
Entwicklung einer Sonde zur Online-Messung von Verdampferwandkorrosion

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Ingo Sebastian Zorbach, geboren in Bad Mergentheim
D17 – Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt
Darmstadt 2013



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



EST

Genehmigte Dissertation von Ingo Sebastian Zorbach

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple

Nebenberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner

Tag der Einreichung: 07.12.2012

Tag der Prüfung: 05.02.2013

„Nichts beflügelt die Wissenschaft so,
wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur.“

Arno Penzias, *26.04.1933
1978 Nobelpreis für Physik
Entdecker der kosmischen Hintergrundstrahlung

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den 28. Mai 2013

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt im Zeitraum von Mai 2008 bis Dezember 2012.

Für das Gelingen dieser Arbeit bin ich vielen Unterstützern zu Dank verpflichtet:

Vor allem möchte ich meinem Doktorvater, Professor Dr.-Ing Bernd Epple, für die Möglichkeit danken, diese Arbeit bei ihm durchzuführen sowie für das Vertrauen, das er in mich gesetzt hat.

Prof. Dr.-Ing Matthias Oechsner möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation und für die Anmerkungen danken, die diese Arbeit verbessert haben.

Ich danke allen meinen Kollegen am EST, mit denen ich die letzten Jahre und zum Teil auch mein ganzes Studium verbracht habe. Sie haben mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden und damit zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Besonderen Dank gilt dabei Herr Dipl.-Ing. Michael Wiczorek, mit dem ich Messungen in Scholven, Jänschwalde und Braunschweig durchführte sowie Herrn Dr.-Ing. Jochen Ströhle für die vielen Anregungen zu dieser Arbeit.

Herrn Dr. Thomas Brunne und Herrn Klaus-Jürgen Wieland danke ich für die Gelegenheit, im Kraftwerk Jänschwalde umfangreiche Untersuchungen durchführen zu dürfen und für die stete Unterstützung meiner Arbeit.

Während meiner Zeit am EST haben mir Studenten als HiWis oder bei ihren Abschlussarbeiten jede Menge Arbeit abgenommen. Danken möchte ich deshalb besonders: M.Sc. Marko Glotzbach, Dipl.-Ing. Wilhelm Röder, B.Sc. Adrian Feuerstein, B.Sc. Daniel Niedballa und B.Sc. Kerstin Becker

Mein ganz besonderer Dank gilt allerdings meiner Frau. In der Endphase dieser Arbeit hat sie sehr viel Geduld und Verständnis bewiesen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	X
Abkürzungsverzeichnis.....	XI
1 Einleitung.....	1
1.1 Werkstoff und Werkstofftemperatur.....	2
1.2 Chemische Belastung.....	3
1.3 Stickoxidbildung und gestufte Verbrennung.....	3
1.4 Einflüsse aus der Betriebsführung.....	5
1.5 Inhalt der vorliegenden Arbeit.....	7
2 Hochtemperaturkorrosion.....	8
2.1 Korrosion durch Einwirkung von Chlor.....	10
2.2 Korrosion durch Einwirkung von Schwefel.....	14
2.3 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung.....	16
3 Korrosionssonden zur Messung von Hochtemperaturkorrosion.....	18
3.1 Offline Messung der Korrosion.....	18
3.2 Online-Messung mittels des elektrischen Widerstands.....	19
3.3 Online-Messung mittels elektrochemischer Verfahren.....	21
3.3.1 Der Lineare Polarisationswiderstand.....	27
3.3.2 Techniken zur Messung des Linearen Polarisationswiderstandes.....	28
3.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	32
3.3.4 Messung des Elektrochemischen Rauschens.....	36
3.3.5 Berechnung der Korrosionsrate aus dem Polarisationswiderstand.....	38
4 Beschreibung der entwickelten Online-Korrosionssonde.....	40
4.1 Aufbau der Korrosionssonde.....	41
4.2 Aufbau der Sensoren.....	42
4.3 Kühlung der Sensoren.....	43
4.4 Aufbau einer Online-Korrosionsmessung mit einem ER-Sensor.....	47
5 Durchgeführte Online-Korrosionsmessungen.....	48
5.1 Messungen im Steinkohlekraftwerk Scholven.....	49
5.1.1 Ergebnisse.....	51
5.1.2 Fazit.....	53
5.2 Messungen im Braunkohlekraftwerk Jänschwalde.....	54
5.2.1 Messungen am Dampferzeuger F2.....	55
5.2.2 Messungen am Dampferzeuger D1.....	69
5.3 Messungen an einer 30MWth-Oxyfuel-Pilotanlage.....	79
5.3.1 Ergebnisse der Messungen.....	82
5.4 Vergleich der Messungen und Diskussion der Ergebnisse.....	85
6 Modellbildung.....	87
6.1 Experimentelle Untersuchung am Flugstromreaktor des EST.....	87
6.2 Modellierung der Bildung von H ₂ S im Rauchgas einer Braunkohlefeuerung.....	90
6.3 Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der Korrosion ferritischer Werkstoffe ...	92

7	Zusammenfassung und Ausblick	95
8	Anhang.....	106

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Querschnitt einer abgezehrten Membranwand eines Braunkohledampferzeugers. Bild entnommen aus:[17]	8
Abbildung 2-2:	Querschnitt durch ein abgezehrtes Verdampferrohr nach nur 21.000h Betrieb. Bild entnommen aus [5]	9
Abbildung 2-3:	Modell der Hochtemperaturchlorkorrosion nach [4]; blaue Pfeile: Diffusion zum Werkstoff hin, rote Pfeile: Diffusion vom Werkstoff weg	11
Abbildung 2-4	Schematischer Überblick über die möglichen Korrosionsmechanismen in oxidierender Atmosphäre. Bild nach [21]	12
Abbildung 2-5:	Phasendiagramm des binären Gemischs $\text{FeCl}_2\text{-NaCl}$. Bild entnommen aus [26].....	13
Abbildung 2-6:	Mit HSC Chemistry 7 selbst berechnetes Stabilitätsdiagramm von Eisenverbindungen in Abhängigkeit des Sauerstoff- und Schwefeldioxidpartialdrucks bei $T=375\text{ °C}$. Eingezeichnet sind die berechneten Partialdrücke von Sauerstoff und Schwefeldioxid bei der Verbrennung von Lausitzer Braunkohle mit unterschiedlichen Luftzahlen	15
Abbildung 2-7:	Querschnitt eines Sulfidzunders einer Fe-Cr-Legierung, der bei 850 °C entstanden ist. Bild entnommen aus [28]	16
Abbildung 2-8:	Zusammensetzung und Korrosionspotenzial verschiedener Brennstoffe. Diagramm nach Salmenoja[31] und Born[24]. Brennstoffdaten entnommen aus Oleschko[32] u. Born[24]. Aufgetragen sind auch die drei Projektkohlen des COORETEC Projektes (Lausitz TBK, Steinkohle aus Sosnica und Steinkohle aus Kleinkopje).....	17
Abbildung 3-1:	elektrisches Ersatzschaubild der ER-Messung: Sensorwiderstand R_S , Referenzwiderstand R_R und Umgebungswiderstand R_U sind parallel geschaltet. Mit einer Spannungsquelle wird ein Strom I_S im Sensor erzeugt, der durch ein Messgerät erfasst wird.....	19
Abbildung 3-2:	ER-Sonde CEION von CORMON mit spiralförmigem Sensor und keramisch beschichtetem Referenzelement mit zugehöriger Auswerteelektronik.....	21

Abbildung 3-3:	lokales Korrosionselement mit anodischer und kathodischer Teilreaktion. Das Metallion tritt aus dem Werkstoff aus und geht in den Elektrolyten über. Bild aus [33]	22
Abbildung 3-4:	Stromdichte-Überpotenzialkurve. Die Kurve ist der Stromdichte ist auf die jeweiligen maximal möglichen Austauschstromdichten bezogen. Es gilt: $\Delta E = E - E_0 = \eta$, Bild aus [37].....	24
Abbildung 3-5:	Verlauf der Austauschstromdichte bei Variation des Durchtrittsfaktors α . Bild entnommen aus [37].....	25
Abbildung 3-6:	Verlauf der Stromdichte-Überspannungskurve in einer halblogarithmischen Darstellung nach [37] und [39].	27
Abbildung 3-7:	Messanordnung zur Messung des Linearen Polarisationswiderstandes. .	29
Abbildung 3-8:	elektrischer Schaltplan des in dieser Arbeit verwendeten CorrTan MV von Pepperl&Fuchs, Mannheim. Bild entnommen aus [51]	30
Abbildung 3-9:	zeitlicher Verlauf der harmonischen Verzerrungsanalyse, wie sie in den CorrTran MV integriert ist. Die HDA wird im Zeitraum mit der Bezeichnung „102“ bei einer Frequenz von 100mHz durchgeführt. Bild entnommen aus [51]	32
Abbildung 3-10:	elektrische Ersatzschaltbilder für die Beschreibung der Phasengrenzfläche Metall/Umgebung	33
Abbildung 3-11:	Darstellung der komplexen Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene..	34
Abbildung 3-12:	typische Ergebnisse von impedanzspektroskopischen Untersuchungen. Bilder entnommen aus [56]	34
Abbildung 3-13:	Vergleich herkömmliche Strommessung links mit Zero Resistance Ammetry (ZRA) rechts.....	36
Abbildung 4-1:	Baugruppen der Korrosionssonde: (1) Adapterflansch mit Spannbuchse, (2) Elektroden mit Sensorträger, (3) Kühllanze, (4) Schaltkasten, (5) Wetterschutzhaube (darunter: nicht sichtbar: Ventilsystem)	41
Abbildung 4-2:	Sensoren der Korrosionssonde und wesentliche Teile der Kühlung. Blau dargestellt sind die Elektroden (A), die mit dem Sensorträger (D) in die Kühllanze (E, durchsichtig) eingebaut werden. In der Kühllanze sitzt ein Kühlkörper (B) und an der Spitze ein massiver Trägerkopf. Kontaktiert werden die Sensoren an den federgespannten, vergoldeten Sensorleitungen (C)	42

Abbildung 4-3:	links: mittels Plasmaspritzen mit einer Aluminiumoxidkeramik beschichtete Rückseiten dreier Sensoren (mit angeschweißten Sensorleitungen); rechts: Sensor von schräg vorne betrachtet. Der Rand des Sensors ist ebenfalls beschichtet. Beide Bilder entnommen aus [59] 43	
Abbildung 4-4:	Bilder des Kühlkörpers und Schnitt durch die Kühllanze. Zu erkennen ist der innenliegende Kühlkörper der Sonde (rot), mit dem der Wärmeübergang zum Kühlwasser verbessert wird. 44	44
Abbildung 4-5:	Temperaturverlauf in der Lanzenspitze für drei verschiedenen Wärmestromdichten am Sensor. Rechts: Darstellung des Wärmeflusses; Darstellung rotationssymmetrisch: jeweils die linke Kante ist die Rotationsachse; Auslegungspunkt: 300kW/m^2 44	44
Abbildung 4-6:	Schematischer Aufbau des Lanzenkühlsystems für die Messsysteme in Jänschwalde (2011) und Schwarze Pumpe (2012) 45	45
Abbildung 5-1:	Position der Korrosionssonden bei den Messungen am Block F, Kraftwerk Scholven. Kesselquerschnitt entnommen aus [6] 50	50
Abbildung 5-2:	Links: LPR-Korrosionssonde an der Luke des unteren Ölbrenners der Kohleebene 3. (A) LPR-Korrosionssonde, (B) Steuerungseinheit, (C) Zündlanzen und Brennerinstrumentierung; Rechts: ER-Korrosionssonde an der Luke des oberen Ölbrenners der Kohleebene 3. (A) ER-Sonde mit Heizung, (B) Filter für Online-Gasanalyse und GC, (C) Gaschromatograph, (D) Onlnie-Gasanalyse, (E) oberer Ölbrenner 50	50
Abbildung 5-3:	Vergleich der gemessenen Korrosionsraten der ER-Sonde und der LPR-Sonde..... 51	51
Abbildung 5-4:	LPR-Korrosionssonde vor und nach dem Einsatz im Block F..... 52	52
Abbildung 5-5:	Ansicht des Kraftwerks Jänschwalde vom Aussichtspunkt „Bärenbrücker Höhe“ 54	54
Abbildung 5-6:	Position der LPR-Korrosionssonde am Dampferzeuger F2 in Jänschwalde. Links mit eigenen Anmerkungen ergänztes Kesselschnittbild entnommen aus [14]. Rechts: Foto der Einbausituation. Anmerkungen: (A) Einbauort, (B) Verbrennungslüfte, (C) Bekohlung Hauptbrenner, (D) Bekohlung Brüdenbrenner, (E) Kanal für Rauchgasrücksaugung zur Mühle, (F) Luftkanal Ausbrandluft 55	55

Abbildung 5-7:	schematischer Aufbau der Gasanalytik bei den Versuchen im Kraftwerk Jänschwalde. (A): beheizter Gasentnahmefilter, (B): Rauchgaskühler und Entfeuchter, (C): kontinuierliche FTIR Gasanalyse, (D): Agilent GC6890 Gaschromatograph und Quadrupol-Massenspektrometer MS5975C.....	56
Abbildung 5-8:	Ausschnitt aus einem typischen Total Ion Chromatogram (TIC) einer Rauchgasprobe aus dem Dampferzeuger F2 des Kraftwerks Jänschwalde vom 17.10.2009, 12:26 Uhr. Zu erkennen sind die Hauptbestandteile CO ₂ , CO und N ₂ sowie die schwefelhaltigen Spezies H ₂ S, COS und SO ₂ .	57
Abbildung 5-9:	Häufigkeitsverteilung der am Dampferzeuger F2 gemessenen Konzentrationen von H ₂ S und COS.....	58
Abbildung 5-10:	Ermittelter Zusammenhang zwischen der gemessenen COS-Konzentration und der gemessenen H ₂ S-Konzentration am Dampferzeuger F2 in Jänschwalde.....	59
Abbildung 5-11:	Vergleich der gemessenen H ₂ S-Konzentrationen mit den gemessenen Konzentrationen von CO und O ₂ am 20. Oktober 2009.....	60
Abbildung 5-12:	Berechnete Konzentrationsverteilung von H ₂ S an der Wand des Dampferzeugers F2 in Jänschwalde [64]. Roter Pfeil: Einbauposition der Gasanalyse	61
Abbildung 5-13:	Am Dampferzeuger F2 gemessene Korrosionsrate (unten) sowie deren zeitliches Integral (oben). Aus der mittleren Steigung der Abzehrung kann man die mittlere Korrosionsrate berechnen.....	62
Abbildung 5-14:	Übersicht über die gemessene Korrosionsrate, Pitting-Faktor und Leitfähigkeit der Ascheschicht an der Sonde während der Messungen ..	63
Abbildung 5-15:	Sonde nach dem Ausbau aus dem Dampferzeuger F2	64
Abbildung 5-16:	Links: Lanzenkopf von unten betrachtet. Man kann den Kupferkühlkörper und die drei keramikummantelten Sensorleitungen erkennen. Eingezeichnet sind die beiden durchgeführte Schnitte durch den Lanzenkopf; Rechts: Schnittfläche „Segment 1“ mit drei genauer untersuchten Positionen. Zu erkennen ist der Aufbau des Sensors und die anhaftenden Aschepartikel. (Beide Bilder entnommen aus [65])	65
Abbildung 5-17:	Aufbau der Ascheschichten am Rand des Sensors (Position 3 in Abbildung 5-16). Linke und mittlere Aufnahme: schichtweiser Aufbau der Oxid-/Ascheschicht bei verschiedenen Vergrößerungen. Rechts: Oxidation	

	des Werkstoffs entlang der Korngrenzen (Alle drei Bilder entnommen aus [65])	65
Abbildung 5-18:	EDX Element Mapping der Oxid-/Ascheschicht auf dem Sensor (Bilder entnommen aus [66], erweitert durch eigene Einfärbung und Markierung). Rote Linie: Grenze zum unbeeinflussten Grundwerkstoff. Bei den gezeigten Elementen handelt es sich (jeweils von links nach rechts): erste Zeile: Kohlenstoff, Eisen, Sauerstoff und Schwefel; zweite Zeile: Magnesium, Calcium, Kalium und Silizium; dritte Zeile: Foto der Analysezone, Aluminium, Phosphor und Titan.....	67
Abbildung 5-19:	Kombination von REM-EDX Daten: Rot: Eisen, gelb: Schwefel, blau: Sauerstoff: (A) Bereiche mit Schwefel und Eisen ohne Sauerstoff; (B) Bereiche mit Eisen und Sauerstoff ohne Schwefel; (C) Bereich eines calciumhaltigen Einschlusses	68
Abbildung 5-20:	verwendete Einbaupositionen (Pos.1 bis Pos.6) für die LPR-Korrosionssonden im Dampferzeuger D1, Jänschwalde. Erläuterungen: SB10 und SB60 Vorderwandstaubbrenner; WLB: Wasserlanzenbläser; RL: Revisionsluke; (A) abgestrahlte Testfelder mit Schutz-Cladding; Die gegenüberliegende Rückwand ist gleichartig aufgebaut.	69
Abbildung 5-21:	Position der LPR-Korrosionssonden am Dampferzeuger D1 in Jänschwalde. Links mit eigenen Anmerkungen ergänztes Kesselschnittbild entnommen aus [10]. Rechts: Steuerung der Korrosionssonden mit Datenerfassung und Kühlsystem auf der +19,2 m Bühne am Dampferzeuger D1.	70
Abbildung 5-22:	Panoramabild der vier LPR-Korrosionssonden, eingebaut im Dampferzeuger D1 des Kraftwerks Jänschwalde (Bild: Februar 2011) ..	71
Abbildung 5-23:	zeitliches Integral der gemessenen Korrosionsraten an den sechs Messpositionen am Dampferzeuger D1. Jede der vier Sonden hat eine eigene Farbe, sodass der Wechsel der Messpositionen nachvollziehbar ist. Die Lücken sind bedingt durch die Zeiten, in denen die Anlage nicht betrieben wurde.	72
Abbildung 5-24:	Verteilung der gemittelten Korrosionsraten auf der Verdampferwand des Dampferzeugers D1; Erläuterungen: SB10 und SB60 Vorderwandstaubbrenner; WLB: Wasser-lanzenbläser; RL: Revisionsluke;74	

Abbildung 5-25:	Einfluss der Temperatur und des Mühlenbetriebs auf die Korrosion. Die Temperatursprünge werden durch Ablösen der Asche an der Sonde und dem dadurch plötzlich höheren Wärmestrom verursacht. Die Mühlen sind in Betrieb, wenn ein Wert >0 angezeigt ist.....	75
Abbildung 5-26:	Verlagerung der Staubflammen durch die abgeschaltete Mühle (oben links, SB10) von der Brennkammermitte weg. Bild entnommen aus [64]	76
Abbildung 5-27:	Verteilung von Asche auf der Rückwand des Dampferzeugers D1 nach dem Abschalten für die Revision im Sommer 2011. Rechts: Ascheanlagerungen der Rückwand in Höhe der Staub-brenneroberkante durch eine Luke (gelber Kreis, links) der linken Seitenwand fotografiert.	78
Abbildung 5-28:	Aufbau des Dampferzeugers der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe. Rote Punkte: Position der genutzten Messöffnungen auf Level 4, Quelle: [67].....	79
Abbildung 5-29:	Korrosionssonden, die in der Oxyfuel-Forschungsanlage Schwarze Pumpe eingesetzt wurden. Links: Sonde 1 mit 16Mo3 als Sensormaterial, Mitte: Sonde 2 mit 13CrMo44 als Sensormaterial und rechts: Schaltanlage mit Datenverbindung.....	80
Abbildung 5-30:	Aufbau des Datennetzes bei der Messung in Schwarze Pumpe	81
Abbildung 5-31:	Vergleichsbilder der Sonde mit 13CrMo44 als Sensorelement zu verschiedenen Zeitpunkten; links: Dezember 2011, Mitte: April 2012, rechts: Juni 2012.....	82
Abbildung 5-32:	Messergebnisse der Online-Korrosionsmessungen am Oxyfuel-Dampferzeuger in Schwarze Pumpe. Oben: Sensortemperaturen in $^{\circ}\text{C}$, Mitte: gemessene Korrosionsraten in $[\text{mm}/\text{a}]$, Unten: gemessene Pitting-Faktoren $[\text{o.E.}]$	83
Abbildung 5-33:	Arrhenius-Diagramm der Korrosionsrate in Abhängigkeit von der Sensortemperatur.....	84
Abbildung 6-1:	Flugstromreaktor des EST mit angeflanschter Gasentnahmesonde (rechts)	87
Abbildung 6-2:	Bildung von Schwefelwasserstoff bei der unterstöchiometrischen Verbrennung von Lausitzer Trockenbraunkohle (TBK) bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	88

Abbildung 6-3:	Vergleich des abgeleiteten Modells der H ₂ S-Bildung bei unterschiedlichen Temperaturen und Luftzahlen mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsrechnungen	91
Abbildung 6-4:	Mit Gl. 6-4 (modifiziert, nach [70]) berechnete Korrosionsraten für 16Mo3 in H ₂ S-haltiger Atmosphäre	93
Abbildung 6-5:	Mit Gl. 6-5 berechnete Korrosionsraten in [mm/a] von 16Mo3 in H ₂ S-haltiger Atmosphäre bei unterschiedlichen Luftzahlen der Verbrennung und unterschiedlichen Werkstofftemperaturen.	94
Abbildung 8-1:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 350 °C	109
Abbildung 8-2:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 375 °C	109
Abbildung 8-3:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 400 °C	110
Abbildung 8-4:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 450 °C	110
Abbildung 8-5:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 500 °C	111
Abbildung 8-6:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 550 °C	111
Abbildung 8-7:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 600 °C	112
Abbildung 8-8:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 350 °C	113
Abbildung 8-9:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 375 °C	113
Abbildung 8-10:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 400 °C	114
Abbildung 8-11:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 450 °C	114
Abbildung 8-12:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 500 °C	115
Abbildung 8-13:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 550 °C	115
Abbildung 8-14:	Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 600 °C	116

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	Übersicht wesentlicher Eigenschaften von Überhitzer und Verdampferwand; Quellen: [5],[6],[7].....	2
Tabelle 1-2:	aktuelle Grenzwerte der 13. BImSchV für Anlagen mit festen Brennstoffen und mehr als 100 MW Feuerungswärmeleistung.....	3
Tabelle 3-1:	Übersicht über häufig eingesetzte Offline-Messverfahren.....	19
Tabelle 3-2:	Bewertung des Pitting-Faktors.....	37
Tabelle 5-1:	Temperaturprogramm des GC/MS.....	57
Tabelle 5-2:	Vergleich der durchgeführten Messungen.....	85
Tabelle 6-1:	Zusammensetzung der Braunkohle.....	90
Tabelle 6-2:	Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaß.....	91
Tabelle 8-1:	Ergebnisse der simulierten Verbrennung von Lausitzer Braunkohle mit der in Tabelle 6-1 angegebenen Zusammensetzung. Angegeben sind jeweils die natürlichen Logarithmen der Partialdrücke der entsprechenden Spezies.....	106
Tabelle 8-2:	Übersicht der Spezies, die in der Gleichgewichtsberechnung mit Aspen Plus betrachtet wurden. Tabelle entnommen aus [69].....	107
Tabelle 8-3:	Aus der Korrosionsrate berechnete integrale Abzehrung und mittlere Korrosionsrate für die Messpositionen 1-6.....	108

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Symbole

Symbol	Bedeutung
a_{Ox}	Aktivität des oxidierenden Redoxpartners
a_{Red}	Aktivität des reduzierenden Redoxpartners
A_{Korr}	Fläche des Korrosionsangriffs
b	Breite
B	B-Wert (Stern-Geary-Konstante)
b_{K}	kathodische Tafelkonstante
b_{A}	anodische Tafelkonstante
BImSchV	Bundes-Immisionsschutz-Verordnung
BMCR	Boiler Mean Continuous Rating, max. Dampferzeuger-Dauerleistung
C	elektrische Kapazität
C_{korr}	Korrosionsrate
CCS	Carbon Capture and Sequestration, auch Carbon Capture and Storage
COS	Carbonylsulfid
E	Potential
E_0	Gleichgewichtspotential
ΔE	Überpotential
F	Faraday-Konstante, 96485.34 C/mol
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC/MS	Gaschromatograph mit angeschlossenem Massenspektrometer
I	Stromstärke
I_0	Anodenstrom am Gleichgewichtspotential
I_{korr}	Korrosionsstrom
j_a	anodischen Stromdichte
j_k	kathodische Stromdichte
J_{Korr}	Korrosionsstromdichte
j	Summenstromdichte
ΔI_{A}	anodischer Teilstrom
L	Induktivität
L	Länge
M	Molmasse des korrodierenden Werkstoffs

M^{n+}	positiv geladenes Metallion
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
p_{FeCl}	Partialdruck von Eisenchlorid
PF	Pittingfaktor
PLOT	Porous Layer Open Tubular Trennsäule für GC/MS-Anwendungen
Q	Volumenstrom
R	allgemeine Gaskonstante
R_{LT}	Ladungstransferwiderstand
R_{LPR}	linearer Polarisationswiderstand
R_S	ohmscher Sensorwiderstand
R	ohmscher Widerstand
R_B	Bürdenwiderstand
R_N	Rauschwiderstand
S	Oberfläche der Elektroden
S	Dicke
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung, Potentialdifferenz
$Z(\omega)$	Impedanz
z	Anzahl der an einer Korrosionsreaktion teilnehmenden Elektronen

Chemische Verbindungen

Symbol	Bedeutung
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
Fe ₂ O ₃	Hämatit
Fe ₃ O ₄	Magnetit
FeCl ₂	Eisen(II)-chlorid
FeCl ₃	Eisen(III)-chlorid
FeS	Eisensulfid, Pyrrhotin
FeS ₂	Pyrit
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
NO	Stickstoffmonooxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
S	Schwefel

griechische Symbole

Symbol	Bedeutung
α	Durchtrittsfaktor
σ	spezifische Leitfähigkeit
Φ	Potential
Θ	Phasenwinkel
σ_1	Standardabweichung der Stromschwankungen
σ_A	Standardabweichung der Potentialschwankungen
λ	Luftzahl

1 Einleitung

Durch Korrosion an Bauteilen entstehen jedes Jahr Schäden in Höhe von etwa 3,3 Billionen US\$ [1]. Geschädigte Teile müssen ausgetauscht werden, wodurch es zu geplanten und auch ungeplanten Stillständen von technischen Anlagen kommt.

In der DIN EN ISO 8044:1999 [2] wird Korrosion als eine „*physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann*“ definiert. In der genannten Norm werden 37 verschiedene Erscheinungsformen genannt. Darunter fallen zum Beispiel elektrochemische Korrosion, Gaskorrosion, Hochtemperaturkorrosion oder auch Spannungsrisskorrosion.

Im Jahr 2011 wurden in Deutschland 57,8% der erzeugten Bruttostrommenge aus fossilen Energieträgern gewonnen (Braunkohle 24,6%, Steinkohle 18,5%, Erdgas 13,6% und Erdöl 1,1%; [3]). Durch die fluktuierende Bereitstellung der erneuerbaren Energien wird die Verfügbarkeit von Kraftwerken, die jederzeit verlässlich Strom erzeugen können, für die Netzstabilität immer wichtiger. Gerade diese Anlagen sind allerdings durch Korrosion an drucktragenden Bauteilen besonders gefährdet, wodurch kostenintensiven Stillstände resultieren können, die zu einer Beeinträchtigungen der Versorgungsqualität der Bevölkerung mit Strom und Wärme führen. Es ist deshalb für die Betreiber von Kraftwerken wichtig zu wissen, in welchem Zustand die Anlagen sind und ob möglicherweise mit Schäden zu rechnen ist.

In dieser Arbeit wurde ein Instrument entwickelt, das es ermöglicht, den Zustand von Verdampferbauteilen online zu überwachen. Die mit einem solchen Instrument ermittelten Daten können für die Revisionsplanung oder für Brennstoffbewertungen (z.B. bei der Mitverbrennung von Ersatzbrennstoffen) genutzt werden.

Die Korrosion der Dampferzeugerwerkstoffe wird wesentlich durch die im Folgenden beschriebenen Parameter beeinflusst:

1.1 Werkstoff und Werkstofftemperatur

Korrosion ist ein thermisch aktivierter Vorgang, d.h. die Reaktionsrate hängt exponentiell von der Temperatur ab. Dies hat zur Folge, dass Überhitzerrohre tendenziell einem höheren Lebensdauerverbrauch unterliegen als Verdampferrohre, bei denen Materialtemperaturen typischerweise im Bereich von 300 °C bis 450 °C liegen. Die Rauchgastemperatur im Umfeld der Verdampferwand beträgt ca. 1200 °C-1600 °C [4]. Bei Überhitzerrohren liegen die Dampftemperaturen in Anlagen, die um 1980 gebaut wurden ca. bei 535°C/540°C (ÜH/ZÜ) und bei Neuanlagen bei ca. 600 °C/610 °C (ÜH/ZÜ), was ca. einer Materialtemperatur von 550 °C bzw. 650 °C entspricht.

Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen und Wärmestromdichten der Heizflächen werden spezialisierte Werkstoffe eingesetzt. In den Verdampfern werden i.d.R. ferritische Werkstoffe wie z.B. 16Mo3 (1.5415) oder 13 CrMo 4-5 (1.7335) und seit einiger Zeit auch 7CrMoVTiB 10-10 (1.7378/T24) verwendet. Für Überhitzer setzt man martensitische Werkstoffe wie z.B. X20CrMoV 11-1 (1.4992), X10CrMoVNb 9-1 (1.4903) oder austenitische Werkstoffe wie z.B. Super 304 H oder 10 CrMO 9 10 ein.

An der Verdampferwand und am Überhitzer unterscheiden sich Werkstoff- und Rauchgastemperaturen, Wärmestromdichten, Werkstoffwahl und Gasatmosphäre deutlich. In Tabelle 1-1 sind die wichtigsten Paramater gegenübergestellt.

Tabelle 1-1: Übersicht wesentlicher Eigenschaften von Überhitzer und Verdampferwand; Quellen: [5],[6],[7]

	Verdampferwand	Überhitzer
Rauchgastemperatur	1200-1600 °C	1100-1300 °C
Materialtemperatur	300-450 °C	600-700 °C
Wärmestromdichte	200-500 kW/m ²	72-104 kW/m ²
Luftzahl	ca. 0,7-1,2	ca. 1,1-1,2
Rohrmaterial	Niedrig legierte ferritische Stähle, ferritische Chromstähle	Martensitische u. austenitische Stähle; Ni-Basis-Legierungen
Wärmeübertragung	Strahlung	i.d.R. Konvektion

1.2 Chemische Belastung

Welchen chemischen Einflüssen der Werkstoff im Betrieb ausgesetzt ist, hängt stark von den eingesetzten Brennstoffen ab. Hierbei spielen vor allem die Anteile an Schwefel und Chlor sowie die Alkalien in der Asche und damit das Ansatzverhalten im Kessel eine Rolle. Eine besondere Rolle hat der Anteil des Sauerstoffs im Rauchgas. Ist noch Sauerstoff enthalten, sind die Bedingungen in der Regel oxidierend, ist kein Sauerstoff mehr vorhanden, liegt eine reduzierende Atmosphäre vor. Das Sauerstoffangebot bestimmt maßgeblich den Aufbau der Oxidschichten auf dem Rohrwerkstoff und deren Morphologie und Stabilität.

1.3 Stickoxidbildung und gestufte Verbrennung

Moderne Feuerungssysteme sollen bereits bei der Verbrennung der Brennstoffe die Entstehung von Stickoxiden reduzieren und somit helfen, die gesetzlichen Grenzwerte einzuhalten, ohne dass an den Dampferzeugern kostenintensive DeNOx-Anlagen nötig werden, bzw. um die Betriebskosten einer installierten DeNOx-Anlage zu reduzieren. Die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte für Stickoxide für Anlagen mit einer Feuerungswärmeleistung von mehr als 100 MW nach der aktuellen 13. BImSchV sind in Tabelle 1-2 aufgelistet.

Tabelle 1-2: aktuelle Grenzwerte der 13. BImSchV für Anlagen mit festen Brennstoffen und mehr als 100 MW Feuerungswärmeleistung

Zeitbasis des Grenzwerts	Grenzwert in [mg/Nm ³] ^a
Halbstundenmittelwert	400 mg/Nm ³
Tagesmittelwert	200 mg/Nm ³
Jahresmittelwert	100 mg/Nm ³

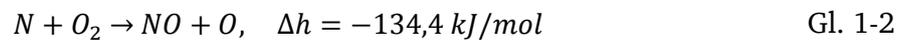
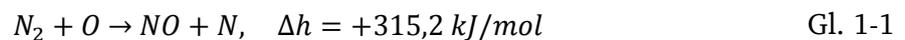
Die Emissionsbegrenzung über die Einführung eines Jahresmittelwertes gilt nur für Anlagen, die nach dem 31.12.2012 in Betrieb gehen, bzw. für die bereits bis zum 31.12.2010 ein vollständiger Genehmigungsantrag gestellt wurde und die bis zum 31.12.2013 in Betrieb gehen. Bestehende Altanlagen fallen nicht unter die, mit der aktuellen 13. BImSchV eingeführten Verschärfung der Emissionsgrenzwerte, solange nicht wesentliche Umbauten an den Anlagen durchgeführt werden [8].

^a Grenzwert ist bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 6 Vol% im Rauchgas

Die Bildung von Stickoxiden erfolgt weitestgehend durch folgende drei Mechanismen:

- Bildung von „thermischen NO_x“
- Bildung von „Brennstoff NO_x“
- Bildung von „Prompten NO_x“

Zeldovich hat in für die Bildung von thermischen NO_x bei Temperaturen oberhalb von 1300°C, bei großen Verweilzeiten und einem hohen Sauerstoffpartialdruck folgenden Mechanismus vorgeschlagen [9, 10]:



Beide Reaktionen verlaufen proportional zum Sauerstoffpartialdruck und nehmen exponentiell mit der Temperatur zu, sodass oberhalb von etwa 1000 °C mit einer Bildung von thermischen NO_x zu rechnen ist.

Als „Promptes NO_x“ bezeichnet man Stickoxide, die direkt in einer Flammenfront in Brennernähe durch das Einwirken von Kohlenwasserstoff-Radikalen auf Stickstoffmoleküle gebildet werden. Als Zwischenprodukt entsteht dabei Blausäure (HCN) [11].

Der im Brennstoff (ca. 1-2,5 Massen%) enthaltene Stickstoff wird bei der Pyrolyse und in der Phase des Koksabbrandes freigesetzt und dabei im Wesentlichen zu NO umgewandelt [9]. Das Brennstoff-NO_x stellt den Hauptanteil der gebildeten Stickoxide dar. Bei der Verbrennung von festen Brennstoffen ist die Entstehung von Stickoxiden über den Mechanismus des Prompten NO_x nicht relevant.

Die Entstehung von Stickoxiden aus dem im Brennstoff enthaltenen Stickstoff und die Entstehung von thermischen NO_x kann durch Feuerungsmaßnahmen beeinflusst werden. Hierzu wurden mehrere Möglichkeiten entwickelt, bei denen versucht wird, die Verbrennungstemperaturen zu senken und Temperaturspitzen zu vermeiden sowie das Sauerstoffangebot zu reduzieren, wodurch die Stickoxidbildung wirksam vermieden werden kann.

Zu diesen Verfahren zählen die Luftstufung und Brennstoffstufung. Bei der Luftstufung wird z.B. versucht, die Stickoxidbildung dadurch zu beeinflussen, dass bei der Verbrennung ein Sauerstoffmangel vorliegt. Durch den Sauerstoffmangel geht die Bildung von Stickoxiden zurück, da der Sauerstoff aus der Verbrennungsluft primär zur Oxidation des Kohlenstoffs

beiträgt und somit nicht zur Oxidation von Stickstoffmolekülen zur Verfügung steht. Der im Brennstoff enthaltene Stickstoff liegt dort hauptsächlich als organische Stickstoffverbindungen vor. Diese werden bei der Pyrolyse freigesetzt und zu Zwischenprodukten wie z.B. Blausäure, Ammoniak und Amine umgesetzt. Da in der Reaktionszone ein Sauerstoffmangel vorherrscht, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass bei der Oxidation der Moleküle der Stickstoff molekular freigesetzt wird und sich keine Stickoxide bilden [12].

Der Ausbrand der Kohleflamme wird über die Zugabe von Ausbrandluft (overfire-air) im oberen Bereich der Brennkammer erreicht, wobei eine Luftzahl von ca. 1,15-1,2 am Brennkammeraustritt angestrebt wird. In Braunkohlekraftwerken können, mit Stickoxidkonzentrationen am Dampferzeugeraustritt von ca. 150-200 mg/Nm^{3b}, nur durch den Einsatz von s.g. primären Schadstoffminderungsmaßnahmen bei der Verbrennung der Kohle die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte eingehalten werden. Bei Steinkohleanlagen liegen die erreichbaren Stickoxidkonzentrationen am Dampferzeugeraustritt bei ca. 350-700 mg/Nm^{3c}, weshalb bei diesen Anlagen immer eine nachgeschaltete DeNox-Anlage nötig ist. Der Grund hierfür ist der wesentlich geringere Feuchtegehalt der Steinkohle im Vergleich zur Braunkohle.

Die Verbrennung unter Sauerstoffmangel kann allerdings auch nachteilige Folgen haben. In Bereichen mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck bilden sich stark korrosive Gase wie z.B. H₂S und HCl, die mit den Brennkammerwänden reagieren können und diese dabei sehr schnell abzehren. Die Art der im Dampferzeuger eingebauten Brenner (Strahl- oder Drallbrenner) und der Einsatz von Luft- und Brennstoffstufung in der Feuerung können also Korrosion begünstigen [4]. So kam es zum Beispiel im Braunkohlekraftwerk Lippendorf zu Dampferzeugerschäden, die auf die gestufte Verbrennung der eingesetzten, schwefelreichen mitteldeutschen Braunkohle zurückgeführt wurden [13].

1.4 Einflüsse aus der Betriebsführung

Fossil befeuerte Kraftwerke müssen zunehmend ihre Leistung den stark fluktuierend einspeisenden Erneuerbaren Energien (Photovoltaik und Wind) anpassen, wobei kleinere Laständerungen (bis 5% BMCR, Boiler Mean Continuous Rating) im Rahmen der Frequenzstützung genauso auftreten wie tageweise Abschaltung von ganzen Kraftwerksblöcken. Es wird sowohl versucht zu verhindern, dass die Blöcke abgeschaltet

^b bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 6 Vol% im Rauchgas

^c bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 6 Vol% im Rauchgas

werden müssen, indem das Teillastverhalten durch Ertüchtigungen verbessert wird, als auch die abgeschalteten Kraftwerke immer schneller wieder in das Verbundnetz zu synchronisieren. Weiterhin werden erhöhte Anforderungen an die Laständerungsgradienten der Anlagen gestellt, um möglichst flexibel auf Netzschwankungen reagieren zu können.

Jeder An- und Abfahrvorgang verbraucht Lebensdauer der verbauten Komponenten, sodass bei einer Erhöhung der An- und Abfahrfrequenz auch mit einem verstärktem Lebensdauerverbrauch zu rechnen ist. Auch die durchgeführten Ertüchtigungsmaßnahmen bergen immer das Risiko, dass plötzlich, wie in der Vergangenheit schon geschehen, Probleme an den Dampferzeugern auftreten [14].

1.5 Inhalt der vorliegenden Arbeit

In dieser Arbeit wurde eine Korrosionssonde entwickelt, mit der über die Bestimmung des „Linearen Polarisationswiderstandes“ an drei Sensorelementen, die Korrosionsrate von Verdampferwerkstoffen in kohlegefeuerten Kraftwerken bestimmt werden kann.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion an Verdampferbauteilen in kohlegefeuerten Kraftwerken erläutert und die wesentlichen Mechanismen zur Korrosion durch Chlor und Schwefel aufgezeigt.

In Kapitel 3 werden verschiedene Möglichkeiten zur Messung von Korrosion in Dampferzeugern vorgestellt. Es werden zuerst die s.g. Offline-Verfahren erläutert, die erst nach einer gewissen Auslagerungszeit einer Werkstoffprobe eine Information zur Korrosion erbringen. Anschließend wird ein Verfahren erläutert, bei dem der elektrische Widerstand eines Sensorelements gemessen und aus der Widerstandsänderung die Korrosionsrate errechnet wird. Danach werden die wichtigen elektrochemischen Online-Messverfahren erläutert, von denen das Verfahren zur Bestimmung des „Linearen Polarisationswiderstandes“ genutzt wurde, um Messungen an mehreren Dampferzeugern durchzuführen. Online-Messverfahren haben den Vorteil, dass bereits nach sehr kurzer Zeit (i.d.R. um 20-40 Minuten) Informationen zum Korrosionsverhalten der Dampferzeuger vorliegen.

In Kapitel 4 wird die entwickelte Online-Korrosionssonde vorgestellt und deren Funktion erläutert.

In Kapitel 5 werden die an den Kraftwerken Scholven (Steinkohle) und Jänschwalde (Braunkohle) sowie der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe (Braunkohle) durchgeführten Messungen vorgestellt und deren Ergebnisse erläutert und verglichen.

In Kapitel 6 werden Experimente am Flugstromreaktor des EST zur Bildung von korrosiven Gasen in Kohlefeuerungen vorgestellt und ein Modell hergeleitet, das die Vorhersage der Korrosionsrate von ferritischen Werkstoffen in Abhängigkeit der Verbrennungsluftzahl bei der Verbrennung von Lausitzer Braunkohle ermöglicht.

Kapitel 7 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

2 Hochtemperaturkorrosion

Unter Hochtemperaturkorrosion versteht man Korrosionsreaktionen, die bei Temperaturen oberhalb des Taupunktes von Wasserdampf oder wässriger Säuren ablaufen, also durch Reaktionen mit Gasen oder schmelzflüssigen Salzen verursacht sind. Hochtemperaturkorrosion tritt in unterschiedlichem Maße überall im Feuerraum und den nachgelagerten Heizflächen auf. Sie kann durchaus gewünscht sein: die Bildung von schützenden, dichten Oxidschichten auf der Werkstoffoberfläche ist eine Form der Hochtemperaturkorrosion [15, 16]. Erst wenn diese Schichten nicht dicht sind, oder eine sehr hohe Wachstumsgeschwindigkeit haben, kann Hochtemperaturkorrosion zu einem technisch relevanten Problem werden.

Die Bereiche, in denen besonders starke Korrosion an den Verdampferwänden auftritt, liegen häufig in der Nähe der Brenner. In diesen Zonen ist die Wärmestromdichte aufgrund der Flammenbildung besonders hoch und es besteht bei Fehltrimmung des Brenners oder durch schlechte Aufmahlung des Brennstoffs die Gefahr der Flammenanlagerung an die Wand [5].

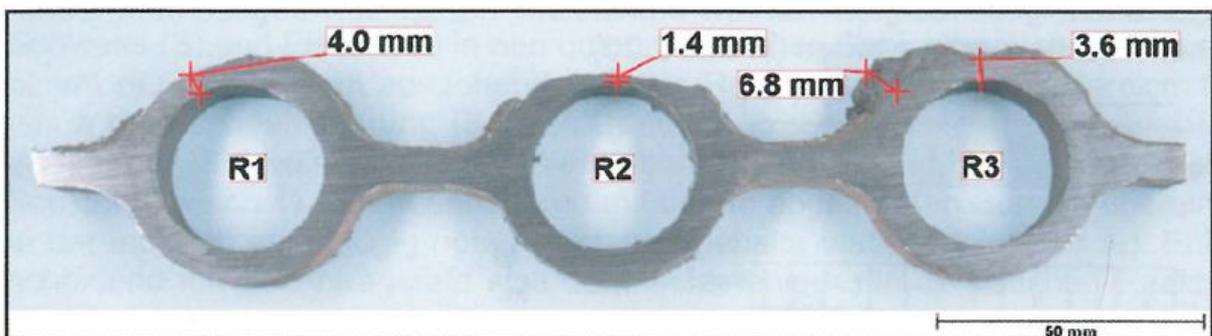


Abbildung 2-1: Querschnitt einer abgezehrten Membranwand eines Braunkohledampferzeugers. Bild entnommen aus:[17]

Starke Korrosion am Verdampfer wird meist auf unterstöchiometrische Bedingungen[4] am Schadensort zurückgeführt. Diese treten entweder durch Flammenanlagerung [5], [4] oder, bei primärseitiger NO_x -Minderung [13, 14, 18], im Brennernahbereich auf.

Typische Schadensbeispiele zeigen Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2, bei denen auf der dem Rauchgas zugewandten Seite jeweils starke Wanddickenverluste zu erkennen sind. Das in Abbildung 2-2 gezeigte Rohr wies nach nur etwa 21.000 h Betriebsdauer eine Abzehrung von 8 mm auf, was einer mittleren Abzehrtrate von ca. 3,4 mm/a entspricht.

