betriebseinfluss ausgelösten thermischen, chemischen und mechanischen Korrosionsursachen gibt es auch negative Einflussgrößen, die sich bei der Herstellung und Verarbeitung der Werkstoffe und beim Engineering von Bauteilen ergeben. Hinzu kommen die nicht vorgesehenen bzw. unzulässigen Belastungen aus betrieblichen Sonderzuständen, sowie die Einwirkungen auf den Werkstoff durch Reparatur- und Korrosionsschutzmaßnahmen. Stichworte aus diesem Bereich sind z.B.: unzureichende Kühlung, erhöhte Wärmespannung, Heißrisse, Bindefehler, Schweißgut-Entmischung, unzureichende Werkstoffauswahl bzw. Formgebung.

Korrosion ist demnach eine allgegenwärtige, vielgesichtige, schlecht kontrollierbare Einwirkung auf oxidierbare Werkstoffe. Dies sind vorrangig Stähle. Aber auch feuerfeste Produkte enthalten häufig oxidierbare Kristallphasen, vorrangig Siliziumcarbid und Siliziumnitride. Auch bei den keramischen Werkstoffen spricht man von Korrosion, wenn diese Werkstoffe durch Oxidationsprozesse ihre gewünschten technischen Merkmale einbüßen.

Der Begriff Korrosion leitet sich vom lateinischen *corrodere* = zernagen ab. In Bezug auf die Korrosionsphänomene an Kesselrohren ist dies eine sehr anschauliche, bildlich zutreffende Umschreibung. Im mikroskopischen Maßstab wird das kristalline Gefüge des Stahls zernagt, entweder entlang der Korngrenzen interkristallin oder quer durch den Kornverband transkristallin. Auch makroskopisch ergibt sich häufig das Bild einer zernagten Oberfläche, mit rinnenartigen, muldigen oder kraterförmigen Vertiefungen.

Der Stahl des Kesselrohres steht auf der beheizten Seite im Kontakt zu in der Regel sauerstoffhaltigen Gasen und zu Feststoffen. Auf der Wasser-Dampfseite kann die Präsenz von freiem Sauerstoff durch Konditionierung des Wassers minimiert werden. Diese Möglichkeit zur technischen Begrenzung besteht auf der beheizten Seite nicht. Das Abgas weist - im Durchschnitt - einen Sauerstoffgehalt von einigen Vol.-% auf, meist > 5 Vol.-%.

Im Betriebszustand liegt die Temperatur auf der Rohroberfläche in der Größenordnung von 10-30 Kelvin oberhalb der Temperatur des Wassers / bzw. Wasser-Dampfgemisches im Rohr (siehe Abb. 1). Bei Luft im Rohr kann etwa von einem Mittelwert zwischen Luft- und Abgastemperatur ausgegangen werden.

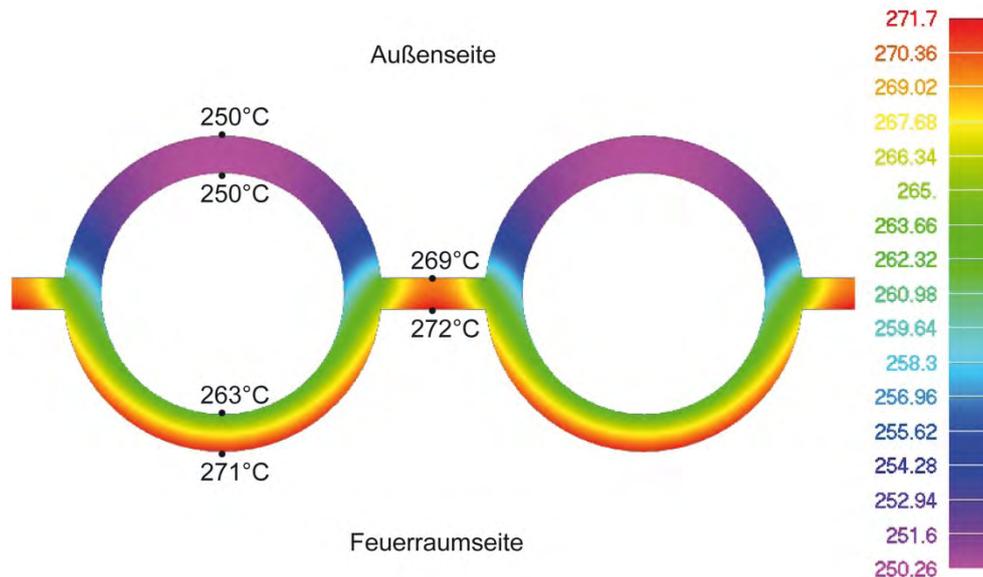


Bild 1: Temperaturverteilung im Verdampferrohr

Mediumtemperatur im Rohr 250°C; Wärmestromdichte 50 kW/m²;

alpha-Innen: 5000 W/m²K. Bei diesen Betriebsbedingungen liegt die Temperatur der abgasberührten Rohroberfläche ca. 20 Kelvin über der Mediumtemperatur im Rohr.

Der übliche Temperaturbereich der Oberfläche von Verdampfern und Überhitzern liegt zwischen ca. 250°C (40 bar Sattdampf) und 400°C (Frischdampf). Dieser Temperaturbereich und der vergleichsweise hohe Sauerstoffanteil im Abgas bedingen - im unverschmutzten Zustand - eine Oxidation des Stahls auf der Kontaktfläche zum Abgas (Verzunderung). Die Oxide der Legierungselemente, hauptsächlich Eisenoxide, bilden eine Schicht von einigen 10er µm Dicke.

Dies ist zugleich eine Barriere gegen das weitere Vordringen von Sauerstoff in den Stahl hinein. Diese Schicht aus Oxiden kann als stabiler Puffer zwischen Stahl und sauerstoffhaltigen Gasen wirken. Voraussetzung ist, dass diese Schicht nicht durch Kraffeinwirkung (mechanisch; thermisch, d.h. Spannungen) oder durch chemische Prozesse zwischen Stahl und Komponenten des Abgases destabilisiert wird. Die Möglichkeit zur Kraffeinwirkung auf diese Zunderschicht ergibt sich u.a. durch die im Abgas vorhandenen Feststoffpartikel (aus der Feuerung mitgerissen oder z.B. aufgrund von online-Reinigung), durch die unterschiedliche thermische Dehnung von Kesselstahl und Zunderschichten und durch mechanische Einwirkung von z.B. Klopfungen oder Rußbläser. Ein häufiger Zyklus von mechanisch bzw. thermisch bedingter Zerstörung der Zunderschicht und deren anschließender Neubildung wirkt abzehrend. Weitaus bedeutsamer als die rein mechanischen bzw. thermischen Einwirkungen sind in der Praxis die Kombinationen (zeitgleich oder zeitversetzt) aus mechanischen, thermischen und chemischen Einwirkungen auf den Verbund aus Stahl und Zunderschicht.

Ein Überblick zur Literatur der wissenschaftlichen Grundlagen der Korrosionsursachen, -mechanismen und -phänomene an metallischen und keramischen Werkstoffen in abfallbefeuerten Dampferzeugern ist z.B. in [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] zu finden. Nachfolgend wird auf die Darlegung der jeweiligen wissenschaftlichen Grundlagen weitgehend verzichtet und ggf. auf spezifische Quellen verwiesen. Im Fokus stehen die Informationsbedürfnisse des Praktikers.

2 HISTORIE DER KORROSION UND KORROSIONSSCHUTZMAßNAHMEN

Die Literatur der zurückliegenden 20 Jahre bezüglich Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung enthält viele Hinweise auf eine anhaltende Beschleunigung der Korrosionsbelastung mit immer höheren Aufwendungen für den Korrosionsschutz [8, 9, 10, 11]. Die Auslöser dafür sind vor allem durch die in Gesetzen festgelegten Vorgaben und Anreize im Abfallrecht, im Umweltschutz und in jüngster Zeit im Klimaschutz zu suchen. Die Auswirkungen dieser gesetzgeberischen Aktivität beeinflussen Brennstoffeigenschaften, Feuerungen, Kessel und die Rauchgasreinigung. Die Anlagen werden in der Tendenz größer, energieeffizienter, energiedichter und spezifischer für einen jeweiligen Brennstoff. Dies kann z.B. erhöhte Wärmestromdichten bedingen, d.h. der Abgasweg im Strahlungsteil wird in der Tendenz kürzer und damit auch die Verweilzeit des Abgases pro Temperaturniveau. Die zunehmend eingesetzten Verfahren zur online-Reinigung im Strahlungsteil des Kessels unterstützen diese Tendenzen [12].

Neben den klassischen Abfallverbrennungsanlagen sind Anlagen zur thermischen Verwertung von Biomassen (auch Altholz), Ersatzbrennstoffen und Industrieabfällen entstanden. Im Hinblick auf Korrosion gehören alle diese Brennstoffe zu den „schwierigen Brennstoffen“ und können nicht den fossilen Brennstoffen gleichgestellt werden. Diese Tatsache wurde bei den Biomassen und aufbereiteten Abfällen (EBS) zunächst als nicht bedeutsam eingestuft. Sehr viele dieser Anlagen müssen deshalb aufwändig mit zusätzlichen Korrosionsschutzmaßnahmen nachgerüstet werden.

Die wichtigsten Etappen auf dem Weg zu einer immer größeren betriebswirtschaftlichen Relevanz der Korrosionsschutzmaßnahmen sind (die Jahreszahlen beziehen sich vorrangig auf den deutschen Markt):

- Seit 1990 (17. BImSchV):
Immissionsschutz: Heiße Feuerungen (Motiv: sichere Zerstörung von Dioxinen u.ä. durch hohe Rauchgastemperaturen).
- Seit 1990 (17. BImSchV):
Immissionsschutz: Aufwändige Rauchgasreinigung, verbunden mit einer Fixierung und Bündelung von Stofffrachten in möglichst inerten Reststoffen (Motiv: Schlackeverwertung). Letzteres wird durch hohe Temperaturen im Feuerraum unterstützt.
- Seit 1996 (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG)):
Heizwerterhöhung durch Vorbehandlung und Konditionierung der Abfälle: kurzes, frühes, leistungsdichtes Feuer bei Rostfeuerungen.
- Seit 2000 (Energie-Einspeise-Gesetz EEG):
EEG-Einspeisevergütung: Kompakte, energiedichte Feuerungen (Motiv: Begrenzung des Invest zur Wertschöpfung aus Vergütungsanreizen des Gesetzgebers).
- Seit 2000 (Energie-Einspeise-Gesetz EEG) bzw. 2005 (Best Available Technologies):
Energetische Verwertung der Abfälle durch Stromerzeugung: EEG-Vergütung und BAT haben zu höheren geforderten Wirkungsgraden geführt, welche u.a. mit höheren Dampfparametern angestrebt werden.

- Seit 2005 (Technische Anleitung Siedlungsabfall (TASi)): Deponieverbot: Vorübergehend erhöhte Auslastung der bestehenden Anlagen mit der Tendenz langer Reisezyklen, hoher Lasten und Einsatz ballierter Brennstoffe.
- Seit 2005: BREF: „best available technologies“
- Seit 2009 (2008/98/EG in Verbindung mit BAT, umzusetzen in nationales Recht bis 12.12.10): Europäische Abfallrahmenrichtlinie (Waste Incineration Directive): Die Option der stofflichen und energetischen Verwertung wird mit Wirkungsgrad verknüpft, d.h. Effizienzsteigerung.

Diese Vorgaben und Anreize bedingen technische Lösungen, die den eingesetzten Werkstoffen bezüglich der thermischen, chemischen und auch mechanischen Einwirkungen höhere Anforderungen abverlangen. Die Grenzen sinnvoller Anwendung von warmfesten Stählen werden dabei zunehmend überschritten. Mit anderen Worten: ohne aktive Maßnahmen des Korrosionsschutzes sind die Vorgaben des Gesetzgebers mit den Anreizen und Interessen des Investors bzw. des Betreibers nicht in Einklang zu bringen.

Parallel mit der Zunahme der Korrosionsbelastungen hat sich eine Vielzahl von Korrosionsschutzmaßnahmen herausgebildet und etabliert. Dieser Wettlauf zwischen immer spezialisierteren technischen Anforderungen in den Anlagen und immer spezifischeren Lösungen beim Korrosionsschutz währt seit einigen Jahrzehnten und wird sich auch in mittlerer Zukunft fortsetzen.

Der Markt der Korrosionsschutz-Lieferanten hat bisher keinen „Durchbruch“ hervorgebracht. Es gibt keine „Lösung für alle Korrosionsprobleme“. Vielmehr sucht sich jeder Investor bzw. Betreiber ein individuelles Optimum zwischen Aufwand an Korrosionsschutz und daraus abgeleitetem betriebswirtschaftlichem Vorteil. Von Standort zu Standort können dabei sehr unterschiedliche Zielsetzungen und Lösungskonzepte zum Tragen kommen. Entsprechend vielfältige Lösungskonzepte haben sich sukzessive herausgebildet. Lösungen die sich in einigen Anlagen bewähren sind nur bedingt auf andere - durchaus vergleichbare - Anlagen übertragbar [13, 14, 15].

Zu den ältesten Konzepten gehören Schutzschalen aus keramischen oder metallischen Werkstoffen, die auf dem Kesselrohr aufliegen und durch Halterungselemente fixiert sind. Grundsätzlich entsteht die Wirkung einer zusätzlichen Verschleißschicht, die zu den angestrebten Standzeiten passt (Einfaches oder besser Mehrfaches einer Reisezeit). Der Ersatz der Schicht sollte möglichst einfach und schnell und mit geringen Materialkosten möglich sein.

Ein oft bedeutsamer Nachteil dieser robusten Schutzschichten ist, dass die Wärmeauskopplung erheblich behindert wird und dies in den nachgelagerten Bauteilen zu höheren Belastungen bezüglich Korrosion und Verschmutzung führen kann. Somit ist der Ersatz bzw. die Weiterentwicklung der Schutzschale zu möglichst dünnen Schutzschichten ein vorteilhafter und auch materialsparender Systemsprung. Hierbei lag der Fokus zunächst auf den auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen [16]. Dieses Schutzschichtkonzept vereint zwei Vorteile in sich: Zum einen sind die Bestandteile – Nickel, Chrom und Molybdän – deutlich korrosionsresistenter als der Kesselstahl auf Eisenbasis und zum anderen ergibt die Schweißverbindung einen sicheren Halt der Schutzschicht auf dem Kesselrohr. Die Wahl der bevorzugten Legierung (Werkstoff-Nr. 2.4831; meist als Inconel 625 bezeichnet, siehe Tabelle 1 und Tabelle 2) wurde Anfang der 90er Jahre vom amerikanischen Markt übernommen.

Alloy	WNr.	Mo min.	Cr min.	Fe max.	Nb	C max.	W	Co max.	Si max.	Mn max.	Al max.	Ti max.
72	-/-		42	0,5		0,10			0,20	0,20		1,0
52	-/-		28	11	≤0,10	0,04			0,50	1,00	Al+Ti≤1,50	
690	2.4642		27	11		0,05			0,50	0,50	0,5	0,50
82	2.4806		18	3	1,5-3,0	0,05		1,0	0,50	3,50		0,80
*625	2.4831	8	20	5	3,0-4,5	0,10		1,0	0,50	0,50	0,4	0,40
650 / 50	2.4850	10	19	15	0,1-0,3	0,02	1,0-2,0		0,50	0,50	0,3	0,10
-/- (-650)	**Nimo T	10	22	0,7		0,01	2,6		0,50	0,10		0,10
622	2.4635	12	20	6		0,015	2,5-3,5	2,5	0,08	0,50		
C-22	2.4635	13	21	4		0,01	3,0	1,8	0,05	0,30		
59	2.4607	15	22	1,5		0,015		0,3	0,08	0,50	0,4	
686	2.4606	15	19			0,01	3,0-4,4		0,08	0,75		0,25

Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener Legierungen

Die Patentanmeldung des Produkts Inconel 625 erfolgte im Jahr 1962 [17]. Die Legierung 625 wurde z.B. in Form von Blechen in der Wehrtechnik und für Turbinen verwendet. Dabei wurde die gute Verschweißbarkeit des Werkstoffs bemerkt. In sehr aufwändigen, oftmals nur über empirische Befunde getragenen Entwicklungsschritten wurden sukzessive eine Reihe wichtiger Bedingungen und technischer Verfeinerungen für die auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen herausgearbeitet [18, 19]. Stichworte hierzu sind: Schweißfolgen, Streckenenergie, Eisenaufmischung, Zweilagigkeit, Bindefehler, Erstarrungsgefüge etc. [20, 21].

Anbieter, Produktname	N	C	Si	Mn	P	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mo	Nb	Ni	Ti	V	W	Sonstige
Special Metals, Inconel 625	0,015	0,010	0,04	---	0,002	0,22	0,01	22,03	0,02	0,24	9,04	3,51	Rest	0,22	n.a.	n.a.	0,034
Thyssen, Thermanit 625	0,024	0,008	0,06	0,00	0,002	0,13	n.a.	21,56	0,00	0,18	8,77	3,55	Rest	0,17	n.a.	n.a.	n.a.
Krupp, Nicrofer S 6020	0,026	0,018	0,02	0,02	---	0,15	0,02	22,00	---	0,74	8,84	3,62	Rest	0,19	0,01	---	n.a.
Oerlikon, Nifil 625	0,044	0,020	0,16	0,04	---	0,10	0,04	22,20	0,02	0,18	9,26	3,68	Rest	0,21	---	---	n.a.
Kenn, SKM 625	0,029	0,016	0,08	0,07	0,004	0,10	0,01	21,99	0,01	0,27	8,69	3,63	Rest	0,17	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 2: Zusammensetzung von Inconel 625 verschiedener Hersteller

Aktuell stehen verschiedene Schweißtechniken und Legierungsvarianten zur Verfügung und werden den zu erwartenden Korrosionsanforderungen gemäß eingesetzt [22]. Vor- und Nachteile von Vor-Ort-Auftragsschweißungen im Unterschied zu Werkstattsschweißungen und viele Detailanforderungen im Bereich von Paneelstößen oder an Übergängen zu anderen Werkstoffen entscheiden heute über die Leistungsmerkmale dieser Schutzschichten. Seit dem Jahr 2004 wird neben Alloy 625 auch die Legierung Alloy 686 zunehmend eingesetzt. Diese Legierung besitzt wie das 625 eine gute Verschweißbarkeit. In Alloy 686 ist im Unterschied zu Alloy 625 der Molybdängehalt erhöht und das Legierungselement Niob wird durch Wolfram ersetzt (vgl. Tabelle 1). Dieser Legierungsunterschied bedingt einen erheblichen Preisunterschied. Untersuchungen an Testapplikationen weisen für Alloy 686 eine höhere Korrosionsresistenz aus als für Alloy 625. Alloy 622 ist eine weitere Legierung, die - in den USA - seit einigen Jahren in größerer Menge als das Alloy 625 verarbeitet wird, insbesondere in Kohlekraftwerken [23, 24].

Schutzschichten aus auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen liegen typischerweise bei Dicken von größer 2 mm. Der Weg zu noch dünneren Schutzschichten führte zu den thermischen Spritzverfahren. Deren typische Schichtdicke liegt bei 300 bis 700 µm. Anreize für diese Schutzschichttechnologie waren, neben der zusätzlichen

Materialeinsparung, deutliche Unterschiede im Mix der Vor- und Nachteile gegenüber den auftragsgeschweißten Schichten [25]. Zu den Vorzügen gehören u.a.: Keine Eisenaufmischung (da kein Einbrand), variabelere Legierungszusammensetzung (Verschweißbarkeit ist nicht Bedingung), kaum Energieeintrag in das Kesselrohr beim Applizieren (und damit keine Schrumpfspannungen/Verzug im Kesselrohr), sowie meist eine schnellere und weniger aufwändige Realisierung. Zu den Nachteilen sind u.a. zu zählen: Nur mechanische Bindung zwischen Schutzschicht und Kesselrohr, komplexer, stochastischer Gefügebau beim Beschichten, Geometrie Probleme bei Rohr-Steg-Rohr-Verdampferwänden.

Mehr noch als beim Schweißplattieren von Schutzschichten hat sich beim thermischen Spritzen inzwischen eine Vielzahl von Realisierungswegen herausgebildet. Dies betrifft die Spritzpulver (bzw. Drähte), die Spritzverfahren, die thermische Nachbehandlung (Sintern) und die Anwendung von Sieglern [25, 26, 27, 28]. Für den Anwender erschwert diese Vielfalt die Suche nach einem optimalen Konzept der Korrosionsschutzschichten.

Zudem sind qualitätssichernde Maßnahmen bei der Applikation von auftragsgeschweißten oder thermisch gespritzten Schutzschichten sehr erschwert, da sich am Produkt nur mittels zerstörender Prüfung die relevanten Eigenschaften sicher prüfen lassen (vgl. nachfolgende Ausführungen). Dieser Nachteil lässt sich durch qualitätsbegleitende und –optimierende Maßnahmen teilweise ausgleichen [25].

Im Stadium der Erprobung befinden sich weitere Techniken für Schutzschichten bzw. deren Applikation. Hierzu gehören u.a. galvanisches Vernickeln [29, 30], die sog. Compoundrohre [31, 32] und sehr dünne keramische Platten [33].

Die Grenzen dieser Schutzschichtkonzepte werden sichtbar, sobald die erwartete Standzeit in der Praxis deutlich unterschritten wird (vorteilhaft auch mittels Testflächen bewertbar, die an repräsentativen Flächen im Kessel appliziert werden, im Vorlauf einer großflächigen Anwendung). Ursächlich für das Scheitern von Schutzschichten ist in der Regel deren Korrosion. Auch hierbei sind die drei bereits genannten Einflusskategorien, also die thermischen, chemischen und mechanischen Einflussgrößen entscheidend. Typischerweise handelt es sich - wie beim Kesselrohr - um Kombinationseffekte. Insbesondere für das Belastungsprofil von Überhitzerrohren sind die Schutzschichten bisher kein eindeutiges Erfolgsmodell [34].

Aus dieser spezifischen Begrenztheit der Schutzschichtkonzepte erwachsen immer wieder andere Konzepte des Korrosionsschutzes, die versuchen, grundlegender anzusetzen. Hierzu gehören u.a. das Themenfeld der Additive, sowie die Einflussnahmen auf die Prozessgestaltung und -führung. Stichworte zu Letzterem sind u.a.: Großzügige Kesselauslegung mit ausreichender Verweilzeit der Abgase im Strahlungsteil, Schutzverdampfer, Schaltung von Berührungsheizflächen. So gesehen handelt es sich hierbei um aktiven Korrosionsschutz, also das Unterbrechen einer Wirkungskette. Demgegenüber sind Schutzschichtkonzepte passiv, d.h. sie dämpfen eine Wirkungskette.

Bei den Additiven sind Wirkungen und Nebenwirkungen sorgfältig abzuwägen. Aktuell werden vor allem Additive mit einer Sulfatierungswirkung auf Chloride erprobt [35, 36, 37]. Auch Wasser in flüssiger oder gebundener Form (z.B. Klärschlamm) ist zu den Additiven zu zählen. Weitere im Markt vorhandene Additive sind für mindernde Wirkungen auf Korrosion und Verschmutzung ausgerichtet. Meist zielen die Additive auf einen bestimmten Teil des Brennstoffspektrums bzw. bestimmte Feuerungsarten ab.

Um mittels Einflussnahme auf die Prozessgestaltung und Prozessführung eine Korrosionsminderung zu erreichen, sind vor allem möglichst viele Informationen zum Prozessverhalten und Prozessverlauf vorteilhaft, z.B. auch mittels online-Bilanzierung [38]. Dies erfordert eine Ausweitung der sensorischen Informationen zum Betrieb. Ortsaufgelöste Informationen können während Stillständen gewonnen werden (Konzept der vorausschauenden Instandhaltung) [39, 40]. Zeitaufgelöste Informationen können während des Betriebes durch gezielte Messwerterfassung mittels Sonden und Monitoren erfolgen (Wärmestromsensoren, Belagssonde, Belagsmonitor, ASP [41, 42], sowie Korrosionssonde [43]; HCl-Rohgasmessung, SO₂-Rohgasmessung). Die Anwendung dieser sensorischen Maßnahmen ab Beginn der

Lebenszeit einer Anlage, d.h. die betriebsbegleitende Suche nach dem Minimum der Korrosionsbelastung wird als „Korrosionsfrüherkennung“ bezeichnet [44].

Der nächste Schritt zu einem aktiven Korrosionsschutz schließt neben den Betriebsabläufen auch den Brennstoff ein. Insbesondere bei vorbehandelten oder spezialisierten Brennstoffen oder beim Mischen verschiedener Brennstoffe ergibt sich die Möglichkeit, den Brennstoff auch unter dem Aspekt der Korrosionsauswirkungen zu gewichten. Diesbezüglich werden in Verträgen häufig Grenzwerte für Chlor und oft auch für weitere korrosionsrelevante Elemente festgelegt. Zudem wurden Korrosionskennzahlen für Brennstoffe entwickelt, die meist die Fracht an Chlor, Schwefel und Alkalien berücksichtigen [1, 45, 46]. Entscheidend für die Korrosionsrelevanz sind aber nicht so sehr die Frachten dieser Elemente im Brennstoff, sondern deren Bindungsform und deren Freisetzungsverhalten in das Abgas während der Verbrennung. In Erprobung befinden sich deshalb Konzepte, die für den Brennstoff eine Art „Beipackzettel“ zur Verfügung stellen, auf dem die korrosionsrelevanten Auswirkungen relativ zu anderen Brennstoffen beschrieben sind (vgl. Bild 2). Hierzu werden Verbrennungsöfen im Technikumsmaßstab eingesetzt, die mit der oben genannten umfangreichen Sensorik ausgestattet sind [47].

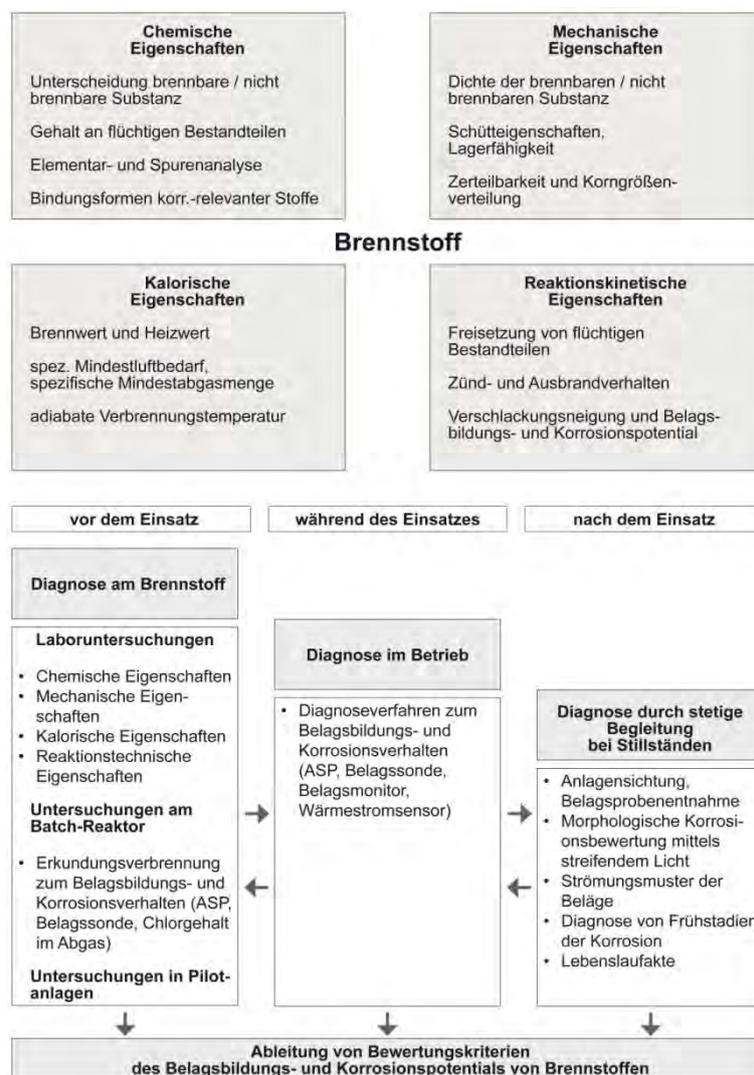


Bild 2: Korrosionsrelevante Eigenschaften von Brennstoffen und deren Diagnose

Korrosionsrelevante Eigenschaften von Brennstoffen und Möglichkeiten der Diagnose zum Belagsbildungs- und Korrosionspotential eines Brennstoffs (aus [47]).

3 EINFLUSSGRÖßEN, MECHANISMEN UND OBJEKTE DER KORROSION

Korrosionsprozesse und Korrosionsschäden in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung sind in aller Regel multikausal, d.h. die entstehende Schädigung ist nicht nur einer Einflussgröße zuzuordnen. Es lassen sich bedingende Einflussgrößen von hinreichenden abgrenzen, immer verstärkende von bedingt verstärkenden, vermeidbare von unvermeidbaren, vorhersehbare von unvorhersehbaren, temporäre von dauerhaften usw. Stets lässt sich eine Einflussgröße entweder als thermischer, als chemischer oder als mechanischer Einfluss einordnen.

Aus diesen komplexen Wechselwirkungen lassen sich bestimmte Muster herausarbeiten, wo häufig gegebene Einflussgrößen in ähnlicher Weise zusammenwirken und dadurch einen „Mechanismus“ prägen, der in Bezug auf die Anzahl der betroffenen Anlagen, in Bezug auf Großflächigkeit oder Intensität als bedeutsam einzustufen ist.

Die nachfolgenden Kapitel geben zu den Einflussgrößen und den Mechanismen nähere Erläuterungen.

Zur Bewertung von Korrosionsschäden und zur Entwicklung von Strategien der Korrosionsvermeidung gehören nicht nur das Gewichten von Einflussgrößen und das Erkennen von Korrosionsmechanismen, sondern auch die Zuordnung von potentiell betroffenen Objekten (Bauteile, Rohrpositionen, Bleche, Anker etc.), sowie deren zu erwartende klein- bzw. großflächige Betroffenheit. Diesbezüglich ist z.B. ein häufiger Mangel im Quantifizieren von Korrosionsauswirkungen, dass die Messungen der Restwanddicke rasterförmig und ausschließlich auf dem Rohrscheitel durchgeführt werden. Das Phänomen einer vorauseilenden Korrosion an den Rohrflanken (einseitig oder beidseitig) wird dadurch nur unzureichend erkannt und verharmlost. Allgemeiner formuliert gilt, dass Korrosion auf Wärmetauscherflächen selten flächig oder im linearen Fortschritt auftritt, sondern in nicht antizipierbarer Weise muldig, kerbig, lochartig und bereichsweise auch lokal beschleunigt (vgl. Bild 3).

3.1 EINFLUSSGRÖßEN DER KORROSION

Stahl/Kesselstahl ist - wie sehr viele Festkörper - ein Gemenge aus Kristallen, die einer oder verschiedenen Kristallphasen angehören können. Die Art, Form, Größe und relative Lage der Kristalle zueinander prägt das sog. Gefüge des Stahls. Dies bedingt viele Eigenschaften des Werkstoffs. Die Resistenz des Stahls auf thermische, chemische und mechanische Beeinflussung ist in erster Näherung gleichzusetzen dem Vermögen des Stahls, sein Gefüge aufrechtzuerhalten, also die Art, Form, Größe und relative Lage der Kristalle beizubehalten. Dies gilt auch für die Grenzen des Werkstoffs zu anderen Werkstoffen oder zum Abgas bzw. zum Wärmetauschermedium. Im Grundsatz trifft dies auch für die metallischen und keramischen Schutzschichten zu.

3.1.1 CHEMISCHE EINFLUSSGRÖßEN

Metallisches Eisen bildet (zusammen mit Nickel) den Erdkern. An der Erdoberfläche verhindert der Sauerstoffanteil in der Atmosphäre die Stabilität von metallischem Eisen in den Gesteinen und Böden. Nahe der Erdoberfläche liegen immer Phasen mit oxidiertem Eisen vor. Durch hohen Energieaufwand wird bei der Stahlherstellung der reduzierte, elementare Zustand für Eisen erzeugt und mit Kohlenstoff und anderen Metallen legiert. Der Weg des metallischen Eisens zurück in einen oxidierten Zustand - durch Korrosion - setzt einen Teil der bei der Stahlherstellung investierten Energie wieder frei und verläuft anhaltend, sofern geeignete Reaktionspartner und ein ausreichendes Temperaturniveau zur Verfügung stehen. Die Dynamik dieser Reaktion ist vor allem abhängig von Transportvorgängen der an der Reaktion beteiligten Stoffe und der Temperatur. Gasförmige Reaktionspartner eignen sich für diesen Oxidationsprozess aufgrund ihrer hohen Mobilität besser als flüssige oder feste Reaktionspartner. Je nach

Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionspartners (der Gasphase), also der Art und jeweiligen Menge an Gasspezies (= Partialdruck), wandelt sich das metallische Eisen um in Eisenoxid (mit Sauerstoff), in Eisensulfid bzw. -sulfat (mit gasförmiger Schwefelspezies bzw. Schwefeldioxid/Sauerstoff), in Eisenchlorid (mit gasförmiger Chlorspezies), in Eisenbromid (mit gasförmiger Bromspezies) usw. Die Reaktion zwischen metallischem Eisen und der jeweiligen Gasphase beginnt an der Werkstoffoberfläche und dringt sukzessive, z.B. interkristallin entlang der Korngrenzen, in den Werkstoff hinein. Wie einleitend bereits als Verzunderung beschrieben, können die Produkte der Reaktion eine Pufferschicht zwischen dem Metall und der Gasphase bilden, so dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Tiefe im Werkstoff ggf. stark verlangsamt.



Bild 3: Korrosionsphänomene auf Wärmetauscherrohren

Beispiele für mögliche Phänomene der korrosiven Abzehrung von Wärmetauscherrohren in MVA.

