

Online-Messung der abgasseitigen Korrosion in Feuerungsanlagen

Bernd Epple, Andreas Müller und Coskun Yildiz

1.	Einleitung.....	359
2.	Elektrochemisches Messverfahren.....	360
3.	Korrosionssensoren	363
4.	Technikumsversuche	365
4.1.	Korrosionsmessungen mit synthetischem Abgas	365
4.2.	Korrosionsmessungen mit korrosiven Belägen.....	367
5.	Korrosionsmessungen in Großanlagen.....	367
6.	Fazit und Ausblick	370
7.	Quellen	371

Für den Einsatz in Feuerungsanlagen wurden zwei Korrosionsmesssysteme zur Erfassung der abgasseitigen Hochtemperaturkorrosion entwickelt. Beide Messsysteme ermöglichen Langzeitmessungen über einen Zeitraum von mehreren Jahren und erlauben die zeitaufgelöste Erfassung der Korrosionsrate. Der Membranwandsensor ist passiv gekühlt, eignet sich für die Verwendung im Verdampferbereich und wird in den Steg der Membranwand integriert. Die Überhitzer-sonde arbeitet mit einer Kombination aus Luft- und Wasserkühlung und wird in bestehenden Kesselzugängen installiert. In Technikumsversuchen konnte gezeigt werden, dass die Messsysteme in der Lage sind, sowohl den Einfluss korrosiver Abgasbestandteile, als auch den Einfluss korrosiver Belagsbestandteile, messtechnisch zu erfassen. In großtechnischen Anlagen ist es gelungen, qualitative bzw. semiquantitative Unterschiede der Korrosionsbelastung zwischen einer Stein- und Braunkohlefeuerung aufzuzeigen. Ein weiteres Anwendungsbeispiel zeigt eine Veränderung der Korrosionsbelastung durch eine Justage der Staubbrenner und den Einfluss der Wandabreinigung auf die Verdampferwandkorrosion.

1. Einleitung

In Feuerungsanlagen entstehen durch die Verbrennung von Kohle und anderen festen Brennstoffen korrosive Gase und Partikel, die sich unter anderem auf den Verdampferwänden und Überhitzerrohren ablagernd und zu Hochtemperaturkorrosion führen.

Das Ausmaß des Korrosionsangriffs wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst und kann sich in Abhängigkeit der Anlagenbetriebsweise ändern. Neben der Materialtemperatur spielt hierbei insbesondere der im Brennstoff enthaltene Chlor- und Schwefelanteil eine entscheidende Rolle. Demnach kann durch eine Änderung der Brennstoffzusammensetzung oder die Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen ein höherer Korrosionsangriff resultieren. In konventionellen Kraftwerken entstehen erhöhte Korrosionsraten oftmals unter reduzierenden Atmosphären im Bereich der Staubbrenner durch die Bildung von korrosiven Gasen wie H_2S oder HCl . Auch die zunehmende Lastflexibilisierung im Zuge der Einspeisung regenerativer Stromquellen kann sich negativ auf die Korrosionsbelastung auswirken. Durch häufige Lastwechsel werden bestimmte Dampferzeugerbereiche alternierend in oxidierenden und reduzierenden Abgasatmosphären betrieben, wodurch ein Anstieg der Korrosionsrate vermutet wird. In Biomassefeuerungen oder Abfallverbrennungsanlagen ist besonders der Überhitzerbereich aufgrund der höheren Temperaturen gefährdet.

Die Materialabzehrung bei der feuerraumseitigen Hochtemperaturkorrosion wird maßgeblich durch elektrochemische Reaktionen, die durch das komplexe Zusammenspiel aus Verdampferwand, Belägen und Abgasatmosphäre entstehen, hervorgerufen. Der Einsatz von elektrochemischen Korrosionssensoren ermöglicht hierbei die zeitaufgelöste Online-Überwachung der Korrosionsintensität.

Das Fachgebiet für Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt arbeitet unter anderem an der Entwicklung und dem Einsatz von elektrochemischen Korrosionssensoren, die sowohl im Verdampferbereich als auch im Überhitzerbereich von Feuerungsanlagen eingesetzt werden. Im Verdampferbereich kommt der Membranwandsensor zum Einsatz. Der Korrosionssensor kann an jeder beliebigen Stelle in die Membranwand eines Dampferzeugers integriert werden. Die passive Kühlung des Sensors erfolgt durch die Membranwand selbst und ermöglicht die Abbildung von Temperaturänderungen entsprechend der Anlagenlast. Durch den Verzicht auf einen aktiven Kühlkreislauf werden die Investitionskosten deutlich reduziert und der Wartungsaufwand minimiert. Der Einsatz von mehreren Sensoren erlaubt es die Korrosionsbelastung in verschiedenen Dampferzeugerbereichen simultan zu erfassen. Zur Korrosionsmessung im Überhitzerbereich werden Überhitzersonden eingesetzt. Diese arbeiten mit einer Kombination aus Luft- und Wasserkühlung und können in bestehenden Kesselzugängen installiert werden. Beide Korrosionsmesssysteme ermöglichen Langzeitmessungen über einen Zeitraum von mehreren Jahren und erlauben eine hochaufgelöste Erfassung von Korrosionsraten bis zu 0,1 mm/a.

2. Elektrochemisches Messverfahren

Bei der abgasseitigen Hochtemperaturkorrosion entstehen durch das Zusammenspiel von Feuerraumwand, Ascheablagerungen und Abgasatmosphäre elektrochemische Reaktionen, die für die Materialabzehrung verantwortlich sind. Die sich auf der Feuerraumwand bildenden Beläge wirken hierbei als Elektrolyt und ermöglichen den Einsatz von elektrochemischen Messverfahren [1, 6].

