

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6695

**Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion
in Müllverbrennungsanlagen**

- Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche -

C. Schroer und J. Konys

Institut für Materialforschung

Programm Nachhaltigkeit, Energie- und Umwelttechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Die mittlerweile sehr umfangreiche Literatur zur rauchgasseitigen Hochtemperatur-Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen ist gesichtet und unter Aspekten wie potenzielle Ursachen von Korrosion, Verständnis der verantwortlichen Mechanismen sowie geeignete Schutzmaßnahmen zusammengefasst worden; als Grundlage diente dabei die Literatur-Datenbank des vom Institute for Advanced Materials, Joint Research Center Petten, NL organisierten PREWIN-Netzwerkes, ergänzt durch eigene Literatur-Recherchen. Ergebnisse dieser Untersuchung sind Belastungsprofile der in besonderem Maße von Korrosion betroffenen Bauteile – Verdampfer-Rohrwände, End-Überhitzer – sowie ein Überblick über den Wissensstand bezüglich der sehr komplexen, der Korrosion zugrunde liegenden Abläufe, nebst daraus ableitbarer Anforderungen an Werkstoffe mit potenziell hohem Korrosionswiderstand. Weiterer Forschungsbedarf besteht vor allem in Bezug auf die Rolle des Wasserdampfes in den Rauchgasen der Müllverbrennung.

Fireside corrosion in waste incineration plants: An analysis of technical literature

Abstract

The extensive literature about high-temperature corrosion effected by constituents of the flue gas in waste incinerators has been reviewed and summarized, concentrating on the potential causes of corrosion, corrosion mechanisms and suitable means of corrosion protection. The sources used in this report were compiled from the literature database of the PREWIN network, which is managed by the Institute for Advanced Materials, Joint Research Center Petten, NL, and complemented by searching the technical literature. Results of this investigation are corrosion profiles for the most affected components – evaporator tube walls, final superheater –, an overview of the state of knowledge about the complex processes, which give rise to excessive material loss, and demands on materials with potentially high corrosion resistance. A promising subject for further research is the influence of water vapour content of the flue gas on the corrosion processes.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Rauchgasseitige Korrosionsbedingungen im Hochtemperaturbereich des Kessels	4
2.1	Ursachen beschleunigter Korrosion.....	4
2.2	Zu Entstehung und Charakterisierung der Korrosionsbelastung	8
2.3	Erscheinungsformen rauchgasseitiger Korrosion in Müllverbrennungsanlagen	20
2.4	Einfluss von Rauchgas- und Bauteiltemperatur	24
2.5	Korrosionsschutzmaßnahmen	26
2.6	Simulation der Korrosionsbelastung im Labor	30
2.7	Quantifizierung von Korrosionsschäden	33
3	Mechanismen rauchgasseitiger Korrosion; Einfluss von Legierungselementen.....	37
3.1	Grundlagen	37
3.2	Korrosion durch die Gasphase, bei niedrigem Sauerstoffgehalt	57
3.3	Korrosion durch die Gasphase, bei hohem Sauerstoffgehalt	60
3.4	Korrosion in Gegenwart von Belägen	63
3.5	Downtime Corrosion.....	66
4	Zusammenfassung und Ausblick	68
5	Literatur	71

1 Einleitung

Zu den bedeutendsten Problemen menschlicher Zivilisation zählt die Frage nach einer alle Seiten zufriedenstellenden Entsorgung der von ihr produzierten Abfälle. Dies gilt insbesondere für großstädtisch und industriell geprägte Regionen der Erde, die sich einem vergleichsweise hohen Aufkommen gegenübersehen und gleichzeitig über nur begrenzte Möglichkeiten einer akzeptablen Einbringung in die Landschaft – auf dazu geeigneter Deponie-Fläche – verfügen. Die meisten der betroffenen Länder setzen bei der Reduzierung des zu deponierenden Volumens, neben Vermeidung/Minderung sowie rohstoffliche Wiederverwertung, vornehmlich auf die thermische Behandlung der anfallenden Abfälle, in Verbindung mit einer Inertisierung der festen, in die Landschaft einzubringenden Rückstände [Sak1997].

Ursprünglich aus hygienischen Gründen, rein zur Entsorgung von Abfällen erdacht, hat sich deren thermische Behandlung – vor allem die direkte Verbrennung von Haus- und Sperrmüll sowie ähnlicher Gewerbe-Rückstände – zu einem recht effektiven Energie-Umwandlungsverfahren entwickelt [Zwa1996], bei dem die von den Verbrennungsgasen (Rauchgasen) mitgeführte Wärme über ein System von Wärmetauschern (Abhitze-Kessel) entzogen und zur Erzeugung von heißem Wasser, Dampf bzw. Hochdruck-Heißdampf genutzt wird; diese energetische Verwertung, die weitgehende Aufbereitung der festen und flüssigen Rückstände der Verbrennung und der Rauchgas-Reinigung sowie insbesondere der hohe Aufwand, der mittlerweile zur Reinigung der in die Umwelt zu entlassenden Abgase betrieben wird, haben wesentlich zur Akzeptanz der thermischen Abfall-Behandlung in der Bevölkerung beigetragen. Die Verfahrenstechnik orientiert sich an der bei der direkten Verbrennung von Kohle – vornehmlich Steinkohlen – angewandten, unter Anpassung der Brennstoff-Aufbereitung und Feuerungs-/Feuerraumgestaltung an den vergleichsweise inhomogenen und grob-stückigen sowie feuchteren Müll, wobei in den letzten 10 Jahren vermehrt Anstrengungen unternommen worden sind, die aus der Kohle-Veredelung bekannten Prozesse der Pyrolyse und Vergasung auf die Behandlung von Abfällen zu übertragen (Schwel-Brenn-Verfahren der Fa. Siemens KWU, Thermoselect-Verfahren, Noell-Konversionsverfahren u.a.). Stand der Technik ist jedoch immer noch die direkte Verbrennung auf kontinuierlich beschickten Rosten (vornehmlich Haus- und Sperrmüll, hoher Durchsatz) bzw. im Drehrohrföfen (vornehmlich Sondermüll, hoher Ausbrand) und die Wirbelschicht-Verbrennung für flüssige Abfälle wie Klärschlämme [Har1996, Rut1998].

Als ein schwerwiegendes und – angesichts regionaler und saisonaler Schwankungen in der Müllzusammensetzung (Haus- und Sperrmüll) – schwer kalkulierbares Problem der Müllverbrennung hat sich die hohe Korrosivität der entstehenden Rauchgase erwiesen, die zu einem immensen, vom Einsatz anderer Brennstoffe – mit Ausnahme von Biomasse – unbekannt hohen Materialabtrag an den metallischen Wärmetauscher-Materialien führt; diese geht, nach heutigem Erkenntnisstand, vor allem auf die – im Vergleich mit fossilen Brennstoffen – hohen Anteile chlor- und metallhaltiger (Alkali-, Schwermetalle, ...) Substanzen am Brennstoff, d.h. hohe Gehalte an Chlorwasserstoff und flüchtigen Metallverbindungen in den Rauchgasen, zurück, die als Bestandteil der Gasphase bzw. nach Kondensation/Sublimation auf den Bauteiloberflächen zur Einstellung eines extrem aggressiven Mikroklimas beitragen [Wri1996]. In besonderem Maße von Korrosion betroffen (siehe dazu Abbildung 1-1) sind die

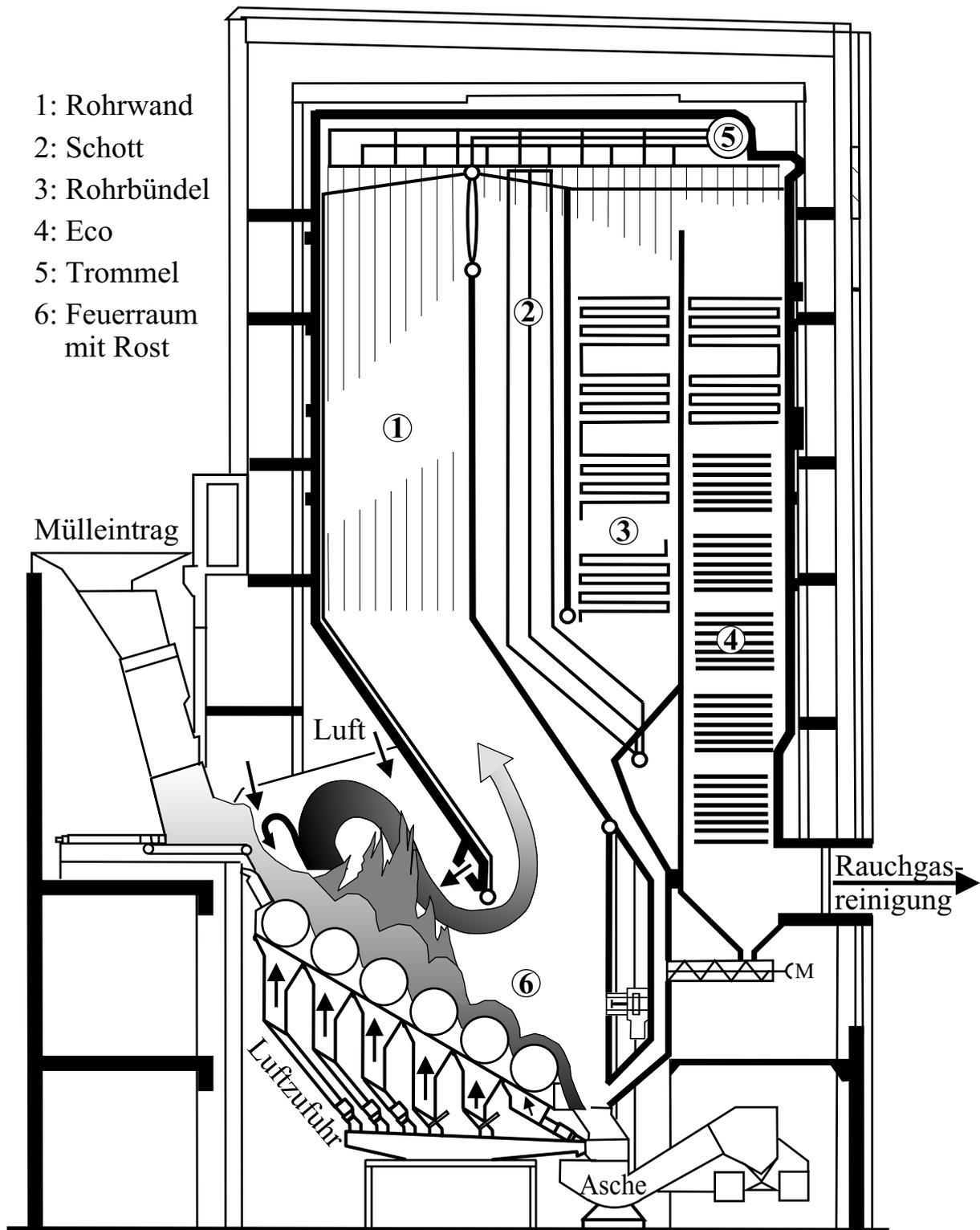


Abbildung 1-1: Schnitt durch den Kessel einer Hausmüll-Verbrennungsanlage (4-zügiger Steilrohrkessel mit Walzenrost-Feuerung). Bei der Gestaltung des Feuerraumes, der Rauchgasführung sowie der Bestückung mit Wärmetauschern können konstruktive Unterschiede auftreten.

als Rohr-Steg-Rohr-Konstruktion ausgeführten Wände eines ersten, sich unmittelbar an die Feuerung anschließenden Kesselzuges, in deren Inneren in den Kessel eingespeistes Wasser verdampft, sowie die führenden der im Rauchgasstrom hängend montierten Berührungsheizflächen, vor allem wenn diese zur (End-)Überhitzung des erzeugten Dampfes dienen; erstere (Rohrwände) sind zum Schutz vor thermischer und korrosiver Überbeanspruchung im der Feuerung nahen Bereich mit einer keramischen Verkleidung (SiC) versehen, doch treten auch noch oberhalb einer solchen Zustellung mitunter erhebliche Abzehrungen auf [Rei1989]. Die mit dem höheren Heizwert eines mittlerweile Vorsortierten Mülls sowie der – z.B. in Deutschland durch die 17. BImSchV (17. Verordnung zum Immissions-Schutz vom 23.11.1990) – zur Minimierung des Dioxinausstoßes geforderten Mindest-Verweilzeit (2 s) der Rauchgase bei Temperaturen oberhalb von 850°C eingetretenen Zunahme der Verbrennungstemperatur und die damit verbundene, verstärkte Mobilisierung Korrosion verursachender bzw. dieser förderlicher Substanzen aus dem Müllbett [Kau1972] haben dazu beigetragen, dass der Bedarf der Betreiber und Hersteller von Müllverbrennungsanlagen an geeigneten, verbesserten Korrosionsschutz-Maßnahmen weiterhin anhält [Alb1994]. Zudem macht die Forderung nach höheren Wirkungsgraden bei einer der Dampferzeugung nachfolgenden Verstromung – und damit eine Steigerung der momentan meist moderaten Dampfparameter von 40 bar und 400-450°C – für neu zu konzipierende Anlagen auch vor der Müllverbrennung nicht halt, so dass, aufgrund der höheren Temperatur im Inneren der Verdampfer und Überhitzer, mit einer weiteren Beschleunigung der thermisch aktivierten Korrosionsvorgänge an der Oberfläche von Rohrwänden und Berührungsheizflächen zu rechnen ist.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, die mittlerweile sehr umfangreiche Literatur zur rauchgasseitigen Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen zu sichten und unter Aspekten wie potentielle Ursachen von Korrosion, Verständnis der verantwortlichen Mechanismen und geeignete Schutzmaßnahmen zusammenzufassen; als Grundlage diente dabei die Literatur-Datenbank des vom Institute for Advanced Materials, Joint Research Center Petten, NL organisierten PREWIN-Netzwerkes [IAM2000], ergänzt durch eigene Literatur-Recherchen.

2 Rauchgasseitige Korrosionsbedingungen im Hochtemperaturbereich des Kessels

In diesem Kapitel wird auf die wesentlichen Erkenntnisse über die potentiellen Ursachen einer von den Rauchgasen der Müllverbrennung ausgehenden, beschleunigten Korrosion von Kessel-Werkstoffen eingegangen, als Grundlage einer Diskussion der für den Materialverlust maßgeblichen Mechanismen. Desweiteren wird der derzeitige Wissensstand über die Entstehung der Korrosionsbelastung vorgestellt, mit dessen Hilfe bisher angewandte, erfolgreiche Maßnahmen eines verfahrenstechnisch/konstruktiven Korrosionsschutzes verständlich werden bzw. sich neue Strategien ableiten lassen. Die Betrachtungen beschränken sich auf die von Korrosion in besonderem Maße betroffenen Positionen: die Rohrwände des ersten Zuges, im unmittelbaren Anschluss an eine keramische Auskleidung des dem Feuerraum nahen Bereiches, sowie die führenden der von den Rauchgasen umströmten Berührungsheizflächen; auf eine Korrosion der keramischen Materialien wird nicht eingegangen (siehe dazu [Die1991a, Die1991b, Kru1998]). Die Ursachen beschleunigter Korrosion werden anhand der Korrosion niedrig- bis mittellegierter, ferritischer Stähle vorgestellt, der – bedingt durch ihre hohe Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig moderater thermischer Ausdehnung sowie insbesondere aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit und der im Vergleich zu hochlegierten Stählen und Nickelbasislegierungen niedrigen Anschaffungs- und Verarbeitungskosten – als Material für Wärmetauscher in (kommunalen) Müllverbrennungsanlagen bevorzugten Werkstoffgruppe.