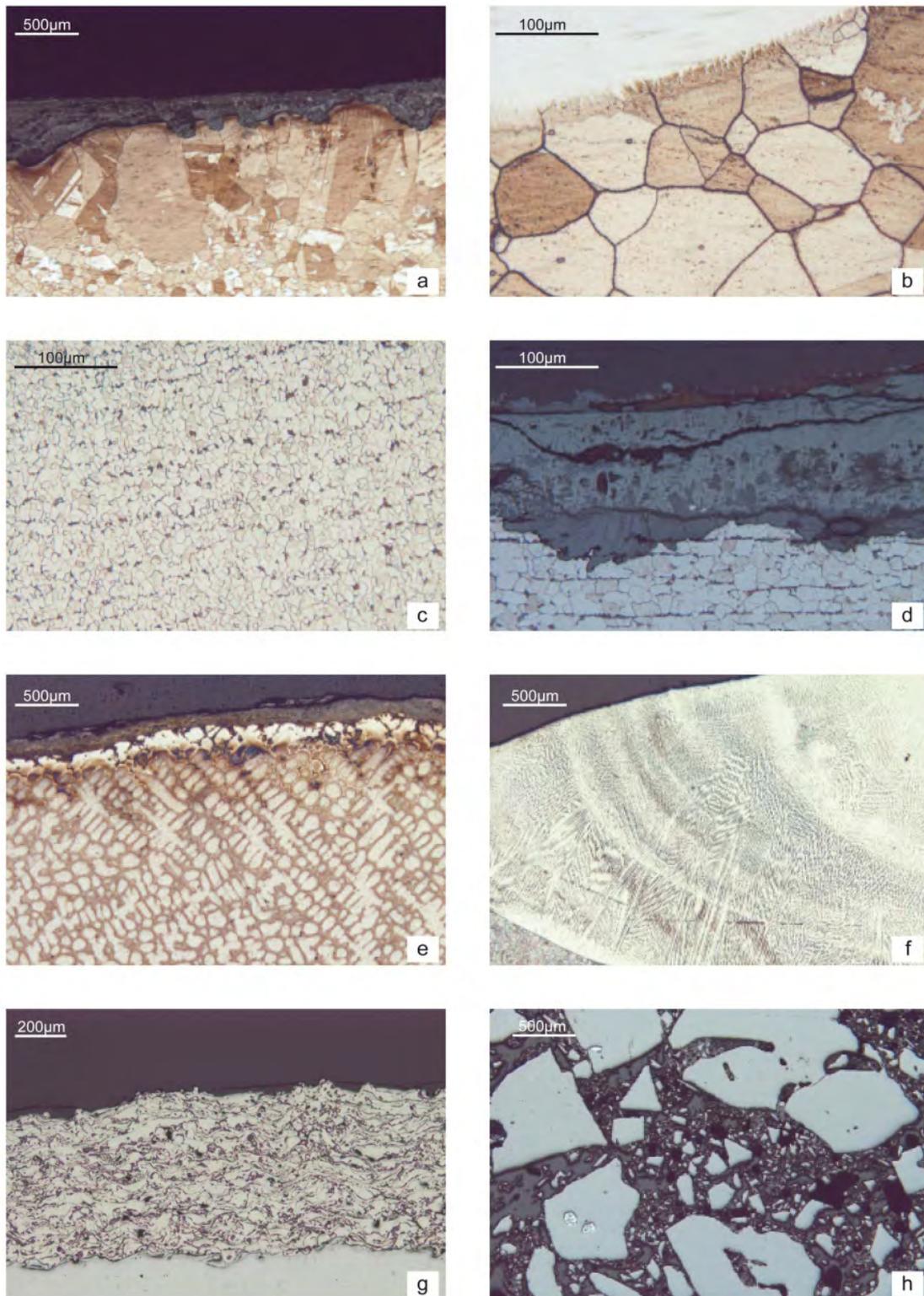


Bild 4: Gefüge metallischer und keramischer Werkstoffe

Beispiele für das Gefüge von Werkstoffen in MVA. Bitte beachten: Unterschiedliche Maßstäbe. a) Austenit mit grobem Korngefüge am Rand (und Korrosionsprodukten); b) Austenit (im Kontakt zu einer auftragsgeschweißten Nickelbasislegierung); c) warmfester Stahl (Kesselrohr); d) Blech (mit Korrosionsprodukten); e) Gusswerkstoff; f) Nickelbasislegierung (auftragsgeschweißt); g) Nickelbasislegierung (thermisch gespritzt); h) SiC-Stein;

Welche Gasspezies mit dem metallischen Eisen bevorzugt reagiert, ist abhängig von der Gasmischung (den Partialdrücken der jeweiligen Gase, also der Anteil an Sauerstoff, Schwefelspezies, Chlorspezies etc.). In der Gasmischung des Abgases im Kessel spielen die Hauptbestandteile - Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf - für diese Reaktionen keine unmittelbare Rolle.

Wie oben bereits erwähnt, führt die prozesstechnisch erzwungene Präsenz von Sauerstoff im Abgas auf der blanken, ungeschützten Rohroberfläche zur Bildung von Eisenoxiden (Verzunderung). Dies ist der unvermeidliche, immer gegebene „erste Korrosionsangriff“ auf blanken Stahloberflächen. Es bildet sich einmalig eine wenige 10er µm dicke Oxidschicht. Dieser Korrosionsvorgang kommt schnell zum Erliegen, da die Eisenoxide eine Pufferschicht zum Gasraum bilden und den Nachschub von Sauerstoff zur Metalloberfläche behindern. Verzunderung ist demnach als Korrosionsvorgang zu werten, der für sich genommen zu keiner technisch relevanten Abzehrung führt. Somit ist die Reaktion des Metalls mit Sauerstoff in der Regel ein unvermeidbarer und harmloser Prozess, der nur zu dünnen Oxidschichten führt, die zudem auch als Barriere gegen das Vordringen anderer Inhaltsstoffe des Abgases wirken können (meist als Passivierung beschrieben und erwünscht).

Diese Situation ändert sich grundlegend, sobald sich die im Abgas transportierten Stoffe auf der Rohroberfläche ablegen, d.h. eine Belagsschicht anwächst. Dies trifft für nahezu alle Wärmetauscherflächen in Kesseln zu, die mit Feststoffen befeuert werden.

Besonders hohe Frachten an Feststoffen im Abgas erreichen abfall- und biomassebefeuerte Kessel. Zwischen der - verzunderten - Rohroberfläche und dem Abgas sitzt nun ein Gemenge aus partikelförmigen Feststoffen und ggf. auch Flüssigkeiten (Schmelze). In Abhängigkeit der Belageigenschaften - Dicke, Gefüge, Stoff- und Phasenbestand - wird das Abgas weitgehend oder völlig von der Rohroberfläche entkoppelt. Der ggf. vorhandene Porenraum im Belag und an der Grenzschicht zum Rohrwerkstoff entspricht somit nicht mehr der Zusammensetzung des Abgases. Stattdessen kontrollieren die im Belag gegebenen Stoffe und Phasen diesen Porenraum und schaffen so einen „Mikrogasraum“.

Der Gasraum an der Rohroberfläche entspricht somit nicht mehr einem vorbeiströmenden Abgas, sondern einem weitgehend ruhenden Gas. Die Bestandteile dieses Gases werden nicht mehr durch die Verbrennung bestimmt, sondern u.a. durch die Verdampfung der Stoffe innerhalb des Belags. Es bildet sich ein autarkes, entkoppeltes Mikroklima [45, 48, 49, 50]. Je nach Zustand des Belags (insbesondere: Durchlässigkeit, Dicke, Wärmestromdichte; geprägt durch Anströmposition etc.) kann das Mikroklima auch kleinräumig, also in der Dimension von Zentimetern der Rohroberfläche, variieren. Ausschlaggebend für das Mikroklima sind:

- Physikalische Eigenschaften des Belags (Dicke, Porosität, Gas-Durchlässigkeit, Thermophorese)
- Mineralphasen-Zusammensetzung und deren Aggregatzustände, sowie Proportionen der Mineralphasen zueinander
- Temperaturniveaus und Temperaturgradient im Belag (Gradient ist abhängig von der Wärmestromdichte).

Diese Einflussgrößen verhalten sich nicht statisch. Vielmehr kommt es pro Volumenanteil im Belag - angetrieben durch Änderungen im Temperaturniveau bzw. durch Zu- und Abfuhr von Stoffströmen - zu Zustandsänderungen, z.B. zu Mineralsprossung und Gefügeverdichtung („Belagsreifung“). Es wirken also sehr vielfältige Einflussgrößen in dynamischer Weise auf die Eigenschaften des Mikrogasraums ein. An dieser Stelle sei bereits betont, dass diese Vielfältigkeit von Belageigenschaften den Hauptbeitrag zur Vielfalt und auch Kleinräumigkeit von Korrosionsphänomenen liefert [51, 52].



Bild 5: Beläge auf Wärmetauscherflächen (Verschmutzung)

Nach einigen 100 Betriebsstunden sind die Wärmetauscherflächen mit Belägen bedeckt, d.h. „grundverschmutzt“. Mit zunehmender Reisezeit verstärkt sich meist der Grad der Verschmutzung. Die Beläge auf Überhitzerrohren lassen sich oftmals als kompakte Schalen, bestehend aus Korrosionsprodukten und abgelagerten Abgasinhaltsstoffen, abheben (untere drei Bilder).

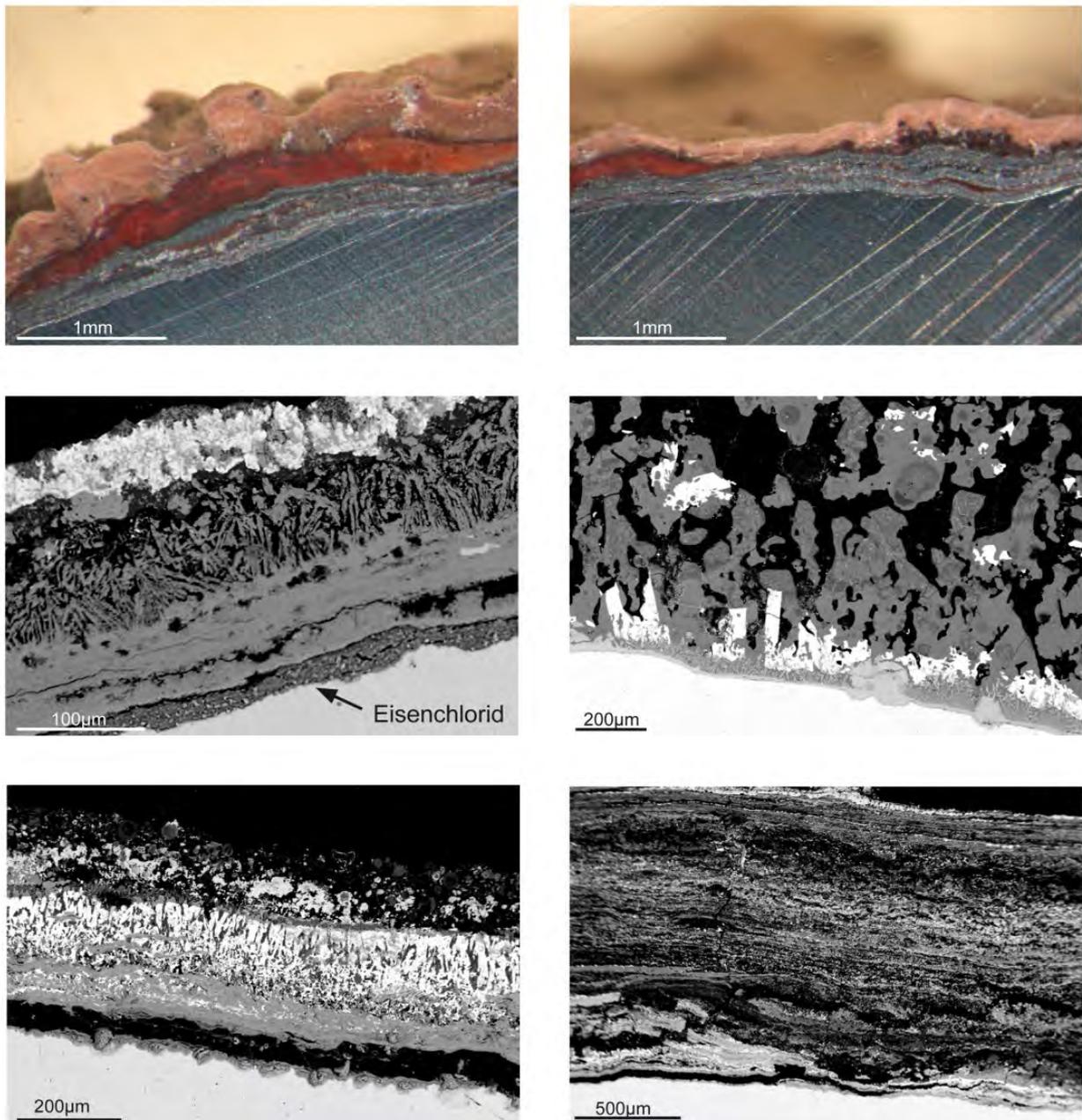


Bild 6: Grenzbereich zwischen Rohroberfläche und Belag („Mikrogasraum“)

In Schnitten senkrecht zur Rohroberfläche, also jeweils von unten nach oben durch die Abfolge von Kesselstahl – Korrosionsprodukten – Belag, wird der komplexe Aufbau deutlich (6 verschiedene Beispiele). Es bilden sich poröse Gefüge mit diskret verteilten Mineralphasen. Die beiden oberen Bilder zeigen den Befund mittels Lichtmikroskop, die unteren vier Bilder mittels Rasterelektronenmikroskop.

Unmittelbar an der Korrosionsfront ist eine Schicht aus Eisenchlorid zu erkennen (am deutlichsten ausgeprägt im mittleren Bild der linken Reihe) Bitte beachten: unterschiedliche Maßstäbe.

Dieser Mikrogasraum ist ein Sammelbecken von gasförmigen Produkten aus chemischen Reaktionen bzw. Phasenumwandlungen, die an seinen Rändern ablaufen. An den verschiedenen Randpositionen des gemeinsamen Gasraums laufen unterschiedliche chemische Reaktionen bzw. auch Phasenumwandlungen ab, getrieben durch die stoffliche Zusammensetzung des Gasraumes (Partialdrücke) und durch die lokalen Temperaturniveaus bzw. Temperaturgradienten, sowie durch Reaktionen von Feststoffen bzw. Flüssigkeiten (Salzschmelzen) im Belag. Bildlich

gesprochen gibt es für eine Gasspezies, z.B. sauerstoffhaltig oder chlorhaltig, Nährgebiete und Zehrgebiete an den Rändern des gemeinsamen Gasraumes.

So gibt es Nährgebiete für die chlorhaltigen Gasspezies. Das sind die chloridischen Salze im Belag (Schwermetallsalze, Alkalisalze, Calciumchlorid) mit ihrem temperaturkontrollierten Dampfdruck. Das Zehrgebiet für die chlorhaltigen Gasspezies ist der Rohrwerkstoff. Allerdings reagiert metallisches Eisen mit chlorhaltigen Gasspezies nur dann zu Eisenchlorid, wenn im Mikrogasraum so gut wie kein Sauerstoff vorhanden ist.

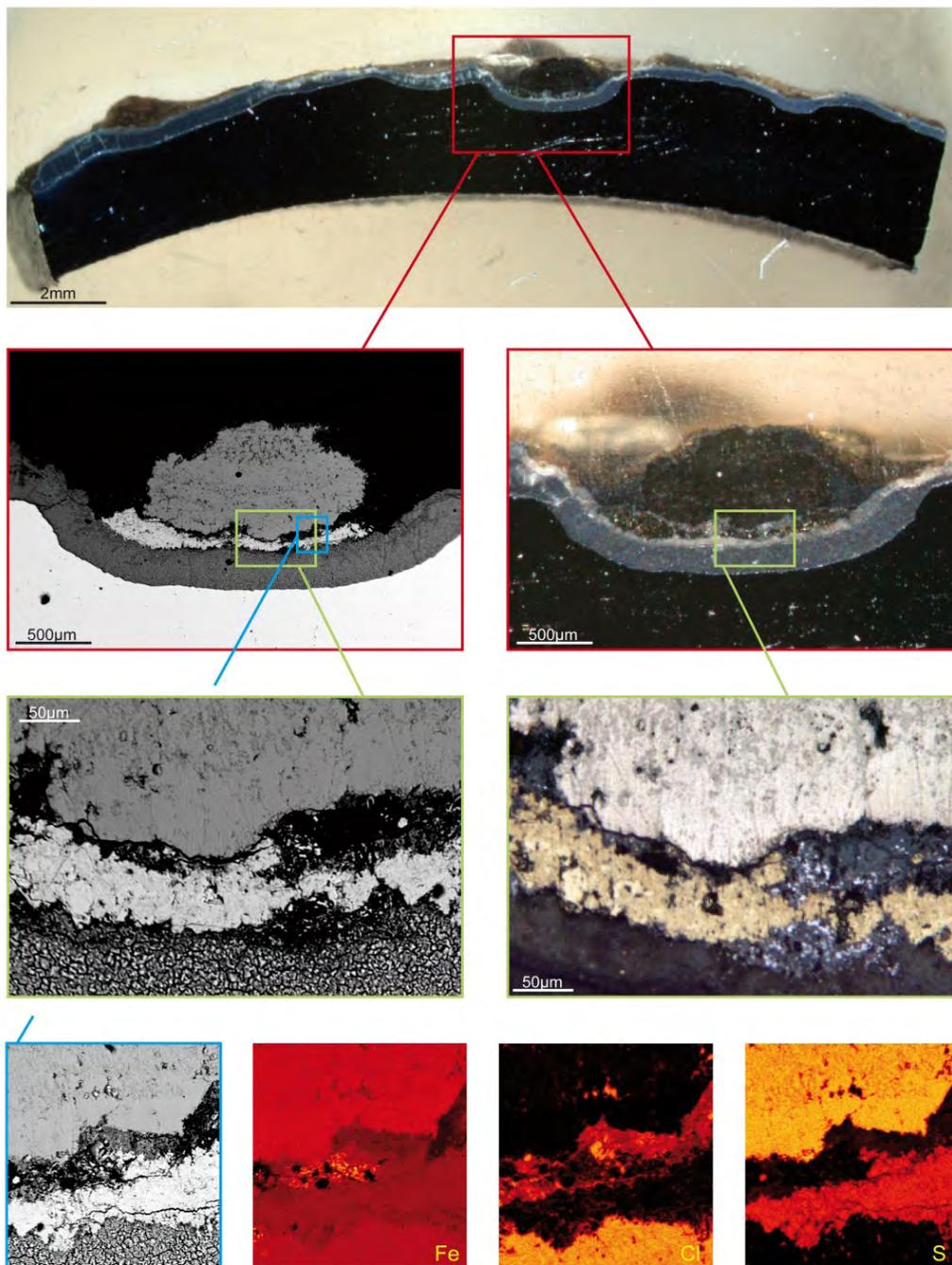


Bild 7: Korrosionsprodukte der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion

Beispiel für eine sehr ausgeprägte Differenzierung der Produkte der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion (Überhitzerrohr MVA, 400°C Mediumtemperatur). An der Korrosionsfront liegt eine Schicht aus Eisenchlorid (ca. 300 µm dick; Eisen(II)chlorid), bereichsweise überlagert von einer Schicht aus Eisensulfid und darüber Eisensulfat.

Da bei den üblichen Temperaturen an der Rohroberfläche ($>250^{\circ}\text{C}$) das Eisenchlorid (genauer Eisen(III)chlorid) leicht verdampft, wird das Korrosionsprodukt zum Bestandteil des Mikrogasraumes und kann in einem anderen Randbereich des gemeinsamen Gasraums weiterreagieren, z.B. zu Eisenoxid, sofern dort sauerstoffhaltige Gasspezies aus chemischen Reaktionen freigesetzt wird oder aus dem Abgas in den Belag eindringt (hierzu gehört auch Wasserdampf). Der Mikrogasraum ist somit Lager und Transporteur für die zum Korrodieren benötigten Stoffe.

Anstelle von Eisenoxid kann sich auch Eisensulfid oder Eisensulfat bilden, d.h. auch die schwefelhaltige Gasspezies im Mikrogasraum kann sich am Korrosionsgeschehen beteiligen.

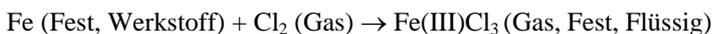
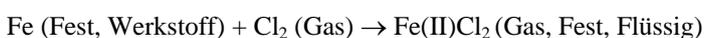
Bleibt die Frage zu klären, warum die Verzunderung, die sich im Wettbewerb zu den ersten Belagsbildungen meist ausbilden kann, nicht auch den Rohrwerkstoff wirkungsvoll vor dem Mikroklima schützen kann, analog zu der Schutzwirkung vor einem Abgas. Hier ist einerseits relevant, dass die chlorhaltige Gasspezies wesentlich kleiner ist als die entsprechende sauerstoffhaltige Gasspezies und damit die Eisenoxidschicht leichter durchdringen kann. Chlorhaltige Gasspezies kann also kleinere Fehlstellen oder Risse in der Verzunderung nutzen, um bis zur Werkstoffoberfläche vorzudringen. Zum zweiten ist das Korrosionsprodukt - Eisenchlorid - bevorzugt gasförmig, d.h. die Verzunderung wird durch die neuen Korrosionsprodukte nicht erweitert oder stabilisiert, sondern unterwandert. Dies destabilisiert die Verzunderung und macht sie als Barriere wirkungslos. In diesem Sinn begünstigt eine Zunderschicht die Startbedingungen dieser Korrosion, nämlich die Präsenz von Chlorspezies bei gleichzeitiger Abwesenheit von Sauerstoff.

In der Tendenz prägen folgende chemische Einflussgrößen die Prozesse an der Korrosionsfront unter Belägen im Mikrogasraum:

- Art und Menge an Chlorsalzen im Belag und deren Temperaturniveau (insbesondere wirkt hier der erste Belag, nahe der Werkstoffoberfläche)
- Diffusion von sauerstoffhaltiger Gasspezies aus dem Abgas in den Belag (über Poren oder Risse). Hierzu ist auch Wasserdampf zu zählen, der üblicherweise zwischen 10 und 20 % Anteil im Abgas erreicht.

Dieser chemische Reaktor der Oxidation des metallischen Eisens auf dem Umweg über Eisenchlorid ist in seiner Dynamik geprägt durch den gasförmigen Zustand der wesentlichen Reaktionspartner (Edukte und Produkte; mit Ausnahme des Stahls) und durch Diffusionseigenschaften der beteiligten Gase. Der Korrosionsvorgang wird als Hochtemperatur-Chlor-Korrosion bezeichnet. Die Chlorkorrosion schließt den Eisenwerkstoff auf, deshalb wird der Korrosionsprozess auch als „aktive Oxidation“ bzw. als „chlorinduzierte Korrosion“ bezeichnet. Dieser Mechanismus ist für den weit überwiegenden Anteil von Korrosionsprozessen auf Verdampferwänden verantwortlich [45, 46, 49, 50, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. Auch für Überhitzerrohre ist dieser Korrosionsvorgang häufig ursächlich. Im Folgenden wird für diesen Mechanismus einheitlich der Begriff Hochtemperatur-Chlor-Korrosion verwendet.

Die zentralen Reaktionen der Chlorkorrosion sind somit:



Ob die Reaktion beim zweiwertigen oder dreiwertigen Eisenchlorid endet, entscheidet sich durch die thermodynamischen Randbedingungen (Verfügbarkeit von chlorhaltiger Gasspezies, Temperatur). Theoretische Angaben dazu sind den Stabilitätsdiagrammen nach Pourbaix, Diagramme mit Sauerstoff- und Chlorkonzentrationen, oder nach Ellingham, mit Gaskonzentration als Funktion der Temperatur, zu entnehmen [66]. Bei diesen Diagrammen ist zu beachten, dass es sich um Stabilitäten der Reinstoffe handelt und stabile Bedingungen angenommen werden, was nicht mit den Prozessen in einer Verbrennungsanlage gleichgesetzt werden kann, jedoch gute Anhaltswerte für Abschätzungen liefert.

Die Eisenchloride bilden sich im Korngefüge der Werkstoffoberfläche. Meist bilden sie dünne Schichten auf der Werkstoffoberfläche und darauf liegt bzw. daraus wächst eine Schicht Magnetit (meist massig, selten idiomorphe

Kristalle), entsprechend der Verfügbarkeit von Sauerstoff an der dem Kesselrohr abgewandten Seite der Eisenchloridschicht. Auf Verdampferrohren können diese Magnetitlagen zu dicken blättereartigen Schichten von mehreren Millimeter Dicke anwachsen (die rohrfernsten Lagen sind dabei die relativ ältesten, d.h. diese Magnetitlagen wachsen vom Rohr aus). Darauf haften die aus dem Abgas abgelagerten Partikel in Form einer Belagsschicht. Auf Berührungsheizflächen sind die Oberflächen der Partikel häufig von winzigen Hämatit-Pigmenten überzogen und dokumentieren damit, wie weit das an der Korrosionsfront verdampfte Eisenchlorid in die Beläge eindringen konnte, bevor ausreichend Sauerstoff für dessen Oxidation verfügbar war.



Bild 8: Blättereartige Korrosionsprodukte auf Verdampferrohren

Die Produkte der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion bilden auf Verdampferrohren häufig dicke, blättereartige Schichten (Eisenoxide). Der umfangreiche Porenraum in diesen Schichten ist dauerhaft gekühlt und bietet den chloridischen Salzen „ideale Bedingungen“ zur dauerhaften Ablagerung.

Neben sauerstoff- und chlorhaltiger Gasspezies und den daran gebundenen Korrosionsmechanismen sind eine Reihe weiterer chemischer Einflussgrößen mit potentieller Korrosionsrelevanz zu nennen:

Bromhaltige Gasspezies:

Abfallbrennstoffe enthalten als Halogensalzbildner nicht nur Chlorverbindungen, sondern auch Bromverbindungen (und - in meist geringer Menge - auch Verbindungen mit Fluor und Jod). Brom und Chlor verhalten sich bei den oben beschriebenen Prozessen im Belag und an der Werkstoffoberfläche durchaus ähnlich. Da in den meisten Brennstoffen Chlor um mindestens eine Größenordnung höhere Frachten als Brom aufweist, spielt Brom keine als eigenständig erkennbare Rolle im Rahmen der Hochtemperatur-„Chlor“-Korrosion [67]. Bisher sind im heißen Teil der Verbrennungsanlagen (Kessel, Überhitzer) keine Eisenbromide als Korrosionsprodukte bei Schadensuntersuchungen gefunden bzw. in der Literatur beschrieben worden.

Schwefelhaltige Gasspezies:

Die Beteiligung von Schwefelphasen als korrosionswirksame Spezies, d.h. Sulfidierung (abzehend bzw. durch Rissbildung), ist - im Unterschied zu kohlegefeuerten Anlagen - bei den Abfallbrennstoffen und Biomasse eher selten zu beobachten. Diesbezügliche Befunde gibt es z.B. für Schutzschichten auftragsgeschweißter Nickelbasislegierungen auf Strahlungsheizflächen mit sehr hohem Wärmefluss bzw. auf analog geschützten Überhitzerrohren [68, 69, 70, 71, 72, 73]. Mit der zunehmenden Anzahl von MVA mit erhöhten Dampfparametern wird die Häufigkeit dieses Korrosionsmechanismus zunehmen.

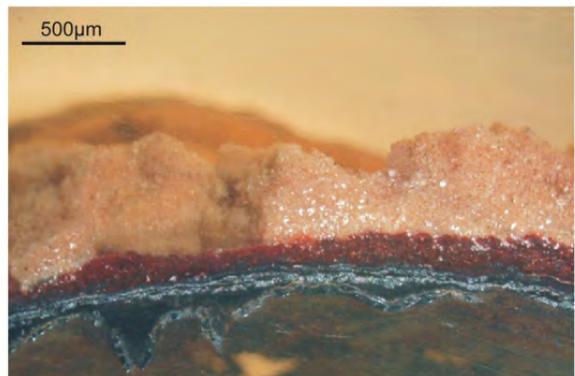


Bild 9: Massige Imprägnationsgefüge der Korrosionsprodukte auf Überhitzerrohren

Die Produkte der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion bilden auf Überhitzerrohren bevorzugt massige, dichte Gefüge aufgrund der Imprägnation der Beläge durch die Korrosionsprodukte (Eisenoxide). Es ergibt sich damit, ausgehend vom Kesselrohr die Abfolge: Korrosionsprodukte (Eisenchlorid, ggf. -sulfid, Eisenoxide) – durch Hämatit-Pigmente rot gefärbte Beläge – nicht verfärbte Beläge.

Sauerstoffmangelkorrosion:

Die als Sauerstoffmangelkorrosion oder CO-Korrosion bezeichneten Korrosionsvorgänge sind geprägt durch das Zerstören der Zunderschicht durch Reduktion des Eisenoxids bei Fehlen von Sauerstoff im Abgas (z.B. lokal durch Strahlen von nicht vollständig ausgebrannten Abgasen oder durch sichtbare bzw. anliegende Flammen). Im Wechsel von vorhandenem und fehlendem Sauerstoff im Abgas kann die immer neu erfolgende Verzunderung abzehrend wirken [74]. Die Annahme, dass diese Korrosionsprozesse ursächlich sind für die vorgefundenen Abzehrungen war in den zurückliegenden Jahrzehnten - aus der Analogie zu fossilen Brennstoffen - weit verbreitet. Dies trifft aber für die meisten Fälle nicht zu. Denn, wie bereits erwähnt, erzeugen die Abfall- und Biomassebrennstoffe vergleichsweise hohe

Feststofffrachten (incl. gelöster Salze) im Abgas und bilden damit immer und auch relativ schnell Beläge auf den Kesselrohren. Sobald ein Belag gegeben ist, wird die Abgaszusammensetzung von der Rohroberfläche entkoppelt und ist damit nicht mehr relevant.

Die bisher beschriebenen, durch chemische Einflussgrößen induzierten Korrosionsprozesse haben das gemeinsame Merkmal, dass die den Stahl zersetzenden bzw. abtragenden Stoffe Gasspezies sind. Ergänzend dazu gibt es auch den Korrosionsangriff durch Flüssigkeiten, u.a. Salzschnmelzen [75]. Die typischen Salzschnmelzen sind Gemenge aus chloridischen und sulfatischen Salzen. Je nach Mischungsanteilen und je nach den beteiligten Salzen ergibt sich ein Spektrum von Schmelztemperaturen ab ca. 230°C bis oberhalb 1.000°C.

Sehr niedrige Schmelztemperaturen lassen sich durch Mischungen mit Zinkchlorid erreichen (bis in den Bereich von ca. 230°C hinab). Reines Zinkchlorid schmilzt bei ca. 320°C. Der Kontakt zwischen der Stahloberfläche und der Salzschnmelze führt zu einer Auflösung des metallischen Werkstoffs, d.h. die Schmelze löst den Werkstoff. Dies geschieht solange bzw. so tief in den Werkstoff hinein, bis die Schmelze an diesen Stoffen gesättigt ist oder aufgrund der veränderten chemischen Zusammensetzung erstarrt. Alternativ kann die Schmelze die gelösten Stoffe auch ausscheiden. Salzschnmelzenkorrosion ist an ungeschützten Kesselrohren gegenüber der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion untergeordnet, kann diese aber auch überlagern (d.h. am gleichen Ort sind die Phänomene beider Korrosionsmechanismen zu finden). Auf Schutzschichten aus Nickelbasislegierungen (auftragsgeschweißt oder thermisch gespritzt) ist die Salzschnmelzenkorrosion dagegen ein häufiges Phänomen [76, 77]. Korrosionsangriff durch Salzschnmelzen kann vorhandene Zunderschichten unterwandern und damit ablösen und ggf. auch chemisch auflösen [78, 79, 80, 81].