Die elektrochemischen Reaktionen an der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze teilen sich auf in anodische und kathodische Teilreaktionen, bei denen ein Ladungsaustausch zwischen Metall und Elektrolyt stattfindet. Die Oxidation des Metalls bedingt die Abgabe von Metallkationen an den Elektrolyten, wobei die freigewordenen Elektronen im Metall verbleiben. Dieser Ladungstransport wird als anodische Teilstromdichte i_a bezeichnet. Die kathodische Teilstromdichte i_c entsteht durch die Reduktion eines Oxidationsmittels und bezeichnet den Ladungstransport vom Elektrolyt zum Metall. Durch die Elektronen im Metall und die Kationen im Elektrolyt baut sich eine elektrochemische Doppelschicht auf und zwischen Metall und Elektrolyt entsteht eine Potentialdifferenz. Sofern im Elektrolyt neben den Metallkationen noch Kationen anderer Spezies vorliegen, ist der Vorgang irreversibel, und es findet eine Abzehrung des Metalls statt. Durch das Vorliegen mehrerer Oxidations- und Reduktionsreaktionen bildet sich an der Elektrode ein Mischpotential oder Korrosionspotential E_{corr} aus. Im Korrosionspotential sind die Beträge von anodischer und kathodischer Teilstromdichte gleich groß. Daher gilt für den Gesamtstrom, die Summe aus beiden Teilstromdichten, $i_{res} = 0$. Bild 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Summenstromdichte und Elektrodenpotential, was der grafischen Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung einer Mischelektrode entspricht. In halblogarithmischer Darstellung sind anodische und kathodische Teilstromdichten zwei Geraden, deren Schnittpunkt die Korrosionsstromdichte ergibt. Durch Aufprägen einer äußeren Spannung erfolgt eine Verschiebung des Elektrodenpotentials und ein messbarer Summenstrom entsteht. Dieser Vorgang wird Polarisation genannt und die Differenz zwischen Elektroden- und Korrosionspotential wird als Polarisationsspannung bezeichnet. [5]

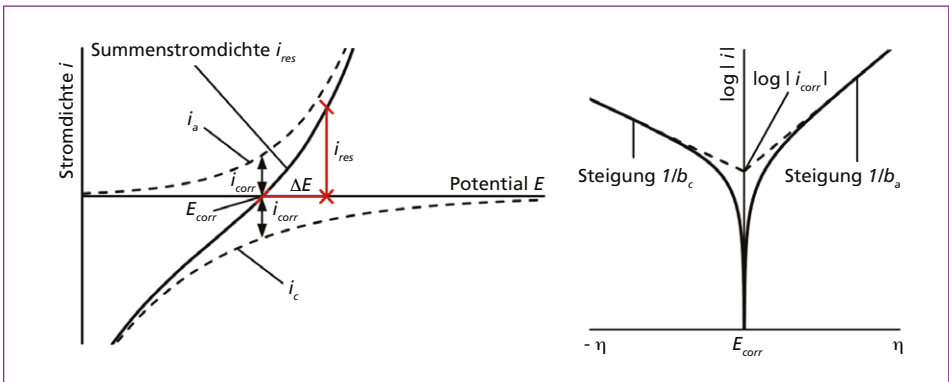


Bild 1: Stromdichte-Potential-Kurve einer Mischelektrode in linearer Darstellung (links) und in halblogarithmischer Darstellung (rechts)

In unmittelbarer Umgebung des Korrosionspotentials ist der Zusammenhang zwischen Summenstromdichte und Polarisationsspannung näherungsweise linear. In diesem Bereich ist das Verhältnis aus Überspannung und Summenstrom als Polarisationswiderstand R_p definiert. Aus der Stern-Geary-Theorie geht der Zusammenhang zwischen der Korrosionsstromdichte i_{corr} und dem Polarisationswiderstand hervor [4].

Die Korrosionsstromdichte ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und nach dem Faraday'schen Gesetz proportional zur Korrosionsrate. Nach Gleichung (1) ist die Korrosionsstromdichte invers proportional zum Polarisationswiderstand.

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p \cdot A} \quad \text{mit: } R_p = \left. \frac{\Delta E}{\Delta I_{\text{res}}} \right|_{E=E_{\text{corr}}} \quad (1)$$

Der B-Wert entspricht hierbei der Stern-Geary-Konstanten, die durch experimentelle Ermittlung der Tafelkonstanten b_a und b_c bestimmt werden kann (Gleichung 2). A entspricht hier der Elektrodenoberfläche.

$$B = \frac{1}{2,303 \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right)} \quad (2)$$

Das Ziel des hier eingesetzten elektrochemischen Messverfahrens ist die Bestimmung des linearen Polarisationswiderstands. Dazu wird ein elektrisches Ersatzschaltbild des korrodierenden Metalls formuliert, in dem die Metall-Elektrolyt-Phasengrenze einer Parallelschaltung von Polarisationswiderstand R_p und Doppelschicht-Kapazität C_p entspricht. In Reihe dazu befindet sich der Elektrolytwiderstand R_s . Das elektrische Ersatzschaltbild in Bild 2 entspricht einer vereinfachten Version der Formulierung nach Randles [3].

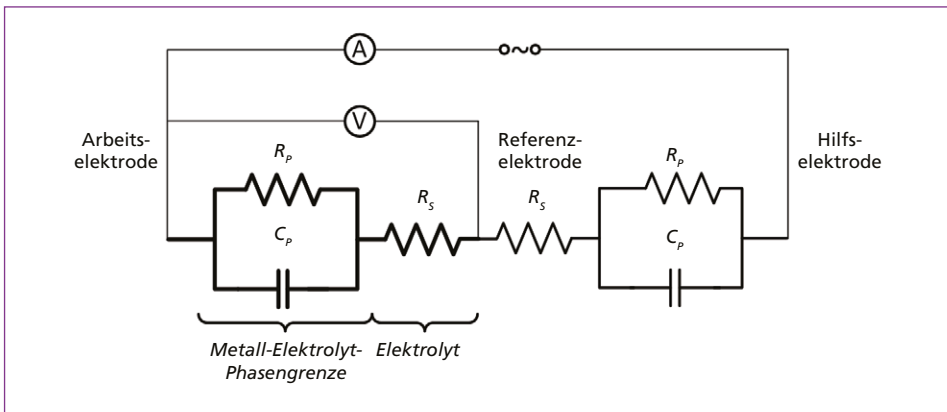


Bild 2: Elektrisches Ersatzschaltbild eines korrodierenden Metalls und schematische Darstellung der 3-Elektrodenanordnung