2.1 Ursachen beschleunigter Korrosion

Der Begriff *beschleunigte Korrosion* versteht sich relativ zu einem selbst unter den günstigsten Bedingungen in Kauf zu nehmenden Materialverlust, der dann eintritt, wenn sich eine ausreichend gut haftende, möglichst riss- und porenarme Schicht des unter den gegebenen Bedingungen langsamst wachsenden, festen Korrosionsproduktes über die gesamte Oberfläche des Materiales hinweg ausbildet; nachfolgend, können Korrosionsvorgänge nur dadurch (weiterhin) ablaufen, dass entweder ein korrosives Agens – in aller Regel ein Nichtmetall wie Sauerstoff, Schwefel, Chlor ... – oder einer der Materialbestandteile eine solche Korrosionsproduktschicht durchdringen, wobei die Zunahme des Materialverlustes, insbesondere auch der durch das Wachstum des „schützenden“ Korrosionsproduktes verursachte, von der Diffusionsgeschwindigkeit der/des transportierten Reaktionspartner/-ners im Inneren der Schicht – entlang von Korngrenzen und anderen Defekten im Kristallgitter des schichtbildenden Feststoffes – und mitunter durch eine nur sehr begrenzte Löslichkeit des zu transportierenden Agens limitiert wird. Lässt die Atmosphäre, der das Material im Einsatzfall ausgesetzt ist (Korrosionsmedium), die Bildung eines solchen schützenden Korrosionsproduktes zu und wächst dieses als deckende Schicht auf der Oberfläche des Materiales auf, so kommen als potentielle Ursachen einer beschleunigten Korrosion einerseits mechanische Einflüsse in Betracht – Erosion durch vom Korrosionsmedium mitgeführte Partikel, Vibration des Bauteiles, Temperaturwechsel, Wachstumsspannungen in der Schicht ... –, die einen Abtrag, ein Aufreißen oder Abplatzen der Schicht nach sich ziehen und somit den direkten Zutritt korrosiver Agenzien an das Material wieder ermöglichen; von diesen hat, vor allem mit zunehmender Dicke der Korrosionsproduktschicht, die Bildung von Mikro-Rissen durch das

Entladen sich aufbauender Wachstumsspannungen als nur schwer vermeidbar zu gelten. Gravierender kann die Beschleunigung der Korrosion jedoch dann sein, wenn die Bedingungen, unter denen die Korrosionsreaktionen ablaufen, derart sind bzw. sich derart ändern, dass das zur Bildung einer Schutzschicht geeignete Korrosionsprodukt nicht (mehr) ausschließlich entsteht und sich im Vergleich schneller wachsende feste, flüssige oder gar gasförmige Korrosionsprodukte bilden. Änderungen der Korrosionsbedingungen können dabei auf Schwankungen in der Zusammensetzung des Korrosionsmediums zurückgehen, die – periodisch – zur chemischen Instabilität des schützenden Korrosionsproduktes an der Grenzfläche Schicht/Medium und, bedingt durch dessen Umwandlung in sowie Rück-Umwandlung von anderen Verbindungen, zu einer erhöhten Porosität der Schicht führen; andererseits ändern sich die Korrosionsbedingungen an der Grenzfläche Material/Schicht durch Verarmung des an der Schichtbildung beteiligten korrosiven Agens und, im Falle einer Legierung, der beteiligten Materialbestandteile, wodurch insbesondere ein Ausheilen sich bildender Risse mit dem schützenden Korrosionsprodukt gefährdet ist. Unter den sehr komplexen Korrosionsbelastungen, denen ein Material im Einsatz ausgesetzt sein kann – in Gegenwart einer Reihe korrosiver Agenzien im Korrosionsmedium und in sich aus einem solchen abscheidender Beläge auf der Oberfläche des Materiales, bei gleichzeitiger thermisch-mechanischer Beanspruchung – sind meist mehrere Ursachen einer Beschleunigung der Korrosion auszumachen, die sich in ihrer Wirkung mitunter erheblich verstärken, z.B. wenn ein Riss in der Schicht eines zunächst einmal schützenden Korrosionsproduktes das Vordringen eines bisher unbeteiligten korrosiven Agens an das Material ermöglicht, welches dann mit Materialbestandteilen zu einem festen Korrosionsprodukt reagiert, und sich dabei aufbauende mechanische Spannungen unter der Schicht in deren Aufreißen und Abplatzen entladen. Eine auf ein solches oder ähnliches Szenarium zurückzuführende, beschleunigte Korrosion hat das Potential sich schnell über einen ausgedehnteren Bereich der Materialoberfläche auszubreiten und entsprechend großflächig Material abzutragen, während andere einen räumlich eng begrenzten, lokal beschleunigten Materialabtrag – in Form von Löchern oder Mulden – nach sich ziehen: z.B. wenn sich eine der die Korrosionsproduktschicht bildenden Substanzen bevorzugt in einer sich auf der Bauteiloberfläche abscheidenden Ablagerung, einem Flüssigkeitstropfen, löst und die Korrosionsgeschwindigkeit fortan von den Wechselwirkungen zwischen den Korrosionsprodukten, dem Material und der in ihren Eigenschaften – zunächst nur lokal – veränderten Flüssigkeit bestimmt wird. Zum Abschluss dieses Einstiegs in die Thematik der beschleunigten Korrosion sei bemerkt, dass die Erscheinungsformen der Korrosion im allgemeinen – speziell der Hochtemperatur-Korrosion – noch wesentlich Vielfältiger sein können, als dies anhand der Ausführungen den Eindruck machen mag; bezüglich weiterer, zum Teil nur in Einzelfällen auftretender Korrosionsphänomene, der dahinter stehenden Ursachen und Mechanismen wird an dieser Stelle auf entsprechende Monographien [Bir1983, Fon1970, Kof1988, Lai1990, Rah1977] und Übersichtsartikel [Bri1995, Gra1993, Gru1983, Lai1985, Lai1991a, Nat1991] verwiesen.

Beim Einsatz niedrig- bis mittellegierter Stähle als Material für die Wärmetauscher in Verbrennungskesseln im allgemeinen und im Kessel von Müllverbrennungsanlagen im speziellen, soll die Bildung der Eisenoxide Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und/oder Magnetit (Fe_3O_4) die Bauteile vor übermäßiger Korrosion schützen, was angesichts eines Überschusses an der Verbrennung zugeführter Luft – und eines entsprechend hohen Sauerstoffgehaltes (~10 Vol.-%) in den vollständig ausgebrannten Rauchgasen – durchaus funktionieren kann und in vielen Positionen innerhalb des Kessels auch funktioniert; die durch die Wahl eines bei einfacher

Oxidation Eisenoxide bildenden Werkstoffes auferlegte, obere Grenze der realisierbaren Bauteiltemperaturen von 570°C ¹ liegt dabei oberhalb der von der mit zunehmender Temperatur abnehmenden Festigkeit dieser Werkstoffgruppe bestimmten (545°C). Mitunter nicht gewährleistet, ist ein zur (ausschließlichen) Oxidbildung ausreichender Sauerstoffgehalt am Übergang von der Brennkammer in den Abhitzebereich des Kessels bzw. dort, wo vom Rauchgasstrom mitgerissene Brennstoff-Partikel oder brennbare Gase sich in unmittelbarer Nähe der Heizflächen mit Sauerstoff umsetzen; unter solchen Bedingungen können vermehrt auch in vergleichsweise geringen Konzentrationen ($\sim 0,1$ Vol.-%) im Rauchgas enthaltene, chlor- und schwefelhaltige Verbindungen – HCl/Cl_2 , $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ – an den Korrosionsvorgängen teilnehmen: mittels Bildung teils flüchtiger Eisenchloride sowie von Eisensulfiden, die, aufgrund ihrer hohen Wachstumsgeschwindigkeit, den Stahl aufzehren. Bedingt durch die Inhomogenität des Brennstoffes sowie dessen hoher Feuchte, treten sauerstoff-arme, – zur Abgrenzung von einem zur Oxidation von Eisen ausreichende Mengen an Sauerstoff enthaltenden Rauchgases – als *reduzierend* bezeichnete Gasgemische in Müllverbrennungskesseln mit Rostfeuerung, vor allem in denen der ersten Generation, häufiger auf als dies z.B. beim Einsatz von Kohlen der Fall ist und werden insbesondere für Korrosionsschäden an den Rohrwänden des ersten, sich unmittelbar an den Feuerraum anschließenden Kesselzuges verantwortlich gemacht [Kau1971a, Kau1971b, Kau1972]. Geeignete Gegenmaßnahmen sind eine verbesserte Verteilung und Regelung der Zufuhr der Verbrennungsluft [Kas1989] – die, teils eingebracht als Sekundär-Luft oberhalb des Rostes, zudem die Durchmischung der Rauchgase intensiviert – sowie das Verkleiden der Rohrwand im der Brennkammer nahen Bereich des ersten Zuges mit keramischen Materialien (SiC) [Kau1972]; nach Einführung dieser Maßnahmen gehen noch etwa 50 % der an den Rohrwänden; oberhalb einer solchen Verkleidung; beobachteten Schadensfälle auf einen reduzierten Sauerstoffgehalt im Rauchgas zurück [Rei1989], eventuell bedingt durch eine Verschlackung der Düsen für die Sekundärluft-Zufuhr [Schu1992]. Die Annahme periodisch auftretender, sauerstoff-arter Rauchgasmischungen als Ursache einer beschleunigten Korrosion von Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen erscheint dagegen, angesichts des hohen Überschusses an der Verbrennung zugeführter Luft und der Verweilzeit der Rauchgase vor Erreichen dieser Bauteile, wenig wahrscheinlich, womit aber nicht ausgeschlossen ist, dass unter sich auf deren Oberfläche ablagernden, reaktiven Belägen, die den oxidierenden Werkstoff von den Rauchgasen trennen, ein Mikro-Klima mit niedrigem Sauerstoff-Partialdruck entsteht [Moh1996] und der Korrosionsangriff in ähnlicher Weise erfolgt als wenn ein reduzierendes Gas auf das Material einwirkt [May1993].

Die im folgenden beschriebenen, potentiellen Ursachen einer beschleunigten Korrosion von Wärmetauschern in Müllverbrennungsanlagen sind nicht an einen reduzierten Sauerstoffgehalt der Rauchgase gebunden und insofern für den Betrieb kritischer, da sie selbst dann auftreten können, wenn die Verbrennung optimal geführt wird. Dazu zählt zum einen der Angriff chlorhaltiger Rauchgasbestandteile aus der Gasphase, insbesondere von Chlorwasserstoff (HCl), der sich mit Sauerstoff – katalysiert von den im Kessel von Müllverbrennungsanlagen allgegenwärtigen Ablagerungen von Flugaschen und anderen Salzen auf den Bauteiloberflä-

¹ Bei Temperaturen oberhalb von 570°C bildet sich der im Vergleich zu anderen Eisenoxiden schnellwachsende Wüstit (FeO), der den Werkstoff nur unzureichend vor weiterer Korrosion, d.h. dem sich fortsetzenden Eisenverbrauch durch die Wüstit-Bildung, zu schützen vermag.

chen [Fae1968] – zu freiem Chlor (Cl_2) umsetzt; vor allem dieses Chlor kann wohl eine bereits bestehende Eisenoxidschicht (Voroxidation) durchdringen und an der Grenzfläche Stahl/Oxid, bei der dort nur geringen Sauerstoffaktivität, zur Bildung kondensierter sowie, in mit der Temperatur zunehmendem Maße, auch zur Bildung gasförmiger Eisenchloride beitragen [Spi1995]. Der Einfluss chlorhaltiger Gase, die ebenso bei Reaktionen sich aus dem Rauchgasstrom auf den Bauteiloberflächen abscheidender, fester Metall-Chloride (Natrium, Kalium, ...) mit Eisenoxiden freigesetzt werden können [Ree1992], auf die Korrosion bei hohem Sauerstoffpartialdruck äußert sich in einem Aufreißen und Abplatzen bestehender Eisenoxidschichten – vermutlich aufgrund der, im Vergleich zum verbrauchten Metall, sechsfachen Volumenzunahme bei der Bildung fester Eisenchloride (FeCl_2) [Jam1997] – sowie dann, wenn in maßgeblichem Umfang gasförmige Eisenchloride entstehen können ($p_{\text{FeCl}_x} > 10^{-6}\text{-}10^{-4}$ bar), in einer erheblichen, aus der Beteiligung dieser Chloride am Oxidationsmechanismus resultierenden Beschleunigung der Oxidbildung (*chlorkatalysierte aktive Oxidation* [McN1983]). Ein weiterer, ebenfalls auf den vergleichsweise hohen Anteil chlorhaltiger Substanzen am Brennstoff und zusätzlich auf die mit diesem in den Kessel eingebrachten Metalle zurückzuführender Aspekt der Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen ist die Bildung schmelzflüssiger Salzmischungen in sich auf den Bauteilen abscheidenden Belägen, ohne oder aber auch mit Beteiligung von Produkten der Korrosionsreaktionen, z.B. den Eisenchloriden. Bei typischen Oberflächentemperaturen der Rohrwände – 230°C , einem Druck von 25 bar bei der Dampferzeugung entsprechend, bis 325°C (120 bar) – schmelzen vor allem chloridreiche Salzmischungen – z.B. 68 ZnCl_2 - 32 KCl (Massen-%); Smp. 230°C – auf, während bei den in der Regel höheren Temperaturen an der Oberfläche der End-Überhitzer von meist $400\text{-}500^\circ\text{C}$ auch sulfatreiche Schmelzen – z.B. 52 ZnSO_4 -25 K_2SO_4 -23 Na_2SO_4 ; Smp. 420°C – entstehen können [Dan1988, Wri1996]; Oxidionen- (O^{2-} -)Schmelzen, wie die Sulfate, vermögen Eisenoxide reaktiv zu lösen (aufzuschließen) und die sich auf Stählen bildenden Schutzschichten zu schädigen, wobei sich dieser Mechanismus der *hot corrosion* auch auf Chloridschmelzen übertragen lässt, wenn gleichzeitig – über die Gasphase – Wasser zur Verfügung steht [Ots1993]. Die Gegenwart des niedrig-schmelzenden Pyrosulfates $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Smp. $\sim 325^\circ\text{C}$) bzw. der entsprechenden Natriumverbindung in den Ablagerungen und deren Reaktion mit Eisen- (Korrosion) oder Aluminiumoxiden (Flugasche) zu komplexen Sulfaten $(\text{K,Na})_3(\text{Fe,Al})(\text{SO}_4)_3$ oder die äquivalente, oberhalb von etwa 500°C (Zersetzungstemperatur der Pyrosulfate) stattfindende Umsetzung der Oxide mit den Alkali-Sulfaten und SO_2/SO_3 zu bei diesen Temperaturen vermutlich bereits flüssigen Mischungen der komplexen Sulfate – auf die ein Teil der Korrosionsschäden in mit Kohle oder Öl befeuerten Kesseln zurückgeführt werden kann [Rah1960] – scheint dagegen bei der rauchgasseitigen Korrosion in Müllverbrennungsanlagen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen: aufgrund des vergleichsweise geringen Schwefelgehaltes des Brennstoffes/der Rauchgase sowie in Anbetracht eines mit Zusätzen von Schwefel zum verbrannten Müll abnehmenden Korrosionsschadens an den Wärmetauschern [Kra1992, Vau1975].

