

# Korrosionsdiagramm – keine Abhängigkeit vom Chlor?

Dr. Ragnar Warnecke, GKS

# Inhalt

1. Korrosion (von Metallen)
2. Einflussgrößen für die Korrosion
3. Basis des Korrosionsdiagramms
4. Erweiterungen des Korrosionsdiagramms
5. Anwendungen für das Korrosionsdiagramm
6. Zusammenfassung und Ausblick

# 1. Korrosion (von Metallen)

## Definition: Korrosion

Physiko-chemische 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.

ANMERKUNG: Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur.

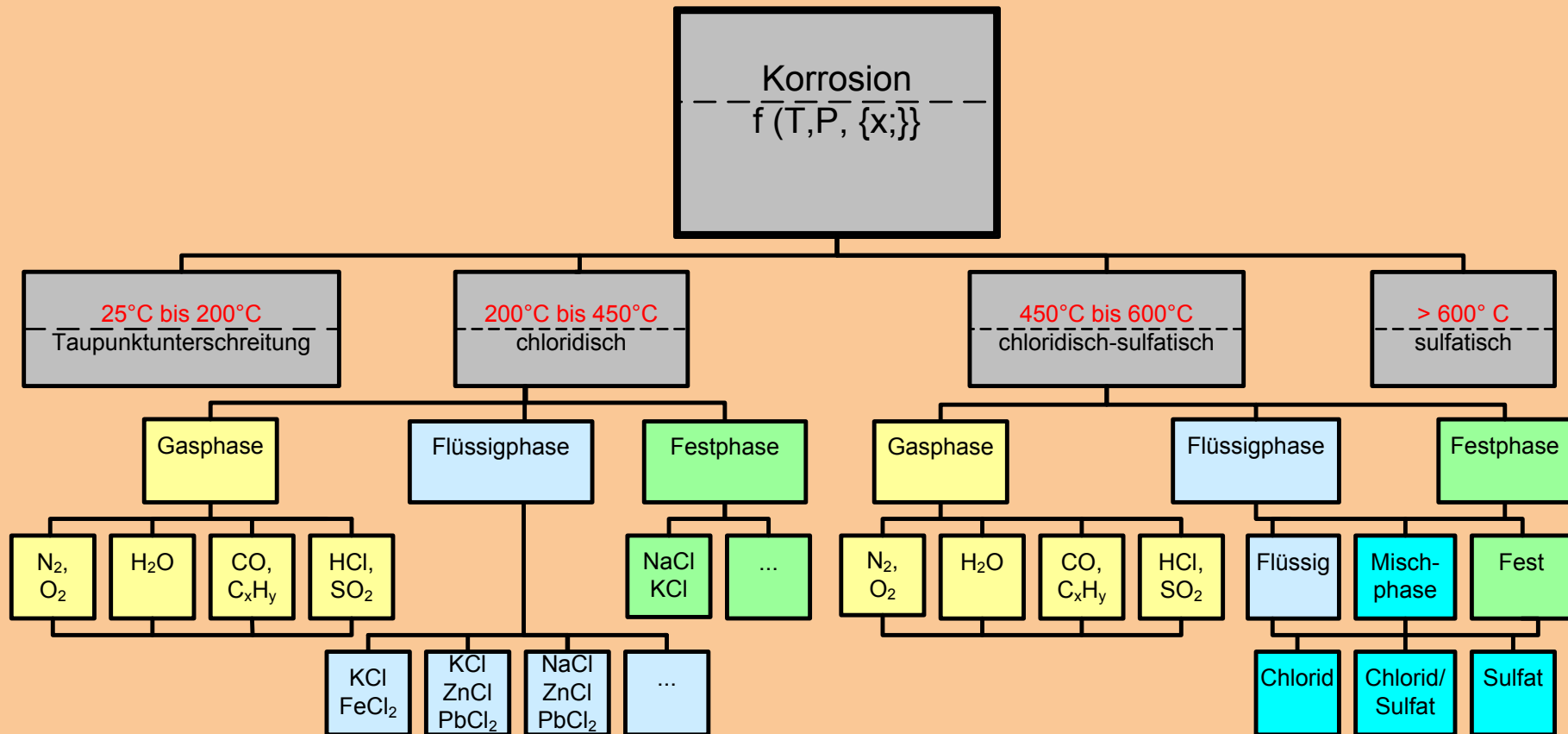
[DIN EN ISO 8044, 1999]

Zwischen den Stellen eines Ladungsaustausches von Metall u. korrosivem Mittel fließen Ströme von Elektronen und/oder Ionen, hervorgerufen durch unterschiedliche Werkstoff- als auch Elektrolyt-seitige Bedingungen.

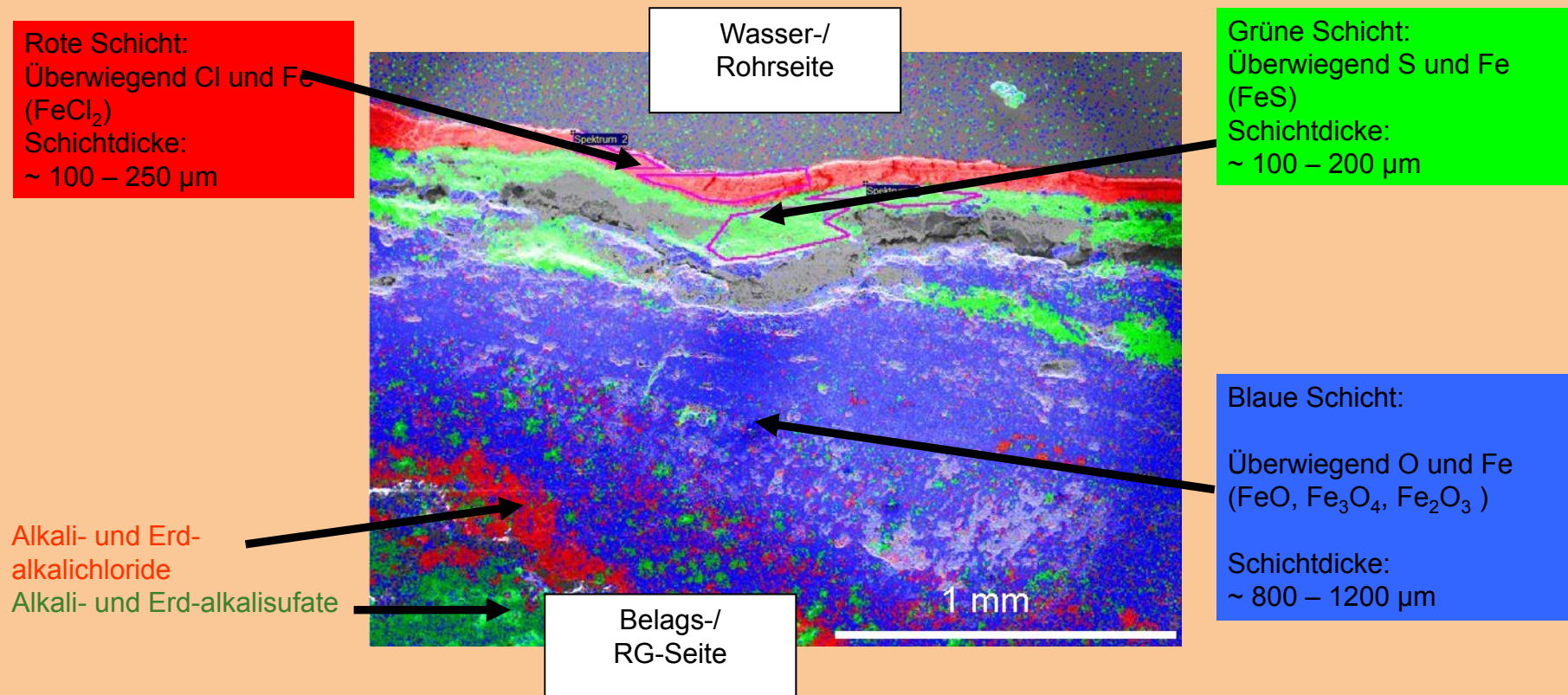
[Römpps Chemie-Lexikon]

Prinzipiell kann für „Metall“ auch „Stoff“ gesetzt werden.

# Korrosion

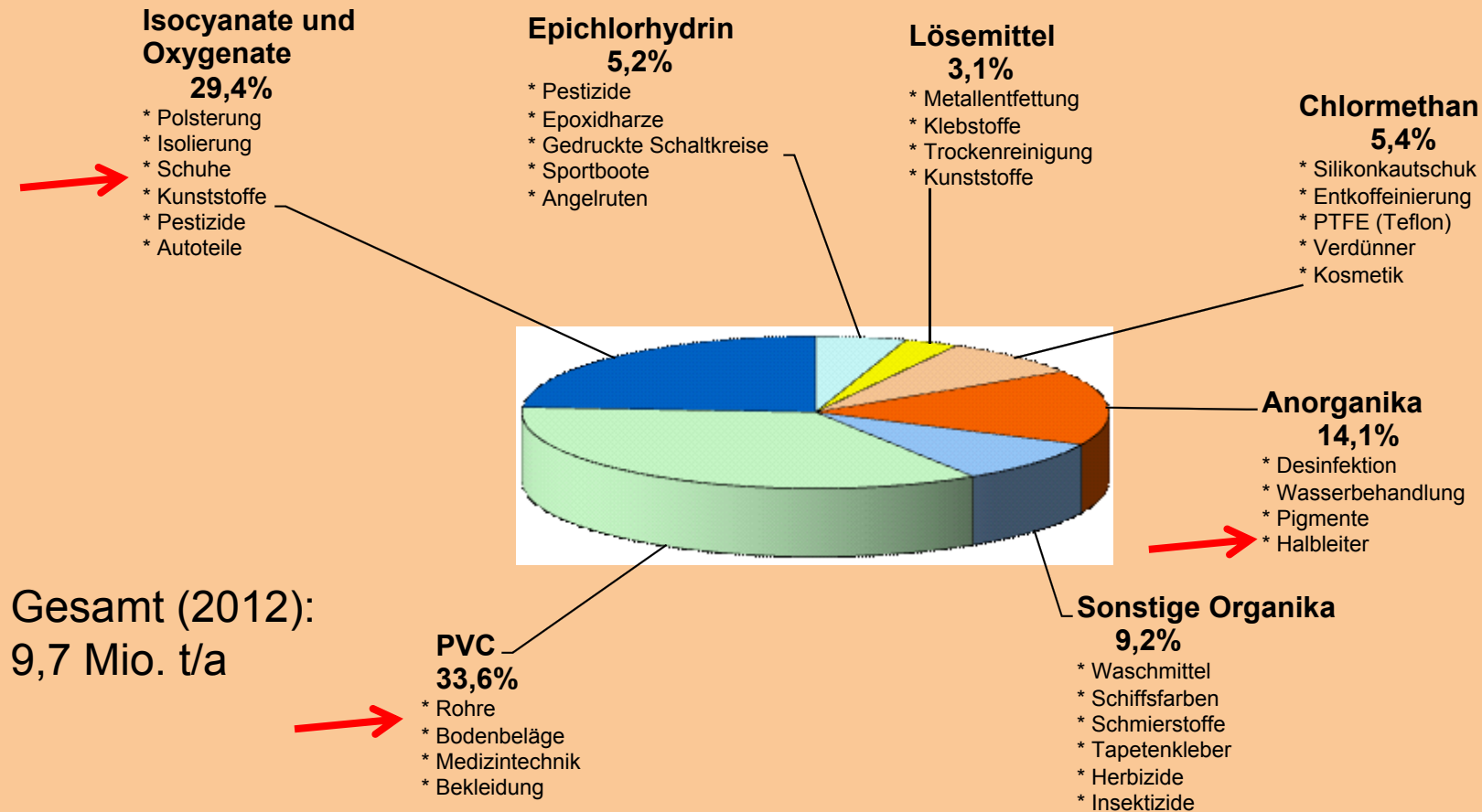


# Chlor an der Korrosionsfront



# Industrielle Chlorquellen

## Industrielle Chlorproduktion in Westeuropa in 2012



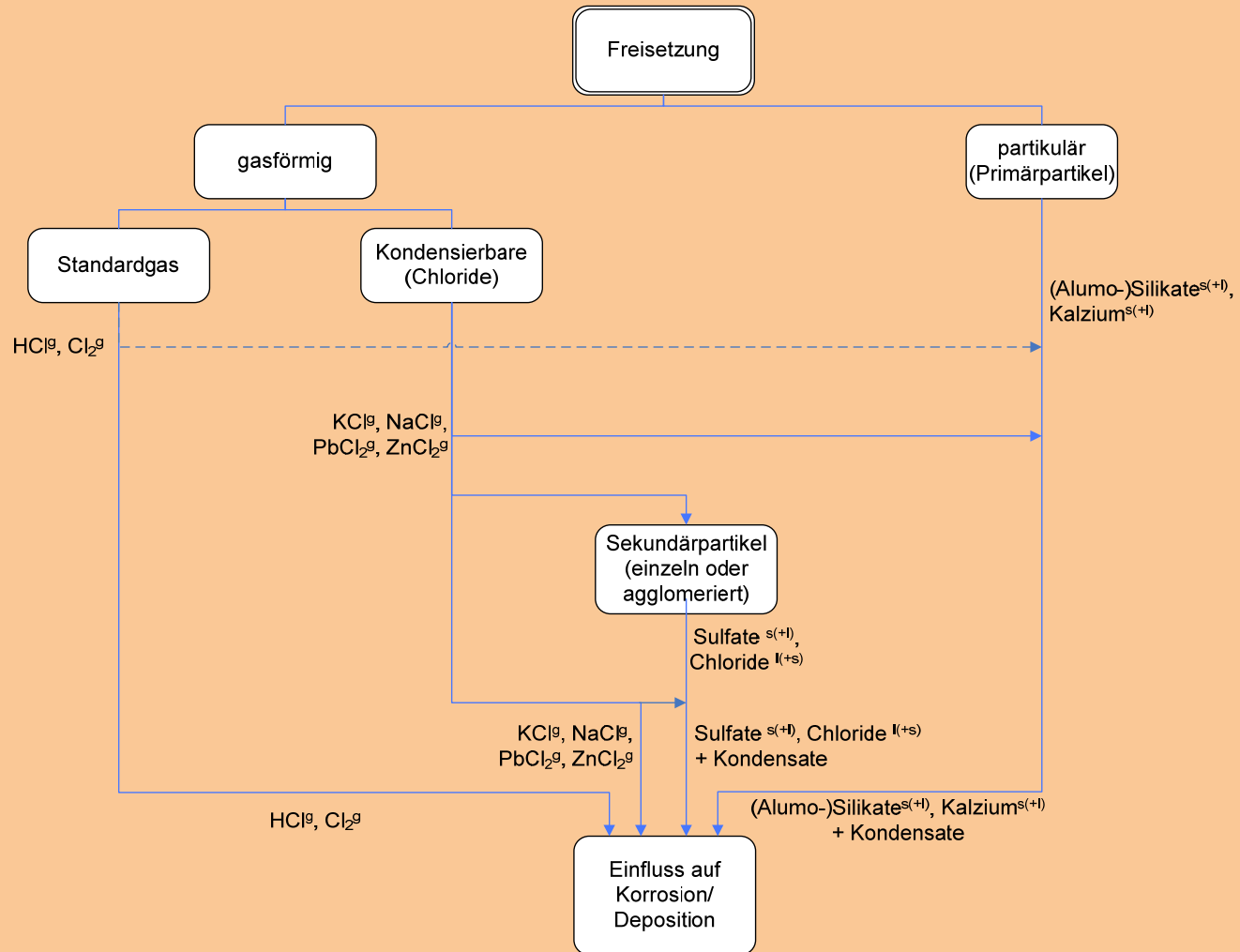
[Euro Chlor 2014]

# Chlor im Abfall

Mischfraktion	zusammengesetzt aus den Analysestoffgruppen:	Anteil am Restmüll [% TS]	Wassergehalt [%]	Chlorgehalt* [%]
Feinmüll	Feinmüll	12,6	28,7	0,25
Mittelmüll	Mittelmüll	11,6	49,7	0,48
Organik	Organik	14,1	61,3	1,10
Papier, Pappe, Kartonagen	Papier, Pappe, Kartonagen	10,0	21,9	0,59
Kunststoffe	Kunststoffverpackungen inkl. Folien Sonstige Kunststoffe	9,5	14,3	2,70
Textilien	Textilien Schuhe	5,2	12,0	1,01
Verbunde	Sonstige Verbunde Verbundverpackungen Elektronikschrott Staubsaugerbeutel Renovierung	10,5	9,4	3,40
Holz	Holz	1,6	13,9	0,90
Hygieneprodukte	Hygieneprodukte	9,0	61,8	0,40
Leder, Gummi, Kork	Leder, Gummi, Kork	0,5	6,0	5,90

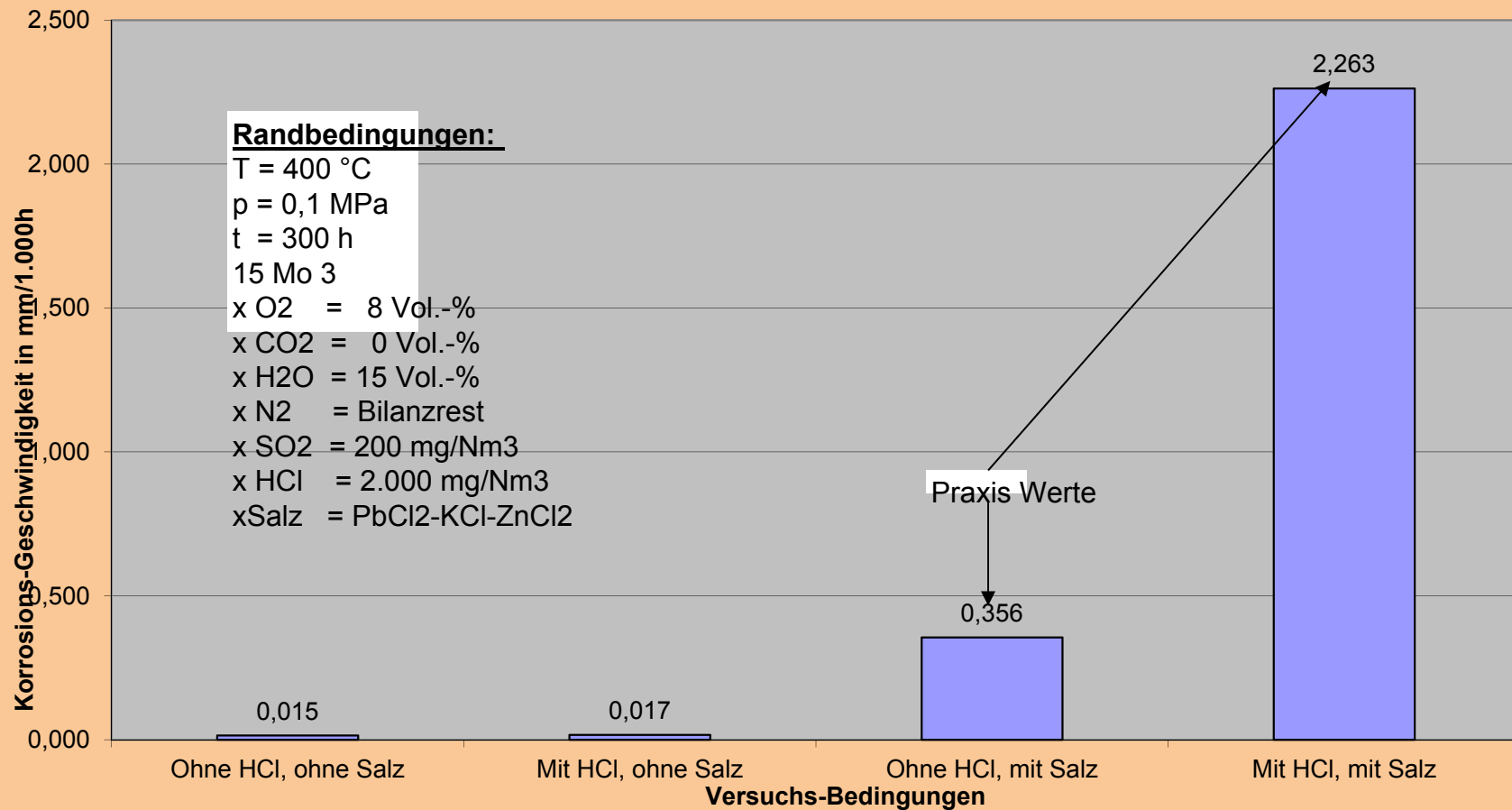
AUS: WARNECKE, R.; HORN, S.; WEGHAUS, M.: Feuerungssimulation zur Aufdeckung korrosiver Chloride.  
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Tagung am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008