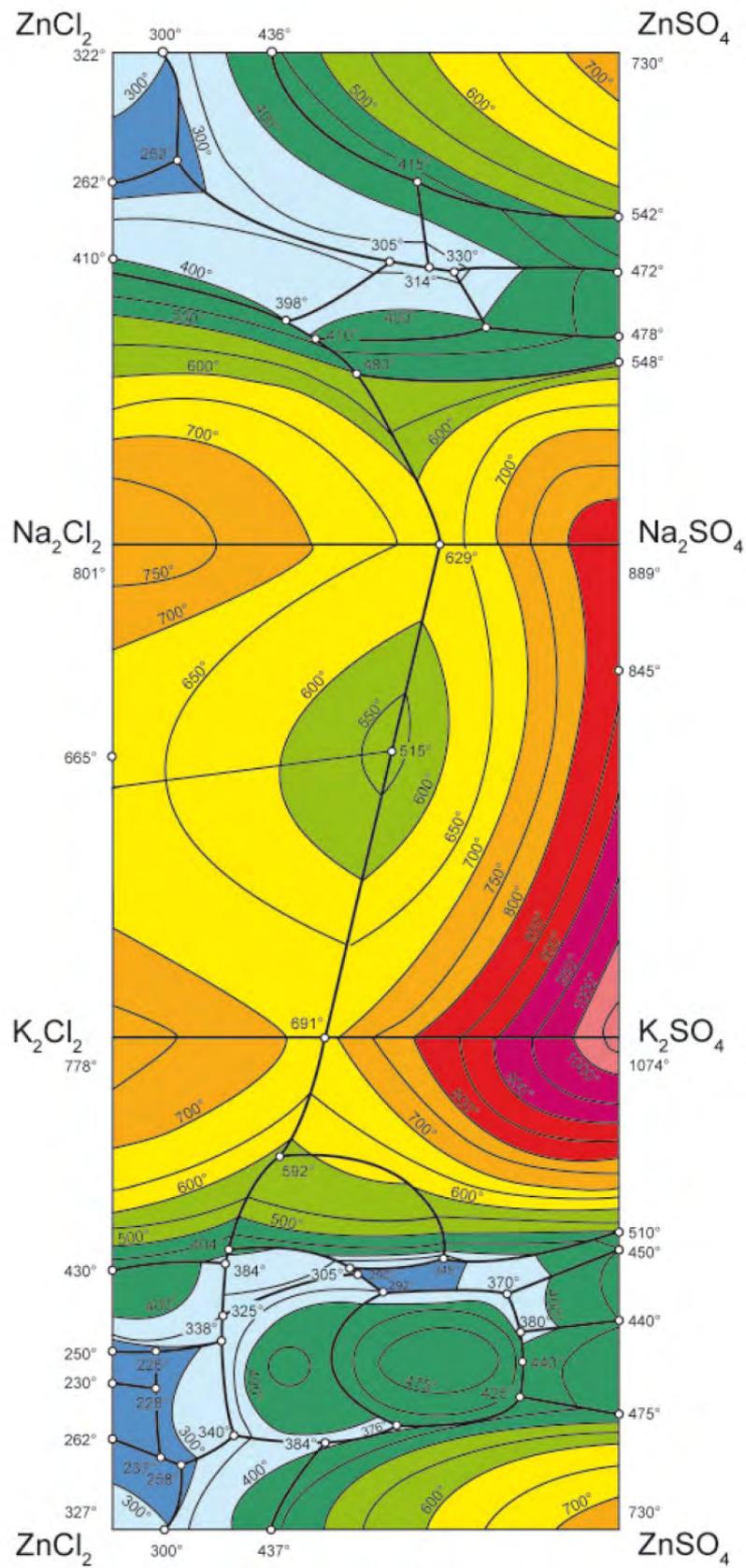


Bild 10: Temperaturverteilung des Phasenübergangs Fest-Flüssig für reine Salze und Mischsalze aus Chloriden und Sulfaten im System von Natrium, Kalium und Zink
 Überarbeitet aus Quellen [116, 117, 118]

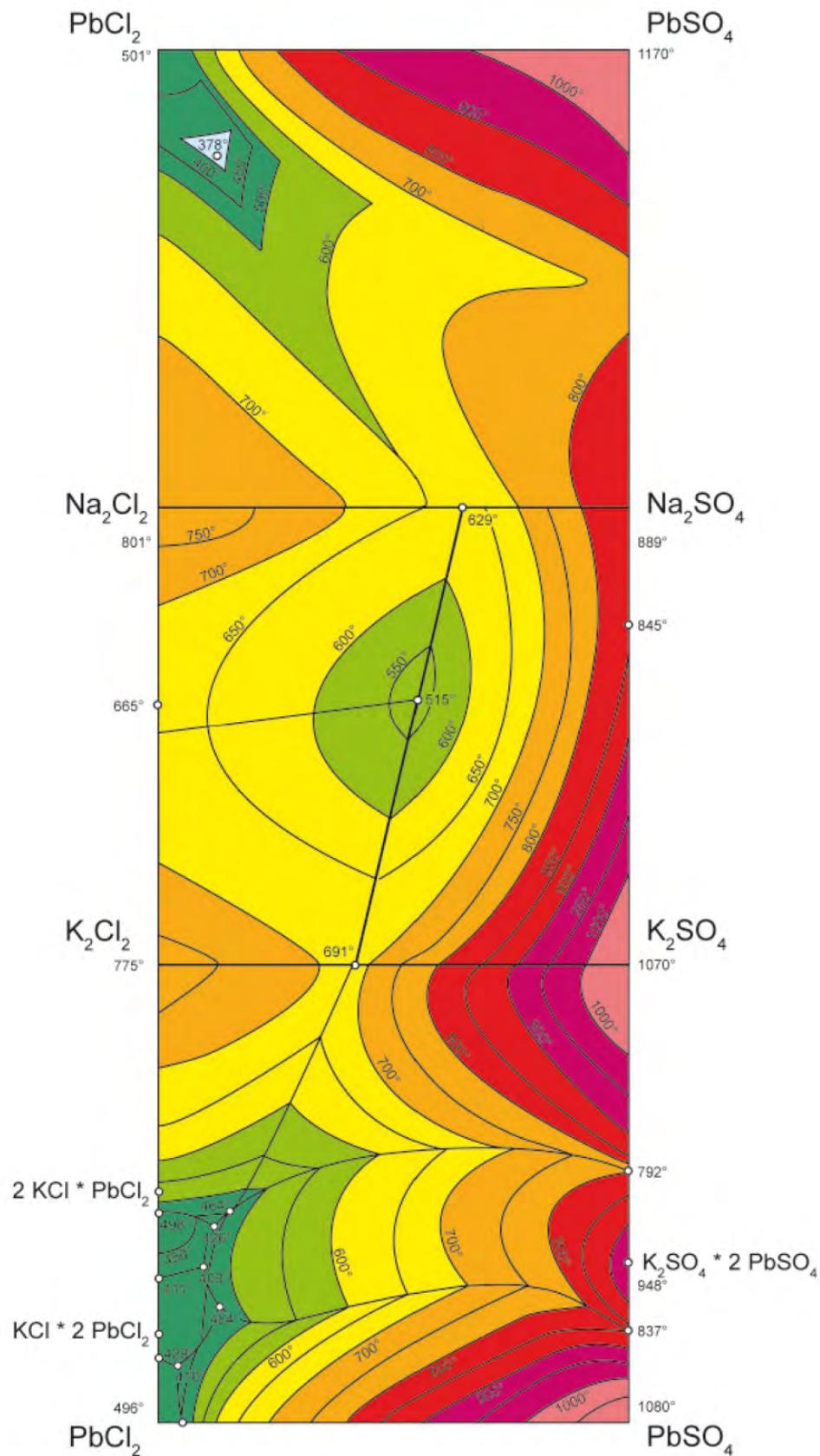


Bild 11: Temperaturverteilung des Phasenübergangs Fest-Flüssig für reine Salze und Mischsalze aus Chloriden und Sulfaten im System von Natrium, Kalium und Blei

Überarbeitet aus [119, 120, 121]



Bild 13: Korrosionsphänomene der Salzschnmelzenkorrosion

Beispiele der Wirkung von Salzschnmelzenkorrosion auf Wärmetauscherflächen. Es dominieren punktuelle, trichterförmige Abzehrungsphänomene. Es lassen sich aber auch flächige Wirkungen belegen (unten rechts: fleckenartige Verteilung auf auftrags-geschweißter Nickelbasislegierung)

Die erste schriftliche Zusammenfassung des wissenschaftlichen Kenntnisstandes bezüglich der niedrignschmelzenden Chloride und deren Eutektika, die in breiteren Fachkreisen wahrgenommen und diskutiert wurde, gaben Rapp & Goto (1981) [82], Spiegel (1994) [83] und Sorell (1997) [84].

Bis in die 1990er Jahre wurde unter Salzschnmelzenkorrosion der Angriff sulfatischer Schmelzen, d.h. von Pyrosulfaten verstanden. Diese sind ab Temperaturen von über ca. 400°C schmelzflüssig, sofern ausreichend SO₃ vorhanden ist [56]. Da die Salzschnmelzenkorrosion aber auch bei niedrigeren Temperaturen auftritt und die Präsenz von SO₃ im Abgas durch die Sulfatierungsreaktion der chloridischen Salze sehr begrenzt ist, scheinen Pyrosulfate in diesem Zusammenhang nicht relevant zu sein [85, 86, 87].

Im Temperaturbereich von ECO, LUVO und Rauchgasreinigung incl. Kamin, also Werkstofftemperaturen meist < 200°C, spielen die oben beschriebenen chemischen Einflussgrößen bzw. Korrosionsmechanismen keine Rolle mehr. Demgegenüber treten Schwefelsäure (Taupunkt) und Wasser (Taupunkt oder dem Abgas zugeführtes Reagens) und auch Salze mit hygroskopischen Eigenschaften (wässrige Salzlösungen) als chemische Einflussgrößen für Korrosionsprozesse in den Vordergrund.

3.1.2 MECHANISCHE EINFLUSSGRÖßEN

Mechanische Einflussgrößen mit unmittelbarer Auswirkung auf den Kesselstahl setzen voraus, dass zumindest zeitweise das Kesselrohr ohne Belag vorliegt (und keine Schutzschichten appliziert sind bzw. die vorhandenen Schutzschichten zerstört sind). Denn sobald dauerhaft ein Belag auf dem Rohr liegt, sind unmittelbare mechanische Einwirkungen auf den Kesselstahl nicht möglich. Somit ist die mechanische Einwirkung in vielen Fällen an den vorgeschalteten Prozess der Belagsentfernung gebunden. In diesem Sinn ist auch die Zunderschicht ein Belag. Maßnahmen zur Entfernung von Belägen können gewollt und dann meist gezielt und periodisch stattfinden oder sie sind ungewollt und an die Unstetigkeiten des Prozessablaufs gebunden.

Die mechanische Einwirkung auf den Kesselstahl erfolgt durch inter- oder transkristallines Abtragen durch Auftreffen oder Entlangströmen von Feststoffpartikeln. Dieser Vorgang wird - in Analogie zur Wasserseite - als Erosion bezeichnet, sollte aber, da durch Partikel bedingt, als Abrasion bezeichnet werden (im Folgenden wird Erosion als Überbegriff für mechanische Einwirkungen beibehalten). Die Kristalle des Stahls und deren Kornverbund sind nicht besonders widerstandsfähig gegen mechanische Krafteinwirkung (zäh aber nicht hart). Neben dem Zerspanen und Herausschlagen von Stahlkörnern kommt es auch häufig zu lokaler, irreversibler Deformation, insbesondere dann, wenn die auftreffenden Partikel die Größenordnung der Stahlkörner erreichen, also mehrere 10er μm .

In den Fällen der gezielten Entfernung von Belägen, also z.B. durch Rußbläser (bevorzugte Ausführung: mit Startpunkt versetzender Rutschkupplung), Wasserlanzenbläser oder andere online-Reinigungsverfahren kann das Reinigungsverfahren auf zwei Wegen zur Erosion beitragen. Zum einen kann die Reinigung länger andauern, als für das Entfernen des Belags notwendig ist. Dann können die mit dem Reinigungsmedium mitbeschleunigten Partikel im Abgas erosiv auf das Kesselrohr einwirken. Zum anderen können im Zeitraum nach dem Abreinigen bis zu einer erneuten Belagsbildung die im Abgas mitgeführten Partikel erosiv auf das Kesselrohr einwirken.

Kommt es nach der Abreinigung im Zuge der erneuten Belagsbildung zu einer Phase der Korrosion (z.B. Verzunderung), so ergibt sich neben dem erosiven Einfluss der Abreinigung auch ein sich bedingendes Wechselspiel von Abreinigung und Korrosion. Die gleichzeitige oder intervallartig versetzte Wirkung erosiver und korrosiver Einflussgrößen wird als Erosionskorrosion bezeichnet. Durch konstruktive Maßnahmen, z. B. die bereits erwähnte Rutschkupplung bei Rußbläsern, kann verhindert werden, dass die Abreinigung die Rohre stets an den genau gleichen Stellen schädigt.



Bild 14: Phänomene der Erosionskorrosion

Beispiele von Erosionskorrosion im Berührungsteil des Kessels von MVA. Die Orte der Abzehrung stehen in eindeutiger geometrischer Beziehung zum Wirkungsfeld eines Rußbläasers.

Neben der abziehenden Wirkung einer periodisch wiederkehrenden Verzunderung kann auch der Schritt der neuen Belagsbildung nach einer Abreinigung zu einer besonderen Abzehrung beitragen, da durch den Effekt der Kältefälle zunächst auf dem blanken Rohr eine besonders salzreiche Belagsschicht entstehen kann, die ggf. ein hohes Korrosionspotential aufweist. Hier wirkt dann die oben beschriebene Hochtemperatur-Chlor-Korrosion oder die Salzsäurekorrosion als periodisch wiederkehrende Abzehrung.

Erosionskorrosion kann auch unabhängig von Maßnahmen zur Abreinigung von Belägen erfolgen. Je größer die Partikelfracht, die Partikelgröße (und auch abhängig von deren Härte) und die lokale Geschwindigkeit des Abgases sind, desto wahrscheinlicher werden mechanische Einflüsse auf den Kesselstahl. Zum Beispiel wird durch dicke Beläge der freie Strömungsquerschnitt des Abgases in den Rohrbündeln verkleinert oder durch erhöhte Last oder erhöhte Feuchtigkeit im Brennstoff die Abgasmenge erhöht. Dies alles erhöht die lokale Abgasgeschwindigkeit im verbleibenden freien Abgasquerschnitt und damit auch den Impuls der mitfliegenden Feststoffpartikel. Es gibt viele Möglichkeiten, dass sich während einer Reisezeit vorübergehend oder dauerhaft eine erosive Wirkung auf ungeschützte, nicht verschmutzte Wärmetauscherflächen ergibt. Auch konstruktive Vorgaben, wie z.B. Abgas-Umlenkungen oder Zykclone können erosive Abzehrung auslösen. In diesen Fällen ist die Erosion bzw. Erosionskorrosion des Kesselrohres meist die Folge einer Schädigung von Schutzschichten. Aufgrund der höheren Fracht an Partikeln im Abgas sind

Wirbelschichtfeuerungen (stationär und zirkulierend) stärker von den mechanischen Einflussgrößen betroffen als Rostfeuerungen.

In gleicher Weise wie die betriebsbegleitenden Reinigungsverfahren sind im Grundsatz auch die Reinigungen im Stillstand zu werten. Neben den oben bereits beschriebenen Effekten der neuen Belagsbildung nach Wiederanfahren entsteht durch die meist eingesetzten Strahlverfahren auch ein zusätzlicher erosiver Beitrag. Dies ist besonders dann ausgeprägt, wenn keramische Schutzschichten entfernt werden. Beim Einsatz von Schlag-, Schneide- und Schleifwerkzeugen im Zuge dieser Revisionsarbeiten sind auch grobe Deformationen und „Abzehrungen“ möglich. Nicht wenige Schäden lassen sich auf derartige „Vorschädigungen“ zurückführen.

Eine nur mittelbare Wirkung von mechanischen Einflussgrößen auf die Korrosion ergibt sich durch mechanische Einflüsse auf den Belag oder im Belag selbst. Mechanischer Einfluss auf den Belag (auch hier sind Zunderschichten als „minimaler Belag“ eingeschlossen) in Form von Impuls-Reinigungsverfahren (Dampf oder Wasser) während des Betriebes, also das periodische vollständige Entfernen des Belags, wurde oben beschrieben. Die abzehrungsrelevanten Wirkungen entstehen hierbei durch das Entfernen des Belags. Im Unterschied dazu wirken Klopfungen (Schwingungen) und Explosionsverfahren (Druckwellen) und auch einige Impuls-Reinigungsverfahren nicht abreinigend im Sinne von vollständigem Entfernen, sondern es entstehen diffuse Effekte einer Teilabreinigung und/oder eines Aufreißen und Zerrüttens der Beläge.

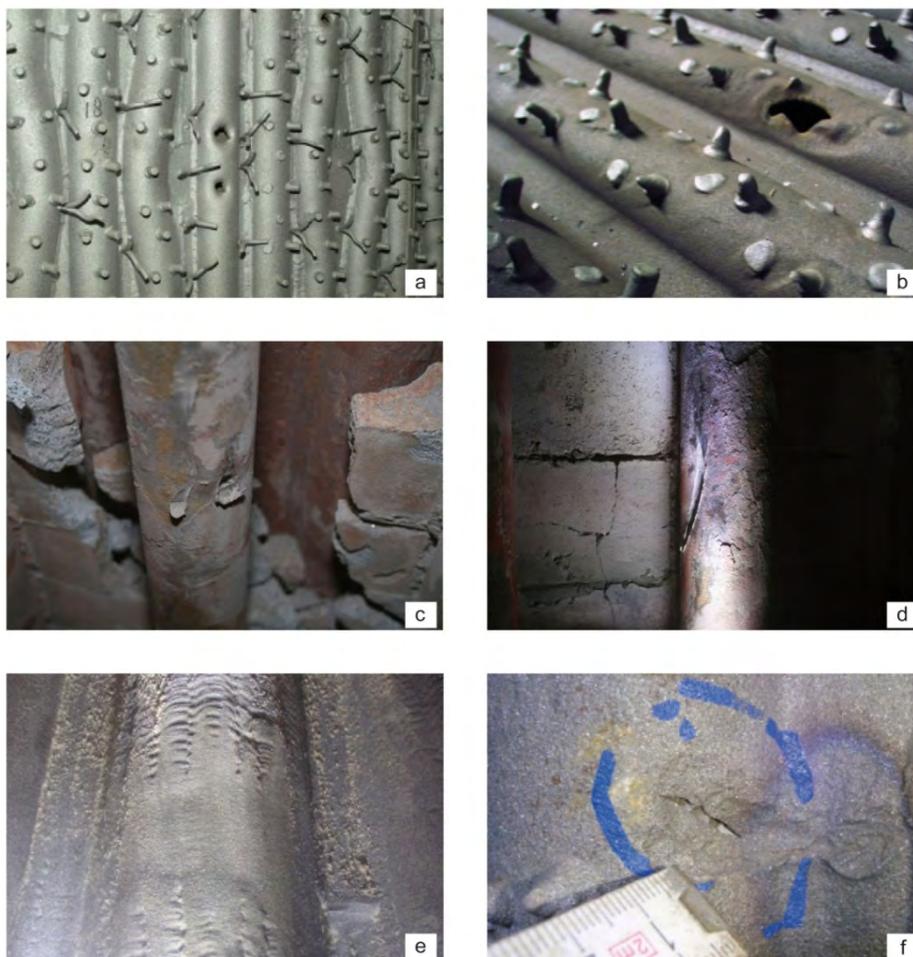


Bild 15: Rohrabzehrung durch Maßnahmen während Stillständen

Lokal begrenzte „Abzehrung“ von Wärmetauscherrohren durch stillstandsbezogene Maßnahmen, z.B. Entfernen von keramischen Schutzschichten, durch Strahlen (b,e) und Ausbrechen mittels Presslufthammer (a,c,d,f).

Dadurch verändern sich sprunghaft die Temperaturniveaus im Belag, der Zutritt von Abgas in den Belag hinein (entlang von Rissen) und damit der Zutritt von Salzen und auch von sauerstoffhaltiger Gasspezies. Die Bedingungen im Mikrogasraum an der Korrosionsfront können dadurch zu aggressiveren Bedingungen verändert werden. Ein stabilisiertes Milieu im Belag nahe der Werkstoffoberfläche, das kaum mehr korrosiv wirkt, da sich stoffliche Gleichgewichte herausgebildet haben und die „Nachschubwege“ durch einen dicken Belag unterbrochen sind, kann durch diesen mittelbaren mechanischen Einfluss reaktiviert werden.

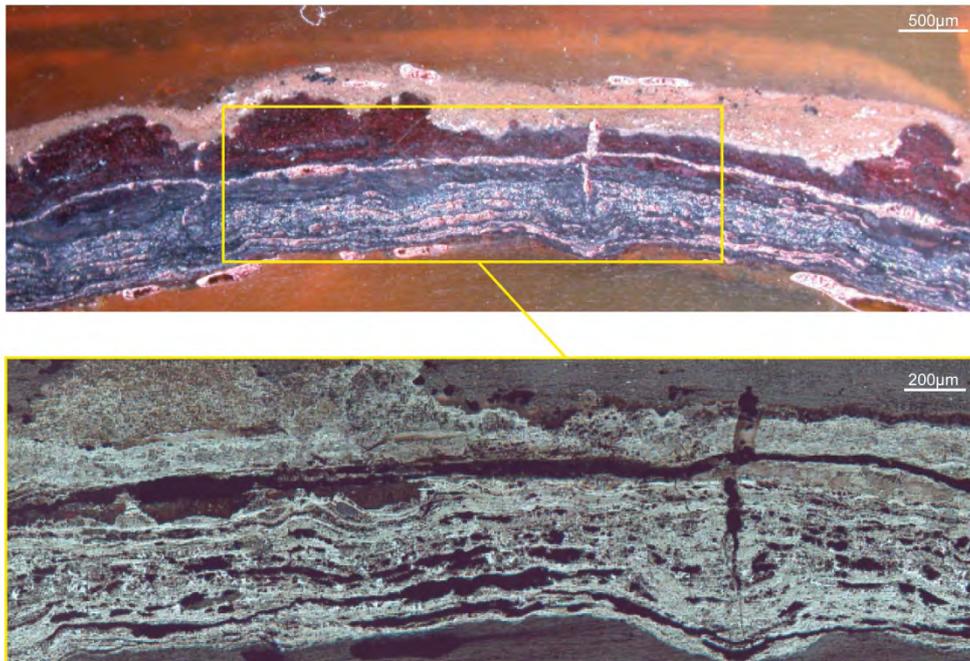


Bild 16: Reaktivierung von Korrosionspotentialen der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion durch mechanische Beeinflussung von Belägen

Beispiel einer lokal intensivierten Abzehrung im Bereich einer Rißbildung im Belag. Belag auf Überhitzer (400°C). Diese Risse können durch Abreinigungsmaßnahmen ausgelöst werden.

Ein weiterer mittelbarer mechanischer Einfluss ergibt sich aus dem Zusammenspiel von chemischen und thermischen Einflussgrößen im Belag. Die mechanischen Belageigenschaften sind die direkte Folge der chemischen und thermischen Bedingungen. Mechanischer Einfluss des Belags auf die korrosiven Prozesse kann sich durch die Festigkeit des Belags, dessen Sprödigkeit, dessen Gasdurchlässigkeit und auch dessen Porosität ausdrücken und zwar differenziert für die jeweilige Schicht im Belag, wobei der Belag in der Regel mehrere Schichten ausweist. In älteren, dickeren Belägen (einige 100er Betriebsstunden, einige mm dick) lassen sich zumindest drei Schichten unterscheiden. Zunächst rohrnah die Schicht der Korrosionsprodukte (Eisenchlorid, -sulfid, -oxid; je nach chemischem Milieu), dann die sehr dichte, porenarme und salzreiche Schicht und schließlich die (heißere) porenreichere und salzärmere Außenschicht.

Schließlich sind auch die geometrischen Bedingungen (Rohr-Steg bzw. „runde“ Rohre) im Zusammenspiel mit den reversiblen thermischen Dehnungen des Werkstoffs und der Beläge ein mittelbarer mechanischer Einfluss, d.h. es entstehen Spannungen, die zu Rissen, Abplatzungen usw. im Belag führen können [88]. Für die Beläge kann es durch Temperaturänderungen im Abgas (z.B. Lastwechsel) neben den Effekten der thermischen Dehnung auch zu Phasenübergängen kommen, d.h. Schmelzen erstarren und verspröden das Belagsgefüge. Die stärkste Wirkung dieser Dehnspannungen ergibt sich durch Ab- und Anfahrprozesse, wenn also unterschiedliche Temperaturgradienten des Abkühlens (bzw. Aufheizens) auf den Werkstoff und die Beläge einwirken. So kann z.B. durch Fremddampf das

Kesselrohr bereits voreilend gedehnt sein, während die Beläge erst durch das Brennstofffeuer auf „ihre Betriebstemperatur“ angehoben werden. Eine besondere Bedeutung kommt im Zusammenhang mit Dehnspannungen den Schutzschichten zu. Dies gilt besonders für viele der keramischen Schutzsysteme, aber auch für die metallischen Schutzschichten, insbesondere wenn thermische Spritzverfahren eingesetzt werden. Anmerkung: Das Aufwärmen des Kessels von der Gasseite dehnt die keramische Zustellung gegenüber dem Kesselrohr vorseilend. Dies kann zu Dehnspannungen führen, die im ungünstigsten Fall zur Aufbeulung bzw. zum Abheben der keramischen Schutzschichten führen. Die Fremddampfvorwärmung des Kessels ist demgegenüber der weitaus schonendere und auch kostengünstigere Aufwärmvorgang. Zudem lassen sich damit auch Korrosionspotentiale durch Taupunktunterschreitung in der Rauchgasreinigung vermeiden und die Wirkung der Stillstandskorrosion begrenzen.

Ergänzend ist anzumerken, dass Dehnspannungen in Belägen auch durch das irreversible „Wachsen“ von Wärmetauscherrohren entstehen können. Dies betrifft den - in der Praxis nicht so häufigen - Temperaturbereich der Überhitzer deutlich oberhalb 450°C (für normale warmfeste Stähle). Bei teilabgezehrten Rohren ist hier eine irreversible Dehnung des Kesselstahls zu berücksichtigen, die für Zunderschichten zum Abplatzen führen kann.

3.1.3 THERMISCHE EINFLUSSGRÖßEN

Thermische Einflussgrößen mit unmittelbarer Auswirkung auf den Kesselstahl teilen sich in zwei Bereiche auf. Zunächst sind die lokalen thermischen Einflüsse zu gewichten, die vergleichsweise kurzfristig und meist einmalig mit hohem Energieeintrag einwirken. Hierzu gehören z.B. sog. Wärmeeinflusszonen beim Verbindungsschweißen oder beim Auftragsschweißen. Durch dieses Ereignis wird das ursprüngliche Stahlgefüge weitgehend aufgelöst und neu gebildet. Damit ist in aller Regel eine Verminderung der Korrosionsresistenz verbunden.

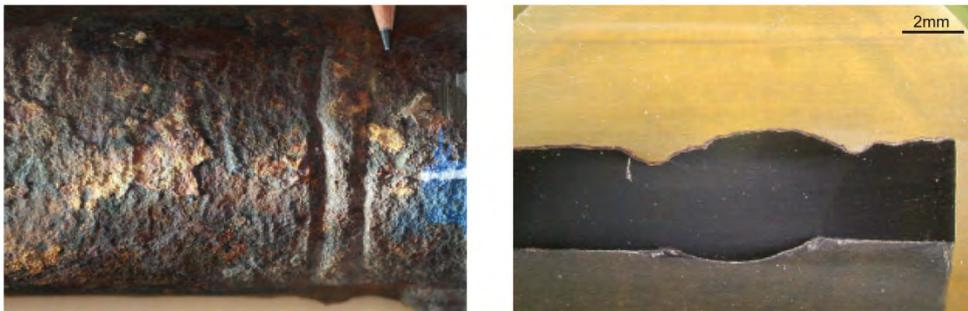


Bild 17: Vorseilende Korrosion an gefügeverändertem Kesselstahl (z.B. Wärmeeinflusszone)

Durch den thermischen Einfluss auf den Kesselstahl beim Verbindungsschweißen kann sich eine verringerte Korrosionsresistenz ergeben.

Hierzu gehört auch das Überhitzen des Stahls, d.h. die Erwärmung über die „Obere Anwendungstemperatur“ hinaus. Dies führt zu einem Zerfließen des Gefüges und zu Mineralreaktionen im Gefüge. Die warmfesten Eigenschaften können dadurch zerstört und die Korrosionsresistenz gemindert werden. Das Überhitzen von Verdampferwänden und auch von Überhitzerrohren wird durch einen Mangel oder das Fehlen von Kühlmedium (Wasser bei Verdampferrohren bzw. Wasserdampf bei Überhitzerrohren) ausgelöst.

Der zweite Bereich bezieht sich auf den Zusammenhang (Arrhenius) zwischen der Oxidationsrate und der Werkstofftemperatur bei Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Gasphase an der Stahloberfläche (Verzunderung). Eine Verdopplung der Oxidationsrate ergibt sich alle ca. 20 Kelvin [49].

Thermische Einflussgrößen mit mittelbarer, also indirekter Auswirkung auf den Kesselstahl beziehen sich auf das Temperaturniveau und die Temperaturgradienten im Abgas und in Belägen bzw. in dem Verbund aus keramischen

und/oder metallischen Schutzschichten und aufliegenden Belägen [51]. Generell gilt, dass die meisten Beläge - im Unterschied zu den metallischen und keramischen Schutzschichten - eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweisen und sich dadurch über die Belagsdicke steile Temperaturgradienten einstellen. Pro Millimeter Belagsdicke können hierbei durchaus 100 Kelvin Temperaturunterschied erreicht werden (bezogen auf mittlere Wärmestromdichten im 1. Zug). Entsprechend hoch ist die treibende Kraft für thermodynamische Prozesse der am Belagsaufbau beteiligten Stoffe. U.a. ist die korrosive Wirkung von chloridischen Salzen umso größer, je näher diese Salze innerhalb dieser Feststoffe an die Rohroberfläche herankommen. Diese Temperaturbedingungen sind vor allem durch die Wärmestromdichte geprägt. Eine hohe Wärmestromdichte erzeugt steile Temperaturgradienten in den Feststoffen und ermöglicht den chloridischen Salzen eine Position nahe zur Werkstoffoberfläche (d.h. Potential für Hochtemperatur-Chlor-Korrosion) bzw. direkt auf der Werkstoffoberfläche (d.h. Potential für Salzsäurekorrosion).

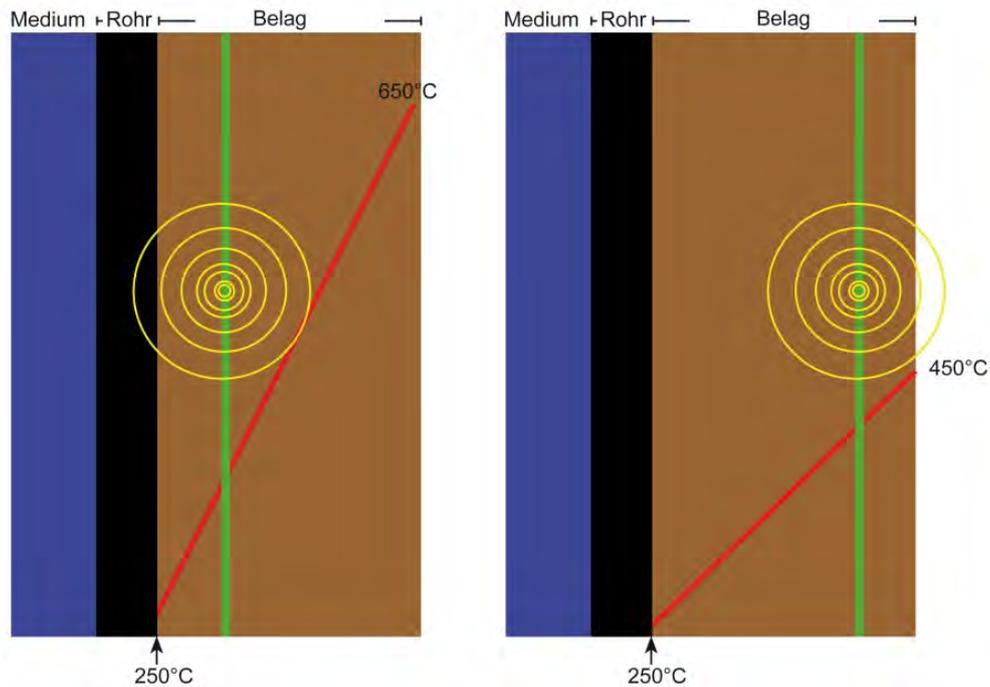


Bild 18: Temperaturgradienten und Lage von „Temperaturorten“ im Belag in Abhängigkeit von der Wärmestromdichte
Schematische Skizze der Lage der 400°C-Zone (= typisch für Bleichlorid; grüne Linie) in einem Belag auf einem Verdampferrohr in Abhängigkeit von der aufgeprägten Wärmestromdichte (links: hohe Wärmestromdichte, rechts: geringe Wärmestromdichte). Rote Linie: Temperaturgradient. Gelbe Kreise: „Reichweite“ der gasförmigen Chlorspezies bei der Verdampfung des Bleichlorids. Aussage: Je steiler der Temperaturgradient im Belag, desto höher ist das Korrosionspotential [51].

Dies trägt zu erhöhten Abzehraten bei. Zum Beispiel im Fall von ausgeprägten Schief lagen im 1. Zug kann der damit verbundene Unterschied in den Wärmestromdichten mit den Abzehraten der Verdampferrohre korreliert werden [51].

Ein besonders ausgeprägter lokaler Energieeintrag ergibt sich, wenn oxidierbare Partikel auf der Belagsoberfläche abgelagert werden und dort abbrennen. Dies kann im direkten Umfeld des Partikels den Belag soweit erwärmen, dass sich Salzsäuremelzen ausbilden, die dann - insbesondere bei dünnen Belägen - eine lokal begrenzte Salzsäuremelzenkorrosion auslösen. Das typische Erscheinungsbild dieser Ereigniskette sind trichterförmige Vertiefungen in der Werkstoffoberfläche (vgl. auch Anmerkungen in Kapitel 3.2.2).

Diese thermischen Einflussgrößen, die mittelbar über den Belag wirken, sind in ihrem Beitrag zur Abzehrung immer im Zusammenhang mit den jeweils gegebenen chemischen Einflussgrößen und den mechanischen Einflussgrößen (die ebenfalls mittelbar über den Belag wirken) zu gewichten. In gewisser Weise bedingen sie sich wechselseitig, d.h. erst

durch die entsprechenden Temperaturbedingungen im Belag werden die chemischen bzw. mechanischen Einflussgrößen abziehend wirksam und umgekehrt. Mit anderen Worten: Der Belag wirkt als beheizter chemischer Reaktor.

Zudem wirken auch die Temperaturbedingungen - Niveaus und Gradienten - im Abgas mittels der thermodynamischen Eigenschaften von Salzen, d.h. deren Löslichkeit im Abgas, in erheblichem Maße auf die Belageigenschaften und damit auf die Korrosionsprozesse ein. Die hohen Temperaturniveaus im Abgas nach der Feuerung (meist $> 1.000^{\circ}\text{C}$) begünstigen das Lösen von hohen Frachten an Salzen, insbesondere chloridische Salze (bis zu mehrere $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$). Je nach Salzspezies erreicht das sich abkühlende Abgas bei einer bestimmten Temperatur die Sättigung, d.h. das gelöste Salz wird zum Feststoff bzw. zu einer Flüssigkeit (Salznebel, Salzaerosol; analog zur Bildung von Wolken bzw. Nebel in der Atmosphäre). Hier wirkt das gleiche Prinzip wie bei der Alltagserfahrung, dass sich im heißen Wasser viel Salz auflösen lässt und sich beim Abkühlen des Wassers wieder ausscheidet. Das Abgas entspricht dem Wasser als „lösendes Medium“. Unterhalb der Sättigungstemperatur (bzw. Sättigungskonzentration) liegt das Salz auch als Feststoff (Kristalle) oder Schmelze vor und kann sich damit am Belagsaufbau beteiligen und durch teilweises Wiederverdampfen im Belag das dortige Mikrogasmilieu mit chlorhaltigen Gasspezies versorgen, so wie oben bereits erläutert.

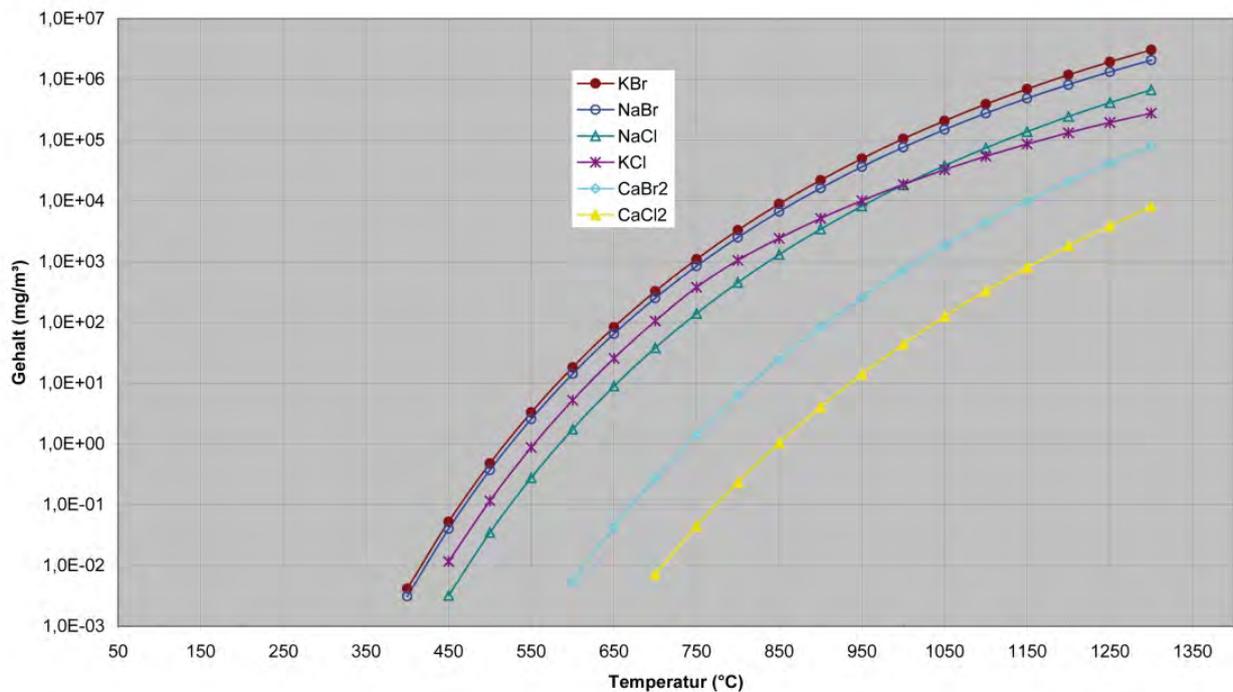


Bild 19: Sättigungskonzentration ausgewählter Halogenide

Jede der Kurven trennt für das benannte Salz (Chloride und Bromide) den Bereich des ungesättigten (rechts von der Kurve) vom gesättigten (links) Zustand im Abgas. Im ungesättigten Zustand wird mit abnehmender Temperatur des Abgases die Sättigungskonzentration erreicht. Mit weiter sinkender Temperatur erhöht sich der Anteil an ausgeschiedenen Stoffen (fest oder flüssig) stetig. Die Steigung dieser Kurven ergibt, dass ca. 90% des ursprünglich gasförmig gelösten Salzes nach dem Unterschreiten der Sättigungstemperatur um 100 Kelvin ausgeschieden ist, also als Partikel vorliegt.