Angesichts der Bandbreite unterschiedlichster Substanzen (komplexe Sulfate, Chloride ...) in den sich auf Wärmetauschern im Hochtemperatur-Bereich des Kessels abscheidenden Belägen sowie sich als Korrosionsprodukt bildender Metall-Chloride, kann die Hydrolyse solcher Salze während Stillstand-Zeiten sowie in An- und Abfahrphasen, d.h. die Bildung konzentrierter, wässriger Salzlösungen bzw. von Mineralsäuren, an der Schädigung dieser Bauteile beteiligt sein (*downtime corrosion*), auch wenn eine Taupunkts-/Säurekorrosion an-

sich erst im Niedertemperatur-Bereich des Kessels – an Speisewasser- und Luftvorwärmern – auftreten sollte; dass *downtime corrosion* den Materialverlust an Stählen maßgeblich erhöhen kann, zeigen z.B. Untersuchungen zur Korrosion unter den Bedingungen in Kohle-Vergasungsanlagen [Bak1997, Per1988, Sau1997].

Eine detailliertere Übersicht über die die Standzeit von Rohrwänden und Überhitzern im Kessel von Müllverbrennungsanlagen limitierenden Korrosionsvorgänge und deren potentiellen Ursachen liefert Wri1996, während sich Schu1996 im wesentlichen auf die grundsätzlichen Aspekte beschränkt; Betriebserfahrungen mit rauchgasseitiger Korrosion und deren Konsequenzen für Materialauswahl und Kesseldesign können Kra1994 und Kra1996 entnommen werden. Eine ausführliche Betrachtung der Korrosion unter dem Einfluss chloridhaltiger Schmelzen und chlorhaltiger Gase findet sich in Sor1997 sowie, unter Beschränkung auf den Angriff von Chlor aus der Gasphase, in Cha1991, Gra1991 und Haa1992a; Gra1991 behandelt auch feste Alkali-Chloride. Die dem Angriff von Oxid-Ionen-Schmelzen (Sulfaten) auf die oxidischen Schutzschichten metallischer Werkstoffe zugrunde liegenden Mechanismen, die vornehmlich mit Blick auf die Korrosion von Superlegierungen (Nickel-Basis) in Gasturbinen untersucht worden sind, fassen Str1977 und insbesondere Rap1986, Rap1990 sowie Rap1994 zusammen. Erscheinungsformen einer Korrosion durch Salzschnmelzen im allgemeinen sowie in mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln im speziellen sind in Tzv1995 bzw. Fla1988 beschrieben.

2.2 Zu Entstehung und Charakterisierung der Korrosionsbelastung

Während eine für alle Müllverbrennungsanlagen gültige, detaillierte Abhandlung der zu übermäßiger Korrosion im Hochtemperaturbereich des Kessels führenden Umstände – angesichts der Vielzahl an Einflussfaktoren: (wechselnde) Brennstoff-Zusammensetzung, Verbrennungstemperatur, Rauchgasführung/-geschwindigkeit, Dampfparameter (Druck/Temperatur), Reinigung der Heizflächen, ...; und diverser, u.a. von der Kapazität abhängiger Kessel-Designs – schwierig, wenn nicht sogar unmöglich ist, so besteht die Möglichkeit, anhand des derzeitigen Erkenntnisstandes, doch zumindest die der Entstehung der Korrosionsbelastung zugrunde liegenden Prinzipien in allgemeiner Form zu formulieren und daraus Rückschlüsse auf die Bedingungen an der Oberfläche der Kessel-Bauteile zu ziehen. Besonderes Augenmerk hat dabei den mit dem Brennstoff in den Kessel eingebrachten Metallen/Metallverbindungen – deren Verflüchtigung bei der Verbrennung und Abscheidung auf den Wärmetauschern sowie deren Reaktionen als Bestandteil der Gasphase und von Belägen auf den Bauteil-Oberflächen – zu gelten, die die auf die Materialien einwirkende (Mikro-) Atmosphäre maßgeblich mitbestimmen und, insbesondere über die Bildung von Salzschnmelzen in solchen Ablagerungen, aktiv an Korrosion verursachenden bzw. diese beschleunigenden Vorgängen beteiligt sein können. Am Ende dieser Betrachtung soll eine Charakterisierung der rauchgasseitigen Korrosionsbelastung der Rohrwände des ersten Zuges, jenseits der keramischen Verkleidung im feuerraum-nahen Bereich, sowie als End-Überhitzer betriebener Berührungsheizflächen im Kessel von Müllverbrennungsanlagen stehen.

Der Übergang mit dem Brennstoff in den Kessel eingebrachter Metalle in den Rauchgasstrom kann durch physikalische oder reaktive Verdampfung der diese enthaltenden Bestandteile erfolgen und hängt in seiner Quantität, neben der absoluten Menge, auch von der

Tabelle 2-1: Mögliche Reaktionen gasförmiger Metalle in der Flamme von Verbrennungsprozessen und Zusammenfassung experimenteller Befunde zur Folge von Substitutionsreaktionen der Metallverbindungen im beständig abkühlenden Rauchgasstrom am Beispiel des Natriums [Dun1963].

<u>mögliche Reaktionen gasförmigen Natriums in der Flamme</u>		
+ wahrscheinliche Reaktionen (Reaktionsentropie nahezu Null):		
$\text{Na} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{NaX} + \text{H}; \text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$		
+ eher unwahrscheinliche Reaktionen (Reaktionsentropie kleiner Null):		
$2 \text{Na} + \text{Y} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{YO} + 2 \text{H}; \text{Y} = \text{CO}_2, \text{SO}_2, \text{SO}_3$		
<u>Substitutionsreaktionen</u>		
substituier-tes Anion	Beispiel-Reaktion	substituierendes/-de Anion/Anionen
OH-	$2 \text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$
CO_3^{2-}	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2$	$\text{SO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$
SO_3^{2-}	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	$\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$
Cl^-	$2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$	SO_4^{2-}
SO_4^{2-}	-	-



 : Abnehmende Temperatur und zunehmende Säure-Stärke der formal beteiligten Anionen

Bindungsform der Metalle in den verbrannten Abfällen sowie von der Temperatur des zunächst einmal ausgasenden Müllbettes und den über diesem herrschenden Strömungsverhältnissen ab; sofern der Übergang aus den Feststoffen nicht schon inform des gasförmigen (elementaren) Metalles stattgefunden hat, können sich diese in der heißen, über dem Müllbett befindlichen Reaktionszone der Flamme zurückbilden, um dann mit anderen Komponenten der Verbrennungsgase – H_2O , CO_2 , HCl , SO_2 – zu reagieren. Die chemische Stabilität der in Frage kommenden Verbindungen – Oxide/Hydroxide, Carbonate, Chloride, Sulfate ... – in den mit zunehmender Verweilzeit im Kessel beständig abkühlenden Rauchgasen bestimmt die relative Säurestärke der (formal) beteiligten Anionen – OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ... –, worauf aus dem Verhalten von Natriumsalzen in der bei der Verbrennung von Erdgas entstehenden Flamme geschlossen werden kann [Dun1963]. Die Folge, in der sich die Anionen in den gasförmigen Natrium-Verbindungen bzw., nach Kondensation/Resublimation auf Flugaschepartikeln oder Bauteiloberflächen, in den Salzen ersetzen, ist der Tabelle 2-1 zu ent-

nehmen, wobei sich Anionen von hoher Säurestärke enthaltende Verbindungen zugunsten solcher von Anionen geringerer Säurestärke zu bilden scheinen, nicht aber umgekehrt; dieser experimentelle Befund wird durch die Vorhersage der stabilen Natriumverbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung, anhand thermodynamischer Berechnungen im wesentlichen bestätigt [Bol1961]. Eine der der Natriumverbindungen ähnliche Reaktionsfolge lässt sich auch für Schwermetalle wie Zink, Blei, Zinn etc. vorausberechnen, in der an die Stelle des insbesondere bei hohen Temperaturen stabilen Alkali-Hydroxides die teils flüchtigen (PbO) Schwermetall-Oxide und, bei reduziertem Sauerstoffangebot, auch gasförmige Sulfide (SnS) treten können [Ver1996]. In Konkurrenz zum Übergang in die Gasphase steht die Einbindung der Metalle in die festen bzw. teil-flüssigen Rückstände der Verbrennung (Asche, Schlacke): in Form von Oxiden, gegebenenfalls als Bestandteil von Silikaten, oder als sehr stabiles, nicht-flüchtiges Sulfat (z.B. Erdalkali-Sulfate).

Angesichts des hohen Chlorgehaltes der verbrannten Abfälle, kann eine, im Vergleich zum Einsatz anderer Brennstoffe, große Menge an Metall-Chloriden in den Rauchgasstrom übergehen bzw. sich in diesem bilden; zusätzlich bedingt durch den relativ geringen Schwefelgehalt der Gase und eine demzufolge nur zögerliche Sulfatierung, bleiben solche Chloride (Alkali- und Schwermetall-Chloride) solange im (abkühlenden) Rauchgasstrom stabil, dass sie die Kesselwände jenseits der keramischen Verkleidungen (Rauchgastemperatur $T_{RG} > 850^{\circ}\text{C}$) und auch noch die führenden der Berührungsheizflächen ($T_{RG} \leq 850^{\circ}\text{C}$) erreichen² [Bos1995, Ver1996]. Wenn die mit gasförmigen Chloriden beladenen Rauchgase den Bereich keramischer Zustellung (Oberflächentemperatur $T_O \geq 750^{\circ}\text{C}$) im ersten Kesselzug passiert haben und in Kontakt mit den unverkleideten (Verdampfer-)Rohrwänden ($230^{\circ}\text{C} \leq T_O \leq 325^{\circ}\text{C}$) treten, bietet sich den Chloriden – bei einer maximalen Kondensationstemperatur des am wenigsten flüchtigen (NaCl) von etwa $730\text{-}740^{\circ}\text{C}$ [Bis1968, Jac1963a] – wohl erstmals die Möglichkeit aus dem Gasstrom zu kondensieren/resublimieren, was einen, gegenüber den sich auf anderen Bauteilen im Kessel bildenden Belägen, hohen Eintrag an Metall-Chloriden, vor allem Natrium- und Kaliumchlorid, zur Folge hat; Zink- und Bleichloride sollten bei Gehalten oberhalb von 1-10 vppm im Rauchgasstrom ebenfalls auf der Oberfläche dieser Bauteile kondensieren/resublimieren können, während zur Abscheidung der Zinn- sowie noch flüchtigerer Chloride schon Anteile von 10-100 vppm und mehr erforderlich sind (Abbildung 2-1). Für eine bemerkenswerte Kondensation/Resublimation der Schwermetall-Chloride auf der Oberfläche als Überhitzer betriebener Berührungsheizflächen ($400^{\circ}\text{C} < T_O < 600^{\circ}\text{C}$) müssen deren Gehalte im Rauchgasstrom 100 vppm deutlich überschreiten (Abbildung 2-1), so dass eine solche eher unwahrscheinlich ist; zudem ist die Menge sich auf den Berührungsheizflächen abscheidender Alkali-Chloride tendenziell geringer als im Falle der Rohrwände des ersten Zuges, da ein Teil der Chloride durch Kondensa-

² Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich die keramische Verkleidung der Rohrwände des ersten Zuges nur auf den unteren, dem Feuerraum nahen Bereich beschränkt und Berührungsheizflächen bereits unmittelbar nach dem Übergang in einen zweiten Kesselzug vorgesehen sind, was dem Design der meisten der betriebenen Hausmüll-Verbrennungskessel entspricht (siehe z.B. Abbildung 1-1). Die Angaben zur Rauchgastemperatur gelten im wesentlichen für in Deutschland betriebene Kessel, bei Einhaltung der Vorschriften zur Minimierung der Dioxin-Bildung (17. BImSchV); für in anderen Ländern betriebene Kessel kann die Rauchgastemperatur vor den ersten Berührungsheizflächen evtl. geringer sein, was aber bis zu einer Temperatur von etwa $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$ an der Aussage zur Stabilität der Chloride nichts ändert.

tion/Resublimation auf letzteren (Rohrwände) den Rauchgasen bereits entzogen worden ist und sich der verbleibende Rest einer mit der Verweilzeit im Kessel fortschreitenden Umwandlung in die mit abnehmender Temperatur stabiler werdenden Sulfate gegenüberstellt. Angestoßen von der dort herrschenden, im Vergleich zum Rauchgasstrom geringeren Temperatur, setzt sich die Umwandlung der Chloride zu Sulfaten in den sich auf den Bauteiloberflächen bildenden Belägen fort, allerdings läuft insbesondere die Sulfatierung festen Natri-