# Gesamtverständnis



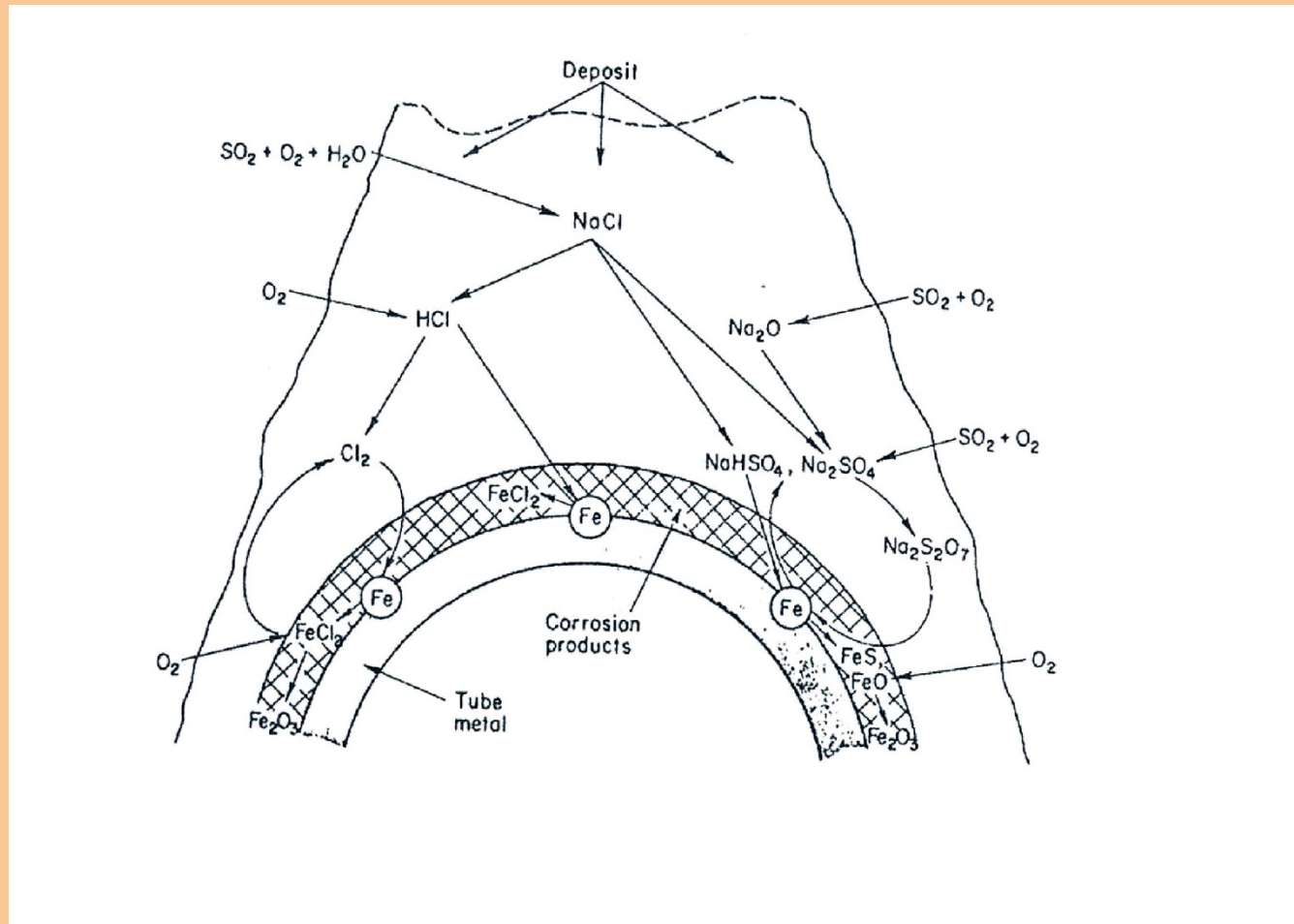


# Bewertung chemischer Einflussfaktoren



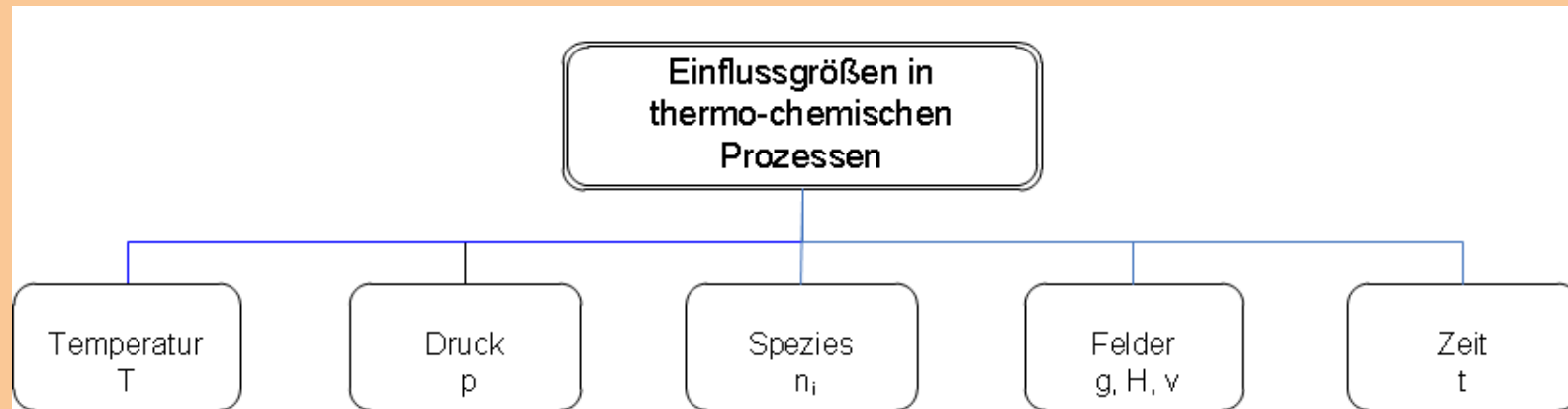
M. Spiegel; R. Warnecke, 2005

# Korrosionsvorstellungen



Vaughan et al., 1978

## 2. Einflussgrößen für die Korrosion



- auf der energieabgebenden Seite (z.B. Rauchgas):  
variabel:  $T_{RG}$ ,  $n_i$ ,  $v_{RG}$ ,  $t$
- auf der energieaufnehmenden Seite (z.B. Wasser/Dampf):  
variabel:  $T_{H_2O}$ ,  $p_{H_2O}$ , ( $v_{H_2O}$ ,  $t$ )

# Einflussgrößen

	Wasser-Dampf-Seite		Rauchgas-Seite	
	variabel	quasi-konstant	variabel	quasi-konstant
Abhängigkeit				
Temperatur	X		X	
Druck	X			X
Spezies		X	X	
Felder	[X (Geschwindigkeit)]	X (Gravitation, elektr. Felder ...)	X (Geschwindigkeit)	X (Gravitation, elektr. Felder ...)
Zeit		X	X	

# Was ist eine „normale“ Korrosionsgeschwindigkeit?

Brennstoff:		Hausmüllähnlicher Abfall ( $\leq 1$ Mas.% Brennstoff-Chlor)							
Wärmeübertrager (einzelne Rohrreihen mit den höchsten H <sub>2</sub> O-Temperaturen können stärker korrodieren):		Verdampfer-Membranwand (gecladdet)	Verdampfer-Schott (m. Schutzschalen oder FF)	End-ÜH-Schott (m. Schutzschalen oder FF)	Verdampfer-Bündel (ggf. m. Schutzschalen)	End-ÜH-Bündel (m. Schutzschalen, Gleichstrom)	ÜH-Bündel (m. Schutzschalen, Gleichstrom)	Vor-ÜH-Bündel (m. Schutzschalen)	Eco
Übliche Lage im Kessel (horizontal/vertikal Kessel)		oberer 1. Zug	2. Zug	2. Zug	3./4. Zug	3./4. Zug	3./4. Zug	3./4. Zug	4. Zug
mittlere T,RG	[°C]	900	750	750	650	650	550	450	300
mittlere T,Rohrwand	[°C]	265	265	410	265	410	370	330	201
mittlere T,H <sub>2</sub> O	[°C]	260	260	400	260	400	360	320	200
Standzeit	[a]	10	10	2	8	3	6	8	25
Betriebsstunden pro Jahr	[Bh/a]	7.800	7.800	7.800	7.800	7.800	7.800	7.800	7.800
Gesamtbetriebsstunden	[Bh]	78.000	78.000	15.600	62.400	23.400	46.800	62.400	195.000
Einbau-Wandstärke	[mm]	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,0
"normale" Korrosionsraten (bis zum Bauteil-Versagen - Restwandstärke "0")	[mm/kBh]	0,058	0,064	0,321	0,080	0,214	0,107	0,080	0,021
Restwandstärke mit deutlichem Sicherheitszuschlag	[mm]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
"Zuschlags-"Korrosionsraten (bei vorbeugendem Austausch)	[mm/kBh]	0,038	0,045	0,224	0,056	0,150	0,075	0,056	0,013
kBh = 1.000 Bh									

Erfahrungswerte aus „normalen“ Standzeiten

# 3. Basis des Korrosionsdiagramms

Basis des Korrosionsdiagramms ist das  
BMFT-Forschungsprojekt (Fz. 1400027/1):  
„Maßnahmen zur Minderung feuerraumseitiger Korrosion“  
bis 1982

Bearbeiter waren:

- Stadtwerke Düsseldorf (MVA Düsseldorf-Flingern)
- VKW – Vereinigte Kesselwerke AG, Düsseldorf
- Ferdinand Lentjes, Düsseldorf

# Forschungsinhalt

## Inhaltsverzeichnis der Studie

=====

### Inhaltsverzeichnis Band 1

- 1.00 Erläuterungen zum Thema und zur Durchführung der Studie
- 2.00 Entscheidungsfindung Kessel 6
  - 2.01 Allgemeine Dokumentation
  - 2.02 Kesselschäden MVA-Düsseldorf
  - 2.03 Kesselschäden vergleichbarer VKW-Hausmüll-Verbrennungsanlagen
  - 2.04 Kesselschäden sonstiger relevanter Anlagen

### Inhaltsverzeichnis Band 2

- 2.05 Kesselverschmutzung
- 2.06 Rauchgasmessungen und Verbrennungsversuche
- 2.07 Modellversuche

### Inhaltsverzeichnis Band 3

- 2.08 Materialversuche
- 2.09 Bauteilversuche
- 2.10 Konstruktionsoptimierung

### Inhaltsverzeichnis Band 4

- 2.11 Verbrennungsoptimierung
- 3.00 Betriebsbewährung

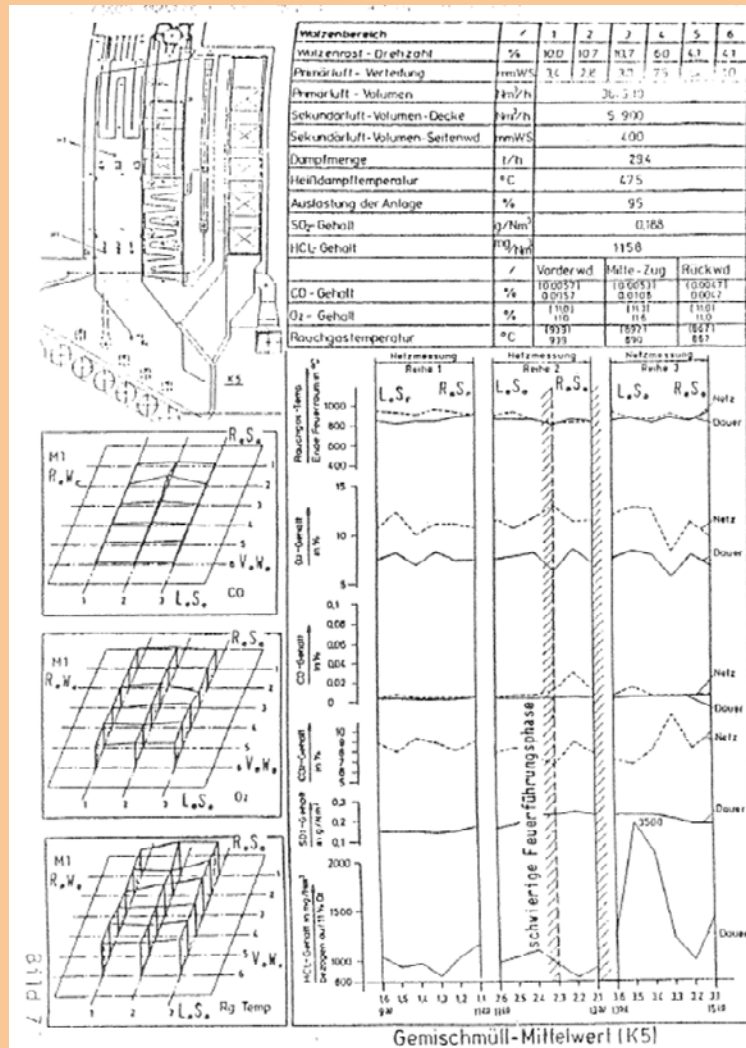
# Untersuchte Anlagen

Untersucht wurden folgende Anlagen:

- MVA Düsseldorf-Flingern
- MVA Stockholm-Högdalen
- MVA Göppingen
- MVA Rosenheim
- MVA Hameln
- MVA Berlin-Ruhleben
- MVA Oberhausen-Niederrhein
  
- ROW Wesseling (Raffinerieabfall)
- GSB Ebenhausen (Sondermüll)
- RWE Frimmersdorf (Braunkohle)



# Untersuchungen



VKW-Bericht – Band 2, Seite 263

mg/g Flugasche	1962	1965	1971
-	(Versuchskessel)		(Stichproben)
Na	-	-	7
K	-	-	18
Cl	1	4,3	20

VKW-Bericht – Band 1, Seite 81

Ferner (auf insgesamt rund 800 Seiten):

- Müllanalysen
- Belagsanalysen
- E-Filter-Analysen
- Vermessung zahlreicher verfahrenstechnischer Größen

# Rückschluss auf Brennstoff-Chlor

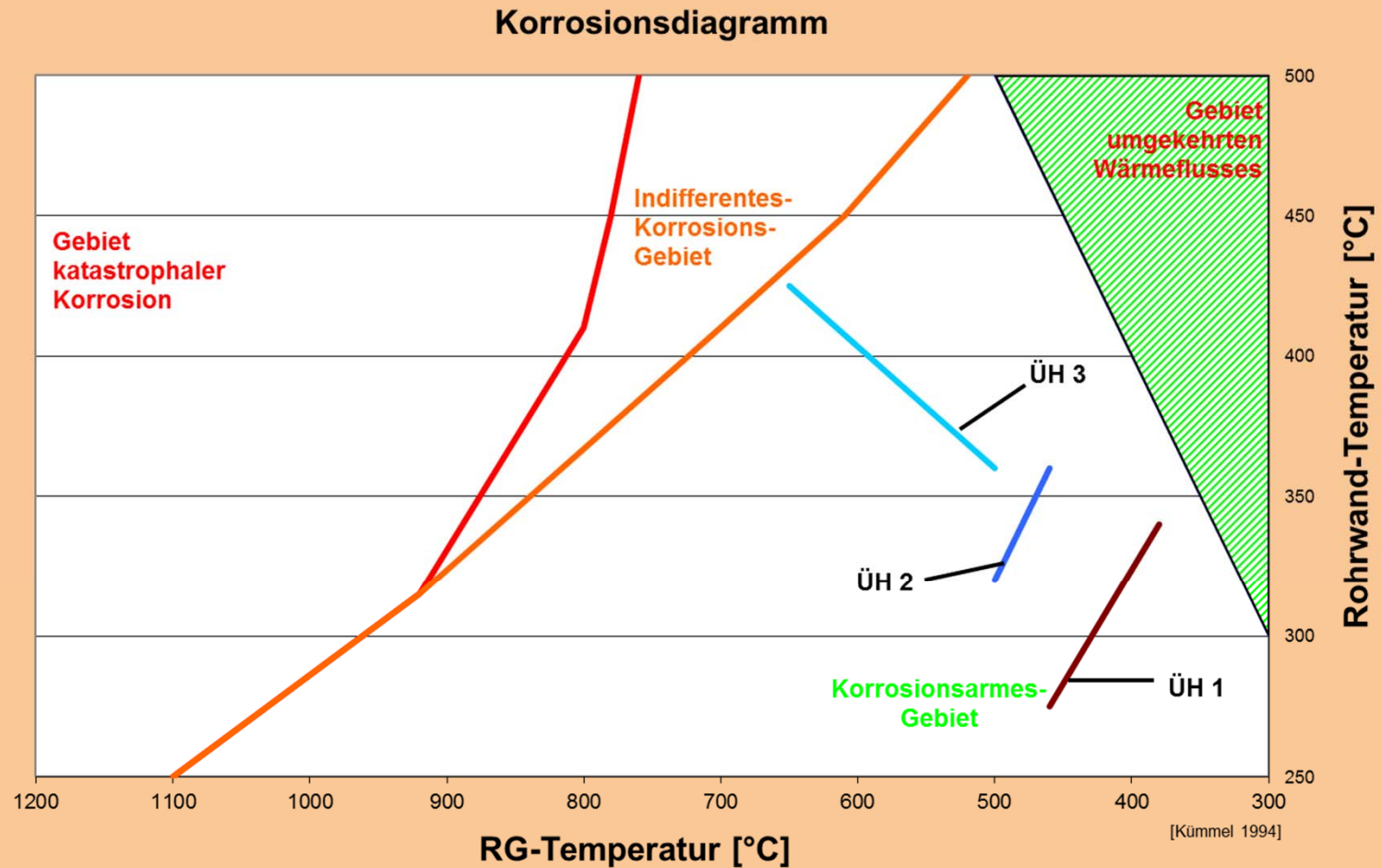
Aus der Analyse der Messdaten ergibt sich ein Brennstoff-Chlorgehalt in den untersuchten Anlagen von  $\leq 1$  Mas.-%

Herr Joachim Kümmel veröffentlicht 1994 im Rahmen einer VDI-Tagung erstmals das Korrosionsdiagramm:

Kümmel, J. : Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen. In: Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, Seminar - Düsseldorf, 21./22.2.1994. Düsseldorf: VDI Bildungswerk, 1994

Da das „Flingernsche-Korrosionsdiagramm“ im wesentlichen auf den Berichtsdaten des BMFT-Berichtes beruht, ergänzt um einige weitere Daten von Herrn Kümmel, gilt das Korrosionsdiagramm für Brennstoff-Chlor  $\leq 1$  Mas.-%

# Korrosionsdiagramm - Urversion



# Korrosion: Temperatur und Geschwindigkeit

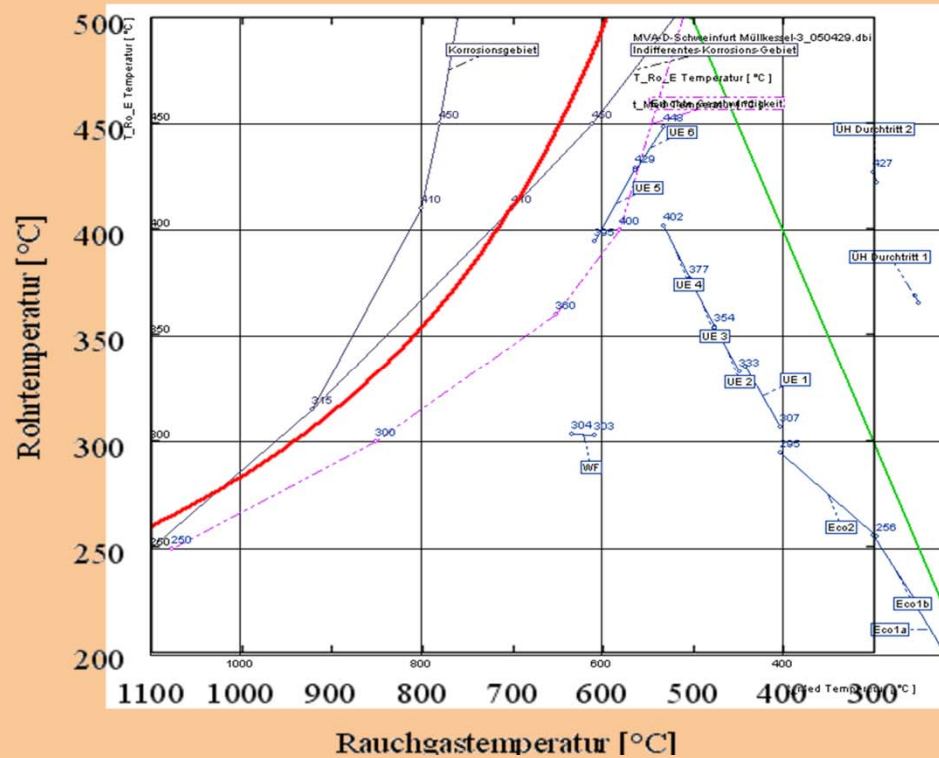
$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_R^0}\right)\right)$$

HAIDER, F.; HORN, S.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburger-Korrosionssonde. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Technikum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008

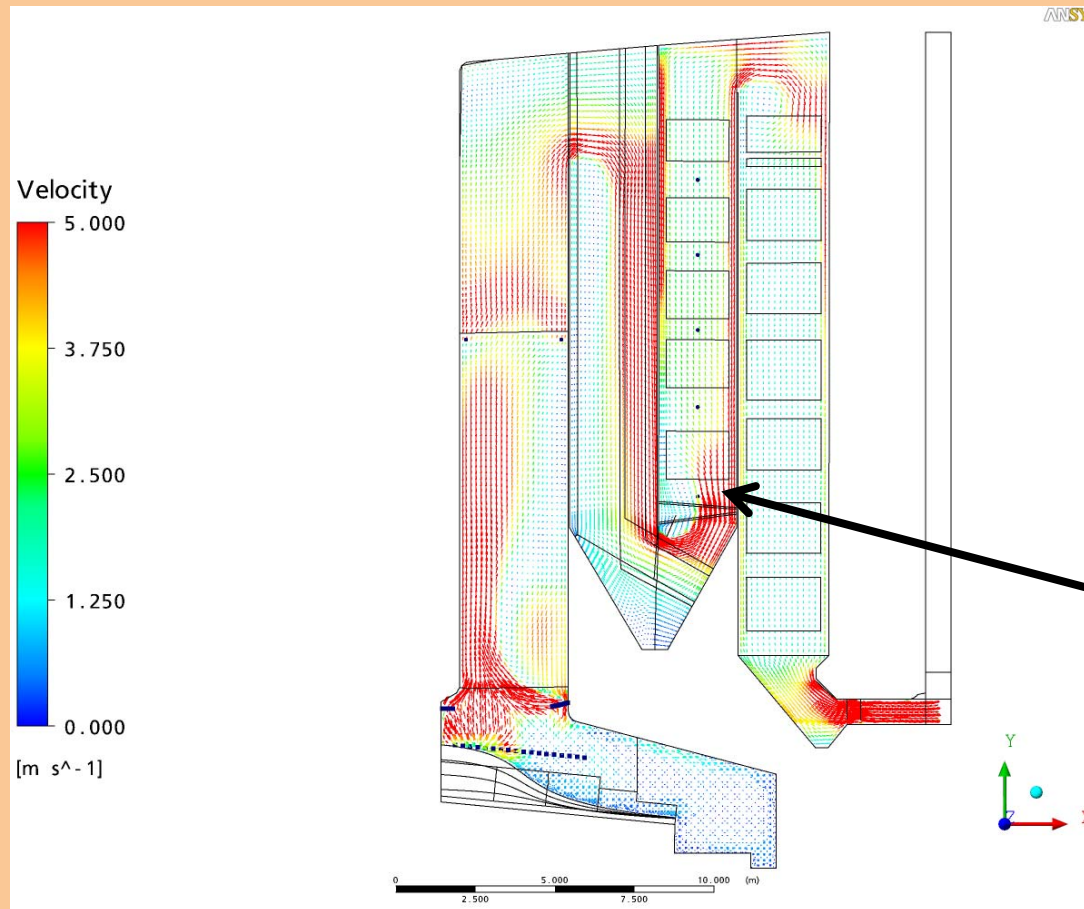
# Korrosions-Diagramm und Theorie

$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_{W0}}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_{R0}}\right)\right)$$

↑
↑
↑
↑

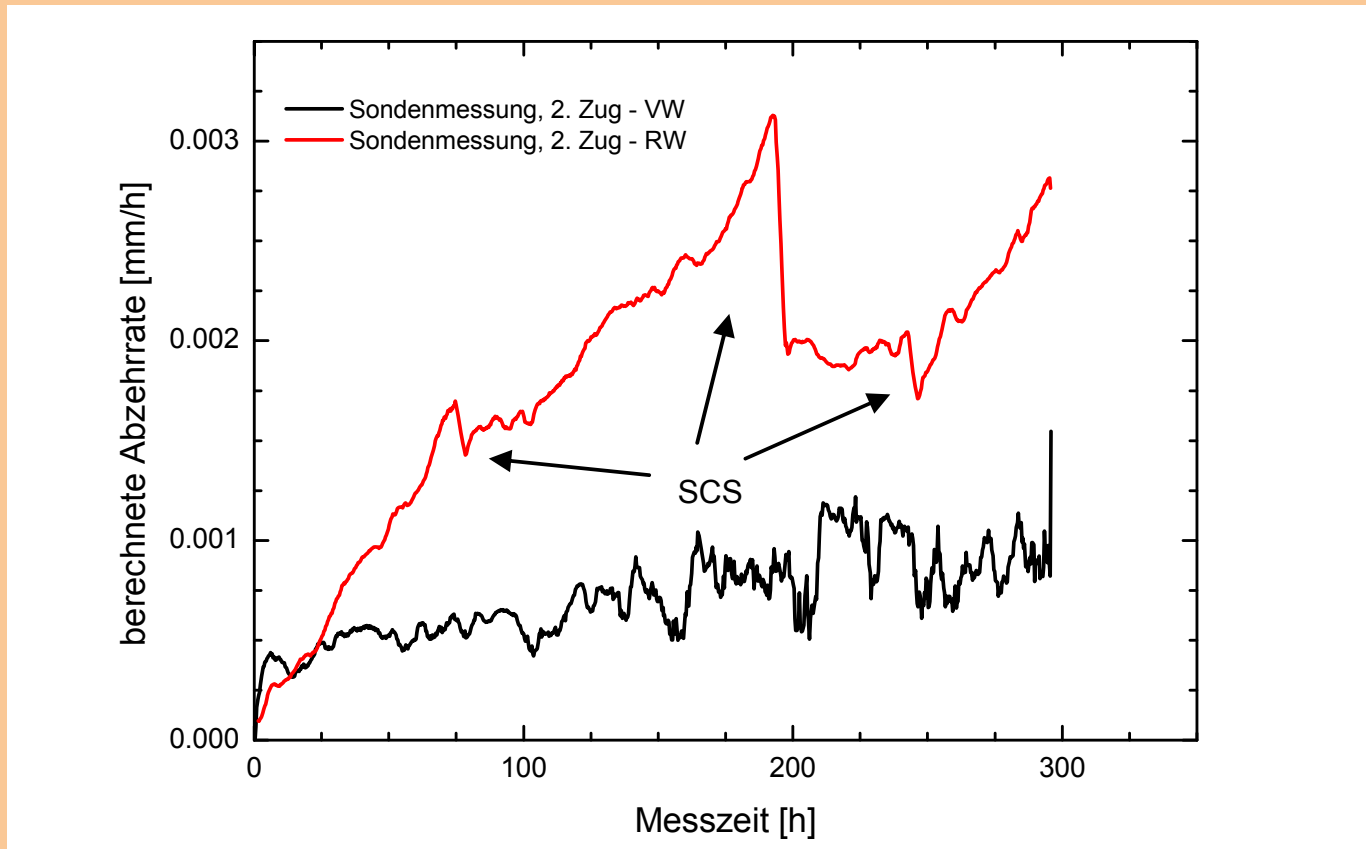


# 4. Erweiterungen des Korrosionsdiagramms



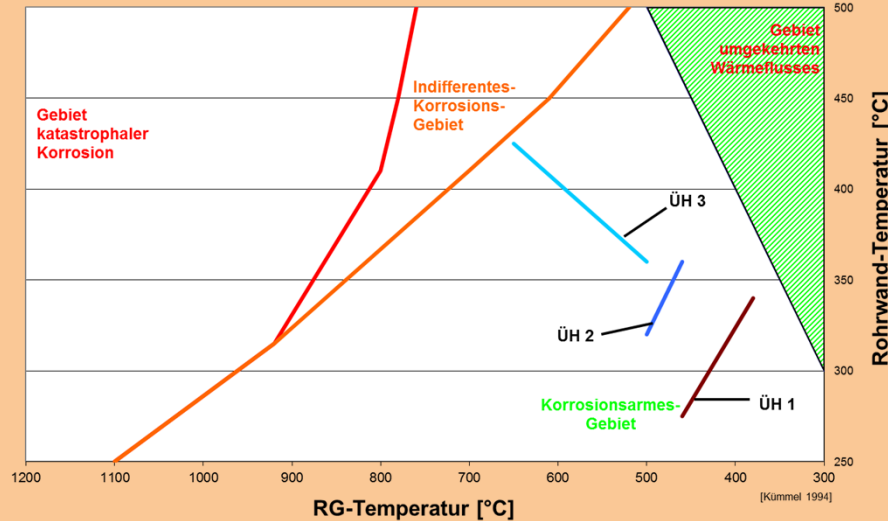
Erhöhte Abzehrrate an  
ÜH in Rückwandnähe im  
3. Zug

# Messungen mit Korrosionssonde



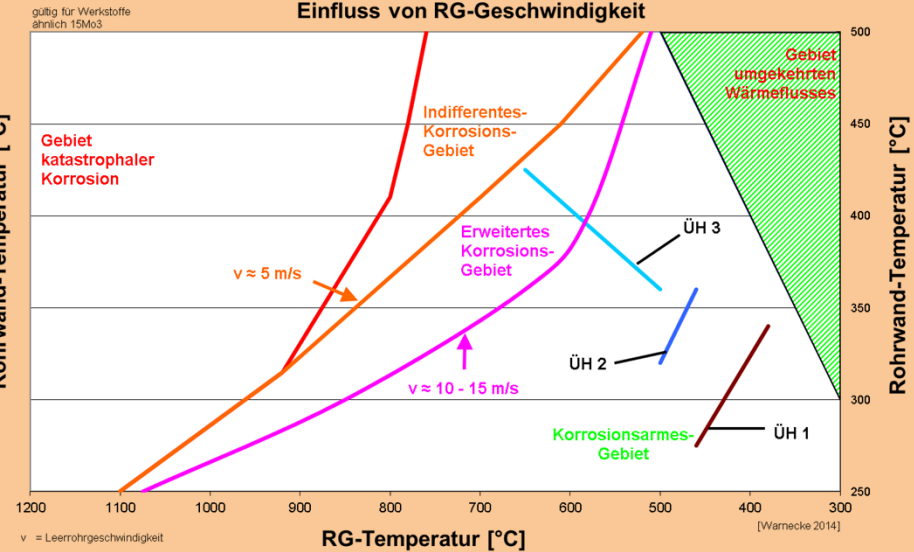
# Korrosions-Diagramm und RG-Geschwindigkeit

Korrosionsdiagramm



Korrosionsdiagramm [Kümmel 1994]

Korrosionsdiagramm erweitert um Einfluss von RG-Geschwindigkeit



Erweitertes Korrosionsdiagramm [Warnecke 2014]

$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_{W0}}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_{R0}}\right)\right) \cdot c \cdot v$$

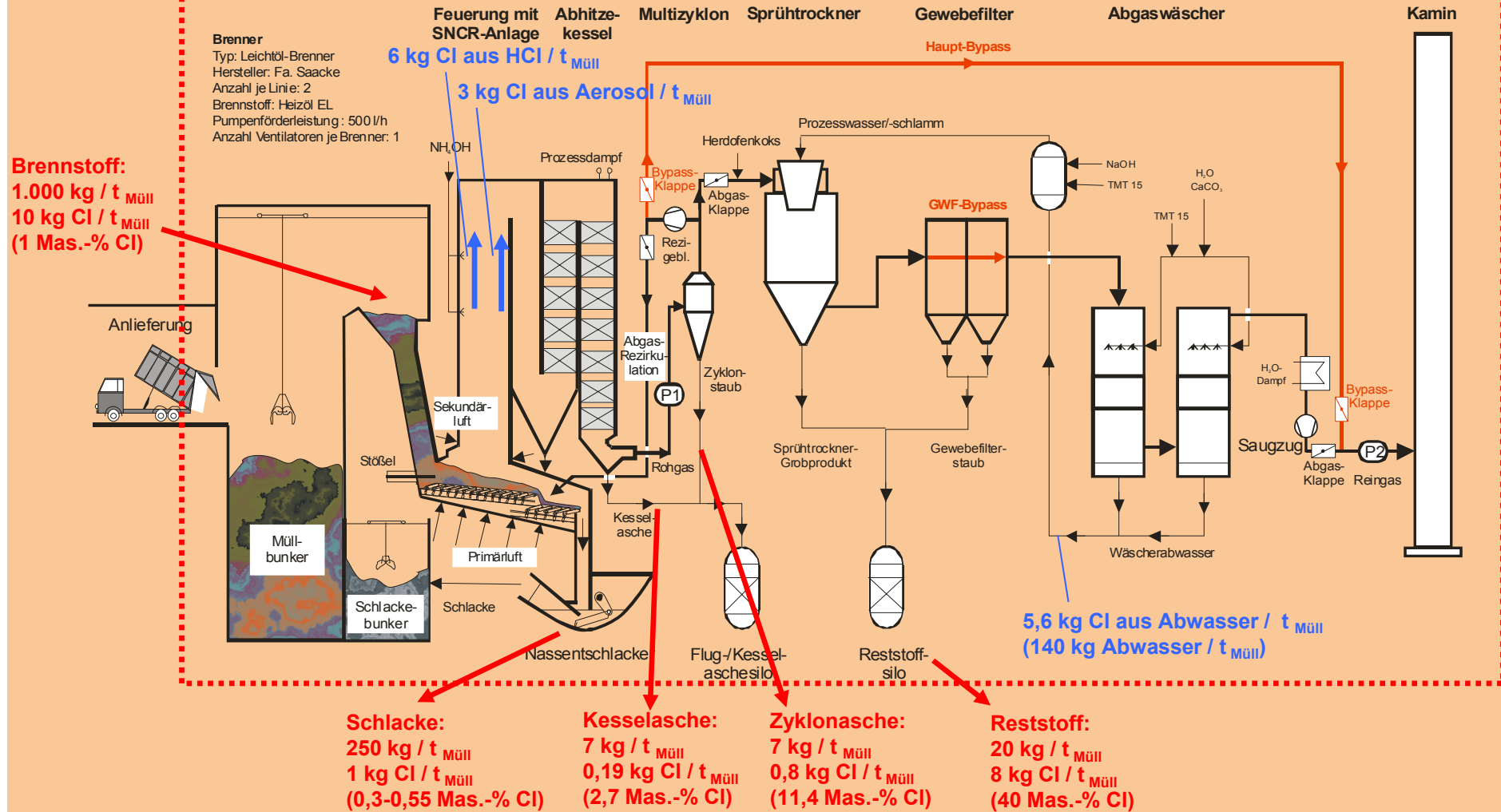
↑



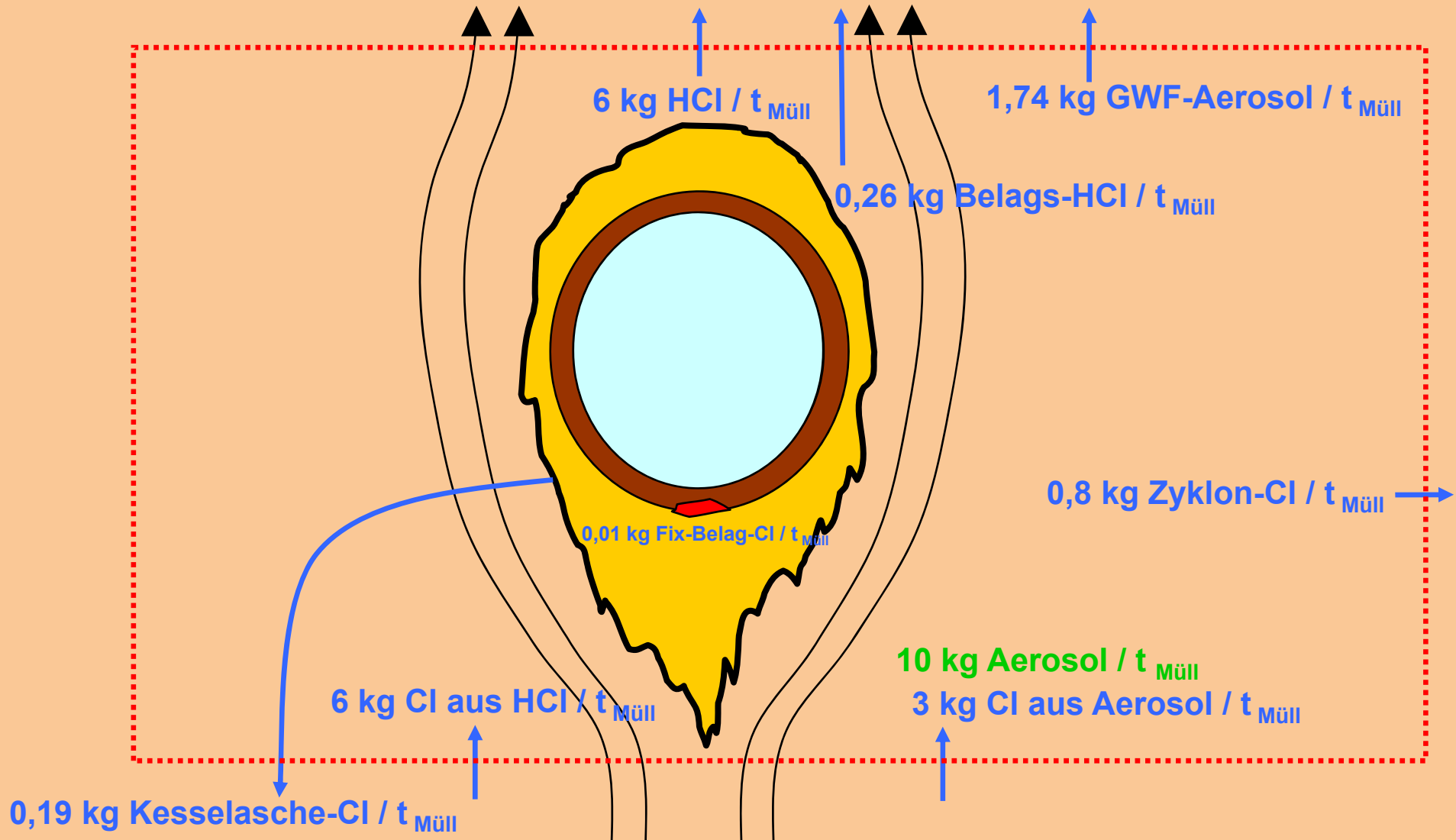
# Makro-Chlor-Bilanz

(Vorgabe: 5.000 m<sub>n</sub><sup>3</sup> RG / t<sub>Müll</sub>; 2 g Aerosol / m<sub>n</sub><sup>3</sup>)

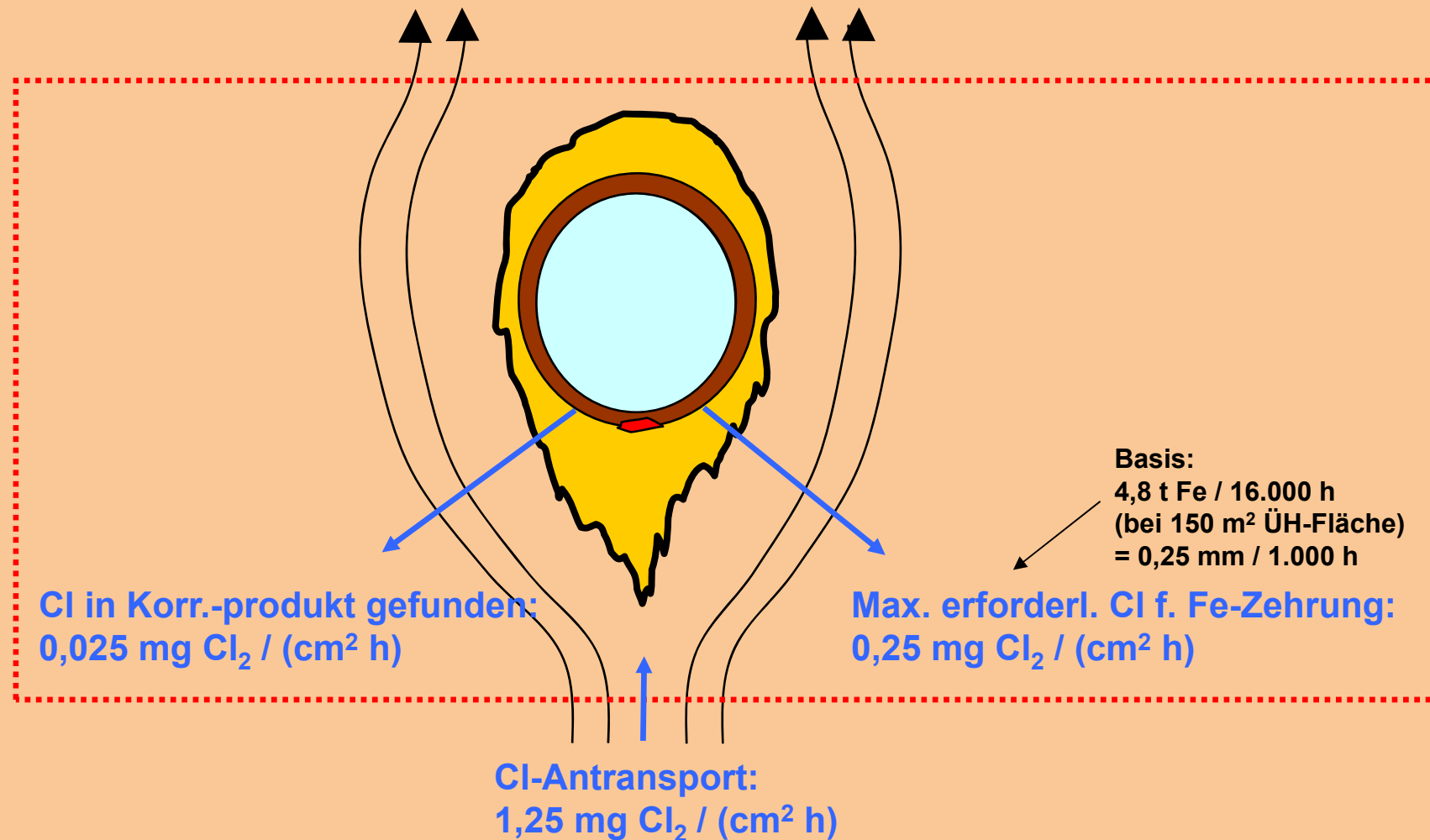
**Reingas:**  
 6.000 kg / t<sub>Müll</sub>  
 0,01 kg Cl / t<sub>Müll</sub>  
 (0,00017 Mas.-% Cl)



# Medio-Chlor-Bilanz

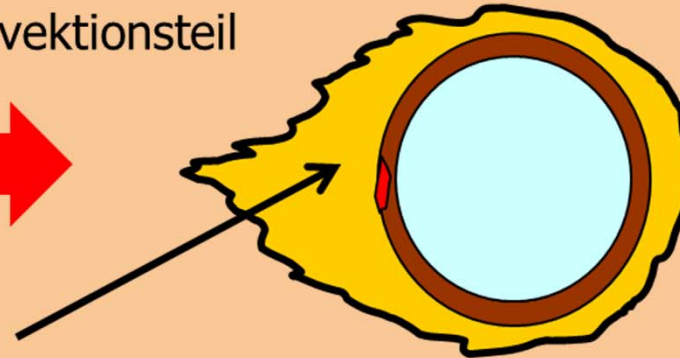
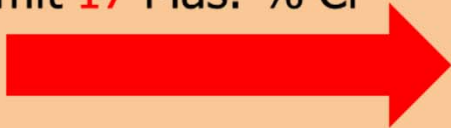


# Mikro-Chlor-Bilanz



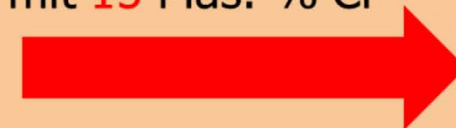
# Chloridumsatz

Flugstaub vor Konvektionsteil  
mit 17 Mas.-% Cl



Belag  
mit 2 Mas.-% Cl

Flugstaub nach Kessel  
mit 15 Mas.-% Cl



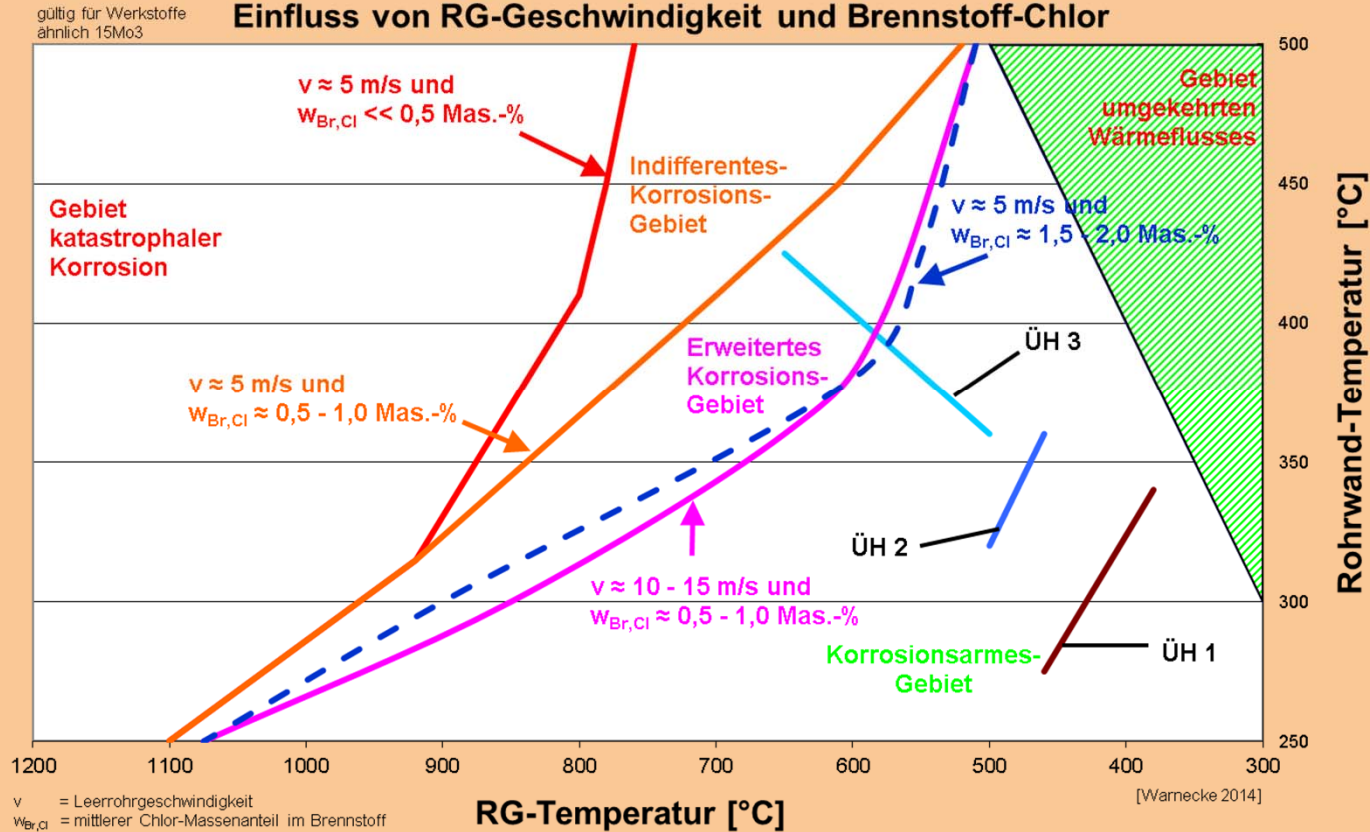
Kesselasche  
mit 3 Mas.-% Cl



# Ermittlung Brennstoff-Chlor

Berechnung:	Anlage:	XYZ	
Brennstoff-Massenstrom	(Handeingabe o. Berechnung gemäß Blatt 1)	16.800	kg/h f.
Brennstoff-Heizwert		15.000	kJ/kg
BWL		70,0	MW
Brennstoff-Wassergehalt		22,0%	
		13.770	kg/h tr.
Abgas-Volumenstrom-Kesselende:		220.644	m³/h i.B. f. (b. Betriebs-O <sub>2</sub> )
T-Kesselende:		180	°C
Abgas-Volumenstrom-Kesselende:		133.000	m³/h i.N. f. (b. Betriebs-O <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub> O-Gehalt im Abgas - Kesselende		13,0%	(b. Betriebs-O <sub>2</sub> )
Abgas-Volumenstrom-Kesselende:		115.710	m³/h i.N. tr. (b. Betriebs-O <sub>2</sub> )
BetriebsO <sub>2</sub> - Kesselende		7,0%	tr.
SO <sub>2</sub> -Rohgas n. Kesselende		400,00	mg/m³ i.N.tr. (b. Betriebs-O <sub>2</sub> )
HCl-Rohgas n. Kesselende		1.156,00	mg/m³ i.N.tr. (b. Betriebs-O <sub>2</sub> )
		825,71	mg/m³ i.N.tr. (b. 11%-O <sub>2</sub> )
<b>S aus SO<sub>2</sub> im Rauchgas (Kesselende):</b>			<b>23,166</b>
		<b>0,722</b>	<b>kmol/h</b>
<b>S aus SO<sub>2</sub> im feuchten Brennstoff:</b>		<b>0,138%</b>	
<b>S aus SO<sub>2</sub> im trockenen Brennstoff:</b>		<b>0,168%</b>	
<b>Gesamt-S im trockenen Brennstoff:</b>		<b>0,401%</b>	
<b>Cl aus HCl im Rauchgas (Kesselende):</b>		<b>130,063</b>	<b>kg/h</b>
		<b>3,669</b>	<b>kmol/h</b>
<b>Cl aus HCl im feuchten Brennstoff:</b>		<b>0,774%</b>	
<b>Cl aus HCl im trockenen Brennstoff:</b>		<b>0,945%</b>	
<b>Gesamt-Cl im trockenen Brennstoff:</b>		<b>1,235%</b>	

## Korrosionsdiagramm erweitert um Einfluss von RG-Geschwindigkeit und Brennstoff-Chlor



$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_{W0}}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_{R0}}\right)\right) \cdot c \cdot v$$

Es muss aber noch eine Differenzierung nach den Chlorspezies erfolgen!

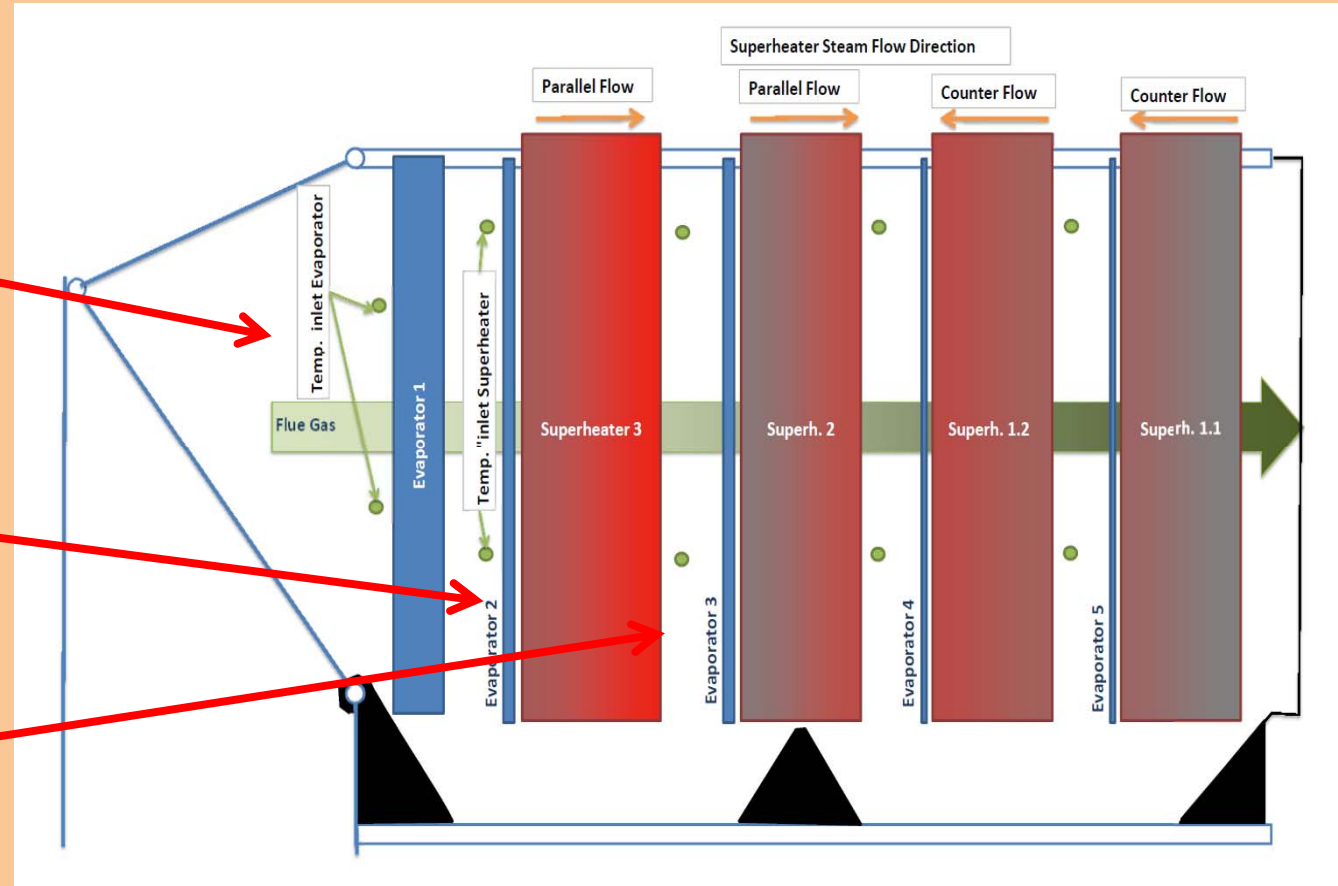
# 5. Anwendungen für das Korrosionsdiagramms

„Gern gemachte“  
Vorgaben:

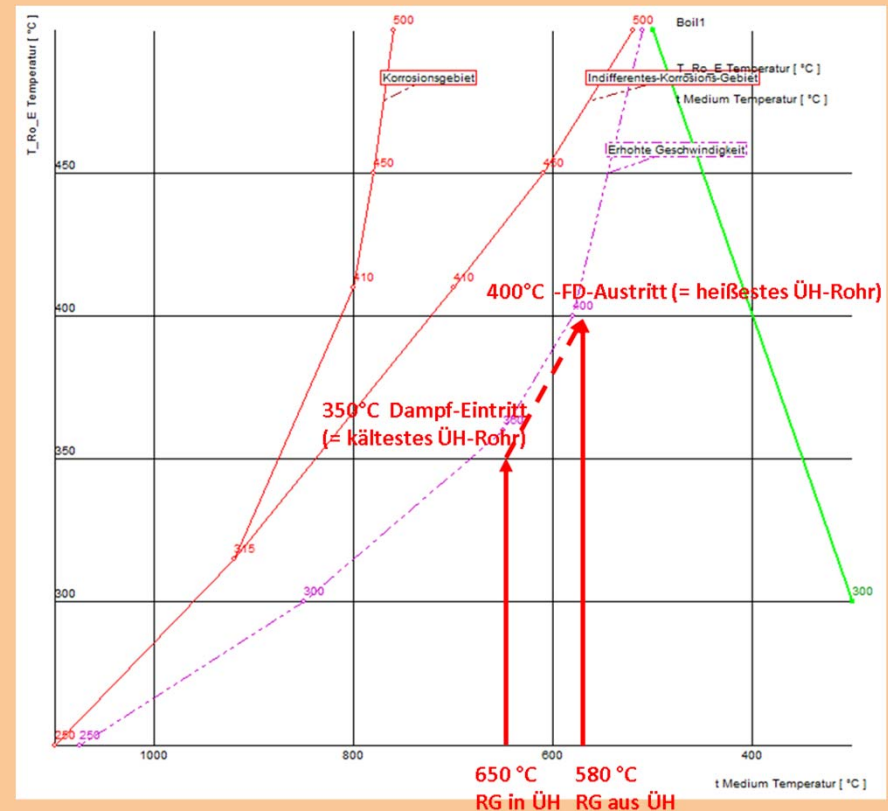
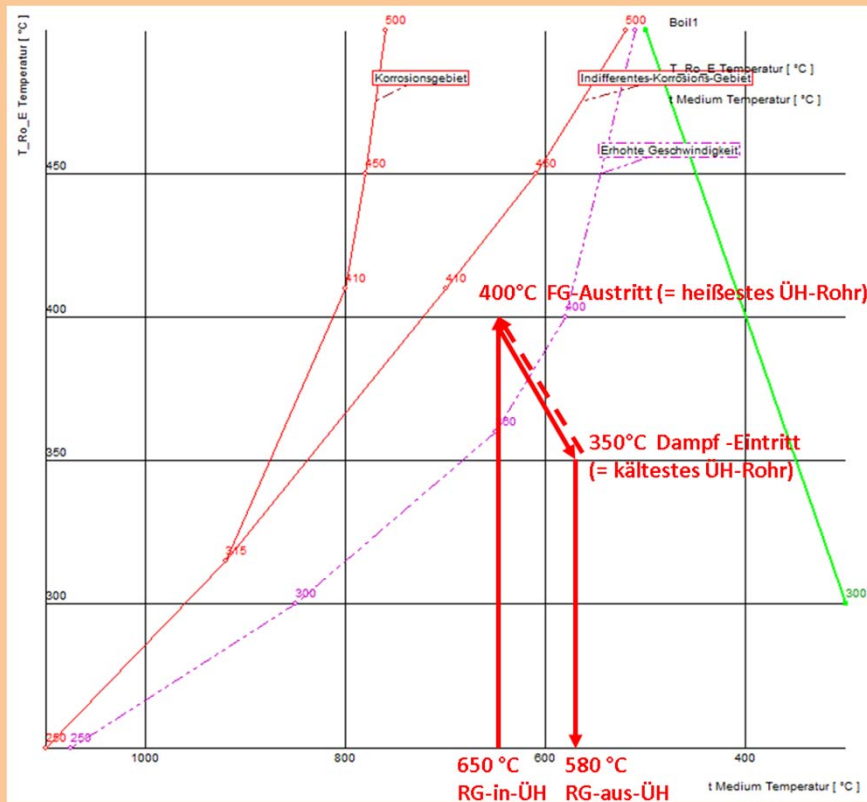
650 °C  
vor Konvektionsteil?

650 °C  
vor ÜH?

650 °C  
vor heißestem Rohr?



# Einfluss Überhitzerschaltung

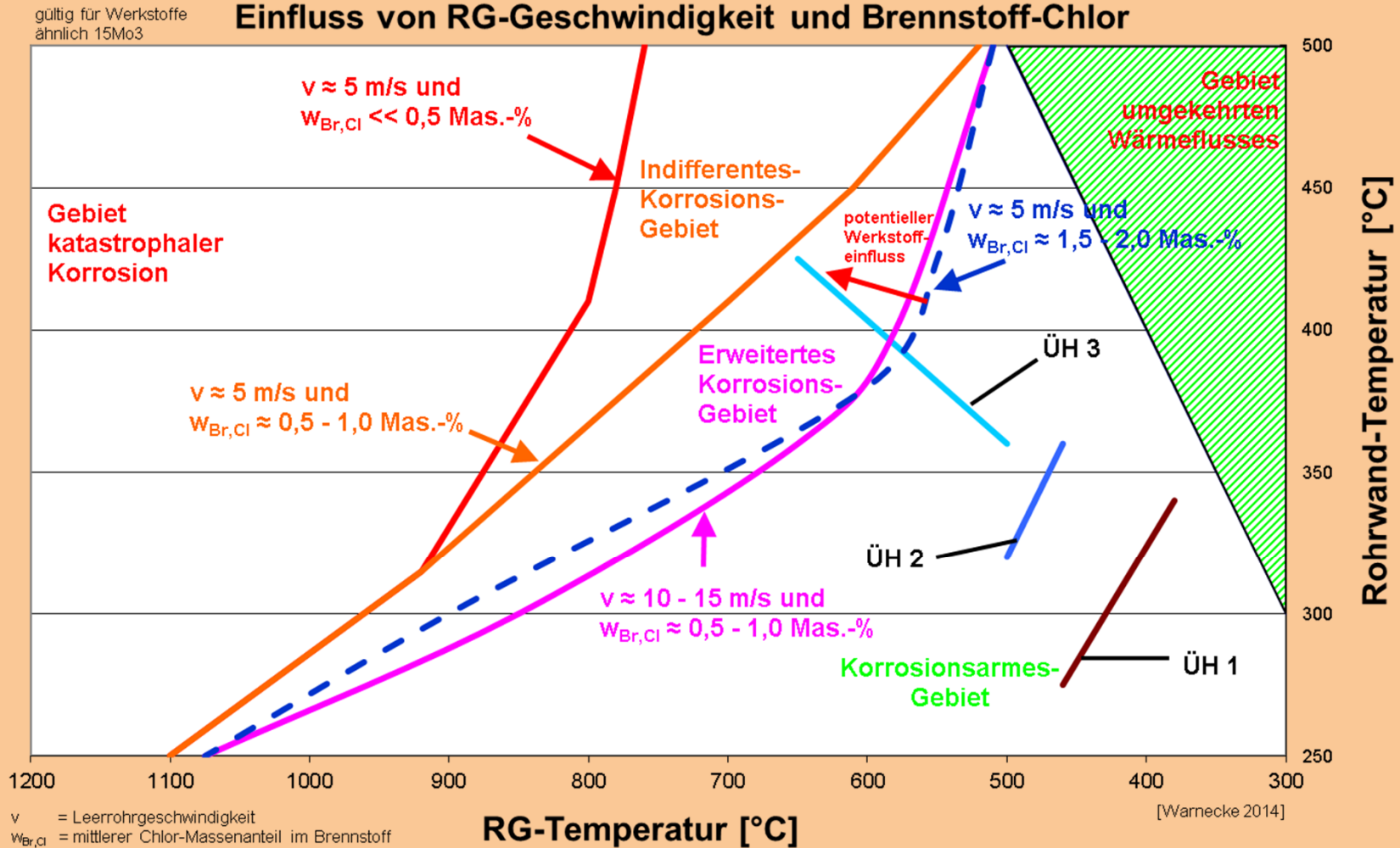


Korrosionsdiagramm hilft pauschale Temperaturangaben zu relativieren.



# Werkstoffeinfluss

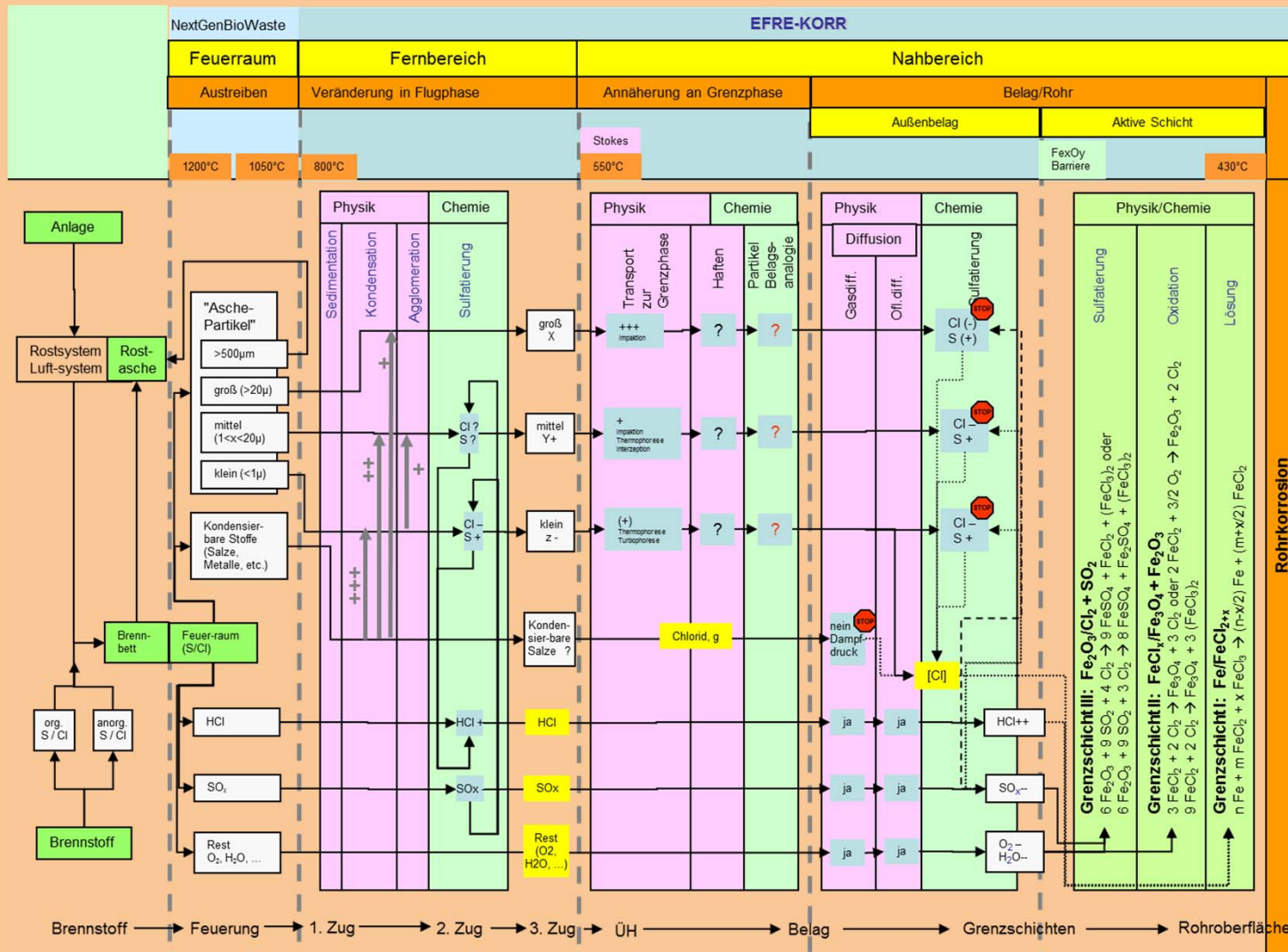
Korrosionsdiagramm erweitert um Einfluss von RG-Geschwindigkeit und Brennstoff-Chlor



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

- Durch Beobachtung von Korrosionen in verschiedenen Anlagen und verschiedenen Zuständen in einzelnen Anlagen können Zusammenhänge hergestellt werden
- Korrosion ist im Wesentlichen abhängig von Temperatur, Geschwindigkeit und den Chlorspezies
- Während der Chlorgehalt gut bekannt ist, sind die Chlorspezies noch näher zu bestimmen
- Ebenso ist insbesondere der Einfluss der Kinetik (Zeit) auf die Umsetzung genauer zu bestimmen – sowohl im Feuerraum (Temp.  $> 1.000^{\circ}\text{C}$  – Verweilzeiten  $< 10\text{s}$ ) als auch im Kessel (Temp.  $\approx 600^{\circ}\text{C}$  – Verweilzeiten  $> 1\text{ h}$ )
- Ggf. kann Verfahrenstechnik und Konstruktion in Wechselwirkung mit der Kinetik genutzt werden
- Werkstoffeinflüsse würden das Korrosionsdiagramm vermutlich überfrachten

# Gesamtverständnis



Warnecke, R.: Korrosionsdiagramm – Keine Abhängigkeit vom Chlor?; In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): 13. VDI-Konferenz – Feuerung und Kessel, Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Düsseldorf, 2014