Das Erreichen der jeweiligen Sättigungstemperatur eines Salzes im Abgas ist in der Praxis meist nicht mit spontanem Phasenübergang vom gelösten Zustand zum festen bzw. flüssigen Zustand des Salzes verbunden. Vielmehr gibt es viele Einflussfaktoren, wie z.B. Mangel an Keimen (Übersättigung) und inhomogene Fracht- und Temperaturverteilung in

Teilvolumina des Abgases, die einen Phasenübergang bevorzugt an Oberflächen (= Keim) und in wandnahen, beschleunigt abgekühlten Teilvolumina des Abgases (Wirbelbildung und Einmischen kälterer Teilvolumina) begünstigen. Dies unterstützt das Ablagern von Salzen in den Belag und erhöht damit das Korrosionspotential. Ein mit ausreichender Verweilzeit (d.h. eher langsam) und mit möglichst wenig randlicher Verwirbelung strömendes Abgas kann den Zustand der Sättigung des jeweiligen Salzes leichter derart bewältigen, dass kein überproportionaler Anteil des Salzes in die Beläge eingebunden wird.

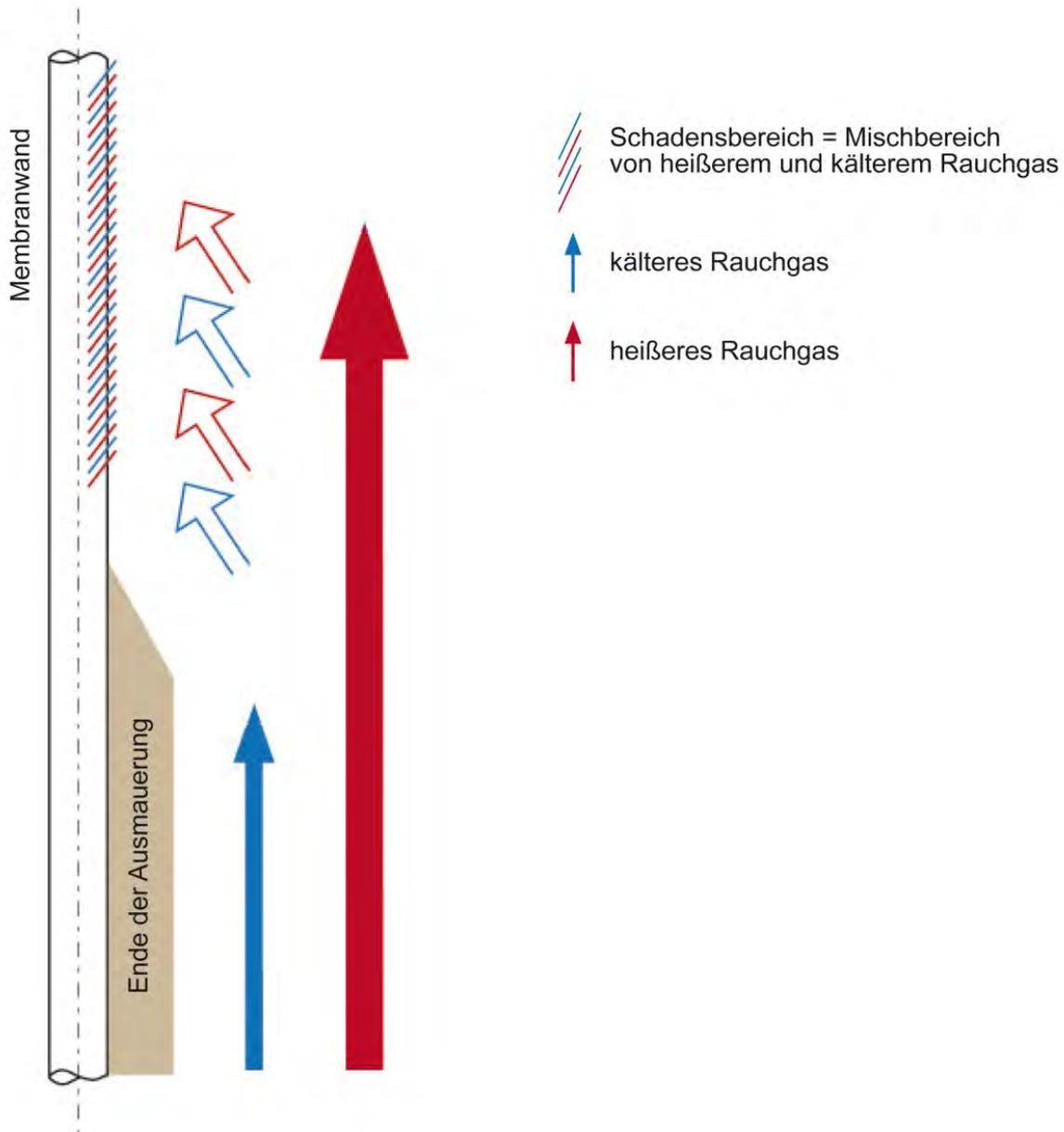


Bild 20: Mischung randnah gekühlter Abgase mit heißeren Abgasen an Positionen mit Wirbelbildung

Der typische Korrosionsort kurz oberhalb der Oberkante der feuerfesten Auskleidung im 1. Zug ist ein Beispiel für die lokale Temperaturabsenkung von Abgasvolumina durch Mischung mit kälteren, randständig strömenden Abgasvolumina und die dadurch bedingte Ausfällung von gesättigten Salzfrachten. Überarbeitet nach Dr. Jörg Krüger [pers. Mitteilung].

Grundsätzlich wirken die gekühlten Rohroberflächen mittels des konvektiven Wärmeübergangs aus dem Abgas immer kühlend auf die randlichen Bereiche des Abgasstroms und damit wie eine Kältefalle auf die im Abgas gelöste Salzspezies [51]. Mit dem Anwachsen von sehr dicken Belägen (Größenordnung von Zentimetern) verringert sich dieser Effekt erheblich.

Aber auch im unteren Temperaturbereich spielen die Temperaturniveaus des Abgases eine bedeutende Rolle für Korrosionsprozesse. Denn für bestimmte Salze liegt die typische Sättigungstemperatur im Bereich $<200^{\circ}\text{C}$ und damit „außerhalb“ des Kessels, also im Bereich der Abgasreinigung. Hierzu gehört z.B. Ammoniumchlorid. Für einige Salze sind zudem die Abgastemperatur und die Abgasfeuchte relevant in Bezug auf deren hygroskopische Eigenschaften. Dadurch können sich einige 10er Kelvin oberhalb des Taupunktes von Wasser wässrige Salzlösungen ausbilden. Auch die Sättigung von Säuren bzw. Wasser, die so genannten Taupunkte, liegen innerhalb der Temperaturgradienten, die im Zuge der Abgasreinigung durchlaufen werden können (abhängig von den eingesetzten Verfahren).

3.2 KORROSIONSMECHANISMEN UND PHÄNOMENE

Die schier unendlichen Kombinationsmöglichkeiten der wechselseitig sich bedingenden und prägenden Effekte der chemischen, mechanischen und thermischen Einflussgrößen auf das Abzehrungsgeschehen (also die „Ursachen“), äußern sich in den sehr komplexen und vielfältigen Phänomenen der Korrosion, Erosion und Erosionskorrosion (also die „Wirkungen“). Oftmals sind die Phänomene bereits in engen räumlichen Grenzen sehr unterschiedlich in Bezug auf ihre Dynamik und damit ihre betriebliche und betriebswirtschaftliche Bedeutung.

Diese hochkomplexen Bedingungen und Milieus lassen sich für die metallischen Werkstoffe im Kessel auf drei wesentliche Mechanismen bzw. Prozesse der Abzehrung zusammenführen. Es sind dies die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion, die Salzschnmelzenkorrosion und die Erosion bzw. als Kombination die Erosionskorrosion. Hinzu kommt die Verzunderung, die nachfolgend beim Thema der Erosionskorrosion mit behandelt wird (da nur in diesem Zusammenhang eine Bedeutung für Abzehrung gegeben ist).

Für den Bereich am Kesselende (ECO, LUVVO), die Rauchgasreinigung und den Kamin sind die wesentlichen Mechanismen die Taupunktkorrosion und die Korrosion durch wässrige Salzlösungen, z.B. verursacht durch hygroskopische Salze. Letztere Mechanismen können auch bei Stillständen wirken (sog. Stillstandskorrosion; Abhilfe durch getrocknete Luft oder Warmhaltung des Kessels). Beim Anfahren (z.B. mit schwefelhaltigen Hilfsbrennstoffen) sind besondere Bedingungen möglich, die Taupunktkorrosion auslösen.

3.2.1 HOCHTEMPERATUR-CHLOR-KORROSION

Dieser Korrosionsprozess greift die Stahlkörner durch chlorhaltige Gasspezies an. Der Angriff erfolgt bevorzugt entlang der Schwächezonen im Stahlgefüge, also entlang der Korngrenzen. Es bildet sich Eisenchlorid. Abhängig von chemischen Milieubedingungen bildet sich zweiwertiges und/oder dreiwertiges Eisenchlorid. Insbesondere Letzteres ist bei den Verdampfertemperaturen und erst recht bei Überhitzertemperaturen gasförmig, d.h. die Korrosionsprodukte verdampfen. Dies ist bedeutsam, da sich damit sukzessive ein Netz von Hohlräumen in der obersten Werkstoffschicht (einige 10er μm) ausbildet, das auch den Antransport und die Verteilung der chlorhaltigen Gasspezies begünstigt. Bei diesem Korrosionsprozess fehlt somit die bremsende Wirkung, dass die entstehenden Korrosionsprodukte die Nachschubwege für das Korrosionsmedium verstopfen. Beim Korrosionsangriff durch Sauerstoff ist diese Verstopfung gegeben. Die entstehenden Eisenoxide bleiben am Ort der Korrosion liegen und behindern das Vordringen von Sauerstoff an die Korrosionsfront (= Verzunderung).

Solange die richtigen Milieubedingungen für diese Chlorkorrosion gegeben sind, ist dieser Vorgang allein aufgrund dieses spezifischen Abtransports der Korrosionsprodukte sehr effektiv, dynamisch und unbegrenzt wirksam. Bildlich gesprochen löst sich der Stahl in einen gasförmigen Zustand auf, das Kesselrohr verdampft. Die richtigen Milieubedingungen für diesen Vorgang sind vor allem durch die Präsenz von chlorhaltiger Gasspezies und durch die Absenz von Sauerstoff in den Belagsteilen nahe der Korrosionsfront (die ersten 10er μm) gekennzeichnet. Diese beiden bedingenden Zustände werden durch weitere optionale Zustände unterstützt, die vor allem die Dauer und die Dynamik dieses Korrosionsprozesses prägen. Diese bedingenden und verstärkenden Zustände lassen sich wie folgt charakterisieren:

- Bedingend: Die Präsenz von chlorhaltiger Gasspezies an der Korrosionsfront. Je größer dessen Anteil im Gasgemisch des Mikroporenvolumens nahe der Werkstoffoberfläche im Belag ist, desto größere Volumina des Stahls können zu Eisenchlorid oxidieren. Die chlorhaltige Gasspezies kommt aus zwei Quellen. Einerseits wird es durch das Verdampfen von Chlorsalzen im Belag gespeist und andererseits durch das Reagieren des Eisenchloriddampfes mit Sauerstoff (z.B. gebunden in H_2O). Auch dabei wird chlorhaltige Gasspezies frei. Letzterer Vorgang bedeutet, dass das gleiche Chlor mehrfach den Stahl auflösen kann (Kreislauf von Chlor). Möglicherweise kann chlorhaltige Gasspezies aus dem Abgas auch einen Beitrag zu deren Präsenz im Mikroporenvolumen leisten (Diffusion durch den Belag; sofern eine durchgängige Porosität gegeben ist).
- Bedingend: Die Absenz von Sauerstoff an der Korrosionsfront. Solange Sauerstoff im Gasgemisch des Mikroporenvolumens gegeben ist (auch winzige Mengen), solange bleibt die ebenfalls vorhandene chlorhaltige Gasspezies (weitgehend unabhängig von dessen Menge) unwirksam. Es bleibt beim Zustand der Verzunderung. Dies ist nur in geringem Maße abzehrend. Sobald aber der gasförmige Anteil an Sauerstoff durch Reaktionen mit Feststoffen, z.B. durch Oxidieren des Stahls, kristallin gebunden ist, kann er nicht mehr „zurückgeholt“ werden. Wenn also der Nachschub an Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen aus dem Abgas durch dichte Schichten im Belag unterbunden ist, kommt es zwangsläufig zu einem völligen Verbrauch des Sauerstoffs durch Oxidation (des Stahls oder anderer Phasen) im Mikroporenvolumen des Belags nahe der Werkstoffoberfläche. Sobald dieser Zustand gegeben ist, kann sich - bei Präsenz von chlorhaltiger Gasspezies - Eisenchlorid bilden.
- Verstärkend: Für einen stabil hohen Anteil an chlorhaltiger Gasspezies im Mikroporenvolumen ist ein hoher Anteil an chloridischen Salzen im Belag günstig, insbesondere Salze mit hohem Dampfdruck (bei der jeweils gegebenen Temperatur). Für Verdampferbeläge sind dies vor allem Mischsalze aus Blei- und Kaliumchlorid (und Zinkchlorid) und für Überhitzerbeläge Mischsalze aus Natrium- und Kaliumchlorid (und ggf. auch Calciumchlorid). Die Höhe des Dampfdrucks dieser Salze wird durch die Temperatur gesteuert. Wie oben bereits erwähnt, sind hierfür möglichst hohe Temperaturen im Belag möglichst nahe an der Werkstoffoberfläche für ein hohes Korrosionspotential „von Vorteil“ (d.h. hohe Wärmestromdichte).
- Verstärkend: Der Kreislaufprozess des Chlors wird unterstützt, wenn das an der Korrosionsfront verdampfende Eisenchlorid in einem nicht zu großen Abstand auf ein sauerstoffhaltiges Mikroporenvolumen im Belag trifft (z.B. einige 10er bis 100er μm). Besonders „günstig“ ist der Zustand, wenn gerade soviel sauerstoffhaltige Gasspezies über die Porosität des Belags aus dem Abgas zugeführt wird (diffundiert), dass das verdampfende Eisenchlorid quantitativ in Eisenoxid übergehen kann. Aus Sicht dieser Prozesse störend ist die Wirkung, dass sich das Eisenoxid dauerhaft in den Belag einbringt und damit dessen Poren verstopft und damit die Transportprozesse der Gase (also des Eisenchlorids in Richtung Sauerstoff bzw. des Sauerstoffs in Richtung Eisenchlorid) behindert werden.
- Verstärkend: Alle Gefügeeefekte im Belag, die ein Diffundieren von Gasen begrenzen und gleichzeitig nicht vollständig verhindern. Hierzu gehören u.a. Gefügestände salzreicher Lagen oder versinterte

Belagsvolumina durch Mischsalzbildung mit Schmelzenbildung (Eutektika) oder Kavernenbildung durch blättereigartig geschichtete Korrosionsprodukte (Eisenoxide).

Ein auf alle diese Zustände hin optimiertes Wirken der chemischen, mechanischen und thermischen Einflussgrößen stellt in erster Näherung ein „perpetuum mobile“ zur Verdampfung des Kesselrohres dar. Die Begrenzung des Prozesses ergibt sich erst durch das geplante oder ungeplante Abfahren. In den meisten Fällen ist aber kein dauerhaft „optimaler“ Zustand gegeben, sodass der abzehrende Vorgang schwächer wird oder gar annähernd stoppt. So lässt sich nachweisen, dass Abzehrraten an ungeschützten Überhitzerrohren in den ersten 100er Stunden nach einer Revision (incl. Abreinigung) wesentlich höhere Abzehrraten aufweisen, als zum Ende einer Reisezeit (z.B. nach mehreren 1.000 Betriebsstunden) [40].

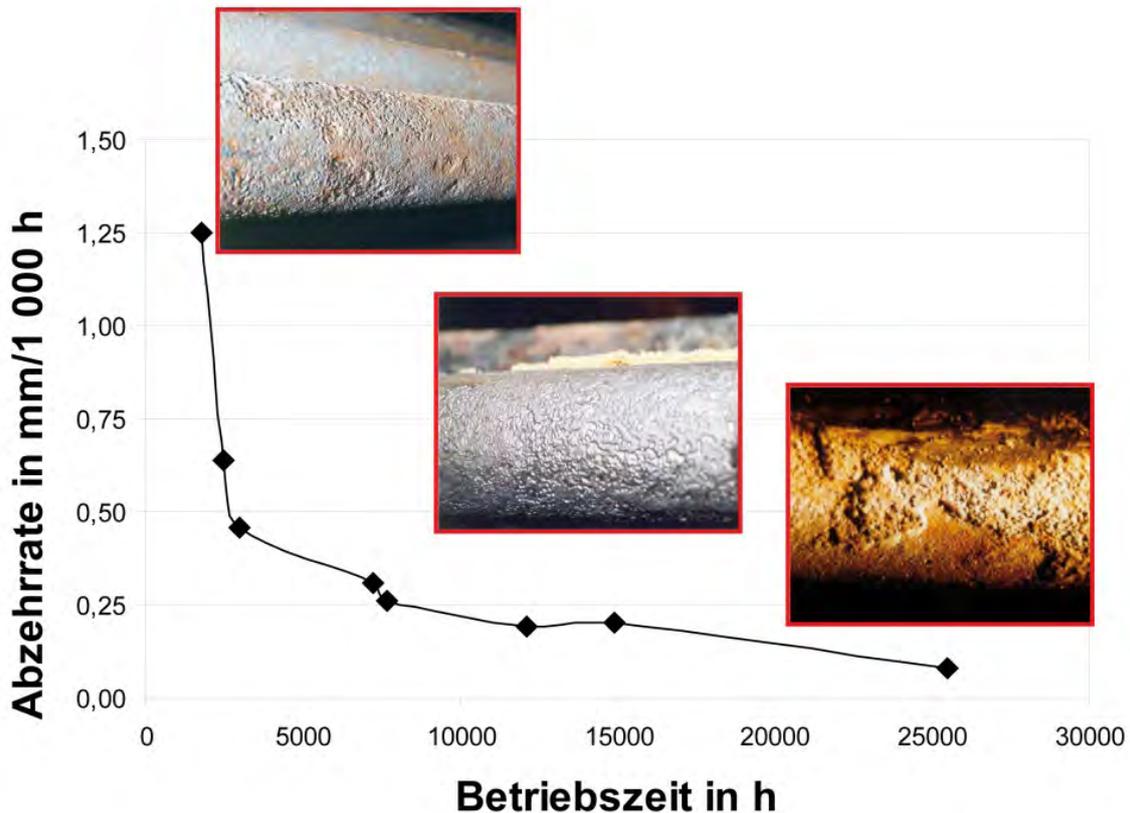


Bild 21: Dynamik der Korrosion auf Überhitzerrohren

Die ersten Beläge auf blanken Wärmetauscherflächen können eine besonders hohe Korrosionsdynamik aufweisen. Dies betrifft besonders Überhitzerrohre. Das Beispiel zeigt Befunde aus einer MVA [40].

Die Entwicklung dieser Zustände, also der Beginn des Belagswachstums und die vielen Vorgänge im Belag, die als Reifung des Belags bezeichnet werden, sind wiederum sehr komplex. Die Kriterien, ob ein Belagswachstum bzw. eine Belagsreifung einen Prozess der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion auslösen und ggf. bestärken und ggf. sichern kann, sind noch nicht ausreichend verstanden.

3.2.2 SALZSCHMELZENKORROSION

Im Unterschied zur Hochtemperatur-Chlor-Korrosion ist bei der Salzschnmelzenkorrosion der direkte Kontakt zwischen korrosivem Medium und Stahlwerkstoff der bedingende und damit entscheidende Zustand. Die in der Salzschnmelze

lösliche Menge an Elementen aus dem Stahlwerkstoff ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur und der Menge der Schmelze. Durch Stoffgradienten in der Schmelze kann sich ein dynamisches System des Auflöserns und Abscheidens von Feststoffen herausbilden. Dies ist z.B. dann möglich, wenn die Salzschnelze auf der zur Stahloberfläche abgewandten Seite mit einem sauerstoffhaltigen Mikrogasmlieu in Kontakt steht und sich damit Oxide bilden können. Dies verstärkt die abzehrende Wirkung. Meist ergeben sich jedoch begrenzte, lokale Korrosionsangriffe, die darauf hinweisen, dass die Salzschnelze an den aufgenommenen Stahlelementen zügig „erstickt“, also erstarrt.

Die warmfesten Stähle weisen eher selten Korrosionsphänomene auf, die auf Salzschnelzenkorrosion hinweisen. Häufiger ist dieser Prozess bei den Nickelbasislegierungen der Schutzschichten zu beobachten. Die typische Morphologie dieser Korrosion ähnelt dem Ergebnis, wenn eine Bleistiftspitze in Plastilin eingedrückt wird, also trichterförmige, kleine Eintiefungen (Spuren des warmfesten Rohrbeißers).

3.2.3 KORROSION DURCH SALZLÖSUNGEN UND TAUPUNKTSKORROSION

Die ausgeprägt hygroskopischen Eigenschaften einiger chloridischer Salze und die Sättigungstemperaturen von Säuren im Abgas können im Temperaturbereich $< \text{ca. } 200^\circ\text{C}$ zu wässrigen Systemen beitragen, die sich als Tröpfchen oder als Flüssigkeitsfilm auf Werkstoffoberflächen abscheiden können. Auch in Kombination mit lokalen Temperaturanomalien, z.B. Kältebrücken oder Einbringen von kalten Medien, kann sich auf der Grundlage dieser Mechanismen lokal ein wässriges Milieu ausbilden.

Bei den hygroskopischen Salzen stehen die Chloride im Vordergrund, d.h. der Korrosionsmechanismus wirkt im wässrigen Milieu unter Einfluss von Chlorionen (Bromsalze verhalten sich analog). In diesem Zusammenhang relevant sind vor allem Calciumchlorid und Ammoniumchlorid. Schützende Schichten auf der Stahloberfläche (z.B. Farbschichten, Magnetit) können von den wässrigen Medien durchdrungen und unterwandert werden. Das typische Korrosionsbild ist eine eher flächige, stufenartig sich vertiefende Abzehrung. Die Korrosionsprodukte behindern den Korrosionsfortschritt kaum, da sie im wässrigen Medium gelöst abtransportiert werden.

Bei den Säuren steht die Schwefelsäure im Vordergrund, da deren typische (konzentrationsabhängige) Sättigungstemperatur - im Unterschied zu anderen im Abgas gelösten Säuren, wie z.B. Salzsäure - in den Bereich der Betriebstemperaturen von Abgasreinigungen (incl. Kamin) fällt, also zwischen ca. 100 und 150°C . Wenn man von „Taupunkt“ spricht, ist bei Abgasen im Kessel oder kurz dahinter meist der Schwefelsäuretaupunkt gemeint. Die Gefahr der Korrosion durch Schwefelsäure (also SO_3 -Frachten) ist in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung gering, da in der Regel neben den Frachten an SO_3 auch Chlorsalze als Partikel vorliegen. Da SO_3 gut mit Chlorsalzen reagiert (diese sulfatiert), stellen die Chlorsalze im Abgas (und auf der Belagsoberfläche) eine Art von Puffer dar, der den Taupunkt der Schwefelsäure niedrig hält. Korrosion durch Schwefelsäure ist somit für diese Anlagen nur dann von Bedeutung, wenn die chloridischen Salze in nicht ausreichendem Maße vorhanden sind, insbesondere auf der Reingasseite der Partikelabscheidung. Dies kann z.B. Biomasseanlagen betreffen, deren Brennstoffe reich an Schwefelspezies und arm an Chlorspezies sind.

Der Wassertaupunkt (typische Feuchteanteile im Abgas ergeben ca. 60°C) spielt grundsätzlich die gleiche Rolle wie oben bei den hygroskopischen Salzen beschrieben. In der Kombination aus Wasser und Salzen entstehen korrosive wässrige Medien. Dies ist eine Alltagserfahrung (Streusalz und Auto). Deshalb werden Abgastemperaturen, die den Wassertaupunkt erreichen, grundsätzlich vermieden, solange ungeschützte Stahlwerkstoffe eingesetzt sind. Alle anderen Bereiche, z.B. Wäscher, werden mit Schutzschichten ausgekleidet.



Bild 22: Taupunktkorrosion (Rauchgasreinigung)

Die Beispiele zeigen ECO-Rohre, sowie Bleche in Aggregaten der Abgasreinigung und von Rezigasleitungen mit typischen Korrosionsorten, u.a. bedingt durch Kältebrücken. Neben den Taupunkten von Wasser und Schwefelsäure können hierbei auch durch hygroskopische Salze wässrige Systeme entstehen.

3.2.4 EROSIONSKORROSION

Dieser Korrosionsmechanismus ist ausschließlich durch das mechanische Zerstören von vor Korrosionsangriffen schützenden Schichten geprägt. Kennzeichnend ist zudem das oftmalige Wechselspiel, also das zeitliche Nacheinander, zwischen mechanischer Wirkung und chemischer Wirkung. Die chemische Wirkung ist in der Regel die Reaktion des Stahlwerkstoffs mit Sauerstoff, also Korrosion im Sinne einer Verzunderung. Möglich ist aber auch der Korrosionsangriff durch den temporär (zwischen zwei erosiven „Ereignissen“) gebildeten Belag, also Salzsäurekorrosion und Hochtemperatur-Chlor-Korrosion (bei Wärmetauscherflächen; in der Abgasreinigung analog durch Salzlösungen und Taupunktkorrosion, wobei dann der „Belag“ auch ein Flüssigkeitsfilm sein kann).

Die auf Erosionskorrosion zurückzuführenden Abzehrungsphänomene sind meist durch eindeutige geometrische Symmetrien in Bezug auf das erodierende Medium gekennzeichnet. Wenn die schützenden Schichten nicht flächig erodiert werden, sondern lokal und unregelmäßig, entstehen morphologisch sehr ausgeprägte Abzehrungen. Das Besondere an der Erosionskorrosion ist, dass die Abzehrungen hoch sein können, ohne dass ein generell hohes Korrosionspotential vorliegt, denn bereits die „harmlose“ Verzunderung reicht als Korrosionsvorgang aus. Zudem ist, dass das Vorliegen der Bedingungen für Erosion in vielen Fällen durch Sondereffekte zustande kommt, die sich erst im Zuge des Betriebs herausbilden (z.B. Strömungsbeeinflussung durch dicke, harte Beläge), die also bei der Auslegung des Prozesses nicht vorhergesehen werden können. Zudem können Einrichtungen zur online-Reinigung diese Prozesse auslösen.

Abzugrenzen ist hier die reine Erosion bzw. Abrasion, also das mechanische Abtragen ohne Mitwirkung von korrosiven Prozessen. Dies wird hier nicht weitergehend behandelt.

3.3 OBJEKTE DER KORROSION

Jedes Stahlbauteil, jedes Rohr, jede Schutzschicht, jeder Anker, jedes Blech, das im gewollten oder ungewollten Kontakt mit Abgas oder aus dem Abgas stammenden Feststoffen bzw. Flüssigkeiten steht, ist aus Sicht der chemischen, thermischen und mechanischen Einflussgrößen als individueller „einmaliger“ Zustand zu werten und kann nicht automatisch mit gleichartigen Bauteilen an „benachbarten“ Positionen gleichgesetzt werden.

Es gibt auch die immer wieder vorkommenden Einzelphänomene von Korrosionsschäden. Vielfach sind diese Zustände durch Fehler bei der Herstellung, Konstruktion oder Applikation der Werkstoffe ausgelöst. So kann bereits eine fehlerhafte Schweißverbindung für eine Halterung zu untypischen thermischen Zuständen führen (z.B. im Vergleich zu den anderen ordnungsgemäß geschweißten Halterungen).

3.3.1 DRUCKTRAGENDE WERKSTOFFE

Im Bereich der thermischen Abfallbehandlung werden als drucktragende Werkstoffe überwiegend P235GH (St35.8), 16 Mo3 (15 Mo3), 10 CrMo 9-10 (10 CrMo 91) und 13 CrMo 4-5 (13 CrMo 44) eingesetzt. Dies sind alles ferritische, warmfeste Stähle, also Kohlenstoffanteile im Bereich bis 0,2 %. Diese Stähle sind auch bei Temperaturen bis 400°C (St35.8) bzw. 550°C (10 CrMo 9-10) zäh bzw. warmfest und halten so dem Druck in den Rohren stand. Entscheidend ist hier immer die Zeitstand- bzw. Warmfestigkeit, d.h. ab wann die Festigkeit aufgrund von Ausscheidungsvorgängen im Gefüge drastisch abfällt. Die Werkstoffnummern bzw. Stahlsorten unterscheiden sich in ihrer Legierungszusammensetzung bezüglich der Nebenkomponenten. Zum Beispiel wird den mit Molybdän legierten

Stählen eine bessere Zeitstandfestigkeit zugewiesen. Die Tabelle 3 listet die chemischen Zusammensetzungen der vier am häufigsten verwendeten Werkstoffe auf.

Werkstoffnummer	Kurzname	T max. [°C]	C	Si	Mn	Cr	Mo
1.0305	St 35.8	480	≤0,17	0,10-0,35	0,40-0,80	Spuren	Spuren
1.5415	15Mo3	530	0,12-0,20	0,10-0,35	0,40-0,80	Spuren	0,25-0,35
1.7335	13CrMo4-4	570	0,10-0,18	0,10-0,35	0,40-0,70	0,70-1,10	0,45-0,65
1.7380	10CrMo9-10	600	0,08-0,15	≤0,50	0,40-0,70	2,00-2,50	0,90-1,20

Tabelle 3: Analysen der wichtigsten Dampferzeugerwerkstoffe

In Bezug auf die Korrosionsresistenz durch Hochtemperatur-Chlor-Korrosion und Salzschnmelzenkorrosion lassen sich aus den Praxiserfahrungen keine ausgeprägten Unterschiede zwischen diesen Stahlsorten ableiten. Unter Laborversuchsbedingungen sind Legierungen mit Aluminium und/oder Silizium besser korrosionsbeständig [60, 89]. Nachteil der meisten Laborversuche ist allerdings, dass die Randbedingungen den wichtigen Einfluss des Wärmestroms nicht berücksichtigen [90].

Das kristalline Gefüge des unlegierten Stahls St35.8 wird aus den Phasen Ferrit und Perlit aufgebaut. Perlit ist ein eutektoides Phasengemisch aus Ferrit und Zementit; Zementit ist ein Eisencarbid.

Der Mediumsdruck im Rohr und die Rohrtemperatur bedingen die minimale Restwanddicke des abgezehrten Rohres. In erster Näherung liegt diese für Verdampfer und Economiser bei ca. 1 mm. Bei kleinflächigen Unterschreitungen der Mindestdicke kann es zu sog. Undichten kommen, d.h. Öffnungen mit einer Fläche von meist nur einigen Quadratmillimetern. Bei großflächigeren Unterschreitungen kann es zum Rohrreißer kommen. Rohrreißer stellen ein Überschreiten der Streckgrenze des Werkstoffs dar. Somit kriecht das Gefüge (plastische Verformung) zunächst, bevor es aufreißt. Das Öffnen beginnt also meist mit einer lokalen Wölbung, verbunden mit einer immer weiter fortschreitenden Verdünnung der Wanddicke. Der einmal entstandene Riss wandert auch in die noch etwas dickeren Bereiche des Rohres, da dann eine Art von Reißverschlusswirkung das Stahlgefüge entlang der Korngrenzen aufreißt (im Zusammenwirken mit dem Impuls, den das austretende, verdampfende Medium beiträgt). Meist bilden sich somit klaffende längliche Öffnungen mit aufgebogenen Rändern (so genannte Pflaumen).

Im Vergleich zu Undichten sind Rohrreißer eher ein seltener Fall. Rohrreißer sind als spontan öffnende Undichten zu werten, die sehr viel Wasser oder Dampf freigeben (verbunden mit starker Geräuschentwicklung, u.U. auch Gefährdung der Speisewasserversorgung; selten: Auslösen der Überdrucksensoren des Kessels). Nicht jede Undichte ist somit ein Rohrreißer. Aber: Nahezu jede Undichte zwingt zum ungeplanten Stillstand.



Bild 23: Undichten und Rohrreißer

Text: Beispiele für Rohrreißer bzw. Undichten an Wärmetauscherflächen, die durch korrosiven Abtrag verursacht wurden.

Das austretende Wasser wird auf Umgebungsdruck entspannt und verdampft nahezu vollständig unter Ausnutzung der zugeführten Wärmeströme. Der Impuls des voreilend bei einer Undichte austretenden Wassers kann Nachbarrohre in kurzer Zeit soweit schädigen, dass - als Folgeschaden - weitere Undichten oder gar Rohrreißer entstehen. Das größte Schadensausmaß in Bezug auf das austretende Medium bei Verdampferbauteilen ist gegeben, wenn die geöffnete Fläche das Doppelte des Rohrquerschnitts erreicht (= 2F-Bruch). Dann gelangt das Wasser bzw. Wasser-Dampf-Gemisch mit maximalem Massenstrom in das Abgas. Bei größeren Öffnungen ist nicht mehr die Öffnung selbst entscheidend, sondern der maximal engste freie Strömungsquerschnitt in den Rohrleitungen zur Leckagestelle. Je größer der Rohrquerschnitt ist, desto größer wird der maximale Massenstrom (wobei die Fläche des Rohrquerschnitts quadratisch mit dem Rohrradius anwächst). Die Dynamik der Verdampfung des Wassers im Abgas und die Gegebenheiten im Kessel zur Druckverteilung im Abgas, prägen die Dynamik der Druckwirkung auf Bauteile, bis hin zu explosionsartigen Druckspitzen. Dies kann u.a. zu Sekundärschäden an den drucktragenden Bauteilen führen, d.h. Verdampferwände können aufreißen (in diesen Fällen reißt der Kesselstahl spröde).