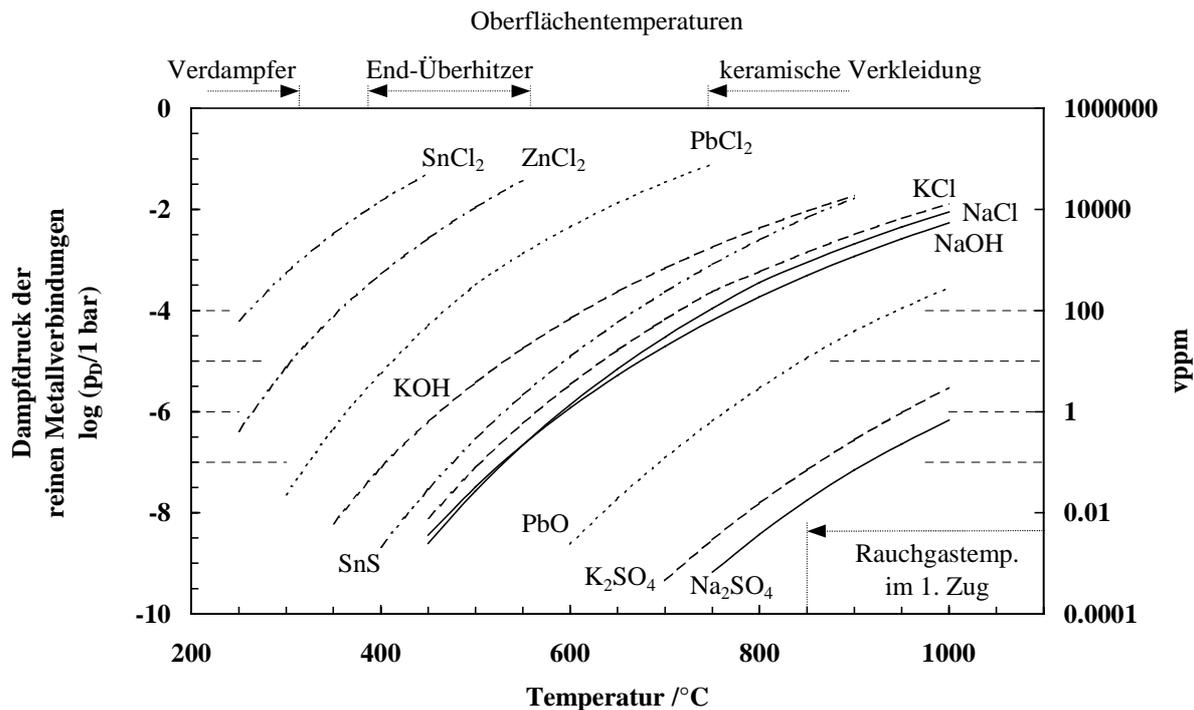


Abbildung 2-1: Dampfdruck in den Rauchgasen enthaltener Metallverbindungen über den reinen kondensierten Phasen; diesen Druck muss der Partialdruck der gasförmigen Verbindung – bei thermischem Gleichgewicht zwischen Gas- und kondensierter Phase – überschreiten, damit sich der Reinstoff ausscheiden kann. Im Falle eines Temperatur-Profiles zwischen der Gasphase (T_G) und der Bauteiloberfläche (T_O ; $T_O < T_G$) – z.B. über eine mit der Zeit anwachsende Schicht sich auf der Oberfläche ablagernder Substanzen hinweg – überschreitet der für eine Abscheidung auf der Bauteiloberfläche erforderliche Partialdruck in der Gasphase den Dampfdruck $p_D(T_O)$ um einen von T_O und T_G abhängigen Faktor; erfolgt die Abscheidung als Bestandteil einer bestehenden (flüssigen) Mischphase, nimmt der erforderliche Partialdruck, der Aktivität in der Mischung entsprechend, ab. Zusätzlich sind Bereiche der Oberflächentemperaturen von Kesselbauteilen sowie der Rauchgastemperatur im ersten Kesselzug aufgeführt; die rechte Ordinate sowie die ange deuteten Linien konstanter Konzentration sollen die Einordnung der Gehalte der aufgeführten Verbindungen in den bei der Müllverbrennung entstehenden Rauchgasen (Größenordnung 1-100 vppm) in das Diagramm erleichtern.

Tabelle 2-2: Mechanismus der Sulfatierung von Natriumchlorid durch wasserhaltige Rauchgase [Boo1997] sowie Produkte der Sulfatierungsreaktionen in trockenem Gas, in Abhängigkeit von der Temperatur [Fie1984].

Mechanismus der Sulfatierung festen Natriumchlorids in Gegenwart wasserhaltiger Rauchgase bzw. von SO ₂ , O ₂ und H ₂ O: $\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{ads})$ $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{ads})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{ads})$ $\text{SO}_2(\text{ads}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{ads}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{ads})$ $\text{SO}_3(\text{ads}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ads}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ads})$ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ads}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NaHSO}_4(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$ $\text{NaHSO}_4(\text{ads}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$ <hr/> $2 \text{NaCl}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$	
Temperatur /°C	vorherrschende Reaktionen bei 1000 vppm SO ₃ (≥ 1000 vppm SO ₂) in wasser-freier Gasphase
100-150	$\text{NaCl}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NaCl} \cdot \text{SO}_3(\text{s})$
400-450	$2 \text{NaCl}(\text{s}) + 2 \text{SO}_3(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
> 450	$2 \text{NaCl}(\text{s,l}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

umchlorids – bei Vorlage als Pulver mit Korngrößen von +90-63 bis +250-125 µm – nur langsam ab und wird durch zunehmende Temperatur nur wenig beschleunigt [Boo1997]; eine schnellere Umwandlung von Natriumchlorid ist zu erwarten, wenn das Salz Bestandteil einer Schmelze ist (Smp. des NaCl-Na₂SO₄-Eutektikums: 625°C) oder sich das niedrig-schmelzende Natriumpyrosulfat (bei etwa 350-500°C) bildet, wozu aber der Schwefelgehalt der Rauchgase der Müllverbrennung nicht ausreichen mag (siehe dazu Tabelle 2-2). Von Bedeutung hinsichtlich einer Korrosion der Kesselbauteile ist die Sulfatierung sich auf deren Oberfläche ablagernder Chloride deswegen, weil dadurch der der Bildung aggressiver Salzschmelzen förderliche Chloridanteil der Beläge abnimmt, aber gleichzeitig, durch bei der Reaktion freigesetztes Chlor/Chlorwasserstoff, die Korrosivität der auf den Werkstoff einwirkenden Gasphase merklich zunehmen kann; sich gemeinsam mit den Chloriden ablagernde sowie bei Korrosionsvorgängen entstehende Oxide – z.B. Fe₂O₃ – vermögen die Sulfatierung zu unterstützen, da diese die in der Gasphase gehemmte Reaktion von Schwefeldioxid (SO₂) und Sauerstoff zum, mit Blick auf die Sulfatierung, reaktiveren Schwefeltrioxid (SO₃) katalysieren [Fri1966]. Die anhand der Sulfatierung von Natriumchlorid erläuterten Phänomene

sind auf Reaktionen der entsprechenden Kaliumverbindung mit schwefeloxid-haltigen Gasen übertragbar [Nie1999].

In dem Maße, wie die Wahrscheinlichkeit einer Abscheidung als Chlorid mit zunehmender Entfernung von der Brennkammer, d.h. mit zunehmender Verweilzeit und Ausbrand (SO_2 -/ O_2 -Gehalt) sowie abnehmender Rauchgastemperatur, abnimmt, nimmt diese für die korrespondierenden Sulfate zu, was zu einem tendenziell höheren Mengenverhältnis von Sulfaten zu Chloriden in den Belägen auf den Berührungsheizflächen im Vergleich zu den sich auf den Rohrwänden bildenden führt. Der Eintrag der Sulfate, vor allem der der Alkali-Metalle Natrium und Kalium, in die Ablagerungen auf den Bauteilen muss dabei nicht unbedingt direkt – durch Kondensation/Resublimation aus der Gasphase – erfolgen, sondern kann auch nach vorheriger Abscheidung auf vom Rauchgasstrom mitgeführten und an den Bauteiloberfläche haften belebenden Flugasche-Partikeln stattfinden, da Gehalte von 1-10 vppm der gasförmigen (Alkali-)Sulfate bereits bei für den ersten Kesselzug typischen Rauchgastemperaturen für eine Abscheidung aus der Gasphase ausreichen sollten (siehe Abbildung 2-1). In ähnlicher Weise kann auch ein Teil des Zinks und Zinns als nur wenig flüchtiges Oxid [Ver1996] – oder stabilere, oxidische Mischverbindung – über Partikel in die Beläge auf den Bauteiloberflächen eingetragen werden, wobei die im Falle der quer angeströmten Berührungsheizflächen günstigeren Bedingungen für eine solche Feststoff-Abscheidung mitverantwortlich für den im Vergleich zu parallel angeströmten Rohrwänden hohen Anteil an Schwermetallen in den Ablagerungen sein können; der Übergang von Blei und weiteren Schwermetallen in die Ablagerungen auf Berührungsheizflächen (Überhitzer) mag zum einen durch direkte Kondensation/Resublimation eines flüchtigen Oxides wie PbO (Abbildung 2-1) sowie durch Eintrag von oxidischen Mischverbindungen und Sulfaten über Flugasche-Partikel erfolgen. Weniger Beachtung wurde bisher der Ablagerung den in Verbrennungsgasen möglicherweise ebenfalls enthaltenen Hydroxiden, Carbonaten und Sulfiten geschenkt (siehe Tabelle 2-1), von denen sich Carbonate bereits bei Temperaturen um 1000°C – also ähnlich wie die Sulfate bereits auf Flugasche-Partikel und der keramischen Verkleidung im feuerraum-nahen Bereich des Kessels – ausscheiden sollten [Jac1963b] und insbesondere aufgrund des hohen Chlorgehaltes in den Rauchgasen der Müllverbrennung, ebenso wie Hydroxide und Sulfit, eine nur geringe chemische (thermodynamische) Stabilität aufweisen. Da Hausmüll und andere Abfälle jedoch recht feuchte Brennstoffe sind (hoher Wassergehalt der Gase) und die Bildung der kleineren Hydroxid-Moleküle bei den hohen Temperaturen in der Flamme begünstigt sein kann, verlässt wohl ein Teil der Alkali-Metalle die Brennkammer als sich erst nach und nach umwandelnde Hydroxide, so dass deren Eintrag in die Ablagerungen auf den Rohrwänden, jenseits der keramischen Verkleidung (Abbildung 2-1), nicht unwahrscheinlich ist (siehe z.B. [Dan1991]); erst dort wandeln die Hydroxide dann in Chloride und Sulfate um und können intermediär an der Bildung von Salzschmelzen beteiligt sein (Smp. von NaOH : 323°C).

Neben den im wesentlichen auf theoretischen Überlegungen und vereinfachenden Labor-Experimenten fußenden Erkenntnissen über das Ablagerungs- und Umwandlungsverhalten der im Kessel von Müllverbrennungsanlagen potentiell auftretenden Metallverbindungen, liefert die Fachliteratur auch Ergebnisse von Untersuchungen zur Belagsbildung im Kessel selber, bei derer Interpretation es allerdings ersterer bedarf, da der beobachtete Zustand aus Ab-

Tabelle 2-3: Zusammenstellung der Ergebnisse phasen-analytischer Untersuchungen (Strukturanalysen mittels Röntgendiffraktometrie; XRD) an Ablagerungen und Korrosionsprodukten auf in einer Müllverbrennungsanlage ausgelagerten, luftgekühlten Korrosionssonden. Die bei unterschiedlichen Temperaturen gehaltenen Korrosionsproben befanden sich im gleichen Querschnitt des Kessels, d.h. bei gleichem Rauchgaszustand [Mil1972].

$\text{CaSO}_4, \text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4, \text{SiO}_2, \text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2, \text{Al}, \text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4, \text{PbSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{KOH}, \text{SiO}_2, \text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{Al}, \text{CaCO}_3, \text{PbO}, \text{CaSO}_4, 4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	körnige, poröse Ablagerung
$(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$	$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	erstarnte Schmelze
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, (\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, (\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, (\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$	Oxidgemenge; haftet an den Ablagerungen
Grenzfläche Korrosionsprodukte/Ablagerungen			
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{FeS})$	Oxidgemenge; haftet am Substrat
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
$\text{FeCl}_2, \text{FeS}$	FeCl_2	FeCl_2	Grenzfläche Material/ Korrosionsprodukte
(483-649°C)	(316-427°C)	(149-260°C)	Material, z.B. niedriglegierter Stahl (Temperatur)

scheidungs- und Umwandlungsvorgängen, überlagert von der Korrosion des Substratmaterials – dem der Wärmetauscher oder einer zum Zwecke der Untersuchung eingebrachten, luft- oder wassergekühlten Korrosionssonde – und Wechselwirkungen mit der Umgebung nach der Probennahme resultiert; die optische bzw. elektronen-optische Nachuntersuchung erfolgt in geeigneter Weise am metallographischen Querschliff, unterstützt durch Phasen-Analysen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie (meist nur halb-quantitativen) Mikrobereich-Element-Analysen (EDX, EPMA). Tabelle 2-3 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer solchen Untersuchung in Abhängigkeit von der Temperatur des Substrates, bei gleichem Rauchgaszustand, wonach sich an eine äußere, körnige und poröse Ablagerungsschicht, die hauptsächlich die sich abscheidenden Salze und deren von der Substrattemperatur mitbestimmten Reaktionsprodukte mit den Rauchgasen enthält, ein Bereich erstarrter Schmelzen anschließt, gefolgt von einer sowohl aus Ablagerungsbestandteilen als auch aus Korrosionsprodukten (Oxiden) bestehenden Zone, dem Großteil der Korrosionsprodukte und dem Substratmaterial; dabei muss insbesondere eine Mischung aus Natrium- und Kaliumsulfat, um bei den vorherrschenden Temperaturen schmelzflüssig gewesen zu sein und in die Korrosionsprodukte eindringen zu können, weitere Bestandteile enthalten haben oder Umwandlungsprodukt niedriger schmelzender Verbindungen sein, wozu einerseits Chloride der Alkali- und Schwermetalle, aber auch Hydroxide – und mit geringerer Wahrscheinlichkeit – Pyro- und Hydrogensulfate in Frage kommen [Mil1972]. Bei einer anderen Untersuchung an korro-

dierten Bauteilen aus Müllverbrennungsanlagen sind erstarrte Kalium-Zink-Chloridschmelzen sowie Überreste von Chloriden, Zink und Blei in wieder-erstarrten Alkalisulfaten identifiziert worden [Spi1999], während sich im Rahmen einer weiteren Studie die Gegenwart von Kalium-Blei-Chlorosulfat ($K_2Pb(SO_4,Cl_2)_2$) in den Ablagerungen auf einer Korrosionssonde nachweisen ließ [Kau1971b]; in der Diskussion letzterer Ergebnisse wird die Vermutung geäußert, dass die Bildung des Chlorosulfates ebenso wie die von Mischsulfaten – z.B. $(K,Na)_2(Ca,Pb,Zn,Mg)_2(SO_4)_3$ – ein Aufschmelzen von Ablagerungsbestandteilen bzw. die Erhaltung bestehender Schmelzen unterdrückt und Korrosionen in Müllverbrennungsanlagen vornehmlich auf das chlorhaltige Reaktionsgas zurückgehen. Nach neueren, sich auf thermodynamische Berechnungen stützenden Erkenntnissen zählen wohl auch Kalium-Silikate – mit kleineren Gehalten an Calcium, Natrium, Magnesium sowie Chlorid, Sulfat und Carbonat –, die bislang