Verdampfer- und Überhitzerwerkstoffe sind thermodynamisch instabil,[4, 5, 7, 19], d.h. sie bilden bei erhöhten Temperaturen mit Sauerstoff im Rauchgas Oxidschichten, die normalerweise sehr gut haften und die Diffusion von weiterem Sauerstoff an den Werkstoff

behindern. Die Oxidschichten schützen also den Werkstoff vor weiterer Oxidation. In stark oxidierenden Atmosphären treten deshalb bei der Verbrennung von wenig korrosiven Brennstoffen nur sehr selten Korrosionsschäden auf (siehe Kapitel 2.3).

In unterstöchiometrischen Atmosphären reagieren Komponenten des Rauchgases, der Asche oder des Brennstoffs mit den Oxidschichten und bilden Schichten, die schlecht haften und keine Diffusionsbarriere für die Rauchgaskomponenten bilden. Hierdurch wird der Werkstoff kontinuierlich den Rauchgasen ausgesetzt und verstärkte Korrosion ist die Folge. Die beiden wichtigsten Komponenten des Brennstoffs, die zur Korrosion beitragen sind Schwefel und Chlor. Schwefel tritt im Brennstoff anorganisch als Sulfate und Sulfide sowie als organische Schwefelverbindungen auf. Die Sulfate bestehen hauptsächlich aus Gips ($CaSO_4 \cdot H_2O$) und die Sulfide aus Pyrit (FeS_2). Chlor ist z.B. in Natrium- und Kaliumsalzen enthalten. Reagiert der Rohrwerkstoff mit Schwefel liegt eine Sulfidierung vor, bei Chlor eine Chlorierung.

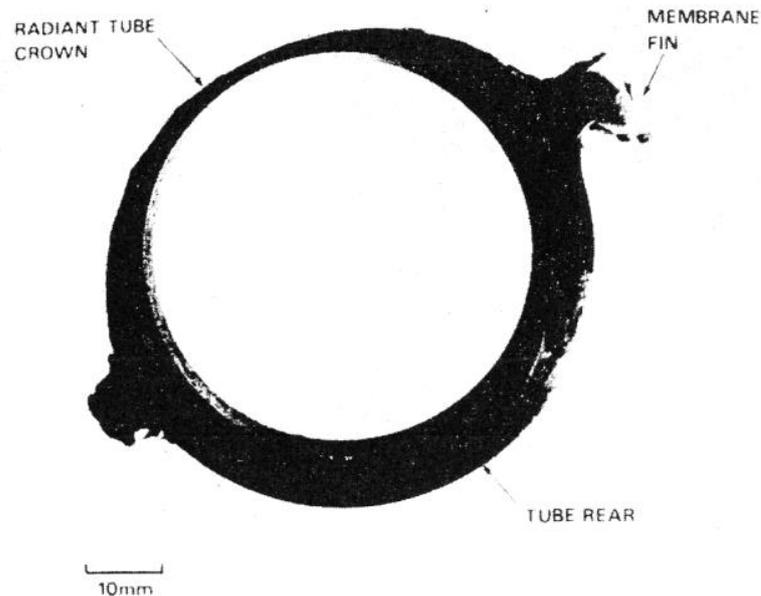


Abbildung 2-2: Querschnitt durch ein abgekehrtes Verdampferrohr nach nur 21.000h Betrieb. Bild entnommen aus [5]

Die genauen Zusammenhänge bei der Hochtemperaturkorrosion in den Belägen sind noch nicht abschließend geklärt [7, 20, 21], dennoch lassen sich bestimmte Modelle mit der Praxis belegen, die im Folgenden erläutert werden sollen.

2.1 Korrosion durch Einwirkung von Chlor

Als Hochtemperaturchlorkorrosion bezeichnet man Korrosionsvorgänge an Verdampfern und Überhitzern, bei denen der Werkstoff hauptsächlich durch molekulares Chlor geschädigt wird. Zu Hochtemperaturchlorkorrosion kann es in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären kommen. Sie tritt vor allem in Steinkohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen sowie bei der Mitverbrennung oder der alleinigen Verbrennung von chlorhaltigen Ersatzbrennstoffen (z.B. Althölzer nach Kategorien A III- und A IV gem. [22]) auf.

Für die Erklärung der Hochtemperaturchlorkorrosion schlägt *Reichel* den in Abbildung 2-3 gezeigten Korrosionsmechanismus vor [4]. Hierbei wird die Korrosionsrate durch die Bildung von Eisen(II)chlorid FeCl_2 auf der Rohroberfläche und dessen Diffusion in die Belagsschicht bestimmt.

Über den Aschebelag, der sich auf der Oxidschicht befindet, wird das Chlor als in einem Salz gebundenes Chlorid (NaCl , KCl , CaCl_2) in den Belag eingetragen. Diese Alkalisalze werden durch den im Rauchgas vorhandenen Sauerstoff und das Schwefeldioxid sulfatisiert. Die Sulfatisierung der Alkalichloride findet fast ausschließlich in den Belägen auf den Heizflächen statt, da sie eine langsame Reaktion ist [23], die nicht in der Flugphase der Aschepartikel abgeschlossen werden kann. Bei der Sulfatisierung wird molekulares Chlor freigesetzt, das dann in den Belag hinein diffundieren kann.

Das durch die Belagsschicht diffundierte Chlor bildet auf dem Werkstoff FeCl_2 . Dieses hat bei den typischen Werkstofftemperaturen einen so hohen Dampfdruck ($p_{\text{FeCl}_2} \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ bar), dass es von der Werkstoffoberfläche verdampft und nach außen in die Korrosionsfront eindiffundiert. Dort reagiert es mit Schwefeldioxid SO_2 und Sauerstoff aus dem Rauchgas und bildet eine Schicht, die aus Magnetit Fe_3O_4 und Eisensulfid FeS besteht. Weiterhin entsteht wieder molekulares Chlor Cl_2 das nun entlang des Konzentrationsgradienten zum einem nach außen und zum anderen wieder zurück zum Werkstoff diffundieren kann. Das Chlormolekül kann dort erneut mit dem Werkstoff reagieren und diesen weiter schädigen. Dieser Vorgang wird als „Chlorkreislauf“ bezeichnet.

Rauchgas			$SO_2 + O_2$
Sulfate Chloride Silikate	Aschebelag	$Cl_2 + Na_2SO_4$	$\leftarrow SO_2 + O_2 + 2NaCl$
Fe_2O_3 (+Asche)	äußere Zunderschicht (epitaktisch)		
Fe_2O_3 (+FeS)	innere Zunderschicht (topotaktisch)	$3Fe_2O_3 \leftarrow$ $+ Fe_3O_4 \leftarrow$	$\frac{1}{2} O_2 + 2Fe_3O_4$ $O_2 + 3FeCl_2$
$FeCl_2$	Korrosionsfront	$4Cl_2 + FeS + Fe_3O_4 \leftarrow$ $Cl_2 + Fe$	$SO_2 + O_2 + 4FeCl_2$ $\rightarrow FeCl_2$
nied. leg. Stahl	Rohrwand	$P_{FeCl_2} \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ bei $400^\circ C - 530^\circ C$	

Abbildung 2-3: Modell der Hochtemperaturchlorkorrosion nach [4]; blaue Pfeile: Diffusion zum Werkstoff hin, rote Pfeile: Diffusion vom Werkstoff weg

Bei dem erläuterten Mechanismus wird das $FeCl_2$ unterhalb der topotaktischen Oxidschicht gebildet. Dies bedeutet, dass der Werkstoff keine schützende Oxidschicht bilden kann und ein sehr rascher Korrosionsangriff erfolgt. *Reichel* [4] und auch *Bender* [21] weisen darauf hin, dass die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Temperatur in einem Temperaturbereich von $350^\circ C$ bis $500^\circ C$ gering zu sein scheint, da die Gasphasendiffusion von Sauerstoff und Schwefeldioxid durch die äußeren Asche- und Zunderschichten geschwindigkeitsbestimmend ist.

Weiterhin ist die Bildung von Hämatit (Fe_2O_3) wichtig für die Stabilität des Belags. Am Übergang von der inneren (topotaktischen) zur äußeren (epitaktischen) Zunderschicht wird Magnetit (Fe_3O_4) in Hämatit (Fe_2O_3) umgewandelt, sobald Sauerstoff anwesend ist, da das Eisenatom im Hämatit eine höhere Oxidationsstufe erreicht [24]. Zu sehen ist dieser Zusammenhang auch im Eisen-Stabilitätsdiagramm, das in Abbildung 2-6 gezeigt ist. Hämatit bildet, anders als Magnetit, keine feste Struktur, sondern einen instabilen, blättereigartigen Belag, der sehr leicht abgereinigt werden kann. Dies entfestigt den Belag zusätzlich.

Für die Bildung von $FeCl_2$ sind reduzierende Bedingungen zwingend erforderlich, da bei Anwesenheit von Sauerstoff das $FeCl_2$ sofort zu Magnetit oder Hämatit oxidiert wird [25]. Die erforderliche reduzierende Atmosphäre in der Asche wird durch die Sulfatisierung der Alkalichloride geschaffen, obwohl im Rauchgas die Bedingungen oxidierend sein können.

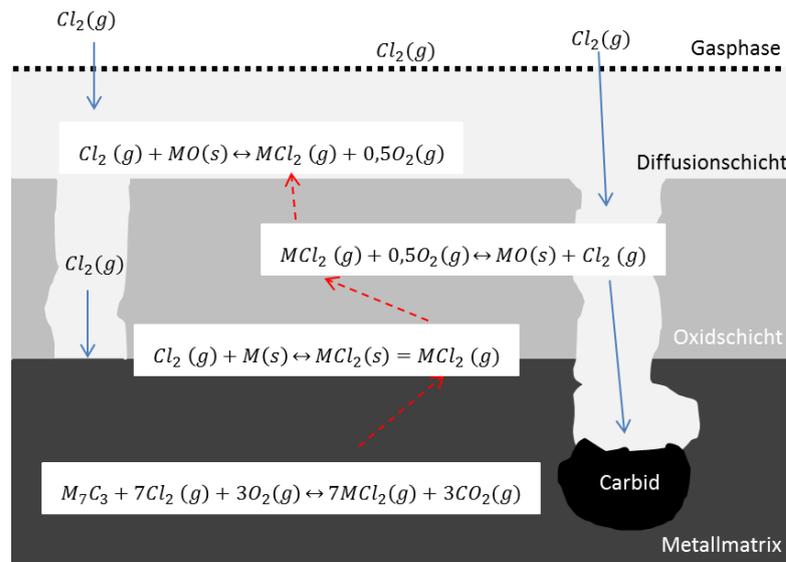


Abbildung 2-4 Schematischer Überblick über die möglichen Korrosionsmechanismen in oxidierender Atmosphäre. Bild nach [21]

Bender stellt in [21] einen weiteren selbsterhaltenden Mechanismus zur Hochtemperaturchlorkorrosion ohne Beteiligung von Schwefelspezies vor, der in Abbildung 2-4 gezeigt ist.

In diesem Mechanismus diffundiert gasförmiges Chlor aus dem Rauchgas durch die bestehende Oxidschicht und bildet auf dem Werkstoff volatile Metallchloride. Diese diffundieren nach außen in die Oxidschicht und werden dort von Sauerstoff aus dem Rauchgas oxidiert. Dabei wird das enthaltene Chlor freigesetzt, das dann wieder mit dem Werkstoff reagieren kann. Die Bildung von Oxiden in der bestehenden Oxidschicht führt dort zu starken Eigenspannungen, die die Oxidschicht aufreißen können. Durch die so entstandenen Risse können Chlor und Sauerstoff dann leichter diffundieren und die Reaktion beschleunigt sich insgesamt. Der geschilderte Vorgang wird als „Aktive Oxidation“, bzw. „Aktive Korrosion“ bezeichnet [17].

Sind im Werkstoff Metallcarbide enthalten, können diese ebenfalls durch die Einwirkung von Chlor zersetzt werden: Die Carbide zersetzen sich zu Metallchloriden und CO_2 . Die freigesetzten Metallchloride verhalten sich wie bereits beschrieben und das entstandene CO_2 diffundiert nach außen in das umgebende Rauchgas. Bender weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass die Zersetzung der Carbide die Festigkeit des Werkstoffs stark reduzieren kann.

Ein weiterer Aspekt bei der Hochtemperaturchlorkorrosion ist das Auftreten von schmelzflüssigen Phasen in der Asche. Betrachtet man sich zum Beispiel das Phasendiagramm der binären Mischung $\text{FeCl}_2\text{-NaCl}$, so fällt direkt auf, dass bereits bei den typischen Materialtemperaturen am Verdampfer von etwa 370 – 400 °C schmelzflüssige Phasen, bzw. Phasenanteile vorliegen. Sind Teile der Deckschicht im schmelzflüssigen Zustand, muss man von einer drastischen Erhöhung der Korrosionsrate ausgehen. Insbesondere schmelzflüssige Salze sind nicht nur sehr gute Ionenleiter, d.h. in ihnen können Reaktionsprodukte sehr gut diffundieren, sie bestehen auch aus (teilweise) dissoziierten Salzen, deren Ionen nach den oben beschriebenen Mechanismen die Werkstoffe schädigen können [17].

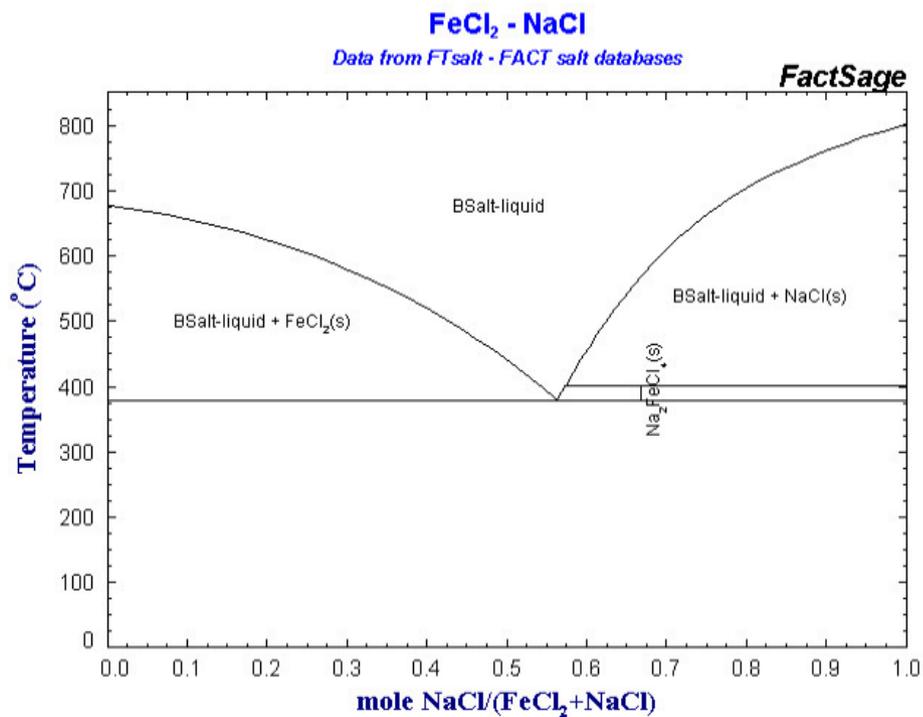
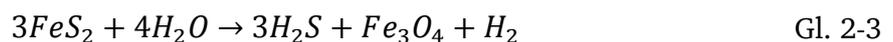
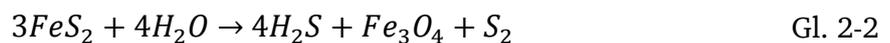


Abbildung 2-5: Phasendiagramm des binären Gemischs $\text{FeCl}_2\text{-NaCl}$. Bild entnommen aus [26]

2.2 Korrosion durch Einwirkung von Schwefel

Die für Braunkohlekraftwerke wichtigste Form der Hochtemperaturkorrosion ist die direkte Sulfidierung von Metallen durch Schwefelverbindungen. Sie tritt nur in reduzierenden Atmosphären auf, also immer nur dann, wenn der Brennstoff noch nicht vollständig umgesetzt ist und ein lokaler Sauerstoffmangel vorliegt. Dies ist häufig im Brennernahbereich der Fall, wenn durch Luftstufung eine primäre Stickoxidminderung erzielt werden soll.

Bei der Pyrolyse der Braunkohle wird der in der Kohle enthaltene Schwefel aus den anorganischen und organischen Bestandteilen (im Wesentlichen Pyrit, FeS_2) freigesetzt[27] und bildet Schwefelwasserstoff H_2S und Eisensulfid, bzw. Magnetit:



Der freigesetzte Schwefelwasserstoff wird nun in oxidierenden Atmosphären zu SO_2 weiteroxidiert, oder kann in reduzierenden Atmosphären die Wandwerkstoffe direkt angreifen, in dem diese sulfidiert werden:



Die auf der Oberfläche geformten Sulfide zeichnen sich durch eine hohe Fehlordnung aus [28] und begünstigen damit hohe Reaktionsraten, da sie hohe Diffusionsgeschwindigkeiten zulassen. Sie wachsen ähnlich wie Oxidschichten durch die nach außen gerichtete Diffusion von Metallatomen in der Belagsschicht. Die Sulfidbildung unterliegt dabei, genau wie die Oxidation, dem parabolischen Schichtwachstum [28-30]. Allerdings ist bei gleicher Temperatur die Wachstumsgeschwindigkeit der Sulfidschichten aufgrund der höheren Fehlordnung des Gefüges eine bis mehrere Größenordnungen höher, als die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschichten [28].

Bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung von Kohle ist der Sauerstoffpartialdruck wesentlich kleiner, als bei überstöchiometrischen Bedingungen. Sobald die Luftzahl < 1 ist, sinkt der Partialdruck rapide ab (von $\ln(p_{\text{O}_2}) \sim -6$ auf $\ln(p_{\text{O}_2}) \sim -30$). Der Partialdruck von Schwefeldioxid sinkt aufgrund des geringeren Sauerstoffpartialdruckes ebenfalls ab. Gleichzeitig steigen die Partialdrücke von Verbindungen wie H_2S und COS stark an und

erreichen Werte um $\ln(p_{\text{H}_2\text{S}}) \sim -15$. Unter diesen Bedingungen ist Hämatit nicht mehr stabil und es bilden sich die beiden Eisensulfide FeS (Pyrrhotin) und FeS₂ (Pyrit).

Gezeigt ist der beschriebene Zusammenhang in Abbildung 2-6 für die simulierte Verbrennung von Lausitzer Braunkohle bei verschiedenen Luftzahlen und einer Werkstofftemperatur von 375 °C. Für die genauen Wertekombinationen der Partialdrücke siehe Tabelle 8-1 im Anhang. Es ist ersichtlich, dass bei über- und leicht unterstöchiometrischen Bedingungen Hämatit (Fe₂O₃) die stabile Eisenverbindung ist. Sinkt die Luftzahl allerdings auf Werte <0,993 wird Magnetit (Fe₃O₄) gebildet und bei einer weiteren Absenkung der Luftzahl auf Werte <0,98 ist bereits Pyrit (FeS₂) die stabile Verbindung. Dies bedeutet, dass vorhandene Eisenoxide reduziert werden und sich, wie oben beschrieben, instabile Eisensulfide bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten bilden.

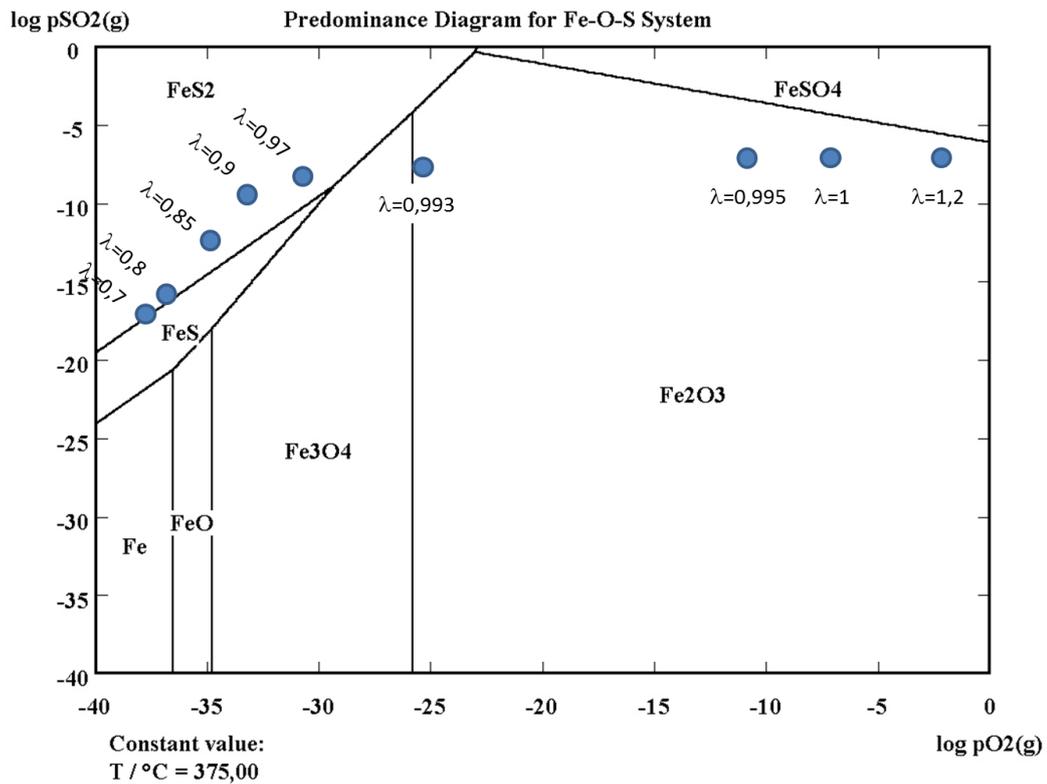


Abbildung 2-6: Mit HSC Chemistry 7 selbst berechnetes Stabilitätsdiagramm von Eisenverbindungen in Abhängigkeit des Sauerstoff- und Schwefeldioxidpartialdrucks bei T=375 °C. Eingezeichnet sind die berechneten Partialdrücke von Sauerstoff und Schwefeldioxid bei der Verbrennung von Lausitzer Braunkohle mit unterschiedlichen Luftzahlen

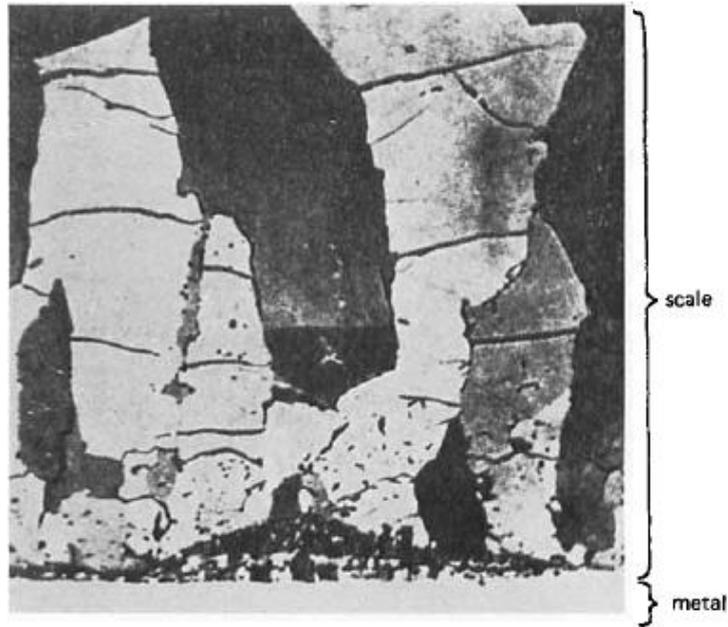


Abbildung 2-7: Querschnitt eines Sulfidzunders einer Fe-Cr-Legierung, der bei 850°C entstanden ist. Bild entnommen aus [28]

Die entstehenden Schichten sind meist mechanisch instabil und fallen leicht ab. In Abbildung 2-7 ist eine solche Sulfidschicht gezeigt. Sie ist bei 850°C auf einer Fe-Cr-Legierung gewachsen. Die brüchige Struktur des Sulfids auf dem Grundwerkstoff ist gut zu erkennen.

2.3 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung

Welche Art der Hochtemperaturkorrosion nun vorliegt und ob ein Brennstoff als korrosiv eingestuft werden muss oder nicht, hängt maßgeblich an der Art der Feuerung und am Gehalt an Chlor, Schwefel und den Alkalimengen des Brennstoffs.

Salmenoja hat 2000 vorgeschlagen, die Brennstoffe anhand ihres Schwefel/Chlor-Verhältnisses zu charakterisieren [31]. Er geht davon aus, dass bei $S/Cl > 4$ keine Korrosionsgefahr mehr besteht und Brennstoffe mit $S/Cl < 2$ als korrosiv eingestuft werden sollten.

In Abbildung 2-8 ist die Zusammensetzung von verschiedenen Brennstoffen dargestellt. Die blaue Linie stellt $S/Cl = 4$ und die rote Linie $S/Cl = 2$ dar. Brennstoffe, die oberhalb der blauen Linie liegen können als unkritisch angesehen werden, Brennstoffe unterhalb der roten Linie sind problematisch. Als wenig korrosiv kann man Stein- und Braunkohlen betrachten. Als korrosiv müssen Brennstoffe wie Altholz und Rinde angesehen werden.

Betrachtet man nun die Betriebserfahrungen in Stein- und Braunkohlekraftwerken, stellt man fest, dass bei oxidierenden Atmosphären die in Abbildung 2-8 gezeigte Einordnung der Brennstoffe zutrifft, sofern die Rauchgasatmosphäre an der Brennkammerwand bzw. am Überhitzer oxidierend^d ist.

Sobald allerdings die Bedingungen an der Brennkammerwand oder an den Überhitzern (durch Strahlenbildung) reduzierend sind, stellt man fest, dass Schäden auch bei Brennstoffen auftreten, die gemäß Abbildung 2-8 nicht als korrosiv anzusehen sind [4, 13, 14]. Das Diagramm trifft dann nicht mehr zu.

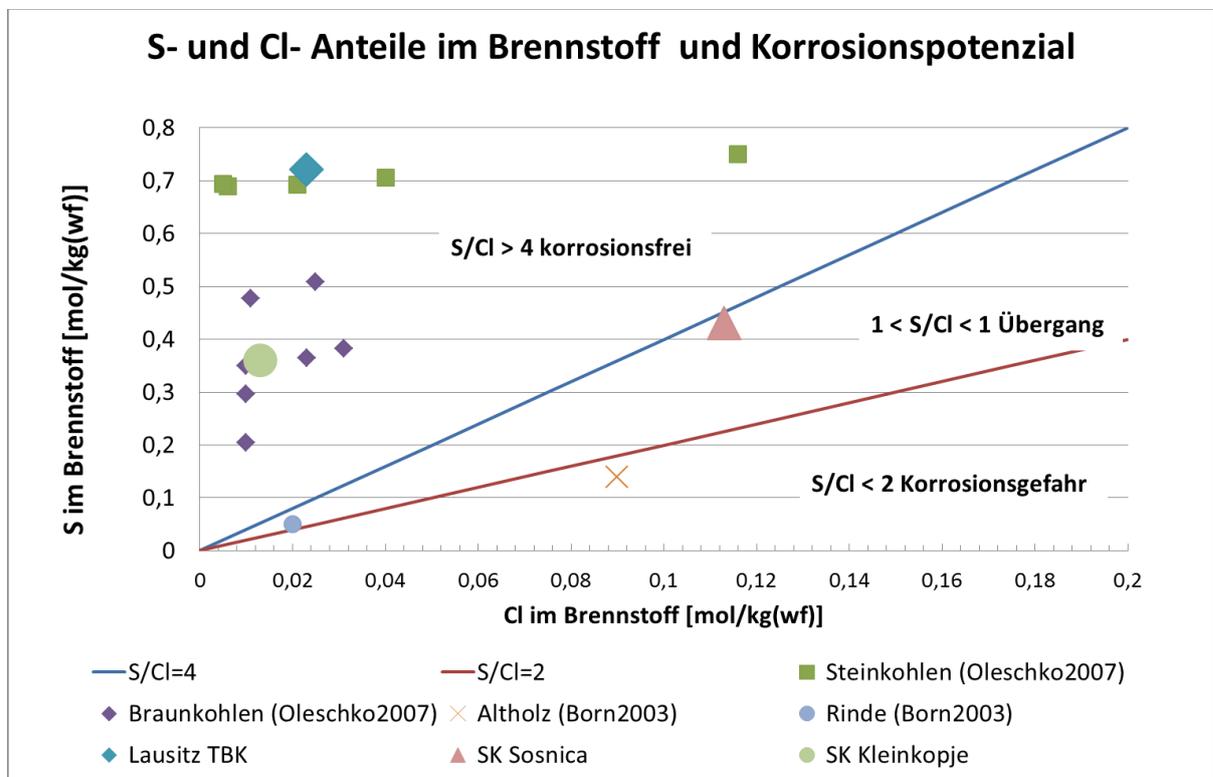


Abbildung 2-8: Zusammensetzung und Korrosionspotenzial verschiedener Brennstoffe. Diagramm nach Salmenoja[31] und Born[24]. Brennstoffdaten entnommen aus Oleschko[32] u. Born[24]. Aufgetragen sind auch die drei Projektkohlen des COORETEC Projektes (Lausitz TBK, Steinkohle aus Sosnica und Steinkohle aus Kleinkopje)

^d An den Überhitzern kann es durch Strahlenbildung bei ungünstigen Feuerungsbedingungen kurzzeitig zu lokalen reduzierenden Atmosphären kommen.

3 Korrosionssonden zur Messung von Hochtemperaturkorrosion

In Kapitel 2.3 wurde aufgezeigt, dass Hochtemperaturkorrosion auch in Anlagen auftritt, die Brennstoffe nutzen, die nicht als korrosiv angesehen werden. Kurzzeitige Veränderungen der Brennstoffzusammensetzung oder der Feuerungsbedingungen bei Lastwechseln können zu Korrosion an den Anlagen führen, die ohne Sensorik an der Brennkammer erst während einer Revision oder nach einem Schaden festgestellt werden kann. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Brennkammer und auch die Überhitzer mit Korrosionssonden auszustatten, die eine schnelle und zeitnahe Erfassung von Korrosionsvorgängen am Kessel ermöglichen, um möglichst frühzeitig reagieren zu können.

Korrosionssonden unterscheidet man generell in sog. Offline- und Online-Messverfahren. Bei den Offline Messverfahren sind die Ergebnisse erst nach einer gewissen Verzögerung verfügbar.

Online-Messverfahren bieten die Möglichkeit, Korrosionsvorgänge zu untersuchen, während sie stattfinden. Dies bedeutet insbesondere, dass die Möglichkeit besteht, aufgrund der Messsignale, verfahrenstechnische Maßnahmen zu ergreifen, die die Korrosion verringern und so die entstehenden Schäden zu reduzieren.

Online Verfahren unterscheidet man in elektrische und elektrochemische Messverfahren. Zu den elektrischen Verfahren gehört die Messung des elektrischen Widerstands eines Sensors (Electrical Resistance, ER), zu den elektrochemischen beispielsweise die Messung des Linearen Polarisationswiderstandes (Linear Polarization Resistance, LPR).

3.1 Offline Messung der Korrosion

Unter die Offline-Verfahren fallen alle Messmethoden, mit den Korrosionsraten bestimmt werden können, bei denen die Messwerte erst nach einer größeren Zeitspanne vorliegen. Diese liegt, je nach Verfahren, zwischen drei Monaten und zwei Jahren. Die Messwerte bilden dabei einen Wert ab, der der integralen Werkstoffabzehrung über den Messzeitraum entspricht. Die abgeleiteten Korrosionsraten weisen damit auch nur deren Mittelwert über den gesamten Messzeitraum aus. Dies ist insbesondere dann nachteilig, wenn die Korrosion nicht konstant stattfindet, sondern auf kurze, intensive Perioden mit hohen Korrosionsraten begrenzt ist. Ein solches Verfahren unterschätzt die Korrosion in den Spitzenzeiten und überschätzt sie in den restlichen Zeiten deutlich. Die integralen Werte sind allerdings bei der Ultraschallprüfung sehr genau.

Tabelle 3-1: Übersicht über häufig eingesetzte Offline-Messverfahren

	Zeitdauer der Messung	Genauigkeit
Metallverlust-Coupon	Ca. drei Monate	<0,1 mm/a
Ultraschall-Wanddicken-Messung	Revisionszyklus	<0,1 mm/a
Sichtprüfung	Revisionszyklus	Nicht erfassbar

3.2 Online-Messung mittels des elektrischen Widerstands

Bei der ER-Messung (Electrical Resistivity) wird die Korrosionsrate über Messung der zeitlichen Änderung des elektrischen Widerstands eines Sensorelements bestimmt. Die folgende Abbildung 3-1 zeigt das Ersatzschaubild einer solchen Messung.

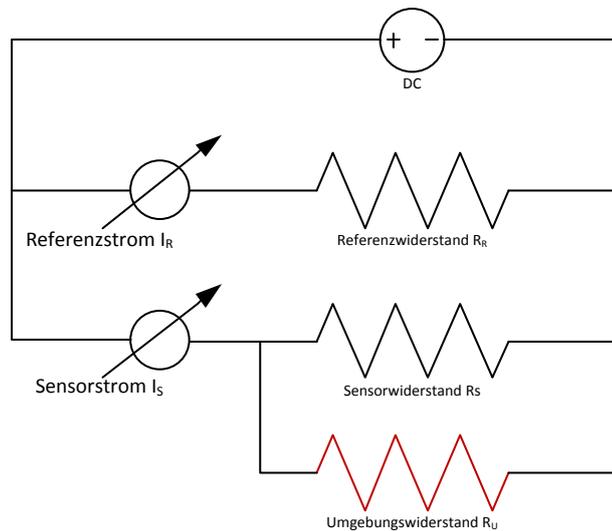


Abbildung 3-1: elektrisches Ersatzschaubild der ER-Messung: Sensorwiderstand R_S , Referenzwiderstand R_R und Umgebungswiderstand R_U sind parallel geschaltet. Mit einer Spannungsquelle wird ein Strom I_S im Sensor erzeugt, der durch ein Messgerät erfasst wird.

Für die Bestimmung der Korrosionsrate wird der Widerstand des Sensors gemessen. Dieser ist von der Geometrie des Sensors abhängig:

$$R_S = \sigma \frac{l}{A} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Dabei bezeichnet σ die spezifische Leitfähigkeit des Sensorwerkstoffes, l die Länge des Sensors und A seinen Querschnitt.

Der Sensorwiderstand R_S ändert sich mit der Zeit:

$$\frac{dR_S}{dt} = \frac{\partial R_S}{\partial l} \frac{dl}{dt} + \frac{\partial R_S}{\partial A} \frac{dA}{dt} + \frac{\partial R_S}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{Gl. 3-2}$$

$$\frac{dR_S}{dt} = \frac{\sigma}{A} \frac{dl}{dt} - \frac{\sigma l}{A^2} \frac{dA}{dt} + \frac{l}{A} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Man kann annehmen, dass die zeitliche Änderung der Sensorlänge klein gegenüber der zeitlichen Änderung der Sensordicke ist, da das Verhältnis von Sensorlänge zu Sensordicke im Bereich von ca. 20 liegt. Damit kann die zeitliche Änderung der Sensorlänge vernachlässigt werden. Gl. 3-3 vereinfacht sich damit zu:

$$\frac{dR_S}{dt} = -\frac{\sigma l}{A^2} \frac{dA}{dt} + \frac{l}{A} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{Gl. 3-4}$$

In der Regel sind die Temperaturen des Sensors nicht konstant. Da der spezifische Widerstand des Sensormaterials sich mit der Temperatur ändert, führt dies zu einer Beeinflussung der Messung. Um diesen Einfluss zu eliminieren, haben ER-Sensoren in der Regel ein Referenzelement, das mit einer Keramik vor Korrosion geschützt ist. Ändert sich die Temperatur, so ändert sich auch der Widerstand des Referenzelements. Diese Änderung wird erfasst und kann für die Korrektur des Sensors verwendet werden. In der kommerziell verfügbaren CEION Sonde, die in Abbildung 3-2 gezeigt ist, ist eine solche Temperaturkorrektur integriert.

Für die Änderung des Sensorquerschnittes ergibt sich:

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{A^2}{\sigma l} \left(\frac{dR_S}{dt} - \frac{l}{A} \frac{d\sigma}{dt} \right) \quad \text{Gl. 3-5}$$

Für die Änderung der Sensordicke dh ergibt sich unter Annahme eines Sensors mit rechteckigem Querschnitt und annähernd konstanten Werten für die Sensorbreite b folgender Zusammenhang:

$$\frac{dA}{dt} = b \frac{dh}{dt} = -\frac{A^2}{\sigma l} \left(\frac{dR_S}{dt} - \frac{l}{A} \frac{d\sigma}{dt} \right) \quad \text{Gl. 3-6}$$

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{A^2}{b\sigma l} \left(\frac{dR_S}{dt} - \frac{l}{A} \frac{d\sigma}{dt} \right) \quad \text{Gl. 3-7}$$

Nicht erfasst wird der Einfluss der Umgebung. Sobald diese eine nennenswerte Leitfähigkeit hat, kann man sie als einen weiteren, parallel geschalteten Widerstand R_U am Sensorelement betrachten (siehe Abbildung 3-1). Die Leitfähigkeit der Umgebung ist, insbesondere bei Ascheschichten, stark von Temperatur, Stöchiometrie und Zusammensetzung der Asche

abhängig. Diese Einflüsse können nicht korrigiert werden und führen zu systematischen sowie stochastischen Messfehlern.



Abbildung 3-2: ER-Sonde CEION von CORMON mit spiralförmigem Sensor und keramisch beschichtetem Referenzelement mit zugehöriger Auswerteelektronik

3.3 Online-Messung mittels elektrochemischer Verfahren

Bei den elektrochemischen Messverfahren wird das elektrochemische Verhalten von chemischen Reaktionen untersucht, diese charakterisiert und dann auf die Korrosionsrate geschlossen.

Grundsätzlich kann man jede Redox-Reaktion an einem Metall in zwei Teilreaktionen zerlegen (siehe Abbildung 3-3), eine anodische Teilreaktion (Gl. 3-8), bei der das Metall oxidiert und eine kathodische Teilreaktion (Gl. 3-9), an der der Oxidant reduziert wird:



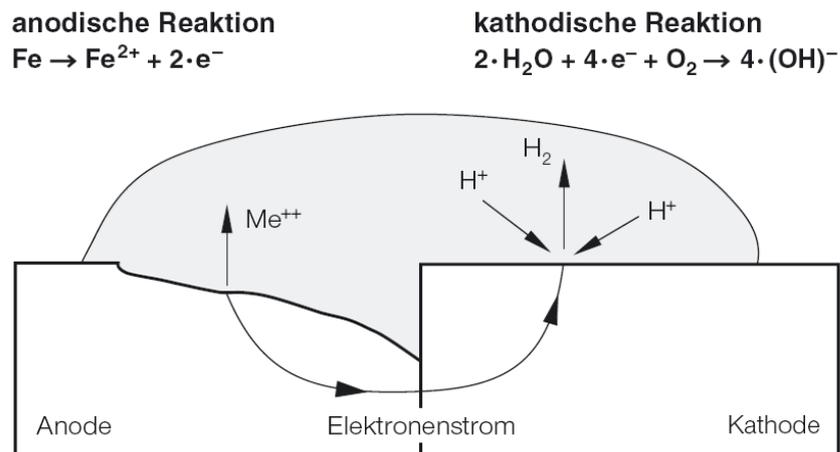


Abbildung 3-3: lokales Korrosionselement mit anodischer und kathodischer Teilreaktion. Das Metallion tritt aus dem Werkstoff aus und geht in den Elektrolyten über. Bild aus [33]

In einem ungestörten System, sind Zonen, an denen diese Reaktionen ablaufen, über die gesamte Oberfläche des Werkstoffs gaußverteilt [34]. In Abbildung 3-3 ist eine Zone, ein lokales Korrosionselement, gezeigt. Dort werden Metallatome reduziert und gehen als Ionen in den Elektrolyten (hier Wasser) über. Gleichzeitig werden die Elektronen von Wasserstoffionen aufgenommen und es bildet sich gasförmiger Wasserstoff.

Gibt man ein Metall in einen Elektrolyten, treten unabhängig von einer kathodischen Teilreaktion immer Metallionen in den Elektrolyten über [35, 36]. Die Valenzelektronen verbleiben im Metall und werden nicht über eine kathodische Teilreaktion dem Metall entzogen. Durch das Verbleiben der Elektronen im Metall lädt sich dieses negativ auf. Hierdurch wird es nun für Metallionen immer schwieriger, das Metall zu verlassen, da sie von den Elektronen angezogen werden. Gleichzeitig werden auch Metallionen aus dem Elektrolyten angezogen und wieder an das Metall gebunden. Dies führt zu einem Absinken der Aufladung des Metalls und damit wird wiederum das Austreten von Metallionen begünstigt. Nach kurzer Zeit stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen austretenden und eintretenden Metallionen ein und die Aufladung des Metalls bleibt nahezu konstant.

Diese Aufladung des Metalls wird als Gleichgewichtspotenzial E_0 bezeichnet. Dieses Potenzial ist charakteristisch für jeden einzelnen Werkstoff.

Treten nun Teilreaktionen hinzu, dann verschiebt sich das Potenzial entsprechend der Nernstschen Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Re}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

In Gl. 3-10 bezeichnet E das Elektrodenpotenzial, E_0 das Gleichgewichtspotenzial, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, z_e die Anzahl der pro Reaktion transferierten Elektronen und a_{Ox} und a_{Re} die Aktivität des jeweiligen Redoxpartners.

Aus Gl. 3-10 kann man folgende drei Fälle ableiten:

<i>Fall 1</i>	$a_{Ox} = a_{Re}$	$E = E_0$
<i>Fall 2</i>	$a_{Ox} < a_{Re}$	$E < E_0$
<i>Fall 3</i>	$a_{Ox} > a_{Re}$	$E > E_0$

Fall 1 ist äquivalent zum Gleichgewichtsfall ohne äußere Beeinflussung, das Potenzial entspricht dem Gleichgewichtspotenzial. Im Fall 2 ist die Aktivität der Oxidationsreaktion kleiner als die der Reduktionsreaktion. Hierdurch verschiebt sich das Potenzial und wird kleiner als das Gleichgewichtspotenzial. Im Fall 3 ist die Aktivität der Oxidationsreaktion größer als die der Reduktionsreaktion, wodurch das Potenzial größer als das Gleichgewichtspotenzial wird.

Die Veränderung des Gleichgewichtspotenzials nennt man Polarisation. Die Stärke der Verschiebung $\Delta E = E - E_0$ bezeichnet man als Überpotenzial.

Weicht das Potenzial vom Gleichgewichtspotenzial ab, sind die beiden Teilreaktionen nicht mehr gleich groß. Dies bedeutet, dass bei einem Überwiegen der Oxidationsreaktion Metallionen aus dem Werkstoff austreten und Korrosion vorliegt.

Bei den Oxidations- und Reduktionsreaktionen fließt ein s.g. Austauschstrom, der der Menge der reagierten Metallionen proportional ist. Dieser Strom ist auch proportional zur korrodierenden Fläche des Werkstoffs. Es ist deshalb sinnvoll, den Austauschstrom auf die reagierende Oberfläche S zu beziehen und die Austauschstromdichte j zu betrachten.

Die Austauschstromdichte j besteht aus der Summe der anodischen Stromdichte j_a und der kathodischen Stromdichte j_k :

$$j = j_a + j_k \quad \text{Gl. 3-11}$$

Trägt man die Austauschstromdichte j über dem Überpotenzial auf erhält man den in Abbildung 3-4 gezeigten Graphen.

Man kann erkennen, dass bei großen Überpotenzialen die Austauschstromdichte nicht weiter ansteigt. Dies ist durch Behinderung der Diffusion bei hohen Reaktionsraten in der auf dem Werkstoff entstehenden Schicht bedingt.

Die Austauschstromdichte ist im Gleichgewichtspotenzial null. Allerdings gibt es immer noch einen anodischen und einen kathodischen Teilstrom, die jeweils nicht null sind.

Die Austauschstromdichte kann man durch die Stromstärke-Überpotenzial-Gleichung beschreiben[37].

$$j = j_0 \left[\frac{C_O(t)}{C_O^*} e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \Delta E} - \frac{C_R(t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \Delta E} \right] \quad \text{Gl. 3-12}$$

Die Steilheit des Anstiegs der Gesamtaustauschstromdichte j bei einem gegebenen Überpotenzial ΔE hängt nach Gl. 3-12 von der Austauschstromdichte j_0 bei $\Delta E=0$ und dem Durchtrittsfaktor α , mit dem die Symmetrie der anodischen und kathodischen Teilreaktionen beschrieben wird ab sowie von den Konzentrationen der Redoxpartner an der Werkstoffoberfläche ($C_O(t), C_R(t)$) und den maximalen Konzentrationen der Redoxpartner im Werkstoff bzw. im Elektrolyt (C_O^*, C_{OR}^*). Beträgt der Durchtrittsfaktor $\alpha=0,5$ sind der anodische und der kathodische Teil der Kurve symmetrisch. Ist der Durchtrittsfaktor $\alpha \neq 0,5$ wächst einer der beiden Teile schneller als der andere. Der Verlauf der Austauschstromdichte j ist in Abbildung 3-5 gezeigt.