Undichten an Überhitzerrohren haben ein geringeres Potential für Folgeschäden (es tritt bereits Dampf aus, d.h. der Schritt im Volumensprung um etwa den Faktor 1.000 beim Übergang von Wasser zu Dampf wirkt hier - im Unterschied zu Verdampferrohren - nicht). Allerdings kann auch der austretende Dampf - analog wie oben beim Wasser beschrieben - zu „erosiven“ Folgeschäden an Nachbarrohren führen (was dann auch wieder Verdampferrohre bzw. -sammler sein können). Schäden an Überhitzerrohren sind meist keine klaffenden Risse, sondern lochartig. Kleinere Löcher zwingen in der Regel nicht zum sofortigen Abfahren. Dennoch gibt es auch an Überhitzerrohren „Pflaumen“ und Rohrbrisse. Letztere bewirken Folgeschäden durch den Impulsschlag, der das abgerissene Rohr wie eine Peitsche treibt.

Undichten an wasserführenden Bauteilen im Verdampferbereich zwingen immer zum sofortigen Abfahren und können durch schnelles Leerlaufen des Kessels auch zur Überhitzung der Wärmetauscherflächen führen (Folgeschaden). Die

Größe der Öffnung des Rohres korreliert positiv mit dem Potential für Folgeschäden. Diese Wirkungszusammenhänge erklären und bestärken die hohen Anforderungen an den Zustand von Verdampferbauteilen und deren Kontrolle (Art und Häufigkeit), wie sie in den einschlägigen Normen und Regelwerken festgelegt sind.

Die maximalen Abzehraten werden typischerweise durch den Prozess der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion erreicht. Dies gilt für Verdampfungs- und Berührungsheizflächen. Gemittelt über mehrere 1.000 Betriebsstunden werden bis zu 1 mm pro 1.000 Betriebsstunden erreicht. In den ersten 100er Betriebsstunden nach einer Revision (Reinigung oder neue Rohre) konnten auch Abzehraten bis 2 mm pro 1.000 Betriebsstunden (hochgerechnet) nachgewiesen werden. Vermutlich durchläuft der Prozess der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion, bedingt durch die Reifung des Belages, eine nichtlineare degressive Entwicklung mit zunächst hohen Abzehraten, die sukzessive geringer werden.

Der Einfluss der Temperaturgradienten im Belag, im Werkstoff und vor allem in der randnahen Abgasströmung auf die Korrosionsdynamik trägt dazu bei, dass häufig nicht die Rohrscheitel (Verdampferwände) bzw. die Anströmposition (Überhitzerrohre) am stärksten betroffen sind, sondern flankenständige Positionen.

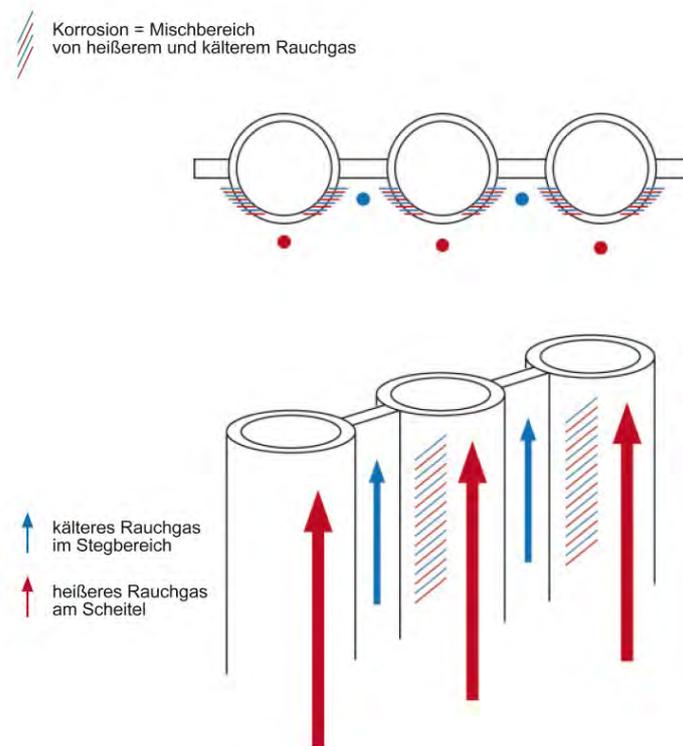


Bild 24: Mischung von Abgasen aus dem kälteren Stegbereich und dem heißeren Rohrscheitelbereich

Der Korrosionsort an den Rohrfanken von Verdampferrohren in Rohrwänden im Strahlungsteil des Kessels ist bedingt durch die Mischung von kälteren, im Stegbereich strömenden Abgasvolumina und den heißeren Abgasvolumina im Bereich des Rohrscheitels und die dadurch bedingte Ausfällung von gesättigten Salzfrachten. Überarbeitet nach Dr. Jörg Krüger [pers. Mitteilung].

3.3.2 BLECHE, HALTERUNGEN, GUSSWERKSTOFFE

Im Bereich der Feuerung werden vor allem Gusswerkstoffe (Werkstoffe gemäß [91]) eingesetzt, als Roststäbe (Rostfeuerung) bzw. als Düsenköpfe (Wirbelschicht) u.ä.. Zusätzlich kommen auch Bleche zur Anwendung. Neben den oben beschriebenen Einflussgrößen der Korrosion und den Korrosionsmechanismen sind hier weitere abzehrend

wirkende Prozesse gegeben. Zum einen bewirkt der Brennstoff (und bei Wirbelschicht auch der Sand) Erosion und Abrasion. Zum zweiten wirken Metallschmelzen, d.h. erschmolzene Brennstoffbestandteile, unmittelbar auf die Werkstoffe ein. Buntmetallschmelzen, Aluminiumschmelzen (Extremfall Eisenbrand) und Schmelzen von FeO sind typisch. Entscheidend für eine abzehrende Wirkung ist, wie lange die Metallschmelze im Kontakt zum - durch Primärluft oder Wasser gekühlten - Werkstoff erhalten bleibt, bevor sie einfriert.



Bild 25: Abzehrung an Werkstoffen in der Feuerung

Die Beispiele zeigen Roststäbe in MVA, die lokal abgezehrt wurden. Roststäbe (bzw. Düsen in der Wirbelschicht) sind Verschleißteile.

In den Strahlungszügen sind Bleche in ihrer Größe so zu begrenzen, dass eine ausreichende Kühlung möglich ist. Dies limitiert die Größe von Zwickeln etc., sofern nicht Schutzschichten eingesetzt werden. Hohe Korrosionsraten an Blechen sind meist durch den thermischen Einfluss mangelnder Kühlung geprägt, d.h. es dominiert die Verzunderung. Analog ist auch die Breite der Stege in den Verdampferwänden begrenzt. Zudem ist mit zunehmender Stegbreite auch eine entsprechende thermische Ausdehnung des Kessels verbunden, die zu dem Dehnungsverhalten (thermisch und ggf. irreversibel) von Schutzschichten kompatibel bleiben muss. Dies bedeutet, dass in Bezug auf die Stegbreite neben den Temperaturen auch Spannungen zu berücksichtigen sind.

Bleche und Anker für Halterungen von keramischen Schutzschichten - häufig verwendet wird der austenitische Sicromal-Stahl (1.4828), zunehmend Alloy 625 (2.4856) - sind gleichfalls höher thermisch belastet als die gekühlten Rohre. Oftmals werden diese Halterungen auf Stegpositionen montiert. Dies behindert zusätzlich den Wärmeabfluss und erhöht die Temperatur im Werkstoff. Halterungen für feuerfeste Systeme werden nicht nur durch Verzunderung abgezehrt, sondern auch durch die Wirkung von Salzen, die selektiv durch die Porosität oder über Risse und Fugen der Feuerfestschicht eindringen. Es wirken dann die Prozesse der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion bzw. der Salzsäurekorrosion. So gesehen sind keramische Schutzschichten auch nur eine Art von Belag, in den der Salzanteil erst sukzessive eindringt. Die Korrosion von Halterungen in keramischen Systemen lässt sich - anhand von Praxiserfahrungen - durch die „hinterlüfteten Platten“ am besten vermeiden.

Mit zunehmender Abgasabkühlung können Bleche ungekühlt großflächig eingesetzt werden. Im Unterschied zu den drucktragenden Bauteilen fehlt bei großflächig applizierten Blechen der Einfluss des Wärmestroms. Die Beläge auf Blechen bilden - im quasistationären Betrieb - keine Temperaturgradienten aus (alles gleich heiß). Damit fehlen wesentliche korrosionsrelevante Einflussgrößen bei der Belagsbildung: Keine Kältefalle, kein Wandern der Salze im Belag zu den kälteren Orten, keine Reifung des Belags durch Gefügeverdichtung etc.

Im Bereich der Abgasreinigung werden Bleche vielfältig eingesetzt (Abgaskanäle, komplexe Bauteile der Reinigung von Schadgasen bzw. Partikeln). Orte mit Kältebrückenwirkung können Korrosionspotentiale verstärken. Hygroskopische Chlorsalze und Schwefelsäure sind die möglichen Korrosionsauslöser. So kann z.B. im Zusammenhang mit Ammoniumfrachten im Abgas (z.B. SNCR) das hygroskopische Ammoniumchlorid eine Abzehrungsbedeutung erlangen.



Bild 26: Korrosion metallischer Halteteile von keramischen Schutzschichten

Halteteile von keramischen Schutzschichten sind meist stärker von Korrosion betroffen als das Kesselrohr, da diese Teile heißer als das Kesselrohr werden.

Die Verbindungen von Rohren und Blechen werden artgleich zum Grundwerkstoff geschweißt. Es bildet sich ein dendritisches Erstarrungsgefüge.

3.3.3 SCHUTZSCHICHTEN, FUNKTIONSSCHICHTEN

Solange Korrosions-Schutzschichten ihren zugeordneten Zweck erfüllen, wirken auf den drucktragenden Stahlwerkstoff keine stofflichen Bestandteile des Abgases ein, weder durch chemische noch durch mechanische Einflüsse, sondern es wirkt nur der thermische Einfluss durch den Energieinhalt des Abgases und den Wärmetransport durch die Schutzschichten in das Kesselrohr.

Dieser Zustand wird durch zwei grundsätzlich verschiedene Korrosionsprozesse gefährdet.

A) Abzehrender Korrosionsprozess: Dies betrifft vor allem die metallischen Schutzschichten. Im Grundsatz liegen die gleichen Korrosionsmechanismen wie beim Kesselstahl bzw. bei Blechen etc. vor, also Hochtemperatur-Chlor-

Korrosion und Salzsäurekorrosion. D.h. die Schutzschichten werden abgezehrt. Anstelle des Eisens im Kesselstahl reagiert hier Chrom und Nickel mit Chlor in grundsätzlich analoger Weise.

Diesbezügliche Laborversuche haben den Nachweis erbracht, dass aktive Oxidation bei Chrom ähnlich wie bei Eisen verläuft, dies aber für Nickel nicht zutrifft (Nickelchlorid wird nicht weiteroxidiert) [92]. Umfangreiche Literatur aus Schweden und Dänemark über Biomasseverbrennung und –mitverbrennung stützen dies mit Praxisbefunden [93, 94, 95, 96]. Entscheidend für die Korrosionsresistenz der metallischen Schutzschichten ist die homogene Verteilung der Legierungselemente in einem feinkörnigen Gefüge.

Im Fall der Nickelbasislegierungen sind die Abzehraten deutlich geringer als beim Kesselstahl (bei jeweils gleicher Temperatur). So weisen z.B. benachbarte Positionen auf Verdampferrohren im 1. Zug zwischen auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen und ungeschütztem Kesselrohr in etwa einen Unterschied der Abzehraten in der Größenordnung von Faktor 5 zugunsten der Nickelbasislegierung auf. Diese höhere Korrosionsresistenz ermöglicht auch die Anwendung bei höheren Temperaturniveaus als beim Kesselstahl, wobei aber auch beim Cladding mit zunehmender Temperatur die Abzehrung ansteigt (und Sulfidierung als zusätzlicher Korrosionsmechanismus hinzukommen kann). Aus Praxiserfahrungen liegen die Anwendungsgrenzen gemäß der üblichen Bedürfnisse in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - je nach Korrosionspotential - bereits bei Mediumtemperaturen oberhalb ca. 400°C. Aus der Sicht von Abzehraten ist auch die Ausgangsdicke der applizierten metallischen Schutzschicht eine wichtige Größe: Bei auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen beträgt die Schichtdicke zumindest 2 mm, beim thermischen Spritzen zumindest 300 µm.

Da auch die metallischen Schutzschichten korrodieren, nur eben langsamer, können sie als nicht drucktragende „Opferschicht“ gewertet werden. Analog zu den ungeschützten Wärmetauscherrohren ist aus der Tatsache, dass metallische Schutzschichten korrodieren, die gleiche Sorgfalt bei der Kontrolle der Abzehraten und dem ggf. möglichen Versagen der Schutzschichten anzuwenden.

B) Infiltrierender Korrosionsprozess: Dies betrifft vor allem die keramischen Schutzschichten. Aufgrund der Gefügeeigenschaften (offene Porosität, Risse, Fugen etc.) und getrieben durch die Temperaturgradienten im (immer einseitig) gekühlten Werkstoff können sich Salze einlagern. Dabei überträgt sich das stofflich im Abgas gegebene Korrosionspotential durch die Schutzschicht hindurch auf das Kesselrohr. Die Schutzschicht wird nicht abgezehrt, sondern vermittelt den Korrosionsangriff auf das Kesselrohr (Unterkorrosion; auch hier wirkt typischerweise die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion auf den zu schützenden Werkstoff).



Bild 27: Unterkorrosion bei keramischen Schutzschichten

Die Wirkung der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion auf die metallischen Halteteile von keramischen Schutzschichten, sowie auf das Kesselrohr führt zu Korrosionsprodukten, die ein Mehrfaches an Volumen beanspruchen im Vergleich zum metallischen Werkstoff. Dies führt u.a. zu Dehnspannungen in der keramischen Schutzschicht.

Bei thermisch gespritzten Schutzschichten besteht die Möglichkeit, dass beide genannten Korrosionsprozesse gleichzeitig wirken: Von der abgasseitigen Oberfläche der Schutzschicht aus erfolgt Abzehrung durch Korrosion (meist Salzschnmelzenkorrosion) und aufgrund der Porosität der Schutzschicht erfolgt eine gleichzeitige Abzehrung des Kesselrohres an der Basis der Schutzschicht (Unterkorrosion). Letzteres führt zu einer mechanischen Destabilisierung der Schutzschicht, d.h. die Schicht platzt ab.

Dieser Unterschied im Korrosionsverhalten zwischen metallischen und keramischen Schutzschichten ist für den Verlauf und das Schadenspotential korrosiver Prozesse von großer Bedeutung.

Die einzelnen Schutzschichten bzw. Gruppen von verschiedenen Applikationsverfahren weisen in Bezug auf Korrosion nachfolgend skizzierte Eigenschaften, Anforderungen und Merkmale auf, wobei auf die thermischen Spritzschichten ausführlicher eingegangen wird und bezüglich Cladding und feuerfeste Produkte auch auf die entsprechenden Beiträge unter www.chemin.de verwiesen sei:

Auftragsgeschweißte Nickelbasislegierungen (Cladding); [21, 97]:

- Erfordert sehr hohe Qualitätsanforderungen an den Applikationsprozess. Der Gefügestand der erstarrten Schmelze ist entscheidend für die Korrosionsresistenz. Möglichst kleine Kristalle (Dendriten) sind vorteilhaft. Dies wird u.a. durch artgleiches Schweißen (zweilagige Schweißfolge; d.h. die zweite Lage wird artgleich geschweißt) begünstigt.
- Eine optische Kontrolle der Qualität ist nur bedingt möglich. Bindefehler etc. lassen sich nicht sicher erkennen. Das zunehmend verwendete Schweißverfahren ist MAG statt MIG; beim Cladding in der Werkstatt wird immer häufiger CMT (Cold Metal Transfer) verwendet; noch nicht marktreif, aber chancenreich sind WIG-Verfahren (z.B. mit Heißdraht oder Doppeldraht-Zufuhr).
- Die Abzehrung folgt meist den Schwächen im Gefüge des Werkstoffs. Diese Schwächezonen können Raupenränder sein oder bestimmte Raupen der Schweißfolge (z.B. Übergang Steg-Rohrflanke). Somit erfolgt die Abzehrung kleinräumig selektiv.
- Damit ergibt sich für das Versagen der Schutzschicht, d.h. Freiliegen des Rohrwerkstoffs, ebenfalls ein Potential für kleine und vereinzelt auftretende Flächen. Rasterförmige Messungen der Restschichtdicke sind demnach nur von geringer Aussagequalität.
- Je nach Legierungszusammensetzung des Cladding ändern sich die Abzehraten, aber die Korrosionsmechanismen bleiben gleich.

Thermische Spritzschichten [98, 99, 100, 101]:

- Erfordert sehr hohe Qualitätsanforderungen an den Applikationsprozess, incl. der stets notwendigen Vorbehandlung durch Sandstrahlen. Der Gefügestand der ineinander verquetschten Partikel ist entscheidend für die Korrosionsresistenz, also die Dichtheit und Homogenität des Schichtaufbaus. Möglichst dünne Oxidationskrusten pro Partikel sind vorteilhaft.
- Dichtheit und Homogenität der Schicht rangieren in vielen Anwendungsfällen vor anderen Eigenschaften, wie z.B. Schichthärte (Verschleißbeständigkeit) und Anbindung an den Grundwerkstoff (Haftfestigkeit). Diese klassischen Merkmale einer thermischen Spritzschicht, die über Jahrzehnte für andere Anwendungsbereiche optimiert wurden, treten im Falle des Korrosionsschutzes in den Hintergrund. Es kann jedoch Einsatzbereiche geben, bei denen auch solche Eigenschaften wichtig sind, wie z.B. erosiv belastete Bereiche in Wirbelschichtfeuerungen oder Einflussbereiche von Rußbläsern.
- Die Dichtheit des Gefüges gegenüber Inhaltsstoffen des Abgases wird durch eine optimierte Applikation unterstützt, in deren Verlauf keine unkontrollierten Beschichtungsparameter auftreten (relevant: Partikelgröße, -geschwindigkeit, Temperatur, Erschmelzungsgrad, Abstand zum zu beschichtenden Objekt etc.)

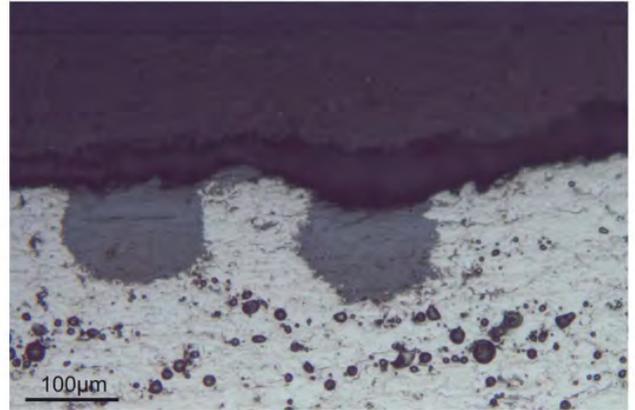


Bild 28: Korrosionsphänomene an thermisch gespritzten Schutzschichten

Beispiele für das „Abblättern“ der thermisch gespritzten Schutzschicht durch Unterkorrosion (Bilder oben) und durch Salzschnmelzenkorrosion (von der Abgasseite her (untere vier Bilder, jeweils rechts ein Schnittbild durch die Spritzschicht mit dem lokal eindringenden Korrosionsangriff)).

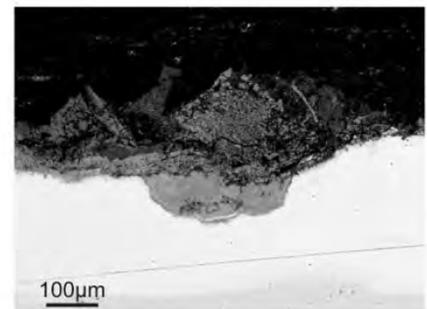
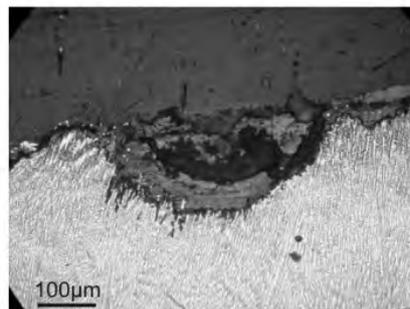
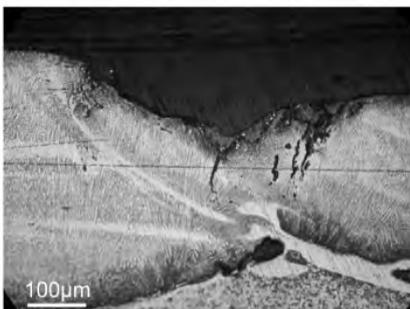


Bild 29: Korrosionsphänomene an auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen (Cladding) bei Anwendungstemperaturen im Bereich von ca. 500°C

Beispiele für Korrosionsphänomene an Cladding mit vier verschiedenen Werkstoffen (vgl. dazu auch Tabelle 1) nach ca. einem Betriebsjahr bei ca. 500°C Frischdampf Temperatur in einer MVA. Die Claddingschicht von ca. 2 mm ist bereichsweise völlig abgezehrt. Die Rasterelektronenmikroskopbilder belegen den Korrosionsmechanismus der Salzschnmelzenkorrosion. Dieser Befund verweist auf Grenzen der Anwendungstemperatur von auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen.

- Zudem ist die Gefügehomoogenität über die gesamte Geometrie des Bauteils zu gewährleisten. Dazu gehört eine gleichmäßige Ausbildung der Schichtdicke, die zwischen einer Untergrenze aus Gründen der Gefügedichtheit und einer Obergrenze aus thermomechanischen Gründen liegt. Die Untergrenze wird definiert durch eine Mindestdicke, bei der die Ausbildung einer ausreichenden Anzahl von Partikellagen gegeben ist. Dies variiert je nach Beschichtungstechnik und Partikelgröße. Die Obergrenze ist durch ein vom Grundwerkstoff abweichendes Thermowechselspannungsverhalten vorgegeben. Die optimale Schichtdicke ist

somit von den Einsatzparametern, dem Beschichtungswerkstoff und der Applikationstechnik abhängig und sollte zwischen Zusteller und Anlagenbetreiber vereinbart werden.

- Die auf Wärmetauscherflächen erfolgreich eingesetzten Verfahren sind Lichtbogenspritzen, Flamm-spritzen, Plasmaspritzen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen. Eingesetzt werden die üblichen Nickelbasislegierungen (Ni-Cr-Mo, Ni-Cr) oder Eisenbasislegierungen (Fe-Cr, Fe-Cr-Si, Fe-Cr-Si-Al), erweitert um spezifische Legierungs- oder Partikelbestandteile, die zur Ausbildung eines dichten Gefüges beitragen sollen .
- Eine meist verbesserte Korrosionsbeständigkeit ergibt sich durch den zusätzlichen Verfahrensschritt der vollständigen Erwärmung des Bauteils auf Temperaturen in die Nähe der Schmelzfähigkeit des Legierungsgemisches im Nachgang zur Beschichtung. Die Erwärmung erfolgt z.B. über Induktion. Bei diesem Vorgang entsteht ein geheiltes Gefüge mit gekapselter Porosität. Dieser Verfahrensschritt kann den Mechanismus der Unterkorrosion weitgehend unterbinden. Austenitische und gefügevergütete Bauteile durchlaufen jedoch die Gefahr einer Gefügeveränderung durch Erhitzen und Abkühlen.
- Andere Optionen zu einer Passivierung der Porosität bzw. der Diffusionswege ergeben sich durch Verschließen bzw. Versiegeln, u.a. durch Auftragen von Wasserglas. Anmerkung: Eine neu aufgebrachte thermische Spritzschicht kann mit dem Zustand eines trockenen Schwamms verglichen werden. Das Aufsaugen von korrosionsrelevanten Stoffen aus dem Abgas ist dabei aber nicht als „Eingasen“ in Hohlräume zu verstehen, sondern ist als komplexe Reaktionskette zu werten, die in „dauerhaft gekühlten Reaktionskammern“ stattfindet.
- Eine optische Kontrolle der Qualität ist nur bedingt möglich. Bindefehler etc. lassen sich nicht sicher erkennen. Zur Transparenz und Nachvollziehbarkeit des Applikationsvorganges ist die Erstellung eines Prüf- und Abnahmeplans sinnvoll.
- Die häufigsten und stärksten Korrosionserscheinungen an Verdampferwänden treten durch die Infiltration von Abgasinhaltsstoffen in und durch die Schicht zum Rohrwerkstoff hin auf (Unterkorrosion und Abheben der Schicht). Dies tritt insbesondere an Rohrflanken und an der Kehlposition zum Steg auf, wo die geometrischen Vorgaben der Membranwand eine latente Applikationsschwäche bedingen. Es kommt zur Delamination und Unterwanderung, da die entstehenden Korrosionsprodukte raumgreifend wirken.
- Standzeiten von beschichteten Überhitzerrohren sind in der Tendenz deutlich länger als von Membranwandrohren (u.a. bedingt durch die im Grundsatz bessere Werkstattapplikation).

Keramische Schichten [102, 103, 104, 105]:

- Es lassen sich zwei Anwendungen unterscheiden. Zum einen die keramischen Schutz- und Funktionsschichten im heißen Teil des Kessels (Korrosionsschutz und zugleich Moderation des Wärmeabbaus im Abgas) und zum anderen die reinen Schutzschichten (alternativ zu metallischen Schutzschichten).
- Auch hier sind sehr hohe Qualitätsanforderungen an den Applikationsprozess gegeben.
- Die Halterungen, Stifte und Anker der keramischen Schutzschichten sind besonders korrosionsgefährdet, da sie meist deutlich heißer werden als das Kesselrohr und zudem von eindringenden Salzen früher erreicht werden. Viele Schäden an keramischen Schutzschichten sind durch das Korrosionsverhalten der Halterungen bzw. Anker und Stifte geprägt. Mit dem korrosionsbedingten Versagen der Halteteile wird meist der konvektive Wärmeübergang von der Schutzschicht in das Kesselrohr gestört. Die keramischen Werkstoffe werden dann deutlich heißer. Die damit verbundene erhöhte thermische Dehnung der Werkstoffe kann die verfügbaren Dehnwege (Fugen etc.) überschreiten.

- Bei keramischen Schutzschichten, insbesondere bei vorgeformten Produkten (Z.B. SiC-Platten), ist zudem das Wölbungsverhalten zu berücksichtigen, das sich aufgrund des Temperaturgradienten innerhalb des Werkstoffs ergibt [102]. Die dabei auftretenden Kräfte können das Haltevermögen der metallischen Halterungen übersteigen. Anzahl und Positionen der Halterungen und die Ausgestaltung der Fugen sollten einen möglichst spannungsfreien Zustand, z.B. zwischen der Platte und ihrer Umgebung, ermöglichen.
- Beim System der hinterlüfteten SiC-Platten wird die Spülluft zum Schutz der Halterungen vor Korrosion benötigt. Der Schutz des Kesselrohres vor Korrosion ergibt sich durch die sehr heißen Platten, auf denen sich kaum Salze ablagern können.

Aus der Sicht von Revisionsmaßnahmen, Prüfungen und vorausschauender Instandhaltung sind die Schutzschichten durch die oben beschriebenen Eigenschaften bezüglich Korrosion besonders relevant. So sind Restschichtdicken von thermischen Spritzschichten und Cladding zwar messbar, aber aufgrund der nicht immer gleichmäßigen Schichtdicke (thermisches Spritzen) bzw. der unruhigen Oberfläche (Cladding) sind die zugehörigen Nullschichtdicken nur bedingt ermittelbar. Dennoch gilt in der Regel, dass die metallischen Schutzschichten ihr Versagen anhand optisch ermittelbarer Kriterien eindeutig anzeigen. Beim Cladding eignet sich zur Indikation von Fehlstellen auch das Hilfsmittel des Einsprühens mit (deionisiertem) Wasser. Sobald die Schutzschicht - auch kleinräumig - abgezehrt oder zerstört ist, wirkt das gegebene Korrosionspotential auf das Kesselrohr. Eine beschleunigte Abzehrung des Kesselrohres aufgrund der Kleinräumigkeit oder aufgrund anderer Wechselwirkungen mit der im Umfeld verbliebenen metallischen Schutzschicht ist nicht zu beobachten.

Im Unterschied dazu ist bei bestimmten Ausführungsformen keramischer Schutzschichten eine verdeckte Rohrkorrosion (Unterkorrosion) möglich. Dies erhöht die Gefahr für Undichten. Es gibt aber auch die Fälle, wo sich keramische Schutzschichten analog zu den metallischen Schutzschichten verhalten, also das Versagen optisch eindeutig anzeigen. Dies ist z.B. der Fall, wenn Halterungen korrodieren und Teile der keramischen Schutzschicht abfallen.

Für Wärmetauscherflächen gibt es weitere metallische Schutzschichtanwendungen, u.a. durch elektrogalvanisch aufgetragene Schutzschichten, mehrschichtige Spritzverfahren oder durch sog. Compound- oder Composite-Rohre. Letztere sind Rohre aus warmfestem Stahl in einem Mantel aus Nickelbasislegierung, die seit langem in Großkraftwerken (Kohle) ihre Anwendung finden. Die Anwendungserfahrungen bei schwierigen Brennstoffen sind bisher noch begrenzt.

Die Entwicklungen anderer Schutzschichten befinden sich in Stadien von Prototypen. Hierzu gehören u.a. Anstriche mit Nanokeramik (Lotuseffekt), Zink-Ofenrohrfarbe (Ofenbronze) und Anstriche mit partikelförmigen mineralischen oder keramischen Komponenten (Periklas, Siliziumcarbid, Calciumsulfat etc., meist auf Wasserglasbasis). Diese Optionen sind zur Zeit noch nicht technisch relevant.

Bei nachträglicher und großflächiger Anwendung von Schutzschichten, insbesondere bei Auftragsschweißungen, sollte auch auf die Statik des Kessels in Bezug auf die Gewichtszunahme geachtet werden.

In der Abgasreinigung (incl. Kamin) sind Gummierungen, Farbanstriche und mit Glasfasern armierte Kunstharzbeschichtungen als Korrosionsschutz möglich und bei Reinigungsverfahren mit Nasswäscher auch notwendig.

Abschließend noch einige ergänzende Anmerkungen zum thermischen Spritzen:

Verdampferheizflächen werden meist im eingebauten Zustand vor Ort gespritzt. Dies kann auf neuen oder auf teilabgezehrten Membranwänden erfolgen. In vielen Fällen ist nach gravierenden Abzehrungen, z.B. <2,5 mm Restwanddicke, kein Schutz durch eine Schweißplattierung mehr möglich (u.a. Gefahr des Durchfallens; alternativ ist eine Wiederherstellung der Wandstärke durch artgleiches Auftragschweißen möglich). Demgegenüber ist für eine thermische Spritzschicht keine Mindestwanddicke zur Beschichtung vorzugeben, da der Wärmeeintrag um ein

Vielfaches geringer ist als beim Auftragsschweißen. Theoretisch kann auch eine bis an den Rand der Nutzungskapazität gefahrene Restwanddicke beschichtet werden, da die Ableitung der aus dem Spritzprozess entstehenden Wärme immer noch ausreicht, um negative Gefügeveränderungen im Grundwerkstoff zu vermeiden. In diesen Fällen ist eine vor Ort aufgebraute thermische Spritzschicht das Mittel der Wahl, um einen Wechsel der Membranwand verzögern zu können. Allerdings sollte der Spritz- und insbesondere der Vorbereitungsprozess klar definiert und überwacht sein, da durch die allfällige Strahlmittelbehandlung ein nicht unerheblicher Wanddickenabtrag geschehen kann (analog dem Abtrag bei Stillstandsreinigung). Zudem sollte auch für thermische Schutzschichten der Grundsatz gelten, dass die Restwanddicke der Kesselrohre zum Zeitpunkt der Beschichtung zumindest den „Korrosionszuschlag“ aufweist, den der weitere Korrosionsfortschritt in der vorgesehenen Reisezeit am ungeschützten Kesselrohr abzehren würde. Bei einer Vor-Ort-Applikation wird meist handbeschichtet, d.h. zumindest die Führung der Spritzpistole erfolgt frei Hand. Diesem Verfahren steht eine Roboterführung gegenüber, die aber meist an Werkstattbedingungen gekoppelt ist.

Überhitzerrohre können aufgrund ihrer Einbausituation und Geometrie nicht wirksam vor Ort beschichtet werden. Eine Beschichtung von Altrohren ist nicht sinnvoll. Es wird daher immer auf neue Rohre in der Werkstatt des Beschichters unter möglichst optimierten Bedingungen appliziert. Dies erfolgt aus Qualitäts- und Ökonomiegründen mit einer robotergeführten Spritzeinrichtung. Der wesentliche qualitätsverbessernde Faktor bei Einzelrohrbeschichtungen liegt in der Übernahme einer Bewegungskomponente durch das Rohr selbst. Durch eine Drehung des Rohres um die Längsachse trifft die Mehrzahl der Partikel unter einem optimalen Auftreffwinkel von 90° auf die zu beschichtende Oberfläche. Die Spritzpistolenführung wandert an der Längsachse des Rohres entlang. Rohrschlangen von Überhitzerpaketen müssen ohne kontinuierliche Drehung des Rohres beschichtet werden, dennoch ist ein hoher Automatisierungsgrad möglich. Bei komplizierten Geometrien, wie z.B. Rohrbiegungen in Vertikalzugbündeln oder Umlenksammlern in Horizontalzügen sind die Fertigkeiten der menschlichen Hand gefragt, mit Inkaufnahme von entsprechenden Nachteilen. Automatenbeschichtungen bieten generell den Vorteil eines dichteren und homogeneren Gefüges, als dies mit einem Handauftrag erreicht werden kann. Dies liegt an den Spritzparametern, wie z.B. Partikelgeschwindigkeit, die handgeführt eine Begrenzung erreicht, bei der Roboterbeschichtung jedoch auf Gefügedichtheit optimiert werden kann.

Die Reparaturfähigkeit von thermischen Spritzschichten ist im Vergleich zu keramischen Schutzschichten oder Cladding in vielen Fällen eingeschränkt.

4 KORROSION IM LICHT DER BRENNSTOFFE UND FEUERUNGEN/KESSEL

Die in Kapitel 3.2 beschriebenen Korrosionsmechanismen sind abhängig von den in Kapitel 3.1 beschriebenen chemischen, mechanischen und thermischen Einflussgrößen. Alle diese Einflussgrößen werden direkt oder indirekt durch die Eigenschaften des Brennstoffs, der Feuerung und des Wärmeabbaus im Abgas geprägt.