Das hier verwendete LPR-Verfahren (engl.: Linear Polarisation Resistance) verwendet eine 3-Elektrodenanordnung bestehend aus Arbeits-, Hilfs- und Referenzelektrode. Die Messelektronik stellt den Stromfluss zwischen Hilfs- und Arbeitselektrode so ein, dass zwischen Referenz- und Arbeitselektrode eine definierte Wechsellspannung entsteht. Dadurch wird die Arbeitselektrode um ihr Korrosionspotential polarisiert und der Polarisationswiderstand kann ermittelt werden. Da ein Teil der Spannung im Elektrolyt abfällt, nutzt die Messelektronik zusätzlich eine hochfrequente Impedanzmessung zur Kompensation des Elektrolytwiderstandes.

3. Korrosionssensoren

Membranwandsensor

Die Anwendung des Messverfahrens erfolgt über einen eigens entwickelten Korrosionssensor, der den feuerraumseitigen Bedingungen des Verdampfers ausgesetzt wird. Die robuste Messelektronik ermöglicht Langzeitmessungen über einen Zeitraum von mehreren Jahren und erlaubt die hochaufgelöste Erfassung von Korrosionsraten von bis zu 0,1 mm/a. Der in Bild 3 dargestellte Membranwandsensor besteht aus drei quadratischen Elektroden, die auf einem Keramikträger befestigt sind. Der Keramikträger besitzt eine niedrige elektrische Leitfähigkeit, sodass die Messelektroden voneinander elektrisch isoliert sind. Die Elektroden selbst werden aus dem jeweils verwendeten Kesselstahl, z.B. 16Mo3 oder 13CrMo4-5, gefertigt. Der Sensor besitzt zusätzlich einen Coupon, der für metallographische Untersuchungen genutzt werden kann. Die im Sensor integrierten Thermoelemente geben Aufschluss über die Elektrodentemperatur und ermöglichen durch einen axialen Versatz eine Abschätzung der Wärmestromdichte. Ein Vorteil des Membranwandsensors ist die passive Kühlung durch die Kesselwand. Im Vergleich zu aktiv gekühlten Korrosionssonden werden durch den Wegfall des Kühlsystems die Investitionskosten sowie der Wartungsaufwand deutlich reduziert. Die passive Kühlung wird durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Keramikisolators sowie durch eine speziell an die Membranwand angepasste Geometrie der Sensorhalterung gewährleistet. Außerdem werden durch die passive Kühlung die Temperaturschwankungen der Verdampferwand abgebildet, sodass die Korrosionsrate der Elektroden in guter Näherung der Korrosionsrate der Kesselwand entspricht.

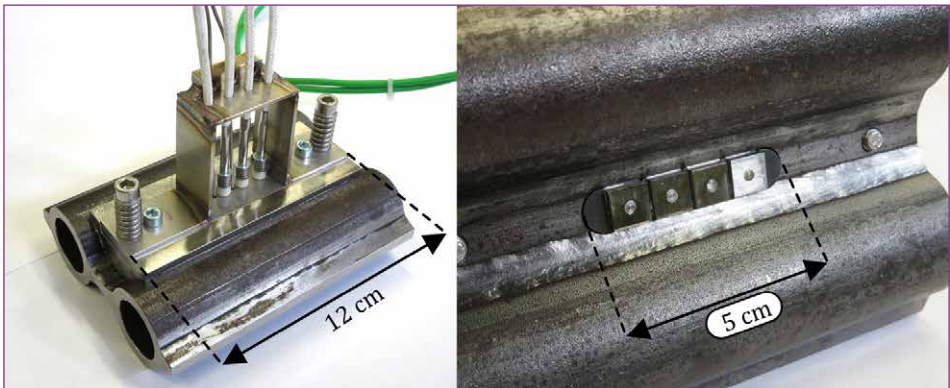


Bild 3: Membranwandsensor an Rohrzwilling (links), Elektroden Membranwandsensor feuerraumseitig (rechts)

Die Montage des Membranwandsensors in Großanlagen erfolgt ausschließlich von der kalten Seite, wobei der Sensor prinzipiell an jede beliebige Stelle einer Rohr-Steg-Rohr-Konstruktion integriert werden kann. Dazu wird die Isolierung des Kessels am entsprechenden Einbauort vorübergehend entfernt und ein 50 mm langer Schlitz in den Steg der Membranwand eingearbeitet. Die sich auf der Sensorspitze befindenden

Messelektroden werden im Schlitz platziert und über zwei Schrauben durch die Sensorhalterung am Steg fixiert. Die Elektroden sind durch Hochtemperaturkabel mit der Messelektronik verbunden. Nach der Montage, die pro Sensor üblicherweise 2 bis 3 Stunden dauert, kann die zuvor entfernte Isolierung wieder aufgebracht werden.

Die Messelektronik des Korrosionssensors erfasst neben den beiden Temperaturmesswerten die elektrische Leitfähigkeit der sich auf den Elektroden ablagernden Beläge und die zur Korrosionsrate proportionale Korrosionsstromdichte. Messelektronik und Datenaufzeichnung befinden sich in einem Schaltschrank. Durch das im Schaltschrank integrierte Steuerungssystem kann die Korrosionsmessung entweder autark zum Steuerungssystem der Großanlage erfolgen oder in dieses implementiert werden.

CORRMOS Überhitzersonde

Die Überhitzersonde aus Bild 4 besitzt im Vergleich zum Membranwandsensor drei ringförmig ausgeführte Messelektroden und ebenfalls eine vierte Elektrode für weiterführende metallographische Untersuchungen. Die Korrosionssonde verwendet eine Kombination aus Luft- und Wasserkühlung, wobei das Kühlwasser zur Kühlung der Lanze und die Luft zur Einstellung der Temperatur der Sensorspitze bzw. der Messelektroden dient. Dimensionierung, Elektrodenmaterial und Temperatur der SONDENSpitze entsprechen den Kenngrößen eines Überhitzerrohres. Dadurch ist gewährleistet, dass die an der Arbeitselektrode gemessene Korrosionsrate der Korrosion eines Überhitzerrohres gleicht. Die Überhitzersonde verwendet den in Bild 4 skizzierten autarken Kühlkreislauf, der selbst bei Ausfall der externen Wasserzufuhr die Kühlung der Korrosionssonden aufrechterhält. Das verwendete Messprinzip bzw. die eingesetzte Messelektronik ist identisch mit der des Membranwandsensors. Die Installation der Überhitzersonde erfolgt in bestehenden Kesselzugängen.

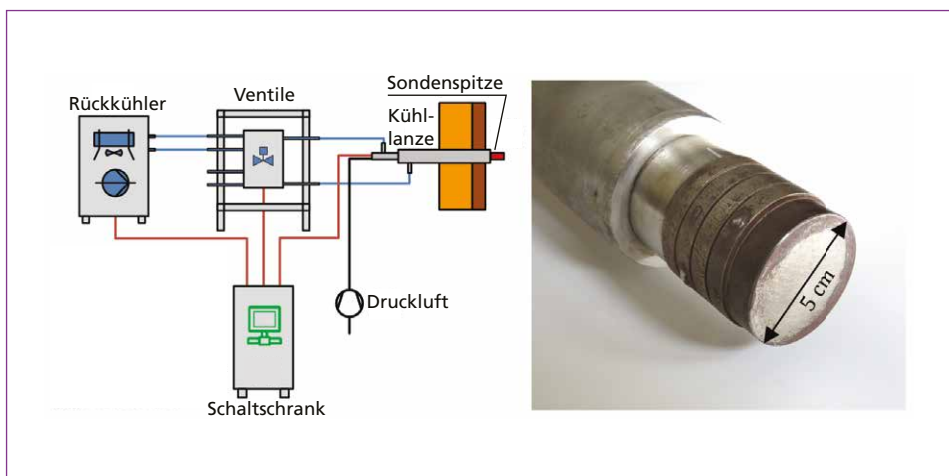


Bild 4: Schematische Darstellung der Überhitzersonde mit Kühlkreislauf (links), Sensorspitze und Elektroden der Überhitzersonde (rechts)

4. Technikumsversuche

Zur Qualifizierung des Korrosionsmesssystems wurden zahlreiche Versuche in institutseigenen Technikumsanlagen durchgeführt. Zu den Versuchsanlagen gehören neben dem elektrisch beheizten Laborofen ein Flugstromreaktor und eine 1-MW_{th}-Brennkammer. Die folgende Darstellung beschränkt sich auf die im elektrisch beheizten Laborofen durchgeführten Experimente. Der Laborofen kann mit synthetischem Abgas beaufschlagt werden und ermöglicht den Wechsel zwischen reduzierenden und oxidierenden Gasatmosphären. Die zu untersuchenden Aschebeläge stammen in der Regel aus industriellen Feuerungsanlagen und werden vor Versuchsbeginn auf die Messelektroden der Korrosionssensoren aufgebracht. Im folgenden Kapitel wird zur Umrechnung der Korrosionsstromdichte in die Abzehrrate ein empirischer Ansatz verwendet, nach dem 0,01 A/m² einer Korrosionsrate von 0,52 mm/a entsprechen.

Bild 5 zeigt eine schematische Darstellung des Laborofens. Während die Membranwandsensoren über einen wassergekühlten Einsatz in die Ofenkammer eingebracht werden, erfolgt der Zugang der Überhitzersonde über einen seitlich angebrachten Flansch. Die maximale Temperatur der Ofenkammer beträgt 1.300 °C, wobei die Korrosionssensoren selbst mittels der Wasser- bzw. Luftkühlung auf Temperaturen zwischen 350 °C und 500 °C eingestellt werden.

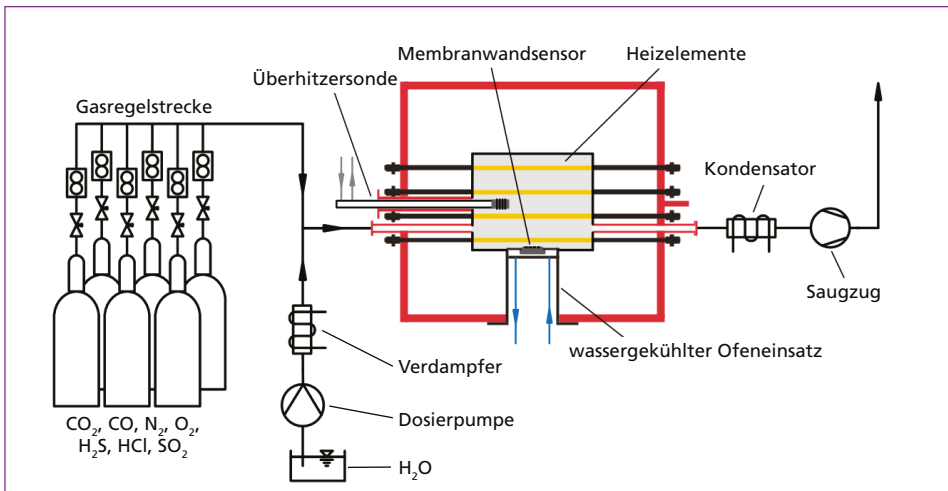


Bild 5: Elektrisch beheizter Laborofen zur Durchführung von Korrosionsmessungen, schematische Darstellung

4.1. Korrosionsmessungen mit synthetischem Abgas

Zunächst wurden Versuche mit synthetischem Abgas durchgeführt [2]. Hierzu wurden die Elektroden (13CrMo4-5) der Membranwandsensoren mit einem Belag aus dem Verdampferbereich einer Braunkohlefeuerung bedeckt. Während des Versuchs wurde die Ofenkammer zeitweise mit synthetischem Abgas nach Tabelle 1 beaufschlagt.

Tabelle 1: Zusammensetzung des synthetischen Abgases

CO ₂	CO	N ₂	H ₂ O	H ₂ S
%				ppm
9,4	7,3	54,9	28,3	600

Die aufgeführte Zusammensetzung wurde mittels einer Verbrennungsrechnung bestimmt und resultiert aus einer unterstöchiometrischen Verbrennung mit einer Luftzahl von $\lambda = 0,8$. Die reduzierende Abgasatmosphäre beinhaltet zusätzlich

600 ppm H₂S als korrosiven Bestandteil. Nach Abschalten des synthetischen Abgases wurde die Ofenkammer jeweils mit Stickstoff inertisiert.

In Bild 6 sind die gemessene Korrosionsrate C_R und die Aufgabeintervalle des synthetischen Abgases dargestellt. Mit der Beaufschlagung des Abgases zeigt sich ein deutlicher Anstieg des Korrosionssignals, was auf die Messbarkeit von H₂S-induzierter Korrosion schließen lässt. Nach Inertisierung der Ofenkammer fällt die Korrosionsrate mit allmählichem Austausch der Ofenatmosphäre wieder gegen Null. Der stetige Abfall des Korrosionssignals mit jeder weiteren Aufgabe des korrosiven Abgases kann durch die Formierung einer Schicht aus Korrosionsprodukten erklärt werden. Diese hemmt den diffusiven Stofftransport von korrosiven Abgasbestandteilen zur Metalloberfläche. Die Temperaturen von Ofenkammer und Korrosionssensoren sind über die dargestellte Versuchsdauer konstant und liegen bei 1.060 °C bzw. 450 °C.

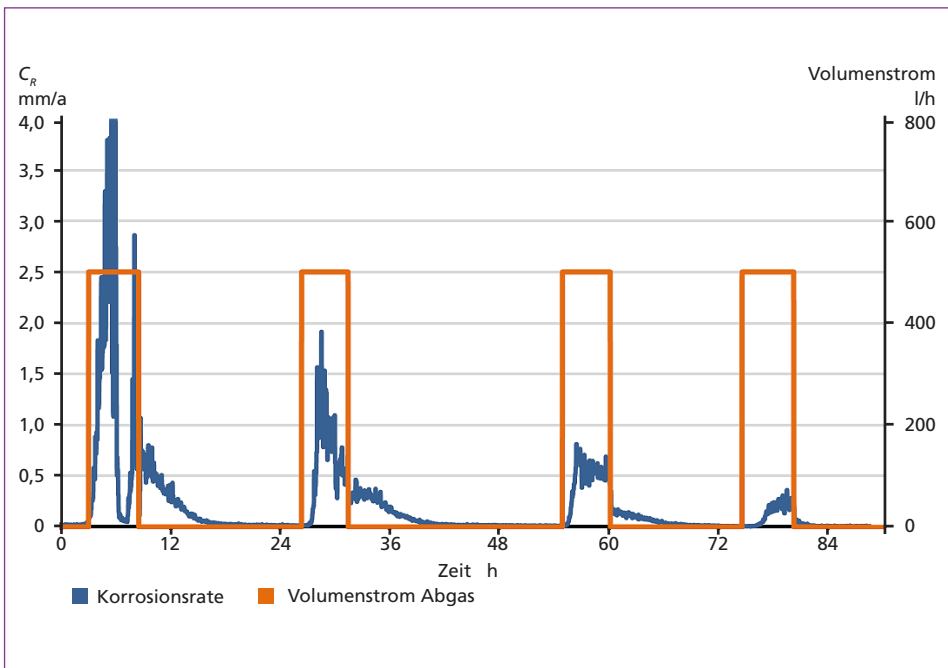


Bild 6: Korrosionsrate unter Zugabe von synthetischem Abgas

4.2. Korrosionsmessungen mit korrosiven Belägen

Zur Untersuchung von belagsinduzierter Hochtemperaturkorrosion wurden die aus einer Biomassefeuerung stammenden Ascheablagerungen mit Kaliumchlorid angereichert, sodass der Massenanteil an Chlor 0,5 % beträgt. Ohne die Anreicherung mit Alkalichloriden ist der Korrosionsangriff durch die Beläge als gering einzustufen, da kein nennenswerter Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit gemessen wurde. Der Belag wurde auf die Elektroden (13CrMo4-5) aufgebracht und der Ofen auf eine Kammertemperatur von 970 °C aufgeheizt.

Bild 7, links zeigt die gemessene Korrosionsrate während der Aufheizphase in Abhängigkeit der Elektrodentemperatur in einfachlogarithmischer Darstellung. Es zeigt sich eine exponentielle Zunahme der Korrosionsrate mit zunehmender Temperatur, sowie eine gute Reproduzierbarkeit der vier Einzelmessungen.

Nach dem Aufheizvorgang wurde die Ofentemperatur über die restliche Dauer des Versuchs konstant gehalten, wobei die Elektrodentemperaturen der vier Membranwandsensoren leicht voneinander abweichen. In Bild 7, rechts ist der gemessene Materialabtrag in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Der Materialabtrag des Sensors mit der höchsten Temperatur von 494 °C zeigt einen deutlich erkennbaren parabolischen Verlauf. Der parabolische Verlauf der Kurve deutet auf ein parabolisches Schichtdickenwachstum der Korrosionsprodukte hin. Die Materialabträge der anderen Sensoren zeigen aufgrund der niedrigeren Temperaturen ein nahezu lineares Verhalten, was auf eine annähernd konstante Korrosionsrate schließen lässt.