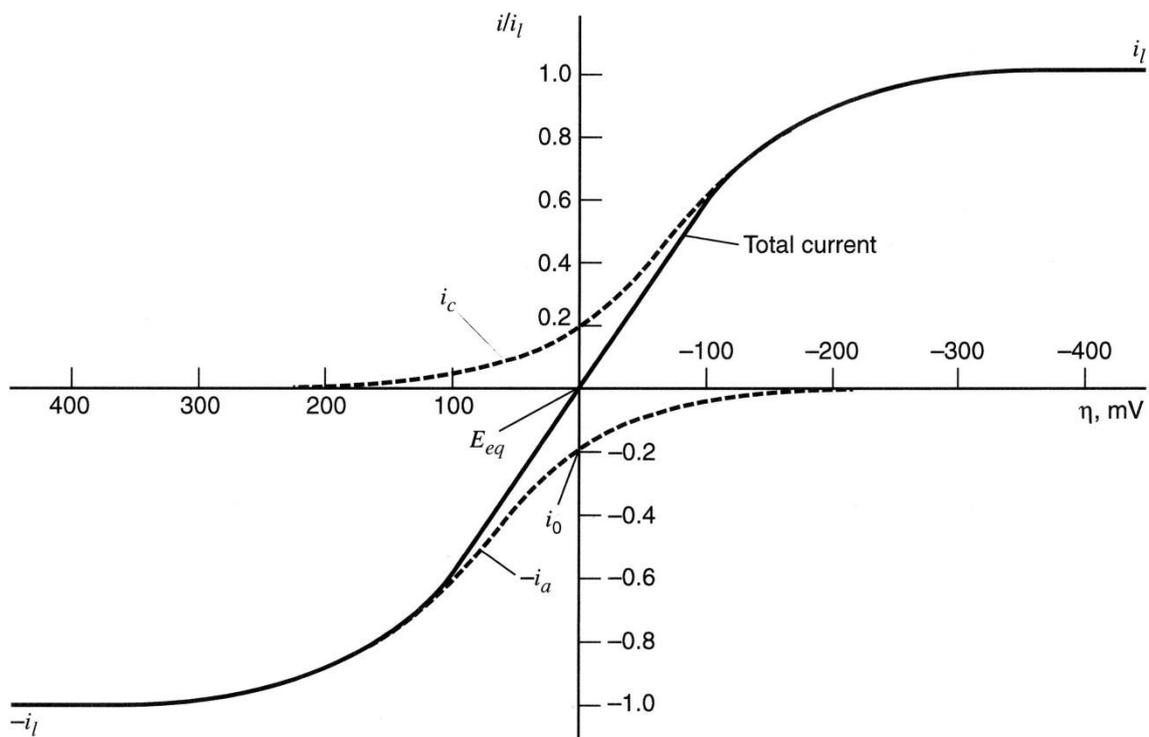


Abbildung 3-4: Stromdichte-Überpotenzialkurve. Die Kurve ist der Stromdichte ist auf die jeweiligen maximal möglichen Austauschstromdichten bezogen. Es gilt: $\Delta E = E - E_0 = \eta$, Bild aus [37]

Vernachlässigt man die oben beschriebene Begrenzung der Reaktionsraten bei großen Überpotenzialen, so kann man Gl. 3-12 auf die nach *Butler* und *Volmer* benannte Gl. 3-13 reduzieren [38, 39]:

$$j = j_0 \left[e^{\left[-\alpha \frac{nF}{RT} \Delta E\right]} - e^{\left[(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \Delta E\right]} \right] \quad \text{Gl. 3-13}$$

Hierbei wird angenommen, dass bei kleinen Überpotenzialen, ΔE aufgrund der guten Diffusion im Elektrolyten und in der sich bildenden Schicht auf dem Werkstoff, die Konzentrationen der Redoxpartner an der Werkstoffoberfläche und im Elektrolyt nahezu gleich und damit die Verhältnisse von $\frac{C_{O(t)}}{C_{O}^*}$ und $\frac{C_{R(t)}}{C_{R}^*}$ jeweils ca. 1 sind.

Betrachtet man nun hohe, positive oder negative Überpotenziale, so wird jeweils einer der beiden Exponentialterme in Gl. 3-13 sehr klein gegenüber dem anderen Term und kann somit vernachlässigt werden.

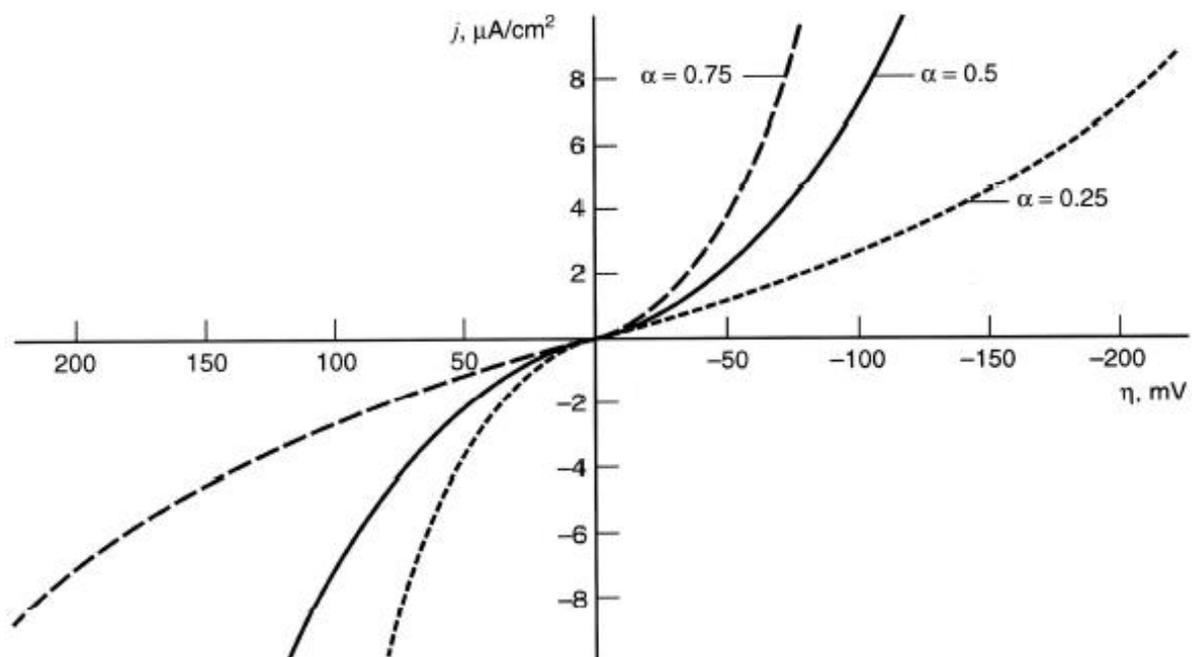


Abbildung 3-5: Verlauf der Austauschstromdichte bei Variation des Durchtrittsfaktors α . Bild entnommen aus [37].

Beispielhaft reduziert sich Gl. 3-13 bei sehr kleinen E zu

$$j = j_0 \left[e^{\left[-\alpha \frac{nF}{RT} \Delta E \right]} \right] \quad \text{Gl. 3-14}$$

Durch logarithmieren von Gl. 3-14 folgt:

$$\ln \frac{j}{j_0} = \ln(j) - \ln(j_0) = -\alpha \frac{nF}{RT} \Delta E \quad \text{Gl. 3-15}$$

Durch Umstellen von Gl. 3-15 erhält man:

$$\ln(j) = \ln(j_0) - \alpha \frac{nF}{RT} \Delta E \quad \text{Gl. 3-16}$$

Aus Gl. 3-16 folgt durch Basiswechsel des Logarithmus von Basis e zu Basis 10 die von Julius Tafel bereits 1905 angegebene, allgemeine Form einer logarithmischen Geradengleichung Gl. 3-19 [40, 41]:

$$2,303 * \log(j) = 2,303 \log(j_0) - \alpha \frac{nF}{RT} \Delta E \quad \text{Gl. 3-17}$$

$$\log(j) = \log(j_0) - \frac{\alpha nF}{2,303RT} \Delta E \quad \text{Gl. 3-18}$$

$$\log(j) = a + b_a \Delta E \quad \text{Gl. 3-19}$$

$$b_a = \frac{\alpha nF}{2,303RT} \quad \text{Gl. 3-20}$$

Die in Gl. 3-20 angegebene Konstante a wird als *Tafel-Konstante* bezeichnet. Sie definiert die Steigung der Geraden im positiven Ast der Kurve. Der Schnittpunkt der Geradengleichung mit der Y-Achse (den Achsenabschnitt) wird durch $\log(j_0)$ festgelegt. Es sei erwähnt, dass die Funktion selbstverständlich keine Gerade ist, sondern nur bei logarithmischer Auftragung der y-Achse als solche erscheint.

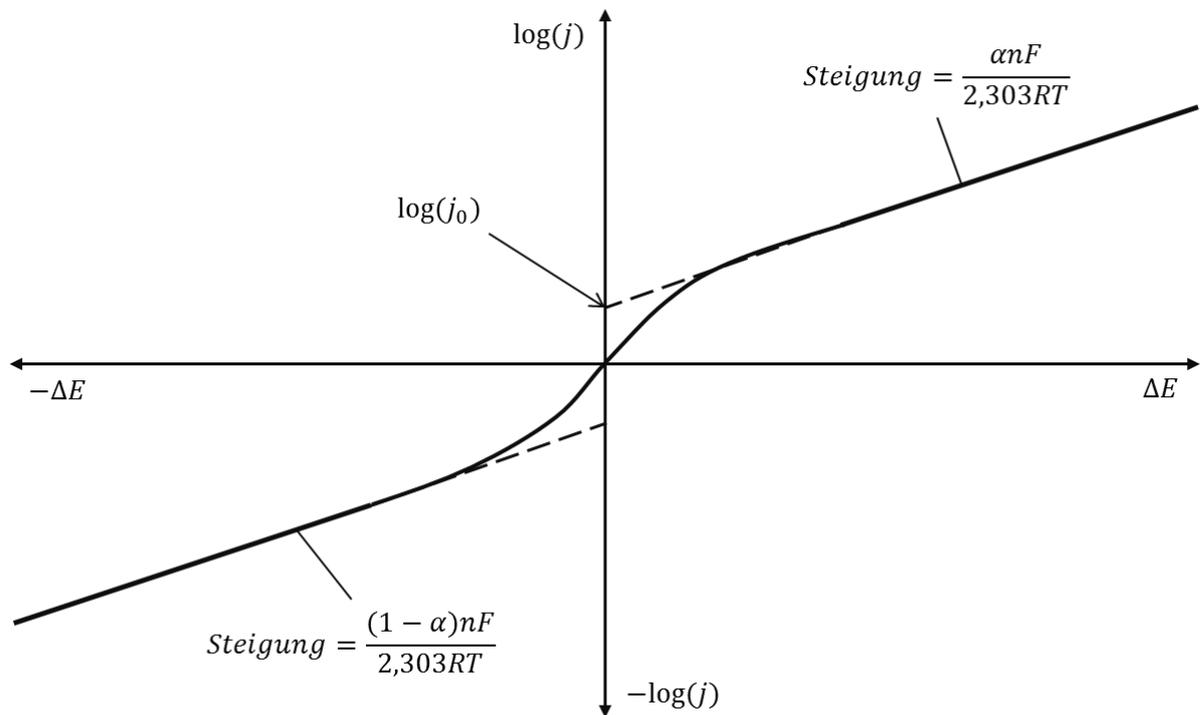


Abbildung 3-6: Verlauf der Stromdichte-Überspannungskurve in einer halblogarithmischen Darstellung nach [37] und [39].

3.3.1 Der Lineare Polarisationswiderstand

Die in Kapitel 3.3 erläuterten Zusammenhänge können genutzt werden, um die Korrosion von Bauteilen elektrochemisch zu untersuchen. 1957 und 1958 legten Stern und Geary in mehreren Veröffentlichungen [42-44] die Grundlagen für die Online-Messung der Korrosion über den s.g. Linearen Polarisationswiderstand.

Bei diesem Verfahren werden Elektroden, die sich in einem Elektrolyten befinden, durch eine von außen aufgeprägte Spannung U polarisiert, d.h. ihre Potenziale werden um den Betrag $\Delta\phi$ aus dem Gleichgewichtspotenzial heraus verschoben.

$$\Delta\phi = U - E_0 \quad \text{Gl. 3-21}$$

Durch die Verschiebung der Potenziale ist das System nicht mehr im Gleichgewicht und es fließen anodische ΔI_a und kathodische ΔI_k Teilströme, die gemessen werden können.

Betrachtet man nun das Verhältnis des neuen Potentials ϕ zu den Strömen ΔI_a und ΔI_k so stellt man fest, dass es die Einheit eines elektrischen Widerstandes hat. Das Verhältnis von Spannung zu Strom wird deshalb als *Polarisationswiderstand* [45] bezeichnet.

$$R_P = S \frac{\Delta\phi}{\Delta I} \quad \text{Gl. 3-22}$$

Die in Gl. 3-22 angegebene Größe S bezeichnet die Oberfläche der verwendeten Elektroden. Nach [42-44] lässt sich die Austauschstromdichte j_0 im Ruhepotenzial, also ohne äußere Beeinflussung, durch folgende Gleichungen berechnen:

$$j_0 = \frac{B}{R_P} \quad \text{Gl. 3-23}$$

$$B = \frac{d\Delta E}{dj} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad \text{Gl. 3-24}$$

Die Konstante B wird in der Literatur als „Stern-Geary-Konstante“ oder „B-Wert“ bezeichnet. Die beiden Variablen b_a und b_k sind die in Abbildung 3-6 gezeigten Steigungen der anodischen und kathodischen Äste der Tafelgeraden.

3.3.2 Techniken zur Messung des Linearen Polarisationswiderstandes

Ist der „B-Wert“ bekannt oder wurde er messtechnisch ermittelt, so kann man durch kleine Verschiebungen des Korrosionspotenzials und der Messung der resultierenden Ströme zwischen den Elektroden den Austauschstrom berechnen und damit auf die Korrosionsrate schließen.

Für die Messung des Linearen Polarisationswiderstandes wird ein Messaufbau aus drei Elektroden verwendet, wie er in Abbildung 3-7 gezeigt ist [45-47]. Im Gegensatz zu typischen Messaufbauten, sind bei dieser Messung alle drei Elektroden aus demselben Werkstoff. Die drei Elektroden werden als Arbeits-, Bezugs- und Gegenelektrode bezeichnet [16, 37, 39] und tauchen in einen gemeinsamen Elektrolyten ein. Die Arbeits- und Gegenelektrode werden, durch die von einem Potentiostaten aufgeprägte Spannung, im Bereich von ca. +20/-20 mV polarisiert. Gleichzeitig wird der elektrische Strom zwischen den beiden Elektroden gemessen. Die Bezugslektrode dient als Referenz. Sie kann genutzt werden, um die Messgenauigkeit zu erhöhen, indem die Leitfähigkeit des Elektrolyten ermittelt wird und damit der Messfehler reduziert werden kann [47]. Weiterhin wird mit der Bezugslektrode die Verschiebung des Potenzials der Arbeitselektrode gegenüber der Bezugslektrode, also das Überpotenzial ΔE gemessen.

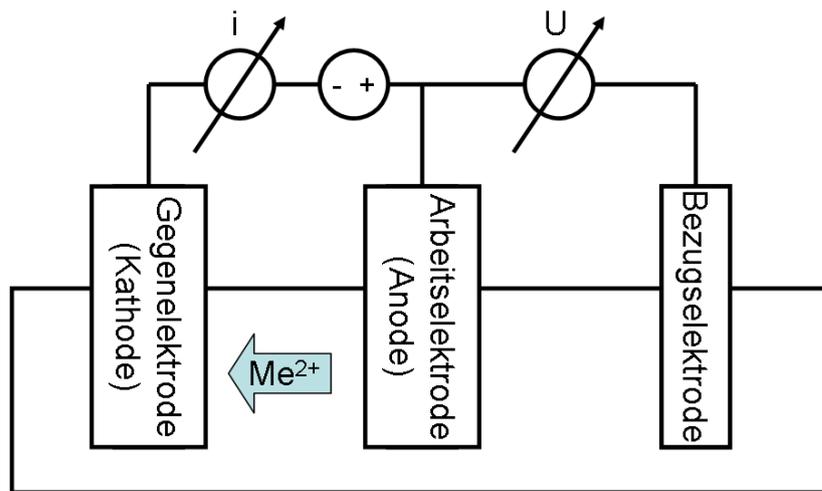


Abbildung 3-7: Messanordnung zur Messung des Linearen Polarisationswiderstandes.

Man kann den Polarisationswiderstand grundsätzlich auch durch einen Messaufbau mit nur zwei Elektroden ermitteln. Die Messgenauigkeiten sind allerdings gerade in Elektrolyten mit einer niedrigen Leitfähigkeit, wie der Kraftwerksasche auf Verdampferwänden, sehr hoch [47]. In der Praxis werden deshalb fast ausschließlich Geräte mit drei Elektroden eingesetzt, wie z.B. den in dieser Arbeit verwendeten *CorrTran MV* von Pepperl&Fuchs, Mannheim, oder in z.B. in ähnlichen Arbeiten von *Waldmann* [48] oder *Schettler* [34, 49, 50].

Abbildung 3-8 zeigt die im *CorrTran MV* von Pepperl&Fuchs verwendete Potentiostaten-schaltung. An den Anschlüssen E1, E2 und E3 werden die drei Messelektroden angeschlossen. Über eine Vorgabe aus dem Mikroprozessor wird im Digital/Analog-Wandler (DAC) aus einem Digitalsignal eine analoge Spannung, die über U12A verstärkt und als Führungsgröße über den Treiber U10A weiterverstärkt als Polarisationsspannung an die Elektroden gelegt wird. Die beiden Operationsverstärker U7A und U9A messen die resultierende Spannung und den Strom bei der Potenzialverschiebung. U7A und U9A stellen Ausgangsspannung bereit, die den Eingangsgrößen proportional sind und die wiederum von einem Analog/Digital-Wandler (A/D) an den Mikroprozessor zurück gesendet werden. Die Schalter U13, U14, U15 und U16 dienen der Einstellung verschiedener Messmethoden. Mit ihnen können verschiedene Messmethoden eingeschaltet oder ausgeschaltet, bzw. die Richtung der Polarisierung umgepolt werden.

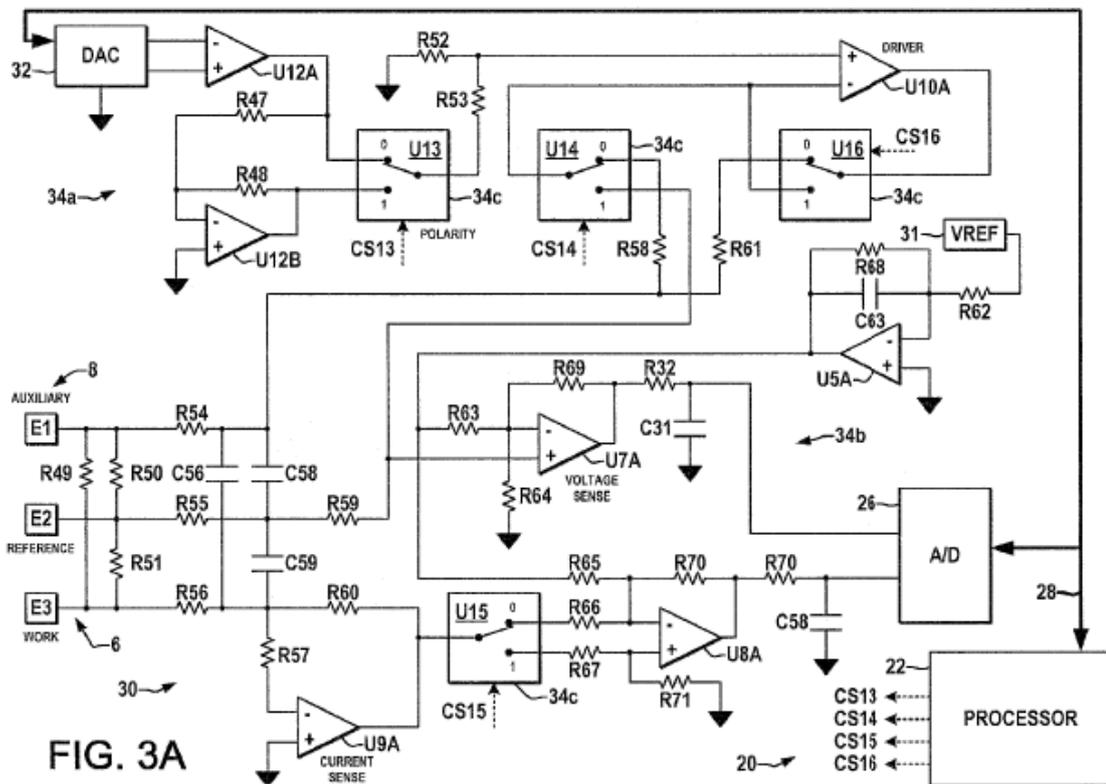


FIG. 3A

Abbildung 3-8: elektrischer Schaltplan des in dieser Arbeit verwendeten CorrTan MV von Pepperl&Fuchs, Mannheim. Bild entnommen aus [51]

Am Beginn dieses Kapitels wurde darauf hingewiesen, dass die Korrosionsrate berechnet werden kann, wenn der B-Wert bekannt ist, oder messtechnisch ermittelt wurde. B-Werte können für einfache Reaktionen der Literatur entnommen werden, z.B. aus [45]. Covino gibt in [52] für die beiden Edelstähle *AISI 304L* und *AISI 316L* z.B. B-Werte zwischen 0,0130 und 0,0182 V/Dekade an. Für komplexe Systeme wie die Korrosion von Metall unter einer Ascheschicht sind die B-Werte meist nicht bekannt, bzw. sie ändern sich mit der Zeit. Der B-Wert muss also messtechnisch erfasst werden, um eine genaue Messung zu ermöglichen. Der *CorrTran MV* von Pepperl&Fuchs ist in der Lage den B-Wert über eine Harmonische Verzerrungsanalyse zu messen [53]. Dabei werden die Elektroden mit einer Wechselspannung polarisiert und die Verzerrung des Stroms durch nichtlineare Einflüsse, z.B. die Frequenzabhängigkeit der Ladungskapazität der Grenzschicht Metall/Ascheschicht, gemessen. Der gemessene Strom ist zur Polarisationsspannung phasenverschoben und weist harmonische Oberschwingungen auf [54, 55]. Devay und Meszaros leiten in [54] sehr

ausführlich diesen Zusammenhang her und geben folgenden Weg zur Berechnung der anodischen und kathodischen Tafelkonstanten und damit des B-Wertes an:

$$j_0 = \frac{I_{10}^2}{\sqrt{48}\sqrt{2I_{10}I_{30} - I_{20}^2}} \quad \text{Gl. 3-25}$$

$$I_{10} = j_0 \left(\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_k} \right) U_0 \quad \text{Gl. 3-26}$$

$$I_{20} = j_0 \left(\frac{1}{b_a^2} - \frac{1}{b_k^2} \right) \frac{U_0^2}{4} \quad \text{Gl. 3-27}$$

$$I_{30} = j_0 \left(\frac{1}{b_a^3} - \frac{1}{b_k^3} \right) \frac{U_0^3}{24} \quad \text{Gl. 3-28}$$

Die Spannung U_0 ist die Amplitude der Wechselspannung, mit der die Messung durchgeführt wird. Die drei Werte I_{10} , I_{20} und I_{30} sind die Ströme bei der ersten, zweiten und dritten Harmonischen der Erregerfrequenz der Wechselspannung. Die Werte I_{10} , I_{20} und I_{30} ermittelt man über einer Messung des Polarisationsstroms und einer anschließenden Fourier Analyse des aufgezeichneten Stromsignals.

Aus den Gleichungen Gl. 3-25 bis Gl. 3-28 können mit Gl. 3-29 und Gl. 3-30 die beiden Tafelkonstanten berechnet werden:

$$\frac{1}{b_a} = \frac{1}{2U_0} \left(\frac{I_{10}}{j_0} + 4 \frac{I_{20}^2}{I_{10}} \right) \quad \text{Gl. 3-29}$$

$$\frac{1}{b_k} = \frac{1}{2U_0} \left(\frac{I_{10}}{j_0} - 4 \frac{I_{20}^2}{I_{10}} \right) \quad \text{Gl. 3-30}$$

Die angegebene Methode ist im *CorrTran MV* implementiert. Die Erregung erfolgt über eine aus 96 diskreten Stufen bestehenden sinusförmigen Erregung mit einer Frequenz zwischen 0,02-0,2 Hz bei Amplituden zwischen 5-50 mV. Die Sinusfrequenz wird über insgesamt 20 Perioden angelegt und die Ströme vermessen [51, 53]. Der Messablauf ist in Abbildung 3-9 gezeigt.

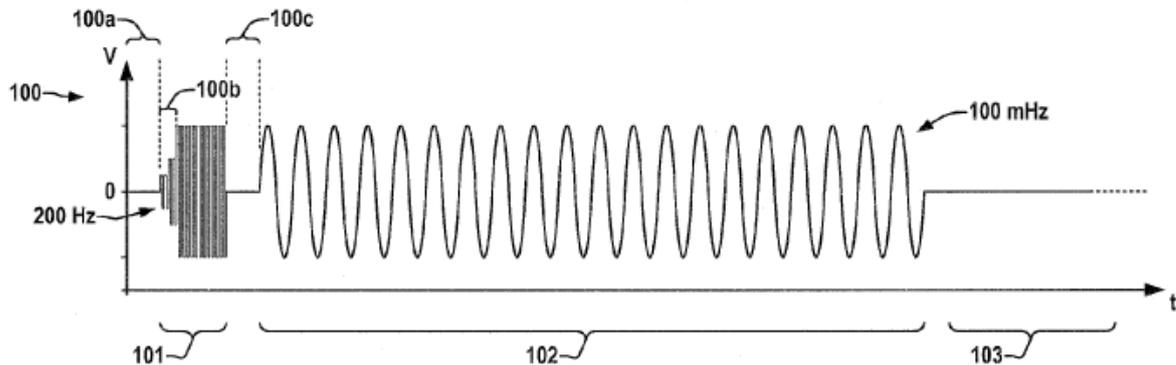


Abbildung 3-9: zeitlicher Verlauf der harmonischen Verzerrungsanalyse, wie sie in den CorrTran MV integriert ist. Die HDA wird im Zeitraum mit der Bezeichnung „102“ bei einer Frequenz von 100mHz durchgeführt. Bild entnommen aus [51]

3.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der oben beschriebenen Messung des Linearen Polarisationswiderstandes wird die Elektrode in der Regel mit einer konstanten Spannung, oder einer Wechselspannung mit niedriger und konstanter Frequenz polarisiert. Verwendet man hingegen zur Polarisation eine Wechselspannung, deren Frequenz variiert wird, so ist es möglich das Korrosionssystem noch genauer zu untersuchen, indem frequenzabhängige Anteile des Ladungstransferwiderstandes untersucht werden.

Für die frequenzabhängige Beschreibung der Phasengrenzfläche Metall/Umgebung wird in der Regel das in Abbildung 3-10 b) gezeigte, elektrische Ersatzschaltbild verwendet. Dabei bezeichnet R_{LT} den Ladungstransferwiderstand an der Phasengrenze und Z_0 deren Impedanz (den frequenz-abhängigen Anteil des Widerstandes), R_s den ohmschen Widerstand des Elektrolyten und C_{DS} die elektrische Kapazität der Phasengrenze.

Für die Betrachtung eines frequenzunabhängigen Systems reicht das in Abbildung 3-10 a) gezeigte Ersatzschaltbild aus, in dem keine Impedanz eingezeichnet ist.

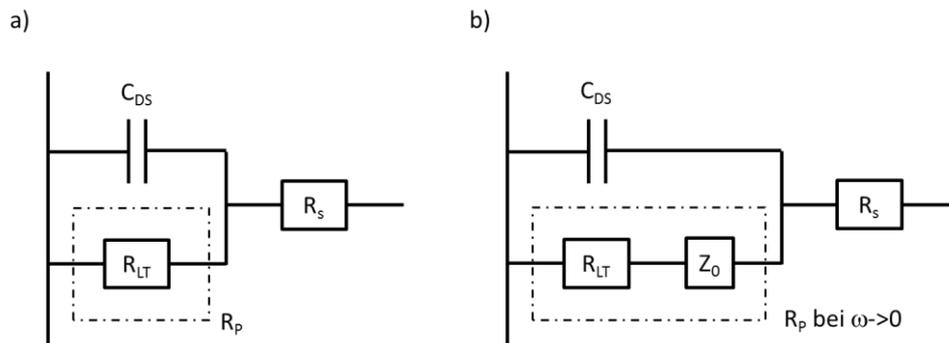


Abbildung 3-10: elektrische Ersatzschaltbilder für die Beschreibung der Phasengrenzfläche Metall/Umgebung

Die Impedanz des Systems ist eine von der Frequenz ω abhängige Größe:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad \text{Gl. 3-31}$$

Dabei bezeichnet E die angelegte Spannung und i den gemessenen Strom. Beide sind frequenzabhängig und um den Phasenwinkel θ phasenverschoben:

$$E(\omega) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 3-32}$$

$$i(\omega) = i_0 \sin(\omega t + \theta) \quad \text{Gl. 3-33}$$

Typischerweise wird die Impedanz als ein komplexer Widerstand dargestellt, der einen realen und einen komplexen Anteil enthält:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{Gl. 3-34}$$

$Z'(\omega)$ bezeichnet den realen und $Z''(\omega)$ den imaginären Anteil der Impedanz. j ist die imaginäre Zahl mit $j^2 = -1$. Der Betrag der Impedanz berechnet sich aus der Wurzel der Summe der quadrierten Anteile:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad \text{Gl. 3-35}$$

Weiterhin gilt:

$$Z'(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\theta) \quad \text{Gl. 3-36}$$

$$Z''(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\theta) \quad \text{Gl. 3-37}$$

Die Phasenverschiebung θ legt dabei den Winkel zwischen der realen Achse und dem Vektor der Impedanz fest. Sie ist definiert durch:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \quad \text{Gl. 3-38}$$

Die in Gl. 3-31 bis Gl. 3-38 erläuterten Zusammenhänge lassen sich grafisch darstellen:

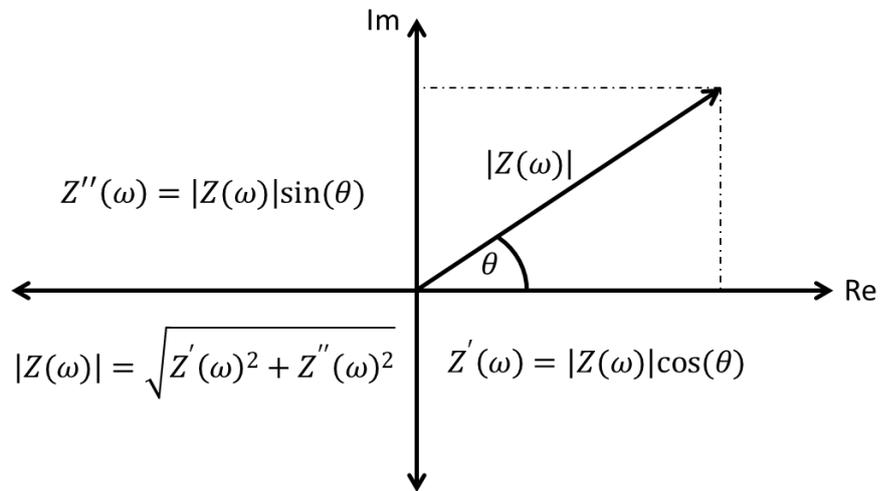


Abbildung 3-11: Darstellung der komplexen Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene

In Abbildung 3-11 ist die Impedanz für eine angelegte Frequenz beispielhaft dargestellt. Variiert man nun die Frequenz über einen großen Bereich und trägt die Ergebnisse in der Gaußschen Zahlenebene auf, erhält man einen Nyquist-Plot der Impedanz. Als Beispiel hierfür sind in Abbildung 3-12 drei typische Ergebnisse von Impedanzmessungen aufgetragen.

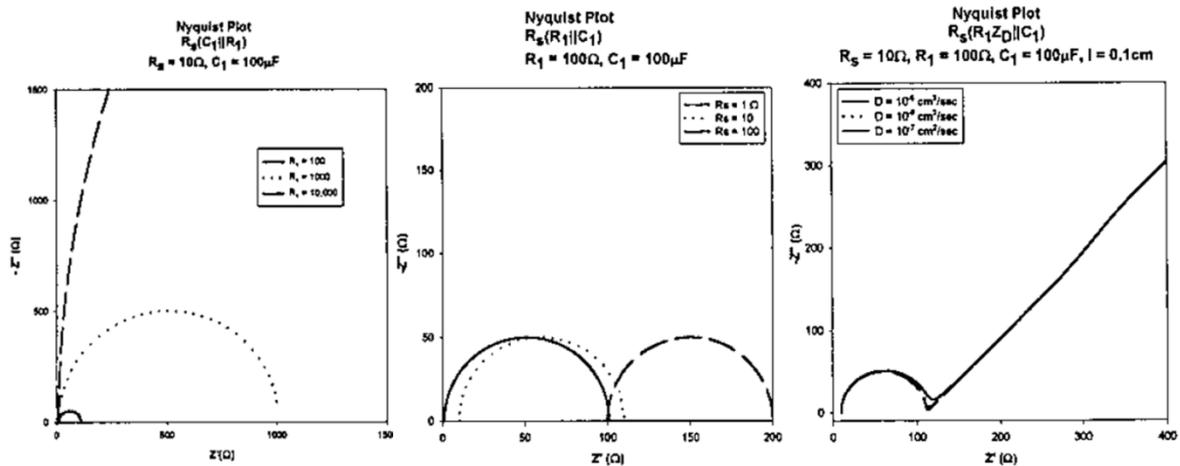


Abbildung 3-12: typische Ergebnisse von impedanzspektroskopischen Untersuchungen. Bilder entnommen aus [56]

Die Funktion zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der Impedanz kann aus dem Ersatzschaltbild abgeleitet werden. Für das in Abbildung 3-10 rechts dargestellte Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Phasengrenze geben *Kelly* und *Scully* in [56] folgende Gleichung an:

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_P}{1 + \omega^2 R_P^2 C^2} - \frac{j\omega C R_P^2}{1 + \omega^2 R_P^2 C^2} \quad \text{Gl. 3-39}$$

Der Vorteil der Impedanzspektroskopie wird ersichtlich, wenn man die beiden Grenzfälle $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow \infty$ betrachtet:

$$Z(0) = R_S + R_P \quad \text{Gl. 3-40}$$

$$Z(\infty) = R_S \quad \text{Gl. 3-41}$$

Durch das Anlegen einer sehr hohen Frequenz kann der elektrische Widerstand des Elektrolyten bestimmt und aus der Differenz zur statischen Messung direkt der Polarisationswiderstand berechnet werden:

$$R_P = Z(0) - Z(\infty) \quad \text{Gl. 3-42}$$

Impedanzspektroskopische Methoden sind allerdings im Moment noch auf Messungen im Labor beschränkt, da es keine passenden Feldgeräte für den Einsatz im industriellen Umfeld gibt. Die Auswertung der gewonnenen Nyquist-Plots ist zudem sehr aufwändig und schlecht automatisierbar. Dennoch ist aus der obigen Erläuterung ersichtlich, warum *Schettler* und *Waldmann* bei ihren Messungen (mit jeweils einer Sonde) die Impedanzspektroskopie gewählt haben, um die Polarisationswiderstände an den Sensorelementen zu bestimmen.

3.3.4 Messung des Elektrochemischen Rauschens

Die Redox-Reaktion der elektrochemischen Zelle bildet, wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, ein dynamisches Gleichgewicht aus. Dies bedeutet, dass im ständigen, schnellen Wechsel jeweils eine der beiden Teilreaktion überwiegt. Durch diesen Wechsel treten kleinen Spannungs- und Stromschwankung (ca. 10 mV, bzw. ca. 10 nA) auf, wobei die Stärke der Schwankungen im direkten Zusammenhang mit der Geschwindigkeit und Art der Korrosion stehen.

Die Potentialschwankungen U_s können mit einem hochohmigen Spannungsmessgerät und die Stromschwankungen I_s durch die s.g. Zero-Resistance-Ammetry (ZRA) gemessen werden.

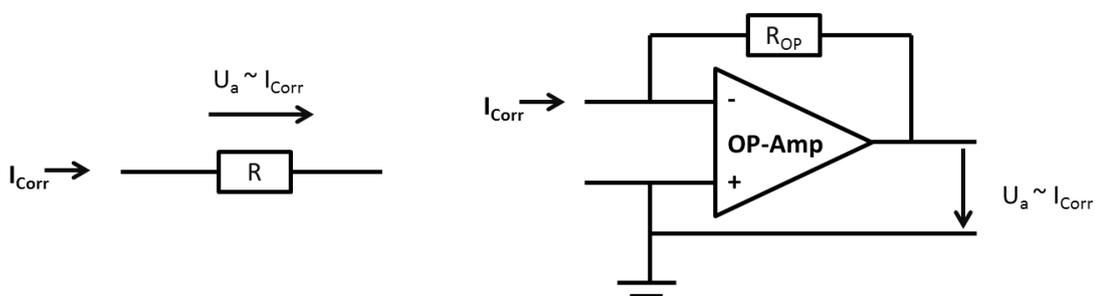


Abbildung 3-13: Vergleich herkömmliche Strommessung links mit Zero Resistance Ammetry (ZRA) rechts

Bei einer ZRA-Messung fließt der Korrosionsstrom I_{Corr} durch den negierten Eingang eines Operationsverstärkers, der in Rückkopplung betrieben wird. Der Vorteil dieser Schaltung liegt darin, dass der Spannungsabfall, der am Eingang des Operationsverstärkers auftritt, durch die Rückführung gerade wieder kompensiert wird. Somit wird auch das Potential an den angeschlossenen Sensorelektroden nicht verändert und es tritt keine Verfälschung des Signals durch die Messung selbst auf. Eine solche Verfälschung tritt bei Verwendung eines Widerstands zur Strommessung auf. Am Widerstand fällt eine dem Strom proportionale Spannung ab (Ohm'sches Gesetz), die mit einem Voltmeter gemessen wird. Der Spannungsabfall führt aber zu einer Veränderung der Spannungen am Korrosionssystem und beeinflusst dieses dadurch. Die Ausgangsspannung des Operationsverstärkers der ZRA ist proportional zum Strom I_{Corr} . Sie wird mit einem Voltmeter gemessen und aufgezeichnet.

Aus den gemessenen Potential- und Stromschwankungen werden die Standardabweichungen σ_p und σ_i berechnet.

$$\sigma_P = \left(\frac{1}{n-1}\right) \sum_{i=1}^n \sqrt{(U_S - \bar{U}_S)^2} \quad \text{Gl. 3-43}$$

$$\sigma_I = \left(\frac{1}{n-1}\right) \sum_{i=1}^n \sqrt{(I_S - \bar{I}_S)^2} \quad \text{Gl. 3-44}$$

Aus den beiden Standardabweichungen wird anschließend der Rauschwiderstand R_N berechnet:

$$R_N = \frac{\sigma_P}{\sigma_I} \quad \text{Gl. 3-45}$$

Der Rauschwiderstand R_N kann dann, wie der Polarisationswiderstand, genutzt werden, um die Austauschstromdichte j_0 im Ruhepotenzial, also ohne äußere Beeinflussung, durch folgende Gleichungen zu berechnen:

$$j_0 = \frac{B}{R_N} = B \frac{\sigma_I}{\sigma_P} \quad \text{Gl. 3-46}$$

Aus der Austauschstromdichte j_0 kann dann durch Einsetzen in Gl. 3-55 die Korrosionsrate berechnet werden.

Das elektrochemische Rauschen eignet sich zur Feststellung von Lochkorrosion [57]. Tritt Lochkorrosion auf, steigt der Mittelwert der Rauschpegel von U_s und I_s deutlich an. Dies liegt am Übergang der stationären Situation bei passivierter Oberfläche zu einer instationären Situation bei der Bildung von Löchern (Pitting).

Zur schnellen Unterscheidung zwischen flächiger Korrosion (niedriger Rauschpegel) und lokaler Korrosion (hoher Rauschpegel) dient der Pitting-Faktor:

$$PF = \frac{\sigma_P}{B} = \frac{\sigma_I}{j_0} \quad \text{Gl. 3-47}$$

Der Pitting-Faktor nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Zur Einschätzung der Korrosionsart werden typischerweise folgende Grenzwerte genutzt:

Tabelle 3-2: Bewertung des Pitting-Faktors

Pitting-Faktor (PF)	Art der Korrosion
0 – 0,1	Flächige Korrosion
0,1 – 0,2	Tendenz zur lokalen Korrosion
0,2 – 1	Lokale Korrosion

3.3.5 Berechnung der Korrosionsrate aus dem Polarisationswiderstand

Das Faraday'sche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen Ladungsaustausch und Stoffumsatz bei einer elektrochemischen Reaktion. Gemäß dem Faraday'schen Gesetz ist die elektrische Ladung Q_0 , die ausgetauscht werden muss, um genau ein Mol einer Substanz aufzulösen eine Funktion der Avogadro-Konstante N_A und der Elementarladung e :

$$Q_0 = eN_A = F \quad \text{Gl. 3-48}$$

Da sowohl e als auch N_A Konstanten sind, ist Q_0 ebenfalls konstant. Die Ladungsmenge Q_0 wird als Faraday-Konstante F bezeichnet.

Gl. 3-48 gilt nur, wenn bei der Reaktion pro Atom ein Elektron und ein einwertiges Ion frei werden und genau ein Mol umgesetzt wird. Im allgemeinen Fall werden pro Reaktion ein z -wertiges Ion und z Elektronen freigesetzt und es wird die Stoffmenge n umgesetzt. Aus Gl. 3-48 folgt dann die ausgetauschte Ladungsmenge Q im allgemeinen Fall:

$$Q = nzF \quad \text{Gl. 3-49}$$

Um aus der die ausgetauschten Ladungsmenge Q die reagierte Masse m zu berechnen, wird die Stoffmenge über ihre Mol-Masse in die Masse m umgerechnet.

$$Q = nzF = \frac{m}{M} zF \quad \text{Gl. 3-50}$$

$$m = \frac{QM}{zF} \quad \text{Gl. 3-51}$$

Die reagierte Masse entspricht bei einer Oxidation eines Metalls dem Metallverlust, bzw. der Abzehrung. Aus der Oberfläche A auf der die Reaktion stattfindet und der Dichte ρ des Metalls kann die abgetragene Schichtdicke h berechnet werden:

$$h = \frac{QM}{zF\rho A} \quad \text{Gl. 3-52}$$

Der elektrische Strom i ist allgemein als die Zahl der pro Zeit t ausgetauschten Ladungen Q definiert:

$$i = \frac{Q}{t} \quad \text{Gl. 3-53}$$

Setzt man Gl. 3-53 in Gl. 3-52 ein, kann man die nach der Zeit t abgezehrte Metalldicke h berechnen:

$$h = \frac{itM}{zF\rho A} \quad \text{Gl. 3-54}$$

Durch Ableitung der Funktion in Gl. 3-54 nach der Zeit erhält man die Korrosionsrate:

$$\frac{dh}{dx} = \frac{M}{zF\rho} \frac{i}{A} = \frac{M}{zF\rho} j_0 \quad \text{Gl. 3-55}$$

Aus Gleichung Gl. 3-55 geht hervor, dass durch die Messung des Korrosionsstromes i die Berechnung der Korrosionsrate möglich ist. Die Korrosionsstromdichte j_0 kann, wie in 3.3.1 beschrieben, durch die Messung des Linearen Polarisationswiderstandes bestimmt werden. Durch Substitution von Gl. 3-22, Gl. 3-23 und Gl. 3-24 in Gl. 3-55 erhält man Gl. 3-58:

$$\frac{dh}{dx} = \frac{M}{zF\rho} \frac{B}{R_p} \quad \text{Gl. 3-56}$$

$$\frac{dh}{dx} = \frac{M}{zF\rho} \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \frac{1}{R_p} \quad \text{Gl. 3-57}$$

$$\frac{dh}{dx} = \frac{M}{zF\rho} \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \frac{1}{A} \frac{\Delta I}{\Delta \phi} \quad \text{Gl. 3-58}$$

Die angegebenen Gleichungen sind in kommerziell verfügbaren Messgeräten in der Regel bereits integriert, sodass man nach dem Einstellen der Elektrodeneigenschaften die Korrosionsrate als Messwert erhält. Im *CorrTran MV* wird die Korrosionsrate beispielsweise in ein Normsignal 4..20 mA umgewandelt.

4 Beschreibung der entwickelten Online-Korrosionssonde

Ziel dieser Arbeit war es, eine Korrosionssonde zu entwickeln, die in einem Kraftwerk zur Messung der Verdampferwandkorrosion eingesetzt werden kann. Das Messsystem musste ausreichend robust sein, um unbeaufsichtigt eingesetzt werden zu können.

Aus den in den Kapiteln 2 und 3 aufgezeigten Grundlagen können drei wesentliche Anforderungen an die Sonde abgeleitet werden:

- Da Korrosion ein Problem ist, das durch die lokalen Bedingungen ausgelöst wird, muss die Sonde an einem Ort eingebaut werden, an dem auch im Betrieb Korrosion auftritt.
- Die Werkstoffe von Verdampferwand und Sensor müssen identisch sein, da verschiedene Werkstoffe bei gleichen Bedingungen ein stark abweichendes Korrosionsverhalten haben können.
- Aufgrund des Einflusses der Temperatur auf die Oxidation des Wandwerkstoffes muss der Sensor der Sonde die gleiche Temperatur wie die Brennkammerwand haben. Dies erfordert eine geregelte Kühlung des Sensors.

Außerdem wurden weitere Randbedingungen festgelegt:

- Es sollte keine Elektronik für den Einsatzzweck neu entwickelt, sondern eine am Markt befindliche genutzt werden.
- Die verwendete Messelektronik sollte industrietauglich sein und einen Einsatz als Feldgerät in einem Kraftwerk möglich machen.
- Der Elektronik muss bei den gegebenen Umgebungsbedingungen im Kraftwerk (Staubbelastung, Temperatur, Abreinigung von Anlagenteilen des Kraftwerks mit Feuerwehrschräuchen, Vibrationen) fehlerfrei arbeiten können.

4.1 Aufbau der Korrosionssonde

Die Korrosionssonde besteht aus mehreren Einzelteilen, die in Abbildung 4-1 gezeigt sind. Mit dem Adapterflansch (1) kann die Korrosionssonde gasdicht an einem bestehenden Flansch des Verdampfers montiert werden. Bei den beschriebenen Versuchen war der Gegenflansch beispielsweise an einer Revisionsluke (Kraftwerk Scholven und Kraftwerk Jänschwalde 2009), oder auch an ehemaligen Schleierluftdüsen (Kraftwerk Jänschwalde 2011/2012) montiert.

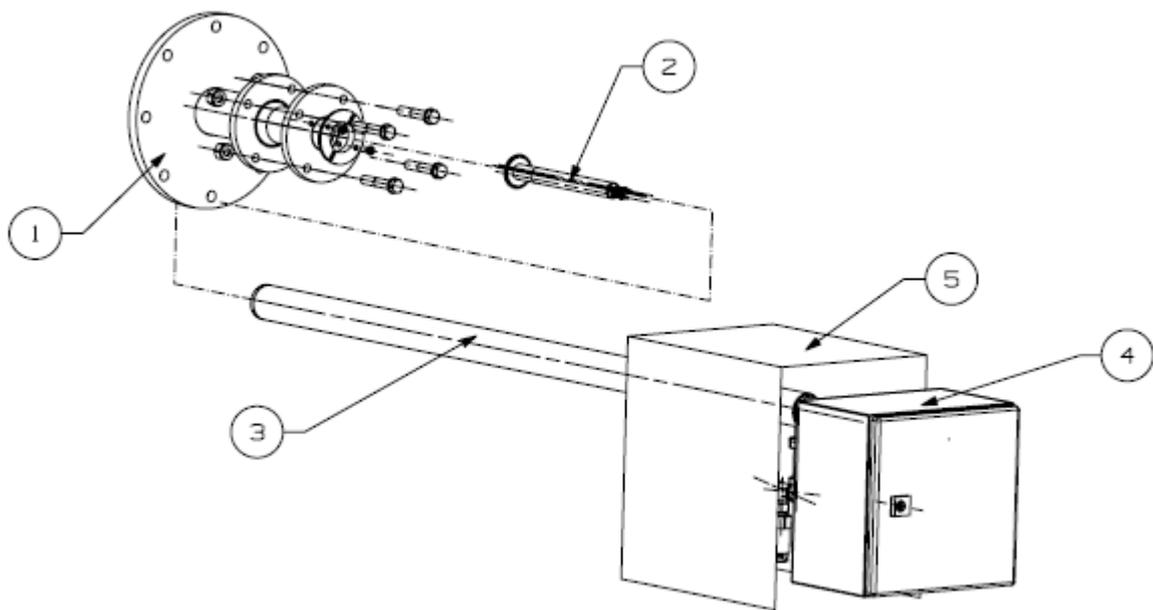


Abbildung 4-1: Baugruppen der Korrosionssonde: (1) Adapterflansch mit Spannbuchse, (2) Elektroden mit Sensorträger, (3) Kühllanze, (4) Schaltkasten, (5) Wetterschutzhaube (darunter: nicht sichtbar: Ventilsystem)

Die Elektroden der Sonde sind mit dem Sensorträger (2) in der Spitze der Kühllanze (3) eingebaut, die in den Adapterflansch (1) soweit hineingeschoben wird, dass die Elektroden mit der Membranwand bündig sind. Am hinteren Ende der Kühllanze ist ein kleiner Schaltschrank (4) montiert, in dem sich der *CorrTran MV* sowie Klemmen zum Anschluss der Thermoelemente, der Drucksensoren und der Ventile des Ventilsystems, die sich unterhalb der Wetterschutzhaube (5) befinden.

Die entwickelte Korrosionssonde wurde am 18.11.2010 zum Europäischen Patent angemeldet (Patentnummer: EP2325621 A1; [58]) und befindet sich seitdem im offiziellen Prüfverfahren durch das Europäische Patentamt.

4.2 Aufbau der Sensoren

Die Sonde soll die Korrosionsrate der Verdampferwand messen können. Bei den Korrosionssonden von Schettler [34, 50] oder Waldmann [48] wurden ringförmige Sensorelemente eingesetzt, die hintereinander auf einer Kühllanze verbaut sind. Aufgrund der hohen Gradienten des Temperatur- und Konzentrationsfeldes an der Membranwand in Richtung des Rauchgases, sind solche Sonden nicht einsetzbar. Um die Forderung der räumlichen Nähe zur Verdampferwand zu erfüllen, müssen die Sensoren parallel zur Membranwand verlaufen und dürfen nicht in das Rauchgas hineinragen. Die originalen Elektroden des *CorrTran MV* sind symmetrisch angeordnet, sodass zwischen den Elektroden jeweils gleiche Abstände liegen. Bei der Konstruktion der Elektroden der Korrosionssonde wurde diese Symmetrie beibehalten. In Abbildung 4-2 ist der entwickelte Aufbau gezeigt. Die Elektroden der Korrosionssonde sind drei identische Kreisabschnitte, gefertigt aus 16Mo3, mit einer Oberfläche von je ca. 865 mm² und einer Gesamtoberfläche von 2595 mm². Angeschlossen werden die Sensoren über angeschweißte Sensorleitungen, die ebenfalls aus 16Mo3 hergestellt wurden. Die Sensorleitungen sind mit einem vergoldeten Anschluss versehen, an den Kabel angeschlossen werden, die die Elektroden mit der Elektronik des *CorrTran MV* verbinden. Die Kontakte wurden vergoldet, um eine Änderung des Übergangswiderstandes an der Verbindungsstelle Kabel/Sensorleitung zu verhindern.

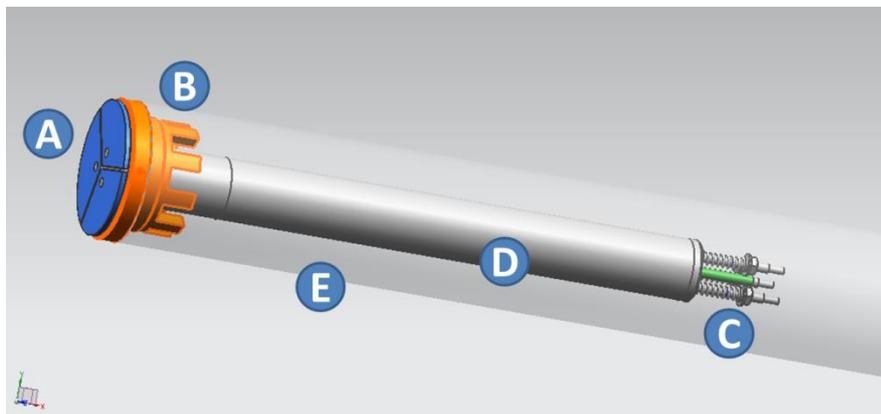


Abbildung 4-2: Sensoren der Korrosionssonde und wesentliche Teile der Kühlung. Blau dargestellt sind die Elektroden (A), die mit dem Sensorträger (D) in die Kühllanze (E, durchsichtig) eingebaut werden. In der Kühllanze sitzt ein Kühlkörper (B) und an der Spitze ein massiver Trägerkopf. Kontaktiert werden die Sensoren an den federgespannten, vergoldeten Sensorleitungen (C)

Die Sensorleitungen werden über Federn mit dem Sensorträger verspannt, damit die Elektroden auch bei Temperaturänderungen stets an die Oberfläche der Kühllanze gepresst werden und der Wärmeübergangswiderstand zwischen den Elektroden und der Kühllanze konstant bleibt. Der Sensorträger ist prinzipiell demontierbar, sodass die Elektroden nach

Ende der Einsatzzeit, oder auch zu jedem beliebigen anderen Zeitpunkt, ausgebaut und getauscht werden können.

Die elektrische Isolation der Elektroden wird durch Einbau der Sensorleitungen in Keramikröhren erreicht, die verhindern, dass die Sensorleitungen in Kontakt mit dem Sensorträger kommen. Die Elektroden sind auf ihrer Unterseite durch ein Plasmaspritzverfahren mit einer Aluminiumoxidkeramik beschichtet worden, um einen elektrisch leitenden Kontakt mit dem Sensorträger bzw. der Kühllanze zu verhindern [59]. Die beschichteten Sensoren sind in Abbildung 4-3 gezeigt. Die elektrischen Widerstände der Elektroden untereinander und zwischen den Elektroden und den Bauteilen der Lanze sowie des Sensorträgers sind jeweils größer als 20 M Ω .

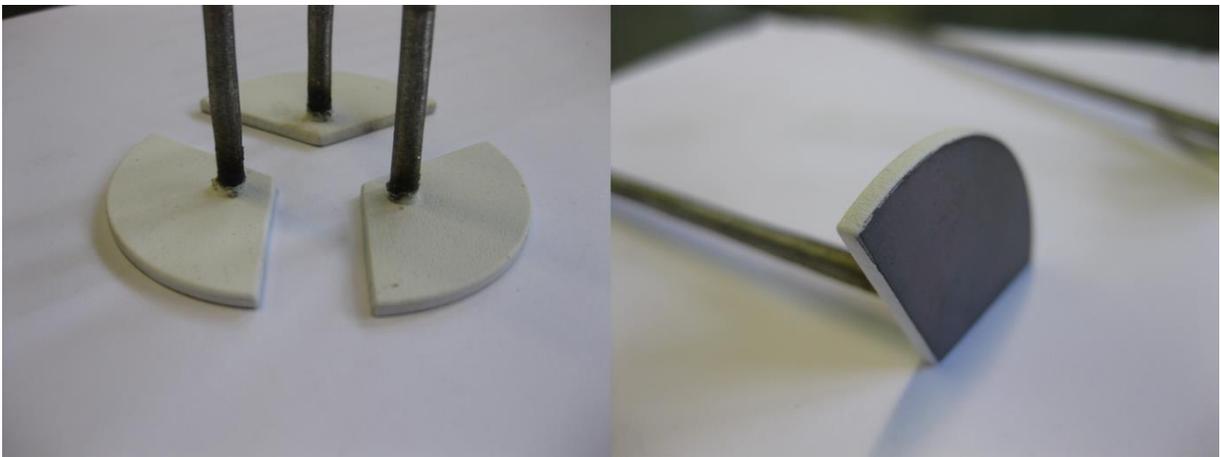


Abbildung 4-3: links: mittels Plasmaspritzen mit einer Aluminiumoxidkeramik beschichtete Rückseiten dreier Sensoren (mit angeschweißten Sensorleitungen); rechts: Sensor von schräg vorne betrachtet. Der Rand des Sensors ist ebenfalls beschichtet. Beide Bilder entnommen aus [59]

4.3 Kühlung der Sensoren

Die Einstellung der Materialtemperatur der Elektroden erfolgt über eine Wasserkühlung der Lanze. Diese ist regelbar, damit schwankende Wärmeströme ausgeglichen werden können. Die Elektroden der Korrosionssonden werden sowohl durch Strahlungswärme als auch Konvektion erwärmt. Wesentlich ist allerdings aufgrund der hohen Rauchgastemperatur die Wärmestrahlung.

Membranwände nehmen in der Ebene der Brenner typischerweise Wärmestromdichten von 200 – 500 kW/m² auf [6]. Für den Block F des Kraftwerks Scholven, in dem die Sonde erstmalig eingesetzt wurde, lag eine Wärmestromdichteverteilung vor, die mit einer CFD-Simulation der Verbrennung von Steinkohle bei maximaler Kesselleistung gewonnen wurde

[60]. Als Auslegungswert für die Kühlung der Sensoren wurden 300 kW/m^2 festgelegt, da in Scholven dieser Wert laut [60] nicht überschritten wird. Über die Elektrodenoberfläche wird im Auslegungsfall ein Wärmestrom von ca. 770 W in die Sonde geleitet.

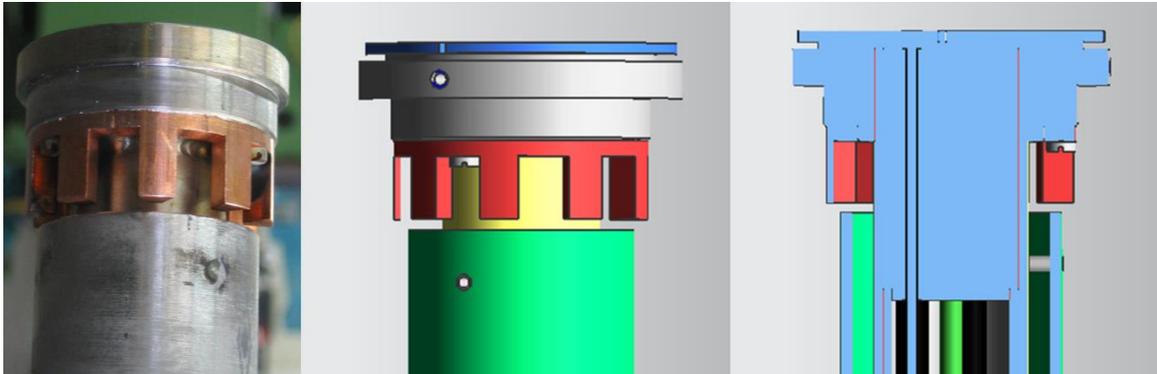


Abbildung 4-4: Bilder des Kühlkörpers und Schnitt durch die Kühllanze. Zu erkennen ist der innenliegende Kühlkörper der Sonde (rot), mit dem der Wärmeübergang zum Kühlwasser verbessert wird.

Die Kühlung der Sensoren erfolgt durch die Erwärmung von Kühlwasser, das durch die Kühllanze fließt. Ein ausreichend hoher Wärmeübergang von der Lanze auf das Kühlwasser wird dabei durch den Einsatz eines wasserumströmten Kupferkühlkörpers gewährleistet, der in der Lanzenspitze eingebaut ist. Durch die Form und die Anzahl der Kühlrippen des Kühlkörpers, der von M. Wieczorek im Rahmen seiner Diplomarbeit erstmalig ausgelegt wurde [61], wird dabei ein möglichst homogenes Temperaturfeld in der Lanzenspitze erreicht.

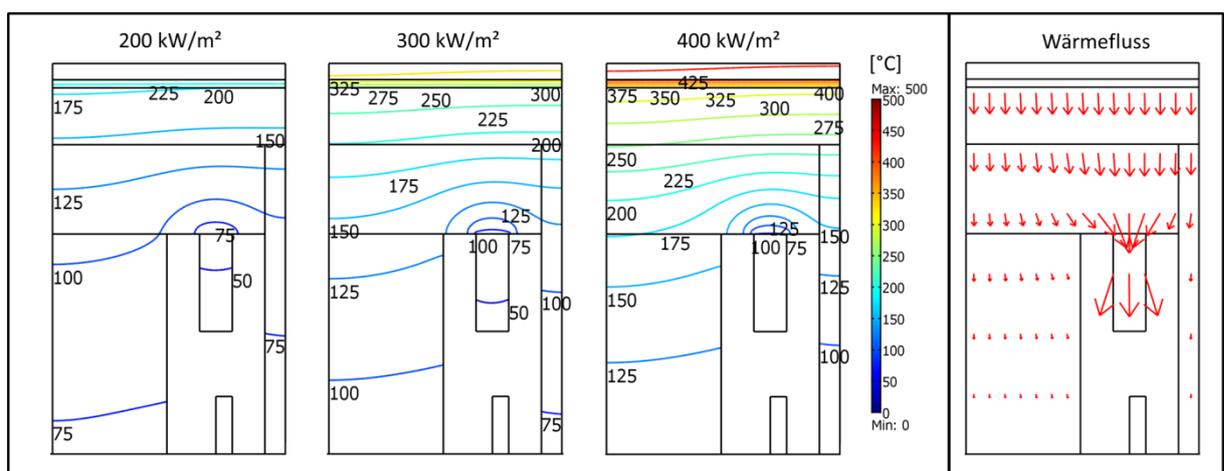


Abbildung 4-5: Temperaturverlauf in der Lanzenspitze für drei verschiedenen Wärmestromdichten am Sensor. Rechts: Darstellung des Wärmeflusses; Darstellung rotationssymmetrisch: jeweils die linke Kante ist die Rotationsachse; Auslegungspunkt: 300 kW/m^2

Die Erstausslegung ging von einem homogenen Temperaturfeld in der Lanze aus, da die Wärme fast ausschließlich über den Kühlkörper an das Kühlwasser abgeführt wird. Spätere Berechnungen des Temperaturfeldes in der Lanzenspitze mit Comsol Multiphysics 3.5 haben diese Annahme bestätigt. Das rotationssymmetrische Temperaturfeld der Lanzenspitze ist in Abbildung 4-5 für drei verschiedene Wärmestromdichten gezeigt.

Die Regelung der Temperatur erfolgt über die Veränderung der durch die Lanze fließenden Wassermenge mittels eines Proportionalregelventil am Austritt der Lanze. Durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in der Lanze verbessert sich der Wärmeübergang vom Kühlkörper in das Kühlwasser.

Die in Scholven eingesetzte Lanze sowie die in Jänschwalde 2009 benutzte Lanze wurden mit Brauchwasser aus einem Feuerlöschnetz gekühlt. Die beiden Lanzen, die in der Oxyfuel-Forschungsanlage Schwarze Pumpe eingesetzt wurden, sowie die vier im Kraftwerk Jänschwalde ab 2011 eingesetzten Lanzen wurden mit einem geschlossenen Umlaufkühler mit Rückkühlmöglichkeit ausgestattet. In Abbildung 4-6 ist der Aufbau des Umlaufkühlers gezeigt. Aus einer druckfreien Wasservorlage wird mit einer Pumpe Wasser mit einem Druck von 3,5 bar in einen Sammler gepumpt, aus dem zwei bzw. vier Lanzen mit Kühlwasser versorgt werden. Am Austritt der Lanzen befindet sich ein Regelventil, dessen Austritt wiederum druckfrei ist. Das erwärmte Kühlwasser aus den Lanzen strömt in einen Sammler und von dort durch einen Wärmetauscher zurück in die Wasservorlage.

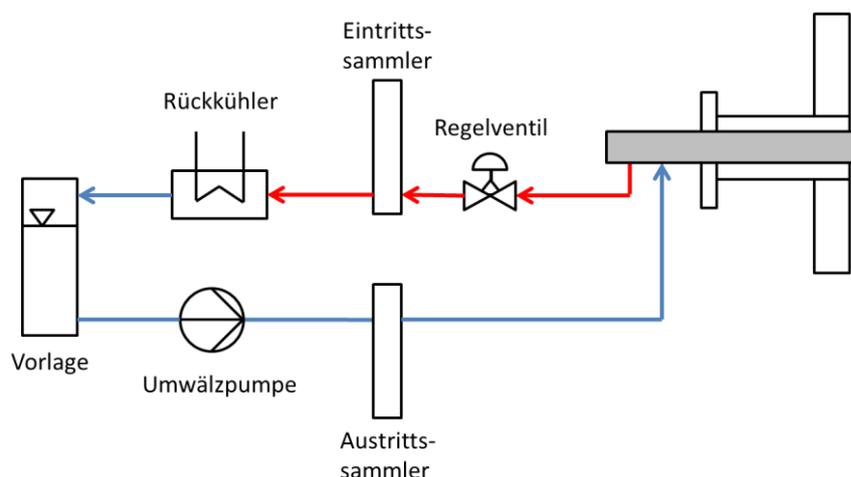


Abbildung 4-6: Schematischer Aufbau des Lanzenkühlsystems für die Messsysteme in Jänschwalde (2011) und Schwarze Pumpe (2012)

Die Lanze wird gezielt unter Druck gesetzt, indem das Regelventil stromabwärts der Lanze eingebaut ist. Hierdurch kann die Temperatur am Kühlkörper höher liegen, als bei einer

druckfreien Lanze (Siedetemperatur von Wasser: 138,88°C bei 3,5 bar), bevor Sieden auf dem Kühlkörper auftritt. Das Sieden von Kühlwasser sollte stets vermieden werden, da es sonst zu Kalkablagerungen in der Lanzenspitze und damit zu einer deutlichen Verschlechterung der Kühleigenschaften kommen kann. Außerdem wird beim Sieden ein deutlich höherer Wärmestrom vom Kühlkörper auf das Wasser übertragen (der Wärmeübergangskoeffizient steigt stark an), wodurch die Sensortemperatur stark abfällt.

4.4 Aufbau einer Online-Korrosionsmessung mit einem ER-Sensor

Erste Versuche zur Online-Messung von Korrosion wurden am EST mit dem Ceion-Sensor von Cormon durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen zweiteiligen Sensor, der spiralförmig gewickelt auf einem Träger aufgebracht ist. Ein Teil des Sensors ist dabei mit einer Keramik beschichtet, der andere ist unbeschichtet.

Der Sensor wird von Cormon hauptsächlich an die Erdölindustrie vermarktet und zur Überwachung der Korrosion von Rohöl-Pipelines auf Bohrinseln eingesetzt. Der Sensor besitzt eine eigene Auswerteelektronik und -software.

Der Sensor war aus einem *carbon steel* gefertigt, eine genaue Werkstoffbezeichnung lag nicht vor. Nach dem American Iron and Steel Institute (AISI) handelt es sich *carbon steel* um alle Stähle, deren Hauptlegierungsbestandteil Kohlenstoff ist und deren übrige Legierungsbestandteile klein genug sind, um nicht näher spezifiziert werden zu müssen. Ausnahmen gibt es nur für Mangan, Silizium und Kupfer. Aus der Bezeichnung „*carbon steel*“ ist es also nicht möglich, den genauen Werkstoff des Sensors zu bestimmen, es kommen fast alle unlegierten Werkstoffe in Frage.

Die maximale Einsatztemperatur des Sensors betrug 200°C. Es war also nicht möglich den Sensor direkt in die Membranwand einzubauen. Für den Sensor wurde ein Adapter konstruiert, mit er in einem temperierten Gehäuse außerhalb des Kessels eingebaut werden konnte. Damit der Sensor in Kontakt mit Rauchgas aus der Feuerung kommen kann, wurde eine Rauchgasabsaugung vorgesehen.

Eine ähnliche Konstruktion wurde bei ersten Versuchen am Flugstromreaktor des EST im Jahr 2007 eingesetzt [62]. Dabei wurde die Korrosionssonde an einem Viewport montiert und über ein keramisches Entnahmerohr Rauchgas direkt aus dem Brennrohr des Reaktors abgesaugt. Das Rauchgas wurde gefiltert und auf den Sensor geleitet. Die Filterung wurde durchgeführt, um den Einfluss korrosiver Gase ohne die Wirkung von Ascheanlagerungen zu untersuchen. Dieses Konzept hat sich allerdings als nicht sinnvoll herausgestellt [62], weshalb bei den Messungen im Kraftwerk Scholven auf den Einbau eines Filters verzichtet wurde.

5 Durchgeführte Online-Korrosionsmessungen

Im Rahmen des COORETEC Projektes wurden Untersuchungen in mehreren Kraftwerken und an universitären Versuchsanlagen durchgeführt. Im Dezember 2008 fanden erste Untersuchungen am Block F des E.ON Steinkohlekraftwerks Scholven statt. 2009 wurden im von Vattenfall Europe betriebenen Kraftwerk Jänschwalde Untersuchungen am Dampferzeuger F2 und in einem weiteren Projekt 2011/2012 Untersuchungen am Dampferzeuger D1 durchgeführt. Im Jahr 2012 fanden außerdem Untersuchungen am Dampferzeuger der Oxyfuelforschungsanlage Schwarze Pumpe statt. Weiterhin gab es Versuche an der Versuchsbrennkammer der TU Braunschweig und am Flugstromreaktor des EST.

Bei den Untersuchungen in den Kraftwerken wurden unterschiedliche Schwerpunkte gelegt:

Messungen am Dampferzeuger des Blocks F im Kraftwerk Scholven

- Vergleichender Test von zwei Verfahren zur Online-Messung von Korrosion, um das bessere Verfahren zu identifizieren.
- Untersuchung der Gasatmosphäre in der Nähe des Einbauortes der Sonden.

Messungen am Dampferzeuger F2 Jänschwalde:

- Detaillierte Untersuchung des Rauchgases im Umfeld der Hauptbrenner. Der Fokus lag dabei auf der Konzentrationsbestimmung korrosiver, schwefelhaltiger Gase, wie z.B. H₂S und COS. Dabei wurden die korrosiven Gase mit einem Gaschromatographen mit angeschlossenem Massenspektrometer (GC/MS) diskontinuierlich und die Hauptbestandteile des Rauchgases (CO, CO₂, O₂, SO₂) mit einer kontinuierlichen FTIR-Online-Gasanalyse bestimmt.
- Gleichzeitig sollte die Korrosionsrate am Ort der Gasentnahme gemessen werden.

Messungen am Dampferzeuger D1 Jänschwalde:

- Aufbau einer dauerhaft einsetzbaren, wartungsarmen Messung der Verdampferwandkorrosion, die mindestens eine Betriebszeit von einem Jahr erreicht.
- Gleichzeitiger Einsatz von vier Korrosionssonden, die an wechselnden Positionen im Kessel eingesetzt werden sollten
- Qualifizierung der Online-Messtechnik für den Betriebsalltag in einem Kraftwerk

Messungen am Dampferzeuger der Oxyfuelforschungsanlage Schwarze Pumpe

- Vergleichende Untersuchung von zwei typischen Verdampferwerkstoffen (16Mo3 u. 13CrMo44) unter Oxyfuelbedingungen

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Messungen in den Kraftwerken erläutert.

5.1 Messungen im Steinkohlekraftwerk Scholven

Am Dampferzeuger des Blocks F im Steinkohlekraftwerk Scholven wurden im Dezember 2008 vergleichende Untersuchungen zum Einsatz von Korrosionssonden durchgeführt. Hierzu wurden eine kommerziell verfügbare ER-Korrosionssonde vom Typ „Ceion“ des Herstellers Cormon (Großbritannien) und die am EST entwickelten LPR-Korrosionssonde eingesetzt.

Bei Scholven F handelt es sich um einen Einzug-Dampferzeuger mit Zwangsdurchlauf, der eine Steinkohle-Tangentialfeuerung mit vier Feuerungsebenen hat. Die Dampfmenge beträgt ca. 2200 t/h bei 201 bar und 535°C/535°C. Die elektrische Bruttoleistung des Blocks beträgt ca. 740 MW. Der Block hat vier Kohlemühlen, von denen jede eine eigene Kohleebene versorgt. Im Volllastbetrieb sind alle Feuerungsebenen in Betrieb, bei Teillast werden einzelne Ebenen abgeschaltet.

Als Steinkohlekraftwerk wird Scholven F als klassisches Mittellastkraftwerk betrieben, das in der Nacht abgeschaltet und am frühen Morgen wieder angefahren wird. Befeuert wird das Kraftwerk dabei mit Steinkohle vom Weltmarkt, die wechselnden Qualitäten unterliegt.

Zur Montage der Korrosionssonden wurden zwei Revisionsluken der dritten Kohleebene so umgebaut und mit Flanschen ausgestattet, dass an der Ecke zwischen Vorderwand und rechter Seitenwand an zwei Positionen direkt übereinander gemessen werden konnte. Die Kesselöffnungen befanden sich dabei jeweils auf Höhe des unteren bzw. oberen Ölbrenners. Im Kohlebetrieb werden die Ölbrennerlüfte als Unter- bzw. Oberluft der Kohle verwendet. Ein Schema der Einbaupositionen ist in Abbildung 5-1 gezeigt.

An der oberen Öffnung wurde die ER-Sonde zusammen mit einer FTIR-Online-Gasanalyse und einem Gaschromatographen eingebaut. Mit der Online-Gasanalyse konnten die Konzentration von Sauerstoff O₂, Kohlenstoffdioxid CO₂ und Kohlenmonoxid CO gemessen werden. Mit dem Gaschromatographen sollte gezielt Chlorwasserstoff HCl als korrosive

Spezies im Rauchgas nachgewiesen werden. An der unteren Ebene wurde nur die LPR-Sonde des EST eingebaut.

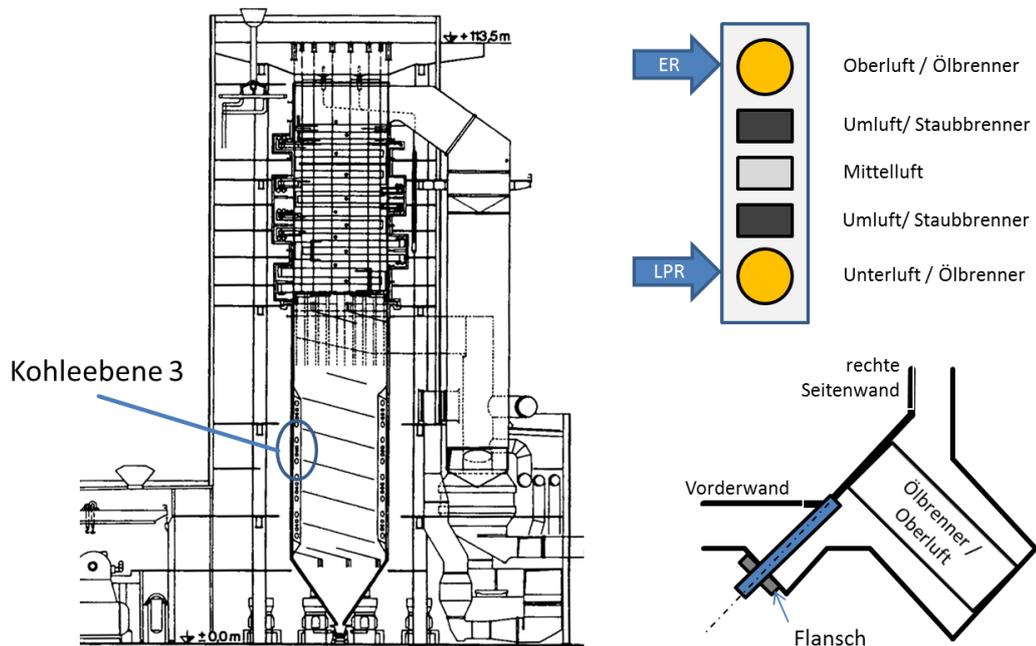


Abbildung 5-1: Position der Korrosionssonden bei den Messungen am Block F, Kraftwerk Scholven. Kesselquerschnitt entnommen aus [6]

Die folgende Abbildung 5-2 zeigt die beiden Messpositionen am Kessel. Im linken Bildteil ist die am unteren Ölbrenner eingebaute LPR-Korrosionssonde zu sehen. Im rechten Bildteil sieht man die am oberen Ölbrenner eingebaute ER-Korrosionssonde mit angeschlossener Gasanalytik.

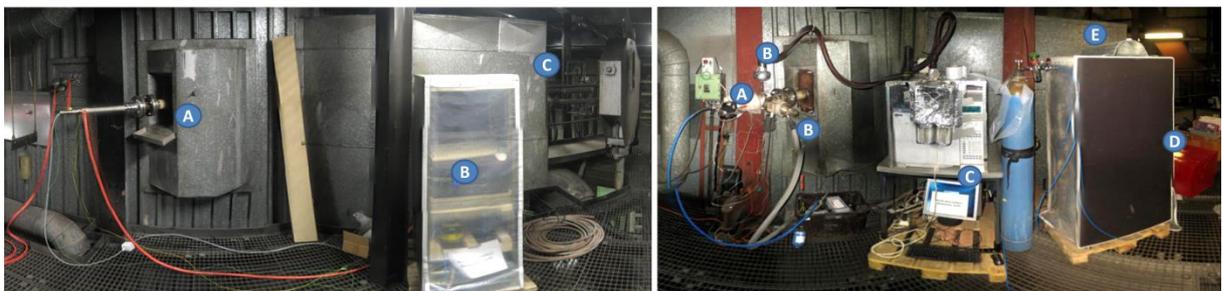


Abbildung 5-2: **Links:** LPR-Korrosionssonde an der Luke des unteren Ölbrenners der Kohleebene 3. (A) LPR-Korrosionssonde, (B) Steuerungseinheit, (C) Zündlanzen und Brennerinstrumentierung; **Rechts:** ER-Korrosionssonde an der Luke des oberen Ölbrenners der Kohleebene 3. (A) ER-Sonde mit Heizung, (B) Filter für Online-Gasanalyse und GC, (C) Gaschromatograph, (D) Online-Gasanalyse, (E) oberer Ölbrenner

5.1.1 Ergebnisse

Für den Betrieb der ER-Korrosionssonde wurde Rauchgas aus dem Kessel abgesaugt und auf die Sonde geleitet. Anschließend strömte das abgesaugte Rauchgas in die Analysegeräte. Die Sonde selbst wurde in ein Gehäuse eingebaut, das elektrisch beheizt wurde. Mit der Heizungsregelung sollten die Temperaturen am Sensor konstant gehalten werden.

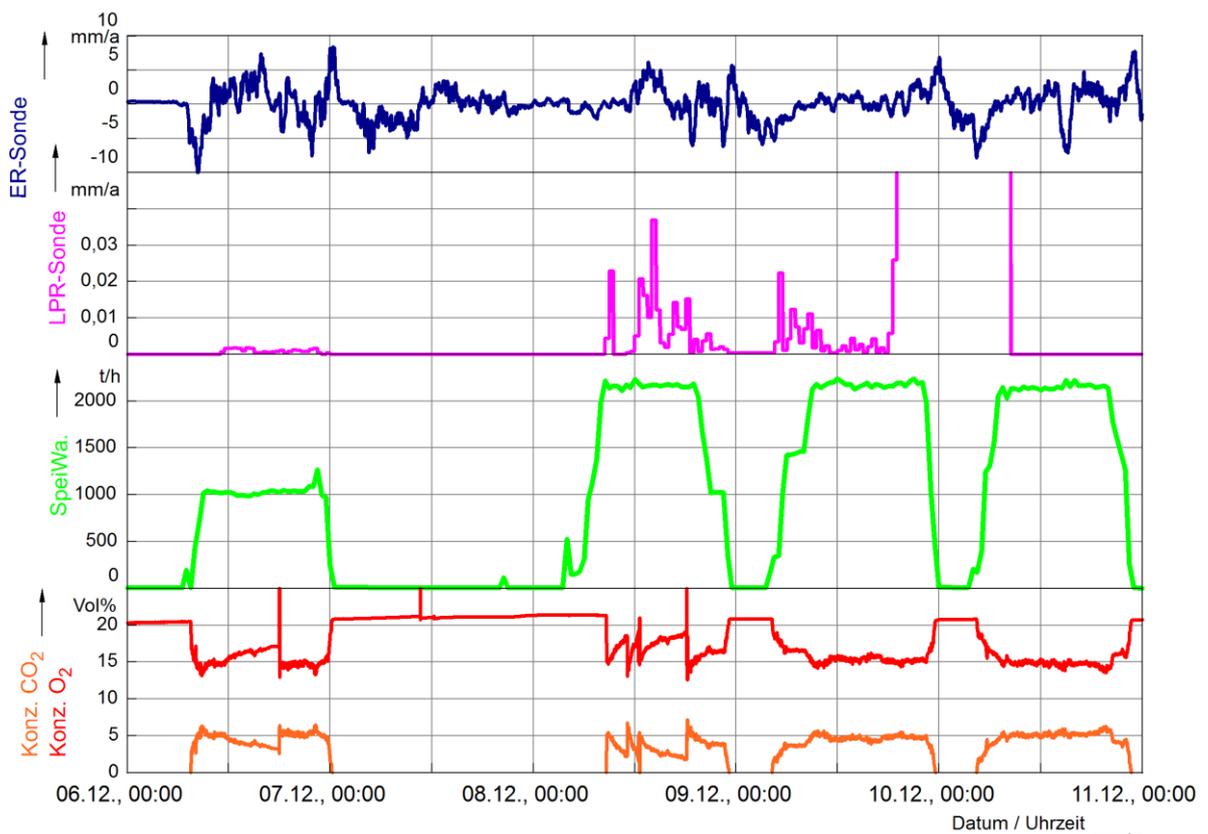


Abbildung 5-3: Vergleich der gemessenen Korrosionsraten der ER-Sonde und der LPR-Sonde

An beiden Messorten lagen sehr hohe Sauerstoffkonzentrationen vor, die jeweils ca. 15 Vol% betrug. An der oberen Messposition wurde die Gasanalyse während der Messungen mit der ER-Korrosionssonde betrieben, da ursprünglich von einer besseren Einsetzbarkeit der ER-Korrosionssonde ausgegangen worden war. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 5-3 im unteren der vier Diagramme dargestellt. Gezeigt ist der Zeitraum von Sa. 6.12. bis Do. 11.12. Anhand der Sauerstoffkonzentration kann man ableiten, wann der Block in Betrieb war. Der Block wurde samstags in Teillast bei ca. 50% BMCR betrieben und war sonntags abgeschaltet. Montags wurde der Block gegen 04:00 Uhr wieder angefahren und nahm den Mittellastbetrieb wieder auf. Jeweils gegen 22:30 wurde der Block abgefahren.

Die LPR-Korrosionssonde zeigte während des Zeitraums Messwerte, die in der Größenordnung lagen, die bei den oxidierenden Bedingungen und gegebenen Temperaturen als Korrosionsraten zu erwarten sind. In den Zeiträumen, in denen der Block abgeschaltet war, wurde keine Korrosion gemessen. Weiterhin lässt sich erkennen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Blockleistung und der Korrosionsrate gibt. Bei Teillastbetrieb liegt die Korrosionsrate niedriger als bei Vollastbetrieb.

Nach dem Ausbau wurde auf den Elektroden eine dünne Ascheschicht gefunden, deren Dicke ca. 0,1-0,2 mm betrug. Abbildung 5-4 zeigt diese Schicht.



Abbildung 5-4: LPR-Korrosionssonde vor und nach dem Einsatz im Block F

In Abbildung 5-3 ist ein starkes Ansteigen der Korrosionsrate auf deutlich über 0,05 mm/a zu sehen. Zur selben Zeit kam es am Block F zum Ausfall der Wasserversorgung bei einem Test einer Feuerlöschpumpe. Die Sonde konnte deshalb nicht mehr gekühlt werden und erhitze sich auf über 900°C. Da sie erst am nächsten Morgen ausgebaut werden konnte und fast 8 Stunden den hohen Temperaturen ausgesetzt war, wurde auf eine eingehende metallografische Untersuchung der Sensoren verzichtet.

Die ER-Sonde hingegen zeigte stark schwankende Korrosionsraten, die nicht mit den Bedingungen im Kessel in Verbindung gebracht werden können. Die angezeigten Korrosionsraten erreichten Spitzenwerte bis zu 8 mm/a. Daneben gab es Zeiträume in denen negative Korrosionsraten bis zu -10 mm/a gemessen wurden.

Es ist in diesem Fall von einer Fehlmessung der Korrosionssonde auszugehen. Grund für die Fehlmessung könnte die Ausbildung einer leitfähigen Ascheschicht auf dem Sensor sein. Durch die Bildung der Ascheschicht kann der gemessene elektrische Widerstand am Sensor absinken, was von der Auswerteelektronik als eine Zunahme der Sensordicke fehlinterpretiert werden kann. Weiterhin können auch Temperaturschwankungen am Sensor, die von der

Auswertelektronik nicht richtig erfasst und korrigiert werden, Auslöser der Fehlmessung sein.

5.1.2 Fazit

An Verdampferwänden von Kraftwerken findet man häufig Bereiche, in denen nur sehr wenig bis gar kein Sauerstoff vorhanden ist. Da an beiden Messorten Sauerstoffkonzentrationen von ca. 15 Vol% vorlagen, kann man nicht davon ausgehen, dass die Messungen in Scholven repräsentativ waren.

Dennoch zeigen die Messdaten klar, dass die ER-Sonde für den Einsatz in Feuerungen nicht geeignet ist, die LPR-Korrosionssonde aber Messwerte liefert, die in zu erwartenden Größenordnungen liegen und den Kesselbetrieb abbilden.

Aufgrund der beschriebenen Erkenntnisse wurde die ER-Korrosionssonde nicht mehr weiter genutzt. Alle weiteren Arbeiten konzentrierten sich deshalb auf den Einsatz der LPR-Korrosionssonde.

5.2 Messungen im Braunkohlekraftwerk Jämschwalde

Im Braunkohlekraftwerk Jämschwalde wurden 2009 im Rahmen des COORETEC-Projekts Messungen mit einer Korrosionssonde am Dampferzeuger F2 durchgeführt. Im Jahr 2011 wurde mit dem Betreiber Vattenfall ein Projekt gestartet, um die Korrosion der Verdampferwand am Kessel D1 zu untersuchen. Dafür wurden vier Sonden parallel in den Dampferzeuger eingebaut und über ein Jahr lang dauerhaft betrieben.

Das Braunkohlekraftwerk Jämschwalde wurde zwischen 1976 und 1988 in Betrieb genommen und zählt mit einer installierten elektrischen Leistung von ca. 3000 MW zu den größten Kraftwerken Deutschlands. Nach dem Wiedervereinigung von BRD und DDR wurde die Anlage den aktuellen Anforderungen der 13. BImSchV angepasst. Dabei wurden die Kohlestaubbrenner auf eine stickoxidarme Feuerung (Low-NOx) umgebaut, die Rauchgasentschwefelung nachgerüstet und die E-Filter ertüchtigt. [63]

Im Kraftwerk Jämschwalde bilden jeweils zwei baugleiche Dampferzeuger einen Block und speisen je 815 t/h Dampf mit 535°C/540°C auf eine gemeinsame Turbine ein. Die Anderthalbzug-Dampferzeuger sind 77 m hoch und haben einen Feuerraumquerschnitt von 12,8 m x 15,6 m. Die sechs Hauptbrenner des Dampferzeugers bilden eine Zweipunkt-Feuerung und die darüber liegenden sechs Brüdenbrenner sind auf einen Tangentialkreis in der Feuerraummitte ausgerichtet.

Als Brennstoff kommt in Jämschwalde eine Mischung von Braunkohlen aus den Tagebauen Jämschwalde, Cottbus-Nord und Welzow-Süd zum Einsatz. Im Rohzustand hat die Braunkohle ca. 1% Schwefel, einen Heizwert von ca. 8500 kJ/kg und einen Wasseranteil von ca. 50%.

Nach dem Umbau auf eine Low-NOx-Feuerung und einer Veränderung der Brennstoffqualität kam es an den Verdampferwänden zu großflächigen Korrosionsschäden [14] durch Bildung von Eisensulfid in unterstöchiometrischen Bereichen im Umfeld der Brenner.



Abbildung 5-5: Ansicht des Kraftwerks Jämschwalde vom Aussichtspunkt „Bärenbrücker Höhe“

5.2.1 Messungen am Dampferzeuger F2

Bei den Messungen im Jahr 2009 kam die am EST entwickelte LPR-Korrosionssonde erstmals über einen Zeitraum von drei Wochen zum Einsatz. Die Korrosionssonde mit einem Sensor aus 16Mo3 wurde am Kessels F2 an einer umgebauten Revisionsluke zwischen den beiden Hauptbrennern der Rückwand auf ca. +20m eingebaut. Parallel zur Korrosionssonde wurde an derselben Luke eine Gasentnahme montiert, mit der Rauchgas aus dem Feuerraum abgesaugt und dessen Zusammensetzung in unmittelbarer Nähe des Sensors untersucht werden konnte. Die Einbausituation lässt sich in Abbildung 5-6 erkennen.

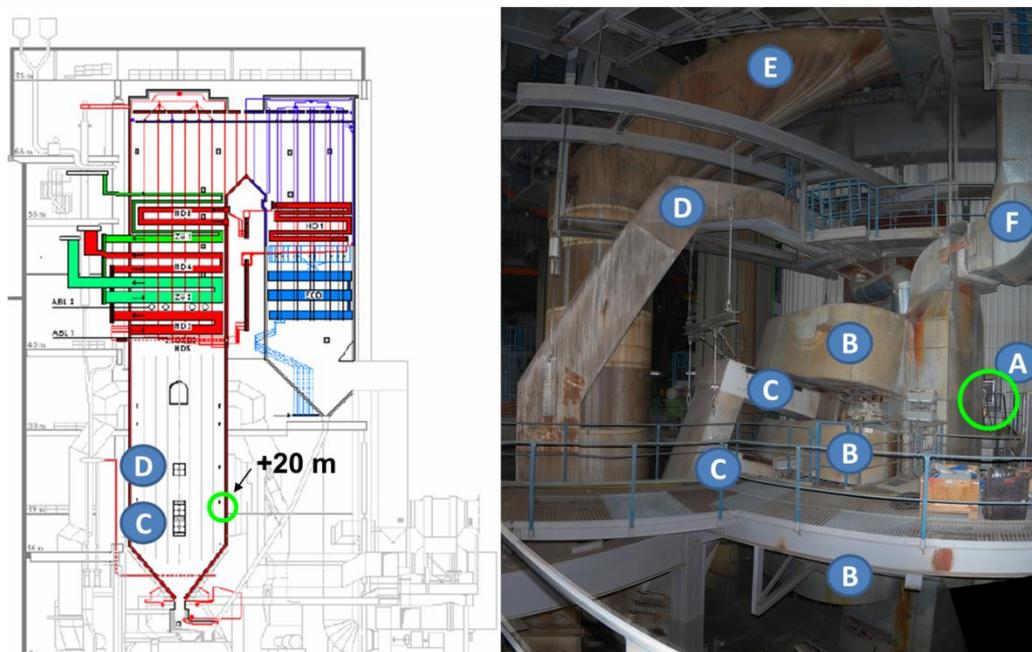


Abbildung 5-6: Position der LPR-Korrosionssonde am Dampferzeuger F2 in Jänschwalde. Links mit eigenen Anmerkungen ergänztes Kesselschnittbild entnommen aus [14]. Rechts: Foto der Einbausituation. Anmerkungen: (A) Einbauort, (B) Verbrennungslüfte, (C) Bekohlung Hauptbrenner, (D) Bekohlung Brüdenbrenner, (E) Kanal für Rauchgasrücksaugung zur Mühle, (F) Luftkanal Ausbrandluft

Ziel der Messungen war neben dem Einsatz der Korrosionssonde auch die Untersuchung der Bildung bekannter, korrosiver Spezies in der unterstöchiometrischen Atmosphäre im Brennernahbereich. Aus Voruntersuchungen [14] war bekannt, dass im Feuerraum des Kraftwerks Jänschwalde H_2S entstehen kann. Diese Voruntersuchungen bestanden allerdings aus Messungen, die nur sporadisch durchgeführt wurden. Bei den durchgeführten

Untersuchungen sollten nun über einen längeren Zeitraum durchgehend Messdaten über die Zusammensetzung des Rauchgases gewonnen werden.

5.2.1.1 Eingesetzte Rauchgasanalytik am Dampferzeuger F2

Für die Untersuchungen der Rauchgasatmosphäre wurde eine Kombination aus einer kontinuierlichen, optischen Gasanalyse (FTIR) von ABB für die Hauptbestandteile des Rauchgases (CO, CO₂, O₂, SO₂) mit einem diskontinuierlich arbeitenden Gaschromatographen mit angeschlossenem Massenspektrometer (GC/MS) von Agilent verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 5-7 gezeigt.

Als Trennsäule im GC kam eine PLOT-Säule von Varian zum Einsatz (CP-Porabond U, Plot Fused Silica CP-7381, Länge: 25 m, Innendurchmesser: 350 µm, Filmdicke der stationären Phase: 7 µm), die speziell für die Trennung von Schwefelverbindungen optimiert ist. Mit ihr konnten bereits am Flugstromreaktor des EST Untersuchungen durchgeführt und Gase wie H₂S, COS und SO₂ erfolgreich getrennt und quantifiziert werden.

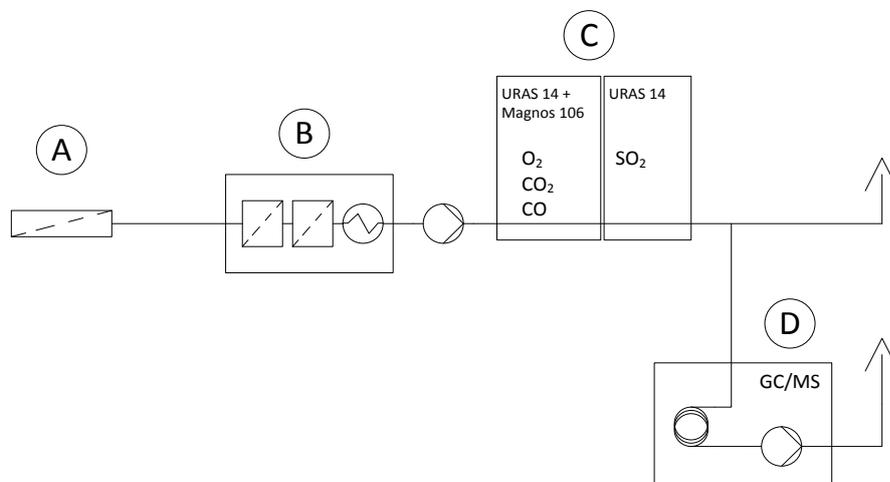


Abbildung 5-7: schematischer Aufbau der Gasanalytik bei den Versuchen im Kraftwerk Jämschwalde. (A): beheizter Gasentnahmefilter, (B): Rauchgaskühler und Entfeuchter, (C): kontinuierliche FTIR Gasanalyse, (D): Agilent GC6890 Gaschromatograph und Quadrupol-Massenspektrometer MS5975C

Da sowohl die Gasanalyse als auch der GC/MS sehr empfindlich auf Staub reagieren, wurden die Rauchgase direkt nach der Entnahme aus dem Kessel gefiltert. Das Rauchgas wurde dann in einem Gastrockner durch Abkühlen auf 3°C getrocknet und in die Analysegeräte geleitet.

Das Rauchgas musste getrocknet werden, da ein Auskondensieren von Wasserdampf in den Gasanalysegeräten zu deren Zerstörung geführt hätte.

Ein Teilstrom des aus den Gasanalysegeräten austretenden Rauchgases wurde abgezweigt und in den GC/MS geleitet. Für die Analyse wurde aus diesem Teilstrom eine Probe von 250 μ l entnommen und über ein Split-Injektor auf die Trennsäule aufgegeben (Splitverhältnis: 0,69) Die Temperatur des Inlets betrug 230°C. Als Trägergas im GC/MS wurde Helium 5.0 mit einem Druck von 1,13 bar bei einem Volumenstrom von 20 ml/min genutzt. Der Scanbereich des MS wurde auf m/z von 2-100 eingegrenzt, um eine gute Auflösung im Bereich von H₂S (m/z=34), COS (m/z=60) und SO₂ (m/z=64) zu erreichen. Die Temperatur der Ionenquelle des MS wurde auf 230 °C und die des Quadrupols auf 150 °C eingestellt.

Der Ofen des GC wurde mit einem Temperaturprogramm gesteuert. Start- und Endtemperatur des Temperaturprogramms betragen bei den Analysen jeweils 60 °C. Die Temperaturen wurden über regelte Rampen erhöht und abgesenkt.

Tabelle 5-1: Temperaturprogramm des GC/MS

Schritt	Gradient [K/min]	Endtemperatur [°C]	Haltezeit [min]
Beginn	0	60	1
Rampe 1	+50	280	5
Rampe 2	-50	60	0

Der Analysezyklus des GC/MS dauerte ca. 10,5 Minuten plus etwa 4 Minuten zum Abkühlen zurück auf die Starttemperatur des Ofentemperaturprogramms. Somit konnten ca. alle 15 Minuten eine Analyse durchgeführt werden.

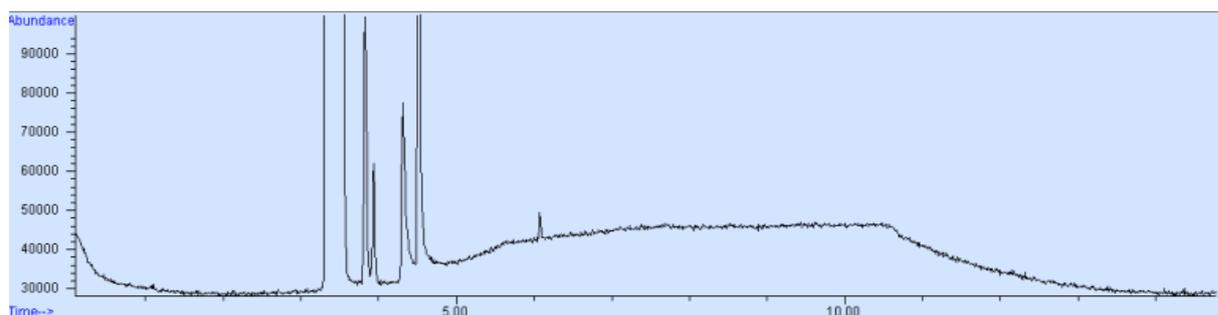


Abbildung 5-8: Ausschnitt aus einem typischen Total Ion Chromatogram (TIC) einer Rauchgasprobe aus dem Dampferzeuger F2 des Kraftwerks Jänschwalde vom 17.10.2009, 12:26 Uhr. Zu erkennen sind die Hauptbestandteile CO₂, CO und N₂ sowie die schwefelhaltigen Spezies H₂S, COS und SO₂.

Die kontinuierlichen Gasanalysegeräte wurden jeweils vor Ort mit den integrierten Kalibrierküvetten (CO_2 , SO_2 , CO) bzw. mit Umgebungsluft (O_2) und Stickstoff als Nullpunktgas kalibriert. Der GC/MS wurde vor Ort mit 1500 ppm H_2S in Helium als Prüfgas kalibriert.

Ein typisches Chromatogramm der Messungen ist in Abbildung 5-8 gezeigt.

5.2.1.2 Ergebnisse der Rauchgasanalysen am Dampferzeuger F2

Am Ort der Messung konnten sowohl H_2S als auch COS und SO_2 nachgewiesen werden. Weiterhin gab es Hinweise auf unverbrannte Reste der Kohleverbrennung, die vom Massenspektrometer als Benzolringe identifiziert werden konnten. Die Konzentrationen von H_2S und COS waren dabei nicht konstant, sondern schwankten stark. Es wurden H_2S Konzentrationen von der Nachweisgrenze bis zu 2125 ppmv gemessen. Bei COS lagen die gemessenen Werte ebenfalls zwischen der Nachweisgrenze und 320 ppmv. In Abbildung 5-9 sind die Häufigkeitsverteilungen der gemessenen Konzentrationen gezeigt. Die häufigsten Messwerte lagen bei H_2S im Bereich zwischen 1000-1500 ppmv und bei COS um 80 ppmv.

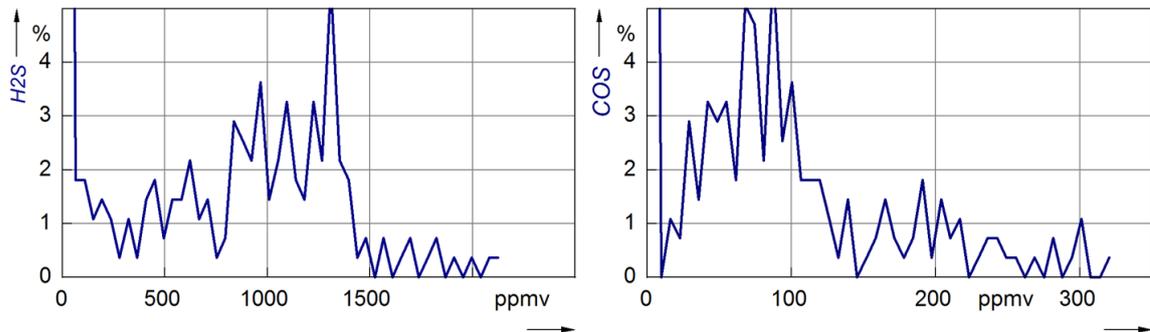


Abbildung 5-9: Häufigkeitsverteilung der am Dampferzeuger F2 gemessenen Konzentrationen von H_2S und COS .

Betrachtet man nun den Zusammenhang von COS -Konzentration und H_2S -Konzentration, so fällt auf, dass die H_2S -Konzentration ca. eine Größenordnung höher liegt. Diese Beobachtung deckt sich mit ähnlichen Messungen am Flugstromreaktor des EST. Der Zusammenhang ist in Abbildung 5-10 dargestellt.

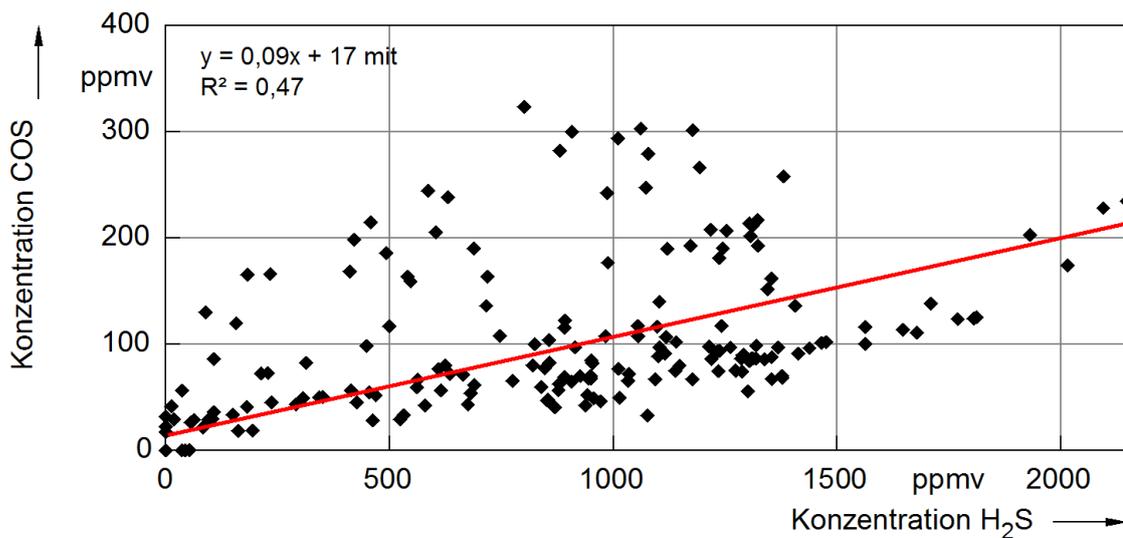


Abbildung 5-10: Ermittelter Zusammenhang zwischen der gemessenen COS-Konzentration und der gemessenen H₂S-Konzentration am Dampferzeuger F2 in Jänschwalde

Aus den in Abbildung 5-10 gezeigten Daten wurde folgender funktionaler Zusammenhang für die Konzentrationen von COS und H₂S in [ppmv] ermittelt:

$$c(COS)[ppmv] = 0,09 * c(H_2S) + 17 \quad \text{Gl. 5-1}$$

$$R^2 = 0,47 \quad \text{Gl. 5-2}$$

Dabei wird die Konzentration in ppmv angegeben. Das Bestimmtheitsmaß ist allerdings aufgrund der großen Zahl an Ausreißern mit $R^2=0,47$ nicht unbedingt hoch. Aus dem Bestimmtheitsmaß geht hervor, dass ca. 47% der Variation der COS-Konzentration mit der Variation der H₂S-Konzentration erklärt werden kann. Die übrigen 53% haben eine andere Ursache.

H₂S tritt in Feuerungen nur auf, wenn Sauerstoffmangel vorliegt, die Bedingungen also unterstöchiometrisch sind. Am Ort der Messungen lagen solche Bedingungen vor. Ein gutes Indiz für reduzierende Atmosphären ist der Nachweis von Kohlenmonoxid CO im Rauchgas.

CO ist ein Zwischenprodukt der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxid CO₂. Bei der Brennstoffpyrolyse wird der Kohlenstoff vergast und reagiert mit Sauerstoff zuerst zu Kohlenmonoxid und anschließend weiter zu Kohlendioxid. Liegt nun ein Sauerstoffmangel

und damit unterstöchiometrische Bedingungen vor, kann nicht alles CO zu CO₂ oxidiert werden.

In Abbildung 5-11 sind die gemessenen Konzentrationen von H₂S, CO und O₂ aufgetragen. Aus dem Diagramm können mehrere Schlüsse gezogen werden:

1. Durch die hohen Konzentrationen von Kohlenmonoxid, die durchgehend um 5 Vol% betragen, kann man auf das Vorhandensein einer deutlich unterstöchiometrischen Atmosphäre schließen. Bei der simulierten Verbrennung von Lausitzer Trockenbraunkohle mit Aspen plus wird eine CO-Konzentration von 5 Vol% bei einer Luftzahl um $\lambda=0,85$ erreicht. Obwohl es sich hier um Rohkohle handelt, kann man dennoch von sehr ähnlichen Bedingungen ausgehen (siehe hierzu auch Kapitel 6.1.)
2. Die Menge des gebildeten H₂S hängt nicht nur von der CO-Konzentration ab. Man kann in der Abbildung erkennen, dass die Konzentrationen stark schwanken (fast um Faktor 2) obwohl die CO-Konzentration wesentlich konstanter ist. Ein wesentlicher weiterer Einflussfaktor ist die Konzentration des Schwefels im Brennstoff.

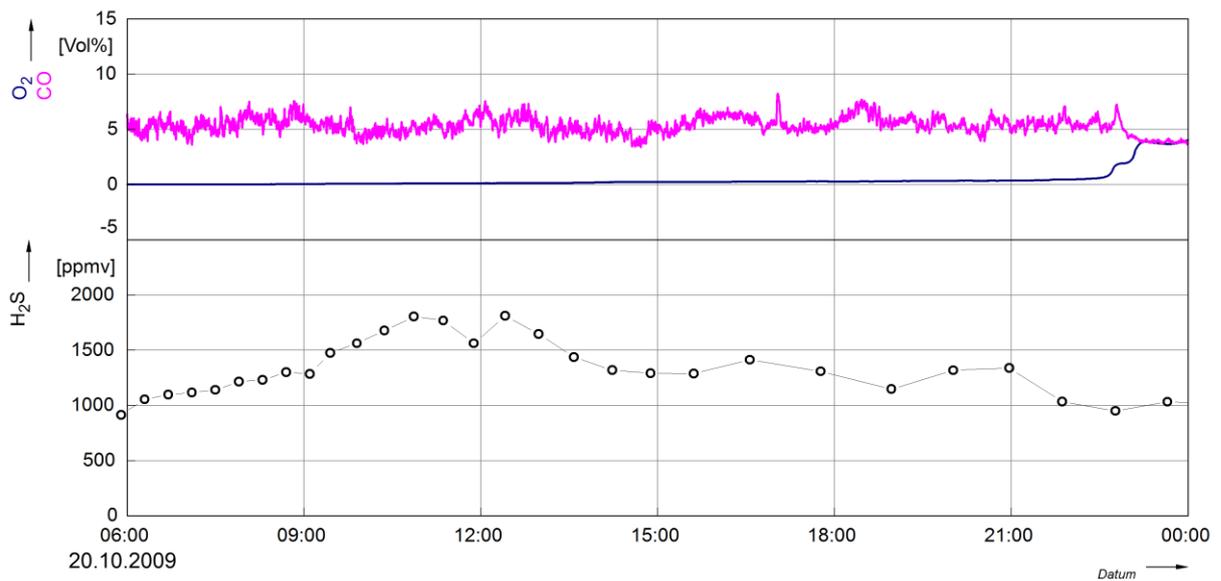


Abbildung 5-11: Vergleich der gemessenen H₂S-Konzentrationen mit den gemessenen Konzentrationen von CO und O₂ am 20. Oktober 2009

Im Rahmen der Teilnahme des EST am CORRETEC Verbundprojekt DE1, Korrosion und Verschlackung in Hochtemperaturkraftwerken mit neuen Werkstoffen, hat X. Chen die Bedingungen im Feuerraum des Dampferzeugers in Jänschwalde berechnet und mit

Messwerten aus der Versuchskampagne verglichen [64]. Die Ergebnisse für SO₂, CO, CO₂ und O₂ lagen dicht an den Messwerten aus den Versuchen (+/- 10%). Größere Abweichungen gab es nur bei den Ergebnissen der H₂S-Konzentrationen. Die für den Gasentnahmeort berechneten Werte lagen mit ca. 110 ppm deutlich unterhalb der gemessenen Konzentrationen. Abbildung 5-12 zeigt das Konzentrationsfeld an der Oberfläche der Verdampferwand. H₂S tritt dabei nur sehr lokal an den Innenkanten der Brenner auf und erreicht dort Konzentrationen bis zu 500 ppm. Bedingt durch diese kleinräumig sehr unterschiedlichen Konzentrationen, kann die Abweichung zwischen Simulation und Messung allerdings gut erklärt werden.

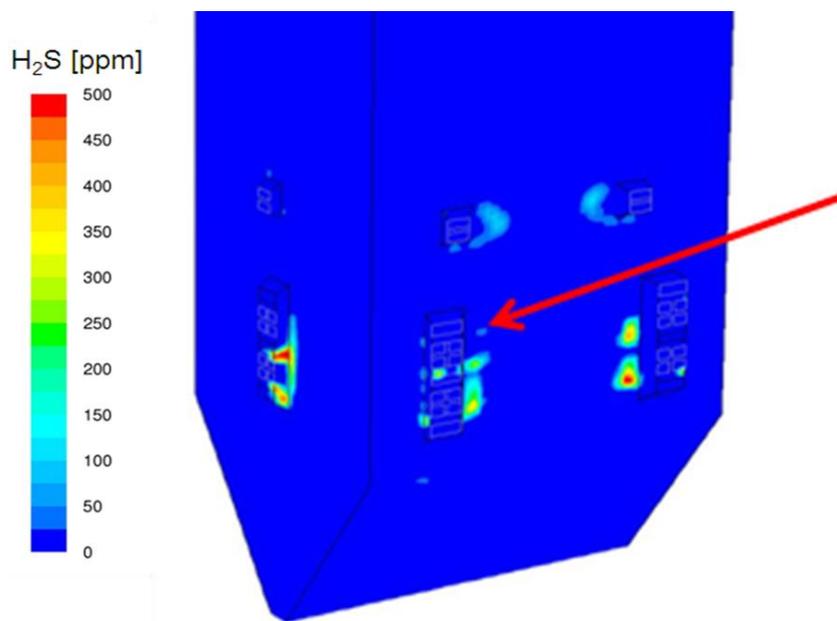


Abbildung 5-12: Berechnete Konzentrationsverteilung von H₂S an der Wand des Dampferzeugers F2 in Jänschwalde [64]. Roter Pfeil: Einbauposition der Gasanalyse

Die gewonnene Temperaturverteilung an der Kesselwand und die Konzentrationen von H₂S, SO₂, CO, CO₂ und O₂ in einer Schnittebene auf Höhe der Hauptbrenner, sind im Anhang an diese Arbeit zu finden.

5.2.1.3 Ergebnisse der Online Korrosionsmessung am Dampferzeuger F2

Die Korrosionssonde wurde am 12.10. in den Dampferzeuger eingebaut. Sie konnte dort über 13 Tage betrieben werden, bevor sie nach Beendigung der Messungen wieder ausgebaut wurde. Die Messergebnisse sind in der folgenden Abbildung 5-13 gezeigt:

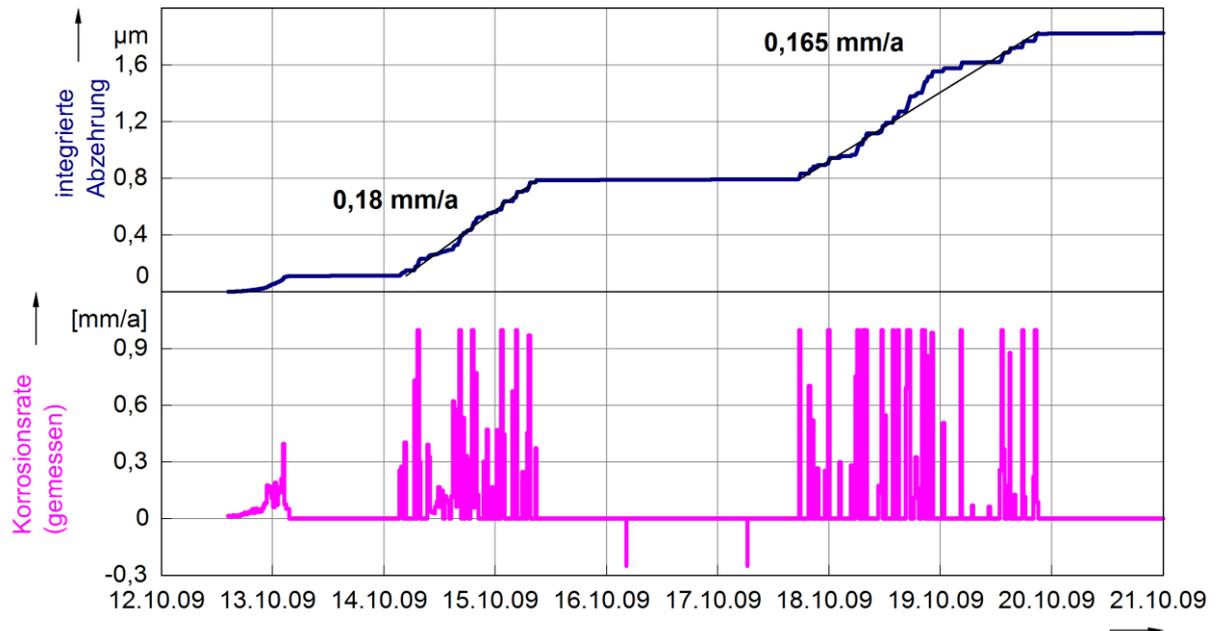


Abbildung 5-13: Am Dampferzeuger F2 gemessene Korrosionsrate (unten) sowie deren zeitliches Integral (oben). Aus der mittleren Steigung der Abzehrung kann man die mittlere Korrosionsrate berechnen.

Zu erkennen sind zwei Zeitbereiche, in denen mit dem LPR-Verfahren Korrosion gemessen wurde. In den übrigen Zeiträumen zeigte der Sensor keinerlei flächige Korrosion an. Die gemessene Leitfähigkeit am Sensor war in diesen Zeiten allerdings so hoch, dass sie die obere Messbereichsgrenze des CorrTran MV überstieg. Man kann annehmen, dass der Sensor durch die hohe Leitfähigkeit gestört wurde und deshalb keine verwertbaren Daten produzierte. Durch eine Veränderung der Messbereichsgrenze kann diesem Fehler allerdings vorgebeugt werden.

Über den gesamten Messzeitraum wurden allerdings auch stark schwankende Pitting-Faktoren gemessen, was auf andauernde, starke Korrosionsreaktionen an den Sensoren hindeutet. Der Zusammenhang ist in Abbildung 5-14 gezeigt. Die Höhe des Pitting-Faktors deutet auf die Ausbildung von lokaler Korrosion hin. Für 16Mo3 ist dieses Verhalten allerdings unbekannt.

Lokalisierte Korrosion kann allerdings unter salzhaltigen Deckschichten auftreten. Solche Schichten konnten in Jänschwalde bei den späteren Versuchen gefunden werden.

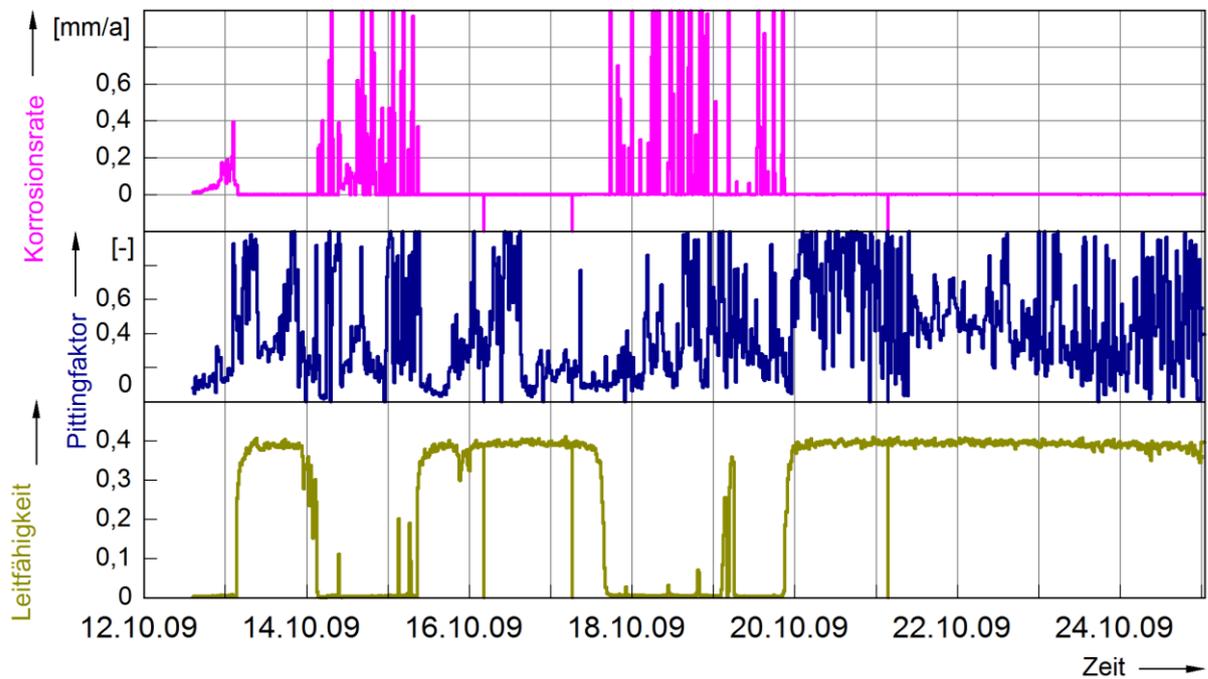


Abbildung 5-14: Übersicht über die gemessene Korrosionsrate, Pitting-Faktor und Leitfähigkeit der Ascheschicht an der Sonde während der Messungen

5.2.1.4 Untersuchung der Sensoren nach dem Ausbau

Beim Ausbau der Sonde wurde auf der Sonde eine 0,5 – 1 cm dicke Schicht Asche gefunden, die fest mit dem Sensormaterial verbunden war. In Abbildung 5-15 erkennt man, dass die Asche aus einer bevorzugten Richtung auf den Sensor angelagert wurde und sich in kleinen „Bärten“ auf dem Sensor abgelagert hat.

Im rechten Bild erkennt man direkt unterhalb der angebrachten Skala einen rötlichen Bereich, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um Hämatit handelt, das in der Asche in größeren Mengen vorkommt, bzw. das durch Korrosion des Sensormaterials gebildet worden sein kann.



Abbildung 5-15: Sonde nach dem Ausbau aus dem Dampferzeuger F2

Die Sensoren, die in Jänschwalde zum Einsatz kamen, wurden anschließend durch die Staatliche Materialprüfanstalt Darmstadt (MPA) untersucht. Hierfür wurden die Sensoren zusammen mit der anhaftenden Asche von der Lanze abgetrennt, indem diese ca. 20 cm hinter den Sensoren zersägt wurde. Die Sensoren wurden mit der Asche zusammen eingebettet und anschließend für die Erstellung eines Sensorquerschnittes erneut geteilt. Der Verlauf der Schnitte ist in Abbildung 5-16 gezeigt.

Die beiden Probekörper wurden an jeweils drei Stellen lichtmikroskopisch untersucht und dokumentiert [65]. Zur Sichtbarmachung des Gefüges des Sensorwerkstoffes wurden beide Probekörper mit 3%-iger Salpetersäure angeätzt und anschließend fotografiert.

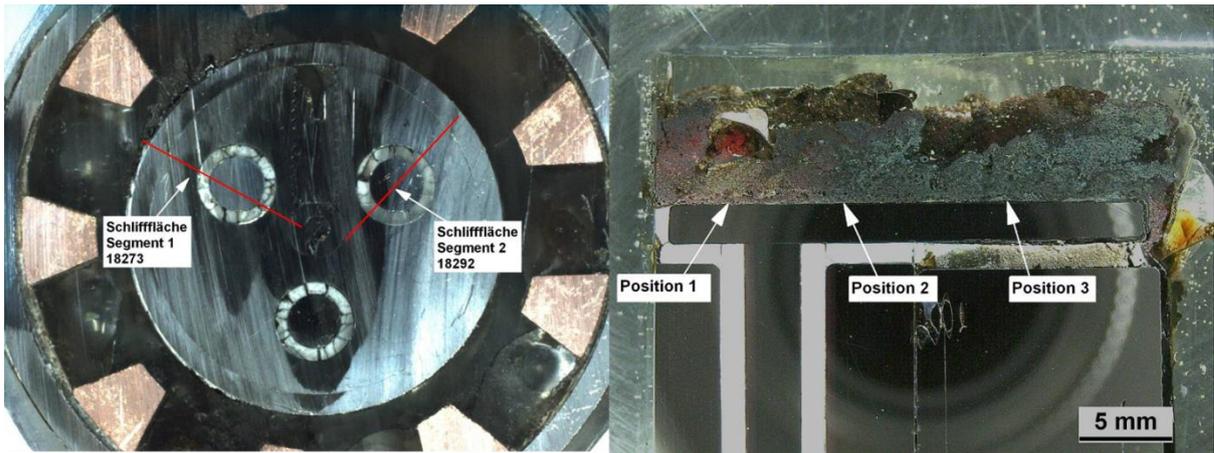


Abbildung 5-16: Links: Lanzenkopf von unten betrachtet. Man kann den Kupferkühlkörper und die drei keramikummantelten Sensorleitungen erkennen. Eingezeichnet sind die beiden durchgeführten Schnitte durch den Lanzenkopf; Rechts: Schnittfläche „Segment 1“ mit drei genauer untersuchten Positionen. Zu erkennen ist der Aufbau des Sensors und die anhaftenden Aschepartikel. (Beide Bilder entnommen aus [65])

Bei der Analyse wurden blättrige Oxidschichten gefunden, die sich auf dem Grundwerkstoff gebildet haben. Die Oxidation des Sensormaterials fand zum Teil flächig auf der Sensoroberfläche und zum Teil auch entlang der Korngrenzen statt.

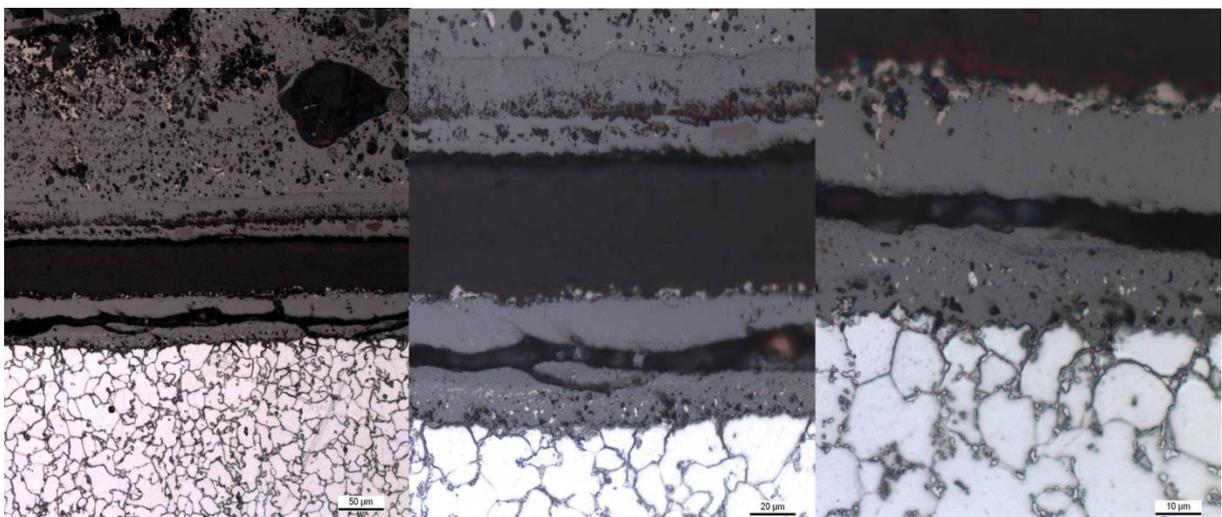


Abbildung 5-17: Aufbau der Ascheschichten am Rand des Sensors (Position 3 in Abbildung 5-16). Linke und mittlere Aufnahme: schichtweiser Aufbau der Oxid-/Ascheschicht bei verschiedenen Vergrößerungen. Rechts: Oxidation des Werkstoffs entlang der Korngrenzen (Alle drei Bilder entnommen aus [65])

Einer der beiden Probekörper wurde im Anschluss an die lichtmikroskopische Untersuchung mit Gold besputtert und einer REM-EDX unterzogen, um für einen Teil der Asche-/Oxidschicht eine Elementverteilung zu erstellen [66].

Die Daten des REM-EDX Elementmappings zeigen Bereiche in der Ascheschicht, in denen sowohl Eisen als auch Schwefel in hohen Konzentrationen vorkommen und gleichzeitig nur sehr wenig Sauerstoff enthalten ist. An diesen Stellen ist das Vorhandensein von FeS als wesentliches Korrosionsprodukt sehr wahrscheinlich. In Bereichen mit hoher Sauerstoffkonzentration kann man Eisenoxide in unterschiedlichen Oxidationsstufen (Hämatit und Magnetit) erwarten, wie man sie in Abbildung 5-15 (rechts, roter Bereich ist sehr wahrscheinlich Hämatit) auch erkennen kann.

Sehr interessant ist außerdem, dass offensichtlich keine Sulfatisierung der Alkalimetalle Calcium, Kalium und Magnesium vorliegt. Über das Vorhandensein von Natrium und Chlor kann leider keine Aussage getroffen werden, da hierfür keine Daten vorliegen. Somit kann auch nicht bewertet werden, ob der große Calcium- /Magnesiumeinschluss oben rechts im Mapping-Feld ein Alkalichlorid ist. Die Vermutung dafür liegt allerdings nahe, da es sich auf jeden Fall nicht um Calciumoxyd CaO oder Magnesiumoxyd MgO zu handeln, da im Bereich des Einschlusses nahezu kein Sauerstoff vorhanden ist.

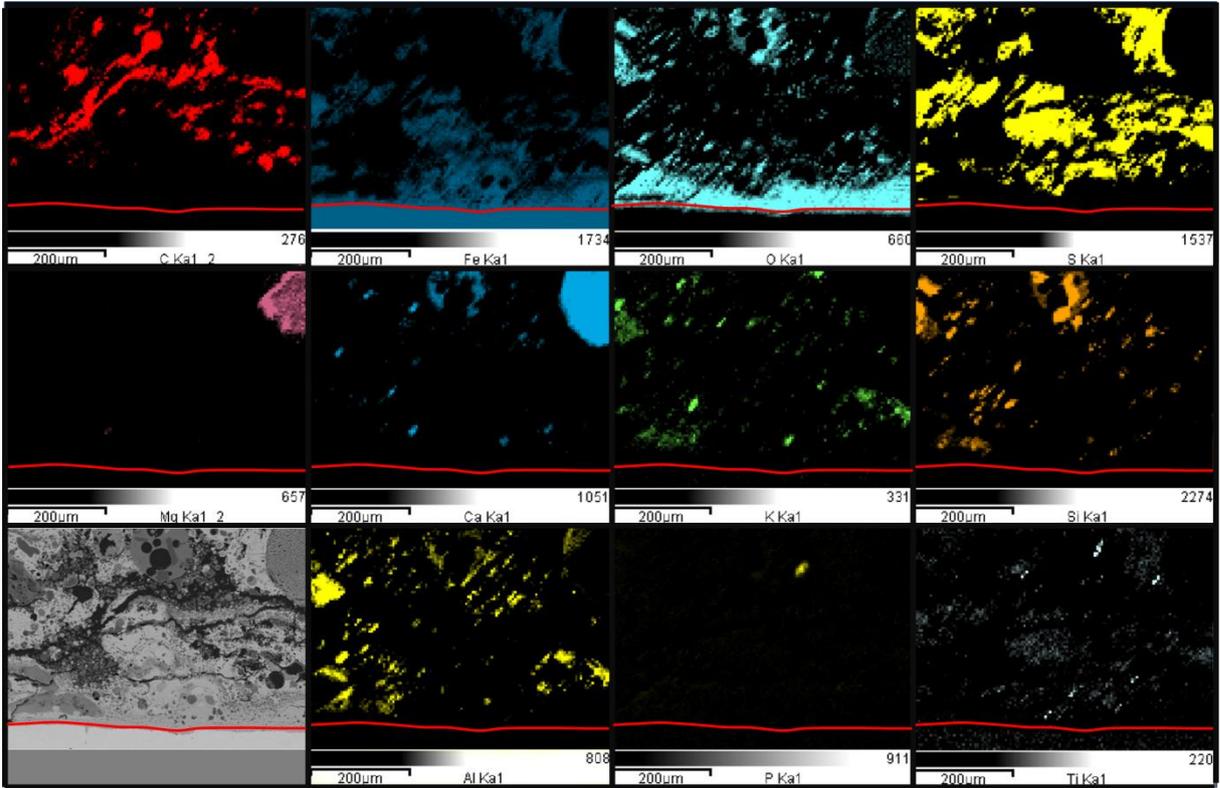


Abbildung 5-18: EDX Element Mapping der Oxid-/Ascheschicht auf dem Sensor (Bilder entnommen aus [66], erweitert durch eigene Einfärbung und Markierung). Rote Linie: Grenze zum unbeeinflussten Grundwerkstoff. Bei den gezeigten Elementen handelt es sich (jeweils von links nach rechts): erste Zeile: Kohlenstoff, Eisen, Sauerstoff und Schwefel; zweite Zeile: Magnesium, Calcium, Kalium und Silizium; dritte Zeile: Foto der Analysezone, Aluminium, Phosphor und Titan

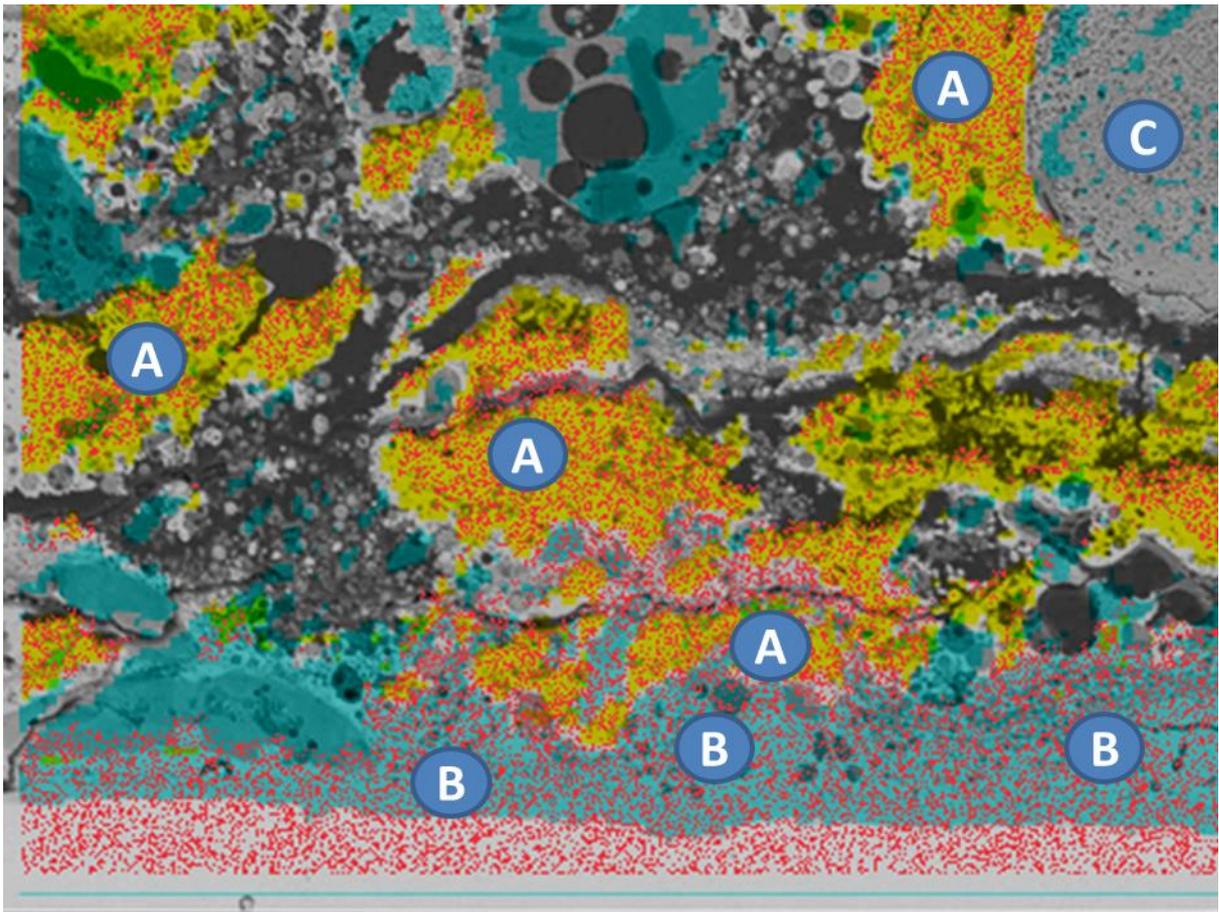


Abbildung 5-19: Kombination von REM-EDX Daten: Rot: Eisen, gelb: Schwefel, blau: Sauerstoff: (A) Bereiche mit Schwefel und Eisen ohne Sauerstoff; (B) Bereiche mit Eisen und Sauerstoff ohne Schwefel; (C) Bereich eines calciumhaltigen Einschlusses

5.2.2 Messungen am Dampferzeuger D1

Ende 2010 wurde entschieden, am Dampferzeuger D1 des Kraftwerks Jänschwalde Langzeit-Online-Messungen der Verdampferwandkorrosion mit mehreren Sonden gleichzeitig durchzuführen. Dazu wurde ab Januar 2011 ein Messsystem konstruiert und gebaut, das im August 2011 installiert und nach einem Jahr Betrieb im November 2012 an den Betreiber des Kraftwerks übergeben wurde.

Für den Einbau der Sonden wurden im Rahmen einer Revision im Juli 2011 32 ehemalige Schleierluftdüsen mit Einsätzen versehen, die die Montage der LPR-Korrosionssonden erlaubten. Im ersten Betriebsjahr wurden allerdings nur sechs Öffnungen an der Vorderseite des Dampferzeugers verwendet, die sich zwischen den Staubbrennern 10 und 60 befanden. Vier Öffnungen befanden sich auf einer Höhe von +16,5 m (Pos. 1-4) und zwei auf +19 m (Pos. 5 und 6). Zwei Korrosionssonden (1 und 2) wurden an den Positionen 3 und 4 eingebaut und im Betrieb untereinander getauscht. Die beiden anderen Korrosionssonden (3 und 4) wurden mit längeren Kabeln und Schläuchen ausgerüstet, um sie an verschiedenen Positionen (erst 1 und 2, später 5 und 6) einbauen zu können.



Abbildung 5-20: verwendete Einbaupositionen (Pos.1 bis Pos.6) für die LPR-Korrosionssonden im Dampferzeuger D1, Jänschwalde. Erläuterungen: SB10 und SB60 Vorderwandstaubbrenner; WLB: Wasserlanzenbläser; RL: Revisionsluke; (A) abgestrahlte Testfelder mit Schutz-Cladding; Die gegenüberliegende Rückwand ist gleichartig aufgebaut.

Am Dampferzeuger D1 wird seit 2010 eine Feuerungsregelung getestet, mit der versucht wird, die Staubflammen in der Mitte der Brennkammer zu konzentrieren und somit das Anlagern

von Asche an die Verdampferwand zu reduzieren. Dadurch soll die Korrosionsrate des Verdampferwandwerkstoffes reduziert werden.

5.2.2.1 Steuergerät der Messanlage und Sonden

Für die Messungen wurde ein Rack gebaut, in dem sich eine Industriesteuerung und ein Datenmodem befanden. Über eine Telefonleitung wurden die Messwerte an einen PC in einem Büro des Kraftwerks übertragen. Auf dem PC wurden die gewonnenen Daten archiviert und angezeigt und konnten von Darmstadt aus regelmäßig abgefragt werden.

In Abbildung 5-21 ist das Steuergerät gezeigt, an dem die vier LPR-Korrosionssonden angeschlossen wurden. Auf der Vorderseite des ca. 1,5 m breiten, 2 m hohen und 1 m tiefen Geräts, wurden zwei Schaltschränke verbaut, in denen sich eine programmierbare Industriesteuerung von Siemens (CPU 315-2PN/DP) mit Ein- und Ausgangsbaukarten für die Regelung der Kühlung und der Erfassung Messwerte befand. Außerdem wurde ein Modem für die Datenkommunikation verbaut. Ebenfalls auf der Vorderseite befand sich Display, mit dem die Anlage überwacht und Sollwerte für die Kühlung eingestellt werden konnte.

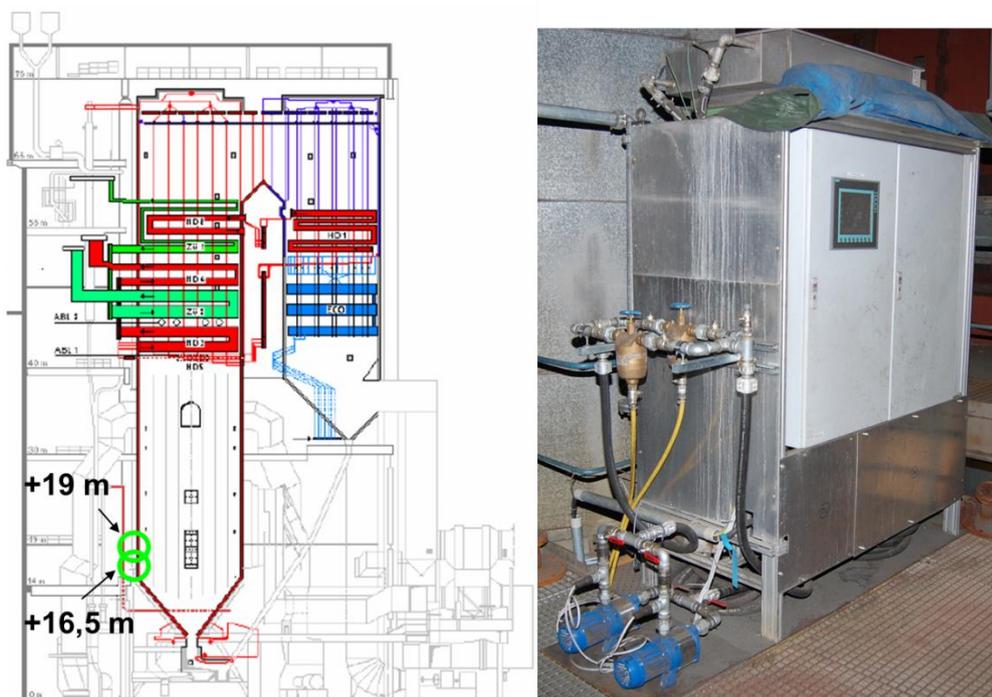


Abbildung 5-21: Position der LPR-Korrosionssonden am Dampferzeuger D1 in Jänschwalde. Links mit eigenen Anmerkungen ergänztes Kesselschnittbild entnommen aus [10]. Rechts: Steuerung der Korrosionssonden mit Datenerfassung und Kühlsystem auf der +19,2 m Bühne am Dampferzeuger D1.

Auf der Rückseite des Geräts befand sich der Kühlwasserkreislauf, der bereits in Abbildung 4-6 gezeigt worden ist. Die Kühlmittelpumpen und die Filter des Kühlkreislaufs wurden neben dem Rack montiert, damit sie für die regelmäßigen Wartungen leichter zugänglich waren.

Die LPR-Korrosionssonden wurden mit Sensoren aus 16Mo3 ausgestattet, um eine Vergleichbarkeit mit dem Werkstoff des Dampferzeugers zu gewährleisten. Der Sondenkopf und das Außenrohr der Lanze wurden ebenfalls aus 16Mo3 gebaut, um eine möglichst hohe Widerstandsfähigkeit der Lanze gegen das umgebende Rauchgas und somit hohe Standzeiten der Sonden im Kessel zu erzielen. Die folgende Abbildung 5-22 zeigt die vier Sonden nach dem Einbau in die vier unteren Messpositionen.



Abbildung 5-22: Panoramabild der vier LPR-Korrosionssonden, eingebaut im Dampferzeuger D1 des Kraftwerks Jänschwalde (Bild: Februar 2011)

5.2.2.2 Ergebnisse der Messungen

Die Sonden konnten erfolgreich über ein Jahr im Dauereinsatz (September 2011 bis Oktober 2012) im Dampferzeuger betrieben werden. In zwei Zeiträumen kam es zu Unterbrechungen der Messungen durch schadhafte Schweißverbindungen an den beiden Sonden 1 und 3 sowie der Ertüchtigung der Anlage durch den Einbau von größeren Pumpen und eines Gerätes, das den Status der Korrosionssonden über das GSM-Netz melden konnte.

Die gemessenen Korrosionsraten schwanken sehr stark und variieren an den verschiedenen Messpositionen. Zur Auswertung wurden die gemessenen Korrosionsraten zeitlich integriert und für jede Sonde, bzw. jede Messposition die abgezehrte Sensordicke berechnet. Aus der berechneten Gesamtabzehrung wurde dann die mittlere Korrosionsrate für den Einsatzzeitraum bestimmt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den beiden Abbildungen Abbildung 5-24 und Abbildung 5-23 sowie in Tabelle 8-3 des Anhangs dargestellt.

Abbildung 5-23 zeigt den Verlauf der integralen Abzehrung für die sechs Messpositionen. Die vier Sonden sind jeweils durch eine eigene Farbe gekennzeichnet. In der Abbildung sind die

beiden Stillstandszeiten als Lücken in den Signalen zu erkennen. Weiterhin erkennt man, dass die Sonden 1 und 2 an den Positionen 3 und 4 eingebaut und im zweiten Stillstand untereinander getauscht worden sind. Die beiden Sonden 3 und 4 waren zuerst an den Positionen 1 und 2 und später an 5 und 6 eingebaut.

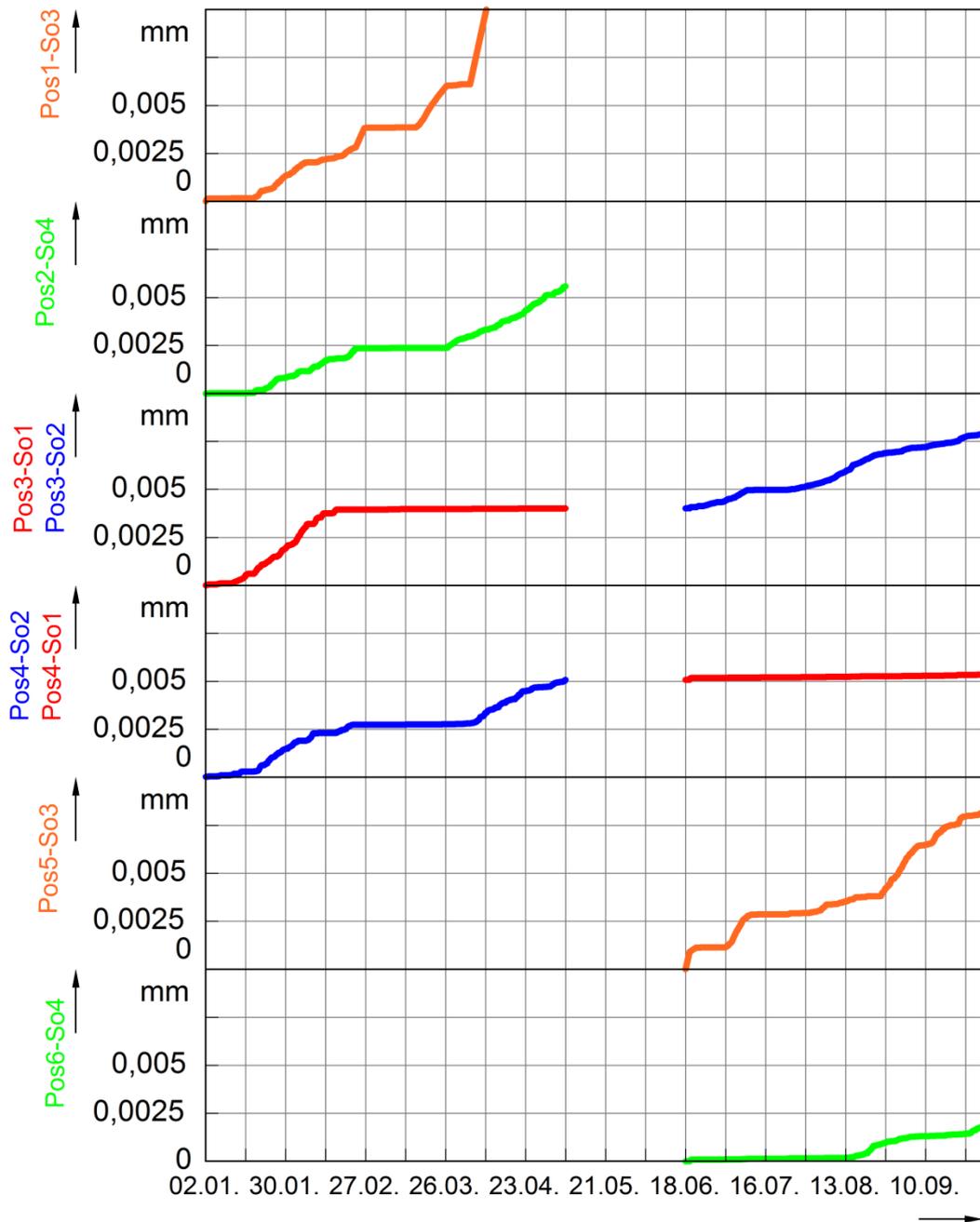


Abbildung 5-23: zeitliches Integral der gemessenen Korrosionsraten an den sechs Messpositionen am Dampferzeuger D1. Jede der vier Sonden hat eine eigene Farbe, sodass der Wechsel der Messpositionen nachvollziehbar ist. Die Lücken sind bedingt durch die Zeiten, in denen die Anlage nicht betrieben wurde.

Die Messwerte von Sonde 1 unterscheiden sich von denen der drei anderen Sonden. Bis 20.02.2012 war der zeitliche Verlauf der integralen Abzehrung ähnlich zu den anderen Sonden. Am 22.02.2012 kam es zu einem Schaden an einer Pumpe und einem dadurch bedingten Ausfall der Kühlung der Sonde, wodurch diese für ca. 3 Stunden erhöhten Temperaturen (ca. 700 °C am Sensor) ausgesetzt war, bevor sie aus dem Dampferzeuger ausgebaut wurde. Nach dem Ausbau wurde eine schadhafte Schweißverbindung am Sondenkopf festgestellt und die Sonde von der Anlage demontiert. Um einen schnellen Weiterbetrieb zu ermöglichen, wurde die Sonde gegen eine Ersatzsonde getauscht und wieder eingebaut. Ab dem Tausch wurde an der Sonde praktisch keine Korrosion mehr gemessen. Dies änderte sich auch nicht, als die Einbauposition der Sonde mit der von Sonde 2 vertauscht wurde. Die Sonde wurde deshalb mehrmals kurzzeitig ausgebaut und überprüft. Es konnten dabei weder Fehler in der Messelektronik noch in der Verkabelung der Sonden festgestellt werden. Der Grund für das Verhalten ist unklar. Allerdings wurde auf den Sensorelektroden eine sehr harte und gut haftende Ascheschicht vorgefunden, die möglicherweise die Sensorelektroden dauerhaft vom Rauchgas getrennt haben.

Die Ursache für den Schaden der Schweißverbindung an Sonde 1 war eine nicht tief genug gezogene V-Naht, die den Lanzenkopf mit dem Außenrohr verbindet. Die Naht wurde nach dem Schweißen außerdem überdreht und hierdurch zusätzlich geschwächt. Da die Nähte an allen vier Lanzen überdreht worden sind, wurde entschieden, alle Sonden im Kraftwerk Jämschwalde überarbeiten zu lassen. Hierbei wurden die alten V-Nähte entfernt und gegen neue Nähte ersetzt, die nicht überdreht wurden.

An Sonde 3 traten gegen Ende März 2012 sehr hohe Korrosionsraten auf (durchgehend 0,25 mm/a, was dem Messbereichsende entsprach). Ab Mitte April wurde mit der Sonde dann keine Korrosion mehr gemessen. Beim Ausbau der Sonde während des Stillstands im Mai wurde festgestellt, dass die Kühllanze an der Spitze stark korrodiert war und von den drei Sensorelementen nur noch ein einziges vorhanden war. Aufgrund des Schadens an Sonde 3 wurde diese gegen eine Ersatzsonde ausgetauscht. Als Ersatz wurde die revisionierte, ehemalige Sonde 1 eingesetzt.

In Abbildung 5-24 sind die Ergebnisse zur besseren Übersicht an den jeweiligen Messöffnungen angetragen. Es ist ersichtlich, dass die Korrosionsraten zunehmen, wenn man sich den Brennerinnenkanten nähert. Außerdem fällt auf, dass die höchste Korrosionsrate etwa auf der halben Höhe der Staubbrenner auftritt. Dies entspricht der Betriebserfahrung der Anlage, weshalb die beiden Cladding-Testfelder (Bezeichnung (A) in Abbildung 5-20) auch in diesem Bereich installiert wurden. Ein Vergleich mit den durch Wanddickenmessungen

gewonnenen Korrosionsraten ist allerdings nicht möglich, da keine Angaben zu den Korrosionsraten zwischen den Brennern vorlagen

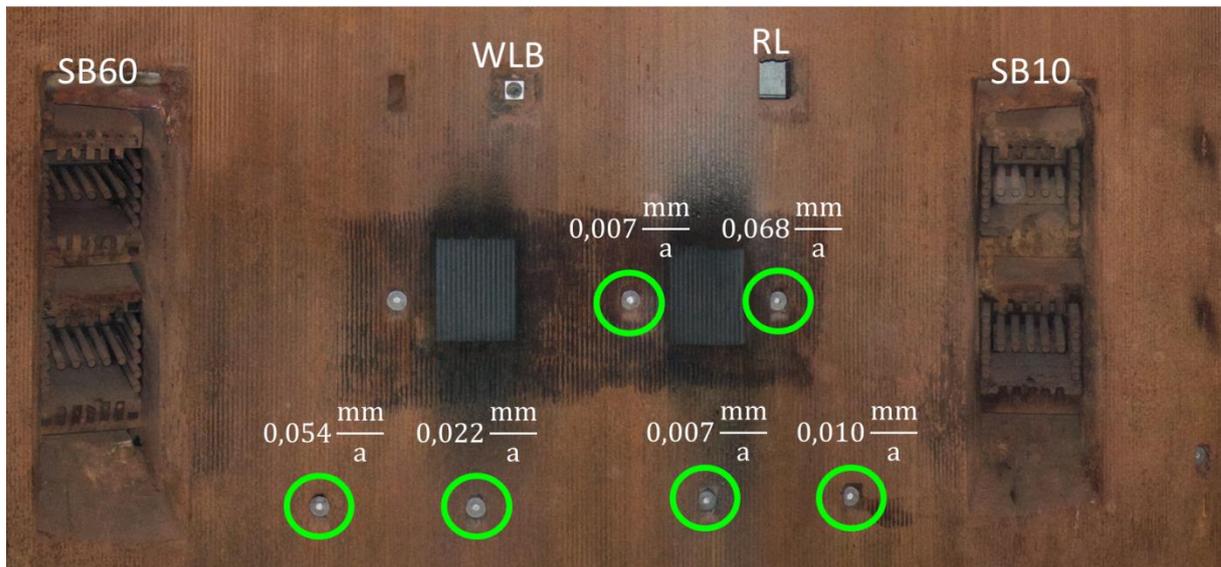


Abbildung 5-24: Verteilung der gemittelten Korrosionsraten auf der Verdampferwand des Dampferzeugers D1; Erläuterungen: SB10 und SB60 Vorderwandstaubbrenner; WLB: Wasserlanzenbläser; RL: Revisionsluke;

Vergleicht man die gewonnene Verteilung der Korrosionsraten mit der bereits in Abbildung 5-12 gezeigten Verteilung von H_2S auf der Verdampferwand, so fällt auf, dass sie ähnlich sind. Sowohl Korrosionsrate als auch H_2S -Konzentration sind an den Brennerkanten maximal und sinken ab, je weiter man sich von den Brennerinnenkanten entfernt.

Die ähnlichen Verteilungen von H_2S und Korrosionsraten lassen somit den Schluss zu, dass H_2S ursächlich für die stattfindende Korrosion ist.

Abbildung 5-25 zeigt einen Zeitraum von zwei Tagen im Februar 2012. Aufgetragen sind die gemessene Korrosionsrate und die Sensortemperatur. Die Temperatur springt regelmäßig auf Werte um $350\text{ }^\circ\text{C}$ und sinkt dann innerhalb von etwa einer Stunde um bis zu 100 K ab. Dies ist bedingt durch die kontinuierliche Anlagerung von Flugasche auf die Sensoroberfläche und der damit verbundenen Verschlechterung des Wärmedurchgangs durch das Anwachsen der Ascheschicht.

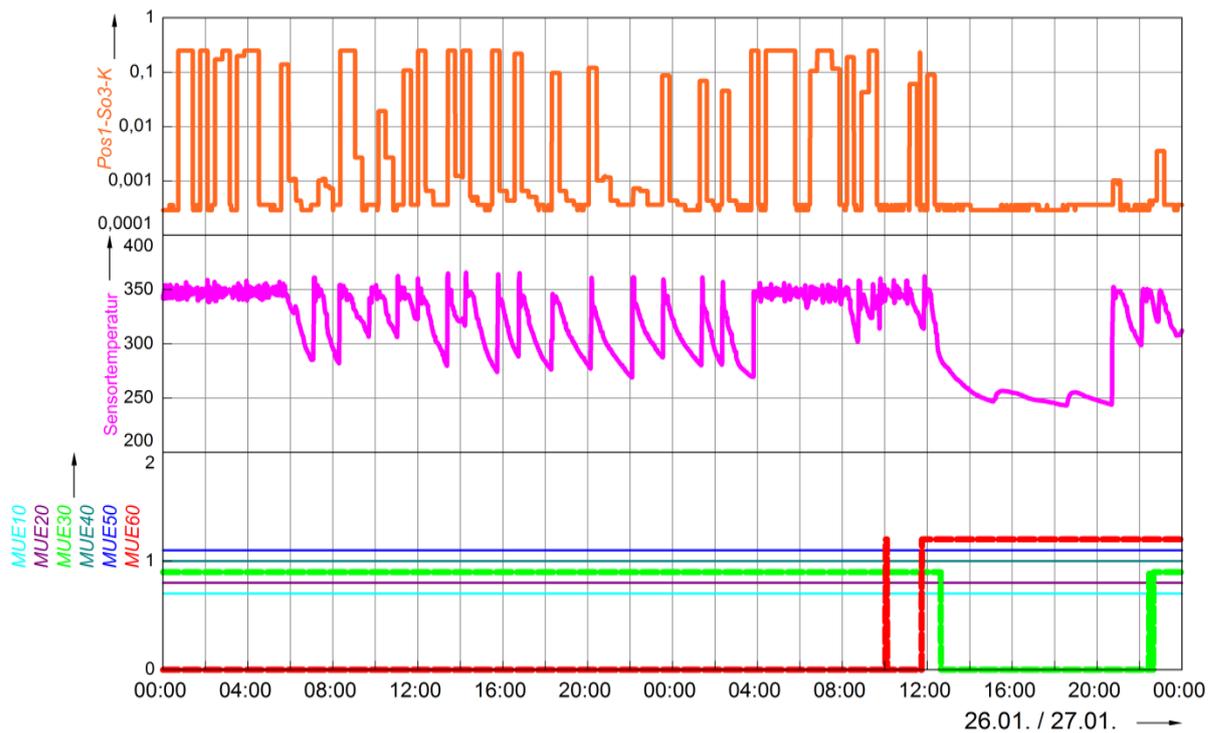


Abbildung 5-25: Einfluss der Temperatur und des Mühlenbetriebs auf die Korrosion. Die Temperatursprünge werden durch Ablösen der Asche an der Sonde und dem dadurch plötzlich höheren Wärmestrom verursacht. Die Mühlen sind in Betrieb, wenn ein Wert >0 angezeigt ist.

Betrachtet man die Korrosionsrate, fällt auf, dass praktisch bei jedem Temperatursprung auch die Korrosionsrate ansteigt und dann zusammen mit der Temperatur wieder absinkt. Dies ist aufgrund der temperaturabhängigen Reaktion an der Sensoroberfläche auch zu erwarten. Nach dem Ablösen der Asche mit den darin enthaltenen Korrosionsprodukten, werden wieder auch neue Aschepartikel an der Sensoroberfläche angelagert, sodass immer wieder reaktionsfähige Substanzen angelagert werden. Bei jedem Ablösen kommt die sensornahe Schicht dabei auch mit dem umgebenden Rauchgas und den darin enthaltenen, korrosiven Spezies in Kontakt, wodurch die Korrosionsrate kurzzeitig besonders hoch ist. Die Sprünge der Korrosionsrate sind also nicht nur durch die Veränderung der Temperatur bedingt, sondern durch den oben beschriebenen Anlagerungs- und Ablösevorgang stark mitbeeinflusst.

5.2.2.3 Einfluss des Mühlenbetriebs auf die Korrosion

Bei der Auswertung wurde versucht, die gemessenen Korrosionsraten mit dem Betrieb der Mühlen in Verbindung zu bringen.

Die Mühlenräder, der im Kraftwerk Jänschwalde eingesetzten Schlagradmühlen, haben eine Standzeit von ca. 800 h. Dies bedeutet, dass etwa alle 130 h ein neues Mühlenrad eingebaut werden muss. Aus diesem Grund sind die Feuerungen in Braunkohlekraftwerken typischerweise mit einer Mühle mehr ausgerüstet, als für den Anlagenbetrieb mit 100% BMCR nötig ist. In Jänschwalde werden in der Regel jeweils fünf der sechs Mühlen des Dampferzeugers betrieben. Bei der abgeschalteten, sechsten Mühle kann dann, während der Dampferzeuger in Betrieb ist, das verschlissene Mühlenrad getauscht werden. Da jede der Mühlen jeweils einen Staub- und Brüdenbrenner versorgt, sind nur fünf der sechs Staub- bzw. Brüdenbrenner in Betrieb. Werden allerdings gerade keine Revisionsarbeiten an den Mühlen durchgeführt, können auch alle sechs Mühlen in Betrieb sein. Bei Absenkung der Blockleistung in die Teillast werden teilweise sogar nur vier Mühlen betrieben.

Durch das Abschalten einer Mühle kommt es zu einer Verlagerung der Staubflammen aus der Brennkammermitte heraus. Dies ist in der berechneten Temperaturverteilung auf Höhe der Oberkante der Staubbrenner gut zu erkennen [64].

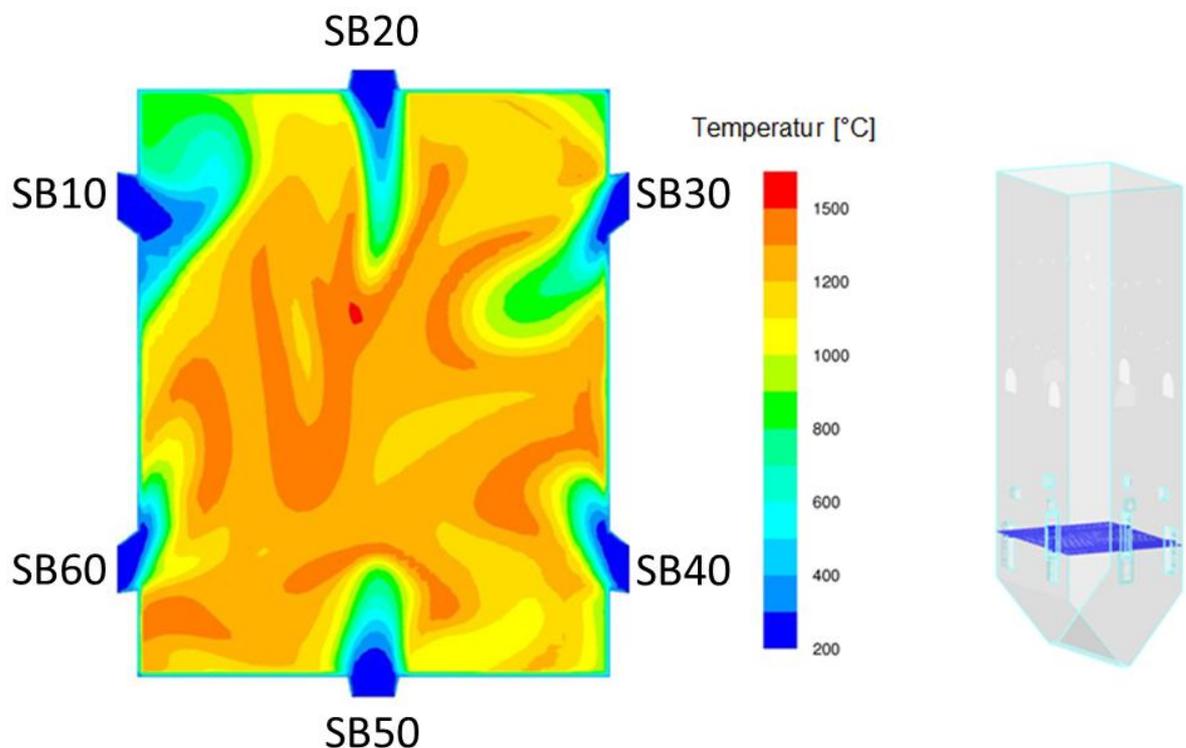


Abbildung 5-26: Verlagerung der Staubflammen durch die abgeschaltete Mühle (oben links, SB10) von der Brennkammermitte weg. Bild entnommen aus [64]

Die Verlagerung der Staubflammen haben zur Folge, dass Teile der Verdampferwand thermisch stärker belastet werden und im Bereich der abgeschalteten Mühle die Temperaturen absinken. Durch die Veränderung der Strömung verändert sich auch die Anlagerung der Asche an die Wand, wodurch sich auch Veränderungen in der Korrosion der Verdampferwand ergeben können.

In Abbildung 5-25 ist neben der Korrosionsrate und der Sensortemperatur auch der Mühlenbetrieb aufgetragen. Ist der angezeigte Wert > 0 , so ist die Mühle in Betrieb. Am 26.01. war nur Mühle 60 und ihr zugehöriger Staubbrenner SB60 nicht in Betrieb. Am 27.01. gegen 12:00 Uhr wurde Mühle 60 eingeschaltet und der SB60 mit Kohle versorgt. Etwa eine halbe Stunde später wurde der schräg gegenüber von SB60 liegende Staubbrenner SB30 mit der Mühle 30 abgeschaltet. In der darauffolgenden Nacht wurde SB30 wieder eingeschaltet und der Dampferzeuger dann über mehrere Tage hinweg mit allen sechs Staubbrennern betrieben. Nach dem Abschalten des SB30 sank die Temperatur am Sensor deutlich ab. Man kann davon ausgehen, dass sich an der Sensorposition das Ascheanlagerungsverhalten durch den Mühlenwechsel verändert hat. Die Ascheschicht konnte auf eine größere Dicke anwachsen und so den Wärmedurchgang an der Sonde stärker beeinflussen. Durch das Absinken der Temperatur unter der dickeren Ascheschicht kam es dann auch zu einem Rückgang der Korrosionsrate. Da allerdings die Temperatur am Sensor um etwa 100 K zurückging, ist der Rückgang nur schlecht auf das reale Geschehen in der Anlage übertragbar, da dort keine solch großen Temperatursprünge auftreten.

Über den gesamten Messzeitraum gesehen war es nicht möglich, einzelne Mühlen zu identifizieren, die die Korrosion an den sechs Positionen besonders stark beeinflussen. Es gab sowohl signifikante Zusammenhänge zwischen der gemessenen Temperatur, bzw. Korrosionsrate zum Betrieb der Mühlen, wie es in Abbildung 5-25 dargestellt ist, als auch Mühlenwechsel, die scheinbar ohne jeden Einfluss auf das Korrosionsgeschehen waren.

Bei der Weiternutzung der Messanlage sollte eine Sonde in einer Brennkammerecke positioniert werden. In Abbildung 5-25 ist erkennbar, dass durch das Abschalten des Staubbrenners SB10 in der danebenliegenden Brennkammerecke die Temperaturen im Rauchgas auf ca. 800°C absinken. Gleichzeitig erreichen die Temperaturen in der Ecke neben SB60 Werte um 1300°C, was durch ein Anlagern der Flamme an die Wand erklärbar ist. Ein Indiz für eine solche Flammenanlagerung ist, neben den Simulationsergebnissen, auch die Ascheverteilung auf der Rückwand des Dampferzeugers D1, die in Abbildung 5-27 gezeigt ist. In der Ecke neben dem linken Staubbrenner (SB30) haben sich sehr dicke Ascheanlagerungen gebildet, während zwischen den beiden Brennern die Wand relativ frei von Anlagerungen ist.



Abbildung 5-27: Verteilung von Asche auf der Rückwand des Dampferzeugers D1 nach dem Abschalten für die Revision im Sommer 2011. Rechts: Ascheanlagerungen der Rückwand in Höhe der Staub-brenneroberkante durch eine Luke (gelber Kreis, links) der linken Seitenwand fotografiert.

5.3 Messungen an einer 30MWth-Oxyfuel-Pilotanlage

Am Standort Schwarze Pumpe betreibt Vattenfall Europe seit September 2008 eine Oxyfuel-Forschungsanlage. In der Anlage wird Trockenbraunkohlenstaub mit einer Wärmeleistung von 30 MW verbrannt und ca. 40 t/h Prozessdampf mit 25 bar und 350 °C produziert, der auf eine Dampfsammelschiene des Braunkohlekraftwerks Schwarze Pumpe eingespeist wird. Der Dampferzeuger ist ein Dreizugdampferzeuger mit einer Höhe von ca. 18 m, der sowohl im Luft- als auch im Oxyfuelmodus betrieben werden kann.

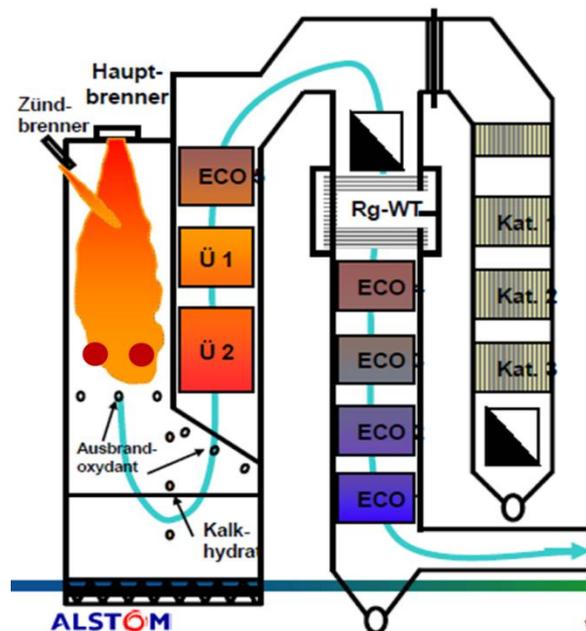


Abbildung 5-28: Aufbau des Dampferzeugers der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe. Rote Punkte: Position der genutzten Messöffnungen auf Level 4, Quelle: [67]

Das Oxyfuelverfahren zählt zu den s.g. CCS-Verfahren (*Carbon Capture and Sequestration*, auch *Carbon Capture and Storage*), deren Ziel es ist, einen möglichst reinen CO₂-Strom zu produzieren, der dann weiterverwendet oder durch Verpressung in geeignete geologische Formationen entsorgt werden kann. Bei der Oxyfuel-Verbrennung wird Sauerstoff aus einer Luftzerlegungsanlage als Oxydant genutzt, der mit rezirkuliertem Rauchgas verdünnt wird, um die Verbrennungstemperatur zu reduzieren. Das Rauchgas im Feuerraum einer Oxyfuelanlage unterscheidet sich deshalb stark von einer luftgefeuerten Anlage: es besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasserdampf H₂O. Bei luftgefeuerten Anlagen besteht das Rauchgas zu ca. 70 Vol% aus Stickstoff N₂. Durch die Verwendung von Trockenbraunkohle wird in der Oxyfuel-Forschungsanlage ein Rauchgas produziert, das zu ca. 77 % - 90 % aus CO₂ besteht. Durch die Rezirkulation von Rauchgas und dem damit

verbundenem Eintrag von Schwefeldioxid SO_2 in den Feuerraum kommt es zu einer Erhöhung der SO_2 Konzentration im Rauchgas [68].

Geht man davon aus, dass auch an einem Oxyfuel-Brenner unterstöchiometrische Bedingungen auftreten können, so kann man aufgrund der höheren Schwefelkonzentration im Feuerraum auch von einem erhöhten Korrosionspotenzial ausgehen. Die Konzentration von Schwefelverbindungen ist bei einer Oxyfuelanlage aufgrund der Rauchgaszirkulation und der damit einhergehenden Aufkonzentration von Rauchgaskomponenten höher, als bei konventionellen Kraftwerken.

Zur Einschätzung des Korrosionspotenzials von gängigen, ferritischen Werkstoffen wurden deshalb im November 2011 zwei Korrosionssonden mit verschiedenen Sensorwerkstoffen (16Mo3 und 13CrMo44) in den Dampferzeuger der Oxyfuelanlage eingebaut. Mit ihnen sollte über einen Zeitraum von sechs Wochen die Korrosion der Verdampferwand bei verschiedenen Betriebsbedingungen ermittelt werden. Die verwendeten Sonden waren baugleich mit den zeitgleich im Kraftwerk Jänschwalde eingesetzten Sonden.

Eingebaut wurden die Sonden an zwei Messöffnungen des Dampferzeugers im ersten Zug des Dampferzeugers. Die Öffnungen des Messlevels 4 befanden sich ca. auf +12 m, d.h. etwa 6 m unterhalb des Decken-Drallbrenners.

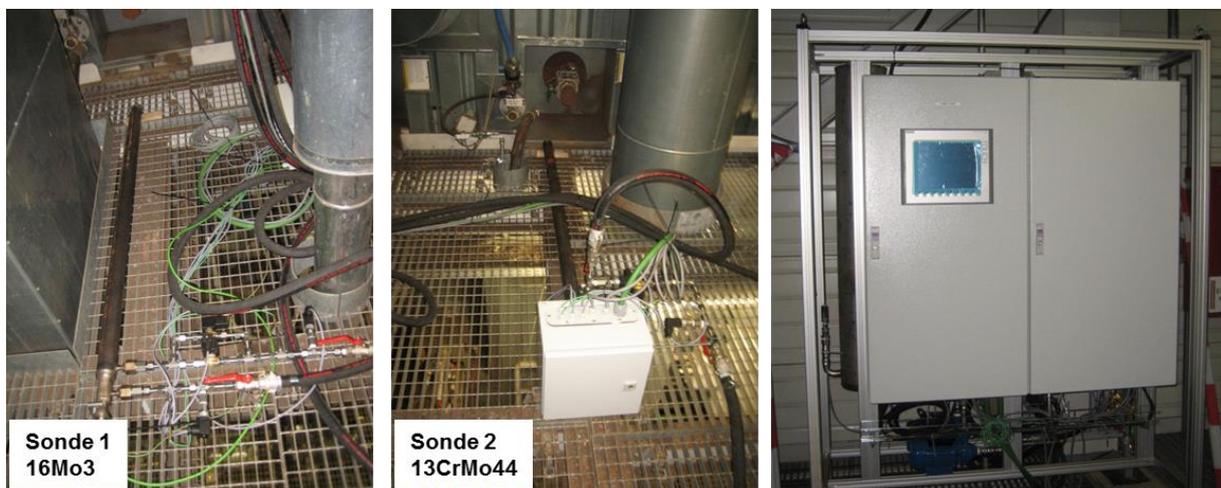


Abbildung 5-29: Korrosionssonden, die in der Oxyfuel-Forschungsanlage Schwarze Pumpe eingesetzt wurden. Links: Sonde 1 mit 16Mo3 als Sensormaterial, Mitte: Sonde 2 mit 13CrMo44 als Sensormaterial und rechts: Schaltanlage mit Datenverbindung

Die Sonden waren, wie in Jänschwalde, an einem Rack angeschlossen, in dem sich die eine Industriesteuerung (Siemens CPU 315-2PN/DP) mit angeschlossenem Datenmodem befand. Mit dem Datenmodem konnte eine VPN-Verbindung nach Darmstadt aufgebaut werden, über

die alle Statusinformationen und Messwerte an das EST gesendet wurden. Dort wurden alle aktuellen Messwerte angezeigt und aufgezeichnet. Aufgrund von Problemen mit der Datenkommunikation und des Umstellens auf Winterbetrieb in der Anlage, konnten Messungen erst ab Mitte Februar 2012 durchgeführt werden, obwohl die Sonden bereits im November 2011 erstmalig eingebaut waren.

Vor Ort konnte die Anlage, über ein an die CPU angeschlossenes Display, lokal bedient und beobachtet werden. Über das Display wurden Sollwerte eingestellt und der Betriebsmodus festgelegt. Die Anlage verfügte, genau wie die in Jänschwalde, über eine geregelte Umlaufkühlung. In dieser Anlage wurde allerdings auf den Einsatz eines Luftkühlers verzichtet und die Anlage über einen kleinen Plattenwärmetauscher gekühlt, der an das Brauchwassernetz der Pilotanlage angeschlossen war.

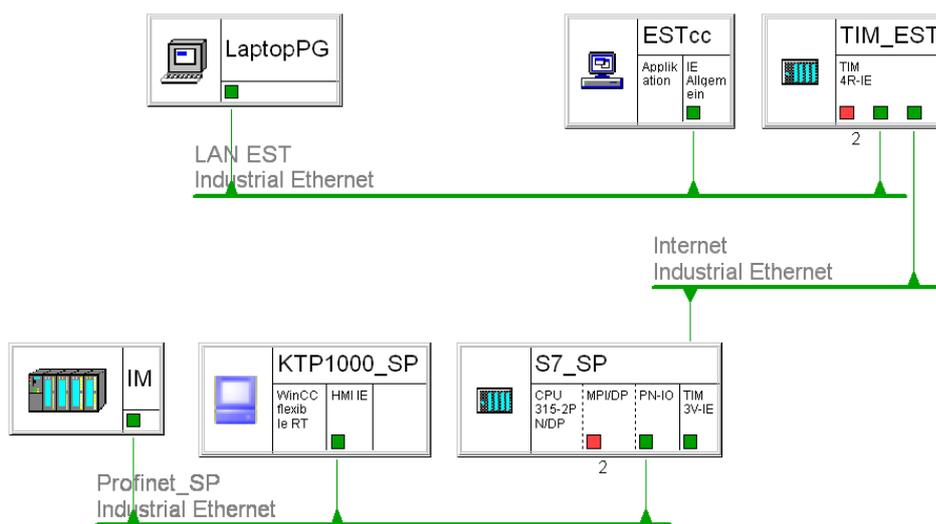


Abbildung 5-30: Aufbau des Datennetzes bei der Messung in Schwarze Pumpe

5.3.1 Ergebnisse der Messungen

Bei den Messungen wurden über längere Zeiträume keine, bzw. nur sehr geringe Korrosionsraten gemessen. Deshalb wurden die Sonden mehrmals ausgebaut und untersucht, wobei festgestellt wurde, dass sich die Struktur der anhaftenden Asche während der Messungen verändert hat. Dies ist in Abbildung 5-31 gut zu erkennen. Im Dezember 2011 und im April 2012 waren die Aschebeläge auf der Sonde sehr puderig und hafteten schlecht auf den Sensoren. Nach dem Ausbau der Sonden im Juni 2012 hatte sich die Ascheschicht deutlich verändert. Sie war wesentlich dicker (5 mm, statt <1 mm) und haftete wesentlich besser. Erklärbar ist dies durch unterschiedliche Anströmung der Lanzenspitze mit partikelbeladenem Rauchgas durch einen in der Zwischenzeit erfolgten Brennerumbau in der Anlage, bzw. einer möglichen Änderung der Brennstoff-zusammensetzung.

Unter puderigen Ascheschichten scheint die Korrosion niedriger zu sein, als unter fest anhaftenden Schichten. In fest haftenden Schichten ist die Diffusion von Rauchgasbestandteilen gehemmt, wodurch auch bei überstöchiometrischen Bedingungen im Rauchgas unter den Ascheschicht lokal reduzierende Bedingungen auftreten können. In puderigen Aschen können die Rauchgaskomponenten leichter eindiffundieren und oxidierende Bedingungen in der Ascheschicht erhalten, sofern die Rauchgasatmosphäre oxidierend ist.

Das Auftreten von puderigen Aschebelägen ist auch ein Hinweis darauf, dass sich nur sehr wenig Korrosionsprodukte wie Eisensulfid gebildet haben, die in der Regel als blättereartige Schichten auf dem Werkstoff vorliegen. Es ist allerdings auch möglich, dass die Korrosionsprodukte abgereinigt wurden, da sie schlecht hafteten.



Abbildung 5-31: Vergleichsbilder der Sonde mit 13CrMo44 als Sensorelement zu verschiedenen Zeitpunkten; links: Dezember 2011, Mitte: April 2012, rechts: Juni 2012

In Abbildung 5-32 sind die Messergebnisse für einen Zeitraum von sieben Tagen Ende Mai, bzw. Anfang Juni gezeigt. Der Dampferzeuger wurde am 29. Mai nach einem Stillstand erneut angefahren, worauf die Temperaturen an den beiden Sonden anstiegen. An Sonde 1 (16Mo3) wurde daraufhin auch ein Anstieg der Korrosionsrate gemessen. An Sonde 2 (13CrMo44) zeigte sich, trotz des Temperaturanstiegs, hingegen keine signifikante Änderung der gemessenen Korrosionsrate. Bei beiden Sonden wurden allerdings Veränderungen im elektrochemischen Rauschen gemessen, das sich in der Veränderung des Pitting-Faktors zeigt.

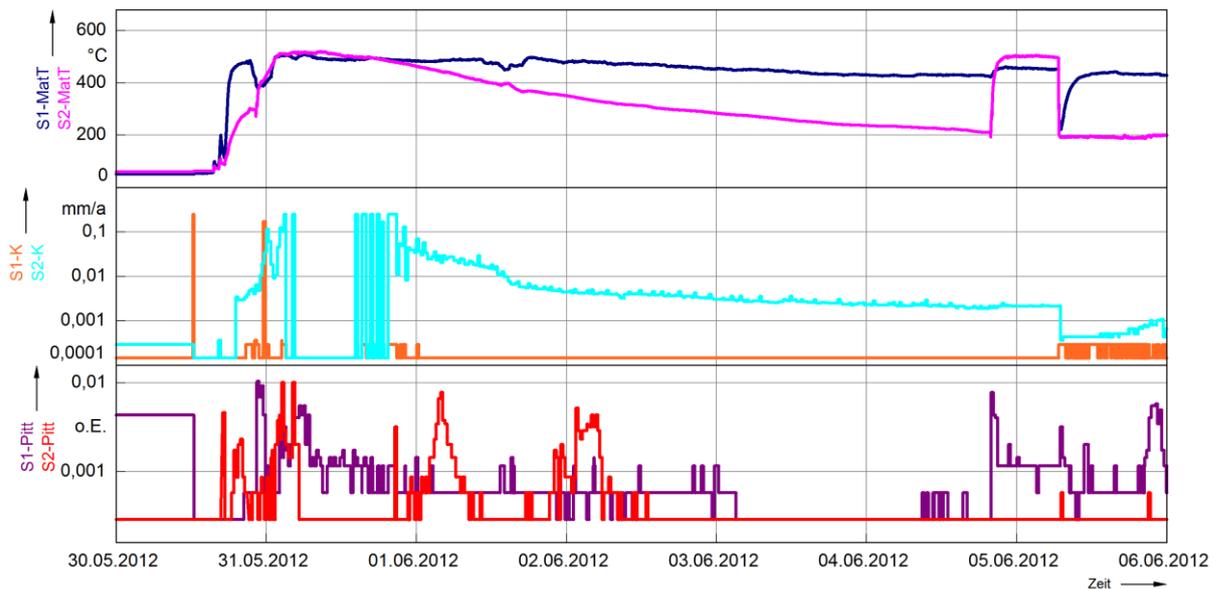


Abbildung 5-32: Messergebnisse der Online-Korrosionsmessungen am Oxyfuel-Dampferzeuger in Schwarze Pumpe. Oben: Sensortemperaturen in [°C], Mitte: gemessene Korrosionsraten in [mm/a], Unten: gemessene Pitting-Faktoren [o.E.]

Bei Sonde 1 sank die Temperatur dann über mehrere Tage hinweg ab, die Temperatur an Sonde 2 blieb nahezu konstant.

Die in Abbildung 5-32 gezeigten Daten weisen darauf hin, dass bei Sonde 2 (13CrMo44) mehr Material abgezehrt wurde, als bei Sonde 1 (16Mo3). Dieser Eindruck kann allerdings auch durch den Einfluss der Asche bzw. durch unterschiedliche Bedingungen an den Messstellen verursacht worden sein. Eine qualifizierte Aussage, welcher Werkstoff in einer Oxyfuelatmosphäre besser geeignet ist, kann aus den gewonnenen Messdaten allerdings nicht mit der nötigen Sicherheit abgeleitet werden.

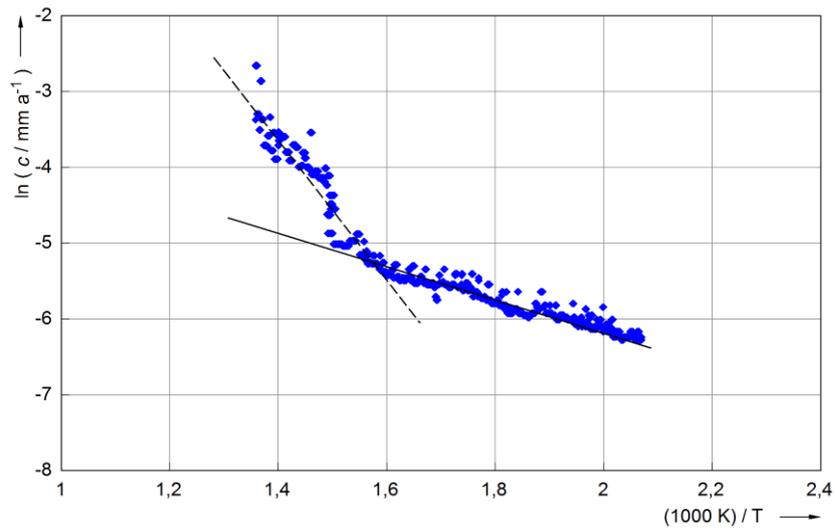


Abbildung 5-33: Arrhenius-Diagramm der Korrosionsrate in Abhängigkeit von der Sensortemperatur.

Aus der gemessenen Korrosionsrate von Sonde 1 (16Mo3) und der Sensortemperatur wurde das, in Abbildung 5-33 gezeigte, Arrhenius-Diagramm erstellt. Zu erkennen sind zwei Teilbereiche. Bei Temperaturen unterhalb von 350 °C ($1000\text{K}/T \sim 1,6$) verläuft die gezeigte Kurve deutlich flacher, als bei Temperaturen oberhalb von 350 °C. Erklärbar ist dieses durch einen Wechsel des dominierenden Korrosionsmechanismus bei ca. 350 °C. Es sei angemerkt, dass das gezeigte Diagramm keine Allgemeingültigkeit besitzt und nur für den Spezialfall der Korrosionssonden in der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe gilt.

5.4 Vergleich der Messungen und Diskussion der Ergebnisse

Die gemessenen Korrosionsraten sind in Tabelle 5-2 gegenübergestellt. Die niedrigsten Korrosionsraten wurden in der Oxyfuel-Pilotanlage in Schwarze Pumpe gemessen, die höchsten am Dampferzeuger F2 in Jänschwalde.

Tabelle 5-2: Vergleich der durchgeführten Messungen

	Scholven F	Jänschwalde F2	Jänschwalde D1	Oxyfuel SP
Zeitraum [Tage]	10	20	~300	~150
Durchschnittliche Korrosionsrate [mm/a]	0,01-0,02	0,168-0,18	0,007-0,07	0,001-0,01

Vergleicht man die beiden Dampferzeuger F2 und D1 des Kraftwerks Jänschwalde, fällt auf, dass die am Dampferzeuger F2 gemessene Korrosionsrate mindestens um den Faktor 2,4 höher war, als an allen Messstellen des Dampferzeugers D1. Die Messposition am Dampferzeuger F2 lag ca. 3 m höher, als die obersten beiden Messpositionen am Dampferzeuger D1, wodurch sie an der Brenneroberkante einer höheren Wärmestromdichte ausgesetzt wurde, als die weiter unten im Dampferzeuger D1 eingebauten Sonden. Weiterhin wurde laut Aussagen des Betreibers am Dampferzeuger D1 über den gesamten Zeitraum der Messungen ein System zur Feuerungsoptimierung getestet, das die Flammenanlagerung an der Wand verhindern und somit die Korrosionsraten reduzieren soll, wodurch die Unterschiede zwischen den Messungen plausibel erklärt werden können.

Die im Kraftwerk Scholven gemessenen Korrosionsraten waren, für die vorliegenden Bedingungen am Ort der Messungen, erwartungsgemäß niedrig und können nicht als repräsentativ für unterstöchiometrische Bedingungen an der Verdampferwand angesehen werden. Gleiches gilt für die Messungen in der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe. Die an den beiden Messorten vorliegenden Bedingungen waren ungünstig für die Messung. Allerdings traten am Dampferzeuger bis heute noch keine Korrosionsschäden auf, was auch gegen das Auftreten von höheren Korrosionsraten spricht. Diese Beobachtung deckt sich dann allerdings wieder mit den Ergebnissen aus den durchgeführten Online-Korrosionsmessungen.

Die Messungen können durch Schwankungen der Sensortemperatur beeinflusst werden. Dennoch ist der Einfluss der immer auftretenden Reglerschwankungen in der Praxis klein genug, dass keine wesentlichen Verfälschungen der Messergebnisse auftreten, wie aus der obigen Vergleich der Anlagen hervorgeht. Für zukünftige Systeme sollte allerdings auf den Einsatz einer Wasserkühlung verzichtet werden und eine Sensorlanze, wenn möglich, mit Luft

oder direkt durch die Membranwand gekühlt werden. In diesem Fall würde beim Aufbau einer isolierenden Ascheschicht, der Sensor quasi von der Wand beheizt und stets nahe der Solltemperatur gehalten.

Die gemessenen Korrosionsraten liegen in den, für die jeweiligen Anlagen zu erwartenden Größenordnungen und decken sich mit der Betriebserfahrung. Die entwickelte Online-Korrosionssonde stellt somit eine Möglichkeit dar, innerhalb kurzer Zeit einen Eindruck vom Korrosionsgeschehen an einer Anlage zu bekommen, oder sie dauerhaft zu überwachen. Die entwickelte Technik ist mobil, sodass, bei Vorhandensein von entsprechenden Messöffnungen, jederzeit Online-Korrosionsmessungen durchgeführt werden können.

6 Modellbildung

6.1 Experimentelle Untersuchung am Flugstromreaktor des EST

Das Fachgebiet Energiesysteme und Energietechnik betreibt im eigenen Technikum einen Flugstromreaktor. Dabei handelt es sich um einen Fallrohrreaktor, in dem ein fester Brennstoff in ein 2200 mm langes keramisches Brennrohr dosiert wird, das elektrisch beheizt wird. Der Reaktor kann von 800 °C bis ca. 1400 °C bei Drücken bis zu 20 bar betrieben werden, um die Verbrennung von festen Brennstoffen zu untersuchen.

An der Seite des Reaktionsraums sind auf drei Ebenen Sichtfenster angebracht. Im Brennrohr ist zusätzlich eine verfahrbare Lanze eingebaut, über die Proben entnommen werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung von korrosiven Gasen bei unterstöchiometrischen Bedingungen, also bei Sauerstoffmangel, in einigen Versuchen mit Lausitzer Trockenbraunkohle untersucht. Der Schwerpunkt der Versuche lag dabei auf der Klärung der Frage, ob die Gleichgewichtskonzentration von Schwefelwasserstoff, die mit Aspen berechnet wurde, auch unter realen Bedingungen erreicht wird.



Abbildung 6-1: Flugstromreaktor des EST mit angeflanschter Gasentnahmesonde (rechts)

Für die Rauchgasanalyse wurde an einem Sichtfenster der mittleren Sichtfensterebene des Reaktors (auf halber Höhe des Brennrohrs) eine Gasentnahmesonde von ABB eingebaut, mit der Rauchgas direkt aus dem Brennrohr gefiltert entnommen werden konnte. Das entnommene Rauchgas wurde dann in einem Rauchgaskühler entfeuchtet und in eine kontinuierliche Rauchgasanalyse und einen GC/MS eingeleitet. Der Versuchsaufbau entsprach

dabei dem in Abbildung 5-7 gezeigten Aufbau, der auch im Kraftwerk Jämschwalde zum Einsatz kam.

Bei den Versuchen wurde jeweils die Kohle mit einem festen Massenstrom in den bereits aufgewärmten Reaktor dosiert und anschließend der Verbrennungsluftvolumenstrom auf den Sollwert eingeregelt.

Dabei gewonnene Diagramme sind beispielhaft in Abbildung 6-2 gezeigt. Man kann gut erkennen, dass nach Start der Dosierung die Sauerstoffkonzentration im abgesaugten Rauchgas sinkt und gleichzeitig die Kohlendioxidkonzentration ansteigt.

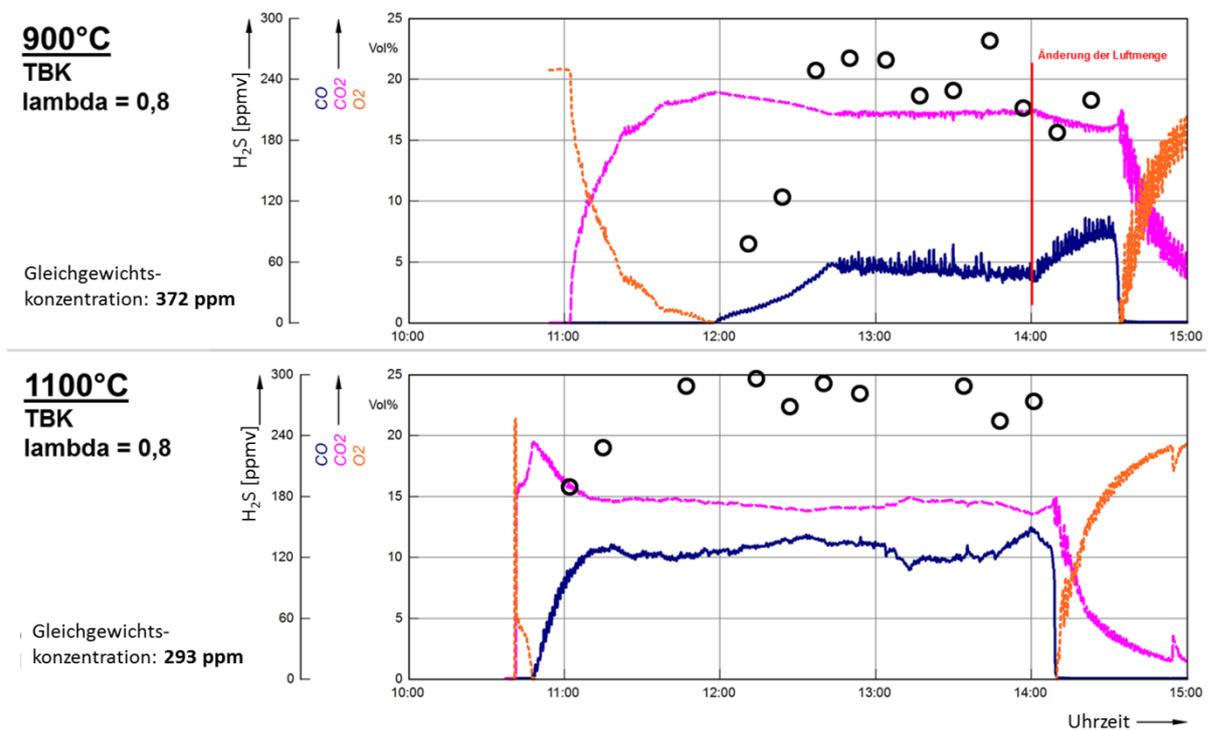


Abbildung 6-2: Bildung von Schwefelwasserstoff bei der unterstöchiometrischen Verbrennung von Lausitzer Trockenbraunkohle (TBK) bei 900 °C und 1100 °C

Sobald kein Sauerstoff mehr vorhanden ist und die Luftzahl < 1 wird, ist die Kohlenstoffverbrennung unvollständig und es bildet sich Kohlenmonoxid. Kurze Zeit später wird auch Schwefelwasserstoff detektiert. Die Schwefelwasserstoffkonzentrationen erreichen bei einer Temperatur von 900 °C nicht die Gleichgewichtskonzentration von 372 ppm sondern liegen ca. 35% darunter. Bei 1100 °C wird die Gleichgewichtskonzentration von 293 ppm erreicht. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Pyrolyse bei 1100 °C schneller abläuft, als bei 900 °C und somit die Gleichgewichtskonzentration schneller erreicht wird. Die Gasgeschwindigkeiten im Brennrrohr lagen bei den Versuchen bei 0,87 m/s bzw. 1,01 m/s.

Bei den Untersuchungen wurde das Rauchgas etwa 1 m stromabwärts der Injektorlanzenspitze entnommen. Bei 1100 °C war das berechnete Gleichgewicht bereits nach etwa 1 Sekunde Verweilzeit im Reaktor erreicht, bei 900 °C wurde das Gleichgewicht nach einer Verweilzeit von 1,3 Sekunden noch nicht ganz erreicht. Dennoch kann man davon ausgehen, dass in unter 2 Sekunden die Gleichgewichtskonzentration erreicht sein wird.

Aus den geringen Verweilzeiten, die nötig sind um den Schwefel freizusetzen und zu Schwefelwasserstoff umzusetzen, kann man schließen, dass der Schwefel in Feuerungen, in denen die Kohlepartikel wesentlich größere Verweilzeiten im Feuerraum haben, vollständig zu Schwefelwasserstoff umgesetzt wird.

6.2 Modellierung der Bildung von H₂S im Rauchgas einer Braunkohlefeuerung

Untersuchungen am Flugstromreaktor des EST haben gezeigt, dass die gemessene Konzentration von H₂S, CO und CO₂ im Rauchgas den Gleichgewichtskonzentrationen nahekommt, die bei den eingestellten Reaktionstemperaturen zu erwartenden sind. Es ist also prinzipiell möglich die Konzentration von H₂S im Rauchgas durch eine Berechnung des chemischen Gleichgewichtes zu bestimmen.

Im entwickelten Modell zur Vorhersage der H₂S-Konzentrationen im Rauchgas wurde auf die Betrachtung des Einflusses der Flugasche verzichtet.

Mit der Software Aspen plus 7.1 wurde ein Reaktor simuliert, der durch die Minimierung der Gibbschen Enthalpie die Gleichgewichtskonzentration der vorgegebenen Substanzen berechnet. Diese wurden im Rahmen einer Bachelorthesis von K. Becker identifiziert [69]. Bei den Substanzen handelt es sich um 32 Spezies, davon 8 schwefelhaltige wie H₂S und COS, die in Tabelle 8-2 im Anhang angegeben sind. Simuliert wurde die Verbrennung von Lausitzer Braunkohle mit folgender Zusammensetzung:

Tabelle 6-1: Zusammensetzung der Braunkohle

C	H	N	S	O	H	Asche
wf%	wf%	wf%	wf%	wf%	roh	wf%
53,7%	4,29%	0,56%	2,05%	17,7%	51,9%	21,7%

Mit der Aspen-Simulation wurden die Gleichgewichtskonzentration von H₂S bei unterschiedlichen Temperaturen (900 °C, 1050 °C und 1200 °C) und bei unterschiedlichen Luftzahlen ($\lambda = 0,7$, $\lambda = 0,8$ und $\lambda = 0,9$) berechnet. Die Stufung der Temperaturen und der Luftzahlen wurde hierbei äquidistant gewählt, um die Berechnung einer Response-Surface zur späteren Korrelation der Ergebnisse zu ermöglichen. Da nur jeweils drei Stufen der Parameter betrachtet wurden, konnten in Aspen alle Parameterkombination berechnet werden.

Die berechneten Partialdrücke bei den untersuchten Luftzahlen sind in Tabelle 8-1 aufgelistet.

Mit der Mathematiksoftware MATLAB wurde mit Hilfe der rstool GUI eine Regression der berechneten Daten durchgeführt und ein Modell abgeleitet. Die besten Übereinstimmungen zwischen Modell und Daten konnte mit einem linearen Modell erzielt werden, bei dem Wechselwirkungsterme berücksichtigt sind:

$$H_2S = a_0 + a_1T + a_2\lambda + a_3T\lambda$$

Gl. 6-1

Dabei ist die Konzentration von H_2S in ppm, die Temperatur in $^{\circ}C$ und die Luftzahl dimensionslos angegeben.

Die Korrelation ist gültig für die angegebene Braunkohle bei Verbrennungstemperaturen zwischen $900^{\circ}C$ und $1200^{\circ}C$ sowie Luftzahlen zwischen 0,7 und 0,9. Das Bestimmtheitsmaß der Korrelation beträgt $R^2=0,965$. Die Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 6-2 angegeben.

Tabelle 6-2: Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaß

a_0	a_1	a_2	a_3	R^2
-53,6585	0,83764	978,39	-1,5421	0,9648

Das entwickelte Modell wurde anschließend mit einem Korrelationsmodell zur Vorhersage der Korrosionsraten von ferritischen Werkstoffen in einer H_2S -haltigen Atmosphäre verknüpft. Dies ist in Kapitel 6.3 beschrieben.

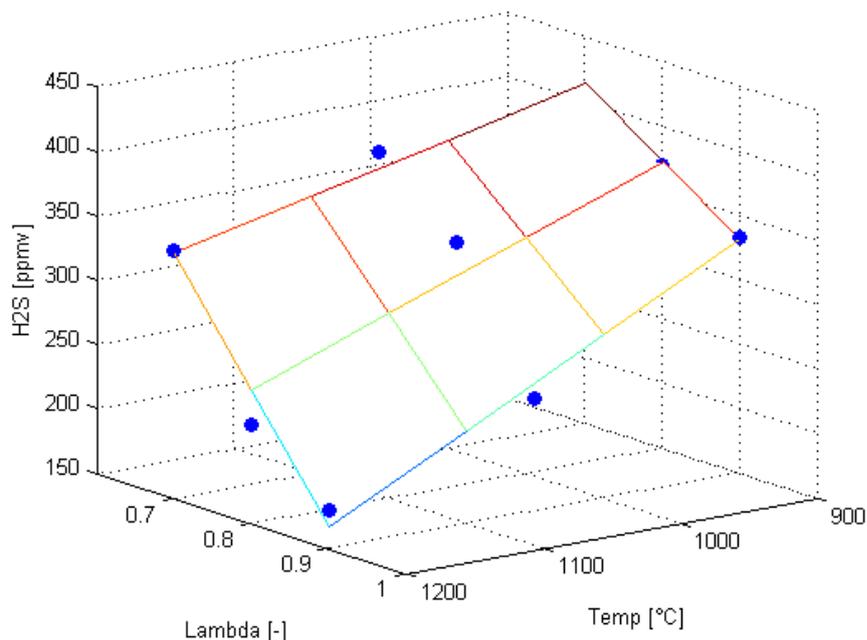


Abbildung 6-3: Vergleich des abgeleiteten Modells der H_2S -Bildung bei unterschiedlichen Temperaturen und Luftzahlen mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsrechnungen

6.3 Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der Korrosion ferritischer Werkstoffe

In Kapitel 6.2 ist ein Modell beschrieben worden, mit dem für Lausitzer Braunkohle bei gegebener Luftzahl und Rauchgastemperatur die Konzentration von H₂S im Rauchgas berechnet werden kann.

1997 hat Kung [70] eine Korrelation (Gl. 6-2) veröffentlicht, mit der aus der Werkstofftemperatur und der H₂S-Konzentration die Korrosionsrate berechnet werden kann.

$$CR = 3,2 * 10^5 * e^{\left(\frac{-15818}{1,987 * T_W}\right)} * H_2S^{0,574} * \frac{1}{(Cr\% + 10,5)^{1,234}} \pm 2,2 \quad \text{Gl. 6-2}$$

In (Gl. 6-2) bezeichnet CR die Korrosionsrate in *mils per year*, H₂S die Konzentration in ppm, T_W die Werkstofftemperatur in *Kelvin* und Cr% der Gehalt an Chrom im Werkstoff.

Formt man Gl. 6-2 in die in Europa üblichen Einheiten °C und mm/a um, so erhält man folgende, modifizierte Gleichung:

$$CR = 8,128 * 10^3 * e^{\left(\frac{-15818}{1,987 * (T_W + 273,14)}\right)} * H_2S^{0,574} * \frac{1}{(Cr\% + 10,5)^{1,234}} \pm 2,2 \quad \text{Gl. 6-3}$$

Bei den durchgeführten Online-Korrosionsmessungen wurden Sensoren aus 16Mo3 verwendet, das einen Chromgehalt von ca. 0,3% aufweist. Integriert man diese Information nun in Gl. 6-3 erhält man eine Korrelation zur Vorhersage der Korrosionsrate des Sensors, bzw. der Verdampferwand in Abhängigkeit von Werkstofftemperatur und H₂S-Gehalt:

$$CR = 431,26 * e^{\left(\frac{-7960}{T_W + 273,14}\right)} * H_2S^{0,574} \pm 2,2 \quad \text{Gl. 6-4}$$

In Abbildung 6-4 sind die nach [70] zu erwartende Korrosionsraten für 16Mo3 bei verschiedenen Werkstofftemperaturen in H₂S-haltiger Atmosphäre gezeigt

Für eine typische Werkstofftemperatur von 400°C stellen sich bei 1000 ppm H₂S im Rauchgas schon Korrosionsraten von fast 0,2 mm/a ein. Weiterhin ist ersichtlich, dass Erhöhungen der Werkstofftemperaturen von nur 25°C bereits zu Erhöhung der Korrosionsrate um bis zu 0,1 mm/a führen kann.

Die H₂S-Konzentration in der Feuerungen wird durch die Verwendung von Gl. 6-1 abgeschätzt. Kombiniert man Gl. 6-1 mit Gl. 6-4 erhält man folgende Korrelation:

$$CR = 431,26 * e^{\left(\frac{-7960}{T_W+273,14}\right)} * (-53,6585 + 0,83764 * T_{RG} + 978,39 * \lambda - 1,5421 * T_{RG} * \lambda)^{0,574} \pm 2,2 \quad \text{Gl. 6-5}$$

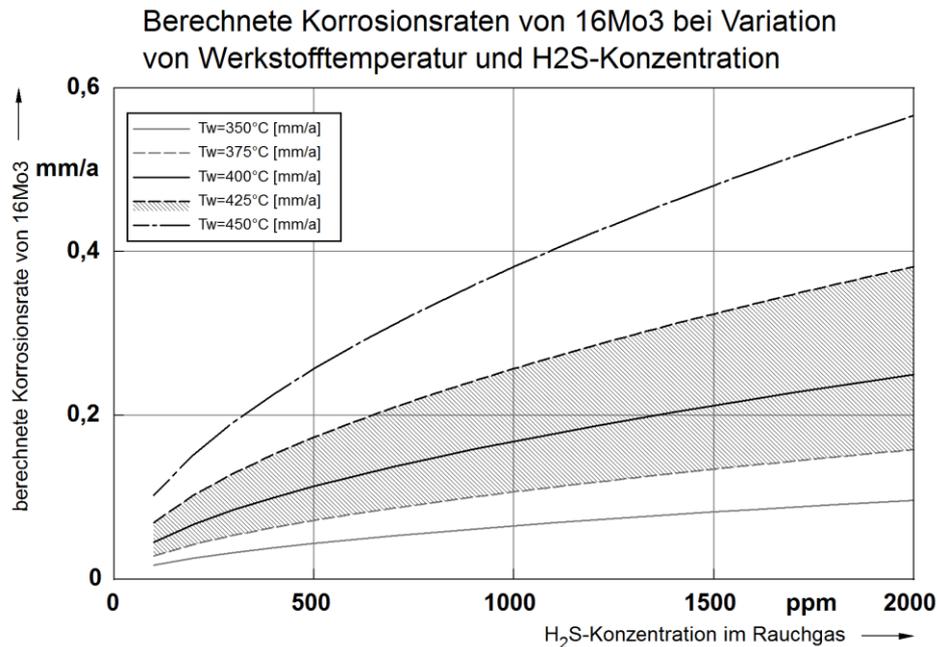


Abbildung 6-4: Mit Gl. 6-4 (modifiziert, nach [70]) berechnete Korrosionsraten für 16Mo3 in H₂S-haltiger Atmosphäre

Mit Gl. 6-5 kann jetzt aus der Rauchgastemperatur T_{RG} , der Werkstofftemperatur T_W und der Luftzahl λ der Verbrennung die Korrosionsrate abgeschätzt werden, die bei der Verbrennung von Lausitzer Braunkohle mit der in Tabelle 6-1 gegebenen Zusammensetzung bei 16Mo3 als Verdampferwandwerkstoff auftritt. Die Korrelation gilt nur für diesen Anwendungsfall.

In Abbildung 6-5 sind die zu erwartenden Korrosionsraten von 16Mo3 in einer H₂S-haltigen Atmosphäre bei unterschiedlichen Werkstofftemperaturen und Luftzahlen der Feuerung aufgetragen. Es fällt auf, dass die Korrosionsrate stark von der Werkstofftemperatur abhängt und Variationen der H₂S-Konzentration einen geringeren Einfluss auf die Abzehrung des Werkstoffs haben.

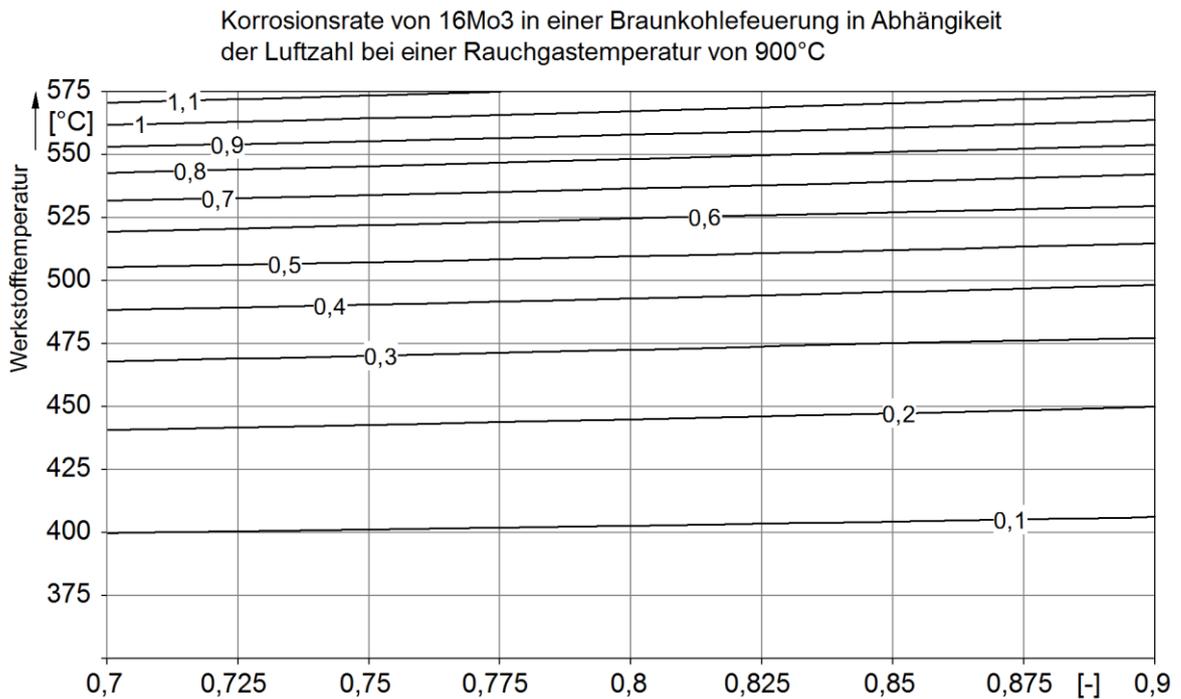


Abbildung 6-5: Mit Gl. 6-5 berechnete Korrosionsraten in [mm/a] von 16Mo3 in H₂S-haltiger Atmosphäre bei unterschiedlichen Luftzahlen der Verbrennung und unterschiedlichen Werkstofftemperaturen.

Mit dem Modell kann die Größenordnung der Korrosion abgeschätzt werden. Allerdings bleibt bei der Betrachtung der H₂S-Konzentration der Einfluss der Ascheschicht unberücksichtigt. Dennoch decken sich die Größenordnung der Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus Rohrschnittprogrammen im Kraftwerk Jänschwalde (0,1-0,3 mm/a) und den Ergebnissen der Langzeitkorrosionsmessungen, die in Kapitel 5.2.2 vorgestellt sind (0,01-0,07 mm/a).

Die Korrelation geht weiterhin von einem Gleichgewicht beim Umsatz des Schwefels in H₂S aus. Obwohl die Experimente am Flugstromreaktor gezeigt haben, dass die Gleichgewichtskonzentrationen bereits nach Verweilzeiten von unter einer Sekunde erreicht werden, kann es in der Feuerung dennoch zu Abweichungen vom Gleichgewicht kommen. Dies gilt insbesondere für den Brennernahbereich.

Weiterhin besteht die Möglichkeit der Schwefelanreicherung in der Asche auf den Verdampferheizflächen und einer damit einhergehenden Veränderung der Schwefelaktivität, die zu einer deutlich höheren lokalen H₂S-Konzentration führen kann, als durch den Schwefelgehalt im Brennstoff zu erwarten ist. Eine solche Anreicherung ist in Jänschwalde ebenfalls schon beobachtet worden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine elektrochemische Online-Korrosionssonde entwickelt, mit der die Korrosionsrate von Verdampferwerkstoffen in kohlegefeuerten Kraftwerken gemessen werden kann. Prinzipiell kann die entwickelte Messtechnik auch in allen anderen Feuerungen eingesetzt werden, in denen sich eine Ascheschicht auf der Verdampferwand ausbildet. Dazu gehören zum Beispiel Müllverbrennungsanlagen und Rostfeuerungen für Biomasse. Bisherige Arbeiten konzentrierten sich vor allem auf den Einsatz von Online-Korrosionssonden im Bereich der Überhitzer. Die Praxis zeigt jedoch, dass auch an den Verdampferheizflächen großflächige Korrosionsangriffe vorkommen. Sonden, die für die typischen Bedingungen an Überhitzern gebaut wurden, können aber nicht im Bereich der Verdampfer eingesetzt werden. Erst in dieser Arbeit ist eine mobile Sonde entwickelt worden, die es ermöglicht, an Verdampfern online die Korrosionsrate zu messen.

Die entwickelte Online-Korrosionssonde wurde in mehreren Anlagen in kürzeren Versuchen getestet und die Messtechnik kontinuierlich entwickelt. Dabei wurden sowohl Versuche an Großkraftwerken (KW Scholven, KW Höchst, KW Staudinger, KW Jänschwalde), als auch an kleineren Technikumsanlagen (TU Braunschweig und TU Darmstadt) durchgeführt. Nicht bei allen Versuchen waren die Bedingungen optimal. So wurde zum Beispiel im Kraftwerk Scholven an der Messposition ein sehr hoher Sauerstoffanteil im Rauchgas gemessen. Die gemessenen Korrosionsraten waren zwar für die vorliegenden Bedingungen plausibel, können aber nicht auf unterstöchiometrische Bedingungen übertragen werden.

Nach dem Abschluss von kürzeren Vorversuchen an verschiedenen Dampferzeugern, wurden anschließend in einem gemeinsamen, größeren Projekt mit dem Betreiber Vattenfall Europe Generation AG im Kraftwerk Jänschwalde über einen Zeitraum von über einem Jahr an mehreren Messpositionen des Dampferzeugers D1 vier Online-Korrosionssonden parallel betrieben. Die gemessenen Korrosionsraten und deren Verteilung über die Membranwand decken sich sehr gut mit den Betriebserfahrungen des Anlagenbetreibers. Es wurde bei der Auswertung der Daten versucht, die Korrosionsraten mit dem Betrieb der Mühlen in Verbindung zu bringen. Für einige Zeiträume lassen sich dabei klare Beeinflussungen durch das Zu- und Abschalten von einzelnen Mühlen nachweisen. Es hat sich auch gezeigt, dass die Verteilung der Korrosionsraten über den Bereich zwischen den Staub- und Brüdenbrennern der Vorderwand eine deutliche Ähnlichkeit mit der Verteilung von Schwefelwasserstoff hat. Man kann also davon ausgehen, dass die Schwefelwasserstoffbildung in unter-

stöchiometrischen Zonen im Brennernahbereich die Hauptkorrosionsursache im Kraftwerk Jänschwalde darstellt.

Ein Vergleich zwischen Messungen an verschiedenen Dampferzeugern in Jänschwalde hat Unterschiede in den Korrosionsraten gezeigt. Am baugleichen Dampferzeuger F2 wurden integrale Korrosionsraten gemessen, die ca. 2,5-fach höher waren, als die am Dampferzeuger D1 gemessenen integralen Korrosionsraten. Dieser Unterschied ist sowohl durch die höher gelegene Einbauposition am Dampferzeuger F2, als auch durch den Einsatz eines Steuerprogrammes am Dampferzeuger D1 erklärbar, das die Flammen durch Vertrimmung der Brennerlüfte in die Brennraummitte verschiebt und so die Flammenanlagerung an die Wände und somit die Korrosionsrate reduziert.

Der Sensor, der am Dampferzeuger F2 des Kraftwerks Jänschwalde eingesetzten Korrosionssonde, wurde einer umfangreichen metallografischen Analyse unterzogen. Dabei wurde ein Belagsaufbau vorgefunden, der typisch für unterstöchiometrische Bereiche in Braunkohledampferzeugern ist. Im Belag konnten Bereiche identifiziert werden, in denen der Grundwerkstoff durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff zu Eisensulfid umgesetzt worden ist, da dort nur sehr wenig Sauerstoff vorhanden war, der den Schwefel zu Schwefeldioxid oxidieren hätte können. Die Untersuchungen zeigen, dass die Sensoren einem starken Korrosionsangriff ausgesetzt waren und sind somit ein klares Indiz für die Funktionsfähigkeit der Korrosionssonden.

Gleichzeitig zu den Online-Korrosionsmessungen am Dampferzeuger F2, wurden an der gleichen Messposition Online-Gasanalysen durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Konzentrationen der wichtigen Permanentgase wie z.B. Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Sauerstoff, als auch über den Einsatz eines GC/MS die Konzentrationen der korrosiven Gasbestandteile Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid bestimmt. Dabei zeigte sich, dass an der Messposition deutlich unterstöchiometrische Bedingungen vorlagen und, dass die Gaskonzentrationen von Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid sehr starken Schwankungen unterliegen. Die Schwefelwasserstoffkonzentration erreichte mit Werten bis zu 1800 ppmv etwa das Vierfache der aus der Schwefelfracht im Brennstoff zu erwartenden Konzentration von etwa 400 ppmv.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch eine Korrelation zur Vorhersage der Korrosionsrate von ferritischen Werkstoffen entwickelt. Hierfür wurden Gleichgewichtssimulationen der Verbrennung von Lausitzer Braunkohle durchgeführt und die Konzentrationen von Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit von Rauchgastemperatur und

Luftzahl der Verbrennung berechnet. Die Ergebnisse der Gleichgewichtssimulationen wurden genutzt, um eine Korrelation zu entwickeln, mit der die Schwefelwasserstoffkonzentration in Abhängigkeit der Luftzahl und der Rauchgastemperatur berechnet werden kann. Diese Korrelation wurde dann mit einer von Kung [70] veröffentlichten Korrelation der Korrosionsrate in Abhängigkeit der Schwefelwasserstoffkonzentration und der Werkstofftemperatur verknüpft, um die Korrosionsrate von 16Mo3 in Abhängigkeit von Werkstofftemperatur, Rauchgastemperatur und Luftzahl der Verbrennung berechnen zu können. Zur Verifikation der Annahme, dass die Schwefelwasserstoffkonzentration der Gleichgewichtskonzentration entspricht, wurden Verbrennungsversuche am Flugstromreaktor des EST durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Schwefelwasserstoffkonzentration, bei einer typischen Rauchgastemperatur von 1100 °C, bereits in unter einer Sekunde Verweilzeit im Reaktor der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Daraus wurde abgeleitet, dass die Betrachtung über das chemische Gleichgewicht zulässig ist, da man davon ausgehen kann, das Partikel deutlich über eine Sekunde Flugdauer bis zum Erreichen der Verdampferwand benötigen.

Die entwickelte Korrosionssonde wurde im Jahr 2009 zum Europäischen Patent angemeldet [58]. Das Verfahren befand sich zum Zeitpunkt der Beendigung dieser Arbeit in der Phase der Veröffentlichung und damit kurz vor einer kommerziellen Nutzung.

Bei der Durchführung der Messungen hat sich gezeigt, dass die stabile Kühlung der Online-Korrosionssonden die größte Herausforderung darstellt. Für die Zukunft sollte auf ein System zurückgegriffen werden, bei dem die Korrosionssonden nicht mehr durch eine Umlauf- oder Durchlaufkühlung temperiert werden, sondern die durch den Einbau in die Membranwand von dieser direkt gekühlt werden. Damit wird auch der temperatursenkende Einfluss der Ascheschicht auf der Sensoroberfläche deutlich reduziert und die Ergebnisse erhalten dann eine noch höhere Aussagekraft.

Im Rahmen dieser Arbeit war es leider nicht möglich, den Einfluss der Asche und der Gasatmosphäre auf die Korrosionsrate ferritischer Werkstoffe systematisch experimentell zu untersuchen. Dies wäre durch das Aufbringen von synthetischen Kraftwerksaschen auf die Sensoren und einer anschließenden Auslagerung der Sonden in einem Ofen möglich, in dem reduzierende und oxidierende Atmosphären gezielt einstellbar sind. Durch eine anschließende Analyse der Sensoren könnten auch Erkenntnisse über mögliche systematische Messfehler der Sonden gewonnen werden.

Sind Online-Korrosionssonden in den Anlagen dauerhaft installiert, können sie mittelfristig genutzt werden, um die Wartungsintervalle zu vergrößern, oder helfen, das Risiko von Dampferzeugerschäden zu reduzieren, wenn Ersatzbrennstoffe von wechselnder Qualität mitverbrannt werden. Korrosionssonden können auch dabei helfen, Bereiche zu identifizieren, in denen weniger Korrosion auftritt, als z.B. bei der Auslegung der Anlage befürchtet. In einem solchen Fall könnte bei Revisionen z.B. auf die Erneuerung von kostenintensiven Auftragsschweißungen als Korrosionsschutz verzichtet und somit Kosten reduziert werden.

Literaturverzeichnis

1. Dechema. *Weltkorrosionstag am 26. April 2011: Lebensqualität erhöhen, finanzielle Schäden verringern*. 2011 21.04.2011 [cited 2013 9.3.2013]; Available from: http://www.dechema.de/Presse/Pressemitteilungen/19_2011+Weltkorrosionstag+2011.html.
2. Deutsches Institut für Normung e.V., *Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen (DIN EN ISO 8044:1999)*, 1999, Beuth Verlag GmbH: Berlin.
3. Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V. *Bruttostromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2011 nach Energieträgern*. 2012 [cited 2012 5.12.2012]; Available from: http://www.ag-energiebilanzen.de/componenten/download.php?filedata=1326461230.pdf&filename=BRD_Stromerzeugung1990-2011%2020Dez2011&mimetype=application/pdf.
4. Reichel, H.H., *Rauchgasseitige Korrosion in fossilbefeuerten deutschen Kraftwerken - Erscheinungsbild, Mechanismus und Ursachen*. VGB Kraftwerkstechnik, 1988(2/1988): p. 12.
5. Harb, J.N. and E.E. Smith, *Fireside Corrosion in PC-Fired Boilers*. Progress in Energy and Combustion Science, 1990. 16(3): p. 21.
6. Effenberger, H., *Dampferzeugung*. 2000: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
7. Reichel, H.H., *Fireside Corrosion in German Fossil-Fuel Fired Power-Plants - Appearance, Mechanism and Causes*. Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion, 1988. 39(2): p. 54-63.
8. *Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen)*, 2008.
9. Strauß, K., *Kraftwerkstechnik : zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. 6., aktualisierte Aufl.. ed. 2009, Heidelberg {[u.a.]: Springer. XV, 522 S.
10. Zeldovich, Y.B., *The Oxidation of nitrogen in combustion explosions*. . Acta Physicochimica, USSR. 21: p. 577-628.

-
11. Fenimore, C.P. *Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames*. in *13th Symp. (Int.) on Combustion*. 1971. The Combustion Institute.
 12. *Primärmaßnahmen zur NO_x-Minderung an Staubfeuerungen für Stein- und Braunkohle*, in *VGB-Erfahr.-Berichte 2007*, VGB Powertech e.V.
 13. Kahlert, J., F. Wutzler, and P. Lange, *Erfahrungen mit Korrosionsprozessen an Dampferzeugern der Kraftwerks Lippendorf*. VGB Kraftwerkstechnik, 2008(6): p. 5.
 14. Brunne, T., et al., *Reaktionsmechanismen an ferritischen Werkstoffen bei NO_x-armer Verbrennung von schwefelhaltigen Braunkohlen*, in *VGB-Kongress „Kraftwerke 2006“* 2006, VGB Powertech e.V.: Dresden. p. 8.
 15. Lai, G.Y., *High-temperature corrosion and materials applications*. 2007, Materials Park, Ohio: ASM International. xiii, 461 p.
 16. Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle : physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. 3., neubearb. und erw. Aufl., Nachdr. in veränd. Ausstattung. ed. 2011, Berlin {[u.a.]}: Springer. IX, 555 S.
 17. Born, M., *Dampferzeugerkorrosion*. 1. Aufl., Ms.-Dr.. ed. 2005, Freiberg: Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsges. 403 S.
 18. Aumüller, A., M. BOBIK, and COX, *On-line-Korrosionsmessung an Verdampferrohren während luftseitiger Primärmaßnahmenfahrweise zur NO_x-Reduktion bei einer steinkohlenbefeuerten Großanlage unter Berücksichtigung des Einsatzes von Importkohlen*. Vol. 76. 1996, Essen, ALLEMAGNE: Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber. 13.
 19. Castello, P., et al., *Laboratory-simulated fuel-ash corrosion of superheater tubes in coal-fired ultra-supercritical-boilers*. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 2000. **51**(11): p. 786-790.
 20. Schroer, C. and J. Konys, *Rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen - Ergebnisse und Bewertung einer Literaturstudie*, 2002, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH: Karlsruhe.
 21. Bender, R. and M. Schütze, *The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres. Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities*. *Materials and Corrosion*, 2003. **54**(8): p. 567-586.