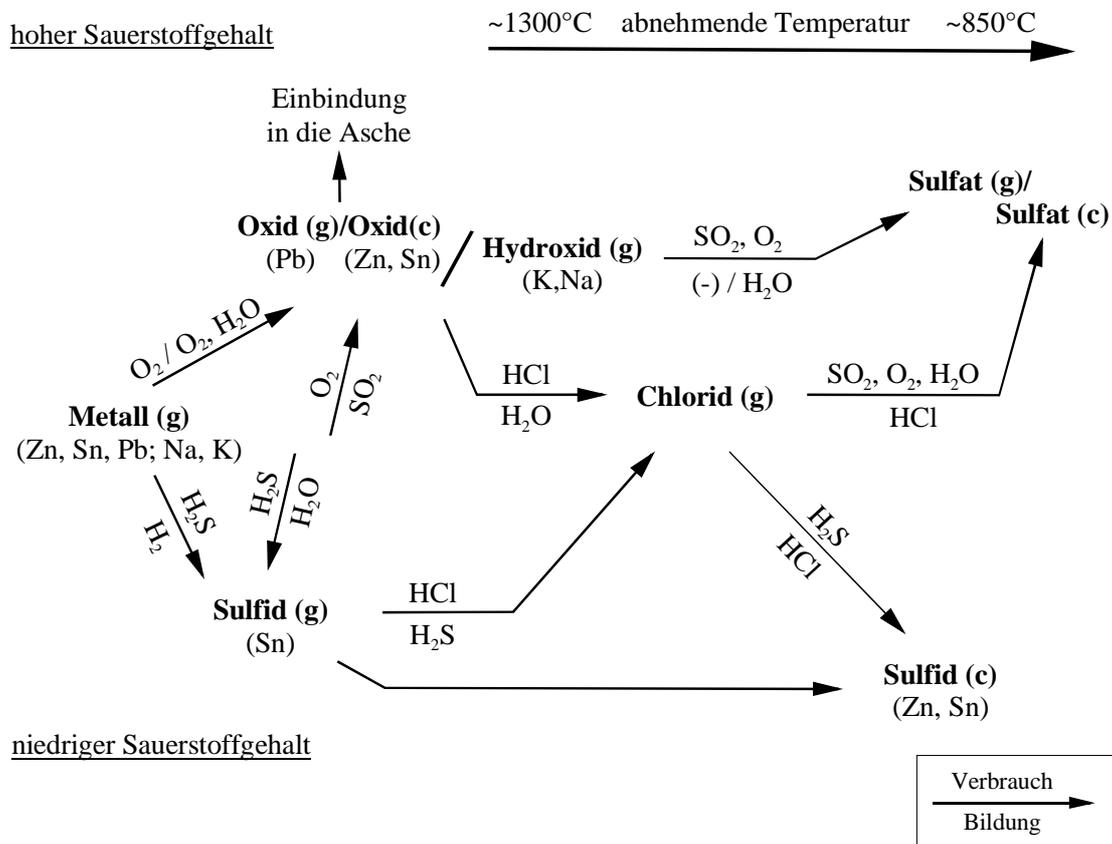


Abbildung 2-2: Zusammenfassende Darstellung der im Text erläuterten, möglichen Reaktionen in den Rauchgasen der Müllverbrennung enthaltener Verbindungen von Alkali- und Schwermetallen; dabei sind, aus Gründen der Übersichtlichkeit, die für die Korrosion der Kesselbauteile wohl weniger ausschlaggebenden Carbonate und Sulfite vernachlässigt worden. Eine für Verbindungen der Erdalkali-Metalle (Calcium, Magnesium) aufgestellte Kette solcher Umwandlungen würde, bei hohem Sauerstoffgehalt der Rauchgase, bereits im oberen Bereich der auftretenden Temperaturen mit der Bildung entsprechender Sulfate enden.

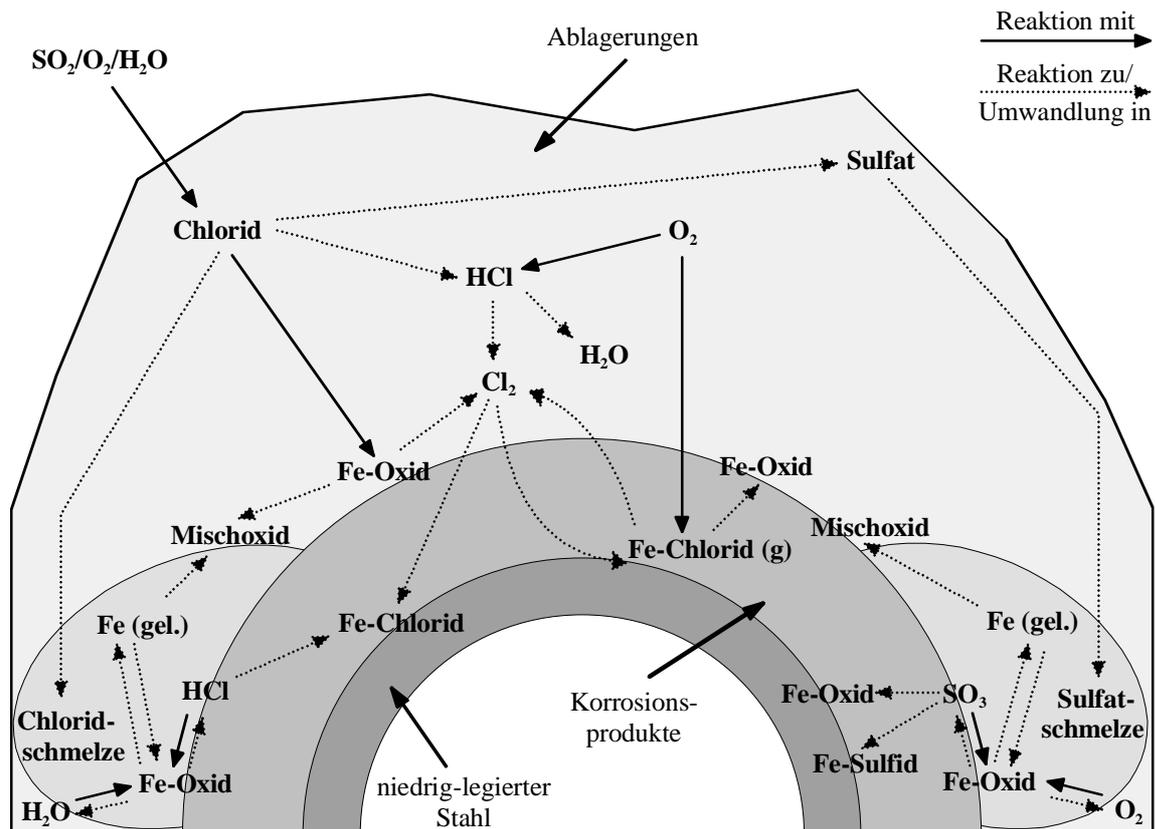


Abbildung 2-3: Schematische Übersicht der nach derzeitigem Erkenntnisstand für rauchgasseitige Korrosion in Müllverbrennungsanlagen hauptsächlich verantwortlichen Wechselwirkungen zwischen Rauchgasen, Ablagerungen und Rohwerkstoffen, am Beispiel niedriglegierter Stähle.

nur hinsichtlich ihrer Eigenschaft, Kalium im Austausch gegen Natrium freizusetzen, berücksichtigt worden sind, zu den bei typischen Oberflächen-Temperaturen der Bauteile, insbesondere der der End-Überhitzer in Müllverbrennungsanlagen, schmelzbaren Verbindungen und können somit eine übermäßige Korrosion zumindest begünstigen [Bla1997].

Die Abbildungen 2-2 und 2-3 fassen die bis hierhin erläuterten Umwandlungen in den Rauchgasstrom gelangender Metalle/Metallverbindungen bzw. die nach derzeitigem Erkenntnisstand für rauchgasseitige Korrosion in Müllverbrennungsanlagen vornehmlich verantwortlichen Wechselwirkungen zwischen der Gasphase, sich aus dieser abscheidender Beläge sowie den Wärmetauscher-Materialien zusammen; keine Berücksichtigung fanden dabei die sich – wenn überhaupt – wohl nur als kurzlebige Zwischenprodukt bildenden Sulfite sowie die hinsichtlich der rauchgasseitigen Korrosion nicht auffällig gewordenen Carbonate der Metalle (Abbildung 2-2) und im Falle der Abbildung 2-3 die einfache Oxidation des Materiales durch Sauerstoff aus der Gasphase sowie eine Korrosion in Gegenwart vornehmlich hydroxidischer und silikatischer Schmelzen, da erstere keine Besonderheit der Korrosion in Müllverbrennungsanlagen darstellt, sondern an jeglicher Korrosion in sauerstoffhaltiger Atmosphäre beteiligt ist, während über letztere (Korrosion durch geschmolzene Hydroxide und Silikate), speziell unter den Bedingungen im Kessel von Müllverbrennungsanlagen, keine Erkenntnisse vorliegen. Diese Reaktionsschemata können, in Verbindung mit Angaben

zur Rauchgaszusammensetzung (Tabelle 2-4), den vorherrschenden Temperaturen und diversen Stoff- und Gemischdaten – Reaktionsenthalpien, Sättigungsdampfdrücken (Abbildung 2-1), Schmelzpunkten (Tabelle 2-5) ... –, thermodynamischen Berechnungen zur Stabilität der Komponenten von Rauchgasen und Ablagerungen sowie von Korrosionsprodukten zugrunde gelegt werden und sind somit ein erster Schritt in Richtung der Charakterisierung der Bauteilbelastungen und –beanspruchungen durch rauchgasseitige Korrosion; andererseits lässt sich aus der Kenntnis über die Abhängigkeit der Bildung und Umsetzung von Rauchgas- und Ablagerungsbestandteilen von den vorherrschenden Bedingungen, gemeinsam mit Beobachtungen zum konkreten Schadensfall, auf die für diesen verantwortliche Korrosionsbelastung schließen, z.B. aus der Gegenwart von Sulfiden mit dem Brennstoff in die Anlage eingebrachter Metalle in den auf den Rohrwänden eines Kessels gebildeten Belägen auf einen nur geringen Sauerstoffgehalt der auf das Bauteil einwirkenden Gasphase (Abbildung 2-2 und [Rei1989]). Aus den vorgestellten, potentiellen Ursachen hoher Materialverluste sowie lokalen Randbedingungen abgeleitete (rauchgasseitige Korrosions-)Belastungsprofile der als Verdampfer betriebenen Rohrwände des ersten Kesselzuges sowie als End-Überhitzer genutzter Berührungsheizflächen fasst die Tabelle 2-6 zusammen.

Tabelle 2-4: Zusammensetzung der bei der Verbrennung von kommunalem Müll entstehenden Rauchgase. Die angegebenen Konzentrationen sollen als Anhaltspunkte dienen; tatsächliche Werte, insbesondere der Nebenbestandteile, können von Fall zu Fall merklich abweichen.

Hauptbestandteile [Bar1996]							
Annahmen: – Zusammensetzung des Mülls entspricht einem vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen definierten Standard							
– 80-%tiger Luftüberschuss bei der Verbrennung ($\lambda = 1,8$)							
– vollständiger Ausbrand							
	N₂	H₂O	CO₂	O₂			
Vol.-%	68	15	10	7			
Nebenbestandteile (Auswahl)							
HCl in vppm	SO₂ in vppm	Veröffentlichung (Jahr)	Land	Quelle			
550	87	1992	BRD	Hus1992			
400-1500	k.A.	1996/97	USA	Wri1996/Sor1997			
540-1400	2-65	1998	Japan	Kaw1998			
[Dan1991]	NaOH	KOH	NaCl	KCl	[VDI1992]	Zn(g)	Pb(g)
vppm	≈ 250	≈ 10	≈ 350	≈ 100	vppm	3-52	1-6,5
(im die Brennkammer verlassenden Rauchgasstrom)							

Tabelle 2-5: Schmelzpunkte bzw. Beginn des Schmelzbereiches diverser, in den sich auf Bauteilen des Kessels von Müllverbrennungsanlagen abscheidenden Belägen potentiell vorliegender Salze und Salzmischungen (Konzentrationsangaben in Massen-%) [CRC1997, Sor1997, Spi1999].

	Smp. /°C		Smp. /°C
73 FeCl ₃ -27 NaCl	156	53 FeCl ₂ -47 KCl	355
66 ZnCl ₂ -34 FeCl ₃	200	63 FeCl ₂ -37 NaCl	370
85 SnCl ₂ -15 ZnCl ₂	204	44 PbCl ₂ -40KCl-16 NaCl	400
ZnCl ₂ -KCl-ZnSO ₄ -K ₂ SO ₄	226	PbCl ₂ -KCl-PbSO ₄ -K ₂ SO ₄	403
68 ZnCl ₂ -32 KCl	230	KOH	406
56 ZnCl ₂ -30NaCl-14 PbCl ₂	238	52 ZnSO ₄ -25 K ₂ SO ₄ -23 Na ₂ SO ₄	420
51 ZnCl ₂ -43KCl-6 PbCl ₂	238	ZnSO ₄ -Na ₂ SO ₄	472
52 KCl-48 ZnCl ₂	250	PbCl ₂ -PbSO ₄	474
ZnCl ₂ -NaCl-ZnSO ₄ -Na ₂ SO ₄	252	PbCl ₂	501
84 ZnCl ₂ -16 KCl	262	KCl-NaCl- K ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄	518
ZnCl ₂	290	K ₂ O	740
73 ZnCl ₂ -27 PbCl ₂	300	K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -CaSO ₄	740
ZnCl ₂ -ZnSO ₄	300	KCl	771
NaOH	323	K ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄	776

Tabelle 2-6: Belastungsprofil von durch rauchgasseitige Korrosion in besonderem Maße betroffenen Bauteilen im Kessel von Müllverbrennungsanlagen.

<p>(1) Rohrwand des ersten Zuges, jenseits einer keramischen Verkleidung im der Brennkammer nahen Bereich.</p> <p><u>Funktion:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Verdampfer. <p><u>Oberflächentemperatur:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ dem Druck der Dampferzeugung entsprechend von 230°C (25 bar) bis 325°C (120 bar), meistens 250°C (40 bar). <p><u>Rauchgaszustand/Ablagerungen:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ durch Nachverbrennung im Rauchgasstrom (periodisch) auftretender, reduzierter Sauerstoffgehalt kann Einfluss auf die Gleichgewichte CO₂/CO, (SO₂, H₂O)/H₂S nehmen sowie die Sulfatierung gasförmiger (Alkali- und Schwer-)Metallverbindungen, insbesondere der Metallchloride verzögern; ◆ auch bei hohem Sauerstoffgehalt der Rauchgase, niedriger Umsatzgrad (kurze Rauchgasverweilzeit bis zum Erreichen des Bauteils) der in den die Brennkammer verlassenden Gasen enthaltenen Metallchloride in entsprechende Sulfate;

- ◆ potentiell hoher Eintrag von Metallchloriden in sich auf der Bauteiloberfläche bildenden Belägen, da für Chloride erstmalig die Möglichkeit besteht aus dem Rauchgasstrom zu kondensieren/resublimieren (Abbildung 2-1);
- ◆ "chlorreiches Mikroklima" in Poren der Ablagerungen durch der Abscheidung nachfolgende Sulfatierung bzw. Sulfidierung von Metallchloriden (letztere bei reduziertem Sauerstoff-Angebot);
- ◆ Aufschmelzen von Chloridmischungen und Hydroxiden möglich (Tabelle 2-5).

Korrosionsbeanspruchung:

- ◆ Korrosion in chlorierender und gleichzeitig oxidierender Gasatmosphäre, unter Bildung von Oxiden und vornehmlich kondensierten Chloriden der Materialbestandteile;
- ◆ Korrosion durch chloridreiche Salzschnmelzen (in Gegenwart geschmolzener Hydroxid-Mischungen?);
- ◆ bei reduziertem Sauerstoffangebot, Korrosion durch schwefelhaltige Gase (H_2S) unter Bildung von Sulfiden (bedingt durch die bei reduziertem Sauerstoff-Angebot nur zögerlich verlaufende Sulfatierung von Ablagerungsbestandteilen verbleibt Schwefel vermehrt in der Gasphase);
- ◆ *downtime corrosion* durch hydrolysierende Salze ($FeCl_2$, $ZnCl_2$...) bzw. deren wässriger Lösung (?).

(2) führende, als End-Überhitzer geschaltete Berührungsheizflächen

Position:

- ◆ am Übergang in den zweiten Zug des Kessels

Oberflächentemperatur:

- ◆ $>300^\circ C$ bis $>500^\circ C$, meistens $>400-450^\circ C$.

Rauchgaszustand/Ablagerungen:

- ◆ niedriger Sauerstoffgehalt in den Rauchgasen eher unwahrscheinlich, aber reduziertes Angebot an Sauerstoff unter teils zentimeter-dicken Ablagerungen möglich;
- ◆ von der Verweilzeit bis zum Erreichen des Bauteiles abhängiger Rest nicht umgesetzter, bzw. im Rauchgasstrom (lokale Temperatur) nicht weiter umsetzbarer, Metallchloride kann zum Bestandteil der Beläge werden, neben Sulfaten und Aschepartikeln;
- ◆ Ablagerungen sind, im Vergleich zu denen auf den Kesselwänden des ersten Zuges, reicher an Sulfaten und Schwermetallen;
- ◆ Aufschmelzen schwermetall-haltiger, sulfatreicher Salzmischungen (Tabelle 2-5) ist ebenso möglich, wie die Bildung chloridreicher Schmelzen; zudem können bestimmte silikatreiche Mischungen (Flugasche) flüssig bzw. teil-flüssig sein;
- ◆ Hydroxide erreichen diese Bauteile wohl nicht (Umwandlung in Chloride und Sulfate bereits im Rauchgasstrom abgeschlossen).
- ◆ Hydrolyse von Salzen wie $(Na,K)_3(Fe,Al)(SO_4)_3$ (wässrige Lösung hat pH-Wert von 3) während Stillstand des Kessels

Korrosionsbeanspruchung:

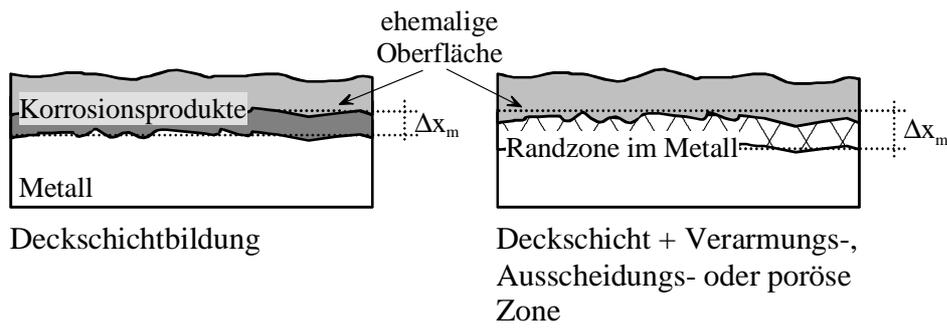
- ◆ Korrosion in chlorierender und gleichzeitig oxidierender Gas-Atmosphäre, unter Bildung von Oxiden sowie kondensierter und, insbesondere im Falle eisenreicher Werkstoffe, auch gasförmiger Chloride von Materialbestandteilen (*aktive Oxidation*);
- ◆ Korrosion durch chlorid- und/oder sulfatreiche Salzschnmelzen sowie Mischungen beider (Korrosion durch geschmolzene Silikate?);
- ◆ Sulfid-Bildung durch schwefelhaltige Gase (SO_2/SO_3);
- ◆ *downtime corrosion* ?

2.3 Erscheinungsformen rauchgasseitiger Korrosion in Müllverbrennungsanlagen

Die Korrosion im allgemeinen kennt eine Reihe unterscheidbarer Erscheinungsformen, von denen einige – die, deren Auftreten in Verbindung mit rauchgasseitiger Hochtemperatur-Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen am wahrscheinlichsten ist, – im folgenden vorgestellt werden sollen (Abbildung 2-4). Dazu zählt zum einen ein *gleichmäßiger, flächenhafter Materialabtrag*, der dann eintritt, wenn alle Bestandteile des Materiales – elementare Bestandteile bzw. Phasen im Falle eines heterogenen Werkstoffes – an Korrosionsreaktionen teilnehmen und sich eine nahezu gleiche Korrosionsgeschwindigkeit über die gesamte Oberfläche hinweg einstellt. Einfachstes Beispiel ist die Deck-(Schutz-)schichtbildung bei der Reaktion eines reinen Metalles mit einem lediglich ein Oxidationsmittel enthaltenden Korrosionsmedium zu einem festen Korrosionsprodukt; wenn das Metall in mindestens zwei Oxidationsstufen vorliegen kann, entstehen mitunter auch mehrere Korrosionsprodukt-Phasen, in einer – in der Regel – mithilfe der chemischen Thermodynamik vorhersagbaren Schichtfolge; letzteres kann auch für die Korrosion von Legierungen sowie bei Gegenwart mehrerer Oxidationsmittel (Nichtmetalle) gelten, wobei eine möglicherweise auftretende Verarmung der Legierung an unedleren Bestandteilen (*selektive Korrosion von elementaren Bestandteilen*) – und eine Auflösung an solchen Elementen reicher Gefüge-Phasen – oder das Eindringen eines Nichtmetalles in die Legierung – respektive sich daran anschließender Ausscheidungsvorgänge im Inneren des Materiales (*innere Korrosion*) – zu einem ebenfalls flächenhaften, dann aus einem Materialabtrag sowie der Ausdehnung einer in ihren (mechanischen) Eigenschaften veränderten Randzone zusammengesetzten Materialverlust führen wird, sofern sich eine Korrosionsproduktschicht (Zunderschicht) regelmäßiger Dicke ausgebildet hat. Andere Korrosionsphänomene lassen sich unter den Oberbegriffen *ungleichmäßige* oder *lokal beschleunigte Korrosion* zusammenfassen, die sich in Form von Löchern, flacheren Mulden und Rinnen oder aber als in das Material vorgedrungene Korrosionspfade äußern; Ursache deren Auftretens können sein: Inhomogenitäten der Legierung wie, im Vergleich zur umgebenden Matrix, chemisch instabilere Ausscheidungen (*selektive Korrosion von Gefügebestandteilen/Phasen*) oder an bestimmten Elementen verarmte Zonen der Matrix in der Nähe chemisch stabilerer Ausscheidungen (*interkristalline Korrosion*); lokale Anhäufung makroskopischer Defekte (Risse, Poren) in der Schicht eines ansonsten schützenden Korrosionsproduktes; lokale Anhäufung aggressiver Ablagerungen auf der Oberfläche des Materiales; sowie *elektrochemische Korrosion*, d.h. räumliche Trennung des Ortes der Oxidation (Materialabtrag) von dem der Reduktion in den lateralen Richtungen, parallel zur korrodierenden Oberfläche, wobei der Ladungsaustausch über das Metall (Elektronen) und einen ionenleitenden Elektrolyten, z.B. einen Schmelzetropfen, erfolgt. Bei der Differenzierung zwischen flächenhafter und lokaler Korrosion muss allerdings berücksichtigt werden, dass ein jeder Korrosionsprozess zunächst einmal lokal, an bevorzugten Stellen an der Materialoberfläche wie Korngrenzen, Versetzungen etc. verstärkt einsetzt und ein gleichmäßiger Angriff eine gewisse Anlaufzeit benötigt, bis sich solche anfänglichen Unregelmäßigkeiten ausgeglichen haben – z.B. nach Übergang in ein von der Diffusion der Reaktionspartner durch eine sich ausbildende, deckende Zunderschicht kontrolliertes Stadium des Korrosionsprozesses³; als

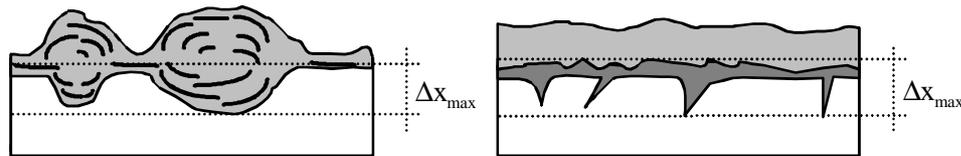
³ Bei der Korrosion von Legierungen können, unter bestimmten Voraussetzungen, anfängliche Unregelmäßigkeiten im Materialabtrag auch noch nach Deckschichtbildung erhalten bleiben [Wag1956].

flächenhafte Korrosion



Korrosionsmaß:
mittlere Querschnittsabnahme

lokale Korrosion

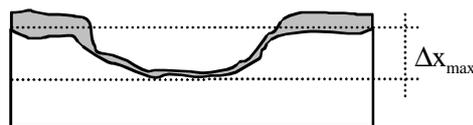


maximale Querschnittsabnahme

Löcher, Mulden, rinnenförmige Vertiefungen im Metall

Korrosionspfade

Erosionskorrosion



Spannungsrissskorrosion

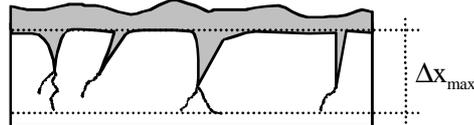


Abbildung 2-4: Erscheinungsformen von Korrosion (Auswahl).

lokal beschleunigte Korrosion aufzufassenden Vorgänge setzen dagegen bestimmte makroskopische Begebenheiten voraus und die resultierenden Unregelmäßigkeiten im Materialabtrag liegen potentiell auf einer größeren Skala als die anfänglichen, an mikroskopische Voraussetzungen geknüpften, tendieren allerdings – bei vornehmlich lateraler Ausbreitung über die Materialoberfläche (Muldenbildung) – mitunter ebenfalls dazu, in einen gleichmäßigeren Angriff überzugehen (vor allem, wenn die einer Ausbreitung zur Verfügung stehende Oberfläche begrenzt ist). Weitere, für den Kessel von Müllverbrennungsanlagen relevante Erscheinungsformen von Korrosion können *Erosionskorrosion*, wenn vom Korrosionsmedium mitgeführte Partikel eine schützende Zunderschicht abtragen, sowie *Spannungsrissskorrosion* sein.

In Gegenwart eines oxidierenden, chlor-(HCl)-haltigen Gases entstehende, oxidische Deckschichten können, insbesondere für eisenreiche Werkstoffe, körnig-porös, schlecht haftend und demzufolge leicht zerbrechlich sein; je nach sich einstellender Chloraktivität (-konzentration), entstehen an der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte kondensierte Chloride von Materialbestandteilen. Mit zunehmender Temperatur bilden sich vermehrt auch die entsprechenden gasförmigen Chloride, die an Orten höherer Sauerstoffaktivität, in einiger Entfernung von der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte, in Oxide überführt werden; letzterer Wachstum erfolgt dann, ähnlich einem PVD/CVD-Prozess (physical/chemical vapor depositi-

on), durch Abscheidung aus der Gasphase, was zu groben Kristalliten mit von den Kristallflächen geringerer Anlagerung (Verschiebungsgeschwindigkeit) dominierten Formen auf der Oberfläche einer bereits bestehenden Oxidschicht führen kann – z.B. oktaedrischen Kristalliten für Fe_3O_4 und andere Spinelle [McN1982, McN1983] oder tafeligen für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 [Zah2000]. Dort, wo eine Chloridbildung unter der Oxidschicht einsetzt, vermögen sich Löcher/Mulden zu bilden, wobei für niedrig- bis mittellegierte Stähle – womöglich bedingt durch die Vielzahl an Stellen, an denen Chloridbildung stattfinden kann, sowie die hohe Korrosionsgeschwindigkeit – der Eindruck eines lokalen Einsetzens der damit verbundenen, beschleunigten Korrosion in der Regel schnell verloren geht [Schw2000a, Zah1999]; im Falle kohlenstoffhaltiger, hochlegierter Materialien korrodieren Chromkarbide (M_{23}C_6) in oxidierender und gleichzeitig chlorierender Atmosphäre schneller als die diese umgebende Matrix [Fuj1989, McN1993, McN1994] – unter Bildung von Chromchloriden und Poren entlang von Korngrenzen im Gefüge –, während z.B. molybdänreiche Carbide (M_6C) langsamer angegriffen werden und aus der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte herausragen [Ber1999, Zah1999]. Bei Freisetzung des mit dem Material reagierenden Chlors durch Umsetzung bereits bestehender (Eisen-, Chrom-)Oxide mit aus dem Rauchgasstrom abgelagerten Chloriden (NaCl , KCl , ...) sind poröse und schlechthafende Bereiche der Oxidschicht bzw. eine beschleunigte Korrosion mit der Bedeckung durch diese Chloride verknüpft und treten gegebenenfalls lokal scharf begrenzt auf; als weiteres Korrosionsprodukt bilden sich Ferrate oder Chromate von Natrium, Kalium usw. [Gra1990, Ree1992].

Erstarrte Salzschnmelzen äußern sich im Abbild metallographischer Querschliffe korrodierte Bauteile bzw. von in-situ oder im Labor – unter einem Kessel entnommenen oder synthetischen Ablagerungen – ausgelagerten Materialproben als kompakter, umkristallisierter Bereich, im Gegensatz zu der eher körnigen und porösen Struktur der ursprünglichen Beläge (zum Aufbau von unter partiell aufschmelzenden Belägen entstehenden Zunderschichten siehe auch Tabelle 2-3); eine Durchmischung mit (oxidischen) Korrosionsprodukten, in Form von Ausscheidungen letzterer im Inneren oder an den Begrenzungsflächen der erstarrten Schmelze sowie als viellagiges Gemenge dünner, alternierender Schmelze- und Oxidschichten, weisen auf eine Beteiligung der Salzschnmelzen an Auslösung und/oder Fortschritt von Korrosionsvorgängen hin; bestimmte Bestandteile einer anfänglichen Schmelze können dabei bevorzugt in den Belägen, an deren Grenzfläche mit den Korrosionsprodukten zurückbleiben – z.B. das Calcium in den sich bei Temperaturen oberhalb etwa 500°C bildenden, auf Kalium-, Natrium- und Calciumsulfat basierenden Schmelzen –, während andere bis tief in die Korrosionsprodukte eindringen, wie z.B. Kalium im Falle besagter Sulfatschnmelzen [Spi1999, Spi2000]. Eine lokale Bedeckung mit schmelzbaren Salzmischungen gibt Anlass zu einer räumlich begrenzten Beschleunigung von Korrosion, unter Bildung von Löchern oder flacheren Mulden im Anschluss an eine Auflösung der das Material schützenden Zunderschicht (Oxide) durch die Salzschnmelze; nimmt, z.B. durch den Einfluss der Gasphase, die Löslichkeit der Oxide in der Schmelze mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche Schmelze/ Korrosionsprodukte ab, erfolgt eine Wiederausscheidung in deren Inneren, die einer Sättigung der Schmelze mit den gelösten Korrosionsprodukten entgegenwirkt und einen stationären Transport von Korrosionsprodukten vom Ort der Auflösung ins Innere der Schmelze nach sich zieht; die meist reaktive Auflösung eines Korrosionsproduktes kann das Lösungsvermögen der Schmelze für andere Bestandteile der Zunderschicht verändern – lokal erhöhen (*synergistic dissolution*) [Hwa1989, Hwa1990], so dass insbesondere für heterogen zusammengesetzte Schichten eine lokal beschleunigte Korrosion auch bei groß-flächig-

ger Bedeckung mit einem Schmelzefilm auftreten kann [Rap1990, Rap1994]. Die Auflösung von Korrosionsprodukten äußert sich im Schliffbild als unregelmäßig geformte Grenzfläche Korrosionsprodukt/Schmelze, während der Schluss auf eine Wiederausscheidung unter den Korrosionsbedingungen weniger einfach zu ziehen ist und einer Beurteilung der Ausscheidungsverteilung in der erstarrten Schmelze bedarf – mit Blick auf eine Bildung bei erhöhter Temperatur, in schmelzflüssiger Phase und in Gegenwart von Konzentrationsgradienten bzw. durch Ausscheidung bei abnehmender Temperatur, während des Abfahrens des Kessels oder des Abkühlens einer Versuchsanordnung. Form und Anordnung auf lokale Unregelmäßigkeiten im Korrosionsangriff zurückgehender Vertiefungen in der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte werden gelegentlich als honigwabeförmig (*honeycomb pitting* [Fla1988]) beschrieben. Neben Oxiden, können zu den in Gegenwart von Salzschmelzen entstehenden Korrosionsprodukten auch Sulfide (Sulfatschmelzen) und Chloride (Chlorid- bzw. chloridhaltige Schmelzen) der Materialbestandteile zählen, die sich in der Nähe der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte, durch Reaktion mit den beim Aufschluss der Oxide freigesetzten Gasen (SO_2/SO_3 , HCl/Cl_2) bilden, sowie Mischoxide von Materialbestandteilen und Alkali- (Ferrate, Chromate, ...) bzw. Schwermetallen (Zink-Spinelle, Bleichromat, ...) (siehe dazu auch Abbildung 2-3). Eine Sulfid-Bildung an den Rohrwänden (Verdampfer) geht aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf die Beteiligung von Sulfaten/Sulfatschmelzen am Korrosionsvorgang zurück, sondern ist eher Effekt eines sauerstoff-armen Rauchgases mit hoher Schwefelaktivität [Rei1989].

Wohl vor allem hochlegierte Materialien – austenitische Stähle, Nickelbasislegierungen – können, bei für Überhitzer in Verbrennungsanlagen charakteristischen Oberflächen-Temperaturen, durch kombinierte Einwirkung aggressiver Rauchgase und sich ablagernder Beläge eine lokale Korrosion in Form ins Material einwachsender Korrosionspfade erleiden, überlagert von Poren- und Kavernenbildung im Inneren des Materiales. Den Beobachtungen an in einer Biomasse-Verbrennungsanlage ausgelagerten Korrosionsproben aus hochlegiertem Chrom-Nickel-Stahl (25 Mass.-% Cr, 21 Mass.-% Ni; HR3C) entsprechend, lassen sich drei Arten einer solchen inneren Korrosion unterscheiden, deren erste sich durch ein anscheinend regelloses Einwachsen von Gemengen unterschiedlicher Korrosionsprodukte – Chloride, Sulfide oder Oxide – in die metallische Matrix auszeichnet und unter einer nur locker haftenden, äußeren sowie einer kompakteren, haftenden inneren Oxidschicht auftritt (Typ I); Typ II ist dagegen von unregelmäßig geformten Kavernen – größeren Poren – gekennzeichnet, die in ihrer Form den Korrosionspfaden des Typs I ähneln, jedoch nicht mit Korrosionsprodukten gefüllt sind; Typ III scheint vornehmlich intrakristallin, durch Bildung zahlreicher Poren und kleinerer Löcher im Inneren einzelner Körner des Materialgefüges fortzuschreiten, wobei diese Art innerer Korrosion unter einer nur schlecht haftenden, oxidischen Deckschicht stattfindet und von größerem Ausmaß (Eindringtiefe) als innere Korrosion vom Typ I oder II ist. Alle beschriebenen Arten innerer Korrosion, zwischen denen auch Übergangsformen existieren, können an ein und demselben Bauteil (Korrosionsprobe) auftreten, in Abhängigkeit von der Position relativ zum Rauchgasstrom, d.h. von Struktur und Menge sich an der betreffenden Stelle abscheidender Beläge; Typ III innerer Korrosion tritt insbesondere bei hohen Gehalten an Kaliumchlorid in den Belägen auf, während mit abnehmender Menge dieses Salzes ein Übergang zum Typ I stattfindet [Liu2000].

Über Erscheinungsformen einer rauchgasseitigen Spannungsrisskorrosion bzw. einer Erosionskorrosion durch die von den Rauchgasen mitgeführten Aschepartikel liefert die gesichtete

Literatur zur Korrosion von Rohrwänden und Überhitzern im Kessel von Müllverbrennungsanlagen weitaus weniger verwertbare Informationen als für die bereits beschriebenen Korrosionsphänomene; gleiches gilt für Korrosionsvorgänge während des Stillstands des Kessel. Die wenigen Untersuchungen zur Spannungsrisskorrosion unter simulierten Überhitzerbedingungen weisen auf eine interkristalline Rissausbreitung im Falle hochlegierter Materialien hin, mit zunehmender Neigung zur Rissbildung für zunehmenden Chloridgehalt in den Belägen sowie zunehmenden Molybdängehalt der Legierung; Ausnahme ist die Nickelbasislegierung Alloy 625, die sich, unter den gewählten Versuchsbedingungen, als unempfindlich gegenüber Spannungsrisskorrosion erwiesen hat [Ots1994, Uek2000]. Von Erosionskorrosionen durch mitgeführte Aschepartikel wird vor allem für solche Stellen im Kessel berichtet, an denen, durch Besonderheiten in der Rauchgasströmung, eine maßgebliche Ablagerungsbildung unterbleibt und gleichzeitig ein Abtrag sich aufbauender, schützender Zunderschichten stattfinden kann, z.B. auf der Schattenseite des Durchlasses für die Rauchgase bildender Rohrgitter zwischen dem ersten und zweiten Kesselzug [Fae1968]; demgegenüber von größerer Bedeutung ist die Erosion von Ablagerungen und Korrosionsprodukten durch das sogenannte Russblasen, der regelmäßigen Reinigung von Heizflächen mit Hochdruckdampf zur Wiederherstellung eines hohen Wärmeübergangs, nach der sich das Material wieder dem unmittelbaren Angriff des Rauchgases und frischer, hochreaktiver Beläge gegenüber sieht [Vau1975]. Die bevorzugte Erscheinungsform von *downtime corrosion* durch während des Stillstands des Kessels hydrolysierende Salze, d.h. durch Säuren und konzentrierte, wässrige Salzlösungen, ist, im Falle der Synthesegaskühler in Kohlevergasungsanlagen, der von der Niedertemperatur-Korrosion bekannte Lochfraß (*pitting*) [Per1988], was auch für Bauteile im Kessel von Müllverbrennungsanlagen zutreffen mag.

Abschließend sei bemerkt, dass die Korrosion von Rohrwänden und Überhitzern in Müllverbrennungsanlagen Resultat mehrerer der beschriebenen – und eventuell noch weiterer – Teilvorgänge sein kann, die parallel oder in sich bedingender Folge ablaufen. Der Rückschluss auf Einzeleffekte, allein aus den Beobachtungen an Schadensfällen oder Korrosionsproben aus der Anlage, gestaltet sich schwierig, da Korrosionen mit unterschiedlichen Ursachen zu ähnlichen Erscheinungen führen können – z.B. Lochfraß während Stillstandzeiten und beschleunigte Korrosion in Gegenwart von Salzsäuren –, sich wechselseitig verstärken, oder aber derart überlagern, dass das typische Bild einer der Korrosionsformen teilweise bzw. vollständig verloren geht – z.B. das der Korrosion durch chlorhaltige Gase, wenn geschmolzener Salze in die entstehende, poröse Zunderschicht eindringen, die Chloride der Materialbestandteile (Metalle) in sich aufnehmen und insbesondere den Ort der Oxidation sich gasförmig bildender Metall-Chloride mitbestimmen. Ein Großteil der Erkenntnisse über Korrosionsphänomene in Müllverbrennungsanlagen fußt demnach auf Laborexperimenten, unter vereinfachten und insbesondere kontrollierten Bedingungen, bei denen ein Kompromiss geschlossen werden musste zwischen der Nähe des Experimentes zum Einsatzfall und der eine Auswertung erschwerenden Komplexität des Systems aus Material, Salzbelägen und Gasatmosphäre.

2.4 Einfluss von Rauchgas- und Bauteiltemperatur

Während sich eine Einflussnahme durch den Betreiber einer Abfall-Verbrennungsanlage auf die Zusammensetzung des Brennstoffes – z.B. in Richtung auf ein ausgewogenes Verhältnis der Gehalte an Schwefel und Chlor und eine möglichst vollständige Überführung der hin-

sichtlich Korrosion kritischeren Metall-Chloride in entsprechende Sulfate –, vor allem im Falle von Haus- und Stadtmüll, schwierig bzw. aufwendig und damit kosten-intensiv gestaltet, liegt in der geeigneten Wahl der Dampfparameter, d.h. Festlegung von Bauteiltemperaturen, und für Berührungsheizflächen auch über deren Position im Kessel (Rauchgastemperatur) ein gewisses Potential zur Minderung der Korrosionsbelastung, wenn auch nur für neu zu konzipierende Anlagen. Wohl nicht zuletzt aus diesem Grunde, beschäftigt sich bereits ein Teil der frühen Untersuchungen zur rauchgasseitigen Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen mit dem Einfluss von Rauchgas- und Bauteiltemperaturen auf den Materialverlust.

Ergebnisse solcher Untersuchungen sind in Abbildung 2-5 dargestellt, wonach Kohlenstoff-, ebenso wie niedrig- bis mittellegierte Stähle, einen mit der Bauteil-(Metall-)temperatur zunehmenden Materialverlust erleiden, besonders ausgeprägt bei Rauchgastemperaturen oberhalb von etwa 800°C, was in etwa der niedrigsten Temperatur der Rauchgase im ersten Kesselzug, am Übergang in den zweiten entspricht (ca. 850°C); für Metalltemperaturen um 260°C nimmt der Materialverlust mit zunehmender Rauchgastemperatur zunächst zu, um dann bei Temperaturen oberhalb von 800°C nahezu konstant zu bleiben, während für höhere Metalltemperaturen eine überproportionale Zunahme des Materialverlustes oberhalb einer Rauchgastemperatur von 800°C festzustellen ist. Erklärt werden diese Phänomene auf Grundlage der Bildung des hochflüchtigen, niedrigschmelzenden Eisen(III)chlorids (FeCl_3) bei Temperaturen um 400°C, anstelle des im wesentlichen festen Eisen(II)chlorids (FeCl_2), das bis zu einer Metalltemperatur von 427°C als durchgehende Schicht an der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte vorliegt und sich bei darüber hinausgehenden Temperaturen

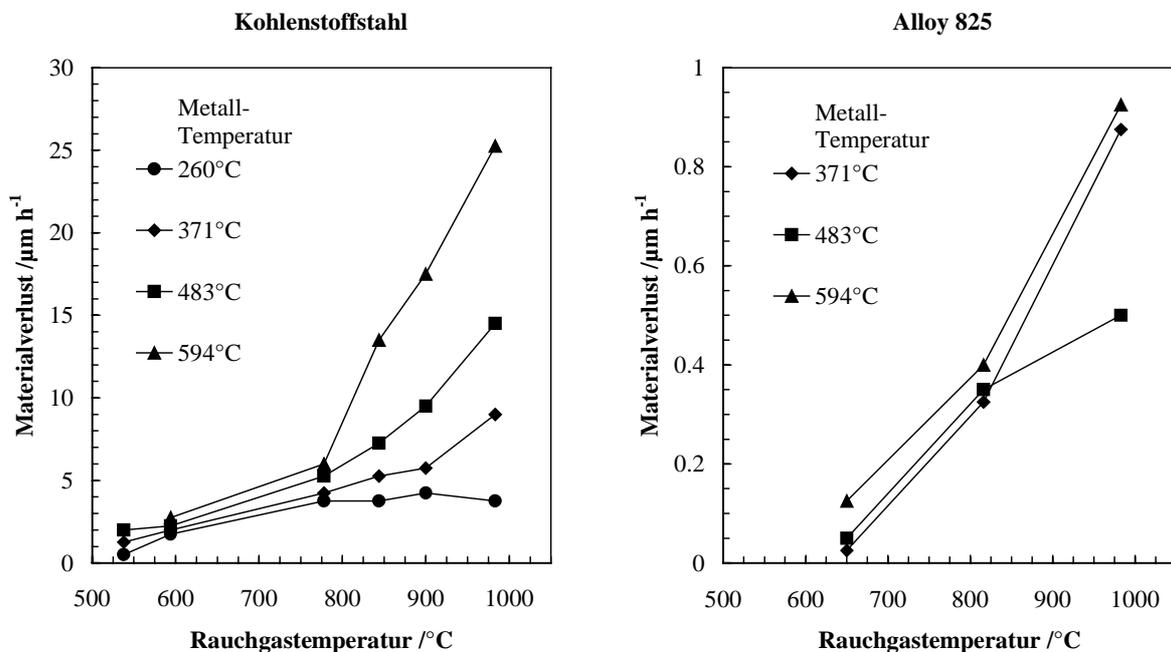


Abbildung 2-5: Materialverlust durch rauchgasseitige Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen, in Abhängigkeit von Rauchgas- und Metalltemperatur (Versuchszeit: 80-800 h) [Kra1992].

dort nur noch in Form vereinzelter Inseln – neben Eisensulfid (FeS) – finden lässt [Kra1987, Kra1992]. Einem Einfluss der Rauchgastemperatur auf den Materialverlust trägt diese Erklärung nicht Rechnung, der zum einen derart sein kann, dass ein Rauchgas von hoher Temperatur, mit entsprechend geringer Verweilzeit im Kessel, noch vergleichsweise hohe Gehalte an gasförmigen Chloriden der mit dem Müll in den Kessel eingebrachten Metalle mit sich führt, die zum Bestandteil der Beläge – im Falle der zitierten Untersuchungen auf den Korrosionssonden – werden; bei den hohen Metalltemperaturen erfolgt dann womöglich eine Sulfatierung dieser Chloride unter Freisetzung korrosiven Chlors/Chlorwasserstoffs und zudem können sich Oxidschichten angreifende, chloridhaltige Sulfatschmelzen bilden, während bei niedriger Metalltemperatur die Sulfatierung potentiell langsamer verläuft und eine Schmelzenbildung (Chloride), wenn überhaupt, in geringerem Umfang stattfindet. Desweiteren mag, für die bei hohen Metalltemperaturen ablaufende Korrosion durch Sulfatschmelzen (Sulfidbildung!), der sich über die Beläge auf der Metalloberfläche einstellende und von der Rauchgastemperatur mitbestimmte Temperaturgradient maßgeblich Einfluss auf den Materialverlust nehmen, wenn die chemische Stabilität der Aufschlussprodukte der Oxidschicht, z.B. Eisen- oder Chromsulfate, mit zunehmender Temperatur – gegenüber den Oxiden – abnimmt und diese im Temperaturgradienten als Oxide wieder ausgeschieden werden (zunehmender Materialverlust mit zunehmender Rauchgastemperatur, aufgrund stationären Transportes schützender Oxide ins Innere der Sulfatschmelzen [Fla1988]); ist jedoch nur eine mit der Temperatur zunehmende Löslichkeit der deckschichtbildenden Oxide von Bedeutung für die Schädigung durch die Schmelze, so hat der Temperaturgradient sehr wahrscheinlich keinen maßgeblichen Einfluss auf den Materialverlust [Hol2000].

Bei hohen Bauteil- und gleichzeitig hohen Rauchgastemperaturen – für End-Überhitzer am Eintritt der Rauchgase in den zweiten Kesselzug (siehe dazu auch Abbildung 1-1, S. 2) – sind, von den metallischen Werkstoffen, wohl nur die hochlegierten wie Alloy 825 (21 Mass.-% Chrom, 42 Mass.-% Nickel) geeignet, der Korrosionsbelastung über zufriedenstellende Zeiträume hinweg zu widerstehen (Abbildung 2-5); die Mehrkosten beim Einsatz solcher Materialien und der Qualitätsverlust des erzeugten Dampfes im Falle eines Verzichts auf hohe Überhitzungstemperaturen sind gegeneinander abzuwägen.

2.5 Korrosionsschutzmaßnahmen

Hinsichtlich möglicher Vorkehrungen zur Minderung der korrosiven Werkstoffzerstörung an Wärmetauschern im Kessel von Müllverbrennungsanlagen, und damit zur Verlängerung der Standzeit dieser material-aufwendigen Bauteile, kann unterschieden werden zwischen dem Einsatz hochwertigerer, korrosionsbeständigerer Werkstoffe als Ersatz für bzw. als Beschichtung auf niedrig-bis mittellegierten Stählen und solchen Maßnahmen, die durch verfahrenstechnische und konstruktive Eingriffe in den Verbrennungs- und Dampferzeugungsprozess auf eine Minderung der Korrosionsbelastung ansich abzielen. Zu letzteren zählt insbesondere die Absenkung des Druckes (Verdampfungstemperatur) und der Überhitzungstemperatur des erzeugten Dampfes – im Vergleich zu den frühen Anlagen der 1960er Jahre –, was insbesondere für in der Bundesrepublik Deutschland errichtete Anlagen praktiziert worden ist und dazu geführt hat, dass dort der Großteil heutiger Müll-Kraftwerke mit moderaten Dampfparametern um/unter 40 bar, d.h. einer Temperatur von maximal 250°C in den Rohrwänden, und maximal 450°C im End-Überhitzer betrieben werden. Weitere, verfahrenstechnische/konstruktive Schutzmaßnahmen sind: die Vermeidung eines direkten Kontaktes der

Konstruktionsmaterialien mit sich aus den Rauchgasen abscheidenden, der Korrosion förderlichen Substanzen (Verkleidung, Schutzschilde); Einflussnahme auf die Zusammensetzung solcher Ablagerungen, vor allem Reduzierung derer Gehalte an aggressive Salzschnmelzen bildenden Bestandteilen (Metall-Chloride); und, wo dies nicht möglich ist bzw. nicht zum Erfolg führt, Absenkung der Oberflächen-Temperatur durch Änderung der Bauteilschaltung im Dampfkreislauf, um die Geschwindigkeit der thermisch aktivierten Korrosionsprozesse zu verringern sowie den Anteil von Salzschnmelzen in den Ablagerungen möglichst klein zu halten. Eine aus unvollständigem Ausbrand, d.h. reduziertem Angebot an Sauerstoff in den Rauchgasen resultierende, beschleunigte Korrosion, insbesondere an den Rohrwänden des ersten Kesselzuges, ist durch feuerungstechnische Maßnahmen – verbesserte Regelung/Steuerung der Luftzufuhr, Förderung der Durchmischung des Gasstromes – erheblich gemindert worden [Kas1989, Wri1996]. Betriebserfahrungen mit verfahrenstechnisch/konstruktiven Maßnahmen sind u.a. in Alb1997, Plü1990 und Schi1984 dargestellt.

Die Eignung der vorgestellten, verfahrenstechnischen und konstruktiven Korrosionsschutzmaßnahmen für den Einzelfall hängt zum Teil sowohl von bauteil- als auch anlagenspezifischen Kriterien ab. So werden z.B. die Betriebserfahrungen mit einer auf den gesamten ersten und zweiten Zug des Kessels erweiterten Verkleidung der Rohrwände mit Siliciumcarbid, bei gleichzeitigem Verzicht auf jegliche Berührungsheizfläche (Überhitzer) im zweitem Zug, für eine als Heizkraftwerk betriebene Müllverbrennungsanlage (Dampf: 19 bar/380°C) als durchweg positiv beschrieben, da die Verweilzeit der Rauchgase vor Erreichen der führenden (End-)Überhitzer (im dritten Zug) offenbar ausreichend lang ist für die Überführung des Großteils der mitgeführten Metall-Chloride in die korrespondierenden, hinsichtlich Korrosion weniger kritischen Sulfate, die sich dann hauptsächlich auf den durch die Keramik geschützten Kesselwänden abscheiden sollen [Men1995]; allerdings lassen sich in einem derart gestalteten Kessel nur moderate bis niedrige Frischdampf-Temperaturen realisieren, da die Rauchgase vor Erreichen der Überhitzer schon merklich abgekühlt sind. Sollen an die obere Einsatzgrenze niedrig- bis mittellegierter Stähle (545°C) heranreichende Temperaturen bei der End-Überhitzung erreicht und somit das Maximum an Dampf-Qualität für diese Werkstoffgruppe ausgeschöpft werden, müssen die Berührungsheizflächen entsprechend höheren Rauchgastemperaturen ausgesetzt sein – einem höheren Grad an Verschmutzung und höherem Anteil der Schmelzenbildung förderlicher Metall-Chloride in den Belägen – und zudem überschreitet die Temperatur an der Bauteiloberfläche in einem solchen Falle auch die Schmelztemperaturen sulfatreicher Salzmischungen deutlich; Abhilfe bei übermäßiger Korrosion schaffen ebenfalls keramische Verkleidungen des End-Überhitzers, unter Inkaufnahme von Einbußen in der von diesem Bauteil aufgenommenen Wärmeleistung [Alb1997], sowie der Vorbau als Schutzschild vorgesehener Bleche aus hochlegierten Stählen, die einen Großteil der sich ablagernden Substanzen von den Wärmetauschern fernhalten, aber ebenso wie die Keramik recht häufig erneuert werden müssen [Alb1997, Sor1997]. Änderungen in der Schaltung von Berührungsheizflächen innerhalb des Dampfkreislaufs zum Zwecke der Absenkung der Oberflächentemperatur bei hohem Temperaturniveau der Rauchgase, d.h. hoher Fracht korrosionsfördernder Bestandteile im betrachteten Bereich des Kessels, – z.B. Schaltung der in Strömungsrichtung der Verbrennungsgase ersten Berührungsheizflächen als Verdampfer oder Economizer (Speisewasser-Vorwärmung) statt als End-Überhitzer [Alb1997, Schi1984] – sind ebenfalls erfolgreich gewesen, die Standzeit solcher Bauteile erheblich zu verlängern, wobei der Spielraum bei der Wahl geeigneter Positionen für Wärmetauscher, in deren Inneren Heißdampftemperaturen oberhalb von 500°C erreicht werden

sollen, nur sehr begrenzt ist. Bei Realisierung solch hoher Dampftemperaturen bleibt als geeignete Maßnahme eines verfahrenstechnischen/konstruktiven Korrosionsschutzes wohl einzig der Verzicht auf eine End-Überhitzung mit den Rauchgasen der Müllverbrennung, unter Einbeziehung eines – mit Erdgas oder Erdöl – separat befeuerten Überhitzers [Alb1997, Lor1996].

Im Vergleich mit verfahrenstechnischen/konstruktiven Maßnahmen, ist der Einfluss eines werkstoffseitigen Korrosionsschutzes – des Einsatzes hochwertigerer, beständigerer Materialien als Konstruktions- oder Beschichtungswerkstoff – auf die erreichbare Übertragungsleistung der Heizflächen sowie die maximale Überhitzungstemperatur des Dampfes geringer; am besten geeignet sind solche Werkstoffe, die, neben einem hohen Widerstand gegenüber der auftretenden Korrosionsbelastung, auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, sich in ihrer thermischen Ausdehnung nicht allzu sehr von niedrig- bis mittellegierten Stählen unterscheiden und sich dort, wo erforderlich, mit diesen kostengünstigen Werkstoffen kombinieren lassen; nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des werkstoffseitigen Korrosionsschutzes wirkt sich u.U. der hohe, für geeignete Materialien und deren Verarbeitung zu zahlende Preis aus. Für die dem Rauchgasstrom unmittelbar ausgesetzten Rohrwände (Verdampfer), jenseits einer keramischen Verkleidung im dem Feuerraum nahen Bereich, hat sich das Beschichten dieser aus niedriglegierten Stählen gefertigten Bauteile mit der Nickelbasis-Legierung Alloy 625 als geeignete Maßnahme erwiesen [Kra1996, Wri1996], auch bei, im Vergleich zu anderen Müllverbrennungskesseln, hohen Temperaturen im Inneren der Verdampfer von etwa 325°C [Alb1997]; eine andere, ebenfalls aussichtsreiche Beschichtung besteht aus einer, vom niedriglegierten Stahl aus gesehen, ersten Lage einer binären Nickel-Chrom-Legierung (20 Mass.-% Cr), gefolgt von einer zweiten aus Aluminium [Kaw1997a]. Als Material mit erhöhtem Korrosionswiderstand gegenüber der an End-Überhitzern auftretenden Korrosion gelten insbesondere Werkstoffe mit hohen Gehalten an Nickel und Chrom, bei denen das, im Vergleich zu Eisen, günstigere Verhalten gegenüber einem Angriff durch chlorhaltige Gase (Nickel), das langsame Wachstum des sich bildenden (Chrom-)Oxids und dessen hohe Stabilität gegenüber sulfatreichen Schmelzen ausgenutzt wird; die Nickel und Chromgehalte der typischen "rostfreien" Stähle, z.B. 18/10-Stähle, reichen allerdings noch nicht aus, um einen zuverlässigen Korrosionswiderstand unter Müllverbrennungsbedingungen zu gewährleisten [Sor1997]. Als aussichtsreich bei Oberflächentemperaturen oberhalb von 450°C haben siliziumhaltige Legierungen wie die Variante 626Si des Alloy 625 und insbesondere, im Vergleich zu nickelreichen Legierungen, kostengünstigere (Beschichtungs-)Werkstoffe auf Basis von Eisen, Chrom und Silizium (FeCrSi) zu gelten [Schr2001]. Die Zusammensetzung der erwähnten sowie weiterer, für den Einsatz in Müllverbrennungsanlagen angedachter, metallischer Materialien sind in Tabelle 2-7 zusammengefasst.

Weitere Schutzmaßnahmen beruhen auf dem Prinzip einer Reduzierung der Korrosivität von Rauchgasen sowie der sich auf den Wärmetauschern ablagernden Beläge durch Zusatz von Additiven – z.B. über eine Eindüsung in den ersten Kesselzug, gemeinsam mit der Sekundärluft für die Verbrennung. Dazu kann man sich u.a. Calciumoxid- oder Magnesiumoxid-Pulvern bedienen, die zu chemisch äußerst stabilen, in nur sehr geringem Maße flüchtigen und hochschmelzenden Calcium- und Magnesiumsulfaten reagieren und somit dem Rauchgasstrom Schwefel entziehen, der dann für die Bildung der hinsichtlich Korrosion kritischeren

Tabelle 2-7: Zusammensetzung im Kessel von Müllverbrennungsanlagen im Einsatz befindlicher bzw. dazu vorgesehener, hochlegierter Werkstoffe (Auswahl).

Rohrwand des ersten Zuges/Verdampfer							
Bezeichnung	nominelle Zusammensetzung in Massen-%						Bemerkungen
	Ni	Cr	Fe	Mo	Si	andere	
Alloy 625	Rest	21-23	< 3	9	< 0,4	3,8 (Ni+Ta)	Beschichtung von 2 mm
Alloy 625M	Rest	21	7	8,5	0,3		Variante von Alloy 625
Alloy 65	Rest	21	8	8	0,4		Variante von Alloy 625
Al/NiCr	80	20				Al	zwei-lagige Beschichtung; Al außen

End-Überhitzer								
Bezeichnung	nominelle Zusammensetzung in Massen-%							Bemerkungen
	Ni	Cr	Fe	Co	Mo	Si	andere	
Alloy 825	42	21,5	Rest		3		2,3 Cu	Rohrwerkstoff
45TM	Rest	28	23			2,8		Rohrwerkstoff; Test im Kessel bei 400°C [Aga1997]
AC66	32	27	Rest			0,21	Nb, Ce	Rohrwerkstoff; mitunter ungeeignet, wenn T > 500°C [Alb1997, Schr2001]
HR-160	Rest	28	2	30		2,8	Ti	Rohrwerkstoff [Lai1989, