

Online-Monitoring  
von Korrosionsvorgängen  
in Biomasse-befeuerten Anlagen

## Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur  
an der  
Technischen Universität Graz  
Fakultät für Maschinenbau und Wirtschaftswissenschaften

Vorgelegt von: **Christof Bernsteiner**  
Betreuer: Prof. Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Ingwald Obernberger  
Dr. Kai Schulze  
Dipl. Ing. Thomas Gruber

Graz, 2013

---

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

## **STATUTORY DECLARATION**

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources

Graz, am 7.5.2013

.....  
(Unterschrift)

---

## **Danksagung**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Ingwald Obernberger bedanken, der mir die Mitarbeit an diesem höchst interessanten Projekt ermöglichte. Ebenso danke ich Herrn Dr. Kai Schulze und Herrn Dipl. Ing. Thomas Gruber für die gute Betreuung. Sie ermöglichten mir durch ihre verständnisvolle Unterstützung, trotz meiner langen Abwesenheit aus gesundheitlichen Gründen, die Fertigstellung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder, die nicht nur während der Erstellung dieser Abschlussarbeit sondern auch im Leben eine Stütze für mich sind.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Aufgabenstellung .....</b>	<b>8</b>
<b>3 Theorie .....</b>	<b>10</b>
3.1 Aufbau eines Wärmetauschers.....	11
3.2 Grundlagen der Thermodynamik.....	13
3.3 Elektrochemische Zelle und Potentialdifferenz.....	15
3.4 Elektrochemische Kinetik .....	17
3.5 Korrodierendes Metall: die Mischelektrode .....	24
3.6 Zeitgesetze der Hochtemperaturkorrosion.....	25
3.6.1 <i>Das lineare Zeitgesetz</i> .....	27
3.6.2 <i>Das parabolische Zeitgesetz</i> .....	27
3.6.3 <i>Kombination der Zeitgesetze: das paralineare Verhalten</i> .....	28
3.7 Indikator für das Korrosionsrisiko.....	29
3.8 Korrosionsmechanismen.....	30
3.9 Initialkorrosion und Passivität .....	35
<b>4 Methodik .....</b>	<b>37</b>
4.1 Versuchsserien .....	37
4.1.1 <i>Einfluss-Parameter</i> .....	39
4.1.2 <i>Analyse der verwendeten Brennstoffe</i> .....	39
4.1.3 <i>Überhitzerstahl 13CrMo4-5</i> .....	41
4.2 Versuchsaufbau .....	41
4.3 Korrosionssonde .....	44
4.3.1 <i>Sondenaufbau</i> .....	45
4.3.2 <i>Korrosionssonde-Messverfahren</i> .....	46
4.4 Einführung in die Messproblematiken.....	50
4.5 Lösungsansatz bei konstanten korrosionsrelevanten Parametern .....	54
4.5.1 <i>Korrekturfaktor <math>c_{min}</math></i> .....	60
4.6 Lösungsansatz bei Variation der korrosionsrelevanten Parameter .....	62
<b>5 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>65</b>
5.1 Rohdaten .....	65
5.2 Auswertung der Daten bei konstanten Parametern .....	67
5.2.1 <i>Berechnung des Korrekturfaktors <math>c_{min}</math> und der Abzehrrate <math>k(t)_{neu}</math></i> .....	71
5.2.2 <i>Diskussion der Ergebnisse</i> .....	75
5.3 Auswertung der Daten bei Variation der Parameter .....	81
5.4 Lösungsansatz zur Vermeidung der Messproblematik .....	86
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>90</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>97</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines Gleich-, Gegen- und Kreuzstromrekuperators.</i>	12
<i>Abbildung 3-2: Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion.</i>	14
<i>Abbildung 3-3: Starre und diffuse Doppelschicht einer kathodischen Reaktion.</i>	16
<i>Abbildung 3-4: Stromdichte-Spannungskurve der Einfachelektrode.</i>	22
<i>Abbildung 3-5: Kombination zweier Stromdichte-Spannungskurven.</i>	25
<i>Abbildung 3-6: Kinetik der Hochtemperaturkorrosion.</i>	26
<i>Abbildung 3-7: Molares 2S/Cl-Verhältnis verschiedener Brennstoffe.</i>	29
<i>Abbildung 3-8: Prozesse der chlorkatalysierten aktiven Oxidation.</i>	31
<i>Abbildung 3-9: Verzunderung.</i>	33
<i>Abbildung 3-10: Korrosion durch geschmolzene Sulfate.</i>	35
<i>Abbildung 4-1: Versuchsreaktor.</i>	42
<i>Abbildung 4-2: Messbox.</i>	43
<i>Abbildung 4-3: Korrosionssonde, aufgenommen durch das Sichtfenster.</i>	44
<i>Abbildung 4-4: Korrosionssonde der Firma Corrmoran GmbH.</i>	45
<i>Abbildung 4-5: Messeinheit der Korrosionssonde.</i>	46
<i>Abbildung 4-6: Teilprozesse der chlorkatalysierten aktiven Oxidation.</i>	47
<i>Abbildung 4-7: Exemplarische Strom-Spannungscharakteristik</i>	48
<i>Abbildung 4-8: Korrosionsleitwert-Verlauf.</i>	51
<i>Abbildung 4-9: Darstellung der Fläche PL.</i>	52
<i>Abbildung 4-10: Fehler bei Berechnung.</i>	53
<i>Abbildung 4-11: Kinetik der Korrosion.</i>	55
<i>Abbildung 4-12: Kinetik.</i>	56
<i>Abbildung 4-13: Korrosionsleitwertverläufe.</i>	57
<i>Abbildung 4-14: Endzeitpunkt Initialkorrosion.</i>	58
<i>Abbildung 4-15: Korrosionsrate <math>k(t)</math>.</i>	59
<i>Abbildung 4-16: Korrosionsleitwert PL.</i>	60
<i>Abbildung 4-17: Tagesverlauf.</i>	63
<i>Abbildung 5-1: Rohdatenverlauf Waldhackgut .</i>	66

---

<i>Abbildung 5-2: Rohdatenverlauf Weizenstrohpellets.</i>	66
<i>Abbildung 5-3: Rohdatenverlauf Altholz</i>	67
<i>Abbildung 5-4: Korrosionsleitwert Waldhackgut.</i>	69
<i>Abbildung 5-5: Rohdaten Strohpellets.</i>	69
<i>Abbildung 5-6: Rohdaten Altholz.</i>	70
<i>Abbildung 5-7: PL,Messung Waldhackgut.</i>	72
<i>Abbildung 5-8: PL,linear Waldhackgut.</i>	73
<i>Abbildung 5-9: PL,Messung Strohpellets.</i>	74
<i>Abbildung 5-11: PL,linear Strohpellets..</i>	74
<i>Abbildung 5-12: Abzehrrate <math>k(t)</math>.</i>	77
<i>Abbildung 5-13: Korrekturfaktor <math>c_{min}</math>.</i>	78
<i>Abbildung 5-14: Abzehrung in Abhängigkeit der Zeit.</i>	79
<i>Abbildung 5-15: Vergleich der Abzehraten.</i>	80
<i>Abbildung 5-16: Originalmessdaten Waldhackgut.</i>	82
<i>Abbildung 5-17: Originalmessdaten Strohpellets.</i>	83
<i>Abbildung 5-18: Vergleich der Abzehraten.</i>	86
<i>Abbildung 5-19: Entnahmezeitpunkte.</i>	89

---

## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1-1: Gesamtenergieverbrauch.</i>	5
<i>Tabelle 1-2: Potentialanalyse.</i>	6
<i>Tabelle 4-1: Schematische Darstellung einer Versuchsreihe.</i>	38
<i>Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung.</i>	40
<i>Tabelle 4-3: 13CrMo4-5.</i>	41
<i>Tabelle 5-1: Filterparameter.</i>	68
<i>Tabelle 5-2: Korrekturfaktor.</i>	75
<i>Tabelle 5-3: <math>k(t)_{neu}</math>.</i>	75
<i>Tabelle 5-4: Ergebnisse <math>c_{min,var}</math>.</i>	84
<i>Tabelle 5-5: Berechnung von <math>k(t)_{neu}</math>.</i>	85
<i>Tabelle 6-1: Zusammenfassung <math>c_{min}</math>.</i>	93
<i>Tabelle 6-2: Zusammenfassung <math>c_{min,var}</math>.</i>	94

---

## Abkürzungsverzeichnis

### Elemente

Al	Aluminium
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
Cl	Chlor
Cu	Kupfer
F	Fluor
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
K	Kalium
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
N	Stickstoff
Na	Natrium
O	Sauerstoff
P	Phosphor
Pb	Blei
S	Schwefel
Si	Silizium
Zn	Zink

### Chemische Verbindungen

CaCl <sub>2</sub>	Kalziumchlorid
CaO	Kalziumoxid
CaSO <sub>4</sub>	Kalziumsulfat
Cl <sub>2</sub>	Chlor
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisenoxid (Hämatit)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Eisenoxid (Magnetit)
FeCl <sub>2</sub>	Eisenchlorid
FeCl <sub>3</sub>	Eisenchlorid
FeS	Eisensulfid
FeS <sub>2</sub>	Eisendisulfid
HCl	Chlorwasserstoff
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kaliumsulfat
KCl	Kaliumchlorid
N <sub>2</sub>	Stickstoff
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pyrosulfat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
Na <sub>3</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Natrium-Eisen-Trisulfat
NaCl	Natriumchlorid
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
O <sub>2</sub>	Sauerstoff



SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid

### Abkürzungen

A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
$\alpha$	Durchtrittsfaktor	
b	Kalibrierungsfaktor	[mmV/Ah]
c	Konzentration	[J/mol]
c <sub>0</sub>	Konzentration im Elektrolyten	[J/mol]
c <sub>min</sub>	kleinstmöglicher Korrekturfaktor	
D	Diffusionskoeffizient	[mol <sup>2</sup> s/kg m <sup>3</sup> ]
d(t)	Abzehrung	[mm]
E	Elektrodenpotential	[V]
312EMK	Elektromotorische Kraft	
e	elektrochemisches Äquivalent	[g/As]
e <sup>-</sup>	Elektron, negative Ladung 1,602·10 <sup>-19</sup>	[C]
E <sup>0</sup>	Standardpotential	[V]
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie	[J/mol]
F	Faraday Konstante	[J/V mol]
g	Abzehrung am Masseverlusting	[mm]
I	Strom	[A]
i	Stromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
I <sub>a</sub>	anodischer Strom	[A]
i <sub>a</sub>	anodische Teilstromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
I <sub>k</sub>	kathodischer Strom	[A]
i <sub>k</sub>	kathodische Teilstromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
J	Teilchenstromdichte	[mol/m <sup>2</sup> ·s]
k(t)	Abzehrrate	[mm/1000h]
KLW	Korrosionsleitwert	[A/ V]
Me	Metall	
$\Delta m$	Massendifferenz	[kg]
n	Stoffmenge einfach geladener Ionen	
n <sup>+</sup>	Stoffmenge positiv geladener Ionen	
P <sub>L</sub>	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert	[Ah/V]
P <sub>L,Messung</sub>	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert des Messsignals	[Ah/V]
R	universelle Gaskonstante	[J/mol K]
R <sub>E</sub>	Elektrolytwiderstand	[ $\Omega$ ]
R <sub>Ü</sub>	Übertrittswiderstand	[ $\Omega$ ]
R <sub>P</sub>	Polarisationswiderstand	[ $\Omega$ ]
T	Temperatur	[K] oder [°C]
t	Zeit	[h]
$\Delta t$	Zeitschritt	[h]
U	Spannung	[V]
$\eta$	Überspannung	[V]

## Kurzfassung

Für den ökonomisch und ökologisch effizienteren Betrieb von Dampfkesselanlagen ist die Untersuchung von Korrosionsvorgängen in Wärmetauschern, verursacht durch das Rauchgas aus einer Biomasse-Feuerung, notwendig. Aus diesem Grund wurden bei *Bioenergy 2020+* kurzzeitige Korrosionsversuche im Umfang von 300h Betriebszeit an einem üblichen Wärmetauscherstahl *13CrMo4-5* mit einer *ONLINE-Korrosionssonde* der Firma *Corrmoran GmbH* für die Erstellung eines empirischen Korrosionsmodells durchgeführt. Als Brennstoffe dienten *Waldhackgut*, *Weizenstrohpellets* sowie *Altholz*.

Für die Messung wird eine Ionen leitende Deckschicht benötigt, die sich erst während der *Eingangsphase* am Beginn des Versuchs aufbaut. Aufgrund der fehlenden Deckschicht wird daher zu Beginn der Messung der *Korrosionsleitwert* unterschätzt. Daraus ergeben sich systematische Messfehler.

Ziel dieser Arbeit war die Eruierung des Zusammenhanges zwischen Messfehler und Versuchszeit. Dabei stellten sich zwei systematische Messfehler als relevant heraus:

- Die Abzehrrate ist zum *Korrosionsleitwert* proportional. Daher wird die Abzehrrate während der *Eingangsphase* der Messung unterschätzt.
- Die Abzehrrate berechnet sich aus dem *Korrosionsleitwert*, multipliziert mit einem Kalibrierungsfaktor. Dabei ergibt sich der Kalibrierungsfaktor aus dem Verhältnis des gesamten korrosionsbedingten Materialverluste über die gesamte Versuchsdauer, dividiert durch den über denselben Zeitraum integrierten *Korrosionsleitwert*. Aufgrund des zu Beginn unterschätzten *Korrosionsleitwertes* wird der Kalibrierungsfaktor und somit die Abzehrrate, berechnet aus dem reproduzierbaren Signal, überschätzt.

Die Literaturrecherche zeigte, dass die Kinetik bei der Hochtemperaturkorrosion bei konstant gehaltenen korrosionsrelevanten Parametern einen linearen, parabolischen oder paralinen Verlauf einnehmen kann. Die kleinstmögliche Abzehrrate und somit der kleinstmögliche *Korrosionsleitwert* zu Beginn der Messung ergibt sich bei der Annahme eines linearen Verlaufs, welcher die möglicherweise erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion nicht mitberücksichtigt. Aus dieser Annahme konnte der kleinstmögliche Korrekturfaktor  $c_{min}$  berechnet werden. Dazu mussten aufgrund der durchgeführten

Parametervariationen die gesammelten Daten bei konstant gehaltenen Parametern gefiltert und aus den so gewonnenen Daten der zeitlich integrierte *Korrosionsleitwert*  $P_{L,Messung}$  gebildet werden. Das Verhältnis von  $P_{L,Messung}$  mit einem über die gesamte Versuchszeit konstant angenommenen zeitlich integrierten *Korrosionsleitwertes*  $P_{L,linear}$  ergibt den kleinstmöglichen Korrekturfaktor, welcher multipliziert mit den ursprünglich bei gleichen Parametern bestimmten Abzehraten eine neue Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  ergibt. Der Vergleich mit den Ergebnissen eines Langzeitversuches (2870h) unter ähnlichen Betriebsbedingungen in einem Biomasse-Heizkraftwerk (Brennstoff *Waldhackgut*) zeigte dadurch eine Verbesserung der Abweichung der Kurzzeitversuche von 125% auf 55%.

Aufgrund der durchgeführten Parametervariationen sowie der Temperaturschwankungen, verursacht durch Ein- und Ausschaltvorgänge der Anlage, haben diese bei konstanten Parametern bestimmten Korrekturfaktoren für die durchgeführten Kurzzeitversuche nur bedingt Gültigkeit.

Daher wurde in einem weiteren Schritt ein Korrekturfaktor  $c_{min,var}$  bestimmt, welcher alle Daten der Versuchsserie berücksichtigt. Dazu wurde das Signal der *Eingangsphase* durch ein gleichlanges reproduzierbares Signal, gemessen unter denselben Bedingungen am Ende der Versuchsserien, ersetzt. Es ergibt sich aus dem Verhältnis der zeitlich integrierten Korrosionsleitwerte  $P_{L,Messung}$  der Originalkurve zu  $P_{L,idealisiert}$  des idealisierten Verlaufs der Korrekturfaktor  $c_{min,var}$ . Dieser hat aufgrund der Berücksichtigung aller gesammelten Daten für alle bei den Versuchen bestimmten Abzehraten Gültigkeit. Die Multiplikation von  $c_{min,var}$  mit der für *Waldhackgut* ursprünglich bestimmten Abzehrrate ergab eine Reduktion der Abweichung auf 110%. Diese wird auf die im Gegensatz zur Langzeitmessung im Biomasse-Heizkraftwerk unterschiedliche Versuchsmethode (Abschalten der Versuchsanlage in der Nacht und an Wochenenden) sowie auf den unbekanntem Einfluss der möglicherweise erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion zurückgeführt.

Eine direkte Messung der Abzehrung mit Hilfe von mehreren Masseverlustungen wird empfohlen.

## Abstract

For an economically and ecologically efficient operation of steam boilers, the investigation of high temperature corrosion in heat exchangers, caused by the flue gases produced during biomass combustion, is necessary. Therefore short term corrosion experiments over around 300h have been carried out at the Austrian Bioenergy Competence Centre *Bioenergy 2020+*, using an online corrosion probe (provided by the company *Corrmoran GmbH*) and a specially designed combined packed bed/drop tube reactor. The steel investigated was the common superheater steel *13CrMo4-5*. Wood chips, wheat straw pellets and waste wood have been used as fuel. A conductive layer, which is formed over time, is necessary for the measurements. Due to the missing layer at the initial state of the experiment, the measured values are underestimated. Two systematic measurement errors affect these experiments:

- The corrosion rate is proportional to the measured electrical signal. Thereby the corrosion rate is underestimated at the beginning.
- The corrosion rate is calculated by the multiplication of the electrical signal and the calibration factor. The calibration factor is the ratio of the mass loss of the probe ring during the measurement and the integrated electrical signal over the whole measurement time. As a result of the underestimated electrical signal at the beginning, the calibration factor and therefore the corrosion rate is overestimated after the formation of the conductive layer.

As reported in literature the kinetics of high temperature corrosion can be assumed as *linear*, *parabolic* or *paralinear*. If one starts from the assumption of a linear kinetic, this leads to the lowest possible corrosion rate and consequently also to the lowest possible electrical signal at the beginning of the test runs. Higher corrosion rates, which are possible during the initial corrosion, cannot be considered by this approach. This assumption leads to the lowest possible correction factor  $c_{min}$ . To follow this procedure, as a first step the electrical signal had to be filtered of constant parameters.  $C_{min}$  is the ratio of the integrated filtered electrical signal and the constant signal under the assumption of a linear kinetic. The new corrosion rate  $k(t)_{neu}$  is calculated by multiplying  $c_{min}$  with the

original corrosion rate. Comparisons of  $k(t)_{neu}$  with the results of a long-term test run (2870h) in a combined heat and power plant (fuel *wood chips*) have shown that the original deviation between the measured corrosion rates could be reduced from 125% to 55% by this procedure. Because the use of  $c_{min}$  is limited to test runs with constant parameters, a new correction factor  $c_{min,var}$  has been developed as a next step in order to gain an approach which is closer to real test run conditions.

In order to calculate  $c_{min,var}$  the electrical signal gained at the beginning was replaced by a reproduceable signal measured of conditions at the end of the test runs.  $C_{min,var}$  is the ratio of the original signal integrated over the whole measurement time and the integrated new idealized signal. Because all measurement data have been considered for the calculation of  $c_{min,var}$ , this correction factor can be used for the calculation of  $k(t)_{neu}$  which is valid for all original corrosion rates achieved during the short-term test runs. The comparison of  $k(t)_{neu}$  with the results of the long-term test run showed that the original deviation between the measured corrosion rates are just reduced from 125% to 110%. The rather low reduction of the deviation is maybe caused by the different experimental methods. The reactor used for the short-term test runs had to be switched of over night and weekends. Furthermore, the influence of possibly higher corrosion rates during initial corrosion are not considered.

For this reason the direct study of the corrosion with mass loss rings is recommended for future work.

# 1 Einleitung

Nach einer Erhebung der *Statistik Austria von 2011* hat sich der Gesamtenergie-Bruttoinlandsverbrauch Österreichs von 1970 bis 2010 auf 1.457PJ erhöht und somit in den letzten vier Jahrzehnten rund verdoppelt [Tabelle 1-1].

<i>in Terajoule (10<sup>12</sup> Joule)</i>	<b>1970</b>	<b>1980</b>	<b>1990</b>	<b>2000</b>	<b>2010</b>
<b>Bruttoinlandsverbrauch</b>	796.846	990.647	1.052.193	1.224.477	1.457.662
<b>Energetischer Endverbrauch (EE)</b>	567.233	701.433	766.509	941.289	1.119.154
<i>davon für</i>					
<b>Verkehr</b>	-	-	-	303.130	378.325
<b>Raumheizung, Klimaanlage, Warmwasser</b>	-	-	-	291.534	338.167
<b>Beleuchtung &amp; EDV</b>	-	-	-	29.236	37.330
<b>Dampferzeugung</b>	-	-	-	78.854	92.466
<b>Industrieöfen</b>	-	-	-	139.830	159.945
<b>Standmotoren</b>	-	-	-	97.175	110.963
<b>Elektrochemische Zwecke</b>	-	-	-	1.529	1.958

Tabelle 1-1: Gesamtenergieverbrauch.

**Erläuterung:** Gesamtenergieverbrauch Österreichs von 1970 bis 2010. Zum Vergleich: Der weltweite Energiebedarf lag 2009 bei 509EJ/a. Quellen [1] und [2]

Um diesen hohen Energiebedarf zu decken und dabei den Ausstoß von klimaschädigenden Schadstoffen zu senken, gewinnt Biomasse als regenerativer Energieträger ständig an Bedeutung.

In Österreich werden rund 233,4 PJ/a des Bruttoinlandsverbrauchs durch Bioenergie gedeckt. Dabei sind Hackschnitzel, Sägebrennprodukte und Rinde mit 28,5% und Brennholz mit 27% die wichtigsten Biomasse-Energiequellen (Stand 2009).

Die energetisch bedeutendste Nutzungsart für Biomasse stellt die Verbrennung zur Wärme- und Stromerzeugung dar. Tabelle 1-2 zeigt dabei die Entwicklung von 2005 bis 2009 sowie das mögliche Potential bis zum Jahr 2020 zur Wärme- und Stromerzeugung der gesamten Biomasse, sowie für den Energieträger Holz. [3] [4]

	2005	2009	Potential 2020
<b>Wärme aus Biomasse</b>	[PJ]	[PJ]	[PJ]
<i>Holz- basiert</i>	97,2	95,4	110,9
<i>Wärme aus Biomasse- gesamt</i>	128,5	143,5	180,9
<b>Strom aus Biomasse</b>	[PJ]	[PJ]	[PJ]
<i>Holz- basiert</i>	2,6	7,3	9,3
<i>Strom aus Biomasse- gesamt</i>	9,3	15,5	20,7

Tabelle 1-2: Potentialanalyse.

**Erläuterung: Energetischer Endverbrauch von Bioenergie in Österreich - Entwicklung und Potentiale von 2005 bis 2020. Quelle [3]**

Es ist ersichtlich, dass auch in Zukunft in Österreich die Verbrennung von Biomasse zur Wärme- und Stromerzeugung eine wesentliche Rolle einnehmen wird. Holz- basierte Energieträger stellen dabei den größten Anteil.

In diesem Zusammenhang gewinnt die Untersuchung der Korrosionsvorgänge in Biomasse-befeuerten Anlagen, besonders jene im Bereich der Wärmetauscher, an Bedeutung. Die Korrosionsvorgänge können dort zu Deckschichten und Belägen führen, die den Wärmeübergang vom Rauchgas auf die Wärmetauscherflächen mindern. Die bereitgestellte Wärmeenergie der verbrannten Biomasse kann dadurch nicht optimal genutzt werden. Weiters führen diese Korrosionsvorgänge zu einem Abtrag des Metalls, die kurze Serviceintervalle nötig machen und die Lebensdauer der Anlage stark beeinflussen. Genaue Kenntnisse der Korrosionsvorgänge und der Einflussparameter auf die Korrosion würden einen optimalen Betrieb der Anlage ermöglichen.

Aus diesem Grund wurden bei *Bioenergy 2020+* für die Erstellung eines empirischen Korrosionsmodells für den Überhitzerbereich eines Wärmetauschers kurzzeitige Korrosionsversuche (um die 300h Betriebszeit) mit den Brennstoffen Waldhackgut, Altholz und Weizenstrohpellets durchgeführt. Dabei soll der Einfluss der korrosionsrelevanten Parameter *Rauchgas-* und *Stahloberflächentemperatur*, sowie *Rauchgasgeschwindigkeit* an einem typischen Überhitzerstahl *13CrMo4-5* untersucht

werden. Aufgrund des im Vergleich zu fossilen Brennstoffen hohen Chlorgehalts von Biomasse geht man von einer chlorkatalysierten aktiven Oxidation aus.

Die elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen wurden mit einer *ONLINE-Korrosionssonde* der Firma *Corrmoran GmbH* durchgeführt.

Die Korrosionssonde benötigt für die korrekte Messung der Korrosionsrate eine Ionen leitende Deckschicht, die sich jedoch erst durch den Korrosionsvorgang und durch die Ablagerungen aus dem Rauchgas auf der Sonde bildet. Der Einfluss dieser Eingangsphase, in der diese Deckschicht noch nicht existiert und das Signal der Sonde keine Aussage über die tatsächlich vorhandene Korrosionsrate gibt, wird mit zunehmender Messdauer kleiner. Logistische und finanzielle Gründe setzen jedoch einer Versuchsreihe eine zeitliche Grenze.



## 2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung und Ziele der Diplomarbeit sind in diesem Kapitel in chronologischer Reihenfolge aufgelistet.

- Durchführung einer umfassenden Literaturrecherche zum Thema *Hochtemperaturkorrosion* in Biomasse-befeuerten Anlagen. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine bereits bestehende Literaturdatenbank zum Thema *Hochtemperaturkorrosion* erweitert.
- Beschaffung und Aufbereitung der repräsentativen Brennstoffe *Weizenstrohpellets* und *Altholz*.
- Mitwirkung bei der Betreuung der Versuchsanlage für die kurzzeitigen Versuchsserien mit den Brennstoffen *Weizenstrohpellets* sowie *Altholz*, deren Daten als Grundlage für die Erstellung des *empirischen Korrosionsmodells* dienen.
- Mithilfe bei der Auswertung der Daten der Versuchsserie mit *Weizenstrohpellets* und *Altholz* für die Erstellung des *empirischen Korrosionsmodells* an einem Überhitzerstahl *13CrMo4-5*.
- Auswertung der Daten für die Brennstoffe *Waldhackgut*, *Weizenstrohpellets* und *Altholz* bezüglich des Zusammenhangs zwischen Messzeit und Messfehler, der aufgrund der Messmethode der *Online-Korrosionssonde* verursacht wird.
- Ziel dieser Arbeit war, mögliche Korrekturfaktoren sowie Lösungsansätze zur Vermeidung oder Reduktion möglicher systematischer Messfehler für zukünftige

kurzzeitige Korrosionsuntersuchungen, durchgeführt mit der *Online-Korrosionssonde*, zu finden und zu diskutieren.

### 3 Theorie

Der Begriff „Korrosion“ wird vom lateinischen Ausdruck „*corrodere*“ „zernagen“ abgeleitet.

Nach DIN50900<sup>1</sup> ist *Korrosion* folgendermaßen definiert:

*Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteiles oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer (nicht elektrochemischer) oder metallphysikalischer Natur sein.*

Korrosion kann grundsätzlich in *Niedertemperatur-* sowie in *Hochtemperaturkorrosion* eingeteilt werden. Dabei wird die Korrosion aufgrund des *Aggregatzustandes* des Elektrolyten unterschieden. Wird der Taupunkt des Elektrolyten unterschritten und liegt dieser in wässriger Form vor, spricht man von einer Niedertemperaturkorrosion.

Bei einer Biomasse-befeuerten Anlage kann diese Reaktion durch Wasser oder durch Schwefelverbindungen, welche aus dem Rauchgas auskondensieren, verursacht werden. Die Hochtemperaturkorrosion ist hingegen die *direkte Reaktion des Rauchgases mit dem Metall* bzw. die Reaktion eines *schmelzflüssigen* oder *festen Elektrolyten* mit dem Werkstoff.

Die genaue Definition nach DIN50900 lautet: „*Oxidation eines Metalls in heißen Gasen mit Ausbildung einer Deckschicht, durch welche ein Elektronenstrom fließt und Ionen wandern, definiert. Die Metalloxidation und die Reduktion des Oxidationsmittels finden an der inneren oder äußeren Phasengrenze der Deckschicht statt.*“

Üblicherweise wird die Temperaturgrenze zwischen Nieder- und Hochtemperaturkorrosion im Bereich von 200°C angegeben [23].

---

<sup>1</sup> DIN: Deutsches Institut für Normungen, Am DIN-Platz, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin.

Bei sehr kleinem Ohmschen Widerstand der Depositionsschicht können mit Hilfe der in der Definition beschriebenen leitenden Deckschicht auch Korrosionsmessungen durchgeführt werden. Dabei wird unter Anlegen einer Überspannung ein Elektronenstrom gemessen, mit dem der Austrittswiderstand der Ionen aus dem Metall bestimmt werden kann. Da die leitende Depositionsschicht zu Beginn der Messung noch nicht existiert, entstehen verschiedene Messproblematiken, die besonders bei kurzen Korrosionsversuchen (weniger als 600h Betriebszeit) einen großen Einfluss auf die Messgenauigkeit ausüben.

In den folgenden Kapiteln wird auf die für das Verständnis dieser systematischen Messfehler nötigen Grundlagen der elektrochemischen Korrosion, sowie der Korrosionsmessung mittels Korrosionsleitwertmessung eingegangen. Diese Grundlagen erklären die Korrosion in einem wässrigen Elektrolyten, sie gelten im Wesentlichen jedoch auch für die Hochtemperaturkorrosion.

Auf die geltenden Zeitgesetze der Hochtemperaturkorrosion wird im Unterkapitel 3.6 *Zeitgesetze der Hochtemperaturkorrosion* eingegangen.

### **3.1 Aufbau eines Wärmetauschers**

Grundsätzlich können Wärmetauscher in

- Rekuperatoren
- Regeneratoren und in
- Mischwärmetauscher

unterteilt werden.

Beim Mischwärmetauscher wird die Wärme durch Durchmischung der Medien übertragen. Wenn derselbe Wärmespeicher abwechselnd von zwei verschiedenen Medien durchströmt und dabei Wärme von einem auf das andere Medium übertragen wird, spricht man von einem Regenerator. Bei Rekuperatoren werden hingegen die Medien durch eine Trennwand separat aneinander vorbeigeführt. Dies kann nach

- dem Gleichstromprinzip

- dem Gegenstromprinzip oder
- dem Kreuzstromprinzip

geschehen.

Die Temperaturverläufe über die Länge des Wärmetauschers sowie das Arbeitsprinzip der verschiedenen Rekuperatoren sind in Abbildung 3-1 dargestellt.

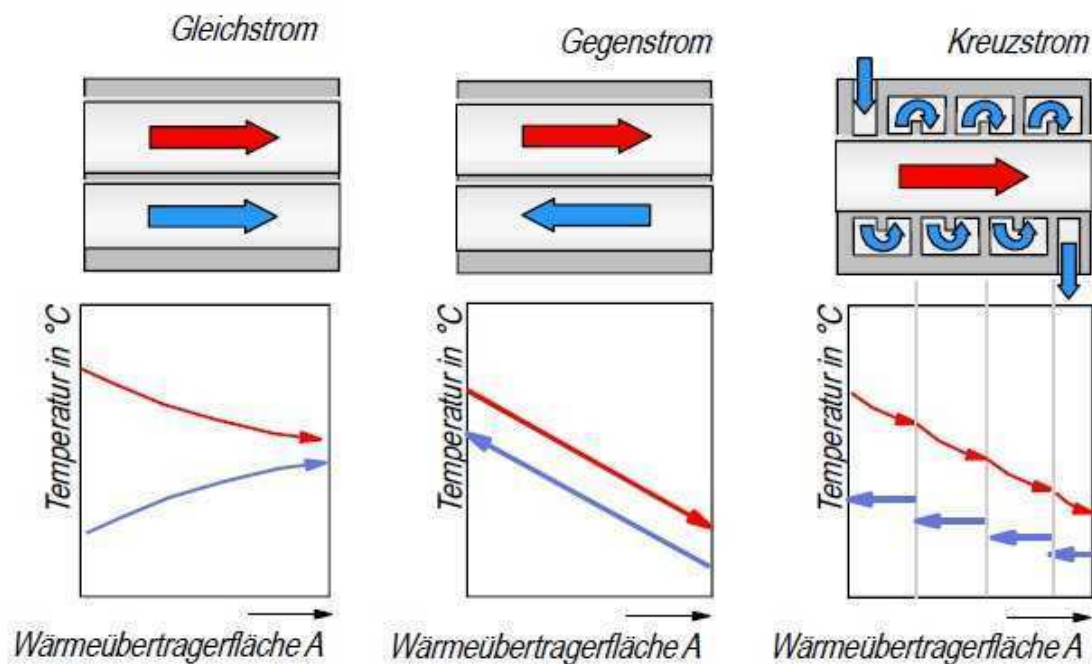


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines Gleich-, Gegen- und Kreuzstromrekuperators.

**Erläuterung:** Die Pfeile geben die Strömungsrichtung der Medien an. Der rote Pfeil kennzeichnet das wärmere, der blaue Pfeil das kühlere Fluid. Quelle [5]

Wärmetauscher von Dampfkesselanlagen arbeiten üblicherweise nach dem Prinzip eines Rekuperators und dienen der Wärmeübertragung zwischen dem Rauchgas und einem beliebigen Medium. Die übertragene Energie kann in mechanische Energie zur Stromerzeugung gewandelt oder für Heizzwecke verwendet werden.

Moderne Wärmetauscher sind aus Effizienzgründen dazu in mehrere Abschnitte geteilt, in denen verschiedene Temperaturen des Rauchgases und des Mediums, auf welches die Wärmeenergie übertragen werden soll, herrschen. Dabei unterscheidet man den *Economiser*, der das Medium mit der Restwärme des Rauchgases vorwärmt, den *Dampferzeuger*, in dem das Medium durch die übertragene Wärme verdampft und den

*Überhitzer*, in dem der Dampf eine weitere Temperaturerhöhung erfährt. Durch die hohen Temperaturen, die im Überhitzer herrschen, erfahren dessen Rohre und Wände den stärksten Korrosionsangriff. [6]

Die Korrosionsuntersuchungen, die in dieser Arbeit besprochen werden, betreffen den Bereich des Überhitzers.

### 3.2 Grundlagen der Thermodynamik

Jedes System in der Natur strebt nach dem geringsten thermodynamischen Potential. Die Änderung des thermodynamischen Potentials wird durch die freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G$  nach Gleichung 3-1 beschrieben.

$$\Delta G = \Delta U + p \cdot \Delta V - T\Delta S \quad (3-1)$$

$\Delta U$	Änderung der innere Energie	[J]
$p$	Druck	[Pa]
$\Delta V$	Änderung des Volumens	[m <sup>3</sup> ]
$T$	Temperatur	[K]
$\Delta S$	Änderung der Entropie	[J/K]

Verringert sich im Zuge einer chemischen Reaktion die freie Enthalpie  $G$ , so läuft die Reaktion freiwillig und spontan ab. Wird dabei  $G$  minimiert, so ist das System im Gleichgewicht.

Wird bei der Reaktion insgesamt Energie frei und verringert sich dabei die freie Enthalpie  $G$ , so spricht man von einer exothermen Reaktion. Wird Energie verbraucht, nennt man solche Reaktionen endotherm [Abbildung 3-2].

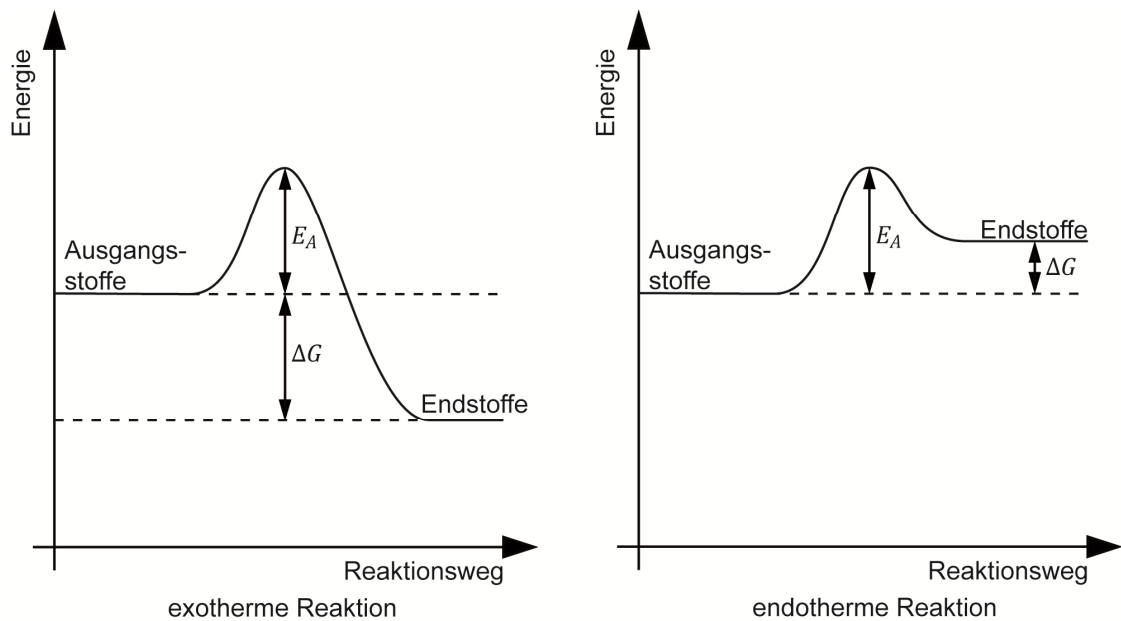


Abbildung 3-2: Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion.

**Erläuterung:** Das Produkt kann einen exothermen oder endothermen Endzustand einnehmen, je nachdem ob Energie verbraucht oder an die Umgebung freigegeben wird.

Viele exotherme Reaktionen besitzen niedrige Aktivierungsenergien, sodass sie bereits bei natürlichen Umgebungsbedingungen spontan ablaufen. Als Beispiel kann die Umwandlung von Eisen zu Eisenoxid in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff genannt werden.

Der Gleichgewichtszustand kann nach Gleichung 3-1 bei *isothermen* (Reaktion bei konstanter Temperatur) und *isobaren* (Reaktion bei konstantem Druck) Reaktionen durch die Änderung der *inneren Energie*, des *Volumens* sowie der *Entropie* erreicht werden. Die zwei wichtigen Größen des thermodynamischen Potentials sind dabei die innere Energie  $U$  und die Entropie  $S$ , da bei chemischen Reaktionen die Volumenänderung vernachlässigbar klein ist.

Die Entropie  $S$  soll für ein besseres Verständnis anhand einer Analogie erklärt werden: *P.J. Gellings* [7] vergleicht die Entropie  $S$  mit dem Streben der Natur, eine maximale statistische Verteilung anzunehmen. Als einfaches Beispiel kann dabei ein Farbtropfen in einem Wasserglas betrachtet werden, dessen Farbmoleküle sich mit den

Wassermolekülen durchmischen. Die Entropie dieses Farbtropfen-Wassersystems nimmt dabei mit der Durchmischung zu. Bei Betrachtung eines geschlossenen Gesamtsystems kann die Entropie  $S$  nicht kleiner werden und niemals negativ sein. [7] [8]

### 3.3 Elektrochemische Zelle und Potentialdifferenz

Wird ein *Metall* in einen Elektrolyten getaucht, so gehen *Metallionen* aus dem Metall in Lösung oder es scheiden sich Metallionen aus dem Elektrolyten am Metall ab [Gleichung 3-2].



Me	Metall
n	Stoffmenge einfach geladener Elektronen
n+	Stoffmenge positiv geladener Ionen
e <sup>-</sup>	Elektron

Es wird zwischen der *kathodischen* Reaktion (*Reduktion*), bei der sich die Ladungsträger am Metall anlagern, und der *anodischen* Reaktion (*Oxidation*), bei der die Ionen die Elektrode verlassen, unterschieden.

Beide Reaktionen passieren unter Minimierung der freien Enthalpie  $G$ . Das System Metall-Elektrolyt strebt einen Gleichgewichtszustand an.

Das Metall stellt eine Elektrode dar. Ionen, die eine zur Elektrode entgegengesetzte Ladung besitzen, können sich an dieser ablagern. Wenn die von den Ionen an das Metall abgegebenen Elektronen nicht mehr abgeführt werden können, entsteht eine *starre* und *diffuse Doppelschicht*. Dabei baut sich ein Potential  $E$  auf, welches in der, in Abbildung 3-3 dargestellten, *diffusen Doppelschicht* mit größer werdendem Abstand zur Metalloberfläche langsam abnimmt. Die gesamte Doppelschicht stellt dabei die Grenze zwischen Elektronenleiter (Metall) und Ionenleiter (Elektrolyten) dar.



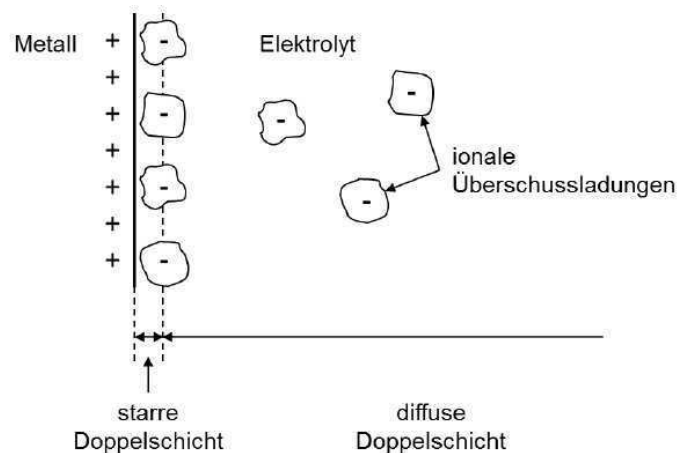


Abbildung 3-3: Starre und diffuse Doppelschicht einer kathodischen Reaktion.

**Erläuterung:** Die gesamte Doppelschicht stellt die Grenze zwischen Elektronenleiter (Metall) und Ionenleiter (Elektrolyt) dar. Quelle [9]

Dieses Potential kann in einer *elektrochemischen Zelle* relativ zu einer *Referenzelektrode* bestimmt werden. Eine Erhebung des Absolutpotentials  $E$  einer Einzelelektrode ist nicht möglich.

Bei der elektrochemischen Zelle befinden sich zwei verschiedene Metalle in zwei Elektrolytlösungen, die durch eine Ionen leitende Membran voneinander getrennt sind. Die Elektrolytlösungen müssen dabei, wie zuvor beschrieben, Ionen des eingetauchten Metalls beherbergen. Am unedleren Metall läuft die anodische Teilreaktion ab. Metallionen gehen aus dem Metall in Lösung und hinterlassen im Metall Elektronen, welche die Elektrode negativ laden. Beim edleren Metall lagern sich hingegen positiv geladene Metallionen am Metall ab. Dadurch wird die Elektrode positiv geladen. Das durch die beiden Teilreaktionen aufgebaute Potential, auch Elektromotorische Kraft  $EMK$  genannt, kann durch einen hochohmigen Voltmeter mit Hilfe einer Referenzelektrode bestimmt werden.

Das Potential  $E$  einer Teilreaktion ist bei Gleichgewicht durch die *Nernstsche Gleichung* 3-3 definiert.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Re}}\right) \quad (3-3)$$

---

E	Elektrodenpotential	[V]
$E^0$	Standardpotential	[V]
F	Faraday Konstante	[J/V mol]
R	universelle Gaskonstante	[J/mol K]
T	Temperatur	[K]
n	Stoffmenge einfach geladener Ionen	
$a_{\text{Ox}}$	Aktivität der oxidierten Phase	
$a_{\text{Re}}$	Aktivität der reduzierten Phase	

Das Standardpotential  $E^0$  kann aus der tabellierten elektrochemischen Spannungsreihe abgelesen werden, deren Nullpunkt eine frei gewählte Referenzelektrode, die Wasserstoffelektrode, darstellt. Es kommt zu einer Korrosion der Anode, wenn das Potential  $E_A$  an der Anode kleiner als das Potential  $E_K$  an der Kathode ist.

Die Thermodynamik gibt Auskunft über die Richtung einer chemischen Reaktion, jedoch nicht über deren Geschwindigkeit. Bei Korrosionsvorgängen ist jedoch die Betrachtung der Korrosionsgeschwindigkeit von Bedeutung, da diese Aufschluss über Lebensdauer von Bauteilen gibt.

Im folgenden Kapitel 3.4 soll auf die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen eingegangen werden. [7] [10]

### 3.4 Elektrochemische Kinetik

Bei Einzelelektroden ist die Reaktion nach der Formel 3-2 nur dann im Gleichgewicht, wenn der anodische, positiv gezählte Strom  $I_a$  und der kathodische, negativ gezählte Strom  $I_k$  gleich groß sind und beide Ströme sich dadurch kompensieren [Gleichung 3-4].

$$I_a + I_k = 0 \quad (3-4)$$

Befindet sich das System nicht im Gleichgewicht, so besteht ein Potential, welches bei der Einzelelektrode durch die Überspannung  $\eta$  in V charakterisiert ist. Diese Überspannung verursacht einen Stromfluss von oder zur Elektrode, da die beiden Teilströme der Anode und der Kathode unterschiedlich groß sind und sich nicht mehr kompensieren [Gleichung 3-5].

$$I = I_a + I_k \quad (3-5)$$

$I$  bezeichnet den Stromfluss der positiven Ladungsträger und ist nach dem *Faradayschen Gesetz* zum chemischen Umsatz an der Elektrode proportional (Gleichung 3-6).

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = e \cdot I \quad (3-6)$$

Der Strom  $I$  ergibt, multipliziert mit dem elektrochemischen Äquivalent  $e$  des umgesetzten Stoffes, die durch die Reaktion umgesetzte Masse  $\Delta m$  pro Zeit  $\Delta t$ . Das *Faradaysche Gesetz* kann mit Hilfe von Gleichung 3-7 auch nach Gleichung 3-8 geschrieben werden.

$$e = \frac{M}{n \cdot F} \quad (3-7)$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \quad (3-8)$$

$e$	elektrochemisches Äquivalent	[g/As]
$\Delta m$	Masse	[g]
$\Delta t$	Zeit	[s]
$n$	Stoffmenge	[mol]
$F$	Faraday Konstante	[C/mol]
$M$	Molare Masse	[g/mol]
$I$	Strom	[A]

Bezieht man nach Gleichung 3-9 den Strom  $I$  auf die Elektrodenfläche  $A$ , so erhält man eine zur Abzehrrate proportionale Größe der Stromdichte  $i$  mit der Einheit  $A/m^2$ .

$$i = \frac{I}{A} \quad (3-9)$$

Die Abweichung vom Gleichgewichtspotential, welches sich bei *Einfachelektroden* in einem Elektrolyt nach der *Nernstschen Gleichung* 3-3 einstellt, wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet. Bei *Mehrfachelektroden* (zwei oder mehrere miteinander leitend verbundene Elektroden) wird diese Abweichung *Polarisationsüberspannung* genannt.

Die Geschwindigkeit einer Gesamtreaktion und somit des Stoffumsatzes hängt bei nacheinander ablaufenden Reaktionen immer vom langsamsten Reaktionsschritt ab. Bei der Korrosion kann dieser durch den *diffusionsbestimmten Ladungstransport*, das heißt vom Stofftransport von oder zur Elektrode, oder durch den *durchtrittsbestimmten Ladungstransport*, dem Austritt der Metallionen aus der Elektrode, bestimmt sein.

Im folgenden Abschnitt soll nun ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $i$ , d.h. für den Stoffumsatz, und den für die jeweiligen Transportvorgänge charakteristischen Parameter hergeleitet werden.

### **Diffusionsbestimmter Ladungstransport**

Falls der Transport der Ionen von oder zur Elektrode *geschwindigkeitsbestimmend* ist, spricht man von einem *diffusionsbestimmten Ladungstransport*. Dabei bewegen sich die Ionen aufgrund eines Konzentrationsunterschiedes im Elektrolyten.

Diese Diffusion kann mit dem *1. Fickschen Gesetz* nach Gleichung 3-10 beschrieben werden, wobei  $D$  in  $\text{mol}^2/\text{s}/\text{kg}/\text{m}^3$  den Diffusionskoeffizient,  $J$  in  $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  die Teilchenstromdichte und  $\partial c/\partial x$  in  $\text{J}/\text{mol}/\text{m}$  den Konzentrationsgradienten darstellen.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3-10)$$

Dabei kann zur einfacheren mathematischen Beschreibung angenommen werden, dass die Konzentration  $c_0$  im Elektrolyten konstant ist und in der Diffusionsgrenzschicht linear mit  $c$  abnimmt.

Die Gleichungen 3-8 und 3-10 können wie folgt in Gleichung 3-11 zusammengefasst werden:

$$i = -n \cdot F \cdot D \frac{c_0 - c}{\delta} \quad (3-11)$$

Die maximal mögliche Grenzstromdichte lässt sich nach *P. J. Gellings* [7] aus der Gleichung 3-11 folgendermaßen definieren:

$$i = -n \cdot F \cdot D \frac{c_0}{\delta} \quad (3-12)$$

$i$	Stromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
$F$	Faraday Konstante	[C/mol]
$D$	Diffusionskoeffizient	[mol <sup>2</sup> s/kg m <sup>3</sup> ]
$n$	Stoffmenge einfach geladener Ionen	
$\delta$	Diffusionsgrenzschichtdicke	m
$c_0$	Konzentration im Elektrolyten	[J/mol]
$c$	Konzentration	[J/mol]

### Durchtrittsbestimmter Ladungstransport

Ist das Herauslösen bzw. Ablagern der Ionen aus/auf dem Metall der langsamste Teilschritt, so spricht man von einem *durchtrittbestimmten Ladungstransport*. Dieser lässt sich über das *Arrhenius-Gesetz* nach Gleichung 3-13 für thermisch aktivierte Prozesse beschreiben, wobei  $k$  in mm/1000h der Abzehrrate (Reaktionsrate),  $k_0$  in mm/1000h einer Geschwindigkeitskonstante,  $E_A$  in J/mol der Aktivierungsenergie,  $R$  in J/mol·K der Gaskonstante und  $T$  in K der Temperatur entspricht:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3-13)$$

Da geladene Teilchen an den Reaktionen teilnehmen, gelten für Anode und Kathode folgende Gleichungen:

Anode:

$$i_a = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \quad (3-14)$$

Kathode:

$$i_k = -i_0 \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \quad (3-15)$$

Für den Durchtrittsfaktor  $\alpha$  können dabei Werte zwischen 0 und 1 angenommen werden, wobei dieser meist bei 0,5 liegt.

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich die Gesamtstromdichte  $i$  nach der *Butler-Volmer-Gleichung* wie folgt berechnen:

$$i = i_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (3-16)$$

Die *Butler-Volmer-Gleichung* 3-16 lässt sich für kleine Überspannungen im Bereich  $|\eta| < 0,01\text{V}$  linearisieren:

$$i = i_0 \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad (3-17)$$

Für die Gleichungen 3-14 bis 3-17 gilt folgende Nomenklatur:

$i$	Stromdichte	$[\text{A}/\text{m}^2]$
$i_0$	Austauschstromdichte, bei Gleichgewichtspotential $\eta=0$	$[\text{A}/\text{m}^2]$
$i_a$	anodische Teilstromdichte	$[\text{A}/\text{m}^2]$
$i_k$	kathodische Teilstromdichte	$[\text{A}/\text{m}^2]$
$\alpha$	Durchtrittsfaktor	

F	Faraday Konstante	[C/mol]
R	universelle Gaskonstante	[J/mol·K]
T	Temperatur	[K]
n	Stoffmenge einfach geladener Ionen	
$\eta$	Überspannung	[V]

Die linearisierte Form der *Butler-Volmer-Gleichung* 3-17 entspricht dabei der Steigung der Stromdichte-Spannungskurve einer Einfeldelektrode um den Ursprung (siehe Abbildung 3-4).

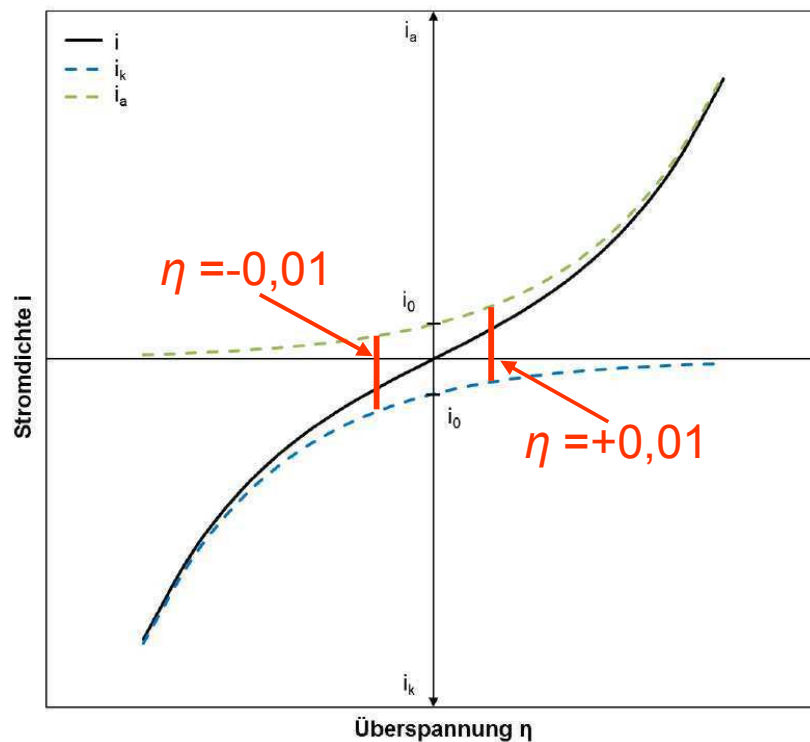


Abbildung 3-4: Stromdichte-Spannungskurve der Einfeldelektrode.

**Erläuterung:** Stromdichte-Spannungskurve der Einfeldelektrode bei durchtrittsbestimmter Elektrodenreaktion.  $i_a$  und  $i_k$  stehen für anodische bzw. kathodische Teilstromdichten. Diese ergeben zusammen nach der Butler-Volmer-Gleichung 3-16 die Gesamtstromdichte  $i$ . Im gekennzeichneten Bereich der Überspannung  $|\eta| < 0,01$  V ist die linearisierte Form der Butler-Volmer-Gleichung 3-17 zulässig. Quelle [8]

Dabei ist die Stromdichte nach dem *Faradayschen Gesetz* 3-8 proportional zur Abzehrrate. Den für Mehrfeldelektroden interessanten Polarisationswiderstand  $R_p$

Gleichung 3-18 erhält man aus dem reziproken Wert der linearisierten Form der *Butler-Volmer-Gleichung* 3-17 unter Berücksichtigung der Elektrodenfläche  $A$ .

$$\frac{R \cdot T}{A \cdot n \cdot F \cdot i_0} = \frac{\eta}{i \cdot A} = R_p \quad (3-18)$$

Es ist zu berücksichtigen, dass der Elektrolytwiderstand  $R_E$  in den meisten Fällen gegenüber dem Übertrittswiderstand  $R_U$  vernachlässigt werden kann. In diesem Fall gilt der Zusammenhang nach Gleichung 3-19.

$$R_U = R_p \quad (3-19)$$

Der Übertrittswiderstand  $R_U$  ist nach *P. J. Gellings* [7] jener Widerstand, den die  $Fe$ -Ionen beim Austritt aus dem Metall überwinden müssen. Somit ist  $R_U$  bei durchtrittsbestimmten Prozessen charakteristisch für den Korrosionsangriff.

Für die Messung der Korrosion wird der Begriff *Korrosionsleitwert*  $KLW$  eingeführt, der bei vernachlässigbarem Elektrolytwiderstand  $R_E$  nach Gleichung 3-20 dem reziproken Wert des Übertrittswiderstandes  $R_U$  entspricht. [7] [8]

$$KLW = \frac{i \cdot A}{\eta} = \frac{1}{R_U} \quad (3-20)$$

Für die Gleichungen 3-18 bis 3-20 gilt folgende Nomenklatur:

KLW	Korrosionsleitwert	[A/ V]
i	Stromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
i <sub>0</sub>	Austauschstromdichte, bei Gleichgewichtspotential $\eta=0$	[A/m <sup>2</sup> ]
$\alpha$	Durchtrittsfaktor	
F	Faraday Konstante	[C/mol]
R	universelle Gaskonstante	[J/mol·K]
T	Temperatur	[K]
n	Stoffmenge einfach geladener Ionen	



---

$\eta$	Überspannung	[V]
$R_{\bar{U}}$	Übertrittswiderstand	[ $\Omega$ ]
$R_p$	Polarisationswiderstand	[ $\Omega$ ]

### 3.5 Korrodierendes Metall: die Mischelektrode

Ein korrodierendes Metall stellt eine *Mischelektrode* dar, bei der beide Teilreaktionen, die *anodische* und die *kathodische* Reaktion, an verschiedenen Orten der Oberfläche gleichzeitig ablaufen. Dabei hat jede Reaktion ihr Ruhepotential  $E_R$ . Es kommt zur Korrosion, wenn das *anodische* Ruhepotential kleiner als das *kathodische* Ruhepotential, sprich  $E_{R,A} < E_{R,K}$ , ist (vgl. Kapitel 3.3). Von den *anodischen* Bezirken fließen Elektronen, die bei der Oxidation unter Bildung von positiven Metallionen frei werden, zu den *kathodischen* Bereichen des Metalls, an denen die Reduktionsreaktion stattfindet.

Geht man von einem *durchtrittsbestimmten Ladungstransport* (vgl. Kapitel 3.4) aus, kann das *Stromdichte-Spannungsdiagramm* einer *Mischelektrode* nach Abbildung 3-5 aus der Kombination von zwei Einzeldiagrammen (vgl. Abbildung 3-4) erstellt werden. Der Korrosionsleitwert  $KLW$  kann für kleine Überspannungen  $|\eta| < 0,01V$  nach Kapitel 3.4, Gleichung 3-20 bestimmt werden.

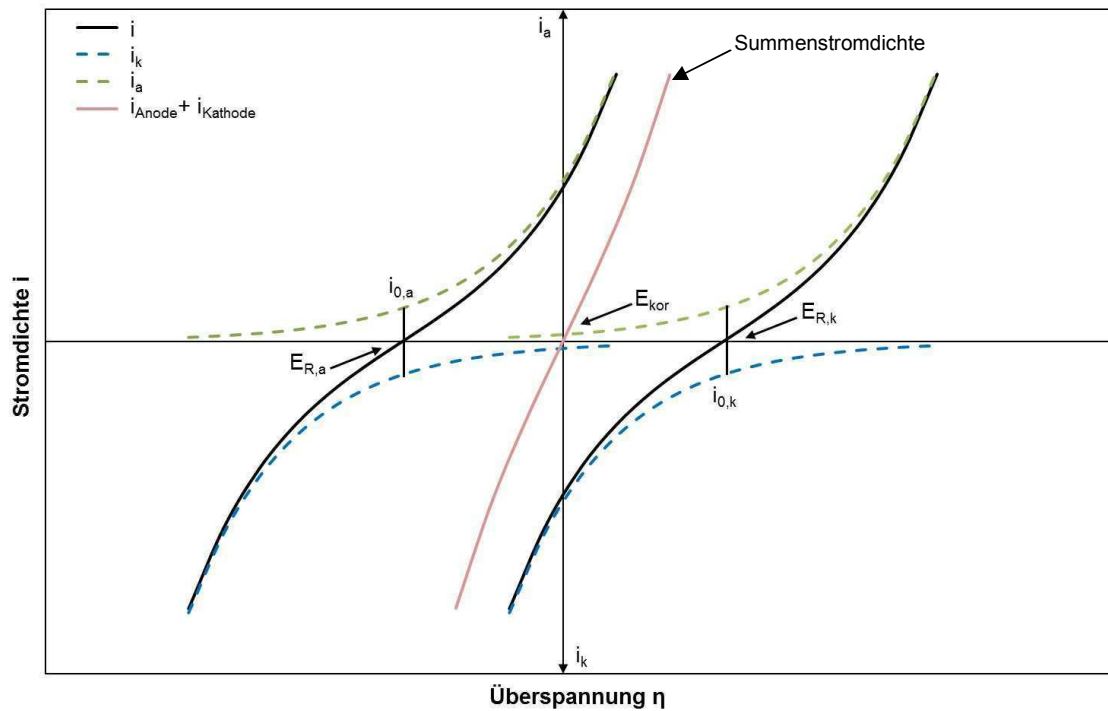


Abbildung 3-5: Kombination zweier Stromdichte-Spannungskurven.

**Erläuterung:** Kombination zweier Stromdichte-Spannungskurven von Einzelelektroden. Das Diagramm der Mischelektrode gilt für den durchtrittsbestimmten Ladungstransport. Quelle [8]

Es stellen sich ein Korrosionspotential  $E_{kor}$  und eine Summenstromdichte  $i$  aus der anodischen Stromdichte  $i_{Anode}$  und der kathodischen Stromdichte  $i_{Kathode}$  nach Abbildung 3-5 ein.  $E_{kor}$  entspricht der Elektromotorischen Kraft  $EMK$  der Gesamtreaktion (vgl. Kapitel 3.3). [7] [8] [10]

### 3.6 Zeitgesetze der Hochtemperaturkorrosion

Die Hochtemperaturkorrosion ist die *direkte Reaktion* des Metalls mit der *Gasphase* bzw. mit einem *schmelzflüssigen* oder *festen Elektrolyten*.

In den bisherigen Kapiteln wurden die Grundlagen, die im Allgemeinen auch für die Hochtemperaturkorrosion gelten, anhand der Korrosion mit einem *wässrigen Elektrolyten* erklärt. Die *schmelzflüssige* bzw.  *feste Elektrolytschicht* beeinflusst die Korrosion insofern, dass sich die beteiligten Reaktionspartner durch diese hindurch bewegen

müssen. Es ergeben sich für die Hochtemperaturkorrosion *charakteristische, geschwindigkeitsbestimmende Schritte*.

Im Folgenden soll auf die für die Hochtemperaturkorrosion relevanten Zeitgesetze, dem *linearen*, dem *parabolischen* sowie dem *paralinearen* Zeitgesetz, eingegangen werden. In Abbildung 3-6 sind dabei schemenhaft der Abtrag  $x$  des Metalls über die Zeit  $t$  des linearen, parabolischen und paralinearen Verlaufs dargestellt.

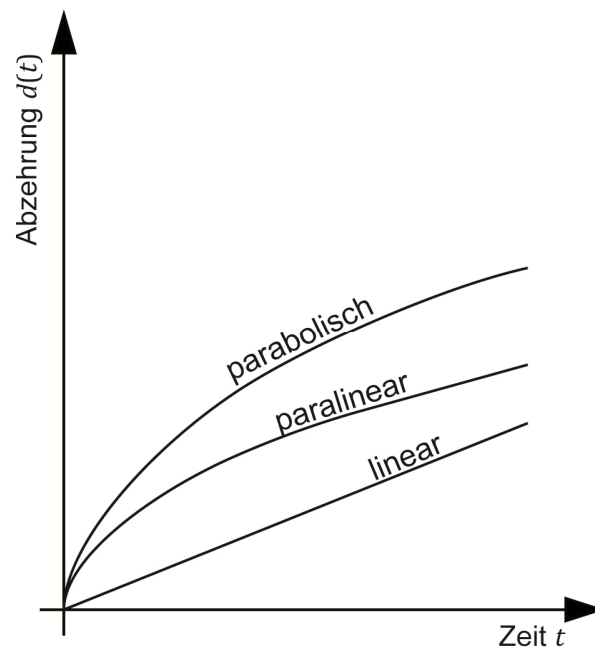


Abbildung 3-6: Kinetik der Hochtemperaturkorrosion.

**Erläuterung:** Lineares, paralineares und parabolisches Verhalten der Hochtemperaturkorrosion.  $d(t)$  ist der Abtrag am Metall in mm. Die Ordinate stellt die Zeit in h dar. Quelle [10]

Es wird darauf hingewiesen werden, dass die Korrosion im Allgemeinen auch durch andere Verläufe beschrieben werden kann. Diese spielen jedoch bei der Hochtemperaturkorrosion nach *P.J. Gellings* [7] keine relevante Bedeutung. Grundsätzlich hängen die Abzehraten von den Temperaturen in der Anlage sowie dem Antransport und der Deposition von korrosionsrelevanten Substanzen ab.

Die folgenden vorgestellten Verläufe ergeben sich daher nur, wenn die *korrosionsrelevanten Parameter* konstant gehalten werden. Im Betrieb von Anlagen ist

dies nur bedingt realisierbar, sodass es häufig zu einem Mischverhalten der idealisierten Zeitgesetze kommt. [7] [8]

### 3.6.1 Das lineare Zeitgesetz

Die Korrosionsrate ist konstant über die Zeit. Die Geraden-Gleichung, die das lineare Zeitgesetz beschreibt, lautet:

$$d(t) = k_l \cdot t + C_l \quad (3-21)$$

$d(t)$	Abzehrung	[mm]
$k_l$	linearer Parameter	[mm/h]
$t$	Zeit	[h]
$C_l$	Konstante	[mm]

Bei diesem idealisierten Verlauf ist eine Reaktion oder ein Transportvorgang an einer Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das kann die Adsorption einer gasförmigen Komponente, der Stoffübergang aus der Gasphase durch Diffusion durch eine Grenzschicht sowie Reaktionen an der Phasengrenze von Metall/Deckschicht, Deckschicht/Gasphase oder der Antransport von Oxidationsmitteln an die Deckschicht sein. [7] [8] [10]

### 3.6.2 Das parabolische Zeitgesetz

Beim parabolischen Zeitgesetz nach Gleichung 3-22 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion der Reaktionspartner durch die Oxidschicht. Die treibende Kraft der Diffusion ist das Konzentrationsgefälle des elektrochemischen Potentials in der Deckschicht. Charakteristisch für dieses Zeitgesetz ist die Ausbildung einer kompakten, festen Oxidschicht. [7] [8] [10]

$$d(t)^2 = k_p \cdot t + C_p \quad (3-22)$$

d(t)	Abzehrung	[mm]
k <sub>p</sub>	parabolischer Parameter	[mm/h]
t	Zeit	[h]
C <sub>p</sub>	Konstante	[mm]

### 3.6.3 Kombination der Zeitgesetze: das paralineare Verhalten

Selten tritt ein Korrosionsmechanismus alleine auf. Oft ändert sich auch mit fortlaufender Dauer der Korrosion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Beschreibung der Korrosion mit einem der oben genannten Zeitgesetze ist in einem solchen Fall nicht möglich. Die Kinetik kann nur durch Kombination dieser Zeitgesetze, dem paralinearen Zeitgesetz, nach Gleichung 3-23 beschrieben werden.

$$d(t) = k_l \cdot t + \sqrt{k_p \cdot t} + C \quad (3-23)$$

d(t)	Abzehrung	[mm]
k <sub>p</sub>	parabolischer Parameter	[mm/h]
k <sub>l</sub>	linearer Parameter	[mm/h]
t	Zeit	[h]
C	Konstante	[mm]

Dabei entsteht zuerst eine fest haftende, kompakte, innere Oxidschicht, die durch den parabolischen Verlauf der Korrosion beschrieben wird. Durch die Umwandlung in eine äußere, poröse Deckschicht, die keine schützende Wirkung gegenüber der Korrosion zeigt, wird das sich nach einer gewissen Zeit einstellende lineare Verhalten der Korrosion beschrieben. [7] [10]

### 3.7 Indikator für das Hochtemperatur-Korrosionsrisiko

Das molare Verhältnis von Schwefel  $S$  zu Chlor  $Cl$  bei Biomasse-Brennstoffen kann als Indikator für das Hochtemperatur-Korrosionsrisiko herangezogen werden [11].

Schwefel und Chlor bilden in der Gasphase *Alkali Sulfate* und *Chloride*. Diese können auf den Wärmetauscherrohren kondensieren und stehen bei der *chlorkatalysierten aktiven Oxidation* im direkten Zusammenhang mit den zu erwartenden Korrosionsraten.

Abbildung 3-7 zeigt den Zusammenhang zwischen dem molaren Verhältnis  $2S/Cl$  der verschiedenen Biomasse-Brennstoffe sowie dem molaren Verhältnis  $2S/Cl$  der freigesetzten Aerosole.

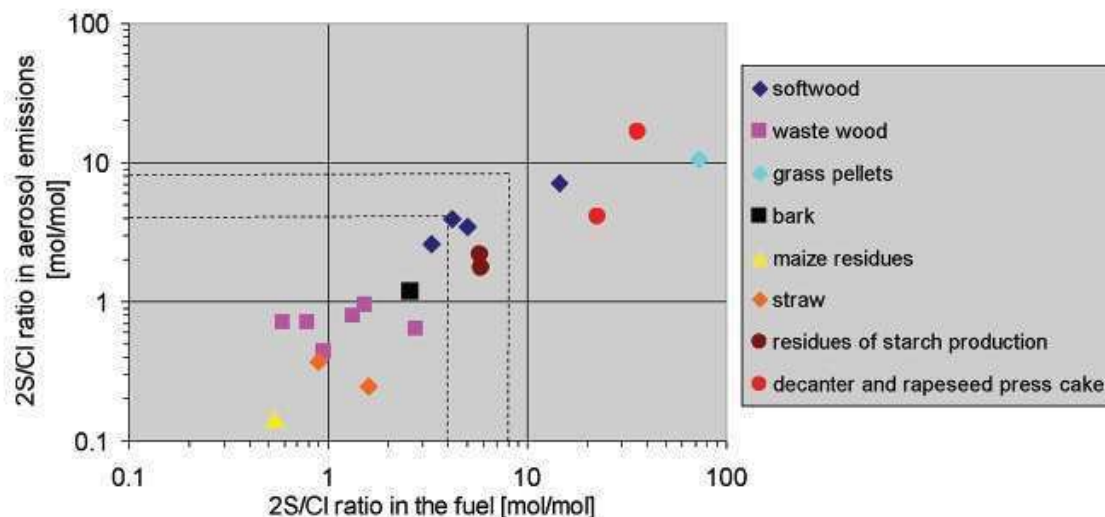


Abbildung 3-7: Molares  $2S/Cl$ -Verhältnis verschiedener Brennstoffe.

**Erläuterung:** Zusammenhang zwischen dem molaren Verhältnis  $2S/Cl$  verschiedener Brennstoffe und dem  $2S/Cl$ -Verhältnis der dazugehörigen freigesetzten Aerosole. Quelle [11]

Je höher der Schwefelanteil  $S$  gegenüber dem Chloranteil ist, desto mehr Sulfate (z.B.  $K_2SO_4$ ) entstehen und bilden eine erste, direkt an die Stahloberfläche anschließende Depositionsschicht, die eine schützende Wirkung bezüglich einer durch Chlor induzierten Korrosion aufweist.

Es kann folgende Einteilung getroffen werden:

- $2S/Cl > 8$  → geringstes Korrosionsrisiko
- $4 < 2S/Cl < 8$  → moderates Korrosionsrisiko

- $2S/Cl < 4$  → hohes Korrosionsrisiko

Dabei ist zu beachten, dass der Einfluss der korrosiv wirkenden Schwermetalle nicht berücksichtigt wird. Werden Brennstoffe mit demselben molaren  $2S/Cl$ -Verhältnis miteinander verglichen, kann bei jenem Brennstoff mit dem höheren Schwermetallanteil von einem höheren Korrosionspotential ausgegangen werden. Das  $2S/Cl$ -Verhältnis wurde daher nur für eine erste Abschätzung des korrosiven Potentials für die bei den Versuchsserien verwendeten Brennstoffe bestimmt und kann im Kapitel 4.1.2 *Analyse der verwendeten Brennstoffe* nachgelesen werden. [11]

### 3.8 Korrosionsmechanismen

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die möglichen rauchgasseitigen Korrosionsmechanismen im Überhitzerbauteil eines Wärmetauschers gegeben werden, die bei der Verbrennung von Biomasse zu erwarten sind.

Es handelt sich dabei um einen flächigen Korrosionsangriff. Die allgemeine Lehrmeinung geht bei der Verwendung von Biomasse-Brennstoffen von einer *chlorkatalysierten aktiven Oxidation* als Hauptmechanismus aus. Die Korrosionsgefahr steigt dabei, so wie in Kapitel 3.7 beschrieben, mit dem sinkenden molaren  $2S/Cl$ -Verhältnis. Dieses kann insbesondere bei sogenannten *new Biomass* Brennstoffen (z.B. Micanthus) sehr niedrig sein.

Daneben soll noch die *Verzunderung* des Metalls durch den Restsauerstoff im Rauchgas und die *Korrosion durch geschmolzene Sulfate* betrachtet werden.

Die genauen Bezeichnungen der in diesem Kapitel vorkommenden Abkürzungen für chemische Verbindungen und Elemente können im *Abkürzungsverzeichnis* nachgelesen werden.

#### Chlorkatalysierte aktive Oxidation

Grundsätzlich treten die in Abbildung 3-8 skizzierten Prozesse bei der *chlorkatalysierten aktiven Oxidation* auf.

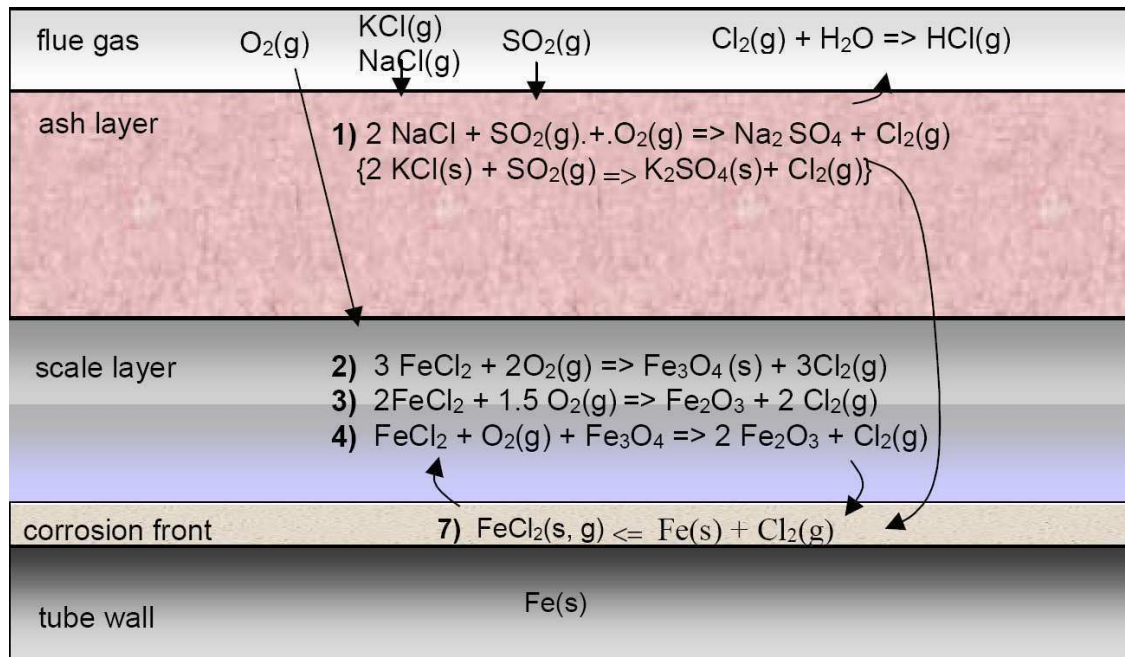
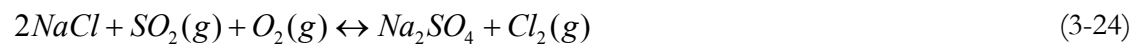


Abbildung 3-8: Prozesse der chlorkatalysierten aktiven Oxidation.

**Erläuterung:** Prozesse der chlorkatalysierten aktiven Oxidation. Chloride diffundieren durch die Depositions- (ash layer) und Korrosionsschicht (scale layer) in Richtung Metallfront. Dort bilden sie mit den Eisenatomen  $FeCl_2$  Moleküle, welche in der Korrosionsschicht mit Sauerstoff  $O_2$  unter Freisetzung von Chlor  $Cl_2$  eine Verbindung eingehen. Das freigesetzte Chlor  $Cl_2$  kann anschließend zurück in Richtung Metalloberfläche diffundieren oder wieder in Form von  $HCl$  an das Rauchgas abgegeben werden. Quelle [12]

Chlorhaltige Partikel lagern sich an den Rohren und Wänden des Wärmetauschers an. Durch Sulfatierung, siehe Gleichungen 3-24 und 3-25, kommt es zu einer Freisetzung von  $Cl_2$ . [12] [13]

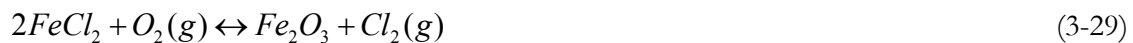
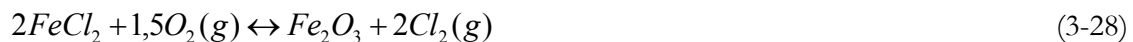


$Cl_2$  diffundiert durch den Korrosionsbelag, um schließlich aus dem Metall unter Bildung von Eisenchlorid  $FeCl_2$  Ionen herauszulösen [Gleichung 3-26].





Eisenchlorid  $FeCl_2$  wandert in Richtung Rauchgas. Unter Umständen kann es zur Ausbildung von flüchtigem  $FeCl_3$  kommen. Dabei nimmt der  $O_2$ -Partialdruck wieder zu und das Eisenchlorid wird in Eisenoxid umgewandelt [Gleichungen 3-27 bis 3-29]. Das dabei abgegebene Chlor  $Cl_2$  geht teilweise zurück an das Rauchgas oder diffundiert zur Metalloberfläche. [8] [12] [13]



Nach *Maisch* [8] erfolgt die Zweiteilung der Eisenoxidschicht je nach  $O_2$ - und  $Cl_2$ -Partialdruck. Bei niedrigem  $O_2$ -Partialdruck entsteht  $Fe_3O_4$  [Gleichung 3-27], dabei kann es auch zur Ausbildung einer dünnen  $FeS_2$  Schicht kommen.  $Fe_2O_3$  [Gleichungen 3-28 und 3-29] entsteht bei höheren  $O_2$ -Partialdrücken und liegt deswegen im Gegensatz zu  $Fe_3O_4$  außen am Belag. Zwischen den  $FeCl_2$ ,  $Fe_3O_4$  und  $Fe_2O_3$  Schichten kann sich bei entsprechend niedrigem  $O_2$ - und  $Cl_2$ -Partialdruck ein weiterer Belag aus  $FeS_2$  ausbilden.

Untersuchungen ergaben, dass unterschiedliche  $HCl$  Konzentrationen im Rauchgas den Aufbau des Korrosionsbelags beeinflussen. Dabei wurde festgestellt, dass sich in Abwesenheit von Chlorwasserstoff  $HCl$  ein durchgehender, porenfreier Belag bildet. Hingegen ergibt ein 2 Vol%  $HCl$ -Gehalt einen „zerstörten“, nicht durchgehenden Korrosionsbelag, der einen direkten Angriff von korrosionsrelevanten Gasen ermöglicht. [8] [14]

### **Verzunderung**

Bei der reinen Oxidation von  $Fe$ - und  $Fe$ -Basis-Legierungen muss zwischen der Verzunderung oberhalb und unterhalb von  $570^\circ C$  unterschieden werden. Dabei soll im Zusammenhang mit den Korrosionsuntersuchungen beachtet werden, dass die typischen Temperaturen im Überhitzerbereich eines Wärmetauschers unter  $570^\circ C$  liegen.

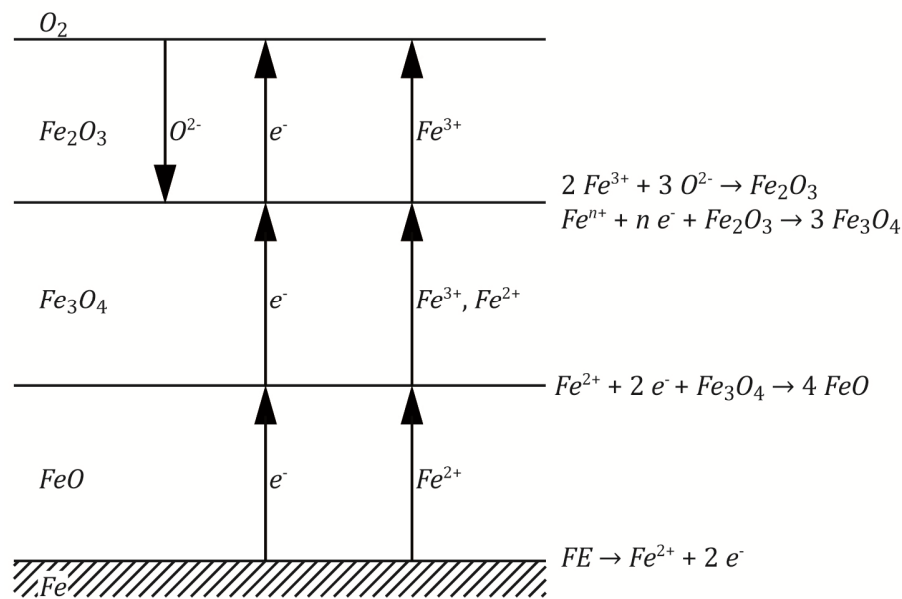


Abbildung 3-9: Verwitterung.

**Erläuterung:** Oxidationsmechanismus von Fe bei mehr als 570°C. Bei niedrigeren Temperaturen bildet sich keine Wüstit ( $FeO$ ) Korrosionsschicht. Quelle [10]

Anders als in Abbildung 3-9 dargestellt, entsteht unter 570°C kein Wüstit ( $FeO$ ). Dieses zerfällt nach Gleichung 3-30 in  $Fe$  und  $Fe_3O_4$ .



Die Oxidschichten bestehen aus Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) und Hämatit ( $Fe_2O_3$ ). Bei Temperaturen über 570°C besteht die Oxidschicht zu 90% aus Wüstit ( $FeO$ ), da dieser die höchste Bildungsgeschwindigkeit besitzt. 7-10% der restlichen Oxidschicht entfallen auf  $Fe_3O_4$ , 1-3 % auf  $Fe_2O_3$ .  $FeO$  gilt als p-Halbleiter und hat eine hohe Leerstellenkonzentration, welche den Transport der Kationen und Elektronen begünstigt sowie hohe Oxidationsgeschwindigkeiten mit sich bringt. Die beiden Oxidschichten  $FeO$  und  $Fe_3O_4$  wachsen nach Abbildung 3-9 durch die nach außen wandernden  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  Ionen und Elektronen  $e^-$  nach außen. Hingegen wächst der  $Fe_2O_3$  Belag durch die nach innen diffundierenden  $O^{2-}$  und durch die nach außen wandernden  $Fe^{3+}$ - Ionen sowohl nach innen als auch nach außen.

Zusätze, wie *Cr*, *Si* und *Al* im Eisen, können die Verzunderung verringern bzw. diese unterbinden, indem diese eine als Barriere wirkende Oxidschicht aufbauen.

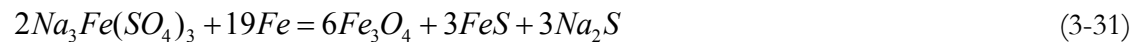
Durch den geringen Sauerstoff  $O_2$ -Anteil von durchschnittlich 8% im Rauchgas spielt die Verzunderung unter typischen Betriebsbedingungen bei der Korrosion von Wärmetauscherrohren eine untergeordnete Rolle.[10] [15] [16]

### **Korrosion durch geschmolzene Sulfate**

*D. O. Albina* [17] und *H.P. Nielsen* [14] beschreiben in ihren Arbeiten die *Korrosion durch geschmolzene Sulfate*. Diese beiden Artikel sollen hier zusammengefasst dargestellt werden.

Die Reaktion startet mit der Deposition von *Alkali-Chloriden* auf der Metalloxidschicht, wobei die weitere Reaktion anhand des *Alkali-Chlorids NaCl* erklärt werden soll.

In Anwesenheit von Sauerstoff  $O_2$  und Schwefeldioxid  $SO_2$  kommt es zur Bildung von Pyrosulfaten  $Na_2S_2O_7$ , welche die schützende Eisenoxidschicht  $Fe_2O_3$  angreifen können. Dabei bilden sich Trisulfate  $Na_3Fe(SO_4)_3$ , die in einem weiteren Schritt nach Gleichung 3-31 zur Korrosion des Metalls führen.



In der folgenden Abbildung 3-10 ist die Temperaturabhängigkeit für diese Korrosion dargestellt. Man erkennt, dass aufgrund der dazu notwendigen hohen Temperaturen von über  $550^\circ C$  die *Korrosion durch geschmolzene Sulfate* in *Überhitzern* von *Biomasse-befeuerten* Anlagen unwahrscheinlich ist. Da in Zukunft aufgrund besserer Materialien mit höheren Temperaturen in *Überhitzern* zu rechnen ist, soll dieser Korrosionsmechanismus jedoch für zukünftige Versuchsreihen nicht außer Acht gelassen werden.

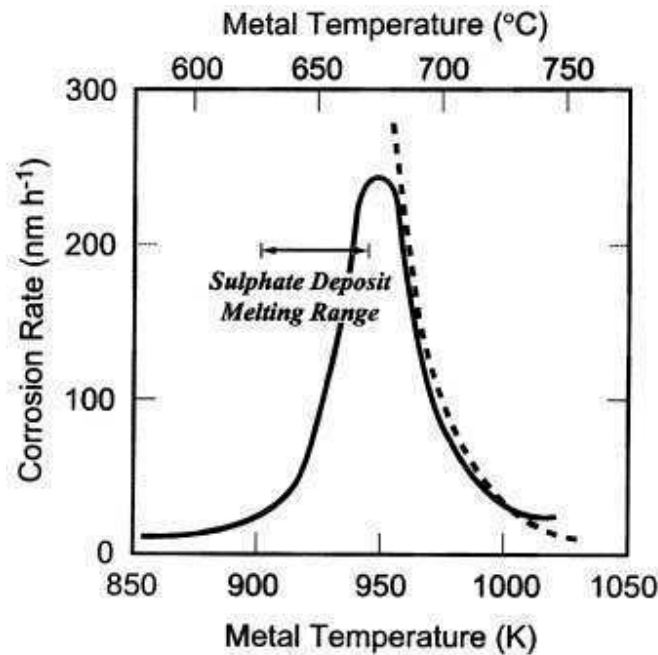


Abbildung 3-10: Korrosion durch geschmolzene Sulfate.

**Erläuterung:** Temperaturabhängigkeit der Korrosion durch geschmolzene Sulfate. Quelle [14]

### 3.9 Initialkorrosion und Passivität

Unter *Initialkorrosion* versteht man die anfängliche Korrosion eines Metalls. Diese läuft aufgrund des direkten Kontaktes der Metalloberfläche mit den korrosiv wirkenden Elementen der Umgebung unter erhöhten Abzehraten ab. Die Korrosionsrate fällt mit der Ausbildung der Depositions- und Oxidschicht ab und pendelt sich je nach Korrosionsmechanismus auf einem tieferen Wert ein. Diese Eigenschaft entspricht bei der Hochtemperaturkorrosion einem parabolischen bzw. paralinearen Verlauf (vgl. Kapitel 3.6).

Solche Initialkorrosionsvorgänge können jedoch auch zu einem späteren Zeitpunkt stattfinden, wenn z.B. eine Schutzschicht von der Metalloberfläche abbröckelt und das blanke Metall ungeschützt dem Korrosionsangriff ausgesetzt ist. Im Wärmetauscher können somit auch durch regelmäßige Reinigungsvorgänge, die Teile der schützenden Deckschicht zerstören, erhöhte Abzehraten auftreten.

*Passiv* nennt man ein Metall, welches unter den gegebenen Bedingungen eine dünne Schutzschicht an der Oberfläche ausbildet. Die bei einem ungeschützten Stahl unter diesen Bedingungen zu erwartende Korrosionsrate bleibt komplett aus oder nimmt einen niedrigeren Wert ein. Das bekannteste Beispiel der Passivierung ist Aluminium, welches an der Luft eine dünne Oxidschicht ausbildet. Diese schützt Aluminium in einem pH-Wert Bereich von 4 bis 9 vor weiterer Korrosion.

Mit steigendem Chromanteil kann es auch bei Stahl zu einer Ausbildung einer Chromoxidschicht auf der Oberfläche des Metalls kommen, die eine ähnliche Schutzwirkung wie die Oxidschicht des Aluminiums aufweist. Dadurch steigen auch die Materialkosten erheblich, was eine Abwägung der angestrebten Lebensdauer und der Kosten nötig macht. [10]

## 4 Methodik

### 4.1 Versuchsserien

Als Datengrundlage dieser Diplomarbeit dienen die Messwerte einer Korrosionsleitwertmessung, durchgeführt mit einer *ONLINE-Korrosionssonde* der Firma *Corrmoran GmbH* an einem Versuchsreaktor des österreichischen Biomasse Kompetenzzentrums *Bioenergy 2020+*. Dazu wurden in einer Anlage *Waldhackgut, Weizenstrohpellets* sowie *Altholz* der Klassen A1 bis A2<sup>2</sup> verbrannt und das Rauchgas an der ONLINE- Korrosionssonde vorbeigeführt.

Die Versuche sollen die Bedingungen an einem Überhitzerrohr eines Wärmetauschers simulieren, und die Daten für die Erstellung eines *empirischen Modells* zum Abschätzen des lokalen Korrosionsrisikos in Biomasse Feuerungen liefern. Die Versuche wurden mit dem Überhitzerstahl *13CrMo 4-5* durchgeführt.

Eine Versuchsreihe kann dabei grundsätzlich in zwei Phasen geteilt werden:

In der Eingangsphase werden die Parameter *Rauchgastemperatur, Rauchgasgeschwindigkeit* sowie *Stahloberflächentemperatur* (diese entspricht der Sondentemperatur) konstant gehalten. In dieser Phase wird eine, für die Messung relevante Ionen leitende Deckschicht aufgebaut. Der Zusammenhang zwischen dem Korrosionsleitwert *KLW* und der Abzehrrate ist in diesem Zeitraum unbekannt. Erst wenn der Korrosionsleitwert an aufeinanderfolgenden Tagen bei denselben Parametern augenscheinlich unveränderte Werte annimmt, geht man von einem reproduzierbaren Signal aus. Die Ionen leitende Deckschicht ist somit vollständig aufgebaut und der

---

<sup>2</sup> Definition [20]: *Altholz ist Holz, das nach einer Nutzungsphase anfällt und dessen sich der Besitzer entledigen will, entledigt hat oder dessen Sammlung, Lagerung, Beförderung und Behandlung als Abfall im öffentlichen Interesse erforderlich ist.* Klasse A1 entspricht mechanisch bearbeitetem Holz. Zur Klasse A2 gehört verleimtes, gestrichenes, beschichtetes, lackiertes oder anderweitig behandeltes Holz, solange keine halogenierten Verbindungen in den Beschichtungen vorkommen und kein Holzschutzmittel verwendet wurde.

momentan gemessene Korrosionsleitwert ist direkt proportional zur momentanen Abzehrrate.

Die folgende Tabelle 4-1 zeigt schematisch den Ablauf einer Versuchsreihe.

Testwoche	1	2	3	4	5	6	7
<b>Betriebszustand konstant</b> (Aufbau Ionen leitende Deckschicht)	Zusammenhang Signal←?→Korrosion						
<b>Parameter Variation</b>				reproduzierbares Signal			

Tabelle 4-1: Schematische Darstellung einer Versuchsreihe.

**Erläuterung:** Eine Versuchsreihe umfasste zirka 300h Betriebszeit der Biomasse-Feuerung und kann grob in zwei Phasen eingeteilt werden. Die erste Phase dient zum Aufbau einer, für die Messung notwendige, Ionen leitenden Deckschicht. In der zweiten Phase werden die, für das empirische Korrosionsmodell notwendigen Parametervariationen durchgeführt.

In der zweiten Phase wird eine Parametervariation zum Sammeln der Daten für das empirische Korrosionsmodell durchgeführt. Dabei werden für alle drei untersuchten Brennstoffe die Sondentemperatur zwischen 450°C und 550°C, die Rauchgastemperatur zwischen 650°C und 900°C sowie die Rauchgasgeschwindigkeit zwischen 2m/s und 10m/s variiert.

Eine Versuchsreihe umfasst zirka 300h Betriebszeit der Biomasse-Feuerung und stellt daher für korrosive Prozesse einen sehr kurzen Zeitraum dar. Bestimmte Sondereigenschaften, auf die im Kapitel 4.4 eingegangen wird, führen besonders bei kurzzeitigen Versuchen zu *systematischen Messfehlern*. Logistische sowie finanzielle Gründe verhindern jedoch eine entsprechende Verlängerung der Messzeit unter Laborbedingungen.

Aus Sicherheitsgründen musste die Feuerung in der Nacht abgeschaltet werden. In dieser Zeit wurde das *elektrisch beheizte Fallrohr* (vgl. Kapitel 4.2) auf einer Temperatur größer 400°C gehalten. An den Wochenenden wurde auch die elektrische Heizung des Fallrohres abgeschaltet.

Die folgende Auswertung soll daher auf Basis der gesammelten Daten Lösungsansätze für zukünftige Versuche, sowie etwaige Korrekturfaktoren für die, beim empirischen Korrosionsmodell gefundenen Abzehraten liefern.

### 4.1.1 Einfluss-Parameter

Die im vorhergehenden Kapitel 4.1 beschriebenen Parameter *Rauchgastemperatur*  $T_{RG}$ , *Rauchgasgeschwindigkeit*  $v_{RG}$  sowie *Stahloberflächentemperatur*  $T_S$  (entspricht der Sondentemperatur) gehören zu den anlagenspezifischen Parametern und können durch die Betriebsweise der Anlage beeinflusst werden. Prinzipiell führt eine Erhöhung der Dampfparameter einer Dampfkesselanlage zu einem effizienteren Betrieb der Anlage. Dazu sollen in zukünftigen Kraft-Wärme Anlagen die Rauchgastemperaturen sowie die Temperatur des verdampften Mediums erhöht werden. Höhere Temperaturen führen jedoch ebenfalls zu höheren Korrosionsraten, welche zu teuren, ungeplanten Wartungen oder Notabschaltungen der Anlage führen können.

Änderungen der Rauchgasgeschwindigkeit werden in Kraft-Wärme Anlagen meist über eine Leistungsänderung der Feuerung induziert. Dies beeinflusst einerseits die antransportierte Menge an korrosionsrelevanten Substanzen, andererseits kommt es dadurch zu Änderungen im Depositionsaufbau sowie zu einer veränderten Erosion. Grundsätzlich kann angenommen werden, dass sich mit steigender Rauchgasgeschwindigkeit auch die Korrosionsgeschwindigkeit erhöht. [8]

Neben den anlagenspezifischen Parametern hängt die Korrosion auch von der chemischen Zusammensetzung der Gasphase des Rauchgases ab, welche wiederum vom verwendeten Brennstoff und den Verbrennungsbedingungen abhängt.

Auf die Eigenschaften sowie das Korrosionspotential der Brennstoffe *Waldhackgut*, *Weizenstrohpellets* und *Altholz* wird im folgenden Kapitel 4.1.2 *Analyse der verwendeten Brennstoffe* eingegangen.

### 4.1.2 Analyse der verwendeten Brennstoffe

Die folgende Tabelle 4-2 gibt Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Brennstoffe.



		Weizen-		
		Waldhackgut	strohpellets	Altholz
<b>Wassergehalt</b>	[wt% w.b.]	21,4	8,4	22,6
<b>Aschegehalt</b>	[wt% w.b.]	1,90	8,92	2,4
<b>Aschegehalt (korrigiert)</b>	[wt% w.b.]	1,41	8,85	2,2
<b>C</b>	[wt% w.b.]	48,1	44,7	47,9
<b>H</b>	[wt% w.b.]	5,9	5,7	6,0
<b>N</b>	[wt% w.b.]	0,3	0,6	1,2
<b>S</b>	[mg/kg d.b.]	295	918	715
<b>Cl</b>	[mg/kg d.b.]	75,1	1.050	1.309
<b>F</b>	[mg/kg d.b.]	< 10		<13,5
<b>Si</b>	[mg/kg d.b.]	993	26.500	3.028
<b>Ca</b>	[mg/kg d.b.]	5.230	2.860	3.820
<b>Mg</b>	[mg/kg d.b.]	438	1.910	569
<b>K</b>	[mg/kg d.b.]	1.540	6.420	899
<b>Na</b>	[mg/kg d.b.]	50,5	291,0	579
<b>P</b>	[mg/kg d.b.]	218	1.010	96,1
<b>Al</b>	[mg/kg d.b.]	306	1.520	656
<b>Fe</b>	[mg/kg d.b.]	202	1.380	898
<b>Mn</b>	[mg/kg d.b.]	152	56,3	96,8
<b>Cu</b>	[mg/kg d.b.]			
<b>Zn</b>	[mg/kg d.b.]	18,4	15,7	134,8
<b>Pb</b>	[mg/kg d.b.]	1	9,0	36,1
<b>2S/Cl</b>	[mol/mol]	8,7	1,93	1,38

Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung.

**Erläuterung: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Brennstoffe.**

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden repräsentative Proben der Brennstoffe sowie der Asche entnommen.

Der *Wassergehalt* wurde durch den Gewichtsverlust bestimmt, den der Brennstoff bei der Trocknung bei 105°C bis zu einem konstanten Gewicht erfuhr (ÖNORM EN 14774). Über die Veraschung des Brennstoffes bei einer Temperatur von 550°C erhält man den *Aschegehalt* (ÖNORM EN 14775). Neben Oxide bilden sich bei dieser Temperatur auch Karbonate, die jedoch aufgrund der hohen Temperaturen in Biomasse Feuerungen nicht vorkommen. Daher stellt der *korrigierte Aschegehalt* den Aschegehalt reduziert um diese Karbonate dar. Eine detaillierte Erklärung der verwendeten Analyse kann in [18] gefunden werden.

In der letzten Zeile der Tabelle 4-2 ist das molare Verhältnis zwischen *Schwefel* und *Chlor 2S/Cl* für den jeweiligen Brennstoff aufgelistet. Dieses gibt Auskunft über das Korrosionsrisiko, das vom Rauchgas des jeweiligen Brennstoffes ausgeht.

Man erkennt, dass die verwendeten Brennstoffe *Strohpellets* und *Altholz* ein deutlich geringeres molares *2S/Cl*- Verhältnis als *Waldhackgut* aufweisen. Somit können bei diesen Brennstoffen höhere Abzehraten bei der Korrosionsmessung erwartet werden. Wie in Kapitel 3.7 *Indikator für das Hochtemperatur-Korrosionsrisiko* festgestellt wurde, wird bei diesem molaren Verhältnis der Einfluss der Schwermetalle auf die Abzehrung nicht mitberücksichtigt. Aufgrund des hohen Schwermetallanteils des Altholzes kann bei diesem Brennstoff mit den höchsten Abzehraten gerechnet werden.

### 4.1.3 Überhitzerstahl 13CrMo4-5

Die Korrosion wurde am warmfesten Stahl *13CrMo4-5* untersucht. Neben seinem Einsatz im Bereich des Überhitzers eines Wärmetauschers wird dieser Stahl für Heißdampfleitungen und Sammelleitungen verwendet. Er hält im Dauerbetrieb Temperaturen bis 560°C stand.

Die folgende Tabelle 4-3 gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung des verwendeten Stahls *13CrMo4-5*.

Element	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Mo	Ni	Fe
min. [Gew%]	0,10		0,40					0,70	0,40		Rest
max. [Gew%]	0,17	0,35	0,70	0,025	0,02	0,04	0,30	1,15	0,60	0,30	Rest

Tabelle 4-3: *13CrMo4-5*.

**Erläuterung:** Chemische Zusammensetzung des warmfesten Stahls *13CrMo4-5*. Quelle [21]

Durch den geringen Chromanteil (max. 1,15 Gew%) kommt es zu keiner Ausbildung einer schützenden Chromoxidschicht. [21]

## 4.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsreaktor, dargestellt in Abbildung 4-1, besteht aus einer handelsüblichen Rostfeuerung, deren Feuerungsleistung zwischen 12 und 50kW variiert werden kann.

Um die Rauchgastemperatur variieren zu können, ist nach dem *oberen Rauchgaskanal* ein *elektrisch beheiztes Fallrohr* nachgeschaltet. Dadurch ist es einerseits möglich, die

natürlichen Temperaturschwankungen des Rauchgases durch drei Heizspiralen, die eine elektrische Leistung von je 20kW aufweisen, auszugleichen. Andererseits kann die Temperatur des Rauchgases unabhängig von der Feuerungsleistung variiert werden. Dies entkoppelt die Parameter  $T_{RG}$  und  $v_{RG}$  voneinander.

Die maximal mögliche Temperatur, mit der ein Dauerbetrieb der Heizspiralen möglich ist, liegt bei 1200°C. Das Rauchgas kann dadurch an der Messbox auf eine konstante Temperatur von bis zu 1000°C erhitzt werden. Im Zuge der Versuchsreihen wurden jedoch nur Temperaturen bis 900°C an der Messbox untersucht (entspricht einer Temperatur der Heizelemente von 1050°C).

Die Länge des *elektrisch beheizten Fallrohrs* wurde bei der Planung derart gewählt, dass an der Messbox ein vollständig entwickeltes Strömungsprofil vorherrscht. Die Messbox ermöglicht das Einführen der Korrosionssonde und Depositionssonden. Eine Scheibe ermöglicht das visuelle Überwachen der Versuche an der Messbox.

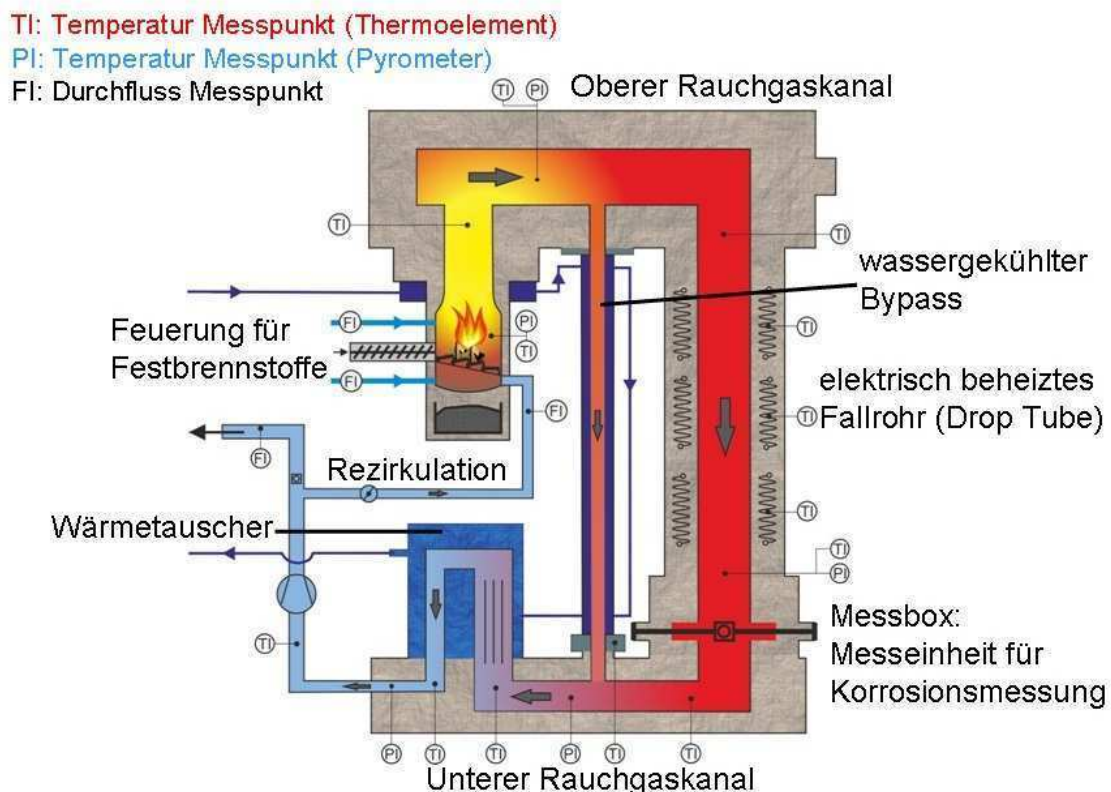


Abbildung 4-1: Versuchsreaktor.

**Erläuterung:** Schematische Darstellung des Versuchsreaktors. Die Korrosionssonde wird durch Öffnungen an der Messbox in den Rauchgasweg eingeführt.

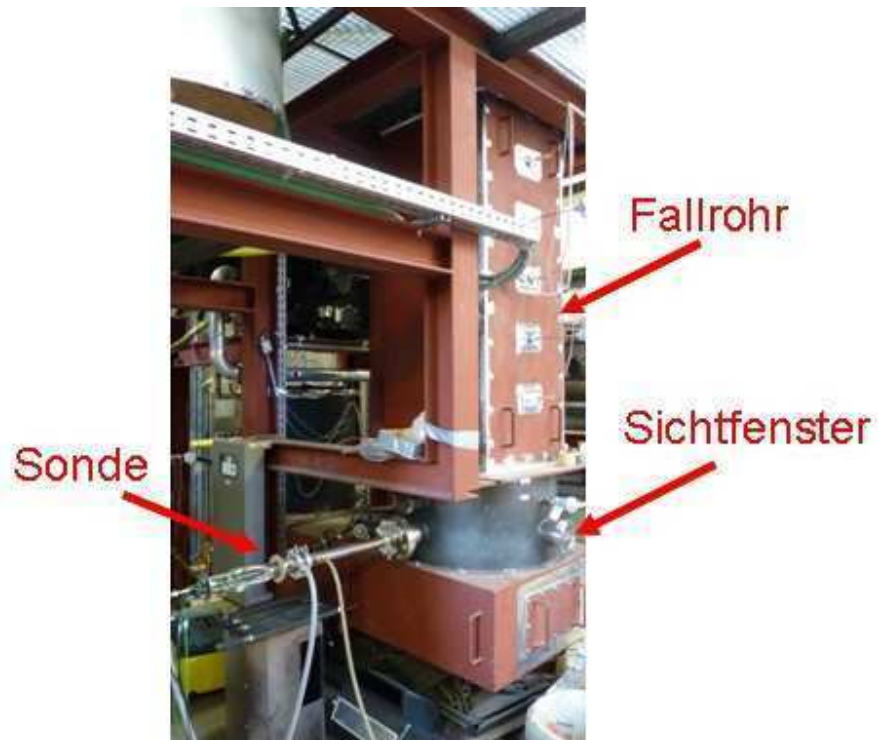


Abbildung 4-2: Messbox.

**Erläuterung:** Elektrisch beheiztes Fallrohr mit Messbox und eingebauter Sonde. Das Fenster für die visuelle Beobachtung ist markiert.

Abbildung 4-2 zeigt das elektrisch beheizte Fallrohr und die an der Messbox eingebaute Korrosionssonde. Der Pfeil kennzeichnet die Öffnung, durch die die Sonde im Betrieb beobachtet und deren Zustand (Aufbau der Depositionsschicht) fotografisch dokumentiert werden kann.

Abbildung 4-3 zeigt die Korrosionssonde sowie die Deposition auf der Sonde.

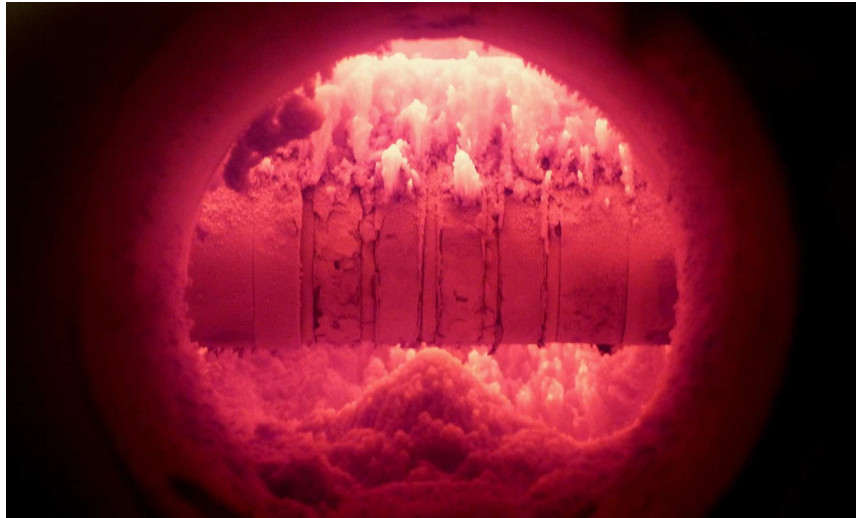


Abbildung 4-3: Korrosionssonde, aufgenommen durch das Sichtfenster.

**Erläuterung:** Korrosionssonde, aufgenommen durch das Sichtfenster an der Messbox. Man erkennt auf der Sonde die Deposition aus dem Rauchgas. ( $T_S=480^\circ\text{C}$ ,  $T_{RG}=870^\circ\text{C}$ )

Nach der Messbox wird das Rauchgas durch den *unteren Rauchgaskanal* und anschließend durch einen *Wärmetauscher* geführt.

Eine *Rezirkulationseinheit* ermöglicht die partielle Rückführung des Rauchgases zur Feuerung. Anschließend wird das Rauchgas über einen Kamin in die Umgebung abgeführt.

Der in Abbildung 4-1 dargestellte wassergekühlte *Bypass* verbindet den *oberen* und *unteren Rauchgaskanal* parallel zum *elektrisch beheizten Fallrohr* und ermöglicht bei Ein- und Ausschaltvorgängen sowie bei anderen Störungen eine Umleitung des Rauchgases. Messproblematiken, die durch Ein- und Ausschaltvorgänge oder andere starke Temperaturschwankungen des Rauchgases entstehen, können so durch Öffnen des *Bypasses* und Schließen des *Fallrohrs* verhindert werden.

### 4.3 Korrosionssonde

Die *elektrochemischen Korrosionsmessungen* wurden mit einer *ONLINE-Korrosionssonde* der Firma *Corrmoran GmbH* durchgeführt

In den folgenden Unterkapiteln wird auf den Sondenaufbau sowie die Grundlagen der elektrochemischen Kinetik eingegangen, die für das Verstehen der *elektrochemischen Korrosionsmessung* mittels einer *ONLINE-Korrosionssonde* notwendig sind. Sie stellen, wenn nicht anders gekennzeichnet, eine Zusammenfassung der entsprechenden Kapitel über die Korrosionssonde und deren Funktion aus den Dissertationen von *B. Waldmann* [13] und *S. Maisch* [8] dar und können dort nachgelesen werden.

### 4.3.1 Sondenaufbau

Die Korrosionssonde besteht aus einer zirka 2m langen Trägerlanze, auf der die Messeinheit für die elektrochemische Korrosionsmessung angebracht ist (Abbildung 4-4). Der Außendurchmesser der Trägerlanze und der Messeinheit beträgt ca. 44mm. Der Durchmesser und die Geometrie entsprechen somit einem typischen Überhitzerrohr. Dadurch wird sowohl eine realitätsnahe Umströmung der Sonde durch das Rauchgas als auch eine wirklichkeitsnahe Deposition auf der Sonde gewährleistet. Die Messeinheit besteht aus drei Elektroden, welche mit Keramikringen voneinander getrennt und somit elektrisch voneinander isoliert sind. Diese dienen der Messung der Korrosionsaktivität. Weiters ist ein Masseverlustring integriert, der zur Kalibrierung des Messsignals dient (Abbildung 4-5).

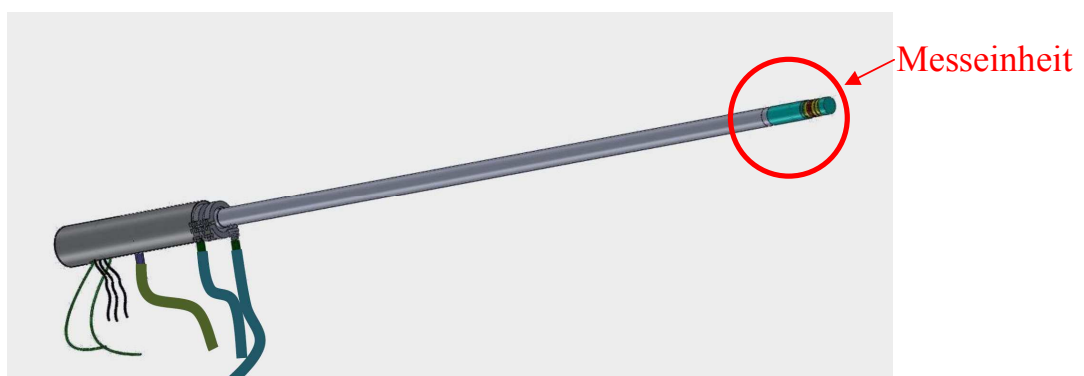


Abbildung 4-4: Korrosionssonde.

**Erläuterung:** Schematische Zeichnung der Korrosionssonde der Firma *Corrmoran GmbH*. Die Messeinheit mit den Elektroden und dem Masseverlustring ist rot markiert.

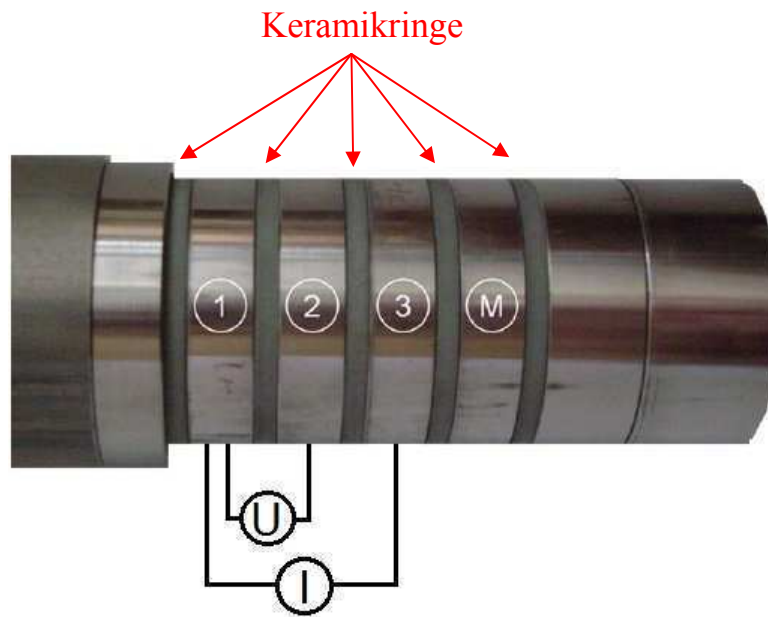


Abbildung 4-5: Messeinheit der Korrosionssonde.

**Erläuterung:** Die Spannungsmessung erfolgt zwischen der Arbeits- (1) und der Referenzelektrode (2). Der resultierende Strom wird zwischen der Arbeits- (1) und der Gegenelektrode (3) bestimmt. Der Materialverlustring (M) wird zur Kalibrierung der Messung herangezogen. Die Elektroden sind durch Keramikringe voneinander isoliert.

Die gesamte Sonde ist luftgekühlt und kann so auf die gewünschte Temperatur geregelt werden. Dadurch wird die Simulation von verschiedenen Dampftemperaturen des Wärmetauschers ermöglicht.

### 4.3.2 Korrosionssonde-Messverfahren

Das Messverfahren der Korrosionssonde soll anhand der *chlorkatalysierten aktiven Oxidation* erklärt werden. Dieser Korrosionsmechanismus wird im Kapitel 3.8 *Korrosionsmechanismen* beschrieben und stellt laut Literatur den dominierenden Korrosionsprozess in Biomasse-befeuerten Anlagen dar.

Bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation werden Metallionen in Form von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  freigesetzt. Die bei diesem anodischen Prozess freigesetzten Ionen hinterlassen im Metall Elektronen, die zu Orten des Metalls wandern, an denen das Metall als Kathode wirkt. Dort reduzieren die Elektronen Chlor zu  $Cl^-$  Ionen, welche wiederum mit den

freigesetzten Metallionen eine Bindung eingehen (Abbildung 4-6). Das Metall stellt somit eine Mischelektrode dar (vgl. Kapitel 3.5).

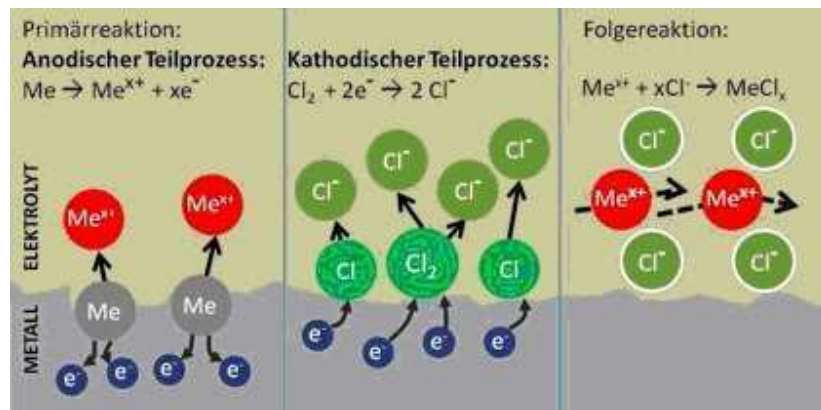


Abbildung 4-6: Teilprozesse der chlorkatalysierten aktiven Oxidation.

**Erläuterung:** Die beiden Teilprozesse der chlorkatalysierten aktiven Oxidation - schematisch dargestellt.

Diese Verbindungen bleiben beweglich und stellen einen leitfähigen Elektrolyten dar. Die beiden Teilprozesse können durch Anlegen einer äußeren Spannung aus dem Gleichgewicht gebracht werden. Je nach Vorzeichen der angelegten Spannung wird einer der Teilprozesse verstärkt und es entsteht ein Stromfluss, der gemessen werden kann. Dabei ist der Stromfluss abhängig von der Größe der angelegten Spannung und kann zur Bestimmung des Korrosionsleitwertes  $KLW$  genutzt werden.

Die Korrosionssonde besteht dafür, wie in Abbildung 4-5 dargestellt, aus 3 Elektroden und einem Masseverlustring, wobei diese voneinander durch Keramikringe elektrisch isoliert sind. Dadurch sind die Elektroden nur über die Elektrolytschicht miteinander leitend verbunden.

Bei der Messung mit der Korrosionssonde der Firma *Corrmoran GmbH* werden abwechselnd das Korrosionspotential  $E_{kor}$  und der Korrosionsleitwert  $KLW$  gemessen.

Das Potential  $E_{kor}$  wird, um einen Stromfluss zwischen den Elektroden zu vermeiden und das Ergebnis nicht zu verfälschen, durch eine hochohmige Spannungsmessung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ermittelt (vgl. Kapitel 3.3).

Ausgehend vom ermittelten  $E_{kor}$ , bei dem die Teilprozesse der Korrosion im Gleichgewicht sind, wird eine Überspannung  $\eta$  zwischen der Arbeits- und



Referenzelektrode angelegt. Durch die Überspannung  $\eta$  entsteht ein Stromfluss zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode (vgl. Abbildung 4-5). Der Stromfluss kann durch einen Potentiostaten ermittelt werden. Es ergibt sich eine *Strom-Spannungscharakteristik* nach Abbildung 4-7.

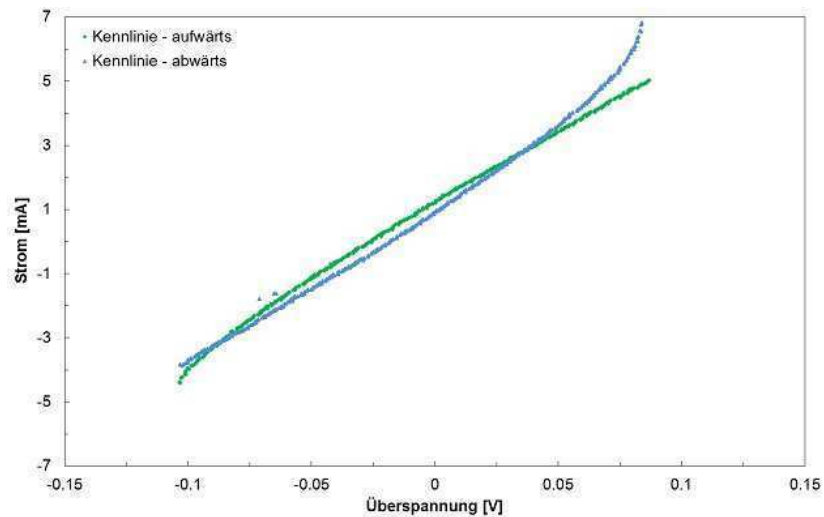


Abbildung 4-7: Exemplarische Strom-Spannungscharakteristik.

**Erläuterung: Quelle [8]**

Die Steigung um den Ursprung stellt dabei den Korrosionsleitwert  $KLW$  dar. Für kleine Überspannungen  $|\eta| < 0,01V$  wird diese linear angenommen (vgl. Kapitel 3.4) und kann durch die Beziehung 4-1 ermittelt werden.

$$KLW = \frac{i \cdot A}{\eta} = \frac{1}{R_{\bar{U}}} \quad (4-1)$$

KLW	Korrosionsleitwert	[A/V]
i	Stromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
$\eta$	Überspannung	[V]
$R_{\bar{U}}$	Übertrittswiderstand	[ $\Omega$ ]

Die Beziehung zwischen dem Korrosionsleitwert  $KLW$  und der resultierenden Stromdichte  $i$  aus der Überspannung  $\eta$  kann im Kapitel 3.4 *Elektrochemische Kinetik* nachgelesen werden.

Da der Korrosionsleitwert  $KLW$  proportional zur Stromdichte  $i$  und  $i$  nach der linearisierten *Butler-Volmer-Gleichung* [Gleichung 3-17] und dem *Faraday Gesetz* [Gleichung 3-8] proportional der Abzehrrate ist, ist auch der  $KLW$  direkt zum Materialabtrag proportional.

Um die tatsächliche Abzehrrate zu erhalten, muss ein Kalibrierungsfaktor  $b$ , der nach Gleichung 4-2 berechnet werden kann, eingeführt werden.

$$b = \frac{g}{P_L} \quad (4-2)$$

b	Kalibrierungsfaktor	[mmV/Ah]
g	Abzehrung	[mm]
P <sub>L</sub>	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert (Summe des Messsignals)	[Ah/V]

Dieser setzt sich aus der vom Materialverlustring  $M$  (vgl. Abbildung 4-5) abgezehrten Menge an Metall  $g$ , dividiert durch den über die Messzeit integrierten Korrosionsleitwert  $P_L$  [Gleichung 4-3] zusammen. Die Abzehrung  $g$  wird gravimetrisch über die gesamte Messdauer bestimmt und über die Dichte des verwendeten Stahles sowie der Abmessungen des Masseverlustringes in eine mittlere Abzehrrate in mm umgerechnet.

$$P_L = \int KLW(t) \cdot dt \quad (4-3)$$

P <sub>L</sub>	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert	[Ah/V]
KLW	Korrosionsleitwert	[A/V]

Der Korrosionsleitwert hängt von der momentanen Abzehrrate ab und ist somit zeitabhängig. Die tatsächliche momentane Abzehrung  $k(t)$  ergibt sich nach Gleichung 4-4

aus dem momentanen Korrosionsleitwert  $KLW$ , multipliziert mit dem Kalibrierungsfaktor  $b$ .

$$k(t) = KLW(t) \cdot b \quad (4-4)$$

$k(t)$	Abzehrrate	[mm/h]
$KLW$	Korrosionsleitwert	[A/V]
$b$	Kalibrierungsfaktor	[mmV/Ah]

Zu Beginn der Messung ist durch die fehlende Depositionsschicht kein Ionen leitender Elektrolyt zwischen den Elektroden vorhanden. Neben dem Austrittswiderstand  $R_{\dot{U}}$  der Metallionen darf zu Beginn der Messung der Elektrolytwiderstand  $R_E$  nicht, wie in Kapitel 3.4 *Elektrochemische Kinetik* dargestellt, vernachlässigt werden.

In diesem Zeitraum gelten der in Gleichung 4-1 dargestellte Zusammenhang zwischen Stromdichte  $i$  und Korrosionsleitwert  $KLW$ , sowie der Zusammenhang zwischen dem Korrosionsleitwert und der Abzehrrate nach Gleichung 4-4 nicht.

Die daraus resultierende Messproblematik soll im folgenden Kapitel 4.4 erläutert werden.

#### 4.4 Einführung in die Messproblematiken

Es ergeben sich zwei *systematische Messfehler*, auf die in diesem Kapitel eingegangen wird. Für das einfachere Verständnis dieser Messproblematiken wird in der gesamten Diplomarbeit das Messsignal mit dem für die Hochtemperaturkorrosion praxisrelevanten, *paralinen kinetischen Verlauf* verglichen.

Auf die weiteren relevanten Verläufe der Hochtemperaturkorrosion, bei denen dieselben Messproblematiken entstehen, wird im Kapitel 3.6 *Zeitgesetze der Hochtemperaturkorrosion* eingegangen.

### *Systematischer Messfehler 1*

Abbildung 4-8 stellt schematisch das erwartete Messsignal einem theoretischen paralinearen Signalverlauf gegenüber.

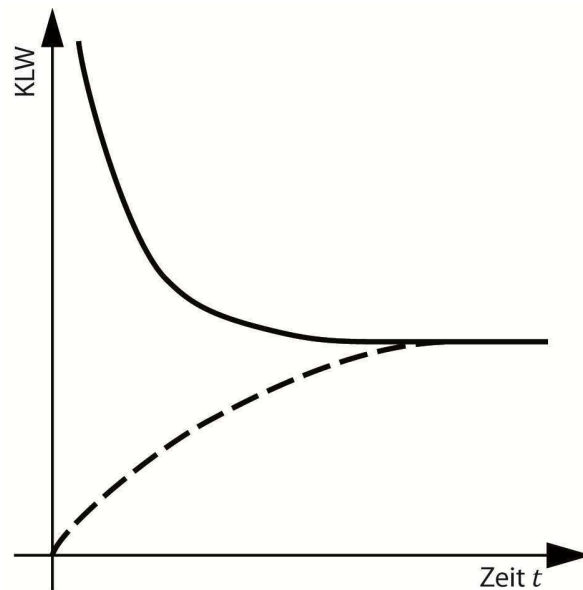


Abbildung 4-8: Korrosionsleitwert-Verlauf.

**Erläuterung:** Der gemessene Korrosionsleitwert-Verlauf als strichlierte Linie, verglichen mit einem theoretischen paralinearen Signalverlauf, als durchgehende Linie dargestellt, über die Zeit.

Man erkennt, dass im Zeitraum des Aufbaus einer Ionen leitenden Deckschicht der Korrosionsleitwert unterschätzt wird. Aus diesem Grund wird in diesem Zeitraum auch die zum Korrosionsleitwert  $KLW$  proportionale Abzehrrate  $k(t)$  unterschätzt. Dieser Zeitraum wird in dieser Diplomarbeit *Eingangsphase* genannt.

Der Aufbau einer solchen Ionen leitenden Deckschicht benötigt einen, für Kurzzeitmessungen nicht irrelevanten Zeitraum.

Bei den Versuchen von *Bioenergy 2020+* stellte sich heraus, dass diese *Eingangsphase* für die Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* bei den jeweils gewählten Parametern eine Betriebszeit von 100h bis 160h einnehmen kann (vgl. Kapitel 5 *Ergebnisse und Diskussion*).

### Systematischer Messfehler 2

Wie in Kapitel 4.3.2 erläutert, braucht man für die Umrechnung des Korrosionsleitwerts  $KLW$  auf die Abzehrung  $k(t)$  einen Kalibrierungsfaktor  $b$ . Dieser ergibt sich nach Gleichung 4-4 aus dem Verhältnis der Abzehrung am Masserverlust  $M$  und dem über die gesamte Messzeit integrierten Korrosionsleitwert  $P_L$ .  $P_L$  ist dabei die Größe der Fläche unter der Korrosionsleitwertkurve.

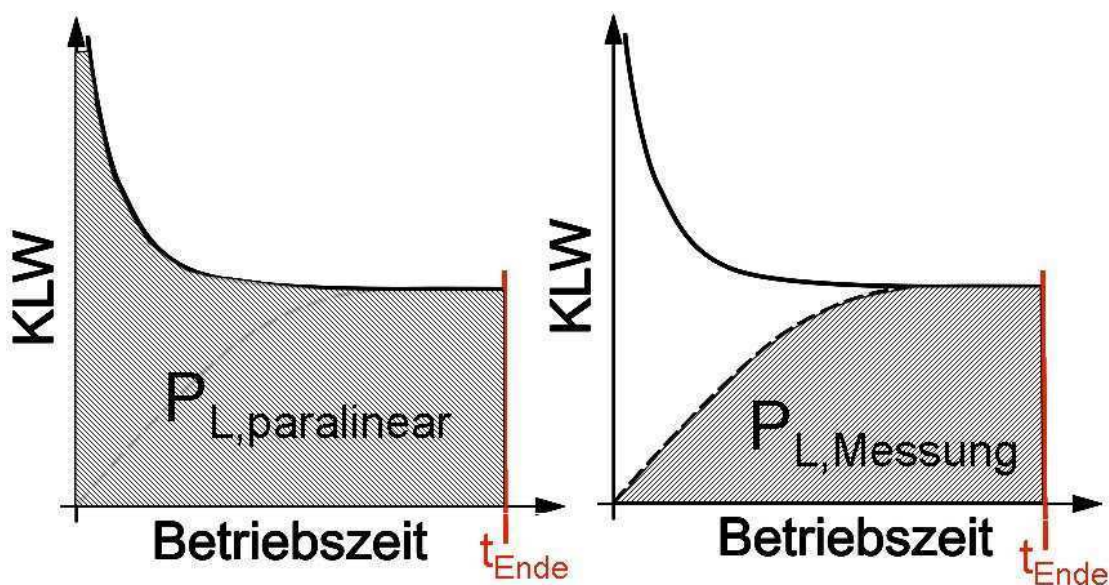


Abbildung 4-9: Darstellung der Fläche  $P_L$ .

**Erläuterung:** Schematische Darstellung der Fläche  $P_L$  bei einem theoretisch paralinearen Signal sowie beim Messsignal.

In Abbildung 4-9 wird der über die gesamte Messzeit integrierte Korrosionsleitwert  $P_L$  als Fläche unter der Korrosionsleitwert-Kurve  $KLW$  dargestellt.

Man erkennt, dass sich die Größe der Fläche bei einem angenommenen paralinearen Verlauf deutlich von jener unterscheidet, die sich beim realen Messsignal ergibt. Die Abweichung der beiden Flächen zueinander ist besonders bei kurzer Messdauer groß. Bei Langzeitversuchen wird das Verhältnis immer kleiner, da nach dem Aufbau der Ionen leitenden Deckschichten die Korrosionsleitwert-Kurven ineinander übergehen und somit beide Flächen um jeweils denselben Betrag wachsen.

Der Kalibrierungsfaktor  $b$ , errechnet aus dem Verhältnis der Abzehrung am Masseverlusting und dem zeitlich integrierten Korrosionsleitwert  $P_L$ , wird dadurch überschätzt. Die Abzehrung  $k(t)$ , errechnet aus der Multiplikation des momentanen Korrosionsleitwertes  $KLW$  und dem überschätzten Kalibrierungsfaktor  $b$  (vgl. Gleichung 4-4), wird nach der *Eingangsphase* zu groß berechnet.

### ***Fehlerbetrachtung***

Abbildung 4-10 zeigt das Ergebnis der Messung (strichlierte Linie) verglichen mit einem realen Verlauf (durchgehende Linie). Die Abweichungen voneinander werden durch die beiden systematischen Messfehler bewirkt. Zu Beginn wird aufgrund der fehlenden Ionen leitenden Schicht die Abzehrung gegenüber einem realen parabolaren Verlauf unterschätzt. Nachdem die Ionen leitende Deckschicht aufgebaut und der Korrosionsleitwert der Abzehrung proportional ist, wird aufgrund des zu groß berechneten Kalibrierungsfaktors  $b$  die Abzehrung durchgehend überschätzt.

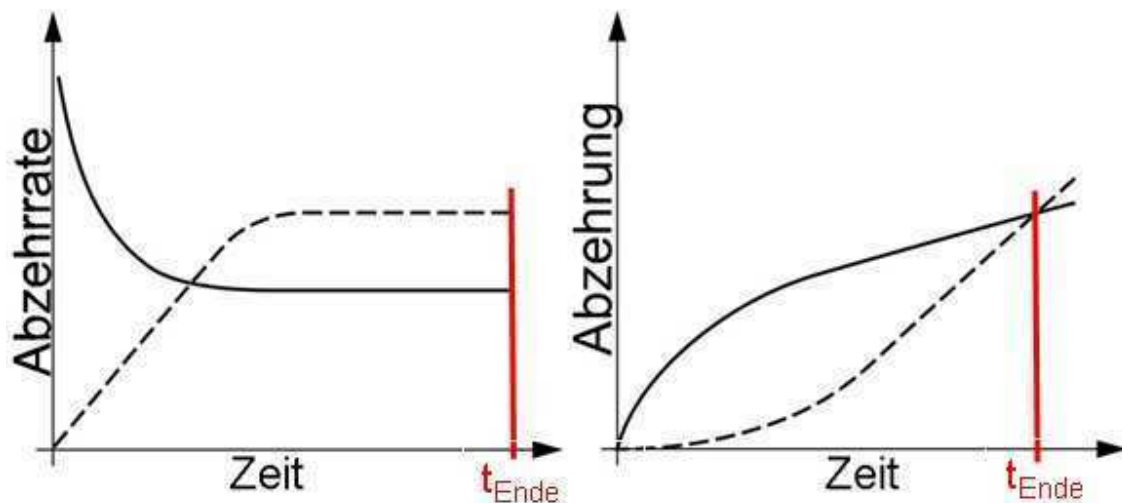


Abbildung 4-10: Fehler bei Berechnung.

**Erläuterung:** Fehler bei der Berechnung der Abzehrung und Abzehrung nach einer Versuchsreihe. Die Abweichungen des Messergebnisses (strichlierte Linie) und des realen Verlaufs (durchgehende Linie) ergeben sich aus den systematischen Messfehlern.

Werden die Abzehrungsverläufe (rechte Darstellung) über die Versuchszeit hinaus extrapoliert ( $t_{\text{Ende}}$  kennzeichnet das Versuchsende), ergeben die überschätzten Abzehraten einen zu großen Materialabtrag.

Somit beeinflusst der falsche Korrosionsleitwert  $KLW$  zu Beginn der Messung nicht nur die in diesem Zeitraum berechnete Abzehrrate, sondern auch die Größe des Kalibrierungsfaktors  $b$ , mit dessen Hilfe die Korrosionsrate auch außerhalb dieses Zeitraums berechnet wird. Der Kalibrierungsfaktor  $b$  beeinflusst das Ergebnis zu jedem Zeitpunkt der Messung.

Es stellt sich nun einerseits die Frage, wie groß der Einfluss dieses Messfehlers auf das Ergebnis der Abzehrrate ist, andererseits wie die beiden daraus resultierenden systematischen Messfehler verhindert oder korrigiert werden können.

Nach *P.J. Gellings* [7] kann man bei der Hochtemperaturkorrosion von einer linearen bzw. parabolischen oder paralinearen Kinetik ausgehen (vgl. Kapitel 3.6 *Zeitgesetze der Hochtemperaturkorrosion*).

Bei Korrosionsuntersuchungen an Wärmetauschern von Müllverbrennungsanlagen wurde festgestellt, dass die Kinetik der Korrosion dort einem paralinearen Verlauf folgt [19]. Auch in derartigen Anlagen wird im Wärmetauscher rauchgasseitig von einem *chlorkatalysierten aktiven Korrosionsmechanismus* ausgegangen, bei dem das mit dem Rauchgas mittransportierte Chlor mit der Metalloberfläche reagiert und so die Korrosion verursacht (vgl. Kapitel 3.8 *Korrosionsmechanismen*).

Diese Erkenntnis der möglichen zeitlichen Verläufe der Korrosion soll im nächsten Kapitel für die Auswertung der Daten genutzt werden.

#### **4.5 Lösungsansatz bei konstanten korrosionsrelevanten Parametern**

Wie im Kapitel 3.6 festgestellt wurde, kann die Kinetik der Hochtemperaturkorrosion einem *parabolischen*, *linearen* oder *paralinearen* Verlauf folgen.

Da die Abzehrrate eine Funktion der Rauchgas- und Stahloberflächentemperatur sowie des Antransportes und der Deposition von korrosionsrelevanten Substanzen ist, ergeben

sich diese Verläufe nur, wenn die Parameter konstant gehalten werden (vgl. Kapitel 4.1.1 *Einfluss-Parameter*).

Ein paralinearer bzw. parabolischer Verlauf der Abzehrrate sowie der Abzehrung über die Zeit ist in Abbildung 4-11 ersichtlich. Da diese insbesondere bei langen Messzeiten ähnlichen sind, werden beide Verläufe in dieser Abbildung zusammengefasst.

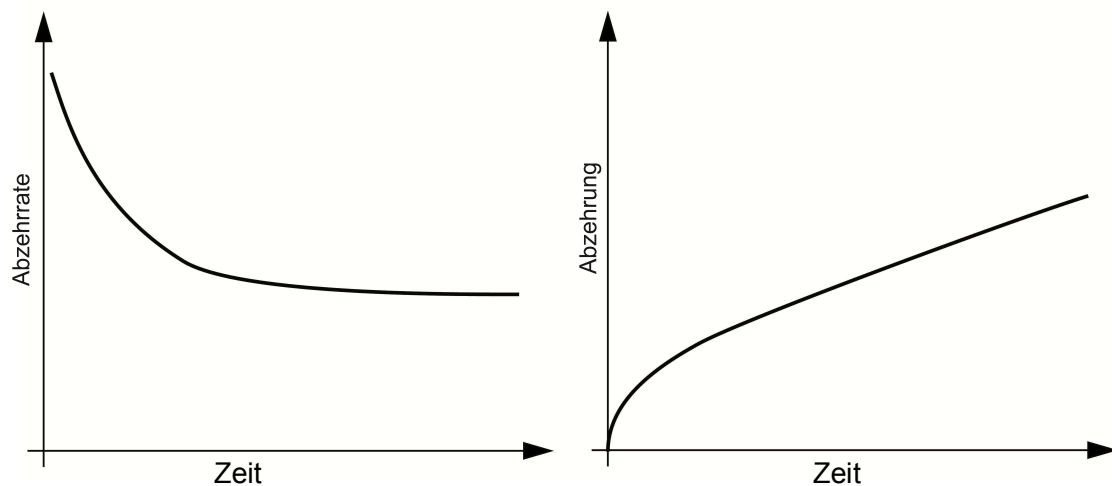


Abbildung 4-11: Kinetik der Korrosion.

**Erläuterung: Paralinear bzw. parabolische Kinetik der Korrosion.**

Die am Beginn hohe Abzehrrate am Metall kann durch den direkten Angriff der korrosionsrelevanten Substanzen im Rauchgas erklärt werden. Die dabei entstehende Korrosionsschicht wirkt korrosionshemmend, die Initialkorrosion klingt ab und die anfangs hohe Rate der Abzehrung verringert sich.

Der Fall der *linearen* Korrosionskinetik würde bedeuten, dass die Abzehrrate von Beginn an eine stabile, sich mit der Zeit nicht verändernde Größe annimmt.

In der folgenden Abbildung 4-12 ist der Verlauf der Abzehrrate sowie der Abzehrung über die Zeit dargestellt.



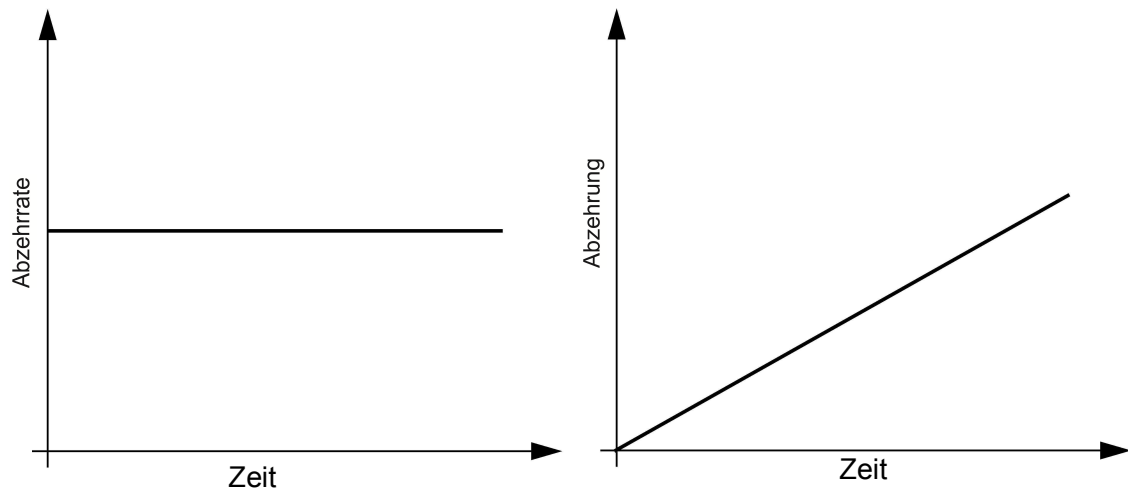


Abbildung 4-12: Kinetik der Korrosion.

**Erläuterung: Lineare Kinetik der Korrosion.**

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismen, die zu den jeweiligen Korrosionsverläufen führen, im Kapitel 3.6 *Zeitgesetze der Hochtemperaturkorrosion* erläutert werden.

Anhand der folgenden Abbildung 4-13 sollen die, bei der Messung möglichen sowie die theoretisch exakten, der Abzehrung direkt proportionalen Korrosionsleitwertverläufe erklärt werden.

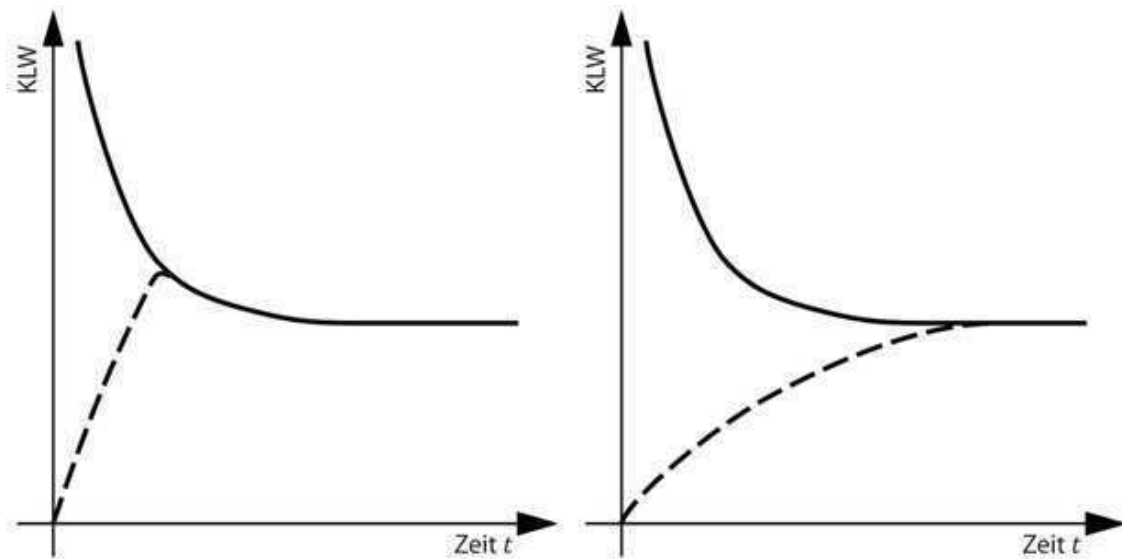


Abbildung 4-13: Korrosionsleitwertverläufe.

**Erläuterung:** Gegenüberstellung des theoretischen, exakten (durchgehende Linie) und des gemessenen Korrosionsleitwertverlaufs (strichlierte Linie).

In der rechten Darstellung läuft das gemessene Signal erst nach dem Abklingen der erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion in den theoretischen Verlauf über. Eine Aussage über den möglichen Verlauf sowie dem Endzeitpunkt der Initialkorrosion kann nur gemacht werden, falls, so wie im linken Bild dargestellt, der gemessene Korrosionsleitwert vor dem Abklingen der Initialkorrosion in den theoretisch exakten Verlauf überläuft. Theoretisch wäre es nach Abbildung 4-14 auch möglich, dass das Ende der Initialkorrosion mit dem Ende des Aufbaus einer Ionen leitenden Deckschicht einhergeht.

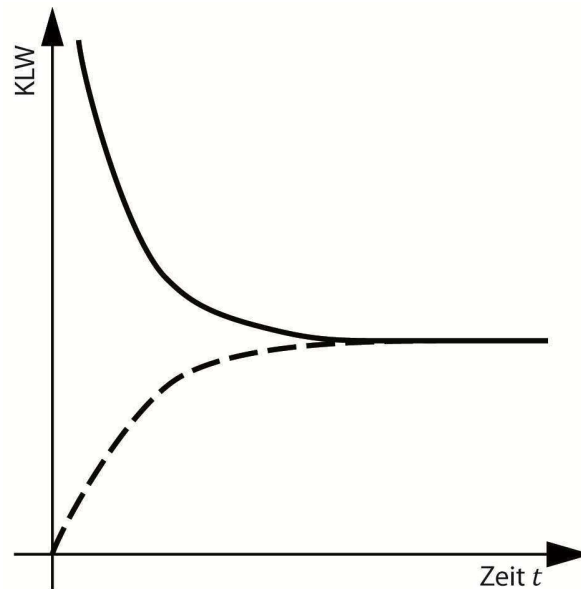


Abbildung 4-14: Endzeitpunkt Initialkorrosion.

**Erläuterung: Initialkorrosion und Aufbau einer Ionen leitenden Deckschicht haben denselben Endzeitpunkt.**

Man kann nun folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Bei einer angenommenen, *idealen, fehlerfreien Messung* mit einer durchgehenden Ionen leitenden Deckschicht von Beginn an, ist der Korrosionsleitwert  $KLW$  zu jedem Zeitpunkt der Abzehrrate  $k(t)$  proportional. [8] [13]
- Die *Hochtemperaturkorrosion* folgt in der Praxis der *linearen, parabolischen* oder *paralinearen* Kinetik. [7] [8]
- Laut Literatur stellt die *chlorkatalysierte aktive Oxidation* den wahrscheinlichsten Korrosionsmechanismus in Wärmetauschern bei der Verbrennung von stark chlorhaltiger Biomasse dar. In Wärmetauschern von Müllverbrennungsanlagen, in denen ebenfalls die *chlorkatalysierte aktive Oxidation* den wahrscheinlichsten Korrosionsmechanismus darstellt, wurde eine *paralineare* Kinetik nachgewiesen. [19]

Aus diesen Erkenntnissen kann man nun den Schluss ziehen, dass die minimalste Korrosionsrate  $k(t)$  zu Beginn der Messung jene wäre, die sich bei einer *linearen* Kinetik einstellt. Man kann somit über die gesamte Messzeit zumindest eine konstante Abzehrung annehmen, sofern die für die Korrosion relevanten Parameter (*Rauchgastemperatur, Stahloberflächentemperatur, Rauchgasgeschwindigkeit*) konstant gehalten werden. Der neue Korrosionsleitwert-Verlauf bei konstant gehaltenen Parametern ist in Abbildung 4-15 als rote Linie dargestellt.

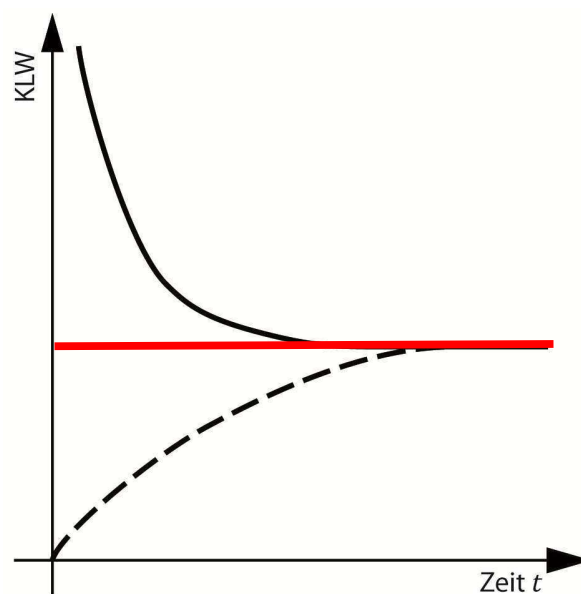


Abbildung 4-15: Korrosionsrate  $k(t)$ .

**Erläuterung:** Die minimalste Korrosionsrate  $k(t)$  zu Beginn der Messung ist jene, die sich bei einer *linearen* Kinetik der Korrosion ergeben würde. Da der Korrosionsleitwert  $KLW$  zur Abzehrung direkt proportional ist, ergibt sich aus dieser Erkenntnis auch der neue *lineare*, in dieser Abbildung rot dargestellte, Korrosionsleitwert-Verlauf.

Mit diesem Ansatz kann nun die Abzehrung  $k(t)$  zu Beginn auf ihren kleinstmöglichen Wert korrigiert werden. Aufgrund der Messergebnisse wird diese während der Eingangsphase unterschätzt. Eine mögliche Initialkorrosion mit erhöhten Abzehrungen würde jedoch eine noch höhere Abzehrung zu Beginn verursachen. Die zu hohe Abzehrung aufgrund des zu großen Kalibrierungsfaktors  $b$  ist damit jedoch noch nicht korrigiert. Es wird daher ein Korrekturfaktor  $c_{min}$  eingeführt, der diesen Fehler korrigieren soll und auf Basis der Erkenntnis des kleinstmöglichen Korrosionsleitwert-Verlaufs bestimmt wird.

#### 4.5.1 Korrekturfaktor $c_{\min}$

Der neue, zeitlich integrierte Korrosionsleitwert wird  $P_{L,linear}$  genannt und stellt die Fläche unter dem konstanten Korrosionsleitwert dar.  $P_{L,Messung}$  ergibt sich aus dem Messsignal und stellt die Größe der Fläche unter diesem Verlauf dar. Die beiden zeitlich integrierten Korrosionsleitwerte werden in Abbildung 4-16 schematisch dargestellt.

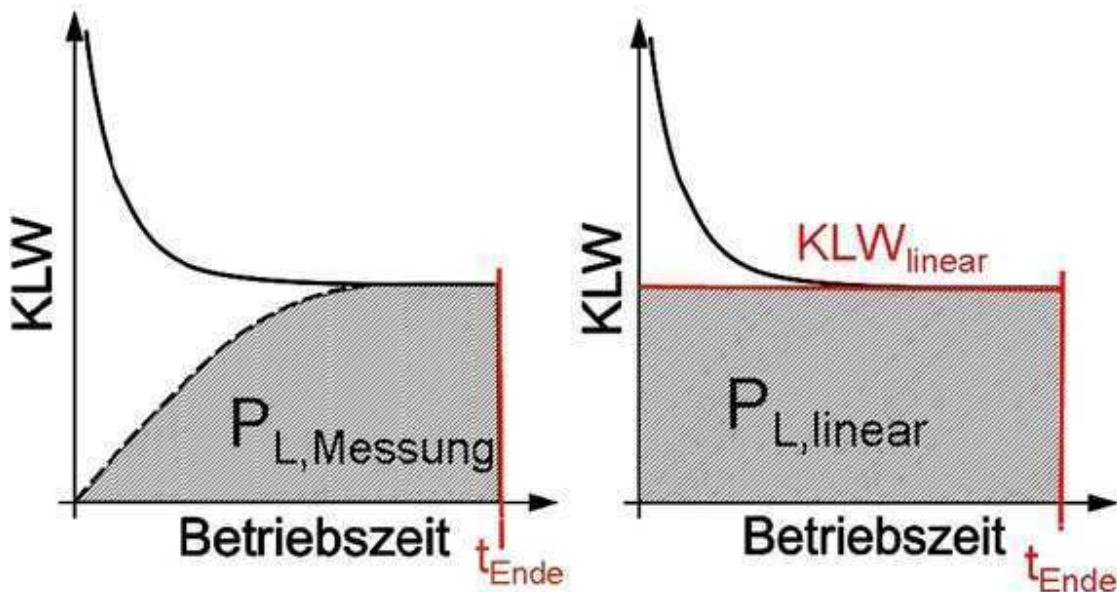


Abbildung 4-16: Korrosionsleitwert  $P_L$ .

**Erläuterung:** Schematische Darstellung des zeitlich integrierten Korrosionsleitwertes  $P_L$ . Das linke Bild zeigt die Größe von  $P_{L,Messung}$  bei Integration des Messsignals. Das rechte Bild stellt  $P_{L,linear}$  bei Annahme eines konstanten Korrosionsleitwertes  $KLW$  dar. Man erkennt in dieser Abbildung die unterschiedlichen Größen der Flächen.

In Abbildung 4-9 wird der zeitlich integrierte Korrosionsleitwert  $P_L$  des Messsignals (linke Grafik) mit jenem verglichen, der sich bei einem konstant angenommenen Korrosionsleitwert  $KLW$  ergibt (rechte Darstellung). Der Kalibrierungsfaktor  $b$  kann nun einfach nach Gleichung 4-5 korrigiert werden.

$$b = \frac{g}{P_{L,Messung}} \cdot \frac{P_{L,Messung}}{P_{L,linear}} \quad (4-5)$$

b	Kalibrierungsfaktor	[mmV/Ah]
g	Abzehrung	[mm]
$P_{L,Messung}$	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert des Messsignals	[Ah/V]
$P_{L,linear}$	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert des konstanten Signals	[Ah/V]

Nach Gleichung 4-6 ergibt sich der Korrekturfaktor  $c_{min}$ . Aufgrund des gewählten Messverfahrens kann keine Aussage über etwaige höhere Abzehraten der Initialkorrosion getroffen werden. Daher wird  $c_{min}$  auf Basis der linearen Kinetik bestimmt und stellt somit den *kleinstmöglichen Korrekturfaktor* dar.

Im realen Fall der paralinen oder parabolischen Kinetik weist die Initialkorrosion erhöhte Abzehraten auf. Dadurch wird weiterhin ein Fehler verursacht, der von der jeweiligen Größe und zeitlichen Länge der Initialkorrosion abhängt.

Der Korrekturfaktor  $c_{min}$  ersetzt bei der Berechnung des Kalibrierungsfaktors  $b$  nach Gleichung 4-5 den Nenner  $P_{L,Messung}$  durch den neu angenommenen Wert  $P_{L,linear}$ .

$$c_{min} = \frac{P_{L,Messung}}{P_{L,linear}} \quad (4-6)$$

$c_{min}$	kleinstmöglicher Korrekturfaktor	
$P_{L,Messung}$	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert des Messsignals	[Ah/V]
$P_{L,linear}$	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert des konstanten Signals	[Ah/V]

Die Multiplikation der ursprünglichen Abzehrrate  $k(t)$  mit dem Korrekturfaktor  $c_{min}$  ergibt eine neue Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  [Gleichung 4-7].

$$k(t)_{neu} = k(t) \cdot c_{min} \quad (4-7)$$

$k(t)_{neu}$	neue Abzehrrate	[mm/h]
$k(t)$	Abzehrrate	[mm/h]
$c_{min}$	kleinstmöglicher Korrekturfaktor	

Die Abzehrung zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$   $d(t)$  errechnet sich nun mit Hilfe des Ansatzes einer *linearen* Kinetik nach Gleichung 4-8.

$$d(t) = k(t)_{neu} \cdot t \quad (4-8)$$

$d(t)$	Abzehrung	[mm]
$k(t)_{neu}$	neue Abzehrrate	[mm/h]
$t$	Zeit	[h]

Da es bei den Versuchen während des Ein- und Ausschaltvorgangs zu einem Temperaturanstieg bzw. -abfall der Anlage kam und für die Erstellung des empirischen Korrosionsmodells Parametervariationen durchgeführt wurden, müssen die Messergebnisse für eine Aussage über den möglichen kinetischen Verlauf gefiltert werden. Der Korrekturfaktor  $c_{min}$  hat daher insbesondere bei jenen Versuchen eine Berechtigung, bei denen Messdaten ohne Unterbrechungen und ohne Parametervariationen gesammelt werden.

Eine Verbesserung des Auswertungsprinzips stellt daher der im nächsten Kapitel 4.6 vorgestellte Korrekturfaktor  $c_{min,var}$  dar. Dieser berücksichtigt die Ein- und Ausschaltvorgänge sowie die durchgeführten Parametervariationen, wiederum auf Basis der Annahme einer linearen Kinetik.

## 4.6 Lösungsansatz bei Variation der korrosionsrelevanten Parameter

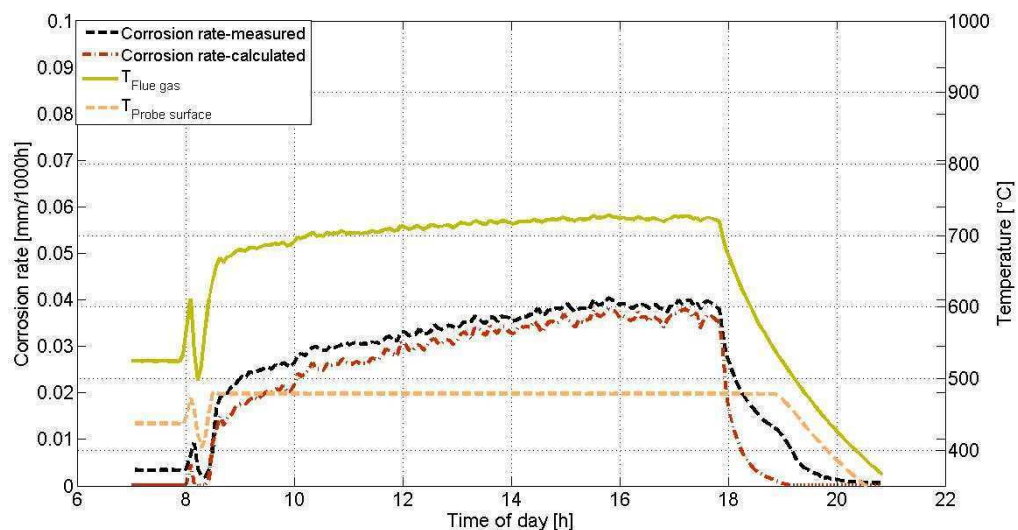
Der in Kapitel 4.5 bestimmte Korrekturfaktor  $c_{min}$  wird bei konstant gehaltenen Parametern ( $T_{RG}$ ,  $T_S$  und  $v_{RG}$ ) bestimmt und kann daher nur auf die Abzehraten  $k(t)$  die sich bei diesen Parametern einstellen, angewandt werden.

Bei den Versuchen von *Bioenergy 2020+* zur Bestimmung eines *empirischen Korrosionsmodells* wurden jedoch nach der *Eingangsphase* Parametervariationen durchgeführt. Außerdem muss durch den täglichen Ein- und Abschaltvorgang mit einem vom linearen Verhalten abweichenden Tagesverlauf des Korrosionsleitwerts gerechnet

werden. Dadurch wird ein Messsignalanstieg während der Einschaltphase sowie dessen Abfall während des Ausschaltvorgangs der Anlage verursacht.

Um diesen Tagesgang zu berücksichtigen, werden die Tage der *Eingangsphase* durch jeweils einen zeitlich gleichlangen Messtag, bestimmt *außerhalb* der Eingangsphase aber mit den gleichen Randbedingungen an der Messbox, ersetzt. Diese weisen eine korrekte Messung des momentanen Korrosionsleitwertes *KLW* auf.

Abbildung 4-17 zeigt einen Tagesverlauf für den Brennstoff Waldhackgut, gemessen außerhalb der Eingangsphase. Man erkennt den Anstieg und den Abfall der Korrosionsrate (direkt proportional zum Korrosionsleitwert), verursacht durch den Anstieg und Abfall von  $T_{RG}$  während des Einschalt- und Ausschaltvorgangs der Feuerung.



**Abbildung 4-17: Tagesverlauf.**

**Erläuterung:** Typischer Tagesverlauf für den Brennstoff Waldhackgut. ( $T_S = 480^\circ\text{C}$ ,  $T_{RG}$  steigt von zirka  $690$  auf  $720^\circ\text{C}$ )

Man ersetzt somit den Zeitraum der Versuchsserie, in der der Korrosionsleitwert *KLW* durch die fehlende Ionen leitende Deckschicht falsch bestimmt wird, durch ein korrektes Messergebnis, bestimmt bei vergleichbaren Bedingungen und vollständig aufgebauter leitfähiger Schicht. Die Eingangsphase ist somit idealisiert und die Fläche der originalen Korrosionsleitwert-Kurve ( $P_{L, \text{Messung}}$ ) kann mit jener verglichen werden, die sich bei der



idealisierten Messung ergibt ( $P_{L,idealisiert}$ ). Die Flächen stellen wiederum den zeitlich integrierten Korrosionsleitwert  $KLW$  dar. Deren Verhältnis ergibt nach Gleichung 4-9 einen Korrekturfaktor, der bei Parametervariation für alle aus der Messung bestimmten Abzehraten unter der Annahme einer linearen Kinetik gültig ist.

$$c_{\min, \text{var}} = \frac{P_{L, \text{Messung}}}{P_{L, \text{idealisiert}}} \quad (4-9)$$

$c_{\min, \text{var}}$	kleinstmöglicher Korrekturfaktor bei Variation der Parameter	
$P_{L, \text{Messung}}$	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert des Messsignals	[Ah/V]
$P_{L, \text{idealisiert}}$	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert des idealisierten Signals	[Ah/V]

---

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im Kapitel 5 *Ergebnisse und Diskussion* werden zuerst die Rohdatenverläufe diskutiert. Danach soll auf die Auswertung bei konstanten Parametern ( $T_{RG}$ ,  $T_S$  und  $v_{RG}$ ) wie sie in Kapitel 4.5 *Lösungsansatz bei konstanten korrosionsrelevanten Parametern* vorgestellt wurden, eingegangen werden. In einem weiteren Schritt wird eine Betrachtung der Daten nach dem Lösungsansatz des Kapitels 4.6 *Lösungsansatz bei Variation der korrosionsrelevanten Parameter* durchgeführt. Die Ergebnisse der Auswertung und die neu berechneten Abzehraten  $k(t)_{neu}$  werden mit den Ergebnissen von Langzeitversuchen in Kraftwerksanlagen verglichen.

### 5.1 Rohdaten

Die Abbildungen 5-1 bis 5-3 zeigen die gesammelten Rohdaten. Die Ordinate stellt die Zeitachse in h dar, auf der Abszissenachse ist jeweils der zum Zeitpunkt  $t$  gemessene Korrosionsleitwert  $KLW$  in A/V aufgetragen.

Die Versuche liefen über mehrere Wochen, wobei die Sonde auch außerhalb der eigentlichen Betriebszeit der Versuchsanlage (Nacht, Wochenenden) Daten sammelte.

Man erkennt, dass die Korrosionsleitwert-Ausschläge der Eingangsphase, verglichen mit jenen Werten der anschließenden Parametervariation, bei *Waldhackgut* deutlich kleiner sind als jene beim Brennstoff *Strohpellets*. Dies kann auf die niedriger gewählte Sondentemperatur der Eingangsphase zurückgeführt werden. Bei *Waldhackgut* wurde die Sonde mit 480°C, bei *Altholz* und *Strohpellets* mit 550°C betrieben.

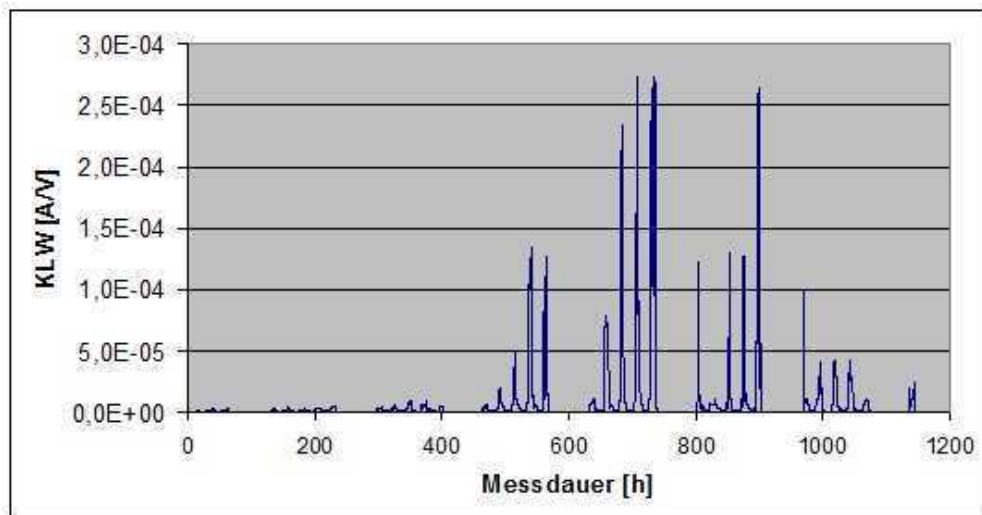


Abbildung 5-1: Rohdatenverlauf *Waldhackgut* .

Erläuterung: Parametervariation ab zirka Stunde 400.

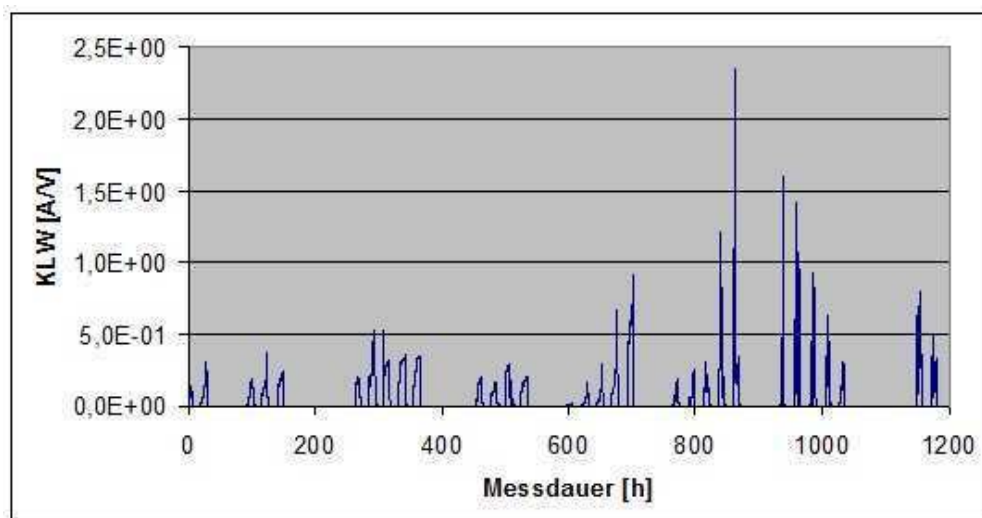


Abbildung 5-2: Rohdatenverlauf *Weizenstrohpellets*.

Erläuterung: Parametervariation ab zirka Stunde 500.

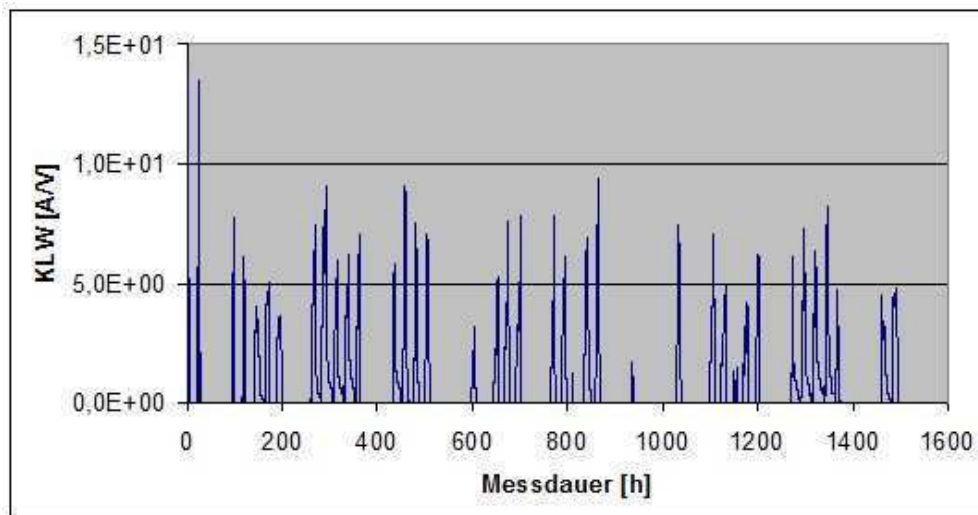


Abbildung 5-3: Rohdatenverlauf *Altholz*

**Erläuterung:** Parametervariation ab zirka Stunde 500.

Bei *Altholz* erkennt man schon zu Beginn der Messung hohe Korrosionsleitwerte. Man kann dieses Verhalten auf eine sich sehr schnell aufbauende, für die Messung notwendige Ionen leitende Deckschicht erklären. Die hohen Werte am Beginn, welche sich mit fortlaufender Messdauer auf einem niedrigeren Niveau einpendeln, lassen auf eine möglicherweise noch mitgemessene Initialkorrosion schließen.

Da die Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* dieses Verhalten nicht aufweisen, kann bei diesen Brennstoffen keine Aussage über eine Initialkorrosion getroffen werden.

## 5.2 Auswertung der Daten bei konstanten Parametern

Um Aussagen über die Kinetik, trotz der Variation der *Sondentemperatur*, *Rauchgastemperatur* und *Rauchgasgeschwindigkeit* treffen zu können, müssen die Rohdaten gefiltert werden. Es dürfen nur Korrosionsleitwerte betrachtet werden, welche unter denselben konstanten Bedingungen gemessen wurden.

Tabelle 5-1 gibt einen Überblick über die gewählten Temperaturen und die Rauchgasgeschwindigkeit.

	<b>Waldhackgut</b>	<b>Strohpellets</b>	<b>Altholz</b>
<b>Sondentemperatur</b> [°C]	480 +/- 5	550 +/- 5	550 +/- 5
<b>Rauchgastemperatur</b> [°C]	725 +/- 10	725 +/- 10	700 +/- 10
<b>Rauchgasgeschwindigkeit</b> [m/s]	3,46 +/- 1	5,4 +/- 1	6,09 +/- 1

Tabelle 5-1: Filterparameter.

**Erläuterung: Parameter, nach denen die Rohdaten der Brennstoffe gefiltert wurden.**

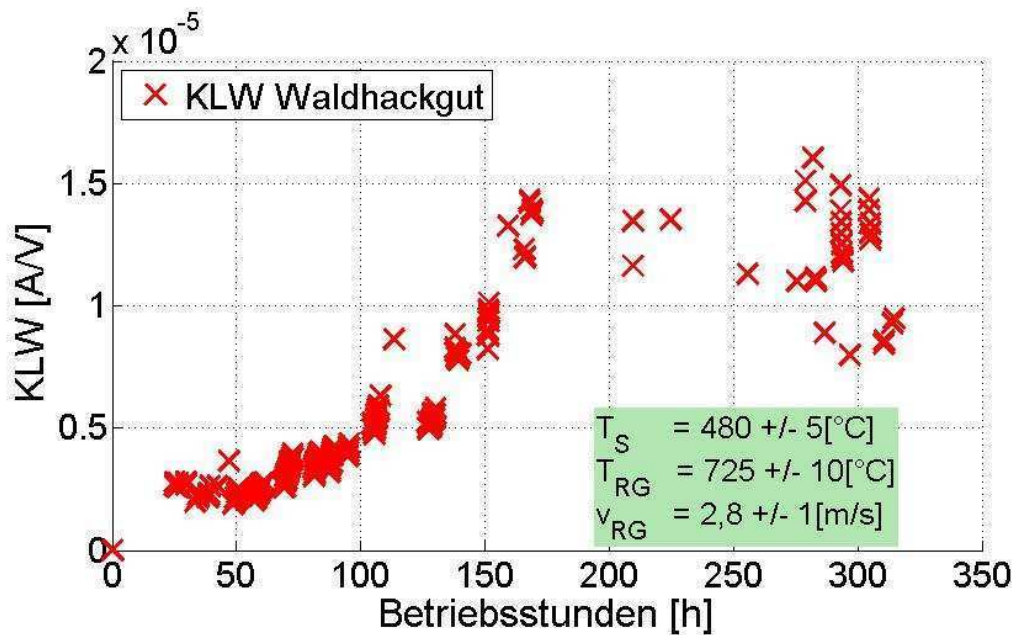
Dabei wurde die Rauchgastemperatur entsprechend einer möglichst hohen Datenpunktzahl gewählt. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der drei Brennstoffe möglichst zu gewährleisten, wurde versucht, die Differenz zwischen den gewählten Rauchgastemperaturen möglichst gering zu halten.

Da bei *Waldhackgut* in der Eingangsphase der Versuche eine Sondentemperatur von 480°C gewählt wurde, können die Ergebnisse von *Waldhackgut* mit jenen der Brennstoffe *Strohpellets* und *Altholz* nur bedingt verglichen werden.

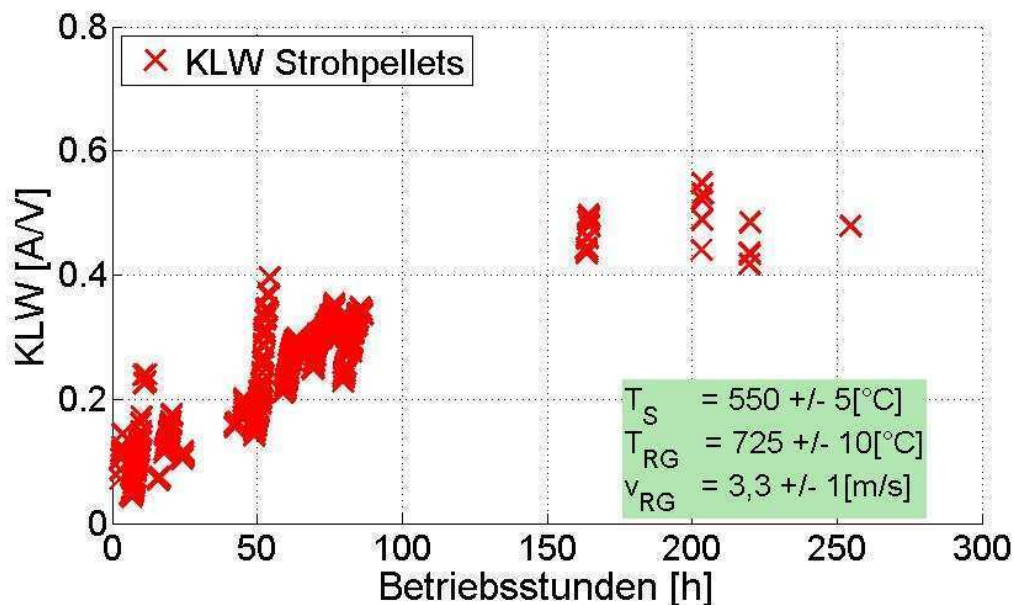
Die Rauchgasgeschwindigkeit stellt die mittlere Geschwindigkeit aller Messdaten des jeweiligen Referenzzustandes dar.

Die folgenden Abbildungen zeigen nur noch jene Messdaten, die durch das Filtern der Rohdaten übrig geblieben sind. Damit der Überblick über die jeweiligen Auswertungsparameter nicht verloren geht, sind die Filterungsparameter in einer Legende aufgelistet.

Im Gegensatz zu den Abbildungen 5-1 bis 5-3, welche die Rohdaten ungefiltert über die gesamte Versuchsdauer zeigen, werden die folgenden Abbildungen über die netto *Betriebszeit* der Biomasse-Feuerung in *h* dargestellt. Dabei werden die Messdaten, welche außerhalb der Feuerungsbetriebszeit (Nacht, Wochenende) gesammelt wurden, nicht berücksichtigt.

Abbildung 5-4: Korrosionsleitwert *Waldhackgut*.

**Erläuterung:** Der gemessene Korrosionsleitwert von Waldhackgut bei einer Sondentemperatur  $T_S$  von  $480 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , einer Rauchgastemperatur  $T_{RG} = 725 \pm 10^{\circ}\text{C}$  und einer Geschwindigkeit  $v_{RG} = 2,8 \pm 1 \text{ m/s}$  gefiltert. Auf der Ordinatenachse ist die Betriebszeit der Anlage in h eingezeichnet. Auf der Abszissenachse sind die Korrosionsleitwerte  $KLW$  aufgetragen.

Abbildung 5-5: Rohdaten *Strohpellets*.

**Erläuterung:** Die Rohdaten von Strohpellets bei  $T_S$  von  $550 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{RG} = 725 \pm 10^{\circ}\text{C}$  und  $v_{RG} = 3,3 \pm 1 \text{ m/s}$  gefiltert. Dabei entsprechen die Ordinaten- und Abszissenachse den selben Größen wie in der oberen Abbildung 5-4.

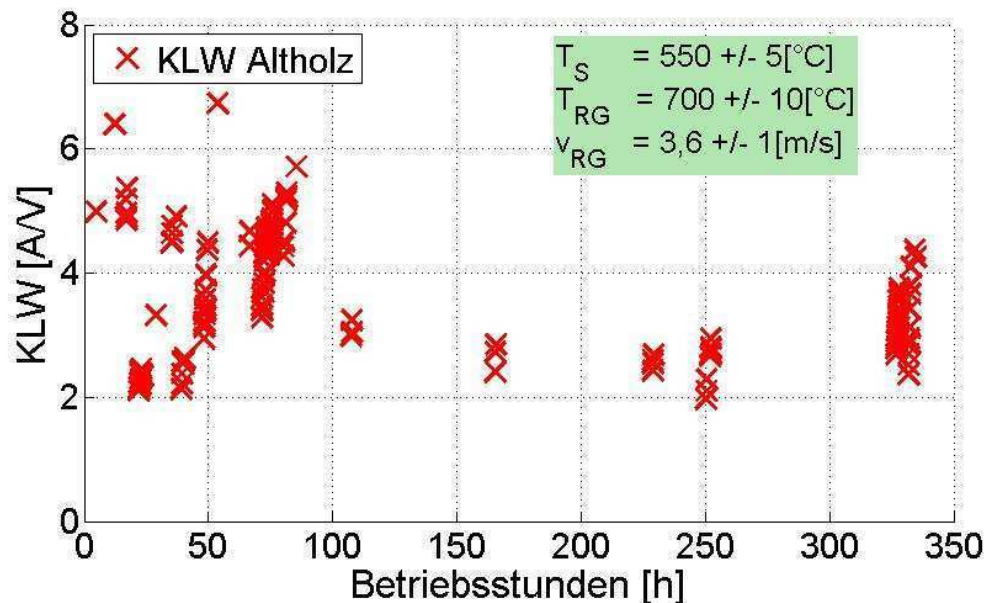


Abbildung 5-6: Rohdaten *Altholz*.

**Erläuterung:** Die Rohdaten von *Altholz*, wiederum aufgetragen als Korrosionsleitwert *KLW* in A/V über die Betriebszeit *h* gemessen bei den Randbedingungen  $T_S$  von  $550 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $T_{RG} = 700 \pm 10^\circ\text{C}$  und  $v_{RG} = 3,6 \pm 1\text{ m/s}$  gefiltert.

Die beiden Abbildungen 5-4 und 5-5 für die Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* zeigen einen ähnlichen Verlauf. Man erkennt zu Beginn einen Anstieg des Korrosionsleitwertes, der bei *Waldhackgut* nach zirka 155h und bei den *Strohpellets* zwischen Betriebsstunde 100 und 150 in einen konstanten Wert übergeht. Dieses Verhalten entspricht jenem Ansatz, welcher in Kapitel 4.4 *Einführung in die Messproblematiken* besprochen wurde.

Der Korrosionsleitwert wird aufgrund der fehlenden Ionen leitenden Deckschicht zu Beginn unterschätzt, da nach *P. J. Gellings* [7] ein linearer bzw. parabolischer oder paralinearer Verlauf der Abzehrrate und somit auch des Korrosionsleitwertes erwartet werden kann (vgl. Kapitel 4.5 *Lösungsansatz bei konstanten korrosionsrelevanten Parametern*).

Aufgrund der Messdaten ist keine Aussage über eine etwaige parabolische oder paralineare Kinetik der Korrosion möglich.

Bei den Daten des Brennstoffes *Altholz* (Abbildung 5-6) erkennt man einen zu den Brennstoffen *Waldhackgut* und *Strohpellets* differenten Verlauf. Der Korrosionsleitwert

nimmt bei den gegebenen Parametern für  $T_{Sonde}$ ,  $T_{Rauchgas}$  und  $v_{RG}$  von Beginn an einen hohen Wert ein, fällt aber nach zirka 100 Betriebsstunden auf einen tieferen Wert ab, welcher bis zum Ende des Versuchs beibehalten wird. Dieser Verlauf deutet darauf hin, dass sich bei der Verbrennung von Altholz auf der Sonde relativ schnell im Vergleich zu den Brennstoffen Waldhackgut und Strohpellets eine Ionen leitende Schicht bildet (eventuell durch einen geschmolzenen Sulfatlayer), und daher der gemessene Korrosionsleitwert-Verlauf möglicherweise von Beginn an dem realen Verlauf entsprechen könnte.

Aufgrund dieses Verhaltens wird für Altholz kein Korrekturfaktor  $c_{min}$  nach der im Kapitel 4.5.1 beschriebenen Methode ermittelt.

### 5.2.1 Berechnung des Korrekturfaktors $c_{min}$ und der Abzehrrate $k(t)_{neu}$

Für die Berechnung des Korrekturfaktors  $c_{min}$  nach Kapitel 4.5.1 *Korrekturfaktor  $c_{min}$*  müssen für den jeweiligen Brennstoff die Flächen unter der Korrosionsleitwert-Kurve der Originalmessdaten und für den über die gesamte Betriebszeit konstant angenommenen Korrosionsleitwert berechnet werden. Diese entsprechen dem zeitlich integrierten Korrosionsleitwerten  $P_{L,Messung}$  und  $P_{L,linear}$ . Der Korrekturfaktor  $c_{min}$  stellt dabei das Verhältnis der Größen dieser beiden Flächen dar [Gleichung 4-6].

Die Berechnung erfolgte mit der Software *Matlab* durch lineare Interpolation zwischen den Punkten und zeitliche Integration.

Die Gerade  $KLW_{konst.}$  wurde in die Punkte hineingefittet. Dafür wurden sowohl bei *Waldhackgut* als auch bei *Strohpellets* alle Daten ab Betriebsstunde 160 benützt. Dieser Vorgang wird in den folgenden Abbildungen schematisch dargestellt.



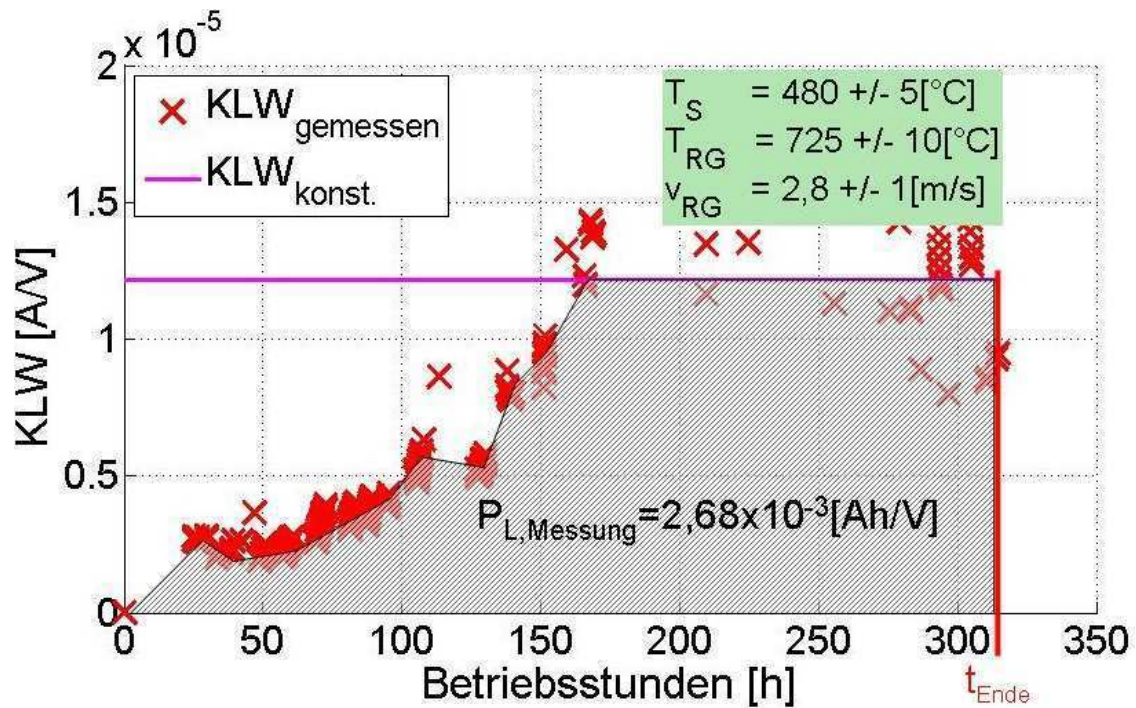
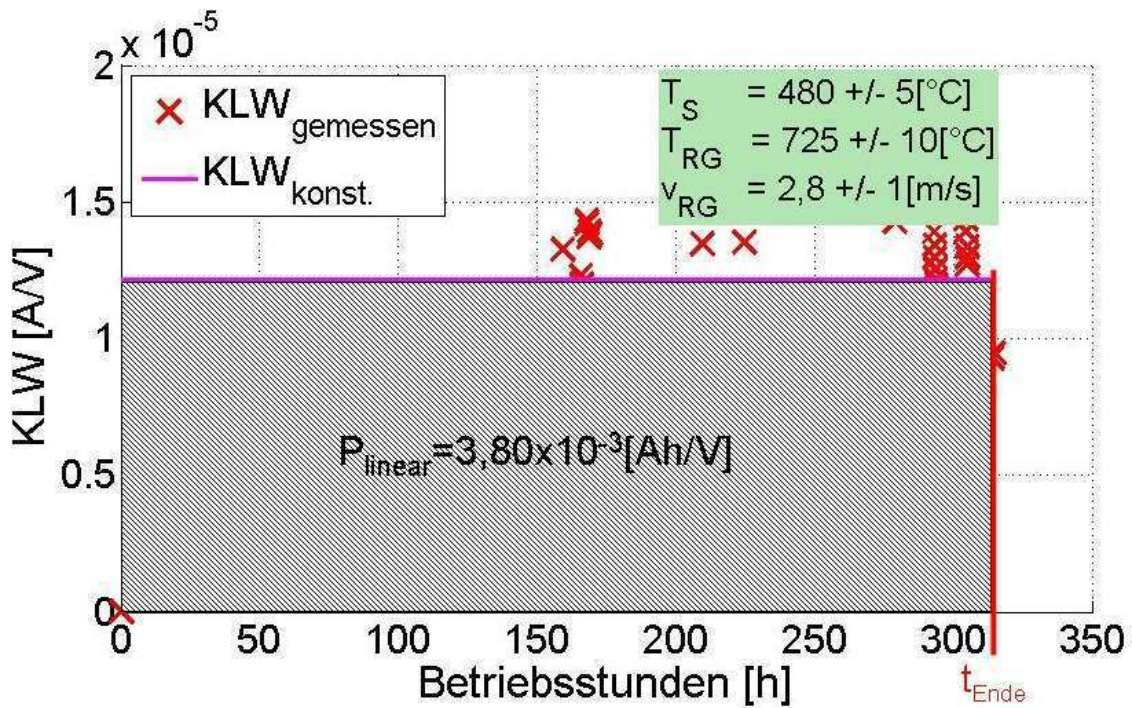
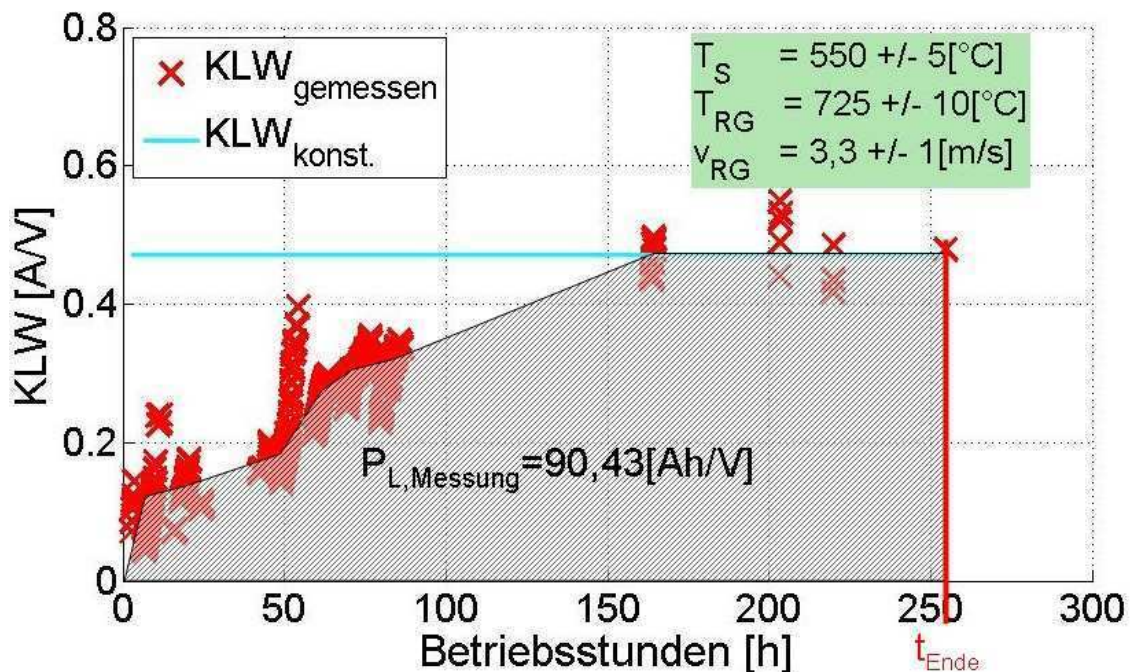


Abbildung 5-7:  $P_{L,Messung}$  Waldhackgut.

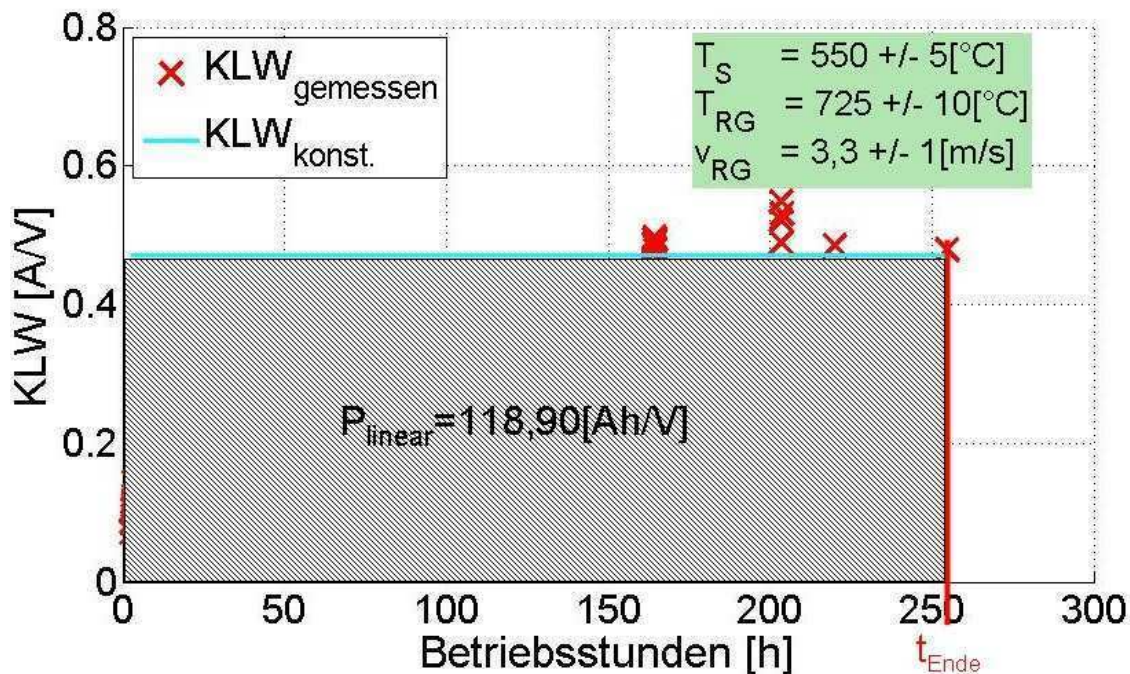
**Erläuterung:** Die schematisch dargestellte Fläche unter den durch den Filter gewonnenen Korrosionsleitwerten des Brennstoffs Waldhackgut. Die Größe dieser Fläche entspricht  $P_{L,Messung}$ . Das Ende der Versuchsreihe ist in dieser und den folgenden Abbildungen mit  $t_{\text{Ende}}$  gekennzeichnet. Der konstant über die Zeit angenommene Korrosionsleitwert ist eingezeichnet. In einem weiteren Schritt (Abbildung 5-8) wird unter diesem die Fläche bestimmt.

Abbildung 5-8:  $P_{L,\text{linear}}$  Waldhackgut.

**Erläuterung:** Die Fläche unter dem konstant angenommenen Korrosionsleitwert  $KLW_{\text{konst}}$  für den Brennstoff Waldhackgut. Diese Fläche entspricht der Größe  $P_{L,\text{linear}}$ .

Abbildung 5-9:  $P_{L,Messung}$  Strohpellets.

**Erläuterung:** Die Fläche  $P_{L,Messung}$  unter den Messdaten des Brennstoffs Strohpellets. Auch hier ist die Gerade  $KLW_{konst.}$  eingezeichnet, unter der in einem weiteren Schritt in der Abbildung 5-10 die Fläche  $P_{L,linear}$  bestimmt wird.

Abbildung 5-10:  $P_{L,linear}$  Strohpellets.

**Erläuterung:** Die Fläche  $P_{L,linear}$  unter dem konstant angenommenen Korrosionsleitwert  $KLW_{konst.}$

Nachdem die Werte für  $P_{L,Messung}$  und  $P_{L,linear}$  bestimmt wurden, können für die, aus der Messung bestimmten Abzehrraten der Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* die Korrekturfaktoren  $c_{min}$  nach Gleichung 4-6 berechnet werden. Dieser Vorgang wird in der folgenden Tabelle 5-2 dargestellt.

<i>Brennstoff</i>			$C_{min}$
<b>Waldhackgut</b>	$c_{min} = \frac{P_{L,Messung}}{P_{L,linear}}$	$c_{min} = \frac{2,68}{3,80}$	0,69
<b>Strohpellets</b>	$c_{min} = \frac{P_{L,Messung}}{P_{L,linear}}$	$c_{min} = \frac{90,43}{118,90}$	0,76

Tabelle 5-2: Korrekturfaktor.

**Erläuterung:** Berechnung des Korrekturfaktors  $c_{min}$ .

Mit Hilfe dieses Korrekturfaktors kann die Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  für die gewählten Parameter nach Gleichung 4-7 berechnet werden (Tabelle 5-3).

<i>Brennstoff</i>		$k(t)$ [mm/1000h]	$C_{min}$		$k(t)_{neu}$ [mm/1000h]
<b>Waldhackgut</b>	$k(t)_{neu} = k(t) \cdot c_{min}$	0,045	0,69	$k(t)_{neu} = 0,045 \cdot 0,69$	0,031
<b>Strohpellets</b>	$k(t)_{neu} = k(t) \cdot c_{min}$	0,7	0,76	$k(t)_{neu} = 0,7 \cdot 0,76$	0,53

Tabelle 5-3:  $k(t)_{neu}$ .

**Erläuterung:** Berechnung von  $k(t)_{neu}$  mit Hilfe des oben bestimmten Korrekturfaktors.

## 5.2.2 Diskussion der Ergebnisse

In Kapitel 5.2.1 *Berechnung des Korrekturfaktors  $c_{min}$  und der Abzehrraten  $k(t)_{neu}$*  wurde anhand der in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Methode ein kleinstmöglicher Korrekturfaktor gefunden, mit dessen Hilfe die neue Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  berechnet werden kann.

Wie in Kapitel 4.1.2 *Analyse der verwendeten Brennstoffe* festgestellt wurde, gibt das molare Verhältnis der Brennstoffbestandteile Schwefel *S* und Chlor *Cl* Auskunft über das rauchgasseitige Korrosionsrisiko in Wärmetauschern.

Die Analyse der verwendeten Brennstoffe ergab, dass bei der Verbrennung mit denselben Anlagenparametern bei *Strohpellets* und *Altholz* mit höheren Abzehraten als bei *Waldhackgut* zu rechnen ist. Durch den unterschiedlich hohen Schwermetallanteil (Pb, Zn) der Brennstoffe *Altholz* und *Weizenstrohpellets* (siehe Tabelle 4-2) können deren molare *2S/Cl*-Verhältnisse nicht direkt miteinander verglichen werden. Aufgrund des höheren Schwermetallanteils des Altholzes muss hier mit einem höheren Korrosionsrisiko gerechnet werden.

Die Messreihen von *Bioenergy2020+* mit einer Korrosionssonde der Firma *Corrmoran GmbH* ergaben jedoch ähnliche Abzehraten der Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets*. Altholz zeigt hingegen für niedrige, derzeit in Wärme-Kraft Anlagen für den Bereich des Überhitzers typische *Rohr-* (entspricht  $T_S$ ) und *Rauchgastemperaturen* deutlich höhere Abzehraten. Mit steigenden Temperaturen nimmt diese im Vergleich zu den Abzehraten der Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* geringer zu. Die ursprünglich bestimmten Abzehraten (Abszisse) in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur (Ordinate) und der Sondentemperatur sind in Abbildung 5-11 ersichtlich.

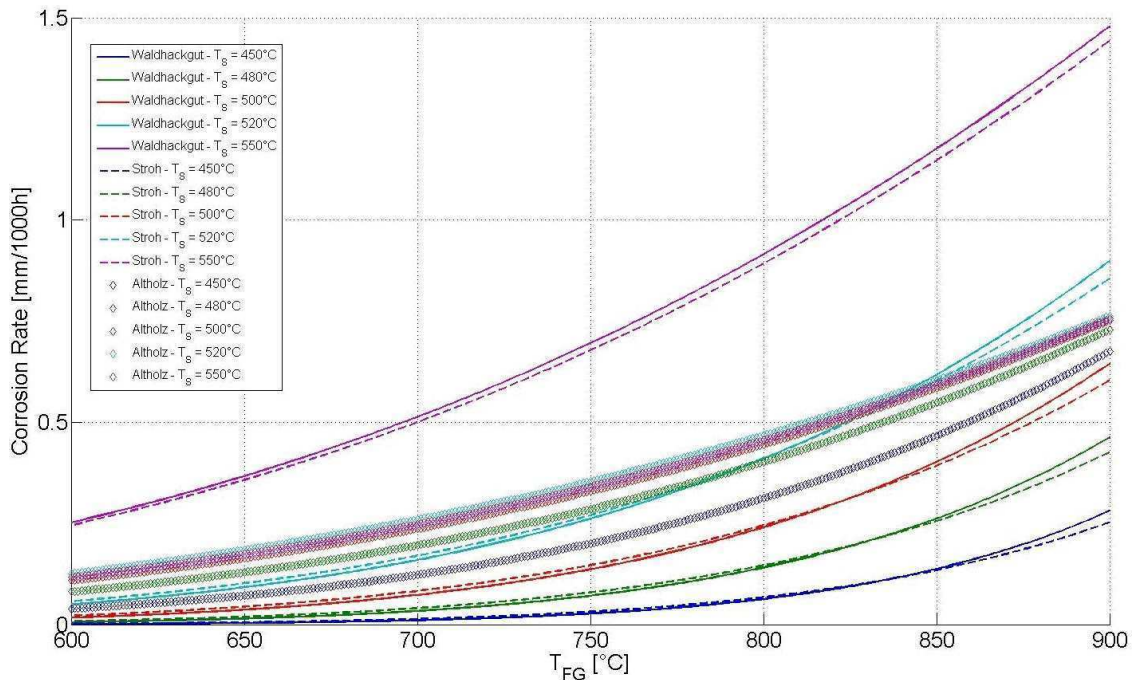


Abbildung 5-11: Abzehrrate  $k(t)$ .

**Erläuterung:** Die ursprünglich bestimmte Abzehrrate  $k(t)$  (Abszisse) in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur (Ordinate) und der Sondentemperatur. Man erkennt, dass die Abzehrdaten der beiden Brennstoffe Waldhackgut und Strohpellets, verglichen bei denselben Parametern, kaum Unterschiede aufweisen.

Die Bestimmung des Korrekturfaktors  $c_{min}$  zeigt jedoch, dass aufgrund der kurzen Messdauer ein zu beachtender Messfehler auftritt. Das Ergebnis würde mit zunehmender Messdauer exakter werden, da der Einfluss der zu Beginn herrschenden Differenz zwischen dem realen und dem gemessenen Korrosionsleitwert abnimmt.

Die Größe des Korrekturfaktors  $c_{min}$  in Abhängigkeit von der Versuchszeit für die beiden Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* werden in Abbildung 5-12 dargestellt. Es soll darauf hingewiesen werden, dass dieser Zusammenhang nur bei den konstanten Auswertungsparametern nach Tabelle 5-1 gültig ist.

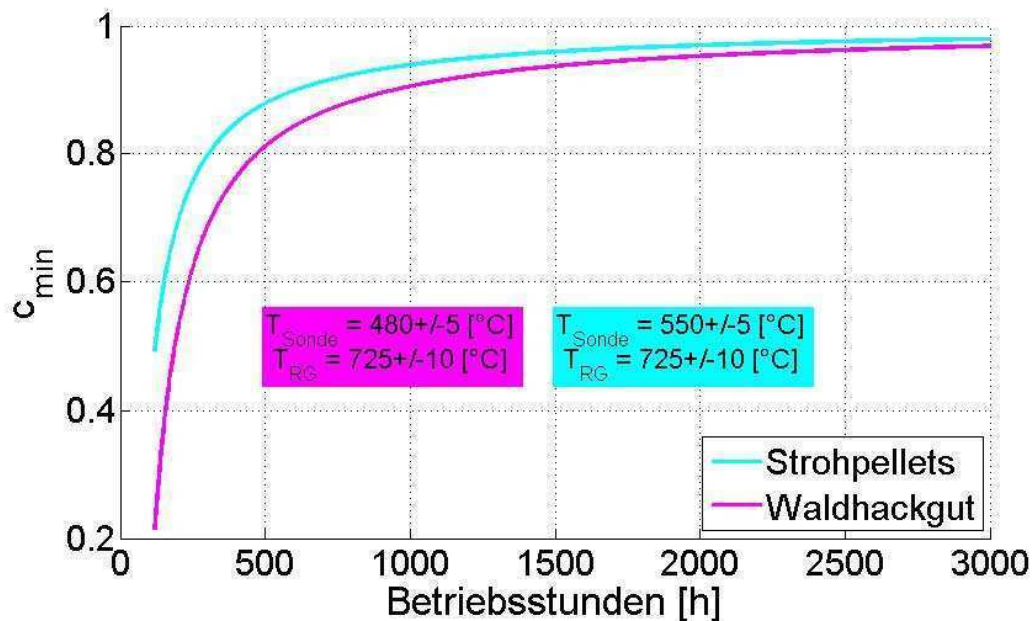


Abbildung 5-12: Korrekturfaktor  $c_{\min}$ .

**Erläuterung: Der Korrekturfaktor  $c_{\min}$  in Abhängigkeit von der Messdauer.**

Die Abzehraten für Altholz wurden nicht korrigiert. Für die Berechnung der Abzehrung für Altholz als Funktion der Zeit wurden die Rohdaten integriert. Als Ausgleichsfunktion wurde ein *paralinearer* Ansatz nach Gleichung 3-23 gewählt (vgl. Kapitel 3.6.3 *Kombination der Zeitgesetze: das paralineare Verhalten*). Sowohl die Ausgleichsfunktion als auch die integrierten Messpunkte sind in Abbildung 5-13 dargestellt.

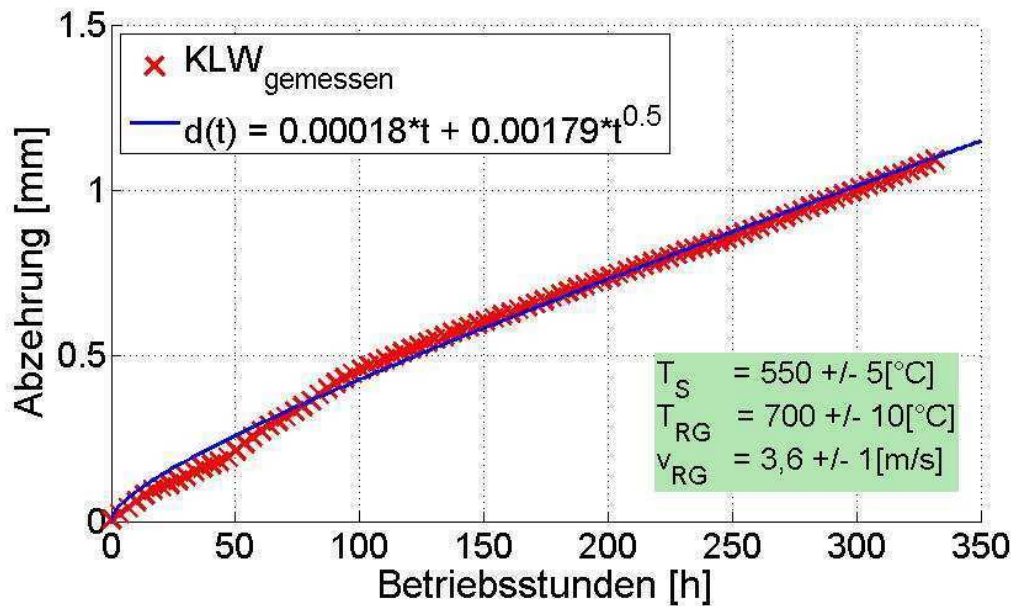


Abbildung 5-13: Abzehrung in Abhängigkeit der Zeit.

**Erläuterung:** Abzehrung in Abhängigkeit der Zeit, verursacht durch das Rauchgas des Brennstoffs Altholz an einem 13CrMo4-5 Stahl. Man erkennt durch die blaue Ausgleichsfunktion, dass die Abzehrung der paralinearen Kinetik folgt.

Einen Vergleich der Abzehrungen über die Zeit der drei Brennstoffe *Waldhackgut*, *Strohpellets* und *Altholz* zeigt Abbildung 5-14.

Als Korrekturfaktoren für die ursprünglichen Abzehrungen  $k(t)$  von *Waldhackgut* und *Strohpellets* wurden jene herangezogen, die in Kapitel 5.2.1 ermittelt wurden. Als Abzehrungen wurden, um die Brennstoffe untereinander vergleichen zu können, jene gewählt, die sich bei einer Sondentemperatur von 550°C, einer Rauchgastemperatur von 725°C und einer Rauchgasgeschwindigkeit von 3m/s einstellen. Der Vergleich soll zeigen, dass sich die ursprünglichen Abzehrungen von *Waldhackgut* und *Strohpellets*, dargestellt in Abbildung 5-11, bei einer Korrektur mit  $c_{min}$  sowie durch die Analyse der Brennstoffe angenommen, deutlich voneinander unterscheiden (vgl. Kapitel 4.1.2 *Analyse der verwendeten Brennstoffe*).



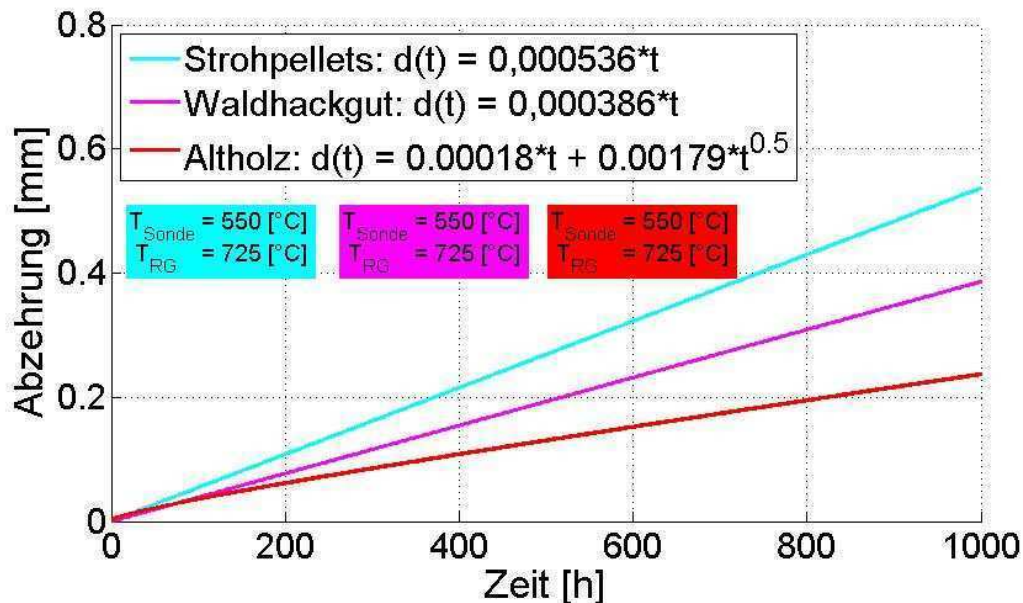


Abbildung 5-14: Vergleich der Abzehraten.

**Erläuterung:** Vergleich der Abzehraten für die Brennstoffe *Waldhackgut*, *Weizenstrohpellets* und *Altholz*. Für die Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* wurde eine lineare Kinetik, für *Altholz* eine paralinare Kinetik angenommen.

### *Vergleich mit Langzeit-Messergebnissen*

Für den Brennstoff *Waldhackgut* wurden von *Bioenergy 2020+* auch Testläufe in einem Heizkraftwerk durchgeführt. Die Anlage weist eine Rostfeuerung mit einer Brennstoffwärmeleistung von 28MW auf. Als Brennstoff diente dort dasselbe *Waldhackgut*, wie in der Laboranlage bei *Bioenergy 2020+* gefeuert wurde. Die Messung erfolgte dort über 2870h, der Korrekturfaktor hätte nach Abbildung 5-12 die Größe 0,97 und wird daher vernachlässigt. Auch die Abzehrrate  $k(t)$  des Heizkraftwerkes wurde bei einer Sondentemperatur von 480°C und einer Rauchgastemperatur von 725°C ermittelt. Bei dieser Langzeitmessung wurde eine Abzehrrate von 0,02 mm/1000h ermittelt.

Die Laborversuche bei *Bioenergy 2020+* zeigten bei denselben Temperaturen hingegen eine Abzehrrate  $k(t)$  von 0,045mm/1000h. Somit wurde diese beim Kurzzeitversuch um 125% überschätzt.

Durch die mit dem Korrekturfaktor neu berechnete Abzehrrate von 0,031mm/1000h verkleinert sich diese Abweichung auf 55%, die höchstwahrscheinlich aufgrund der nicht

berücksichtigten Initialkorrosion zustande kommt (vgl. Kapitel 4.5.1 *Korrekturfaktor  $c_{min}$* ) Ein Korrekturfaktor  $c$ , der diese Initialkorrosion bei derselben Versuchsdauer von zirka 300h Betriebszeit mitberücksichtigt hätte, erreicht die Größe 0,44. Es lässt sich daraus schließen, dass auch beim Brennstoff *Waldhackgut* eine Initialkorrosion stattfindet.

### 5.3 Auswertung der Daten bei Variation der Parameter

In diesem Kapitel werden die Rohdaten (Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2), gesammelt bei der Verbrennung von *Waldhackgut* und *Strohpellets*, nach dem Lösungsansatz von Kapitel 4.6 *Lösungsansatz bei Variation der korrosionsrelevanten Parameter* ausgewertet.

Dazu wird für jede der beiden Messreihen ein repräsentativer Versuchstag (Parameter wie in der Eingangsphase) gewählt. Das Signal ersetzen die anfänglichen fehlerbehafteten Messergebnisse der *Eingangsphase*. Somit kann der ursprüngliche Korrosionsleitwert-Verlauf mit jenem verglichen werden, den man bei einer idealen Messung (Annahme einer *linearen* Kinetik) ohne Messproblematiken erhalten würde. Dadurch kann ein von der *Sondentemperatur*, *Rauchgastemperatur* und *Rauchgasgeschwindigkeit* unabhängiger Korrekturfaktor  $c_{min,var}$  angegeben werden.

Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16 zeigen den originalen sowie den idealisierten Korrosionsleitwert-Verlauf in einer einfach- logarithmischen Darstellung.

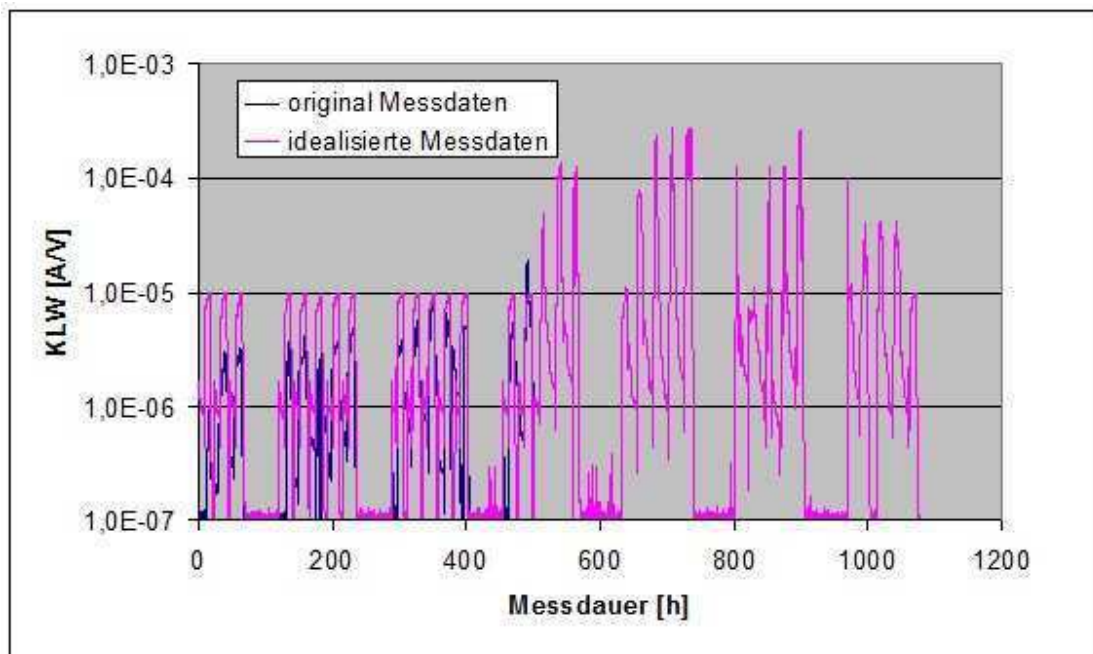


Abbildung 5-15: Originalmessdaten *Waldhackgut*.

**Erläuterung:** Die Originalmessdaten des Brennstoffs *Waldhackgut* verglichen mit idealisierten Messdaten. Die beiden Korrosionsleitwerte sind nach dem Aufbau der Ionen leitenden Schicht (*Eingangsphase*) identisch. Aufgrund der niedrig gewählten Sondentemperatur von 480°C in der *Eingangsphase* ergeben sich die geringen Korrosionsleitwerte in diesem Zeitraum.

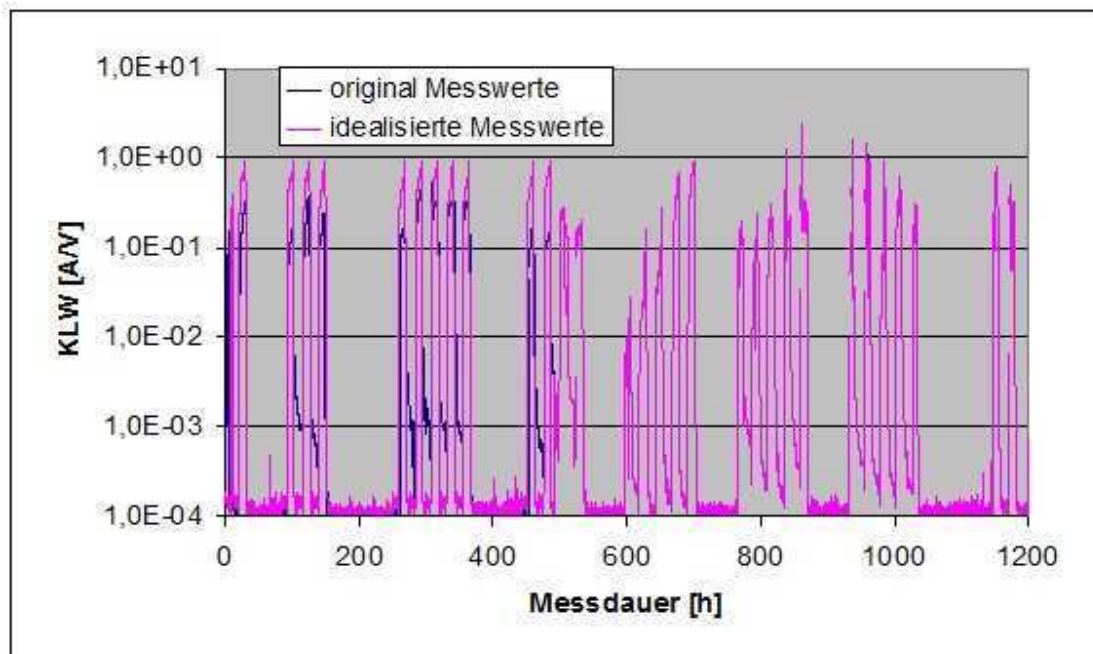


Abbildung 5-16: Originalmessdaten *Strohpellets*.

**Erläuterung:** Die Originalmessdaten des Brennstoffs *Strohpellets* verglichen mit idealisierten Messdaten. Die beiden Korrosionsleitwerte sind nach dem Aufbau der Ionen leitenden Schicht (*Eingangsphase*) identisch. Aufgrund der hohen Sondentemperatur von 550°C in der *Eingangsphase* ergeben sich die großen Korrosionsleitwerte in diesem Zeitraum.

Man erkennt, dass aufgrund der bei Waldhackgut in der Eingangsphase niedrig gewählten Sondentemperatur von 480°C die Korrosionsleitwerte in diesem Zeitraum eine im Vergleich zu den späteren Werten der Parametervariation geringere Größe einnehmen. Die Differenz zwischen den Originalmessdaten und den idealisierten Daten ist relativ klein, bezogen auf die Werte der späteren Parametervariation.

Ein unterschätzter Korrosionsleitwert hat aufgrund dieser geringen Differenz weniger Einfluss auf die Berechnung des Kalibrierungsfaktors  $b$  nach Gleichung 4-2 als bei den *Strohpellets*, bei denen eine Sondentemperatur von 550°C große Korrosionsleitwerte und somit auch eine große Differenz zwischen den Originaldaten und den idealisierten Messwerten verursacht.

Das Verhältnis der Fläche  $P_{L,Messung}$  unter den ursprünglichen Messpunkten und  $P_{L,idealisiert}$  unter der idealisierten Korrosionsleitwert-Kurve soll den Einfluss der Sondentemperatur in der *Eingangsphase* auf den Kalibrierungsfaktor  $b$  verdeutlichen.

Mit Hilfe der Software *Microsoft Office Excel 2003* wurden die Flächen unter den Kurven bestimmt. Mit der Gleichung 4-9 wurde das Verhältnis  $c_{min,var}$  daraus berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-4 tabelliert.

<b>Brennstoff</b>		$P_{L,Messung}$	$P_{L,idealisiert}$		$c_{min,var}$
		[mAh/V]	[mAh/V]		
<b>Waldhackgut</b>	$c_{min,var} = \frac{P_{L,Messung}}{P_{L,idealisiert}}$	9,61	10,3	$c_{min,var} = \frac{9,61}{10,3}$	0,93
	$c_{min,var} = \frac{P_{L,Messung}}{P_{L,idealisiert}}$	61645,12	97737,14	$c_{min,var} = \frac{61645,12}{97737,14}$	0,63

Tabelle 5-4: Ergebnisse  $c_{min,var}$

**Erläuterung:** Die Ergebnisse der Bestimmung von  $P_{L,Messung}$  und  $P_{L,idealisiert}$  sowie die Berechnung des Faktors  $c_{min,var}$  für die beiden Brennstoffe Waldhackgut und Strohpellets.

Es zeigt sich, dass für Versuchsreihen mit Parametervariation für die Zeit des Aufbaus einer Ionen leitenden Schicht höchstwahrscheinlich eine niedrige Sondentemperatur zu empfehlen ist. Die Abweichung der Messwerte von den realen Korrosionsleitwerten ist im Verhältnis geringer und hat deswegen bei der Berechnung des Kalibrierungsfaktors  $b$  eine geringere Auswirkung.

### **Vergleich mit Langzeit-Messergebnissen**

Die beiden Faktoren für  $c_{min,var}$  nach Tabelle 5-4 haben theoretisch für alle aus der Messung bestimmten Geschwindigkeiten  $k(t)$  Gültigkeit. Somit kann auch hier ein Vergleich mit der aus der Langzeitmessung bestimmten Abzehrrate  $k(t)$  durchgeführt werden. Es sollen wiederum, wie schon in Kapitel 5.2.2, die Messergebnisse bei einer Sondentemperatur von 480°C und einer Rauchgastemperatur von 725°C verglichen werden. Dazu wird, wie in Tabelle 5-5 dargestellt, eine neue Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  mit Hilfe des Faktors  $c_{min,var}$  für den Brennstoff *Waldhackgut* berechnet.

<i>Brennstoff</i>		$k(t)$			$k(t)_{neu}$
		[mm/1000h]	$c_{min,var}$		[mm/1000h]
<b>Waldhackgut</b>	$k(t)_{neu} = k(t) \cdot c_{min}$	0,045	0,93	$k(t)_{neu} = 0,045 \cdot 0,93$	0,042

Tabelle 5-5: Berechnung von  $k(t)_{neu}$ .**Erläuterung: Berechnung von  $k(t)_{neu}$  mit Hilfe der oben bestimmten Korrekturfaktoren.**

Für die kurzzeitigen Versuche der Firma *Bioenergy 2020+* ergibt sich eine neue Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  von 0,042mm/1000h. Bei der Langzeitmessung wurde eine Abzehrrate 0,02mm/1000h ermittelt.

Auch mit dieser Auswertungsmethode konnte somit eine Verbesserung von 125% Abweichung des Messergebnisses auf ungefähr 110% für den Brennstoff Waldhackgut erzielt werden. Er fällt jedoch, verglichen mit der für  $c_{min}$  erreichten Verbesserung auf 55% Abweichung, deutlich schlechter aus. Eine Ursache könnte in den unterschiedlichen Versuchsmethoden liegen. Die Versuchsanlage wurde bei den Kurzzeitmessungen im Gegensatz zur Langzeitmessung im Biomasse-Heizkraftwerk in der Nacht und am Wochenende abgestellt. Dadurch könnte sich das korrosionsrelevante *Chlor* aus den Korrosionsschichten verflüchtigt und somit das Ergebnis der Kurzzeitmessungen beeinflusst haben. Weiters kann der Einfluss der möglicherweise erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion nicht abgeschätzt werden.

In einem letztem Schritt der Auswertung wird die Abzehrung der mit Hilfe des Faktors  $c_{min,var}$  korrigierten Korrosionsraten, ursprünglich bestimmt bei 550°C Sondentemperatur und 725°C Rauchgastemperatur, für die drei Brennstoffe *Waldhackgut*, *Weizenstrophpellets* und *Altholz*, miteinander verglichen.

Das Ergebnis dieser Auswertung, dargestellt in Abbildung 5-17, lässt jedoch einige Fragen offen, insbesondere inwieweit durch die Initialkorrosion der zeitlich integrierte Korrosionsleitwert  $P_L$  unterschätzt wird.

Das Rauchgas von *Waldhackgut* führt laut diesem Ergebnis an einem *13CrMo4-5* Stahl bei denselben Temperaturen zu einer höheren Abzehrung als das Rauchgas des Brennstoffes *Strophpellets*. Durch die Brennstoffanalyse in Kapitel 4.1.2 kann dies nur schwer erklärt werden. Eine Ursache für diesen Fehler könnte sein, dass die nicht

berücksichtigte Initialkorrosion beim Finden des Korrekturfaktors einen großen Einfluss auf das gesamte Ergebnis hat. Eine weitere Ursache könnte in den geringeren Brennstoffbett-Temperaturen bei der Verbrennung der *Strohpellets* liegen, durch die es zu geringeren Freisetzungen, insbesondere von Kalium, als in Kraftwerken üblich gekommen ist [22].

Um den Einfluss der Initialkorrosion auf das Messergebnis zu bestimmen wird eine direkte Messung der Abzehrung an einem *13CrMo4-5* Stahl vorgeschlagen. Dabei können genauere Kenntnisse über die mögliche Initialkorrosion, verursacht durch das Rauchgas der Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets*, gewonnen werden.

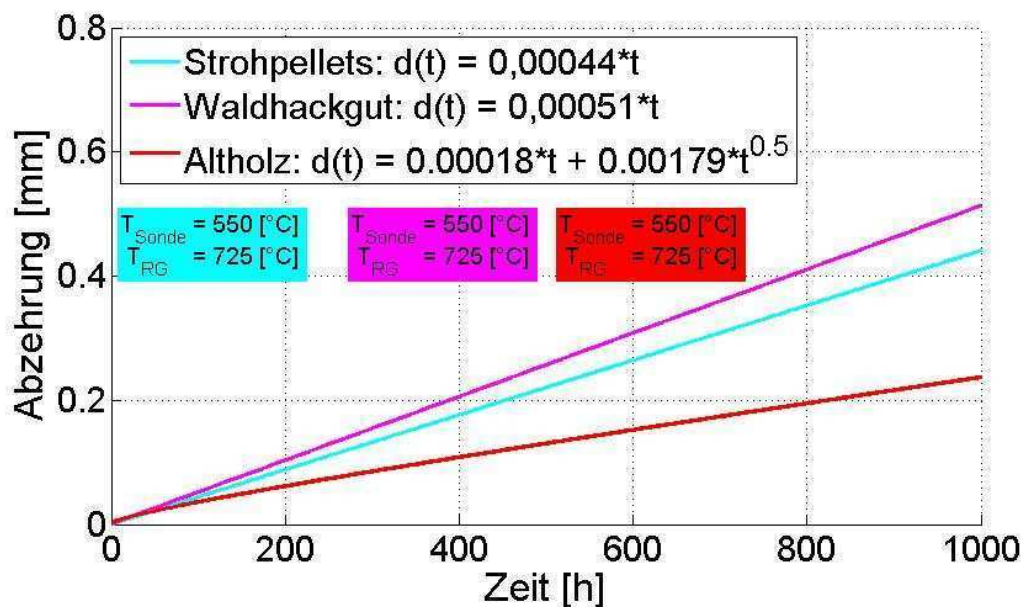


Abbildung 5-17: Vergleich der Abzehraten.

**Erläuterung:** Vergleich der Abzehraten, verursacht durch das Rauchgas der Brennstoffe Waldhackgut, Strohpellets und Altholz.

#### 5.4 Lösungsansatz zur Vermeidung der Messproblematik

Es stellt sich die Frage, wie man den Einfluss der Messproblematik auf die Berechnung des Kalibrierungsfaktors  $b$  und somit auf die Abzehrrate  $k(t)$  minimieren kann.

Im vorhergehenden Kapitel 5.3 wird gezeigt, dass eine niedrige Sondentemperatur während des Aufbaus einer Ionen leitenden Deckschicht zu empfehlen ist, falls nach der Eingangsphase eine Parametervariation durchgeführt werden soll.

Im Zuge der Auswertung der Daten für diese Diplomarbeit entstand auch ein zweiter Ansatz zur Vermeidung des Messfehlers, der in diesem Kapitel diskutiert wird. Für das einfachere Verständnis werden nun der Masseverlusting der Korrosionssonde  $M_1$  und jener der Referenzsonde  $M_2$  genannt.

Der Kalibrierungsfaktor  $b$  berechnet sich nach Gleichung 4-2 aus dem Verhältnis der gesamten Abzehrung am Masseverlusting  $M_1$  über die Versuchszeit und dem über die gesamte Versuchszeit integrierten Korrosionsleitwert  $KLW$ , welcher während der Eingangsphase (Aufbau der Ionen leitenden Deckschicht) unterschätzt wird.

Das anfänglich falsche Signal wird jedoch in der Datenauswertung berücksichtigt und führt zu einem überschätzten Kalibrierungsfaktor  $b$  (vgl. Kapitel 4.4).

Eine Möglichkeit besteht darin, eine zweite Referenzsonde mit einem weiteren Masseverlusting  $M_2$  direkt neben der Korrosionssonde zu montieren, um beide Sonden den gleichen Rauchgasbedingungen auszusetzen. Die Referenzsonde muss dazu auf derselben Temperatur wie die *ONLINE-Korrosionssonde* gehalten werden. Die Versuchsreihe wird wie oben beschrieben durchgeführt. Der Unterschied liegt nun darin, dass die Referenzsonde mit dem Masseverlusting  $M_2$  zu jenem Zeitpunkt  $t_1$  ausgebaut wird, wenn das Messsignal als reproduzierbar angenommen wird. Dieser Zeitpunkt  $t_1$  wird als Referenzpunkt herangezogen. Der zeitlich integrierte Korrosionsleitwert  $P_L$  wird nur zwischen dem Zeitpunkt  $t_1$  und dem Versuchsende  $t_{Ende}$  bestimmt. Weiters wird nur die Abzehrung  $g$  berücksichtigt, die in diesem Zeitraum am Masseverlusting stattfindet. Diese errechnet sich nach Gleichung 5-1 aus der Differenz der Abzehrung  $g_{M1}$  der Korrosionssonde sowie  $g_{M2}$  der Referenzsonde.

$$g = g_{M1} - g_{M2} \quad (5-1)$$

$g$	Abzehrung	[mm]
$g_{M1}$	Abzehrung am Masseverlusting der <i>ONLINE-Korrosionssonde</i>	[mm]
$g_{M2}$	Abzehrung am Masseverlusting der <i>Referenzsonde</i>	[mm]



Der Kalibrierungsfaktor  $b$  berechnet sich nach Gleichung 5-2. Der Unterschied liegt jedoch darin, dass durch den Referenzpunkt  $t_1$  nur jener Bereich der Messung für die Bestimmung des zeitlich integrierten Korrosionsleitwerts  $P_L$  berücksichtigt wird, in dem der momentane Korrosionsleitwert korrekt bestimmt wird. Der Kalibrierungsfaktor ist das Verhältnis der Abzehrung nach Gleichung 5-1 und dem zwischen  $t_1$  und  $t_{Ende}$  zeitlich integrierten Korrosionsleitwert  $P_L$ .

$$b = \frac{g}{P_L} \quad (5-2)$$

b	Kalibrierungsfaktor	[mmV/Ah]
g	Abzehrung	[mm]
$P_L$	zeitlich integrierter Korrosionsleitwert	[Ah/V]

Die Abzehrung ergibt sich nach Gleichung 5-3.

$$k(t) = KLW(t) \cdot b \quad (5-3)$$

k(t)	Abzehrrate	[mm/h]
KLW	Korrosionsleitwert	[A/V]
b	Kalibrierungsfaktor	[mmV/Ah]

Die folgende Abbildung 5-18 soll über diese Versuchsmethodik nochmals einen Überblick geben. Dabei sind das Messsignal der Korrosionssonde strichliert sowie ein *paralinearer* Signalverlauf als durchgehende Linie eingezeichnet. Die Fläche  $P_L$  stellt den berücksichtigten, zeitlich integrierten Korrosionsleitwert dar. Der Zeitpunkt  $t_1$  der Entnahme der Referenzsonde zur Bestimmung der Abzehrung  $g_{M2}$  ist markiert. Dieser befindet sich unmittelbar nach dem Übergang des gemessenen Korrosionssignals in das korrekte Signal. Die Abzehrung  $g_{M1}$  des Masseverluststrings  $M_1$  wird am Ende des Versuchs  $t_{Ende}$  bestimmt. Zwischen den Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_{Ende}$  wird der Korrosionsleitwert zur Bestimmung von  $P_L$  zeitlich integriert.

Ein Nachteil dieser Methodik ist, dass sie weiterhin keine Aussage über den genauen Verlauf der Initialkorrosion geben kann.

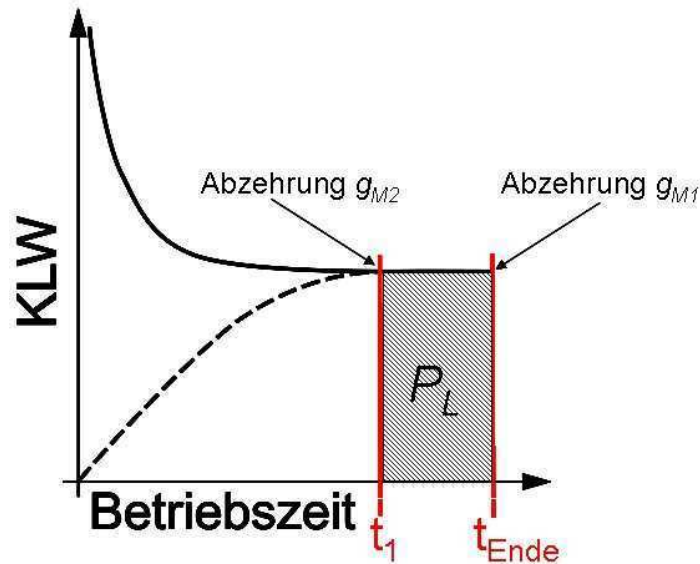


Abbildung 5-18: Entnahmezeitpunkte.

**Erläuterung:** Die Entnahmezeitpunkte  $t_1$  der Referenzsonde sowie  $t_{Ende}$  der Korrosionssonde sind rot hervorgehoben. Der Korrosionsleitwert wird zwischen diesen Zeitpunkten zur Bestimmung von  $P_L$  zeitlich integriert. Die Abzehrung  $g$  ergibt sich nach Gleichung 5-1 aus der Subtraktion der Abzehrungen  $g_{M2}$  von  $g_{M1}$ . Der Kalibrierungsfaktor  $b$  berechnet sich nach Gleichung 5-2 aus dem Verhältnis der Abzehrung  $g$  zu  $P_L$ .

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Umfassende Literaturrecherchen, die Untersuchung des elektrochemischen Messprinzips und die Auswertung der mit Hilfe der Korrosionssonde der Firma *Corrmoran GmbH* gesammelten Daten zeigten, dass bei kurzzeitigen *Hochtemperatur-Korrosionsuntersuchungen* in Wärmetauschern verschiedene Messproblematiken auftauchen, die das Ergebnis vor allem bei Kurzzeitmessungen maßgeblich beeinflussen können.

Das von *Bioenergy 2020+* entwickelte empirische Korrosionsmodell für einen üblichen Wärmetauscherstahl *13CrMo4-5*, soll das Korrosionspotential in Abhängigkeit von den Parametern Rauchgastemperatur, Stahloberflächentemperatur (entspricht der Sondentemperatur) und Rauchgasgeschwindigkeit beschreiben. Als Brennstoffe für die experimentelle Untersuchung dienten *Waldhackgut*, *Weizenstrohpellets* sowie *Altholz*. Die Korrosionssonde wurde dem Rauchgas, das bei der Verbrennung der Brennstoffe entsteht, bei typischen in Biomasse-Anlagen herrschenden Bedingungen ausgesetzt. Die Parameter wurden solange konstant gehalten, bis das Messsignal, der Korrosionsleitwert *KLW*, reproduzierbar wurde. Nach dieser Eingangsphase wurden zur Erstellung des Modells Parametervariationen durchgeführt (*Rauchgastemperatur* zwischen 650°C und 900°C, *Sondentemperatur* zwischen 450°C und 550°C und *Rauchgasgeschwindigkeit* zwischen 2m/s und 10m/s). Eine Versuchsserie umfasste dabei zirka 300h Betriebszeit der Feuerung.

Das molare *2S/Cl*-Verhältnis der Brennstoffe kann als Indikator für das Hochtemperatur-Korrosionspotential herangezogen werden. Dabei ergab die Brennstoffanalyse, dass das Rauchgas der *Weizenstrohpellets* im Vergleich zu *Waldhackgut* ein deutlich höheres Korrosionspotential aufweist. Das Rauchgas von *Altholz* stellt aufgrund des hohen Schwermetallanteils, kombiniert mit einem niedrigen molaren *2S/Cl*-Verhältnis, das höchste Korrosionspotential der drei Brennstoffe dar. Der Vergleich der Abzehraten von *Strohpellets* und *Waldhackgut* zeigte jedoch beinahe gleich große Abzehraten bei denselben *Rauchgas-* und *Sondentemperaturen*. Außerdem zeigte der Vergleich der gemessenen Abzehrrate bei der Verbrennung von *Waldhackgut* deutliche Unterschiede zu

vergleichbaren Langzeitmessungen, durchgeführt in einem Biomasse-Heizkraftwerk mit Rostfeuerung, einer Brennstoff-Wärmeleistung von 28MW und Hackgut als Brennstoff. Eine genauere Betrachtung des Messprinzips wurde erforderlich und anhand dieser Diplomarbeit durchgeführt.

Es zeigte sich, dass aufgrund der zu Beginn der Messung fehlenden Ionen leitenden Deckschicht der momentane Korrosionsleitwert in seiner Größe unterschätzt wird. Dies führt zu zwei *Messproblemen*:

1. Zu Beginn der Messung ist das Messsignal **nicht** zur Abzehrrate proportional. Es lässt somit keine Rückschlüsse bezüglich der tatsächlichen Abzehrrate zu Beginn der Messung zu.
2. Die Abzehrrate berechnet sich aus dem Messsingal (momentaner Korrosionsleitwert  $KLW$ ), multipliziert mit einem Kalibrierungsfaktor  $b$ . Dieser Kalibrierungsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis der gesamten Abzehrung am Masseverlust der Sonde und dem über die gesamte Messzeit integrierten Korrosionsleitwert  $P_L$ . Aufgrund des zu Beginn unterschätzten Korrosionsleitwertes  $KLW$  ergibt sich aus diesem Verhältnis ein überschätzter Kalibrierungsfaktor  $b$ . Dies führt dazu, dass das reproduzierbare Signal, welches zur Entwicklung des empirischen Korrosionsmodells verwendet wird, mit einem überschätzten Kalibrierungsfaktor multipliziert wird und daher fehlerbehaftet ist.

Die Literaturrecherche ergab, dass die Hochtemperaturkorrosion auf drei praxisrelevante kinetische Verläufe rückgeführt werden kann, sofern die korrosionsrelevanten Parameter konstant gehalten werden:

- *linearer* Verlauf der Abzehrung
- *paralinearer* Verlauf der Abzehrung
- *parabolischer* Verlauf der Abzehrung

Dabei ist die Art des zeitlichen Verlaufs vom jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion abhängig. Da das Messsignal proportional zur Abzehrrate ist, muss auch der Korrosionsleitwert-Verlauf einen der oben genannten Kurvenverläufe über die Zeit einnehmen. Aufgrund der nach der Eingangsphase der

Versuche durchgeführten Parametervariationen (*Rauchgastemperatur*, *Sondentemperatur*, *Rauchgasgeschwindigkeit*) mussten die gesammelten Daten für die Bestimmung des kinetischen Verlaufs nach konstant gehaltenen Parametern gefiltert werden. Die für den jeweiligen Brennstoff gewählten Parameter ergaben sich aus der in der Eingangsphase gewählten *Sondentemperatur* sowie aus der mittleren *Rauchgasgeschwindigkeit* aller Messdaten des jeweiligen Referenzzustandes. Die *Rauchgastemperatur* des jeweiligen Brennstoffes wurde entsprechend einer möglichst hohen Datenpunktzahl sowie, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Brennstoffe zu gewährleisten, mit einer möglichst geringen Differenz zwischen den einzelnen Brennstoffen gewählt.

Für die Brennstoffe *Waldhackgut* und *Strohpellets* ergab die Auswertung des Messsignals den in der *Eingangsphase* erwarteten Anstieg des Korrosionsleitwertes, der aufgrund der gleich bleibenden Parameter mit der Zeit in einen konstanten Wert übergeht.

Die Auswertung der Messwerte für den Brennstoff *Altholz* zeigte jedoch einen dazu differenten Verlauf. Der Korrosionsleitwert, der von Beginn an hoch war, fiel mit der Zeit auf einen tieferen, wiederum konstanten Wert zurück. Dies deutet darauf hin, dass sich beim Brennstoff *Altholz* relativ schnell eine Ionen leitende Deckschicht aufbaut (möglicherweise durch eine geschmolzene Chloridschicht) und somit die erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion mitgemessen wurden.

Aus diesem Grund wurde nur für *Waldhackgut* und *Strohpellets* ein Korrekturfaktor bestimmt.

Der Korrekturfaktor basiert auf der Annahme einer linearen Kinetik. Dieser stellt die kleinstmögliche Abzehrrate zu Beginn der Messung dar. Eine wahrscheinliche Initialkorrosion in Form einer parabolischen oder paralinen Kinetik kann dadurch nicht mitberücksichtigt werden.

Anhand dieses linearen Verlaufs kann ein neuer Wert  $P_{L,linear}$  für den zeitlich ursprünglich integrierten Korrosionsleitwert  $P_L$  berechnet werden.

Das Verhältnis des aus der ursprünglichen Messung berechneten, zeitlich integrierten Korrosionsleitwertes  $P_{L,Messung}$  und des neuen Wertes  $P_{L,linear}$  bildet den kleinstmöglichen Korrekturfaktor  $c_{min}$ . Dieser ergibt, multipliziert mit der aus der Messung bestimmten Abzehrrate  $k(t)$ , eine neue Abzehrrate  $k(t)_{neu}$ .

Der Vergleich der neuen Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  für den Brennstoff Waldhackgut mit Abzehraten  $k(t)$ , die in einem Biomasse-Heizkraftwerk mit der gleichen Korrosionssonde bei einer Langzeitmessung (2870h Betriebszeit der Feuerung) bei ähnlichen Betriebsparametern bezüglich *Rauchgastemperatur*, *Rauchgasgeschwindigkeit* und *Sondentemperatur* bestimmt wurden, ergab eine deutliche Verringerung der ursprünglichen Abweichung von 125% auf ungefähr 55%. Die restliche Abweichung wird auf die für die Einführung des Korrekturfaktors notwendige Annahme einer linearen Kinetik zurückgeführt. Aus diesem Grund können die möglicherweise erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion nicht mitberücksichtigt werden.

Die ursprünglichen Abzehraten  $k(t)$ , Korrekturfaktoren  $c_{min}$  und die neuen, sich daraus ergebenden Abzehraten  $k(t)_{neu}$  sind für die beiden Brennstoffe *Strohpellets* und *Waldhackgut* in der unten stehenden Tabelle 6-1 ersichtlich.

<i>Brennstoff</i>	$k(t)$ [mm/1000h]	$c_{min}$	$k(t)_{neu}$ [mm/1000h]
<b>Waldhackgut</b>	0,045	0,69	0,031
<b>Strohpellets</b>	0,7	0,76	0,53

Tabelle 6-1: Zusammenfassung  $c_{min}$ .

**Erläuterung: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 5.2.**

Aufgrund der in den Versuchsserien durchgeführten Parametervariationen nach der Eingangsphase sowie den durch die Ein- und Ausschaltungsvorgänge der Anlage auftretenden Temperaturschwankungen besitzen die für konstante Parameter bestimmten Korrekturfaktoren  $c_{min}$  für die Ergebnisse der Versuchsreihen nur bedingt Gültigkeit. Die damit berechneten neuen Abzehraten  $k(t)_{neu}$  stellen daher nur ein erstes Zwischenergebnis der Auswertung dar.

Aus diesem Grund wurde in einem weiteren Schritt der Auswertung versucht, alle gesammelten Datenpunkte bei der Bestimmung der Korrekturfaktoren zu berücksichtigen. Die dabei bestimmten Korrekturfaktoren werden  $c_{min,var}$  genannt und können im Gegensatz zu  $c_{min}$  aufgrund der Berücksichtigung der durchgeführten

Parametervariationen auf alle bei den Versuchen bestimmten Abzehraten angewandt werden. Auch diese Auswertung unterliegt der Annahme einer linearen Kinetik, die die möglicherweise erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion nicht mitberücksichtigt.

Für die Bestimmung von  $c_{min,var}$  wurde das Signal der Messtage in der *Eingangsphase* durch das reproduzierbare Signal eines gleich langen Messtages und den selben Bedingungen, gemessen am Ende der Messreihe, ersetzt. Es konnten somit der zeitlich integrierte Korrosionsleitwert  $P_L$  der Originalmesskurve ( $P_{L,Messung}$ ) und der Korrosionsleitwert eines idealisierten Verlaufs ( $P_{L,idealisiert}$ ) bestimmt und miteinander verglichen werden.  $C_{min,var}$  stellt dabei das Verhältnis von  $P_{L,Messung}$  zu  $P_{L,idealisiert}$  dar.

Die Ergebnisse der Korrekturfaktoren  $c_{min,var}$  sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Diese können aufgrund der Berücksichtigung aller gesammelten Datenpunkte theoretisch auf alle bei den Versuchen bestimmten Abzehraten angewandt werden. Auch hier errechnet sich durch Multiplikation des Korrekturfaktors  $c_{min,var}$  mit  $k(t)$  eine neue Abzehrrate  $k(t)_{neu}$ . Um den Vergleich mit den Ergebnissen der Tabelle 6-1 zu ermöglichen, wurden  $c_{min,var}$  auf die selben Abzehraten  $k(t)$  wie  $c_{min}$  angewandt.

<b>Brennstoff</b>	<b><math>k(t)</math> [mm/1000h]</b>	<b><math>c_{min,var}</math></b>	<b><math>k(t)_{neu}</math> [mm/1000h]</b>
<b>Waldhackgut</b>	0,045	0,93	0,042
<b>Strohpellets</b>	0,7	0,63	0,441

**Tabelle 6-2: Zusammenfassung  $c_{min,var}$ .**

**Erläuterung: Zusammenfassung der Ergebnisse für  $c_{min,var}$ .**

Der neuerliche Vergleich der mit Hilfe des Korrekturfaktors  $c_{min,var}$  für den Brennstoff Waldhackgut berechneten Abzehrrate  $k(t)_{neu}$  mit dem Ergebnis des Biomasse-Heizkraftwerks zeigt eine wesentlich geringere Verbesserung der Abweichung von 125% auf nur 110%, anstatt der 55%, die mit Hilfe des Korrekturfaktors  $c_{min}$  erreicht wurden.

Eine Erklärung dafür könnten die unterschiedlichen Versuchsmethoden darstellen. Im Gegensatz zur Langzeitmessung im Biomasse-Heizkraftwerk wurde die Versuchsanlage in der Nacht sowie an Wochenenden abgestellt. Dadurch könnte es zu einer Ausdiffundierung des für die Korrosion relevanten *Chlors* aus den Korrosionsschichten

und dadurch zu einer Beeinflussung des Messergebnisses gekommen sein. Weiters ist der Einfluss der möglichen erhöhten Abzehraten der Initialkorrosion auf die Ergebnisse der Kurzzeitmessungen nicht geklärt.

Der Vergleich der Originalmesskurven mit den idealisierten Verläufen ermöglicht auch die Diskussion der Frage, welchen Einfluss die für die *Eingangsphase* konstant gehaltenen Parameter *Rauchgastemperatur*, *Sondentemperatur* und *Rauchgasgeschwindigkeit* auf die Genauigkeit der Kurzzeit-Messergebnisse haben.

Für *Waldhackgut* wurde eine Sondentemperatur von 480°C in der Eingangsphase gewählt, für *Strohpellets* wurde diese Temperatur auf 550°C erhöht.

Dabei zeigte sich, dass durch die niedrigere Sondentemperatur bei Waldhackgut auch der momentane Korrosionsleitwert *KLW* einen niedrigeren Wert einnimmt. Die Differenz zwischen dem momentanen Messsignal und dem idealisierten Signal (Annahme einer linearen Kinetik) ist geringer als die Differenz der Signale für Strohpellets im selben Zeitraum der Eingangsphase. Dort nimmt der idealisierte Verlauf aufgrund der höher gewählten Temperaturen einen höheren Wert an, hingegen bleibt das Messsignal aufgrund der fehlenden Ionen leitenden Schicht auf einem ähnlich niedrigen Wert wie bei Waldhackgut.

Bei niedrigeren Sondentemperaturen ist daher der Messfehler bei Bestimmung des zeitlich integrierten Korrosionsleitwertes weniger gravierend, sofern dadurch nicht die Dauer der *Eingangsphase* verlängert wird.

### **Empfehlung für zukünftige Arbeiten**

Eine direkte Messung der Abzehrung mit Hilfe mehrerer Masseverlustringe würde die Bestimmung des exakten Korrosionsverlaufes unabhängig von einer Ionen leitenden Deckschicht ermöglichen. Dazu müssten mehrere Masseverlustringe in bestimmten zeitlichen Abständen zur Bestimmung der Abzehrung aus der Anlage entnommen werden.

Der genaue zeitliche Verlauf der Korrosion würde sowohl eine Aussage über die Größe der Initialkorrosion als auch über mögliche Korrosionsmechanismen erlauben.



Dadurch könnten zukünftige Ergebnisse elektrochemischer Korrosionsmessungen wesentlich genauer interpretiert werden. Die exakte Bestimmung der Abzehrrate mit Hilfe kurzzeitiger Korrosionsversuche wäre möglich.

Als zweiter Lösungsansatz zur Vermeidung dieser systematischen Messfehler wird der Einbau einer zweiten *Referenzsonde* mit einem Masseverlustring  $M_2$  vorgeschlagen. Mit dieser in Kapitel 5.4 dargestellten Methode ist es möglich, durch Annahme eines neuen Referenzpunktes den Einfluss der Messproblematiken der Eingangsphase auf das Messergebnis zu eliminieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Überlegungen sowie die bestimmten Korrekturfaktoren sollen als Empfehlung für zukünftige Untersuchungen der Korrosionsmechanismen mittels elektrochemischer Korrosionssondenmessungen dienen.

## Literaturverzeichnis

- [1] STATISTIK AUSTRIA: Homepage, [http://www.statistik.at/web\\_de/static/gesamtenergiebilanz\\_1970 - 2010\\_022710.pdf](http://www.statistik.at/web_de/static/gesamtenergiebilanz_1970_-_2010_022710.pdf), *Energiestatistik: Energiebilanzen Österreich*. Statistik, Bundesanstalt Statistik, Wien, Österreich [29.03.2012]
- [2] OBERNBERGER I, 2012: *Energetic biomass utilisatio*, Skriptum zur Vorlesung CHE.558, Institut für Prozess- und Partikeltechnik, Technische Universität Graz, Österreich
- [3] ÖBMV – Österreichischer Biomasse Verband (Hrsg.), 2011: *Basisdaten 2011 Bioenergie*, Broschüre, Wien, Österreich.
- [4] KALTSCHMITT M., MERTEN D., FRÖHLICH N., NILL M., 2003: *Energiegewinnung aus Biomasse*, Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003: *Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*, Berlin, Heidelberg, Deutschland
- [5] KARL J., WS 2008/09: *Wärmetechnik*, Skriptum zur Vorlesung 307.001, Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz, Österreich
- [6] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.), 2006: *VDI-Wärmeatlas*, Buch, Springer Verlag, 10. bearbeitete Auflage, ISBN 9783540322184, Berlin, Deutschland
- [7] GELLINGS P. J., TOSTMANN K. H., 1981: *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen - Eine Einführung*, Buch, Carl Hanser Verlag, ISBN 9783446125940, München, Deutschland

- [8] MAISCH S., 2011: *Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern in Müllverbrennungsanlagen mittels Charakterisierung der deponierten Partikeln und elektrochemischer ONLINE-Messungen*, Dissertation an der Universität Augsburg, ISBN 9783863871031, Augsburg, Deutschland
- [9] HAMANN C. H., VIELSTICH W., 1998: *Elektrochemie*, Buch, Wiley-VCH-Verlag, 3. Auflage, ISBN 9783527278947, Weinheim, Deutschland
- [10] SOMMITSCH C., 2011: *Korrosion und Korrosionsschutz*, Skriptum zur Vorlesung 303.045 und CHE.572, Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik, Technische Universität Graz, Österreich
- [11] SOMMERSACHER P., BRUNNER T., OBERNBERGER I., 2012: *Fuel Indexes: A Novel Methode for the Evaluation of Relevant Combustion Properties of New Biomass Fuel*, Artikel, American Chemical Society, Energy & Fuels 26: 380-390
- [12] RIEDL R., DAHL J., OBERNBERGER I., NARODOSLAWSKY M., 1999: *Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants*. In *Proceedings of the China International Corrosion Control Conference '99*, Paper Nr. 90129, October 1999, Beijing, China, China Chemical Anticorrosion Technology Association (CCATA) (Ed.), Beijing, China
- [13] WALDMANN B., 2007: *Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung*, Dissertation an der Universität Augsburg, Augsburg, Deutschland
- [14] NIELSEN H.P., FRANDBSEN F.J., DAM-JOHANSEN K., BAXTER L.L., 2000: *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers*, Artikel, Progress in Energy and Combustion Science 26: 283-298

- [15] GROTE K.-H., FELDHUSEN J. (Hrsg.), 2011: *Dubel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, Buch, Springer-Verlag, 23. Auflage, ISBN 9783642173059, Berlin, Hannover, Deutschland
- [16] MACHERAUCH E., ZOCH H.-W., 2011: *Praktikum in Werkstoffkunde*, Buch, Vieweg+Teubner Verlag, 11. Auflage, ISBN 9783834803436, Wiesbaden, Deutschland
- [17] ALBINA D. O., THEMELIS N. J., 2005: *Theory and Experience on Corrosion of Waterwall and Superheater Tubes of Waste-to-Energy Facilitie*, PhdThesies, Columbia University, New York City, United States of America
- [18] GRUBER T., SCHULZE K., SCHARLER R., WALDMANN B., HAIDER F., OBERNBERGER I., 2012: *Development of an empirical model to describe the local high temperature corrosion risk of 13CrMo4-5 steel in biomass CHP plants regarding the fuel wood chips*, Proc. of the Int. Conference: *Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment*, Puchberg, Palo Alto, EPRI (Ed.), Österreich/USA
- [19] MAISCH S., WALDMANN B., WARNECKE R., HAIDER F., HORN S., 2010: *Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand- und Rauchgastemperatur*, Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großerfeuerungsanlagen VDI-Fachkonferenz der VDI Wissensforum GmbH (Hrsg.), Frankfurt, Deutschland
- [20] BUNDESMINISTERIUM für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg.), 2006: *Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2006*, Bericht, Wien: Abteilung VI/3, Stubenbastei 5, Wien, Österreich
- [21] THYSSENKRUPP Materials International GmbH, 2008: Homepage, [http://www.thyssenkrupp-stahlkontor.de/tl\\_files/ThyssenKrupp/pdf/13CrMo4-5.pdf](http://www.thyssenkrupp-stahlkontor.de/tl_files/ThyssenKrupp/pdf/13CrMo4-5.pdf), *Werkstoffblatt TK 1.7335, Stand 04/2008*, Deutschland [22.02.2013]

---

[22] KNUDSEN J., JENSEN P., DAM-JOHANSEN K., 2004: *Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass*, Artikel, American Chemical Society, Energy & Fuels 18: 1385-1399

[23] BERGMANN W., 2009: *Werkstofftechnik 2: Anwendung: Werkstoffherstellung - Werkstoffverarbeitung – Werkstoffanwendung*. Buch, Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG, 4. Auflage, ISBN 9783446417113, München, Deutschland