Korrosionsrelevante Eigenschaften des Brennstoffs sind:

- Fracht an chemischen Stoffen
- Bindungsformen der chemischen Stoffe
- Proportionen bestimmter chemischer Stoffe zueinander (generell und lokal)
- Proportionen bestimmter chemischer Stoffe und Energieinhalt (generell und lokal)
- Stückigkeit
- Feuchtigkeit
- Heizwert Hu

- Zündwilligkeit, Ver- und Ausgasungsverhalten, Abbrand- und Ausbrandverhalten

Korrosionsrelevante Eigenschaften der Feuerung sind:

- Stöchiometrie und Luftverteilung des ersten Hauptverfahrens (Primärluft, ggf. Rezigas)
- Lambda und Durchmischungserfolg des zweiten Hauptverfahrens (Sekundärluft, ggf. Tertiärluft etc., ggf. Rezigas)
- Ausbrandverhalten des Abgases
- Frachten an gelösten bzw. festen/flüssigen Stoffen im Abgas (ggf. incl. Bettmaterial)
- Bei Rostfeuerungen: Lage und Länge des Feuers
- Bei Wirbelschichten: Temperatur des Sandes
- Energieauskopplung im Bereich der Feuerung
- Feuerraumgeometrie und Strömungsführung

Viele dieser Feuerungseigenschaften sind zudem stark mit den verfügbaren Freiheitsgraden zur Prozessführung und der Informationsqualität zur Regelungsgüte verknüpft.

Korrosionsrelevante Eigenschaften des Wärmeabbaus im Abgas sind:

- Druckstufe, Überhitzungstemperatur
- Temperaturprofil des Abgases im Strahlungsteil und im Berührungsteil
- Temperaturprofile im jeweiligen Wandaufbau
- Naturumlaufverhalten pro Bauteil und pro Kesselrohr
- Online-Reinigungsverfahren
- Umlenkungen, Strömungerschwernisse für das Abgas
- Abgasgeschwindigkeiten
- Abgasverweilzeiten vor Berührungsteil

4.1 BRENNSTOFFE

In Bezug auf Korrosionspotentiale wird als Überbegriff für Abfälle, aufbereitete Abfälle und Biomassen etc. von „schwierigen Brennstoffen“ gesprochen. Im Vergleich und zur Abgrenzung von fossilen Brennstoffen wird dieser Unterschied anhand folgender Eigenschaftsmerkmale deutlich (wobei nicht jeder Brennstoff alle Merkmale erfüllen muss):

- Wechselnder Feuchtegehalt
- Wechselnder Hu
- Wechselnde Stückigkeit
- Wechselnde Zündwilligkeit, Ver- und Ausgasung etc.
- Wechselnde Frachten und Bindungsarten von chemischen Inhaltsstoffen (auch Spitzenfrachten möglich)
- Unvorhersehbare Vielfalt an chemischen Inhaltsstoffen
- Begrenzte Homogenisierbarkeit (physikalisch, chemisch)
- Hoher Inertanteil
- Gemenge verschiedener Stoffströme

- Auch pastöse Stoffe und Flüssigkeiten als Teilfracht

Vielfach werden die über Schlagworte wie Chlorkorrosion, Sulfatierung etc. bekannt gewordenen „Korrosionsstoffe“ Chlor und Schwefel in Lieferverträgen des Anlagenbaus oder von Brennstofflieferanten mit maximalen Gehalten (im Brennstoff) begrenzt. Auch die Alkalien Kalium und Natrium werden häufig in Begrenzungen eingebunden. Aus den Frachten dieser Elemente im Brennstoff wurden auch Korrosionskennwerte abgeleitet und als Hilfe zur Einstufung von Brennstoffen vorgeschlagen [13, 41].

Die Wirkungen dieser Maßnahmen sind als begrenzt einzustufen. Zum einen sind inhomogene grobstückige Brennstoffe nur schwer analytisch zu qualifizieren. Zum anderen sind nicht die Frachten im Brennstoff relevant, sondern deren stoffliche Bindung. Denn letzteres bedingt, welcher Anteil der Brennstofffracht im Zuge der Feuerung in das Abgas übergeht (Transferkoeffizienten). Zudem sind neben den Alkalien auch die Schwermetalle (insbesondere Blei) als besonders korrosionsrelevant einzustufen. Allein die Tatsache, dass das im Brennstoff gebundene Chlor in den meisten Anlagen zum überwiegenden Anteil in Form von HCl im Abgas vorliegt, und damit aus Sicht der Korrosionsmechanismen als weniger korrosionsrelevant zu gewichten ist, belegt die Begrenztheit von Brennstoffanalysen und daraus abgeleiteten Grenzwerten oder Kenngrößen.

4.1.1 HAUSHALTS- UND GEWERBEABFÄLLE

Diese Brennstoffe werden typischerweise in Rostfeuerungen verbrannt. Relativ hohe Feuchtigkeit und moderate Heizwerte führen im Schnitt zu eher moderaten Korrosionspotentialen. Problematisch im Hinblick auf Korrosion ist das durch Vorbehandlung (z.B. Mischen im Müllbunker) nicht sicher auszuschließende Auftreten von kurzfristigen Extrema, energetisch und stofflich. So kann z.B. das Eintragen hoher Frachten an korrosionsrelevanten Stoffen in das Abgas die Eigenschaften von Belägen so verändern, dass auch längerfristig erhöhte Korrosionspotentiale gegeben sein können (Memoryeffekt). Vereinzelt sind auch mechanische Auswirkungen des Brennstoffs gegeben (Explosionen, Druckwellen im Abgas).

4.1.2 AUFBEREITETE ABFÄLLE

Aufbereitete Abfälle (meist als EBS bezeichnet) unterscheiden sich von „normalen“ Abfällen aus Sicht der Korrosion vor allem durch deren geringe Feuchtigkeit (und oft auch geringere Inertanteile). Dies beeinflusst bei Rostfeuerungen das Zündverhalten und damit die Temperaturniveaus im Gutbett erheblich. Dies kann auch den Transfer von korrosionsrelevanten Stoffen aus dem Gutbett in das Abgas verstärken. Zudem können auch die Energieinhalte des Abgases vermehrt Strahlen und Schief lagen aufweisen. Letzteres hat Auswirkungen auf die Wärmestromdichten im Strahlungsteil und damit auf die Temperaturniveaus in den Belägen auf den Wärmestauscherflächen.

Da die aufbereiteten Abfälle im Zuge der Vorbehandlung auch aus verschiedenen Abfallquellen gezielt hergebildet werden können, ist ein stoffliches Design möglich, das die Spielräume bezüglich vertraglich vereinbarter Grenzwerte ausschöpft. Dadurch kann sich ein generell höheres Niveau an korrosionsrelevanten Stoffen im Abgas und damit in den Belägen abbilden.

4.1.3 UNBEHANDELTE BIOMASSEN

Hier sind aus europäischer Sicht vor allem Waldhölzer (incl. Rinden, Wurzelstöcke etc.) und Grünschnitt zu nennen. Regionalabhängig kommen auch andere landwirtschaftliche Nebenprodukte, wie z.B. Stroh, Reisschalen, Nussschalen

oder Olivenkerne etc. hinzu. Die Frachten an Schwermetallen und Chlor sind meist deutlich geringer als bei Abfall-Brennstoffen. Demgegenüber können die Frachten an Alkalien und Calcium auch deutlich erhöht sein. Die meisten und längsten Erfahrungen zur Korrosionsrelevanz dieser Biomassen in Verbrennung und Mitverbrennung liegen im skandinavischen Raum vor [94].

Dennoch können auch diese Brennstoffe aufgrund spezifischer Herkunft oder Eigenart erhebliche Korrosionsrisiken mitbringen. Hierzu zwei Beispiele:

- Chloreintrag durch Straßenrandschnitt (Wintersalz).
- Bodenreiche Biomassen (z.B. Wurzelstöcke) können je nach Untergrund hohe Anteile an Calcit (Calciumcarbonat) enthalten. Beim Verbrennen wird Calcit zu Calciumoxid umgesetzt und kann dann mit dem SO_2 bzw. SO_3 im Abgas zu Calciumsulfat weiterreagieren. Wenn nun alles SO_2/SO_3 so gebunden wird, steht es für die Sulfatierung der chloridischen Salze nicht zur Verfügung. Dies stabilisiert die chloridischen Salze in den Belägen und damit deren Wirken bei den Korrosionsprozessen.

Da bei unbehandelten Biomassen die Satt- und Frischdampfparameter oftmals deutlich oberhalb derer in Abfall-gefeuerten Anlagen liegen, erhalten die thermischen Einflussgrößen der Korrosion besondere Bedeutung. Dies bedeutet auch, dass bereits relativ geringe chemische Einflüsse für hohe Korrosionspotentiale ausreichen. Als Korrosionsursache wird vor allem Sulfidierung beschrieben. Die Bedeutung der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion wird zunehmend erkannt. Eine Begrenzung der Verfügbarkeit ist vor allem an die Verschmutzung gebunden.

4.1.4 ALTHOLZ

Altholzgefeuerte Biomasseanlagen unterteilen sich gemäß der Klassifizierung der Althölzer nach AI bis AIV. Entweder wird AI/AII verbrannt, oder AIII/AIV. Die korrosionsrelevanten Stoffe stammen bevorzugt aus Anstrichen und Beschichtungen (insbesondere Chlor und Blei; Bleicarbonat war früher Bestandteil weißer Farbanstriche; heute wird Titanoxid verwendet), sowie von Beschlägen (Zink) und anderen „Fremdstoffen“ (z.B. Plastik). Aluminium und Glas haben indirekte Bedeutung, da diese Stoffe die Feuerung durch ihr Schmelzverhalten negativ beeinflussen können (Verstopfung von Öffnungen für Primärluft, bei stationärer Wirbelschicht auch Verklumpung des Sandbetts) und dadurch auf die Einflussgrößen der Korrosion einwirken.



Bild 30: Beeinträchtigung der Feuerung durch niedrigschmelzende Bestandteile von Brennstoffen

Beispiele von erstarrter Schmelze von Aluminiumlegierungen in der Unterkonstruktion des Rostes einer mit Altholz befeuerten Biomasseanlage.

In Deutschland gibt es aus den zurückliegenden Jahren umfangreiche Erfahrungen mit Korrosion in altholzgefeuerten Biomasseanlagen. In den Fällen von Verdampferkorrosion spielen die Chlorsalze von Kalium und Blei eine wesentliche Rolle. Abzehraten von $> 0,5$ mm pro 1.000 Betriebsstunden wurden an mehreren Standorten erreicht.

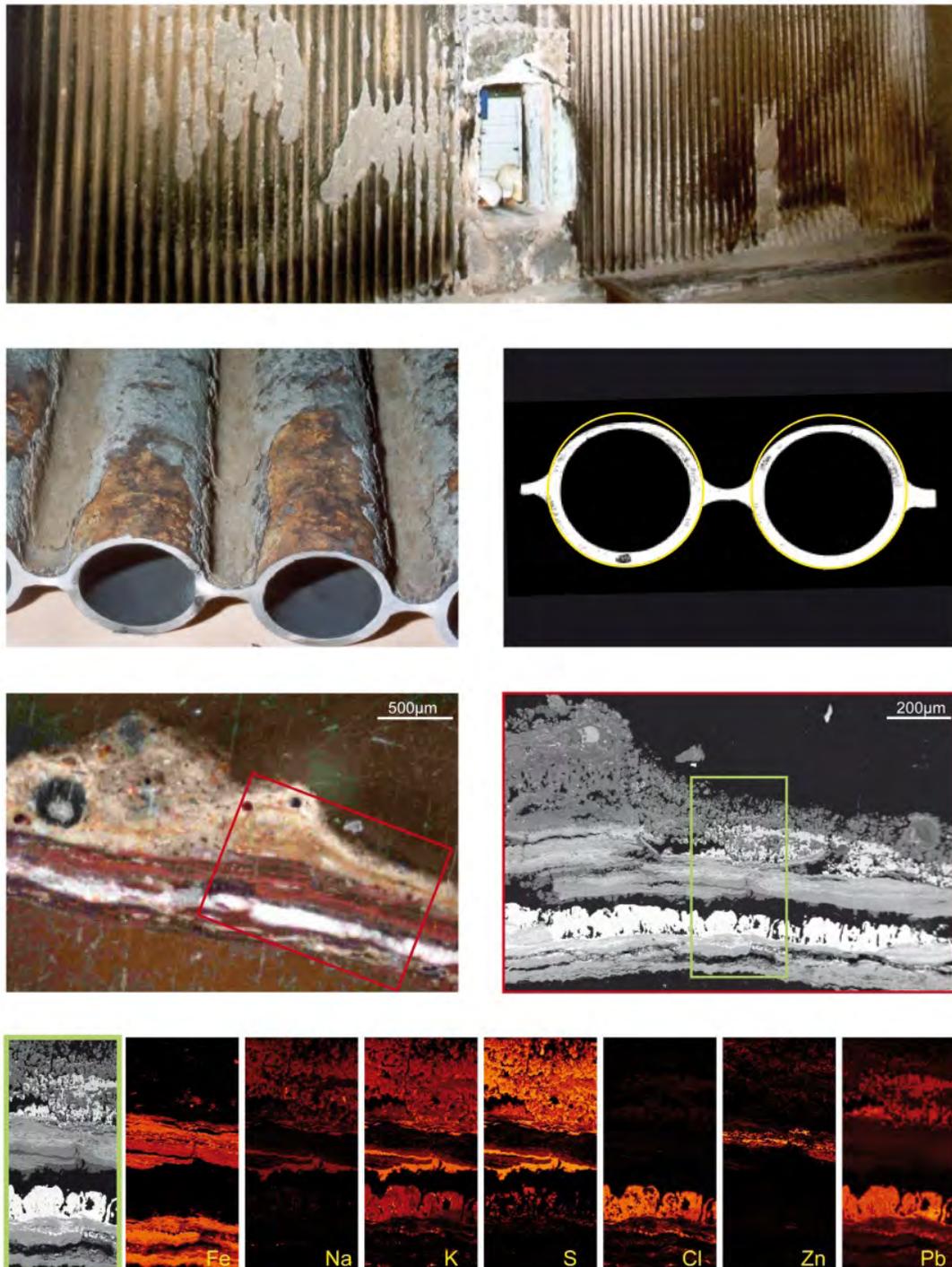


Bild 31: Korrosionsphänomene an Verdampferwänden in altholzgefeuerten Biomasseanlagen

Beispiel für Hochtemperatur-Chlor-Korrosion an rostnahen Verdampferwänden einer mit Altholz gefeuerten Biomasseanlage. Die sehr dynamische Korrosion ist durch das Salz Kalium-Blei-Chlorid bedingt (weiße Bereiche in den Schnittbildern; vgl. auch elementmaps von Chlor, Kalium und Blei in der untersten Bildzeile).

4.1.5 SONSTIGE BRENNSTOFFE

Spezielle Entsorgungsbedürfnisse der Gesellschaft tragen vorübergehend oder auch dauerhaft Brennstoffe in die Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung, die sehr spezifische korrosionsrelevante Eigenschaften aufweisen. Hierzu gehören z.B. Klärschlamm und Tiermehl. Klärschlamm wirkt in den meisten Fällen als mindernder Einfluss auf Korrosionspotentiale, da dessen Wassergehalt in der Regel hoch ist. Dies kann die Prozesse der Feuerung vergleichmäßigen und den Anteil des Chlors im Abgas, der - statt als Chlorsalze - als HCl gebunden wird, verstärken. Tiermehl kann aufgrund der hohen Phosphatgehalte zu phosphatischen Schmelzen führen, die keramische Schutzschichten schädigen können.

4.1.6 MITVERBRENNUNG

Erfahrungen mit korrosiven Auswirkungen von abfallartigen Brennstoffen in thermischen Prozessen, die hauptsächlich durch fossile Brennstoffe getragen sind, sind z.B. aus den Braunkohlefeuerungen und aus den Zementdrehrohren bekannt.

In den Kohleanlagen beteiligen sich die aus dem Abfall stammenden chemischen Stoffe im Abgas auch an der Belagsbildung. Die Temperaturmilieus im Belag und die Anteile an Sauerstoff und Kohlenmonoxid unterscheiden sich erheblich von Abfallverbrennungsanlagen. Dies und die relativ hohe Schwefelfracht der Regelbrennstoffe prägen demnach auch die Korrosionsmechanismen (vor allem durch Schwefelspezies getragen). Das gleichzeitige Wirken der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion ist wahrscheinlich, aber gemäß der Aussagen der verfügbaren Literatur noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen [94].

Bei Zementdrehrohren können die Wandungen des Drehrohrs in Folge von Schäden an der keramischen Innenauskleidung korrosiv belastet werden. Die diesbezüglichen Schäden der keramischen Innenauskleidung erfolgen aufgrund von Korrosion der metallischen Halteteile [106]. Das Temperaturniveau in der betroffenen Zone im Drehrohr deckt sich mit den Sättigungstemperaturen von Alkalisalzen.

4.2 FEUERUNGEN / KESSEL

In der Literatur sind immer wieder Ansätze dokumentiert, die im Spektrum der verfügbaren Feuerungen und Kessel auf besonders „korrosionsarme“ Varianten hinweisen. Allerdings ist im Markt kaum zu erkennen, dass die vielfältigen Interessen und Zwänge, die bei der Wahl einer bestimmten Feuerung und eines bestimmten Kessels eine Rolle spielen, dem Aspekt der Korrosion besondere Bedeutung beimessen würden. Beim Verkauf ist jede Feuerung und jeder Kessel so angepriesen, dass alle korrosionsbedingten Probleme, die der vorgesehene Brennstoff mitbringen könnte, minimiert sind; sei es durch Verfahrens- und Prozessgestaltung oder sei es durch ausreichenden Einsatz von Schutzschichten. Dieser Zustand ist allerdings anhand der korrosionsbedingten Schäden, Ausfälle und Instandhaltungsaufwendungen nicht allgemein abbildbar.

Die Tendenz der letzten Jahre hin zu größeren Anlagen ($> 60 \text{ MW}_{\text{th}}$), insbesondere bei EBS-Anlagen, führt zu „Grenzerfahrungen“ [107], die sich auch auf die Korrosionsrelevanz auswirken. Hier sind vor allem schwer vermeidbare Schiefereien in der Energieverteilung im Abgasstrom des 1. Zuges zu nennen.

4.2.1 ROSTFEUERUNGEN

Für unbehandelte Abfälle ist dies die im Markt am häufigsten angewendete Feuerungstechnik. Unter Korrosionsaspekten ergeben sich die oben bereits genannten Anforderungen an ein nicht zu frühes, langes und gleichmäßiges Feuer. Dies kann vor allem durch eine möglichst vielschichtig regelbare Luftführung unterstützt werden, sowie durch einen ausreichenden Durchströmungswiderstand des Rostes. Unterstützend wirken auch den Brennstoff auflockernde Maßnahmen, z.B. Abstürze am Beginn und in der Mitte des Rostes bzw. ein Aufgaberost. Die Feuerungsregelung sollte durch sensorische Informationen zur Energiedichte im Feuerraum in möglichst hoher zeitlicher Auflösung (z.B. pro Sekunde) optimiert sein. Derartige Sensoren sind u.a. Temperaturmessungen, Strahlungssensoren oder Wärmestromsensoren.

Die Führung der Rauchgase in der Rostfeuerungsart kann als Gleich-, Mittel- oder Gegenstromfeuerungsart gestaltet sein. Aus Sicht der Korrosionspotentiale gibt es keine gesicherten Befunde, dass eine dieser Varianten Vorteile erbringt. Das Durchmischen der Abgase aus den verschiedenen Rostzonen wird allerdings durch die Variante der Gleichstromfeuerungsart vorteilhaft unterstützt.

Die durch unterschiedliche Neigung des Rostes bzw. durch unterschiedlichen Bewegungsablauf beim Transport des Brennguts gekennzeichneten Rostvarianten sind ebenfalls nicht prägend in ihrem Einfluss auf Korrosionspotentiale. In der Tendenz neigen stärker schürende Roste, aufgrund der im Schnitt höheren Gutbetttemperaturen, zu höheren Transferraten von korrosionsrelevanten Stoffen aus dem Gutbett in das Abgas. Andererseits werden durch ungleichmäßige oder unvollständige Verbrennung Korrosionspotentiale in der Regel ebenfalls verstärkt.

Durch die zusätzlichen Freiheitsgrade der Primärluftführung können bei wassergekühlten Rosten die oben genannten günstigen Feuerungsbedingungen gezielter verwirklicht werden.

Bevorzugt unterstöchiometrische Verbrennungsbedingungen auf dem Rost können das Freisetzungspotential von SO_2 aus dem Brennstoff in das Rauchgas günstig beeinflussen und damit im Grundsatz mildernd in die Kette der Korrosionsprozesse einwirken. Allerdings ist im gleichen Verfahrensschritt eine möglichst hohe Konversionsrate von SO_2 zu SO_3 an einen ausreichend hohen Sauerstoffanteil im Abgas gebunden. Hier ist die Feuerungsart divergierenden Anforderungen unterworfen.

4.2.2 WIRBELSCHICHTFEUERUNGEN

Bei diesen Feuerungen sind die Brennstoffe in der Regel vorbehandelt, zumindest in Bezug auf eine Obergrenze der Stückigkeit. Dies kann die Korrosionspotentiale, die vom Brennstoff ausgehen, mildern oder verstärken, je nachdem welche der oben beschriebenen Maßnahmen (Trocknen, Inertanteil absenken, Zumischen von belasteten Brennstoffen etc.) im Zuge der Vorbehandlung zusätzlich angewendet werden.

Stationäre und zirkulierende Wirbelschichtfeuerungen sind aus Sicht der Korrosion im Grundsatz positiv geprägt durch die Kontrolliertheit der Temperaturen, insbesondere der maximal erreichten Temperatur im Abgas bzw. Sand. Meist liegen die Temperaturgrenzen unterhalb 900°C . Damit wird die Verdampfung von korrosionsrelevanten Stoffen besser begrenzt als bei Rostfeuerungen (mit Temperaturen bis in den Bereich stöchiometrischer Verbrennungstemperaturen, also ca. 1400°C).

Die niedrigeren Verbrennungstemperaturen können auch das Verschmutzungsverhalten des Kessels positiv beeinflussen, insbesondere die Verschmutzung in den Berührungsheizflächen.

Der unvermeidliche Austrag von Bettsand trägt - im Vergleich zu Rostfeuerungen - zu höheren Staubfrachten im Abgas bei. Dies kann die Wirkung der Erosionskorrosion begünstigen.

Bei stark gestuften Feuerungen (bestimmte Ausführungen stationärer Wirbelschicht), mit Betttemperaturen im Bereich von z.B. $<600^{\circ}\text{C}$, können sich Frachten korrosionsrelevanter Stoffe im Abgas in ihren Proportionen zueinander deutlich verschieben. Dies kann Auswirkungen auf die Korrosionspotentiale haben.

5 KORROSION IN DEN VERSCHIEDENEN PROZESSZONEN

Analog zu den diskriminierbaren, wesentlichen Korrosionsmechanismen lassen sich auch häufig und typischerweise betroffene Bauteile bzw. Bereiche oder einzelne Elemente von Bauteilen im Kessel bzw. in der Abgasreinigung benennen, wo Korrosionsbelastungen gehäuft auftreten können.

Die Mehrzahl der Korrosionsschäden folgt gewissen Mustern, die sich durch nicht vermeidbare oder nicht vermiedene Prozessmerkmale aufprägen und für bestimmte Orte im Kessel bzw. der Abgasreinigung typisch sind.

5.1 FEUERUNG

Metallische Komponenten der Feuerung werden in der Regel aufgrund von Verschleiß in so kurzen Revisionsabständen gewartet, dass die begleitenden Korrosionsprozesse „miterledigt“ werden. Für die Wärmetauscherflächen im Bereich der Feuerung gilt, dass ungeschützte Kesselrohre keinesfalls konstruktiv vorgesehen sein sollten. Da im Bereich der Feuerung auch immer die gesetzlichen Randbedingungen des gesicherten Gasausbrands (17. BImSchV) beachtet werden müssen, wird in den meisten Fällen eine keramische Auskleidung der Wärmetauscherflächen vorgenommen, die zugleich als Korrosions- und Verschleißschutz dient.

In jüngerer Vergangenheit werden Feuerungen auch durch auftragsgeschweißte Nickelbasislegierungen (Vollcladding) geschützt, d.h. auf den Einsatz von feuerfesten Werkstoffen wird weitgehend verzichtet.

5.1.1 TYPISCHE PROZESSMERKMALE

Bei Rostfeuerungen ist in diesem Prozessabschnitt der Energieinhalt des Abgases relativ am höchsten und zugleich sehr un stetig in zeitlicher und räumlicher Dimension. Berührung durch Flammen ist typisch. Im Fall der üblicherweise eingesetzten keramischen Schutzschichten gibt es keine bereits teilabgekühlten Abgasvolumina. Es gibt keine „kalten“ Wärmetauscheroberflächen (auch feuerfeste Auskleidungen weisen aufgrund der hohen Wärmestromdichten Oberflächentemperaturen von meist $> 600^{\circ}\text{C}$ auf). Beläge auf Wärmetauscheroberflächen enthalten somit nahezu keine Salzanteile. Beläge auf den feuerfesten Werkstoffen können so heiß werden, dass sie teilweise oder völlig schmelzen (Schlackepelz). Die typischerweise von Calciumsilikaten und -alumosilikaten geprägten Beläge schmelzen bei ca. 1150°C . Auch feuerfeste Produkte können verstärkt oxidieren und im Schmelzzustand des Belags gelöst werden (und damit abzehren).

In zunehmendem Maße, insbesondere bei altholzgefeuerten Biomasseanlagen (oftmals Stoker-Feuerungen), werden Wärmetauscherflächen in Feuerungen bereits in größeren Teilflächen oder gänzlich mit auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen geschützt, mit und ohne zusätzliche keramische Schutzschicht.

Bei Wirbelschichtfeuerungen dominieren erosionsresistente, relativ dicke keramische Auskleidungen. Die geringeren und homogenen Temperaturbedingungen verhindern das Schmelzen der Beläge. Dennoch sind die Oberflächentemperaturen der keramischen Werkstoffe hoch genug, dass Beläge kaum Salzanteile aufweisen.

5.1.2 TYPISCHE SCHÄDEN UND SCHADENSURSACHEN

Die korrosionsbedingte Rohrabzehrung ist im Bereich der Feuerung meist moderat. Dies gilt auch für Rohre hinter keramischen Auskleidungen, da sich in den Belägen auf der feuerraumseitigen Oberfläche kaum Salze ablagern können (zu heiß) und damit auch nicht bis zum Rohr vordringen können. Damit fehlen die Voraussetzungen für Hochtemperatur-Chlor-Korrosion oder Salzschnmelzenkorrosion.

Dauerhaft ungeschützte Kesselrohre oder Bleche sind aufgrund der hohen Wärmestromdichten und der damit verbundenen erhöhten Oberflächentemperaturen der Werkstoffe über den Prozess der Verzunderung von erhöhten Abzehraten betroffen. Vereinzelt wird dieser Zustand durch die Bildung eines - vor hohen Wärmestromdichten schützenden - Schlackepelzes gemildert.

Ergänzend dazu kann bei Wirbelschichtfeuerungen der bewegte Sand zu Erosionskorrosion auf metallischen Oberflächen (Rohre, Schutzschichten) führen. Dies ist z.B. für Tauchheizflächen zu beachten. Jegliche geometrische Veranlassung zur Wirbelbildung von Sand oder sandbeladenem Abgas, z.B. an Kanten keramischer Auskleidungen, kann zu lokal stark erhöhter Erosion bzw. Erosionskorrosion beitragen.

An den Feuerungskomponenten mit Luftkühlung können insbesondere bei Wirbelschichtanlagen stark erhöhte Abzehraten auftreten, sobald die durchströmende Luftmenge vermindert ist, z.B. durch teilweisen oder vollständigen Verschluss der Luftaustrittsöffnungen.

5.1.3 TYPISCHE VERMEIDUNGSSTRATEGIEN

Wärmetauscherflächen im Bereich der Feuerung müssen sicher durch keramische oder metallische Schichten geschützt sein. Bei erosiven Einflüssen muss dieser Schutz auch den mechanischen Belastungen standhalten. Die ausgeprägten und oft un stetigen thermischen Bedingungen erfordern entsprechende Beachtung der thermischen Dehnung der Schutzwerkstoffe und der sich ergebenden Oberflächentemperatur der Schutzschicht. Dies betrifft vor allem die keramischen Auskleidungen.

Auftragsgeschweißte Nickelbasislegierungen werden im Bereich der Feuerung dann bevorzugt, wenn durch keramische Schutzschichten die Wärmeauskopplung zu sehr behindert wäre und/oder die mit keramischen Produkten erzielbaren Lösungen eine nicht ausreichende Standzeit aufweisen (meist bedingt durch mechanisch-thermische Belastungen) oder eine zu starke Wechtenbildung verursachen. Die hohe Wärmestromdichte prägt auch der metallischen Schutzschicht erhöhte Oberflächentemperaturen auf. Damit ergibt sich dort ein Temperaturfenster, das einerseits für die Ablagerung von Salzen kalt genug ist und andererseits deutlich heißer ist, als z.B. nach der 850°C-Zone. Dies kann zu erhöhten Abzehraten führen. Dennoch lassen sich durch metallische Schutzschichten im Bereich der Feuerung (incl. Nachbrennzone) Schlackeanbackungen reduzieren und damit die Feuerung zeitlich und räumlich vergleichmäßigen. Dies wirkt mildernd auf Korrosionspotentiale im gesamten Kessel. Allerdings wirkt die erhöhte Auskopplung von Wärme im Bereich der Feuerung begrenzend auf den Lagebereich im Feuerungsleistungsdiagramm (Einhaltung des Kriteriums von 850°C und 2 Sekunden).

5.2 STRAHLUNGSHHEIZFLÄCHEN IM KESSEL

Die Strahlungsheizflächen des Kessels teilen sich aus Korrosionsperspektive in drei Bereiche auf:

- Bereich mit Begrenzung der Wärmeauskopplung (nachfolgend S1-Bereich genannt)
Dieser Bereich wird als Nachbrennzone oder als „17. BImSchV-Zone“ bezeichnet. Der Bereich reicht

typischerweise vom Ende der letzten Luftzugabe bis in das obere Drittel des 1. Zuges. Die Wärmetauscherflächen sind durch konstruktiv vorgegebene hohe Wärmewiderstände geprägt. In vielen Fällen definiert sich das Ende dieses Bereichs durch das obere Ende der feuerfesten Auskleidung. Die feuerfesten Produkte prägen mit ihren Eigenschaften die Korrosionsrelevanz dieses Bereichs. Sehr hohe Abgastemperaturen und teilweise Flammgase.

- Bereich mit Maximierung der Wärmeauskopplung (nachfolgend S2-Bereich genannt)
Hier dominieren Wärmetauscherflächen ohne konstruktiv vorgegebene Wärmewiderstände. Hier kann die Verschmutzung der Wärmetauscherflächen korrosionsrelevant sein, sowie das Strömungsverhalten des Abgases bei der Umlenkung in den 2. Zug. Noch sehr hohe Abgastemperaturen.
- Übergang zum Berührungsteil (nachfolgend S3-Bereich genannt)
Dieser Bereich soll die ausreichende Abkühlung des Abgases vor Eintritt in den Berührungsteil sicherstellen. Auch hier kann Verschmutzung korrosionsrelevant sein. Temperatur der Abgase deutlich niedriger als in den Bereichen S1 und S2.

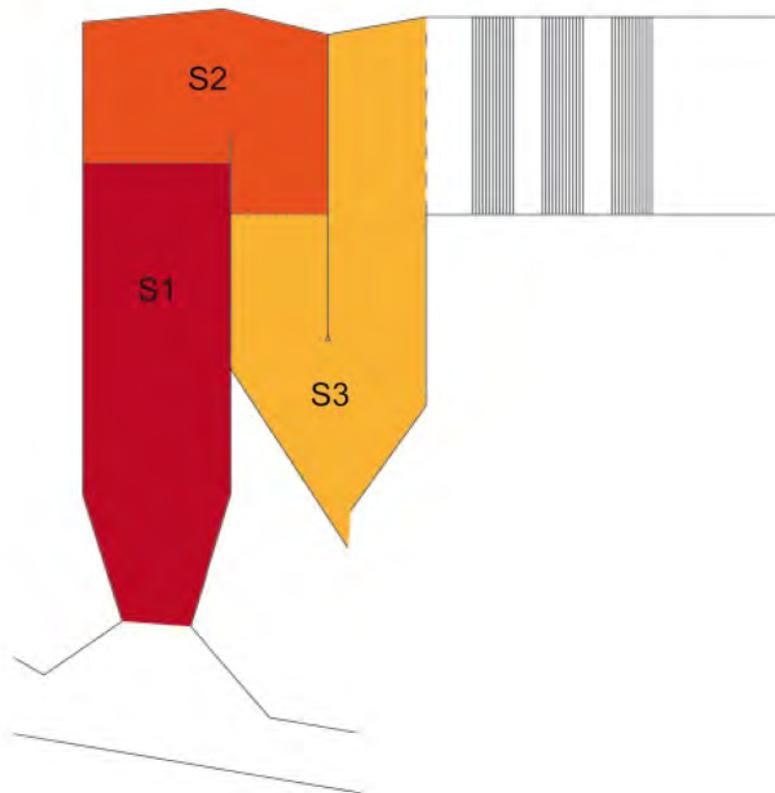


Bild 32: Aufteilung der Strahlungsheizflächen gemäß der Korrosionsbelastung

Die Bereiche S1, S2 und S3, entsprechend der Verwendung im Text

Die gewählte Druckstufe des Sattdampfes (Trommeldruck) prägt grundsätzlich und in erheblichem Maße die Potentiale und die Dynamik von Korrosionsprozessen. Die meisten Erfahrungen liegen für 40bar-Anlagen vor. Einzelne Anlagen werden bei 80bar oder auch darüber betrieben. Druckstufen im Bereich <30bar sind bisher selten von gravierenden Korrosionsbelastungen im Verdampferteil betroffen. Diese Einstufungen zum Korrosionspotential anhand der Druckstufe relativieren sich, je nach den Eigenschaften der eingesetzten Brennstoffe. So haben z.B. erhöhte Schwermetallanteile im Brennstoff stets das Potential für erhöhte Abzehraten, auch im Bereich <30bar.

5.2.1 TYPISCHE PROZESSMERKMALE

S1-Bereich:

Die Eigenschaften der feuerfesten Auskleidungen in Bezug auf deren Oberflächentemperatur und in Bezug auf Wegsamkeiten für Gase (Porosität, Risse, Fugen etc.) sind wesentlich dafür, ob sich Salze im Grenzbereich zwischen Feuerfest und Kesselrohr ablagern und anreichern können. Zudem wird durch die Oberflächentemperatur auch das Verschmutzungsverhalten beeinflusst, also die Art und Dicke der Beläge (von dickem Schlackepelz bis zu dünnen locker-spröden Schichten) und damit auch das Ausmaß der durch den Belag erzwungenen Minderung der Wärmeauskopplung. Alterung und Schädigung der feuerfesten Auskleidung, meist bedingt durch Oxidation der Minerale und Dehnspannungen, kann deren Eigenschaften bezüglich der Temperaturmilieus und der Gaswegsamkeiten erheblich verändern und dadurch Korrosionspotentiale stark erhöhen.

Unstetigkeiten der Prozessbedingungen ergeben sich in diesem Bereich durch den Betrieb der Stützbrenner und der ggf. vorhandenen SNCR-Düsen. Zudem gibt es Erfordernisse für diverse Öffnungen in den Kesselwänden, die Unterbrechungen im Design von feuerfesten Auskleidungen erforderlich machen und damit besondere Aufmerksamkeit für die Funktionstüchtigkeit von Schutzschichten bedingen.

Eine aktive Abreinigung der Beläge erfolgt in der Regel nicht während des Betriebs. Nur am oberen Rand dieses Bereichs kann es - übergreifend aus dem S2-Bereich - zur Abreinigung mittels online-Reinigungssystemen kommen (Ausnahme: hinterlüftete Feuerfestsysteme werden an manchen Anlagen auch abgereinigt).

S2-Bereich:

Bei vielen abfallgefeuerten Anlagen beginnt dieser Bereich unmittelbar im Anschluss an die feuerfeste Auskleidung, mit einigen Metern einer metallischen Schutzschicht. Wie weit diese Schutzschicht im weiteren Weg des Abgases fortgeführt wird, ist oftmals das Ergebnis von empirischen Erkenntnissen des betrieblichen Ablaufs und variiert stark.

Die relativ stärkste Korrosionsbelastung für diesen Bereich ergibt sich typischerweise unmittelbar am oberen Ende der Feuerfestauskleidung. An dieser Position kommt der lokal intensivierten Durchmischung des Abgases durch Wirbelbildung und der damit einhergehenden Vermischung von unterschiedlich weit abgekühlten Zonen der randlichen Abgasströmung besondere Bedeutung zu [51]. In grundsätzlich gleicher Weise kann sich ein lokal erhöhtes Korrosionspotential auch abströmseitig von jeglicher Unebenheit der Verdampferwand (Messöffnungen etc.) herausbilden. Entscheidend ist dabei das Abkühlen von Abgasvolumina durch Mischung mit noch kälteren Teilvolumina und das damit begünstigte Unterschreiten der Sättigungstemperatur von gelösten Salzen.

Die Umlenkung am Ende des 1. Zugs trägt zu einem lokal erhöhten Anteil der Wärmestromdichte bei, der sich aus den Bedingungen einer Anströmung ergibt. Dies kann vor allem die Feuerraumdecke und die Rückwand im 2. Zug betreffen.

Zur Optimierung der Wärmeauskopplung werden vielfach online-Reinigungssysteme eingesetzt, sowohl im 1. Zug, als auch im 2. Zug. Es handelt sich bevorzugt um Wasserlanzenbläser, shower-cleaning oder Klopfungen, ggf. auch Sprengreinigung. Der Reinigungserfolg lässt die Wärmestromdichte im Werkstoff des Kesselrohres sprungartig ansteigen und ermöglicht die Ausbildung von „jungen“ Belägen, die stark durch den Effekt der Kältefallgeprägung sind. In Abhängigkeit der Reinigungszyklen und der Reinigungswirkung kann der Kältefalleneffekt in Kombination mit der angehobenen Wärmestromdichte die Korrosionsdynamik erheblich beeinflussen. Kürzere Reinigungszyklen (im Bereich von Stunden bis Tagen) wirken mindernd auf das Korrosionspotential, längere Reinigungszyklen (im Bereich von Tagen bis Wochen) wirken eher verstärkend.

Weitere Unstetigkeiten der Prozessbedingungen ergeben sich durch ggf. vorhandene SNCR-Düsen.

Das Design des 2. Zuges, als Leerzug oder mit erhöhtem Anteil an Wärmetauscherflächen (Schotte), spielt im Hinblick auf Korrosion keine bedeutende Rolle, solange es sich um Verdampferflächen handelt. Maßnahmen zur Beeinflussung der Abgasströmung und -geschwindigkeit (Abkröpfungen der Trennwand 1./2. Zug bzw. am unteren Ende der Trennwand 2./3.Zug, Nasen, Decken etc.) können die Auswirkungen von Wirbel, Totzonen, Prallbereichen und Teildurchströmungen mindern und damit zur Vergleichmäßigung der Rauchgasgeschwindigkeit und damit auch der Wärmestromdichte und des Belagsaufbaus beitragen. Dies mindert Korrosionspotentiale.

S3-Bereich:

Hier liegen in der Regel ungeschützte Kesselrohre vor. Die korrosionsrelevanten Prozessmerkmale und die Korrosionspotentiale sind im Vergleich zum S2-Bereich deutlich schwächer ausgebildet. Es lassen sich sowohl Korrosionsmulden verursacht durch Salzsäuren, als auch Abzehrungsmale der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion beobachten, d.h. es ist die volle Varianz der Phänomene gegeben. Doch die Häufigkeit des Auftretens ist so gemindert, dass sich daraus eine Einschränkung der Verfügbarkeit (Bauteiltausch) erst nach Betriebsjahren ergibt, die ein Mehrfaches der vorgeschalteten Zonen S1 und S2 betragen können. In vielen Anlagen entspricht dieser Bereich dem unteren Teil des 2. Zuges und - sofern als Strahlungszug vorhanden - dem 3. Zug.

5.2.2 TYPISCHE SCHÄDEN UND SCHADENSURSACHEN

S1-Bereich:

Die Schädigung der Kesselrohre durch Abzehrung ist in den meisten Fällen ein Folgeschaden von Schädigungen der feuerfesten Systeme. Die Vielzahl der feuerfesten Systeme bedingt ein breites Spektrum von schädigenden Mechanismen, d.h. auf welche Weise und wie schnell die chloridischen Salze die feuerfeste Schicht bis zum Rohrwerkstoff durchdringen können, ist von vielen Einflussgrößen auf das feuerfeste System abhängig, die chemischer und/oder thermischer und/oder mechanischer Natur sein können. Der typische Korrosionsmechanismus ist die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. Besonders kritisch sind verdeckt ablaufende Korrosionsprozesse im Grenzbereich zwischen Kesselrohr und feuerfestem Werkstoff. Die Korrosionsprodukte des Kesselrohres und der Halterungen bewirken zusätzliche Dehnspannungen in den feuerfesten Produkten und beeinflussen auch die Wärmestromdichte negativ. Diese Auswirkungen beschleunigen die Schadensentwicklung. Das finale Stadium sind z.B. herausfallende Platten oder aufgebeulte Massen bzw. Betone.

Auch die revisionsbezogenen Begleiterscheinungen von geschädigtem oder verschlissenen Feuerfestmaterial, also z.B. Herausstrahlen oder Herausmeißeln oder die entstehenden Wärmeeinflusszonen im Gefüge des Rohrwerkstoffs beim Aufschweißen von Stiften, bedingen Belastungen für das Kesselrohr. Abrasion durch Strahlsand, Anschnitte durch Winkelschleifmaschinen, Abschleifen etc.: Dies alles mindert die Restwanddicke des Kesselrohres, u.U. ohne dass dies bemerkt wird. Dies sind in der Regel immer lokale Schädigungen. Ein hoher Anteil der Undichten im S1-Bereich ist auf Revisions-Reparatur-bedingte Vorschädigungen zurückzuführen.

S2-Bereich:

Auf ungeschützten Kesselrohren mit gereiften Belägen dominiert hier in den meisten Fällen die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. Als Chlorträger wirken im Mikrogasmilieu an der Korrosionsfront typischerweise die Blei-Kalium-Chloride. Dies betrifft Abfall-, EBS- und Biomasseanlagen in gleicher Weise. Selbst geringe Bleifrachten im Brennstoff, z.B. wenige 10er mg/kg, und damit auch im Abgas, reichen aus. Allerdings steigt das Korrosionspotential mit der Schadstofffracht an. Je höher die Wärmestromdichte ist, umso dynamischer verläuft diese Korrosion. Hohe

Wärmestromdichten können sich z.B. durch Schief lagen der Energieverteilung im Abgas ergeben und/oder durch entsprechend dünne Beläge. Letzteres ist unter Korrosionsaspekten kritisch, wenn sich dauerhaft nur relativ dünne Beläge herausbilden. Sobald der Belag die Dicke von Zentimetern erreicht, ist die Wärmestromdichte so gering, dass auch hohe stoffliche Korrosionspotentiale keine dynamische Rohrabzehrung mehr auslösen können.

Auf metallischen Schutzschichten wirken sowohl Salzschnmelzenkorrosion als auch Hochtemperatur-Chlor-Korrosion abzehend. In vielen Fällen sind beide Korrosionsmechanismen anzutreffen, oftmals auch lokal überlagernd.

S3-Bereich:

Es treten kaum Korrosionsschäden auf. Die Abzehraten sind mäßig. Die Lebensdauer der Bauteile kann 5 Jahre deutlich übersteigen.

5.2.3 TYPISCHE VERMEIDUNGSSTRATEGIEN

S1-Bereich:

Bei der Wahl der feuerfesten Systeme spielt der Grad der zu erwartenden betrieblichen Belastung, z.B. bedingt durch hohe Wärmestromdichten, Flammenberührung oder Verschmutzung bzw. Verschlackung etc. eine entscheidende Rolle. Uneingeschränkte Funktionstüchtigkeit der feuerfesten Systeme sollte zumindest für drei Reisezeiten (z.B. von je 6 oder 12 Monaten) gegeben sein, um bei Revisionen durch vorausschauende Instandhaltung ausreichend Reaktionszeit zu haben. In der Tendenz werden vermehrt vorgeformte Produkte, also Platten oder Steine im Verbund mit Betonen, eingesetzt. Durch lange Standzeiten bewähren sich insbesondere die sog. hinterlüfteten Systeme, ohne Gefahr von Folgeschäden durch Rohrabzehrung.

Zur Entkopplung von Schäden und Folgeschäden bei feuerfesten Systemen besteht die Möglichkeit, das Kesselrohr zusätzlich mit einer metallischen Schutzschicht, hier vor allem auftragsgeschweißte Nickelbasislegierungen, zu schützen. Diese Strategie bewährt sich auch an Sonderpositionen, z.B. Rohrausbiegungen.

S2-Bereich:

Das maximale Auskoppeln von Wärme erfordert möglichst geringe Widerstände für den Wärmestrom, oder eine möglichst hohe Wärmestromdichte. In der Regel haben in diesem Bereich die Beläge den größten Anteil an den Wärmestromwiderständen. Bereits wenige Millimeter Belag wirken sich erheblich aus, da der Belag einen mehr als hundertfach höheren Wärmestromwiderstand aufweist, als der Rohrwerkstoff oder die metallischen Schutzschichten. Online-Reinigungsverfahren können diese Auswirkungen der Belagsbildung mindern. Je nach Auslegung des Kessels und der dabei vorgesehenen Wirkung von Belägen auf die Wärmeauskopplung kann die online-Reinigung auch als Korrektiv dienen. Vor allem zur Minderung der Korrosionspotentiale im nachfolgenden Verfahrensschritt, der Überhitzung, ist es wichtig, im S2- und S3-Bereich ausreichend viel Wärme auszukoppeln.

Zugleich wirken online-Reinigungsverfahren den Reifungsvorgängen im Belag entgegen, da sich keine „alten“ Beläge entwickeln können. Dies ist eine gute Vermeidungsstrategie gegen Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. Allerdings ist der junge, dünne Belag, der sich zwischen zwei Reinigungszyklen bildet, in Bezug auf hohe Salzanteile (Kältefalle) mit einem besonders hohen Korrosionspotential ausgestattet, insbesondere was die Salzschnmelzenkorrosion durch Schwermetallchloride betrifft. In den meisten Fällen ist das Verhindern von gereiften Belägen durch online-Reinigung in der Summe der Einflüsse ein wirksamer Beitrag zur Korrosionsminderung. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Reinigungsverfahren tatsächlich den gesamten Belag, incl. Korrosionsprodukte, auf allen Rohrteilflächen abreinigen. Dies ist bisher nicht regelmäßig gegeben. Andererseits kann ein zu hoher Impuls der reinigenden

Wassertropfen zu Erosionsprozessen am Kesselrohr führen und damit Erosionskorrosion auslösen. Online-Reinigungsverfahren, unabhängig ob Wasserlanzenbläser oder shower-cleaning, unterliegen deshalb aus Korrosionssicht besonderen Anforderungen, die nicht nur am gemittelten Beitrag der Belagsabreinigung anhand von Temperaturmessungen des Abgases bewertet werden dürfen [108].

Wie bereits erwähnt, sind metallische Schutzschichten in diesem Bereich weit verbreitet. Abzehraten des Kesselrohres bis in den Bereich von 0,5 mm pro 1.000 Betriebsstunden lassen sich durch Schutzschichten in der Regel um ca. Faktor 5 mindern, d.h. die Schutzschicht zehrt meist deutlich weniger als 0,1 mm pro 1.000 Betriebsstunden ab. Der S2-Bereich ist die wichtigste Anwendung metallischer Schutzschichten. Ohne diese Maßnahmen wären oftmals Reisezeiten von einem Jahr nicht erreichbar. Metallische Schutzschichten sind bei hohen Korrosionspotentialen somit ein elementarer Bestandteil der Verfahrenstechnik geworden. Gezielte Aufwendungen bezüglich Qualität bei der Applikation der Schutzschichten sind in der Regel mit deutlich besserer Schutzwirkung verbunden, also geringere Abzehraten und weniger Fehlstellen.

S3-Bereich:

In der Regel sind keine Vermeidungsstrategien notwendig. Online-Reinigungsverfahren haben hier kaum noch Einfluss auf die Korrosionspotentiale am gereinigten Verdampferrohr.

5.3 BERÜHRUNGSHITZFLÄCHEN IM KESSEL

Korrosionsrelevanz auf der Grundlage von Salzsäurekorrosion und Hochtemperatur-Chlor-Korrosion ergibt sich bei den Berührungshitzflächen bevorzugt für Bauteile zur Überhitzung des Dampfes. An den Bauteilen zur Verdampfung bzw. Vorwärmung von Wasser (und auch bei Bauteilen zur Vorwärmung von Luft) sind diese Korrosionsmechanismen nur sehr untergeordnet zu beobachten. Selbst an den sog. Schutzverdampfern sind diese Korrosionsprozesse nur in begrenztem Maße gegeben.

Die gewählte Temperatur des Frischdampfes prägt grundsätzlich und in erheblichem Maße die Potentiale und die Dynamik von Korrosionsprozessen in den diesbezüglichen Bauteilen. Die meisten Erfahrungen liegen für 400°C-Anlagen vor. Einzelne Anlagen werden bei 480°C oder auch darüber betrieben (selten auch mit Zwischenüberhitzung). Bauteile mit Überhitzungstemperaturen im Bereich <350°C sind kaum von gravierenden Korrosionsbelastungen betroffen.

Bauteile zur Dampfüberhitzung, die in den Strahlungszügen eingebaut werden (Schotte) sind generell höheren Korrosionsbelastungen - auch an Schutzschichten - ausgesetzt, insbesondere dann, wenn sie schräg oder quer zu den Rohren angeströmt werden.

Wie bereits erwähnt, können Anlagen mit sehr geringen Anteilen an chloridischen Partikeln im Abgas auf Wärmetauscherflächen mit Temperaturen <150°C von Taupunktkorrosion betroffen sein. Analoge, auf wässrigen Medien basierende Korrosionsmechanismen, können auch durch hygroskopische Salze ausgelöst werden (im Temperaturbereich < 200°C).

5.3.1 TYPISCHE PROZESSMERKMALE

Durch die Abkühlung des Abgases wird der Wärmeübergang durch Strahlung immer geringer. Folglich wird der konvektiv übertragene Anteil der Wärme größer. Der Übertragungseffekt beruht auf der Strömung von Fluiden und dem

Temperaturgradienten. Bei der Um- und Durchströmung (= Berührung) von z.B. Rohren wird die Wärme in Richtung des Temperaturabfalls übertragen.

Für einen effektiven Wärmeübergang werden Berührungsheizflächen „dem Abgasstrom in den Weg gestellt“. Berührungsheizflächen bestehen in der Regel aus quer zum Abgasstrom angeordneten Rohren (= Rohrreihe). Typischerweise wird das Abgas durch eine Vielzahl von zu Paketen oder sogenannten Rohrbündeln (bei Vertikalzugkesseln: Rohrhäfen) kombinierten und hintereinander angeordneten Rohrreihen gezogen. Diese von einem Kühlmedium (Wasser, Dampf, manchmal Luft, selten anderen Fluiden wie Wärmeträgerölen) durchströmten Einzelrohre sind kühlmediumseitig über Sammler verbunden oder durch oftmaliges Umbiegen in „Schlangen“ angeordnet.

Der Wärmeübergang wird durch die Strömungsturbulenzen (gebildet durch das sich der Abgasströmung entgegenstellende Rohr) erhöht. Dieser Effekt geht mit zunehmender Rohrbündeltiefe zurück, da sich eine immer gleichförmigere Strömung ausbildet. Die höchsten Strömungsturbulenzen ergeben sich somit für die ersten angeströmten Rohrreihen eines Bündels (oder für aus der Flucht herausragende Rohre, bedingt durch z.B. Montagefehler oder Temperaturspannung). Berührungsheizflächen(teile), die quer angeströmt werden sind stärker von Turbulenzen betroffen als längs angeströmte, da sich bei letzteren geringere Wirbelbildung einstellt (der Wärmeübergang ist auch weniger effizient).

Wie in einem Labyrinth der Wärmeübertragung strömt sukzessiv sich abkühlendes Abgas über unterschiedlich „heiße“ Rohre. Durch Reihenschaltung der Rohrbündel und oftmals auch durch Wassereinspritzung (zur Regelung der Endüberhitzungstemperatur) sind gravierende Sprünge der Mediumstemperatur, und damit der Rohrtemperatur, zwischen den Bündeln möglich.

Durch das Ausscheiden der im Abgas gelösten Salze (es bildet sich oftmals klebriges Salz-Aerosol, d.h. ein „Salznebel“), durch die deutlich erhöhte Strömungsgeschwindigkeit des Abgases in den Bündeln und durch die sehr große Oberfläche können Berührungsheizflächen wie Filter wirken, die einen Teil der Partikelfracht des Abgases in Form von Belägen fixieren.

Die Verschmutzung wächst dabei dem Abgasstrom entgegen, da die Partikel mit dem Strömungsimpuls gegen die Rohre bzw. den wachsenden Belag geführt werden. Durch Rückwirbel wird auch die Rohrrückseite im „Schattenbereich“ - allerdings langsamer - verschmutzt. Je nach Haftfähigkeit der Partikel kann die Verschmutzung soweit anwachsen, dass Teilbereiche der vom Abgas zu durchströmenden Heizfläche vollständig blockiert werden.

Sukzessive anwachsende Beläge auf den Berührungsheizflächen können ihr weiteres Wachstum selbst beschleunigen, indem einerseits die Belagsoberfläche mit zunehmendem Abstand zur Rohroberfläche immer heißer wird (bis annähernd Abgastemperatur) und andererseits der verbleibende Strömungsquerschnitt für das Abgas immer kleiner wird (und damit der Impuls der auftreffenden Partikel größer). Diese Effekte führen zunehmend mehr Partikel auf die immer klebrigeren Belagsoberflächen. Diese Verschmutzungsprozesse können sich somit dynamisch verhalten.

Die Eskalation dieser Entwicklung führt zum „Zuwachsen“ des Bauteils. Das Abgas zwingt sich durch immer kleiner werdende Restquerschnitte, oftmals auch am Rand des Bauteils entlang. Damit können in diesen Bereichen auch Erosion und Abrasion eine abzehrende Wirkung auf die Kesselrohre entfalten.

Zur Minderung der negativen Auswirkungen von übermäßiger Belagsbildung auf den Berührungsheizflächen werden Systeme zur mechanischen online-Abreinigung eingesetzt. Je nach Ausführung der Bauteile, in einem horizontalen oder vertikalen Zug, kommen bevorzugt Klopfungen oder Rußbläser zyklisch zum Einsatz. In jüngerer Zeit werden auch Sprengreinigungen erprobt und eingesetzt. Das Erreichen der gewollten Wirkung dieser Abreinigungssysteme ist nicht immer gesichert. So erfassen Rußbläser die Tiefe eines Bündels mit abnehmendem Impuls und die Klopfungen können sehr harte und gut haftende Beläge nur bedingt mobilisieren (aufgrund der Versteifung der Bündel). Vertikal angeströmte Bauteile neigen zudem stärker zum Verkeilen von größeren Stücken eines abgereinigten Belags, d.h.

sobald ein dickerer Belag an einigen Positionen anwachsen konnte, wird durch das Abreinigen dieses Belags an einer anderen Position ein lokales Verengen des Abgasquerschnitts bewirkt, indem das herunterfallende Belagsstück sich dort verkeilt. Diese Effekte werden durch enge Gassen, d.h. geringen Rohrabstand verstärkt. Je dichter, d.h. raumsparender, ein Bauteil ausgeführt ist, desto anfälliger ist es für diese Verkettungen von Belagsbildung, mangelnder Wirkung von Reinigungsaggregaten und letztlich dem Zuwachsen von größeren Teilflächen des Abgasquerschnitts, bis hin zur völligen Verstopfung (u.a. unzureichender Unterdruck im Strahlungsteil).

Die Anströmung der Berührungsheizflächen erfolgt meist im Anschluss an eine Umlenkung des Abgasstroms. Damit prägen sich zusätzliche Anisotropien in der Verteilung der Partikelfracht und der Strömungsgeschwindigkeit des Abgases auf. Aus diesen Gründen wachsen Berührungsheizflächen oftmals von einer Seite her zu (Vorder- oder Rückwand).

Die Verschmutzung der Berührungsheizflächen wirkt sich zunehmend ungünstig auf die Anlagenverfügbarkeit aus. Die gegebenen Systeme zur Abreinigung können das lokale Zuwachsen eines Bauteils nicht in allen Fällen verhindern. Dies steht im Zusammenhang mit besonderen stofflichen Bedingungen der im Abgas transportierten Feststoffe und Gase, wobei Calciumphasen und die Anteile an HCl und SO₂/SO₃ im Abgas neben den Alkalichloriden eine wichtige Rolle spielen. Somit ist aus der Perspektive der Verschmutzung das als HCl gebundene Chlor im Abgas nicht - wie in Kapitel 3.1 bezüglich Korrosion dargelegt - als inert zu werten, sondern HCl kann sich an den chemischen Reaktionen auf der Belagsoberfläche beteiligen und auf diesem Wege indirekt Korrosionsprozesse beeinflussen.

Die relevanten chemischen und mechanischen Prozesse der Verschmutzung sind in erheblichem Maße auch temperaturkontrolliert, d.h. die Abgastemperatur spielt eine entscheidende Rolle. Dies ist u.a. durch die thermodynamischen Eigenschaften der im Abgas gelösten Salze bedingt, d.h. deren Sättigungstemperatur [51]. In vielen Fällen hat es sich bewährt, am Beginn der Berührungsheizflächen Abgastemperaturen oberhalb von ca. 650°C, besser 600°C zu vermeiden, bzw. die Abgastemperatur - z.B. mit Hilfe von Einrichtungen der online-Reinigung in den Strahlungszügen - so zu führen, dass die eingespritzte Wassermenge minimiert ist.

Unterstützend auf den Abreinigungserfolg von mit Klopfungen ausgestatteten Berührungsheizflächen kann sich auch auswirken, wenn bei vorübergehendem Teillastbetrieb die Klopfung intensiviert wird. Denn die mit Teillastbetrieb einhergehende Absenkung der Belagtemperatur kann eine Versprödung der Beläge aufgrund des Erstarrens von Salzschnmelzen begünstigen.

Dieser Exkurs in die Verschmutzung von Berührungsheizflächen ist im Hinblick auf Korrosionsprozesse notwendig, da in diesem Kontext Verschmutzung gleichzusetzen ist mit „sehr dicker Belag“. Dicke Beläge sind auch Ausdruck von Wachstumsbedingungen an der Belagsoberfläche. Schnelles Wachstum bedeutet zügiges Überschütten der jeweiligen Oberflächenschicht. Die Wechselwirkungszeit der abgelagerten Partikel mit dem überströmenden Abgas verkürzt sich damit. Die Aerosole des Salznebels (meist < 1 µm) bilden sehr dichte, porenarme Beläge. U.a. wird dadurch das Diffundieren von Abgas in die Beläge erschwert. Dies begrenzt die Möglichkeit zur Sulfatierung von Chloriden, d.h. chloridische Salze können dauerhaft in den Belagsschichten überleben. Auch Sauerstoff aus dem Abgas erreicht aufgrund dieser Wachstumsmerkmale (schnell und dicht) das Mikrogasmilieu an der Rohroberfläche kaum mehr. Diese chemischen und mechanischen Einflussgrößen bestärken die Korrosionspotentiale an der Werkstoffoberfläche, die bereits aufgrund der erhöhten thermischen Bedingungen ausgeprägt sind.

Am stärksten von diesen Prozessen betroffen sind die relativ heißesten Bauteile, also in der Regel die Endüberhitzer. Nachgeschaltete Verdampferbauteile und ECO- bzw. LUVU-Bauteile sind deutlich geringer von Verschmutzung betroffen, wobei allerdings auch durch relativ dünne Beläge (wenige Millimeter) die Wärmeauskopplung erheblich behindert sein kann.

5.3.2 TYPISCHE SCHÄDEN UND SCHADENSURSACHEN

In vielen Fällen sind von den betriebswirtschaftlich relevanten korrosiven Schädigungen an Überhitzerbauteilen diejenigen Rohroberflächen betroffen, die den Bereich von ca. 350°C überschreiten. Im Bereich von ca. 400°C Mediums- d.h. Rohrtemperatur liegen die Abzehraten ungeschützter Rohre bei abfallgefeuerten Anlagen im Bereich von ein bis zwei Zehntel Millimetern pro 1.000 Betriebsstunden, d.h. Lebenszeiten von 2 bis 4 Jahren. Mit zunehmender Mediumstemperatur sinkt die Lebenszeit des Bauteils. Zugleich wirkt die Abgastemperatur über den Temperaturgradienten im Belag und über den prägenden Einfluss auf die Prozesse der Belagsbildung unmittelbar auf die Korrosionsdynamik ein. Auch hier gilt in den meisten Fällen: Mit zunehmender Abgastemperatur sinkt die Lebenszeit des Bauteils. Diese Abhängigkeit der Korrosionsdynamik von Mediums- und Abgastemperatur wurde bereits vor über 30 Jahren erkannt und graphisch aufbereitet (sog. Flingern'sches Diagramm). Die daraus ableitbaren Aussagen „korrosiv“, „bedingt korrosiv“ und „nicht korrosiv“ sind unter den aktuell relevanten Brennstoffen und Feuerungsbedingungen nicht mehr ausreichend gültig und sollten nur noch als grobe Näherung gewertet werden. Es gibt inzwischen viele Beispiele von hoher Korrosionsbelastung unter Mediums- und Abgastemperaturen, die im Flingern'schen Diagramm in das Feld „nicht korrosiv“ fallen. Die thermodynamischen Bedingungen und deren Einfluss auf die Kondensation gasförmig gelöster, korrosiver Salze bei den unterschiedlichen Rauchgas- und Materialtemperaturen werden aktuell untersucht [109].

Die Abzehrung von ungeschützten Überhitzerbauteilen erfolgt in der Regel lokal invasiv [69]. Typischerweise ergibt sich eine Morphologie von Mulden bzw. Wannen mit einem Durchmesser in der Größenordnung von einigen Quadratzentimetern. Die Verteilung dieser Mulden ist systematisch, z.B. in der Flankenposition der Anströmung, aber deren Häufigkeit steht nicht in Korrelation zu deren Tiefe. So gibt es Schädigungen, wo pro Überhitzerrohr nur wenige Mulden gegeben sind, deren Tiefe allerdings zur Undichte führt. In anderen Fällen treten die Mulden so gehäuft auf, dass sie sich überlagern und so den Eindruck einer nahezu flächigen Abzehrung vermitteln. Die Ausprägung des Korrosionsangriffs in Form einer vereinzelt muldenförmigen Abzehrung verweist auf die diskriminierende Bedeutung der Belageigenschaften, also deren chemische, mechanische und thermische Merkmale. Es müssen bestimmte Eigenschaften im Belag gegeben sein, um den Korrosionsangriff lokal auszulösen, der dann an dieser Position lange anhaltend wirken kann. Der Korrosionsmechanismus ist stets die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. Typischerweise sind die ersten angeströmten Rohrreihen eines Bauteils stärker betroffen, da sich dort stabile Wirbel ausbilden können, die neben Wärme auch „unverbrauchte“ Reaktionsteilnehmer (Partikel, Gase) an die Rohroberfläche herantragen. Im Fall der Gegenstromschaltung des Bauteils sind die ersten angeströmten Rohrreihen zugleich die relativ heißesten. Damit verstärkt sich das Korrosionspotential zusätzlich.

Überhitzerbauteile mit metallischen Schutzschichten (Cladding, thermisches Spritzen, Compound) sind - bei jeweils gleichen Mediums- und Abgastemperaturen - korrosionsresistenter als ungeschützte Bauteile. Eine ausgeprägte Muldenförmigkeit des Korrosionsangriffs ist nicht gegeben. Neben der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion ist bei den metallischen Schutzschichten auch Salzsäurekorrosion zu beobachten.

Höher legierte Stähle als drucktragender Werkstoff (z.B. TP347HFG, AC66 oder X8 bei Tauchheizflächen) sind ähnlich wie metallische Schutzschichten von Korrosion betroffen, d.h. geringere Korrosionsraten als normaler Kesselstahl und kaum muldenförmiger Korrosionsangriff. Die geringere Korrosionsrate ist allerdings nicht für alle Anwendungsfälle gegeben.

Durch Heizflächenreinigungssysteme (Rußbläser, Kugelregen etc.) wird nicht nur der Rohrbelag (Stäube, Zunder, Korrosionsprodukte) abgetragen, sondern es kann auch zum Abtrag von Rohrmaterial und Schutzschichten kommen. Dies geschieht insbesondere dann, wenn

- die Heizflächen unnötig häufig gereinigt werden,

- die Dampfparameter beim Rußblasen falsch eingestellt sind (unnötig hoher Druck, zuviel Entspannungskondensat) oder
- die Abreinigungssysteme falsch eingestellt sind (z.B. Fahrweg von Rußbläsern).

So können z.B. im Einflussbereich von Rußbläsern - durch Erosionskorrosion - dynamische Abzehrungen entstehen.

In Richtung Kesselende besteht die Möglichkeit, dass durch hygroskopische chloridische Salze ECO- bzw. LUVO-Rohre korrosiv belastet werden. Bei chlorarmen und zugleich aschearmen Brennstoffen (z.B. bestimmte Biomassen) kann auch der Taupunkt der Schwefelsäure eine Rolle spielen.

Im Bereich der Economiser und nachfolgenden Abgaskanalsystemen kann auch während des Anfahrens der Anlage der Taupunkt unterschritten werden. Ungünstig sind hier die Warmfahrzeit verlängernde Maßnahmen, z.B. zum Anheizen der Rauchgasreinigungsanlage oder des Speisewassersystems. Denn beim Anfahren werden die Anlagen häufig mit Heizöl betrieben und erfahren somit einen SO₂- bzw. SO₃-Eintrag, dem kein nennenswerter Chloreintrag entgegensteht, d.h. es stehen keine Chlorsalze zur Sulfatierung zur Verfügung und SO₃ bleibt anteilig im Abgas enthalten (Taupunkt, je nach Konzentration, von 120-140°C). Kann das Speisewasser vor Eco nicht auf höhere Temperatur angehoben werden bzw. die Luft vor einem Abgasluftvorwärmer nicht auf mindestens 100°C vorgewärmt werden, besteht ein hohes Korrosionsrisiko [110].

5.3.3 TYPISCHE VERMEIDUNGSSTRATEGIEN

Das ausreichende Abkühlen des Abgases im Strahlungsteil ist ein wichtiger Schutz der Berührungsheizflächen vor Korrosion. Wie bereits oben beschrieben, sollten am Beginn der Berührungsheizflächen die Abgastemperaturen <650°C, besser <600°C liegen. Der Ort der Temperaturmessung sollte für die Erfassung der Abgastemperatur in der Hauptströmung geeignet sein.

Metallische Schutzschichten auf Überhitzerrohren im Berührungsteil des Kessels können deutliche Verbesserungen in der Standzeit dieser Bauteile erzielen. Dies wird u.a. dadurch begünstigt, dass die Applikation dieser Schichten auf Rundrohren zu besseren Produkteigenschaften führen kann als auf Flossenwänden (Stichworte: Rundschweißung, Spritzroboter, Nachsintern etc.). Allerdings ist der Zugewinn an Nutzungskapazität im Berührungsteil oftmals geringer als im Strahlungsteil (u.a. bedingt durch die höheren Mediumstemperaturen) und der notwendige Investitionsaufwand ist aufgrund der hohen Flächenanteile groß. Eine planbar positive Kosten-zu-Nutzen Relation ist unter diesen Randbedingungen erschwert. Diese Aussagen gelten auch für die höherwertigen Vollrohrwerkstoffe, wie z.B. TP347HFG.

Keramische Schutzschichten auf Überhitzerrohren im Berührungsteil befinden sich im Stadium der Entwicklung. Es stehen bisher keine belastbaren Betriebserfahrungen zur Verfügung.

Überhitzerbauteile im Strahlungsteil des Kessels (Schotte) können in Rohr-Steg Ausführung analog zu Strahlungsheizflächen geschützt werden. Allerdings ist unter diesen Bedingungen mit oftmals kurzen Standzeiten, d.h. hohen Abzehrungen zu rechnen.

Als Alternative zu Schutzschichten stehen Strategien zur Verfügung, die durch geeignete konstruktive Vorgaben einen schnellen und einfachen Ersatz ganzer Bündel ermöglichen. Anstelle der Vermeidung bzw. Verminderung von Korrosion werden hier die Überhitzerrohre als Verschleißteile gewertet.

Weitere konstruktive Ansätze zur Verminderung der Abzehrung sind sog. Schutzverdampfer. Hier werden die ersten (angeströmten) 2 bis 4 Reihen eines Bauteils als Verdampferrohre geschaltet. Diese Strategie folgt der Erfahrung, dass immer die ersten Rohrreihen am stärksten von Korrosion betroffen sind, d.h. der Übergang von einem vollen Rauchgasquerschnitt zu einer (beschleunigten) Strömung in den Gassen zwischen den Rohren ist besonders

korrosionswirksam. Der Einfluss der Anströmung auf die Korrosionsdynamik lässt sich durch diese Bauweise abschwächen.

In den Bereich der Vermeidungsstrategien gehören auch Konzepte, die auf die enge Kopplung zwischen Abzehrrate und Frischdampf Temperatur Bezug nehmen. So kann z.B. eine Absenkung von 400°C auf 380°C die Abzehraten durchaus halbieren, d.h. die Lebenszeit des Bauteils verdoppeln. In der Praxis ist anhand der individuellen Bedingungen zur Energienutzung eines jeden Standorts abzuwägen, ob die durch Abzehrung bedingten betriebswirtschaftlichen Aufwendungen höher sind, als der Verlust an Erlösen beim Verkauf der Energie (Strom bzw. Dampf) bei abgesenkten Frischdampfparametern.

Die Effekte der Erosionskorrosion im Zusammenhang mit Abreinigungssystemen können z.B. durch Schutzschalen gemindert werden, unterstützt durch eine strömungsoptimierte Auslegung und durch Überwachung und Wartung der Abreinigungssysteme.

Durch konstruktive Maßnahmen, z.B. Rutschkupplung bei Rußbläser, kann verhindert werden, dass die Abreinigung die Rohre stets an den genau gleichen Stellen schädigt.

Korrosionsbelastungen von ECO-Rohren (drucktragendes Bauteil) erfordern im Grundsatz die gleichen Schutzkonzepte wie bei Überhitzerbauteilen. Analoge Belastungen von LUVVO-Rohren (kein drucktragendes Bauteil) können durch die Wahl geeigneter Rohrwerkstoffe (z.B. austenitische Stähle) gemildert werden. Als Abhilfemaßnahmen für die Taupunktprobleme beim Anfahren der Anlage sind z.B. Hilfsdampfzeuger zur Vorwärmung von Speisewasser und Luft geeignet, sowie kurze Haltezeiten im kritischen Temperaturbereich.

5.4 RAUCHGASREINIGUNG UND KAMIN

Schäden durch Korrosion sind in der Rauchgasreinigung im Vergleich zum Dampferzeuger eher selten. Die Taupunkte von Schwefelsäure und Wasser werden konstruktiv sicher beachtet, d.h. alle potentiell betroffenen Stahloberflächen werden mit Schutzschichten geschützt, z.B. Gummierungen. Die Lebenszeit dieser Schutzschichten ist in der Regel nicht auf wenige Jahre begrenzt.

Korrosionsrelevant sind Kältebrücken, die eine nicht vorhergesehene Absenkung der Werkstofftemperatur von Blechen und Halterungen etc. auslösen können. Dies kann lokal zur Unterschreitung des Taupunktes führen und damit zu Korrosionsschäden. Typische betroffene Orte sind u.a. Kompensatoren und Rezigasleitungen.

Im Bereich der Wiederaufheizung und Abkühlung des Abgases im Zuge der katalytischen Entstickung (SCR) sind ungeschützte Blechwände üblich, die durch Ablagerungen hygroskopischer Salze und die dadurch ausgelöste Salzlösungskorrosion betroffen sein können. Für SCR-Anlagen sind auch Taupunktunterschreitungen beim Anfahren - trotz Vorlüftung - möglich.

Auch im Kamin sind Korrosionsbelastungen selten. Es gelten die gleichen Ursachen und Kausalitäten wie in der Rauchgasreinigung, also Taupunkt und Kältebrücke.

6 PERSPEKTIVEN DER KORROSIONSVERMEIDUNG

Im Unterschied zur Situation vor 30 oder 20 Jahren ist das Thema Korrosion heute ein breit etablierter Wissens- und Entwicklungsbereich der Kraftwerkstechnik beim Einsatz schwieriger Brennstoffe. Dies trifft für die Mehrzahl der europäischen Länder zu. Die Korrosionsursachen und -mechanismen sind in vielen Bereichen aufgeklärt. Auf dem Feld der Vermeidungsstrategien dominieren Schutzschichten vor anderen, z.B. betrieblichen Maßnahmen. Bei einigen

Technologien herrscht eine noch schlecht überschaubare Vielfalt (z.B. thermisches Spritzen) oder eine noch ungenügende Praxiserprobung (z.B. Additive). Im Einzelnen ergeben sich Perspektiven auf folgenden Gebieten:

Thema metallische Schutzschichten:

Generell erreichen metallische Schutzschichten einen hohen Anteil bei den Korrosionsschutzmaßnahmen. Für eine den Bedürfnissen gerecht werdende Anwendung von metallischen Schutzschichten ist der vergleichsweise hohe Kostenfaktor das größte Hindernis. Zudem liegen die Anwendungsgrenzen metallischer Schutzschichten bereits in einem Temperaturbereich, der für eine energieeffiziente Betriebsweise von Interesse wäre. Die umfangreiche Praxiserfahrung mit metallischen Schutzschichten und deren immer größer werdende Bedeutung für einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlagen ist eine gute Ausgangsbasis, um weitere Optimierungen bei den spezifischen Kosten, z.B. bei der erhöhten Korrosionsresistenz, der reduzierten Schichtdicke, der flexiblen Anwendungstemperatur, dem automatisierten Applikationsverlauf, der Erneuerbarkeit der Schutzschicht (z.B. Recladding) etc. zu erzielen.

Thema Qualitätssicherung:

Viele Korrosionsschäden lassen sich auf Defizite bei der Qualitätssicherung von Korrosionsschutzmaßnahmen oder Instandhaltungsmaßnahmen zurückführen. Fortschritte unterliegen dem hohen Kostendruck im Anlagenbau. Allerdings ruht hier ein erhebliches Wertschöpfungspotential (vorausschauende, qualitätsbegleitete Instandhaltung), denn oftmals hat eine vergleichsweise kleine Ursache eine hohe schädigende Wirkung. Hier besteht auch ein Potential für Anreize seitens der Versicherer. Voraussetzung ist allerdings, dass nicht „Quartalsdenken“ das Handeln prägt. Denn kurzfristig sind Einsparungen immer als Erfolg darstellbar. Die Entscheider vor Ort sollten nach Möglichkeit technischen **und** ökonomischen Sachverstand haben [111].

Thema Sensorik:

Die Informationen aus dem laufenden Betrieb einer Anlage beziehen sich kaum auf korrosionsrelevante Randbedingungen. Dennoch würden es die betrieblichen Freiheitsgrade in vielen Fällen erlauben, auf Korrosionsrelevanz „Rücksicht“ zu nehmen, ohne dabei andere Zielvorgaben zu verletzen. Aber für eine Herbeiführung von korrosionsvermeidendem Prozessverhalten fehlen die dafür notwendigen Informationen aus den betrieblichen Abläufen. Hier besteht ein Potential für Online-Sensorik, die korrosionsrelevante Informationen abgreift. Meist werden nur Abgastemperaturen als Informationsquelle verwendet, sowie in vielen Fällen die Abgaschemie am Kesselende (O₂, SO₂, HCl etc.). Aktuell werden verschiedene Ansätze für sensorische Informationen erarbeitet, die teilweise auch bereits in regelnden Prozessabläufen eingebunden sind [51, 112, 113, 114, 115].

Ergänzend hierzu sind regelmäßige Begehungen und Inspektionen der Anlagen im Rahmen von Revisionen zur Erfassung von beginnender und fortgeschrittener Korrosion zu empfehlen (vorausschauende Instandhaltungsplanung). Die Zugänglichkeit aller relevanten Wärmetauscherflächen sollte sichergestellt sein, am besten durch den Einbau von Gerüsten. Die Begehungen durch entsprechend fachkundige Personen sollten im verschmutzten und im gereinigten Zustand erfolgen. Wesentliche Informationsquellen sind hier - neben der Dokumentation von Schäden - die optische Qualifizierung der Korrosionsphänomene, selektive Wanddickenmessungen nach der Methode des streifenden Lichts, die Erfassung von Verschmutzungszuständen und ggf. auch die Beprobung und Analyse von Belägen.

7 VERSCHÄRFUNG DER ANFORDERUNGEN AN DIE KORROSIONSVORBEUGUNG DURCH ZUKÜNFTIGE TENDENZEN IM MARKT

Die Entwicklungen der zurückliegenden 10 Jahre zum Thema Korrosion ergeben in der Projektion auf die kommenden Jahre ein anspruchsvolles und innovationsfreudiges Szenario. Dies ist geprägt durch folgende Zusammenhänge:

- Effizienzsteigerung bedeutet meist auch: Anhebung der Temperaturniveaus.
- Vermehrte Wertschöpfung aus dem Betrieb der Kraftwerke bedeutet: Größere Anlagen
- Hoher Anteil an energetischer Verwertung bedeutet: Zusätzliche und neuartige Stoffströme erreichen die Kraftwerke. Durch Vorbehandlung (z.B. Trocknung) erhalten Brennstoffe besondere Merkmale.
- Deponieverbot bzw. Schließung von Deponien in vielen Ländern bedeutet: Brennstoff als Handelsware und hohe Auslastung der bestehenden Kraftwerke (auch angesichts uneinheitlicher gesetzlicher Regelungen, z.B. in den jeweiligen EU-Staaten).
- Hohe Recyclingquote von Wertstoffen bedeutet: Sortierreste als Brennstoff mit niedrigen Heizwerten und hohem Feinkornanteil.
- Hohe Rohstoffpreise (Nickel, Eisen etc.) bedeuten: Sparsamer Einsatz von Schutzschichten. Entwicklung von Alternativen, z.B. auf Basis von keramischen Werkstoffen. Hoher Preisdruck, der auf dem Anlagenbau lastet. Zusätzliche Aufwendungen bei Werkstoffen werden durch Einsparungen beim Engineering und bei der Realisierung kompensiert.
- Hohe Umweltstandards bedeuten auch: Anreiz für möglichst langen, unterbrechungsfreien Betrieb.
- Weltweite Verbreitung der Technologie zur thermischen Behandlung von Abfällen bedeutet auch: Sinkende Qualitätsstandards und geringeres Know-how.

Alle diese Zusammenhänge können zur Verstärkung von Korrosionspotentialen bzw. zur Verstärkung von Auswirkungen korrosiver Belastungen beitragen. Die Zahl der Korrosionsschäden und der Aufwand für korrosionsverursachte Instandhaltungsaufwendungen könnte deshalb in Zukunft ansteigen. Gleichzeitig wächst damit die Chance zur Innovation.

LITERATUR

- [1] **Born, M. (Hrsg.):** Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion – Erfahrungen bei der Schadensminderung. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2003
- [2] **Born, M. (Hrsg.):** Dampferzeugerkorrosion. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2005
- [3] **VGB Technischen Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e. V. (Hrsg.):** VGB Merkblatt Nr. 20 – Maßnahmen zur Verminderung von Heizflächenabzehrungen in Dampferzeugern von Müllverbrennungsanlagen. VGB Dampftechnik GmbH, Essen 1999²
- [4] **Mannesmannröhren-Werke AG:** Lexikon der Korrosion (Bd. 1 & 2), Düsseldorf 1971
- [5] **Port, R. D.; Herro, H. M:** The Nalco Guide to Boiler Failure Analysis. McGraw-Hill 1990
- [6] **Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.):** Energie aus Abfall (Bd. 6). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009
- [7] **Husemann, R. U.:** Korrosionserscheinungen und deren Reduzierung an Verdampfern und Überhitzerbauteilen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen. In: VGB Kraftwerkstechnik 72 Heft 10 1992, S. 918-927
- [8] **Albert, F. W.:** Korrosion bei müllgefeuerten Dampferzeugern: technisch wirtschaftliche Überlegungen. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI Berichte 1484 – Korrosion in Kraftwerken. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1999
- [9] **Albert, F. W.:** Betriebserfahrung führt zu einfachen Lösungen. In: VGB PowerTech 12 2004, S. 56-64
- [10] **Fordham, R. J.; Martinec, J.; Sroda, S.; Baxter, D.; Hunter C.; Schosger, J.-P.:** Material issues in waste and biomass combustion plants: approaches for improved energy efficiency. In: Materials at high temperatures Vol. 24 No. 4 2007, S. 323-332
- [11] **Fordham, R. J.; Baxter, D.; Hunter, C.; Malkow, T.:** The impact of increasing demand of efficiency and reliability on the performance of waste-to-energy plants. In: Materials at high temperatures Vol. 20 No. 1 2003, S. 19-25
- [12] **Mück, M.; Hansen, W.; Alessio, H.-P.:** Verweile doch...- Betrachtungen zum ersten Kesselzug von thermischen Abfallbehandlungsanlagen mit Rostfeuerung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 2). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2007, S. 167-179
- [13] **Spiegel, W.; Müller, W.; Herzog, T.:** Beeinträchtigung der Wirtschaftlichkeit von Abfallverbrennungsanlagen durch Korrosion – Nutzen aus korrosionsmindernder Betriebsweise. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Optimierung der Abfallverbrennung (Bd. 2). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2005, S. 271-283
- [14] **Beckmann, M.; Spiegel, W.:** Optimierung von Abfallverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Optimierung der Abfallverbrennung (Bd. 3). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2006, S. 209-264
- [15] **Krüger, J.:** Operation experience and future perspectives with degradation at high steam parameters in WTE-plants. In: Materials at high temperatures Vol. 20 No. 2 2003, S. 185-193
- [16] **Herzog, T.; Metschke, J.:** Cladding(ge)schichten – Erfahrungen als Grundlage für Qualitätsanforderungen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 6). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009, S. 505-516
- [17] **Eiselstein, H. J.; Tillack, D. J.:** The Invention and Definition of Alloy 625. In: Loria, E. A. (Hrsg.): Superalloy 718, 625 and Various Derivatives. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale PA 1991
- [18] **Herzog, T.; Spiegel, W.:** Möglichkeiten der Optimierung der Nutzungskapazität von Schweißplattierungen mit Nickel-Basislegierungen als Korrosionsschutz von Verdampferflächen und Überhitzerrohren in MVAs und BiomasseHKWs. In: VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik (Hrsg.): Korrosion in energieerzeugenden Anlagen, Tagung Würzburg 18./19. September 2002, Düsseldorf 2002, S. 45-59
- [19] **VDTÜV Merkblatt Schweißtechnik:** Merkblatt zur Durchführung und Prüfung von Auftragschweißungen an Rohrwänden von Kesselanlagen. Nummer 1166, Ausgabe 12.2001, TÜV-Verlag GmbH, Köln 2001
- [20] **Cieslak, M. J.:** The Welding and Solidification Metallurgy of Alloy 625. In: Welding Journal Issue 2, Research Supplement February 1991, S. 49-56

- [21] **DuPont, J. N.; Lippold, J. C.; Kiser, S. D.:** Welding metallurgy and weldability of nickel-base-alloys. John Wiley & Sons, Hoboken 2009
- [22] **Spiegel, W.; Herzog, T.:** Korrosionsbeständigkeit von Schweißplattierungen mit Alloy 625 (WNr. 2.4831) – Anmerkungen zu Befunden aus Schadensgutachten und systematischen Überlegungen. Beitrag zum Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar Februar 2003
- [23] **Heuser, H.:** Anforderungen an Schweißzusatzwerkstoffe für Schweißplattierungen von Membranwänden. Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar 13./14. Februar 2003
- [24] **Heuser, H.:** Alternative Schweißzusätze für den Korrosionsschutz. Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar 10./11. Februar 2005
- [25] **Schmidl, W.:** Erfahrungen mit thermisch gespritzten Schichten als Korrosionsschutz auf Wärmetauscherflächen in reststoffbefeuerten Dampferzeugern. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 6), TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009, S. 593-610
- [26] **Balting, U.; Häuser, B.; Weber, T.:** Plasmaspritzschichten gegen Korrosion und Verschleiß auf Dampferzeugerrohren in Kohlekraftwerken, Biomasse- und Müllheizkraftwerken. In: VGB PowerTech 11 2006, S. 75-87
- [27] **Davis, J. (Hrsg.):** Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International 2004
- [28] **Schüle, R. W.; Born, M.; Korb, J.:** Thermische Spritzschichten zur Minderung von Schadensfällen durch Korrosion und Erosion. In: VGB PowerTech 7 2006, S.58-64
- [29] **Ansey, J.-W.; Ahrens, F.:** Dickschichtvernickeln als Korrosionsschutz für Bauteile in Kesselanlagen – Neue Erkenntnisse und Fragen sowie mögliche Hinweise auf den Wirkmechanismus von HTC. In: VGB PowerTech 12 2003, S. 106-110
- [30] **Ansey, J.-W.; Zwahr, H.:** Erfahrungen mit beschichteten Rohren für Überhitzer in MVA. In: VGB PowerTech 12 2002, S. 88-91
- [31] **Blough, J. L.; Stanko, G. J.:** Materials performance in waste to energy plants. In: Materials at high temperatures Vol. 20 No.2 2003, S. 195-206
- [32] **Kish, J. R.; Eng, P.; Singbeil, D. L.; Keiser, J. R.:** Sulphidation resistance of composite boiler tube materials. In: Materials at high temperatures Vol. 25 No.2 2008, S. 67-79
- [33] **Martin, K.-U.; Albert, F. W.:** Korrosionsschutz von Kesselrohrwänden – Keramische Feuerfestsysteme und metallische Beschichtungssysteme. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 6), TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009, S. 547-564
- [34] **Herzog, T.:** Cladding with Nickelalloys (Ni-Cr-Mo and Ni-Cr-Mo-W) on Superheater Tubes in WTE-Plants. PREWIN General Assembly at Porto, November 2005
Verfügbar unter www.chemin.de
- [35] **Hjörnhede, A.:** Investigation of corrosion with the Vattenfall corrosion probe. In: VDI Wissensforum: Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen, VDI-Fachkonferenz Düsseldorf 2009, S. 69-81
- [36] **Nordsieck, H.; Warnecke, R.:** Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge - Gas. Schlussbericht EU 12, 20.07.2007
- [37] **Mineur, M.; Schmidt, W.; Henderson, P.:** Versuche zur Korrosionsminderung in der Müllverwertung Borsigstraße mit dem Chlorout-Verfahren. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 4). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2008, S. 527-537
- [38] **Beckmann, M.; Horeni, M.; Metschke, J.; Krüger, J.; Papa, G.; Englmaier, L.; Busch, M.:** Optimierung von Müllheizkraftwerken durch Einsatz eines Online-Bilanzierungsprogramms. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Optimierung des Abfallverbrennung (Bd. 2). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2005, S. 219-239
- [39] **Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.:** Anwendung sensorischer Prozessinformationen am Beispiel der Korrosionsfrüherkennung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 6). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009, S. 669-684
- [40] **Spiegel, W.; Schmidl, W.; Herzog, T.:** Korrosion in bayerischen MVA – Bewertung von Korrosionsprozessen als Bestandteil einer vorausschauenden Instandhaltung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.):

Optimierung der Abfallverbrennung (Bd. 1). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2004, S. 505-524

- [41] **Metschke, J.; Spiegel, W.:** Endbericht EU22 – Systematisierung und Bewertung von verfügbaren Maßnahmen zur Korrosionsminderung in der betrieblichen Praxis von MVA mittels partikelförmiger Rauchgasbestandteile. Dezember 2004
Verfügbar unter www.chemin.de
- [42] **Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.:** Korrosion in Biomasseverbrennungsanlagen und Strategien zur Minimierung, in: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 5). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2008, S. 413-421
- [43] **Haider, F.; Horn, S.; Waldmann, B.; Stöcker, B.:** Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände. VDI-Wissensforum: Seminar 430506: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen, VDI Verlag Düsseldorf 2006
- [44] **Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.:** Korrosions-Früherkennung bei Abfall-, Biomasse- und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 3). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2007, S. 235-258
- [45] **Born, M.; Seifert, P.:** Thermodynamische Berechnungen zur chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungsanlagen. Schlußbericht der VGB-Forschungsprojekte 145 und 153, VGB-TW 214. VGB-Kraftwerkstechnik GmbH (Hrsg.), Essen 1997
- [46] **Born, M.; Bachhiesl, M.:** Thermodynamische Grundlagen und Mechanismen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion an Dampferzeugern bei der Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen. In: Born, M.: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2003
- [47] **Beckmann, M.; Krüger, S.; Gebauer, K.; Pohl, M.; Spiegel, W.; Müller, W.:** Methoden der Korrosionsdiagnose bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 6). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009, S. 443-460
- [48] **Grabke, H. J.:** Fundamental mechanics of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400° to 900°C. In: Bryers, R. W.: Incinerating Municipal and Industrial Waste. Hemisphere Publishing Corporation, Washington D.C. 1991, S. 161-177
- [49] **Bossmann, H.-P.; Singheiser, L.:** Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in Müllverbrennungsanlagen. Vortrag Fachtagung Korrosionsschutz von Rohrwänden in kommunalen Müllverbrennungsanlagen, Schwandorf 1996
- [50] **Mohr, G.; Hohmann, U.; Weber, R.:** Schäden an Müllverbrennungsanlagen. In: VDI Berichte 1300, Düsseldorf 1996, S. 19-39
- [51] **Spiegel, W.; Magel, G.; Herzog, T.; Müller, W.; Schmidl, W.:** Empirische Befunde am Kessel – Wärmestromdichte korreliert mit Korrosionsdynamik. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 7). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2010, S. 271-286
- [52] **Herzog, T.:** Belagsentwicklung und Korrosion auf Dampferzeugerrohren bei der Verbrennung von Abfällen und Biomasse. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg i. S. 2007
- [53] **McNallan, M. J.; Liang, W. W. et al.:** Acceleration of the high temperature oxidation of metals by chlorine. In: Rapp, R. A.: High temperature corrosion. NACE International, Houston Texas 1983, S. 316-321
- [54] **Reichel, H.-H.; Schirmer, U.:** Waste incineration plants in the FRG: Construction, materials, investigation on cases of corrosion. In: Werkstoffe und Korrosion 40, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 1989, S. 135-141
- [55] **Krause, H. H.:** High temperature corrosion problems in waste incineration systems. In: Journal of Materials in Energy Systems Vol. 7 No. 4 1986, S. 322-332
- [56] **Schroer, C.; Konys, J.:** Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen – Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche. Institut für Materialforschung, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6695 2002 [verfügbar unter <http://www.ubka.uni-karlsruhe.de/cgi-bin/psview?document=fzk/6695>]
- [57] **Grabke, H. J.:** Fundamental mechanics of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400° to 900°C. In: Bryers, R. W.: Incinerating Municipal and Industrial Waste. Hemisphere Publishing Corporation, Washington D.C. 1991, S. 161-177
- [58] **Born, M.:** Dampferzeugerkorrosion und Möglichkeiten ihrer Begrenzung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.: Optimierung der Abfallverbrennung (Bd.1). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2004, S.491-504

- [59] **Born, M.:** Cause and Risk Evaluation for High-temperature Chlorine Corrosion. In: VGB PowerTech 5 2005, S. 107-111
- [60] **Spiegel, M.; Grabke, H. J.:** Fundamental aspects of chlorine induced corrosion in power plants. In: Materials at high temperatures Vol. 20 No. 2 2003, S. 153-159
- [61] **CheMin GmbH:** Systematisierung und Bewertung von verfügbaren Maßnahmen zur Korrosionsminderung in der betrieblichen Praxis von MVA mittels partikelförmiger Rauchgasbestandteile. Endbericht EU 22 im Auftrag des bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Augsburg 2004
- [62] **Harpeng, J.; Warnecke, R.:** Aussagekraft der Analysen von Belagsproben aus MVA-Kesseln. VDI Wissensforum Seminar 430503: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen. Göttingen 23./24.04.2003, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 2003
- [63] **Harpeng, J.; Vodegel, S.:** Belageigenschaften als wesentliche Randbedingungen für Korrosionsmechanismen und -modelle. In: Born, M.: Dampferzeugerkorrosion. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2005, S. 231-241
- [64] **Warnecke, R.:** Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. In: VGB PowerTech 9 2004, S. 52-59
- [65] **Warnecke, R.:** Einflüsse von Konstruktion und Verfahrenstechnik auf die rauchgasseitige Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. In: Born, M.: Dampferzeugerkorrosion. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2005, S. 57-78
- [66] **Pourbaix, M.:** Thermochemical Diagrams: Some Applications to the Study of High Temperature Corrosion. In: Materials Science and Engineering Vol. 87, Elsevier Sequoia, Niederlande 1987, S. 303-317
- [67] **Rademakers, P.; Hesseling, W.; Wetering, J. van de:** Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine. TNO Industrial Technology, Report I02/01333/RAD, CEF-12, Project Number 007.61037/01.01 2002 [Postanschrift: TNO Industrial Technology, Laan van Westenenk 501, P.O. Box 541, NL-7300 AM Apeldoorn; www.tno.nl]
- [68] **Haider, F.; Waldmann, S.; Warnecke, R.:** Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten. VDI Wissensforum Seminar 430505: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen. Hannover 14./15.06.2005, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 2005
- [69] **Spiegel, W.; Herzog, T.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.:** Dynamische chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion von Verdampfer- und Überhitzerbauteilen aufgrund spezieller Belagsentwicklungen – Häufiger Befund in Abfall- und Biomasse-gefeuerten Dampferzeugern. In: VGB PowerTec 1/2 2005, S. 89-97
Verfügbar unter www.chemin.de
- [70] **Hohmann, U.; Mohr, G.:** Hochtemperaturkorrosion an Biomassekesseln. In: VGB PowerTech 6 2005, S. 47-52
- [71] **Cooper, C.; Kiser, S. D.; Baker, B. A.; Webster, D. J.:** Welding and corrosion-resisting attributes of Inconel Filler Metal 622 combine for superior performance in boiler overlays. Vortrag Stainless Steel World, Proceedings
- [72] **Herzog, T.; Metschke, J.:** Korrosionbeständigkeit von Schweißplattierungen (Alloy 625) mit unterschiedlichen Eisenaufmischungen, Schott-Verdampferrohre nach 35.000 Betriebsstunden. Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar Februar 2005
Verfügbar unter www.chemin.de
- [73] **DuPont, J. N.; Rubino, C. V.; Marder, A. R.:** Solidification and Weldability of Nb-bearing Superalloys. Welding Journal 10 1998, S. 417-431
- [74] **Thomé-Kozmiensky, K. J.:** Thermische Abfallbehandlung. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin 1994
- [75] **Spiegel, M.:** Erscheinungsbild der salzschmelzeninduzierten Korrosion in der Praxis. In: Born, M.: Dampferzeugerkorrosion. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2005, S. 69-78
- [76] **Spiegel, W.; Herzog, T.:** Betriebserfahrungen mit auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen („Cladding“) im Verdampferteil der MVA's in Bezug auf Werkstoffschädigung bzw. Funktionsversagen. Vortrag zum Jünger+Gräter Forum im Müllheizkraftwerk Burgkirchen, November 2000
- [77] **Herzog, T.; Schmidl, W.:** Ansätze einer Systematik der Korrosionsphänomene für MVA. In: Born, M.: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2003, S. 345-353

- [78] **Abels, J. M.; Strehblow, H. H.:** A surface analytical approach to the high temperature chlorination behaviour of Inconel 600 at 700°C. In: Corrosion Science Vol. 39 No. 1 1997, S. 115-132
- [79] **Ishitsuka, T.; Koichi, N.:** Stability of protective oxide films in waste incineration environment – solubility measurement of oxides in molten chlorides. In: Corrosion Science Vol. 44 No. 2, S. 247-263
- [80] **Ishitsuka, T.; Koichi, N.:** Solubility study on protective oxide films in molten chlorides created by refuse incineration environment. Nace Conference 1999, Paper No. 78
- [81] **Asteman, H.; Spiegel, M.:** Investigation of HCl (g) attack on preoxidized pure Fe, Cr, Ni and commercial 304 steel at 400°C. In: Corrosion Science Vol. 49 No. 9 2007, S. 3626-3637
- [82] **Rapp, R. A.; Goto, K. S.:** Hot corrosion of metals by molten salts. In: Braunstein, J.; Selman, J. R.: Molten Salts. The Electrochemical Society, Pennington 1981
- [83] **Spiegel, M.:** Hochtemperaturkorrosion niedrig- und hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen. VDI-Berichte Reihe 5 Nr. 371, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1994
- [84] **Sorell, G.:** The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants. In: Materials at high temperatures Vol. 14 No. 3 1997, S. 207-220
- [85] **Effertz, P. H.; Wieme, D.:** Mechanismen und Schadensformen der Hochtemperaturkorrosion an Überhitzerrohren steinkohlegefeuerter Großkessel. In VGB Kraftwerkstechnik 7 1979, S. 595-608
- [86] **Boonsongsup, L.; Iisa, K.; Frederick, W. J.:** Kinetics of the sulfation of NaCl at combustion conditions. In: Industrial & Engineering Chemistry Research Vol. 36 1997, S. 4212-4216
- [87] **Fielder, W. L.; Stearns, C. A.; Kohl, F. J.:** Reactions of NaCl with gaseous SO₃, SO₂ and O₂. In: Journal of the Electrochemical Society Vol. 131 No. 10 1984, S. 2414-2417
- [88] **Khanna, A. S.:** Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion. ASM International 2002
- [89] **Kawahara, Y.:** High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment. In: Corrosion Science Vol. 22 No. 2 2002, S. 223-245
- [90] **Kawahara, Y.:** Evaluation of high-temperature corrosion life using temperature gradient corrosion test with thermal cycle component in waste combustion environments. In: Materials and Corrosion Vol. 57 No. 1 2006, S. 60-72
- [91] **DIN EN 1559-1:** Gießereiwesen – Technische Lieferbedingungen – Teil 1: Allgemeines. 2009
- [92] **Cha, S. C.; Spiegel, M.:** Local reactions of KCl particles with iron, nickel and chromium surfaces. In: Materials and Corrosion 57 2006, S. 159-164
- [93] **Henderson, P.; Szakálos, P.; Petterson, R.; Andersson, C.; Högberg, J.:** Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers. In: Materials and Corrosion Vol. 57 No. 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006, S. 128-134
- [94] **Frandsen, R. B.; Montgomery, M.; Larsen, O. H.:** Field test corrosion experiences when co-firing straw and coal: 10 year status with Elsam. In: Materials at high temperatures Vol. 24 No. 4 2007, S. 343-349
- [95] **Andersson, P.; Norell, M.:** Field test of superheater corrosion in a CFB waste boiler. In: Materials and Corrosion 56 2005, S. 449-459
- [96] **Montgomery, M.; Vilhelmsen, T.; Jensen, S. A.:** Potential high temperature corrosion problems due to co-firing biomass and fossil fuels. In: Materials and Corrosion 59 2008, S. 783-793
- [97] **Metschke, J.:** Qualitätssicherung bei der Auftragsgeschweißung von Nickelbasislegierungen, in: VGB PowerTech 3 2003, S. 87-89
- [98] **Kawahara, Y.; Kira, M.:** Corrosion Prevention of Waterwall Tube by Field Metal Spraying in Municipal Waste Incineration Plants. In: Corrosion Vol. 53 No. 3, NACE International 1997, S. 241-251
- [99] **Gemeinschaft Thermisches Spritzen e. V.:** www.gts-ev.de
- [100] **ASM International:** Handbook of Thermal Spray Technology, Materials Park Ohio 2004
- [101] **Heinrich, P.:** Thermisches Spritzen – Fakten und Stand der Technik. In: Jahrbuch Oberflächentechnik (Bd. 48), Metall-Verlag GmbH, Berlin/Heidelberg 1992

- [102] **Krüger, J.:** Thermische und mechanische Beanspruchung von Feuerfestmaterialien in Müllverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.: Optimierung der Abfallversorgung (Bd. 1). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2004, S. 565-580
- [103] **Spiegel, W.; Barth, E.; Wagner, H.:** Schadensprozesse an Feuerfestauskleidungen in Müllverbrennungsanlagen – Vorsorge durch periodische Kontrolle. In: VGB KraftwerksTechnik 10 1998, S. 154-163
- [104] **Spiegel, W.; Krüger, J.; Herzog, T.:** Haltbarkeit von SiC-Materialien in Müllverbrennungsanlagen: Chemische Signaturen und thermodynamische Berechnungen als Instrument zur Prognose und Optimierung. Vortrag zur VGB-Fachtagung „Thermische Abfallverwertung 1999“, September 1999
- [105] **Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau e. V.:** Fachkunde für den Feuerungs- und Schornsteinbauer- Teil 1 Feuerfestbau. Düsseldorf 1998²
- [106] **Horn, M.; Imle, J.:** Neuentwickelte Feuerfestauskleidungskonzepte für Wirbelschicht- und Zementanlagen, die mit Ersatzbrennstoffen befeuert werden. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 7). TK Verlag Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2010, S. 359-380
- [107] **Martin, J. J. E.:** Maximale Baugröße von Abfallverbrennungseinheiten. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 2). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2007, S. 3-18
- [108] **Krüger, J.:** Verhalten von Tropfen bei der Online-Kesselreinigung mit Wasser. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 7). TK Verlag Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2010, S. 313-325
- [109] **Otsuka, N.:** A thermodynamic approach on vapor-condensation of corrosive salts from flue gas on boiler tubes in waste incinerators. In: Corrosion Science 50 2008, S. 1627-1636
- [110] **Krüger, J.:** Zum Verhalten von Schwefel in Abfallverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 6). TK Verlag Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009, S. 479-503
- [111] **Albert, F.-W.:** Eindämmung MVA-spezifischer Korrosion: Betriebsorganisation, Instandhaltung, Prozessführung. In: Born, M.: Dampferzeugerkorrosion 2009. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2009, S. 51-74
- [112] **Krüger, S.:** Wärmestrommessung an Membranwänden von Dampferzeugern. TK Verlag Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009
- [113] **Beckmann, M.; Krüger, S.; Magel, G.; Spiegel, W.:** Online-Bestimmung des Wärmestroms auf Membranverdampferwände von Dampferzeugern. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 2). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2007, S. 641-658
- [114] **Waldmann, B.; Schrupp-Heidelberger, D.; Stöcker, B.; Haider, F.; Horn, S. R.; Maisch, S.; Warnecke, R.:** Online-Korrosionsüberwachung als Instrument zur Bekämpfung der Dampferzeugerkorrosion – Strategien verwirklichen und in Echtzeit überprüfen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 7). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2010, S. 289-300
- [115] **Deuster, M.:** Mit Schallgeschwindigkeit berührungslos hohe Gastemperaturen messen. In: MSR Magazin 12 1998, Vereinigte Fachverlage GmbH, S. 508-509
- [116] **Evseeva, N. N.; Bergman, A. G.:** Reciprocal system of sodium and zinc chlorides and sulfates. Izv. Sect. Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR, Vol. 21 1952, S. 208-227
- [117] **Akopov, E. K.; Bergman, A. G.:** Decomposition of the solid solutions in the reciprocal system of the chlorides and sulfates of sodium and potassium. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 4 No. 7 1959, S. 745-747
- [118] **Lushnaya, N. P.; Evseeva, N. N.; Vereshchetina, I. P.:** Physical properties of salt melts and the nature of their structural parts. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 1 No. 7 1956, S. 35-45
- [119] berechnet mit FactSage 2007/2008
- [120] **Akopov, E. K.; Bergman, A. G.:** Decomposition of the solid solutions in the reciprocal system of the chlorides and sulfates of sodium and potassium. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 4 No. 7 1959, S. 745-747
- [121] **Dombrovskaya, O. S.:** Double decomposition in the absence of a solvent. Izv. Sect. Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR, Vol. 11 1938, S. 135-150
- [122] **Rowe, J. J.; Morey, G. W.; Zen, C. S.:** The quinary reciprocal salt system Na, K, Mg, Ca/Cl, SO₄ – A review of the literature with new data. Usgs Paper 741, USGPO, Washington 1972