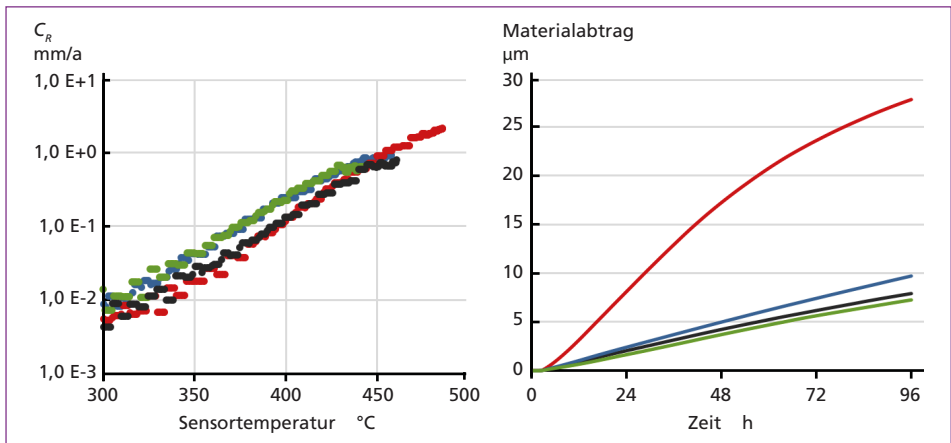


Bild 7: Korrosionsrate in Abhängigkeit der Temperatur, Elektroden: 13CrMo4-5, Belag: 0,5 % Cl (links), Materialabtrag in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Ofen- bzw. Elektrodentemperatur (rechts)

5. Korrosionsmessungen in Großanlagen

Neben den Tests in Technikumsanlagen werden die Korrosionssensoren bereits in mehreren großtechnischen Anlagen zur abgasseitigen Korrosionsmessung eingesetzt. Bild 8 zeigt die gemessene Korrosionsstromdichte eines Stein- und Braunkohlekraftwerks

im direkten Vergleich [2]. Der Steinkohleblock ist als Boxerfeuerung ausgeführt und besitzt eine Leistung von $510 \text{ MW}_{\text{el}}$. Am Einbauort oberhalb der obersten Brenner-ebene herrschen oxidierende Bedingungen und die Sensortemperatur schwankt in Abhängigkeit der Anlagenlast zwischen $380 \text{ }^\circ\text{C}$ und $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Beim Braunkohleblock handelt es sich um eine Trockenbraunkohle-Feuerung mit $500 \text{ MW}_{\text{el}}$. Der Einbauort der Korrosionssensoren befindet sich in der Brenner-ebene, wo aufgrund der Luftstufung reduzierende Atmosphären vorherrschen. Eigene GC/MS-Messungen (GC/MS: Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung) der Wandatmosphäre haben hier einen Stoffmengenanteil von durchschnittlich $800 \text{ ppm H}_2\text{S}$ ergeben. Die gemessenen Sensortemperaturen liegen hier zwischen $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Material der Messelektroden besteht in beiden Fällen aus $13\text{CrMo}4-5$. Im direkten Vergleich werden die deutlich höheren Korrosionsraten des Braunkohle-gefeuerten Kessels sichtbar, was sich mit den Erfahrungen der Anlagenbetreiber deckt. Zudem sind durch die hohe zeitliche Auflösung des Korrosionssignals Bereiche höherer und niedriger Korrosionsbelastung deutlich erkennbar.

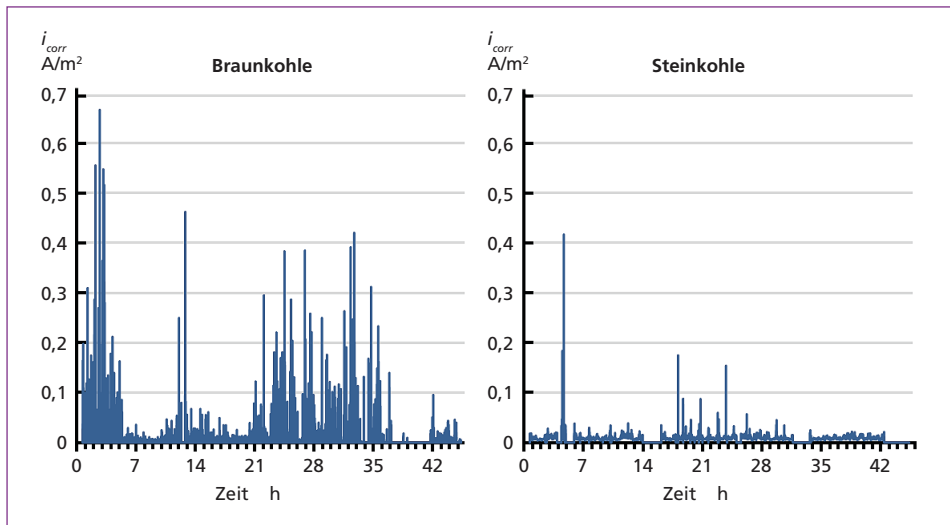


Bild 8: Korrosionsmessung: Stein- und Braunkohlefeuerung im Vergleich

In Bild 9 ist der Effekt einer Justierung der Brennerklappen auf die gemessene Korrosionsrate, sowie die Sensortemperatur dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen Steinkohleblock mit einer Leistung von $750 \text{ MW}_{\text{el}}$. Die Korrosionssensoren wurden zuvor oberhalb der obersten Brenner-ebene installiert, wo nach Angaben des Kraftwerksbetreibers reduzierende Atmosphären vorliegen und in der Vergangenheit erhebliche Korrosionsschäden auftraten. In diesem Fall hatte die Justierung der Brenner einen negativen Effekt auf die lokale Korrosionsbelastung der Membranwand, was sich durch den nachfolgenden Anstieg des gemessenen Korrosionssignals deutlich zeigt.

In Bild 9, links ist die gemessene Korrosionsrate über einen Zeitraum von 25 Tagen aufgetragen. Die Umrechnung der Korrosionsstromdichte in die Abzehrrate geschieht hier durch einen empirischen Ansatz nach dem $0,01 \text{ A/m}^2$ einer Korrosionsrate von $0,52 \text{ mm/a}$ entsprechen. Der absolute Materialabtrag aus Bild 9, rechts berechnet sich durch die zeitliche Integration der Korrosionsrate. Hier zeigt sich die gesteigerte Korrosionsrate nach der Brennerjustierung durch einen um den Faktor 5 erhöhten Gradienten. Die nachfolgend stichpunktartig aufgelistete weitere Auswertung der Messdaten macht neben der Brennerjustierung auch den Einfluss des Teillastbetriebs und der Verdampferwandreinigung deutlich.

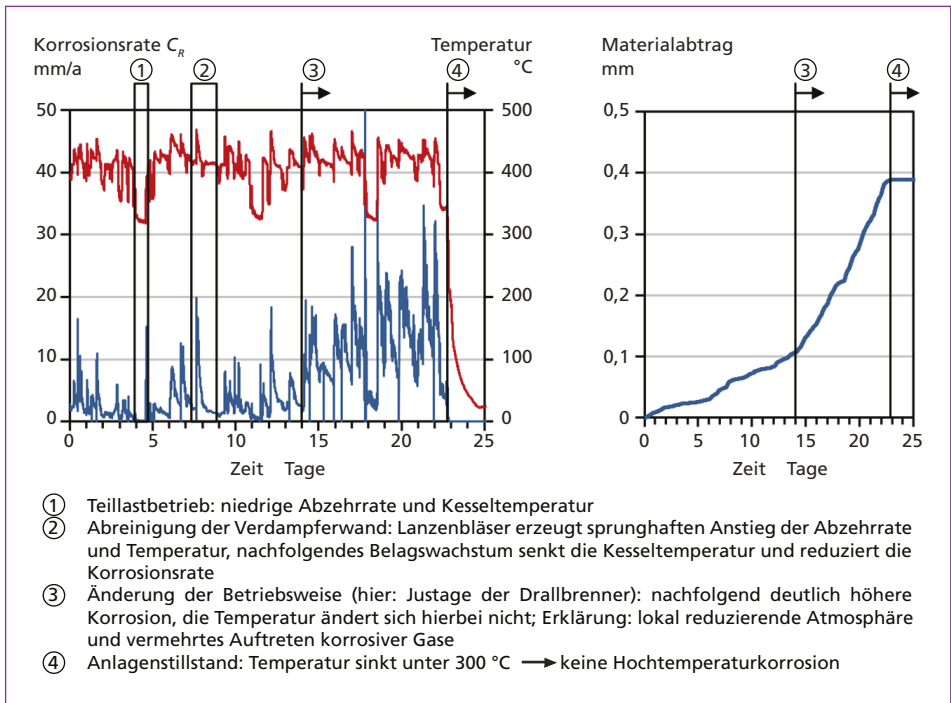


Bild 9: Effekt Brennerjustierung auf Verdampferwandkorrosion

Der Grund für die erhöhte Korrosionsrate nach der Brennerjustierung liegt jedoch nicht an einer Zunahme der Wandtemperatur was Bild 10, links verdeutlicht. Während sich der Temperaturbereich durch die Justierung nicht verändert hat, liegt die gemessene Korrosionsrate nach der Justierung im gesamten Temperaturbereich deutlich höher. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Zunahme der Korrosionsrate aus einer Absenkung der lokalen Luftzahl resultiert, wodurch vermehrt korrosive Gase freigesetzt werden.

In Bild 10, rechts sind die Auswirkungen der Verdampferwandreinigung durch die Lanzenbläser nochmals genauer dargestellt. Durch das Entfernen der Belagsschicht entsteht lokal ein plötzlicher Anstieg der Wandtemperatur sowie der Wärmestromdichte, was sich durch die zeitgleich auftretenden Peaks im Korrosionssignal widerspiegelt.

Die gesteigerte Korrosionsrate entsteht durch die höhere Wandtemperatur und Wärmestromdichte, wodurch sich schmelzflüssige Aschebestandteile näher zur Metalloberfläche befinden. Durch die nachfolgende Bildung des Aschebelags wird der Stofftransport von korrosiven Gasen hin zur Metalloberfläche gehemmt.

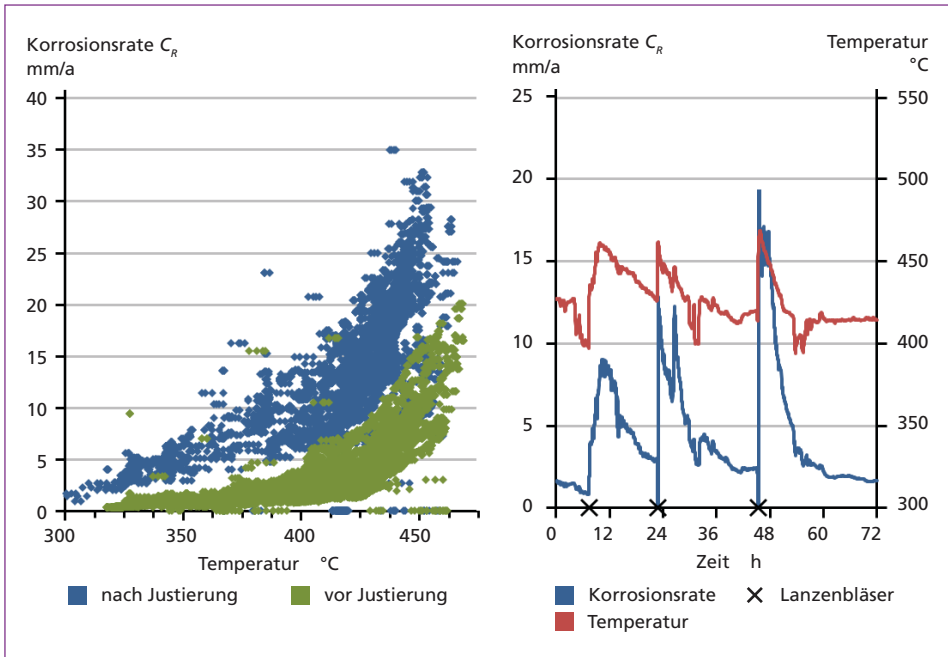


Bild 10: Korrosionsrate vor und nach Brennerjustierung über der Temperatur (links), Auswirkung der Verdampferwandreinigung auf Korrosionsrate und Wandtemperatur (rechts)