-
22. Altholzverordnung vom 15. August 2002 (BGBl. I S. 3302), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 26 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist, 2002: Berlin.
 23. Ots, A., *Mechanism of Ash Deposit Formation, Corrosion and Sulphur Capture by burning Calcium and Chlorine containing Fuels*. VGB Powertech, 2001. **10/2001**: p. 6.
 24. Born, M. and M. Bachhiesl. *Thermodynamische Grundlagen und Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion-Chlorkorrosion an Dampferzeugern bei der Verbrennung von Abfällen*. in *Diskussionsforum rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion - Erfahrungen bei der Schadensminderung*. 2003. Freiberg: Sächsisches Informations- und Demonstrationszentrum "Abfallbehandlungstechnologien" Freiberg.
 25. Born, M. and P. Seifert, *Chlorine corrosion at steam generators. Thermodynamic calculations explain observations in the practice. Results from the VGB research projects 145 and 153*. VGB Kraftwerkstech., 1996. **76(10)**: p. 823-828.
 26. CRCT, É.P.d.M. *FTsalt - FACT Salt Phase Diagrams (283)*. 2012 [cited 2012 30.11.2012]; Available from: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm.
 27. Gerasimov, G.Y. and T.M. Bogacheva, *Modeling of the Transformation of Sulfur Compounds in Oxygen Gasification of Coal Dust*. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2001. **37(4)**: p. 406-412.
 28. Mrowec, S., *Mechanism of high-temperature sulphide corrosion of metals and alloys*. Materials and Corrosion, 1980. **31(5)**: p. 371-386.
 29. Mrowec, S., et al., *High temperature sulphur corrosion of iron-chromium-aluminium alloys*. Corrosion Science, 1967. **7(10)**: p. 697-707.
 30. Mrowec, S., T. Werber, and M. Zastawnik, *The mechanism of high temperature sulphur corrosion of nickel-chromium alloys*. Corrosion Science, 1966. **6(2)**: p. 47-68.
 31. Salmenoja, K. and K. Mäkelä, *Chlorine-induced superheater corrosion in boilers fired with biofuels*, in *5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers 2000*: Porto.
 32. Oleschko, H., *Freisetzung von Alkalien und Halogeniden bei der Kohleverbrennung*, in *Schriften des Forschungszentrum Jülich 2007*, Forschungszentrum Jülich: Jülich. p. 181.
 33. Bargel, H.-J. and G. Schulze, *Werkstoffkunde*, 2005, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

-
34. Schettler, D., *Online-Untersuchung zum Korrosionsverhalten von Kesselwerkstoffen bei hohen Temperaturen*, in *VGB - Kongress: Kraftwerke 2000/2000*: Düsseldorf. p. 9.
 35. Christen, H.R., *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. 8. Aufl.. ed. 1985, Frankfurt am Main {[u.a.]: Salle {[u.a.]. XII, 756 S.
 36. Mortimer, C.E. and U. Müller, *Chemie : das Basiswissen der Chemie ; mit Übungsaufgaben ; 118 Tabellen*. 5., völlig neubearbeitete und erweiterte Aufl.. ed. 1987, Stuttgart {[u.a.]: Thieme. XVI, 660 S.
 37. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. 2. ed. 2001, New York {[u.a.]: John Wiley. XXI, 833 S.
 38. Zoski, C.G., et al., *Student solutions manual to accompany Electrochemical methods, fundamentals and applications, 2. ed., Allen J. Bard ; Larry R. Faulkner*. 2002, New York {[u.a.]: Wiley. 145 S.
 39. Hamann, C.H. and W. Vielstich, *Elektrochemie*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl.. ed. 2005, Weinheim: Wiley-VCH. XVIII, 662 S.
 40. Tafel, J., *Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung*. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 1905. **50**: p. 71.
 41. Tafel, J., *Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung*. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 1905. **50**: p. 39.
 42. Stern, M. and A.L. Geary, *Electrochemical Polarization, I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(1): p. 56-63.
 43. Stern, M., *Electrochemical Polarization, III. Further Aspects of the Shape of Polarization Curves*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(11): p. 645-650.
 44. Stern, M., *Electrochemical Polarization, II. Ferrous-Ferric Electrode Kinetics on Stainless Steel*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(9): p. 559-563.
 45. Mansfeld, F., *Evaluation of Polarization Resistance Measurements*. Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion, 1977. **28**(1): p. 6-11.

-
46. Raicheff, R., M. Aroyo, and V. Kertov, *An Instrument for Polarization Resistance Measurements and Possibilities of Application in Corrosion Studies*. *Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion*, 1980. **31**(12): p. 923-925.
 47. Prazák, M., *The Polarization Resistance Method for Corrosion Testing*. *Materials and Corrosion*, 1974. **25**(2): p. 104-112.
 48. Waldmann, B., *Corrosion monitoring in waste-to-energy plants*, F. Haider, Editor. p. 13.
 49. Schettler, D., *On-line Monitoring of High-temperature Corrosion from Superheater Materials*. *VGB Powertech*, 2003(6/2003): p. 6.
 50. Schettler, D., *Online-Messung der Hochtemperaturkorrosion von Kesselrohrwerkstoffen in industriellen Großfeuerungsanlagen*, in *22. Deutscher Flammentag2005*: TU Braunschweig. p. 8.
 51. Hladky, K. and D. Poirier, *Configurable Corrosion Measurement Field Device*, 2007, Pepperl & Fuchs, Inc. p. 27.
 52. Covino, B.S., Jr., et al., *Electrochemical corrosion rate probes for high temperature energy applications*. 2004. Medium: ED.
 53. Hladky, K. *Implementation of Electrochemical Noise Measurement for Online Plant Condition Monitoring*. [cited 2012 25.07.2012]; Available from: <http://www.khdesign.co.uk/acrobat/Frankfurt%20talk%20with%20high%20pass%20filter.pdf>.
 54. Devay, J. and L. Meszaros, *Study of the rate of corrosion of metals by a faradaic distortion method, I*. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1979. **Tomus 100**: p. 20.
 55. Devay, J. and L. Meszaros, *Study of the rate of corrosion of metals by a faradaic distortion method, II*. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1980. **Tomus 104**: p. 6.
 56. Kelly, R.G. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. 2003; VIII, 426 S.].
 57. Leban, M., A. Legat, and V. Dolecek, *Electrochemical noise during non-stationary corrosion processes*. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 2001. **52**(6): p. 418-425.

-
58. Zorbach, I., B. Epple, and M. Wieczorek, *Korrosionssonde*, Europäisches Patentamt, Editor 2009, Anmelder: Technische Universität Darmstadt,: Betroffene Länder: AL AT BE BG CH CY CZ OE OK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR. p. 17.
 59. Glotzbach, M., *Planung und Aufbau eines Systems zur Online-Messung von Verdampferkorrosion in einem Braunkohlekraftwerk*, in *EST2011*, TU Darmstadt. p. 111.
 60. Haase, M., *Email vom 24.10.2008 an I. Zorbach bzgl. der Wärmestromdichteverteilung im Kraftwerk Scholven, Block F*, 2008, E.On Kraftwerke GmbH, Kraftwerk Scholven: Gelsenkirchen. p. 1.
 61. Wieczorek, M., *Konstruktion und Inbetriebnahme eines Messsystems zur Online-Messung von Korrosion in Kraftwerken*, in *Fachgebiet EST2009*, TU Darmstadt: Darmstadt. p. 70.
 62. Zorbach, I., *Einsatz einer Korrosionssonde in Technikums- und Großanlagen*, in *Fachgebiet Energiesysteme und Energietechnik2008*, TU Darmstadt: Darmstadt.
 63. Vattenfall AB. *Jämschwalde – das größte Kraftwerk Deutschlands*. [Website] 2012 26.03.2012 [cited 2012 04.11.2012]; Available from: <http://kraftwerke.vattenfall.de/powerplant/jaenschwalde>.
 64. Epple, B., et al., *Verbundprojekt COORETEC DE1: Teilprojekt Vermeidung der Feuerraumwandkorrosion - Abschlussbericht*, 2012, TU Darmstadt: Darmstadt.
 65. MPA Darmstadt, *Fotodokumentation Lichtmikroskopie (Auftrag F 090580)*, 2010, MPA-IfW Darmstadt. p. 10.
 66. MPA Darmstadt, *Fotodokumentation Rasterelektronenmikroskop (Auftrag F 090580 - R7921)*, 2010, MPA-IfW Darmstadt. p. 12.
 67. Burchhardt, U. and F. Kluger, *CCS - Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Betrieb der Oxyfuel-Forschungsanlage in Schwarze Pumpe*, in *unbekannte Konferenzunbekanntes Jahr: unbekannter Ort*.
 68. Fleig, D., et al., *Sulfur chemistry in oxy-fuel combustion*, in *"VDI Flammentag 2009"*2009, VDI Verlag GbmH: Bochum. p. 6.

-
69. Becker, K., *Simulation der Bildung von korrosiven Gasen in einer Kohlefeuerung mit Aspen plus®*, in *Fachgebiet Energiesysteme und Energietechnik2010*, TU Darmstadt: Darmstadt, p. 77.
70. Kung, S.C., *Prediction of corrosion rate for alloys exposed to reducing/sulfidizing combustion gases*. *Materials Performance*, 1997. **36**(12): p. 36-40.

8 Anhang

Tabelle 8-1: Ergebnisse der simulierten Verbrennung von Lausitzer Braunkohle mit der in Tabelle 6-1 angegebenen Zusammensetzung. Angegeben sind jeweils die natürlichen Logarithmen der Partialdrücke der entsprechenden Spezies.

Lambda	ln(pCO)	ln(pO2)	ln(pN2)	ln(pH2S)	ln(pSO2)	ln(pCOS)
0,3	-0,899	-58,272	-0,523	-7,814	-38,315	-8,988
0,35	-0,899	-53,739	-0,524	-7,324	-33,912	-9,119
0,4	-1,025	-42,582	-0,497	-7,364	-22,800	-9,289
0,45	-1,193	-40,729	-0,467	-7,451	-20,846	-9,357
0,5	-1,363	-39,645	-0,441	-7,531	-19,653	-9,417
0,55	-1,538	-38,822	-0,420	-7,606	-18,711	-9,473
0,6	-1,720	-38,120	-0,401	-7,675	-17,876	-9,523
0,65	-1,914	-37,473	-0,385	-7,741	-17,082	-9,569
0,7	-2,127	-36,844	-0,370	-7,802	-16,283	-9,612
0,75	-2,365	-36,198	-0,357	-7,861	-15,438	-9,651
0,8	-2,645	-35,499	-0,345	-7,917	-14,497	-9,689
0,85	-2,991	-34,684	-0,334	-7,974	-13,374	-9,728
0,9	-3,467	-33,627	-0,324	-8,044	-11,893	-9,779
0,95	-4,279	-31,913	-0,315	-8,304	-9,611	-10,023
0,96	-4,542	-31,371	-0,314	-8,525	-9,024	-10,242
0,97	-4,881	-30,676	-0,312	-9,007	-8,469	-10,721
0,977573	-5,235	-29,959	-0,311	-9,757	-8,147	-11,470
0,991949	-6,990	-26,427	-0,308	-14,836	-7,935	-16,544
0,993	-7,440	-25,525	-0,308	-16,188	-7,935	-17,896
0,994	-8,178	-24,047	-0,308	-18,405	-7,935	-20,113
0,9945	-9,041	-22,343	-0,308	-20,994	-7,936	-22,702
0,994825	-10,717	-22,235	-0,308	-32,324	-7,936	-28,312
0,9951	-15,190	-10,022	-0,308	-39,443	-7,936	-41,151
0,9954	-15,600	-9,203	-0,308	-40,672	-7,936	-43,744
0,996262	-16,093	-8,219	-0,308	-42,150	-7,937	-43,858
1	-16,751	-6,909	-0,308	-44,121	-7,941	-46,458
1,05	-17,962	-4,577	-0,304	-47,710	-7,986	-49,417
1,1	-18,306	-3,975	-0,301	-48,700	-8,030	-50,407
1,15	-18,525	-3,628	-0,298	-49,304	-8,071	-51,011
1,2	-18,681	-3,388	-0,296	-49,748	-8,111	-51,450

Tabelle 8-2: Übersicht der Spezies, die in der Gleichgewichtsberechnung mit Aspen Plus betrachtet wurden. Tabelle entnommen aus [69]

Kohle	Asche	H ₂	H	O
O ₂	OH	H ₂ O	HO ₂	H ₂ O ₂
C	CH	CH ₂	CH ₂ (S)	CH ₃
CH ₄	CO	CO ₂	HCO	CH ₂ O
CH ₂ OH	CH ₃ O	CH ₃ OH	C ₂ H	C ₂ H ₂
C ₂ H ₃	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₆	HCCO
CH ₂ CO	HCCOH	H ₂ S	S	HS
S ₂	HSO	SO	SO ₂	HCL
COS	CS	CS ₂	N ₂	

Tabelle 8-3: Aus der Korrosionsrate berechnete integrale Abzehrung und mittlere Korrosionsrate für die Messpositionen 1-6

Position	Sonde	Einsatzdauer	Abzehrung aus Integral berechnet	Mittlere Korrosionsrate
[-]	[-]	[d]	[μm]	[mm/a]
1	3	95	14,1	0,054
2	4	95	5,7	0,022
3	1	0	4	0,007
4	2	0	5,2	0,010
5	3	0	19,5	0,068
6	4	0	1,9	0,007

Phasendiagramme des Systems Fe-O-S

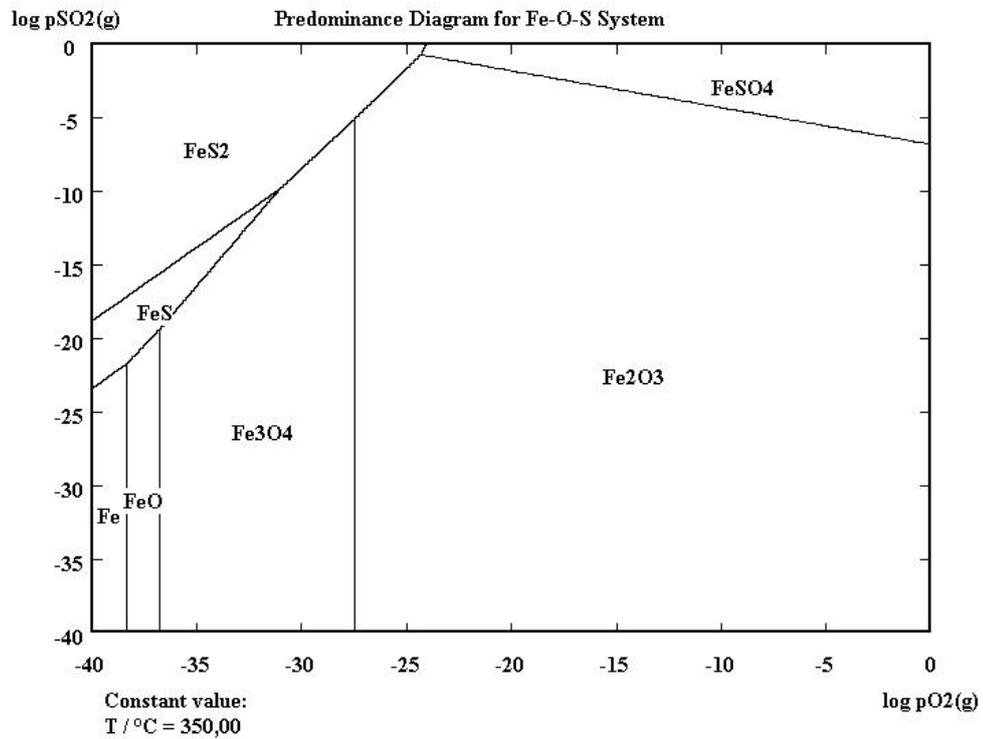


Abbildung 8-1: Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 350 °C

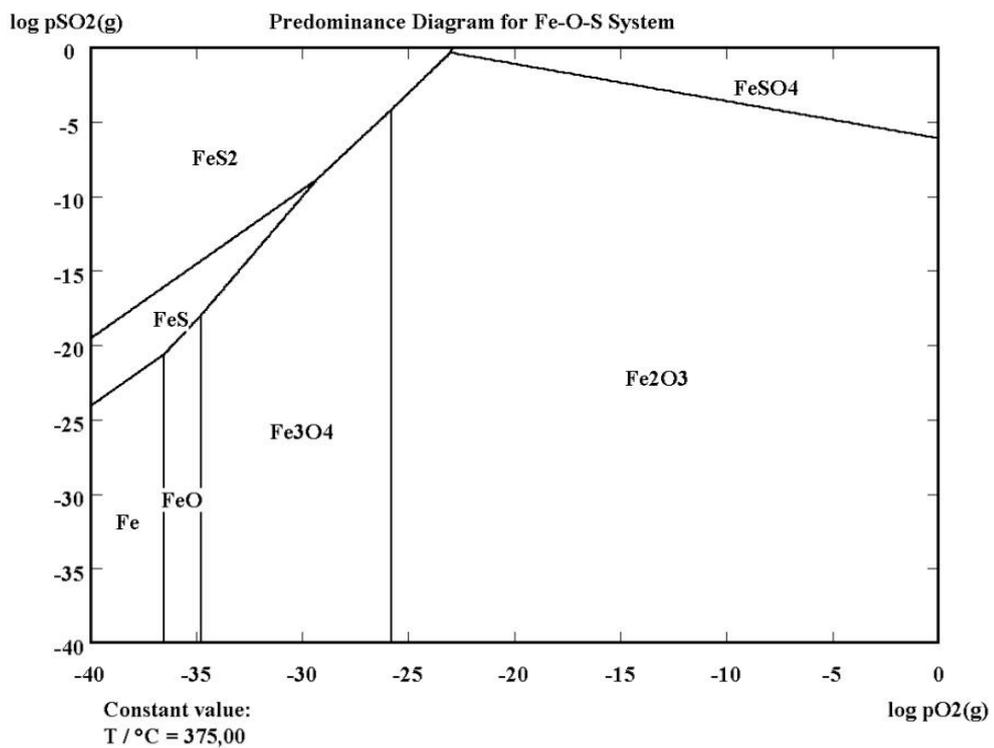


Abbildung 8-2: Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 375 °C

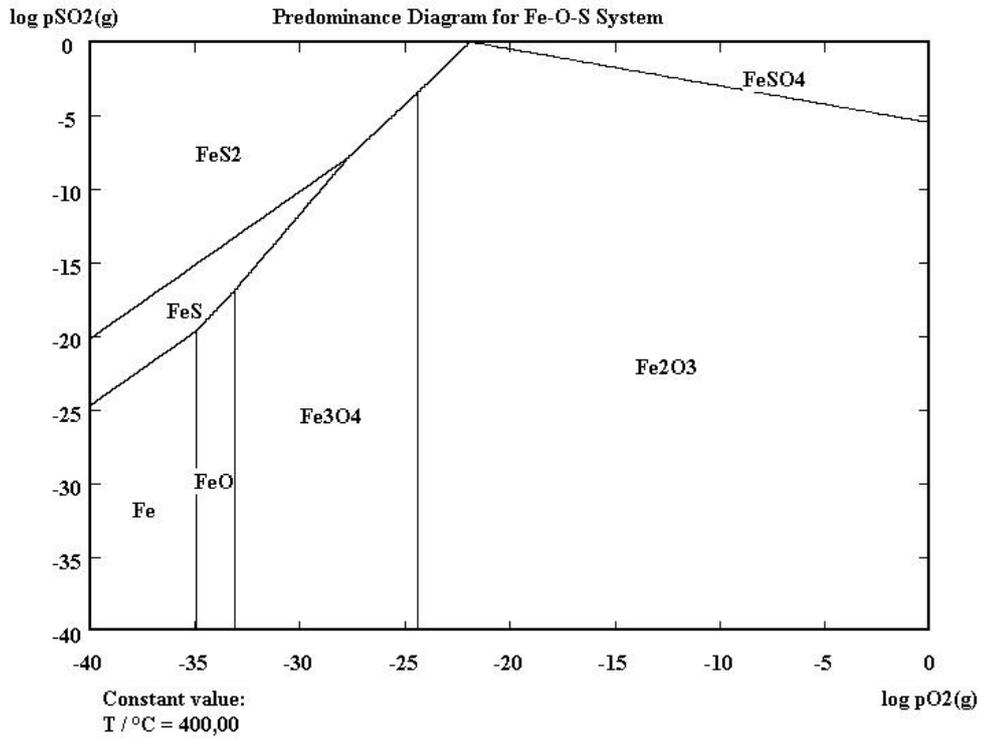


Abbildung 8-3: Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 400 °C

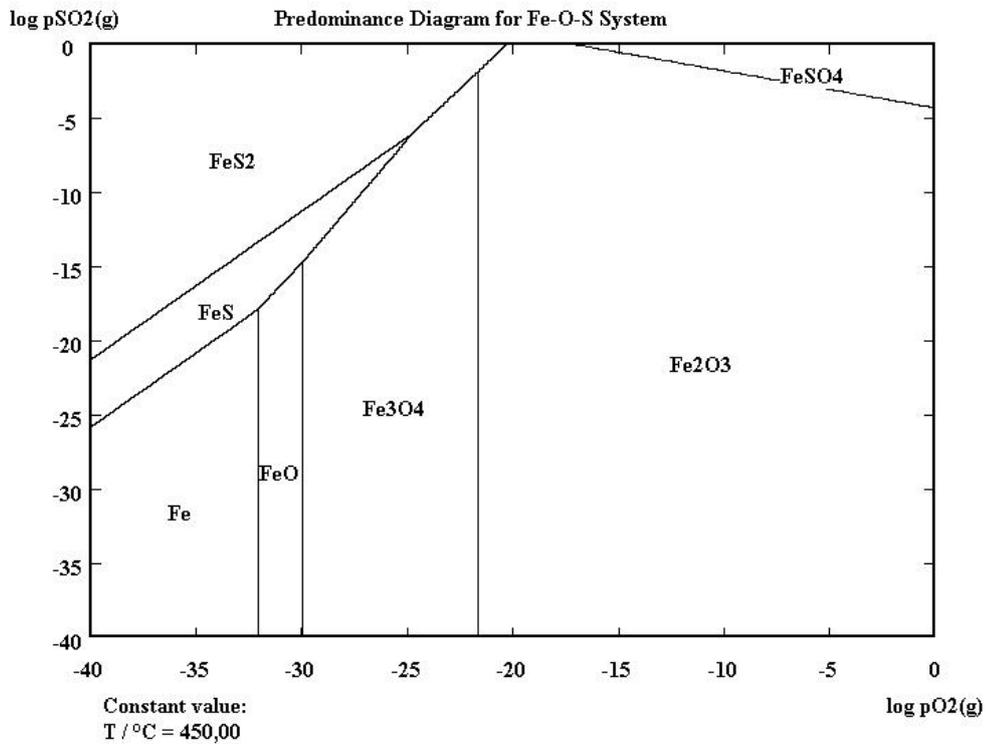


Abbildung 8-4: Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 450 °C

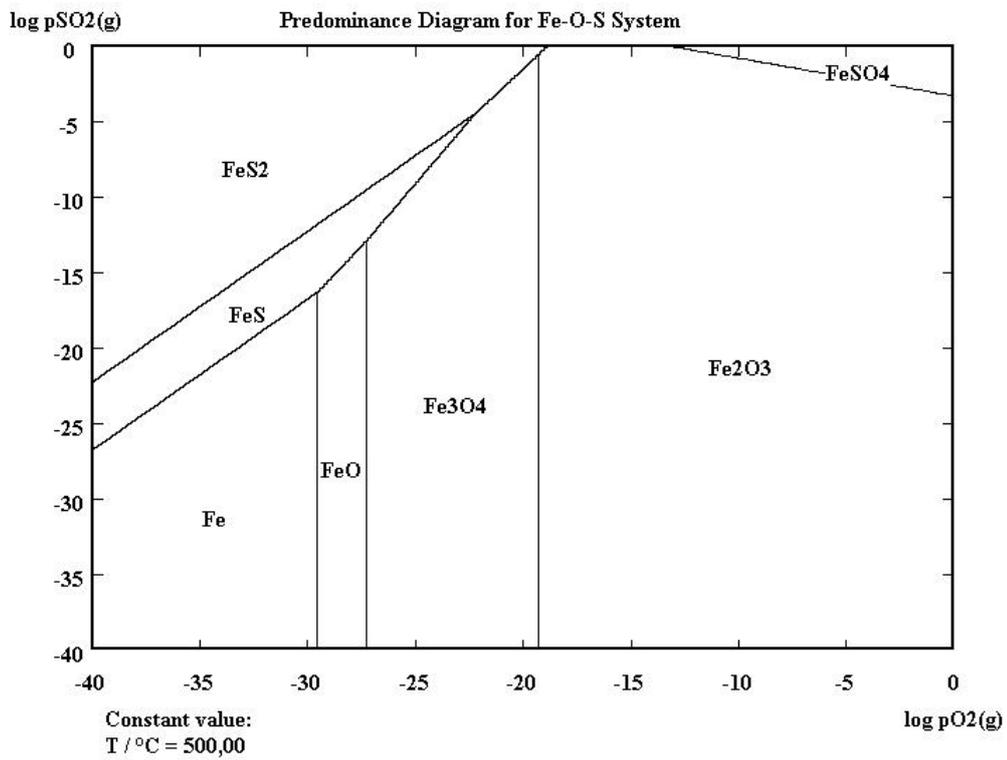


Abbildung 8-5: Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 500 °C

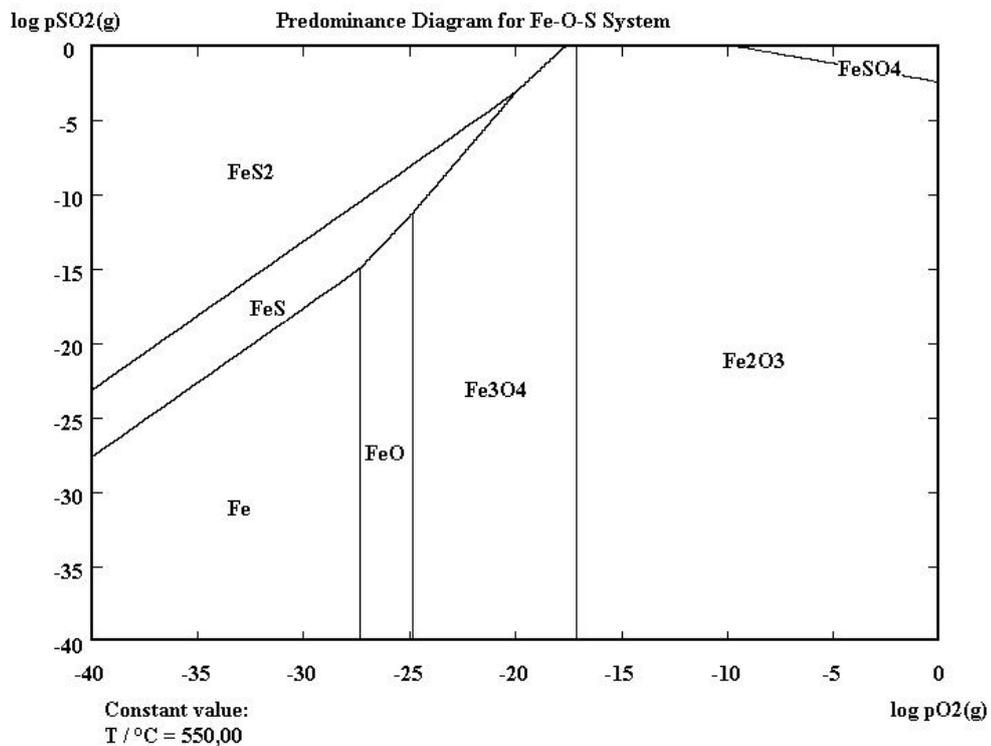


Abbildung 8-6: Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 550 °C

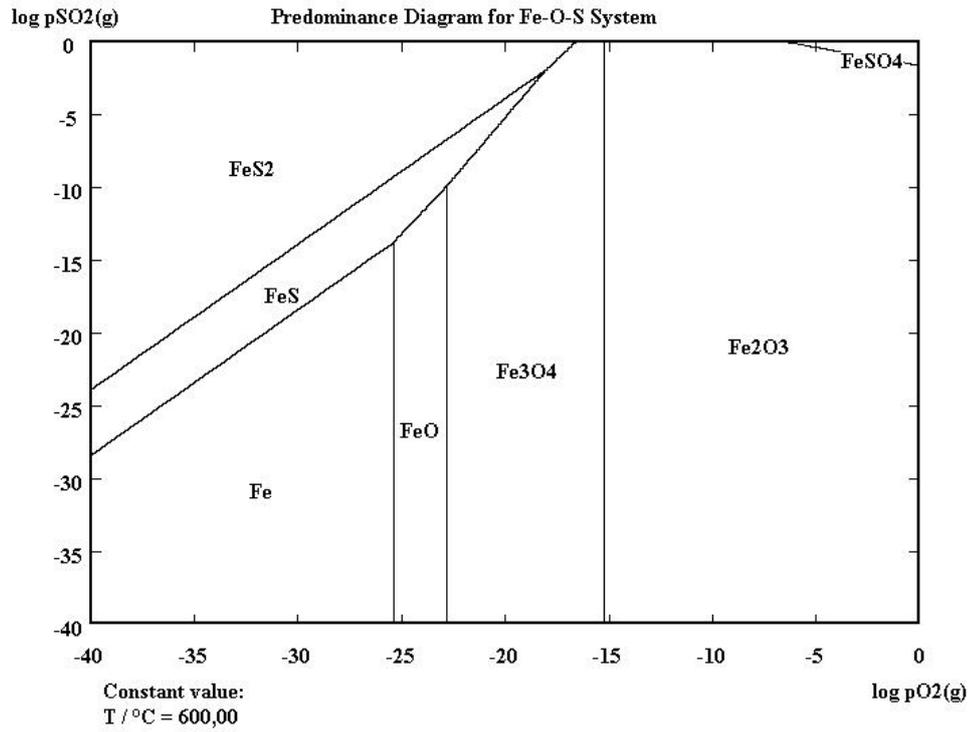


Abbildung 8-7: Phasendiagramm des Systems Fe-O-S bei 600 °C

Phasendiagramme des Systems Fe-O-Cl

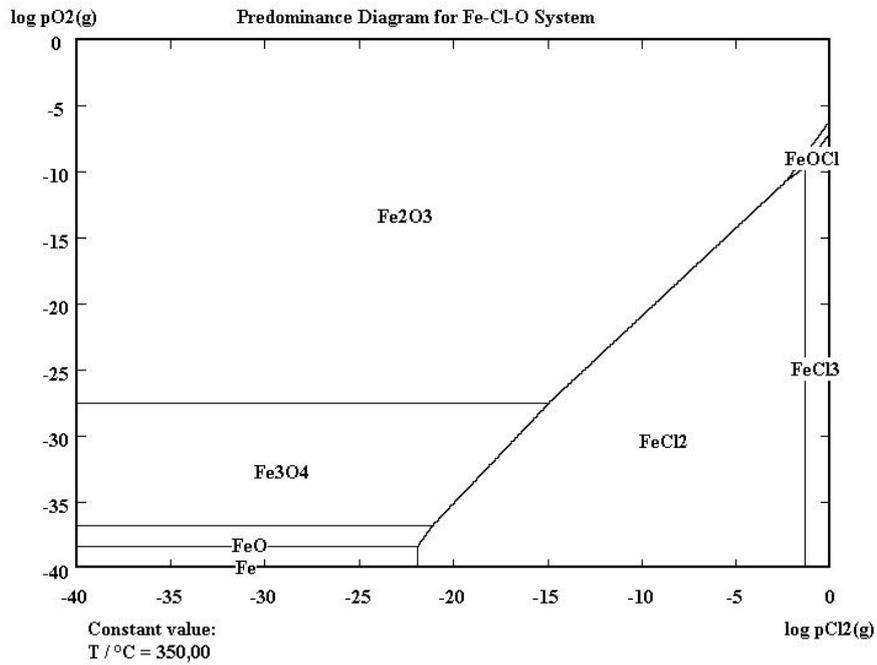


Abbildung 8-8: Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 350 °C

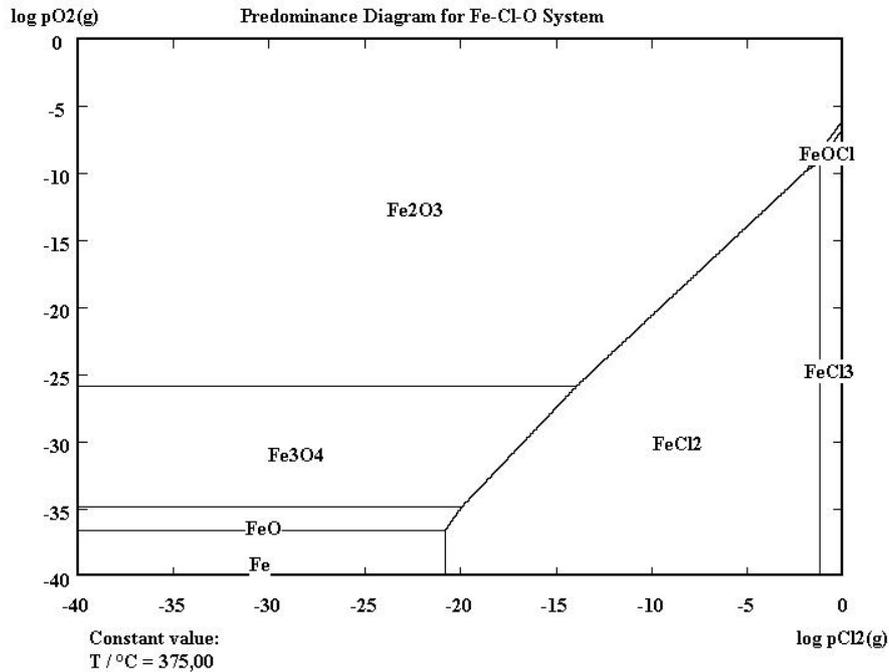


Abbildung 8-9: Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 375 °C

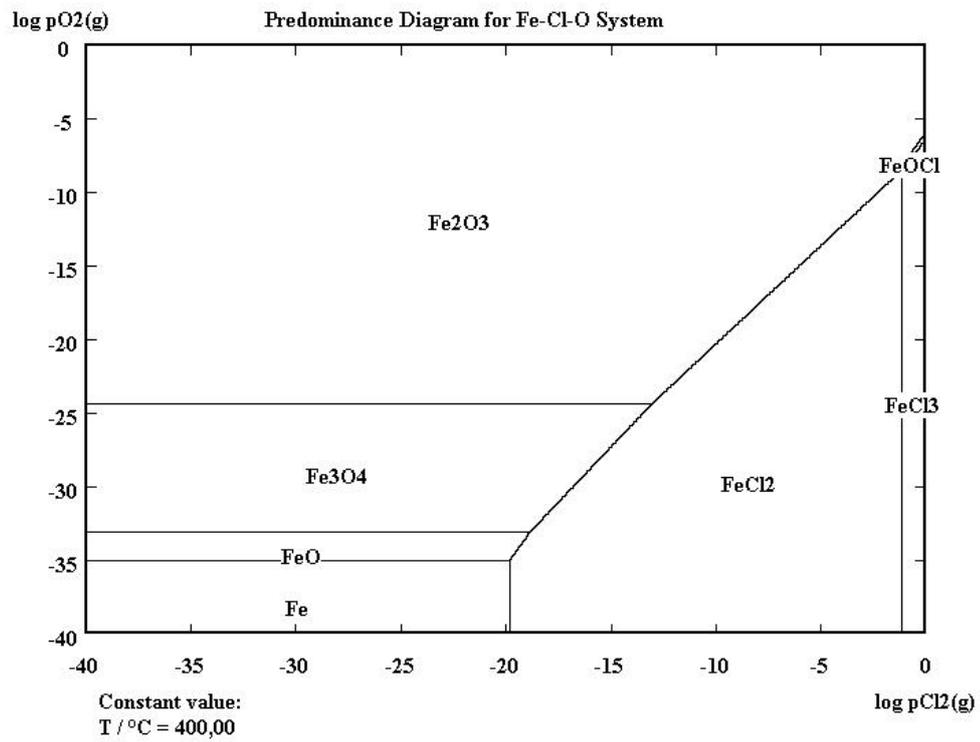


Abbildung 8-10: Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 400 °C

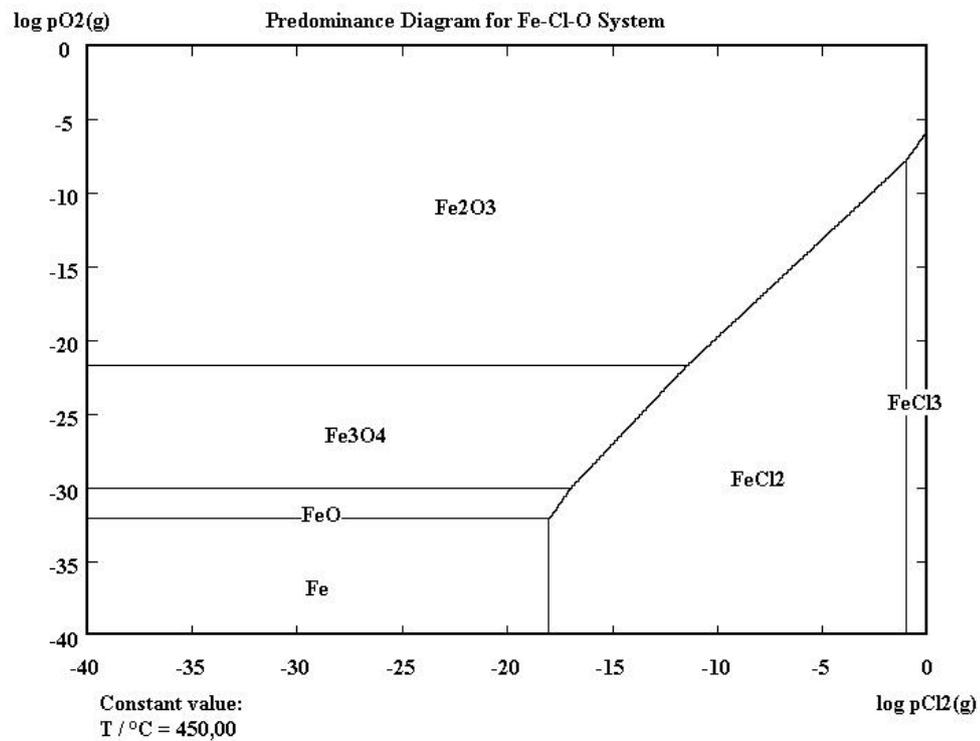


Abbildung 8-11: Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 450 °C

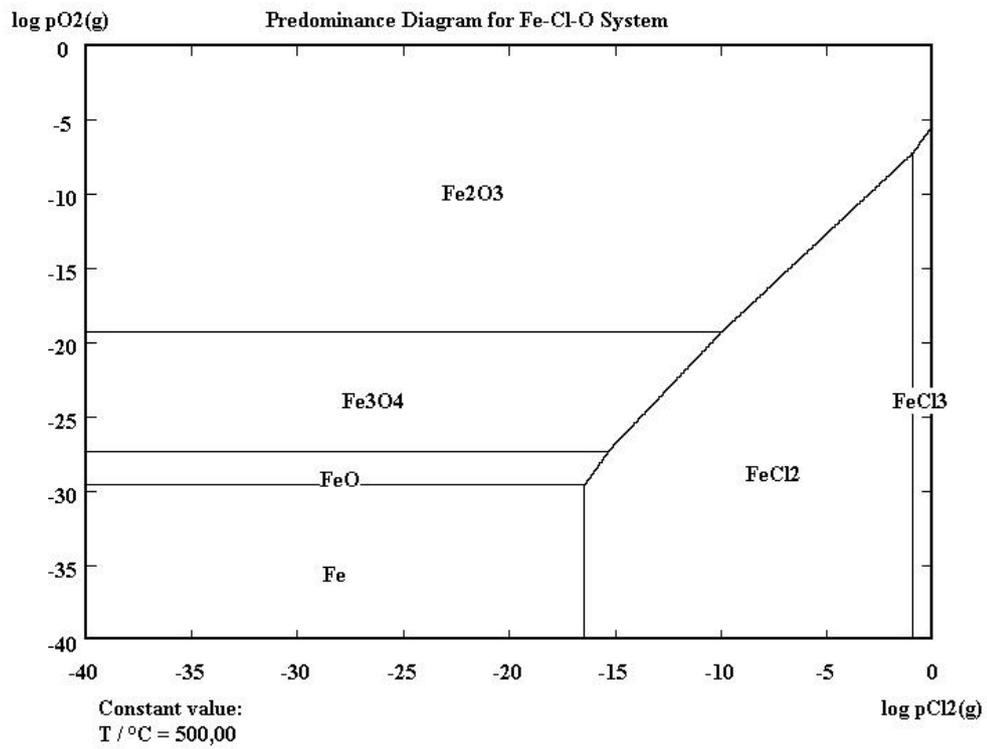


Abbildung 8-12: Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 500 °C

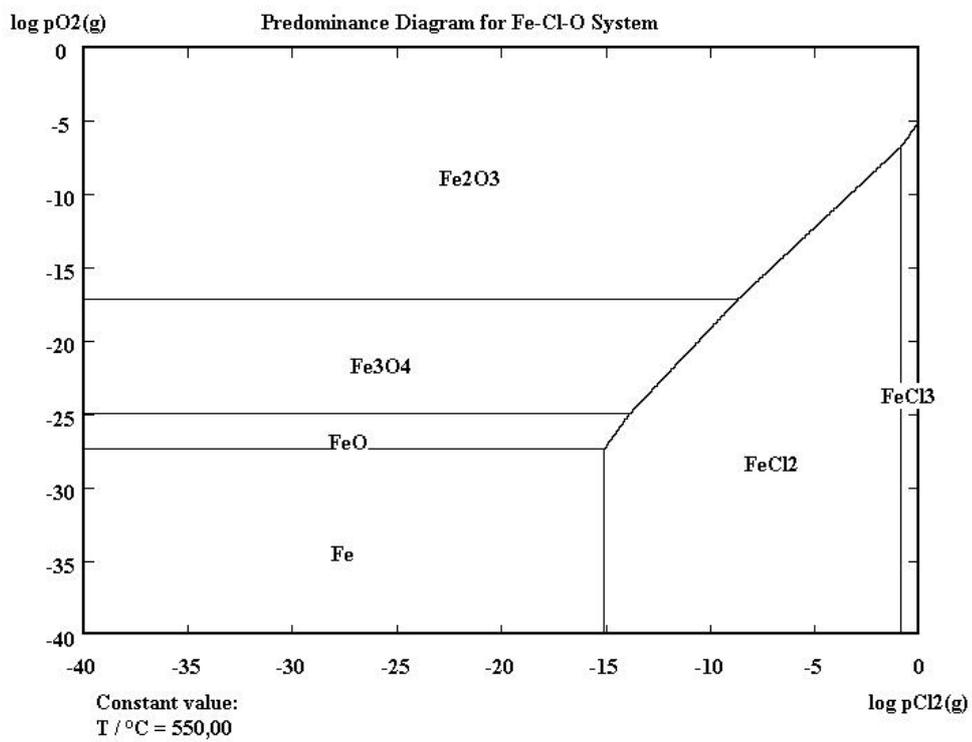


Abbildung 8-13: Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 550 °C

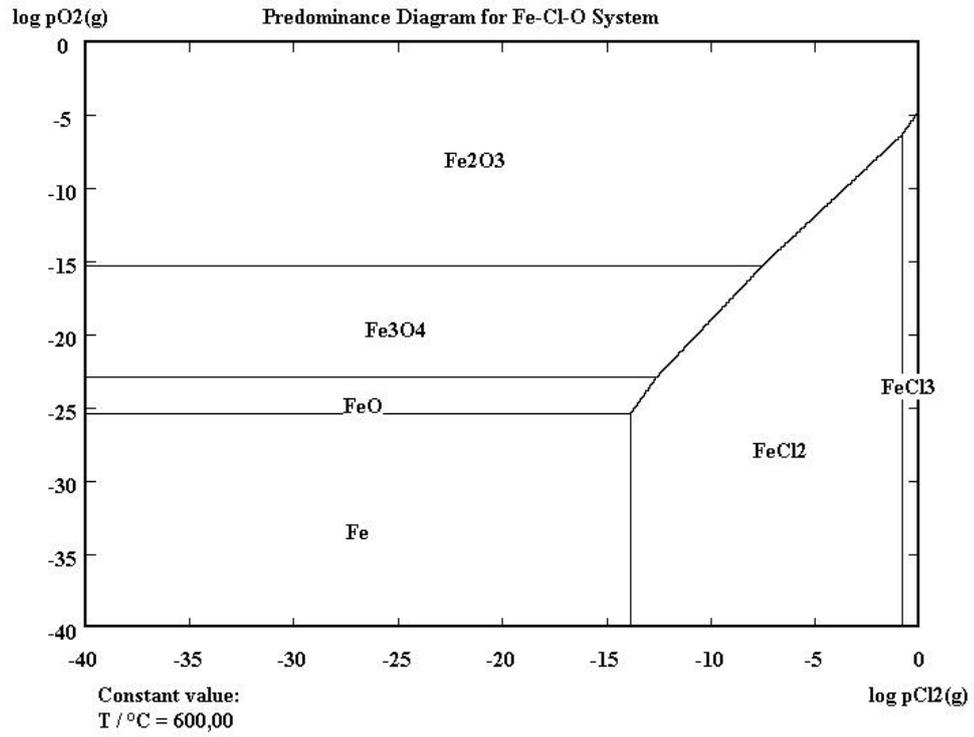


Abbildung 8-14: Phasendiagramm des Systems Fe-O-Cl bei 600 °C