6. Fazit und Ausblick

Das hier vorgestellte LPR-Verfahren kann in Kombination mit den entwickelten Korrosionssensoren die in Feuerungsanlagen auftretende abgasseitige Hochtemperaturkorrosion erfassen. Durch die zeitaufgelöste Messung der Korrosionsstromdichte können Perioden höherer Korrosionsbelastung praktisch in Echtzeit identifiziert werden. Zur Anwendung des Verfahrens wurde ein passiv gekühlter Korrosionssensor, der in den Steg einer Membranwand integriert wird und eine aktiv gekühlte Überhitzersonde, die in bestehenden Kesselzugängen installiert wird, entwickelt. Experimente in Technikumsanlagen zeigen, dass der Membranwandensensor die durch H_2S hervorgerufene gasphaseninduzierte Korrosion messtechnisch erfassen kann. Ebenso kann die durch korrosive Beläge hervorgerufene Hochtemperatur-Chlor-Korrosion detektiert werden. In beiden Fällen führt ein parabolisches Schichtdickenwachstum der Korrosionsprodukte dazu, dass die Reaktionsraten anfangs abnehmen und sich im weiteren Verlauf eine konstante Korrosionsrate ausbildet. Korrosionsmessungen in einem Braunkohlekraftwerk zeigen die unter reduzierender Wandatmosphäre deutlich

erhöhte Korrosionsrate. Im Vergleich dazu ist die gemessene Korrosionsrate in einem Steinkohlekraftwerk bei oxidierender Wandatmosphäre sehr gering. In einem weiteren Beispiel wird der durch eine Brennerjustierung hervorgerufene Anstieg der Korrosionsbelastung deutlich. Der Grund für den Anstieg liegt nicht an einer Erhöhung der Wandtemperatur, sondern an der Veränderung der lokalen Wandatmosphäre. Im Teillastbetrieb sind hier die Korrosionsraten durch die gesenkte Temperatur der Kesselwand deutlich niedriger. Zudem zeigt sich, dass durch die Wandabreinigung kurzzeitig hohe Korrosionsraten entstehen, die aus einem lokalen Anstieg von Kesseltemperatur und Wärmestromdichte resultieren.

Zur quantitativen Messung der Korrosionsrate ist eine Kalibrierung des Korrosionssignals erforderlich. Durch eine empirische Korrelation zwischen Korrosionsstromdichte und Massenverlust kann die Korrosionsrate bestimmt werden. Ein zukünftiges Ziel ist der großflächige Einsatz der Korrosionssensoren zur Abbildung der räumlichen Korrosionsbelastung eines Dampferzeugers.

Förderhinweis

Die dargestellten Arbeiten wurden zum Teil im Rahmen des Forschungsprojekts *Weiterentwicklung einer Online-Korrosionssonde und numerischer Modelle zur Messung bzw. Vorhersage der Hochtemperaturkorrosion an Heizflächen* (Förderkennzeichen 03ET7023) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Des Weiteren bedanken sich die Autoren bei allen beteiligten Industriepartnern (Babcock Borsig Steinmüller, Engie, GE Power, Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe, RWE Power, Salzgitter Mannesmann Forschung, STEAG, Uniper Kraftwerke, Vallourec Deutschland und Vattenfall Europe Generation) für ihre technische und finanzielle Unterstützung.

7. Quellen

- [1] Langen, J.: Entwicklung elektrochemischer Korrosionsmesssysteme für den industriellen Einsatz in Kraftwerksanlagen. Dissertation, TU Darmstadt, 2017
- [2] Langen, J.; Müller, A.; Ströhle, J.; Epple, B.: Online measurements of fireside high temperature corrosion in power plants with membrane wall sensors. VGB PowerTech, 12/2016 (2016) 66-70
- [3] Randles, J.E.B.: Kinetics of rapid electrode reactions. Discussions of the Faraday Society 1947, 1: 11
- [4] Stern, M.; Geary, A.L.: Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. Journal of the Electrochemical Society 1957, 104(1): 56-63
- [5] Tostmann, K.-H.: Korrosion: Ursachen und Vermeidung. Weinheim: Wiley-VCH, 2001
- [6] Waldmann, B.: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung. Dissertation, Universität Augsburg, 2007

Vertrauen, Fairness und Stabilität sind die Basis für erfolgreiche Geschäftsbeziehungen. Als mittelständisches Unternehmen verfolgen wir langfristige Ziele und bauen auf vertrauensvolle Partnerschaften.

UHLIG WEL-COR

Schweißplattierung von

- Membranwänden
- Einzelrohren | Überhitzern
- Rohrleitungskomponenten

Herstellung von

- Druckteilen
- Wellrohren



Background photo by Yvonne Salzmann, Wolfenbüttel, Germany

Die gelungene Synthese aus niedrigster Aufmischung, gleichmäßiger Schichtdicke und Wirtschaftlichkeit garantieren eine lange Standzeit der schweißplattierten Bauteile - basierend auf der Erfahrung in der Herstellung von 100.000 m² abgewickelter Schweißplattierfläche.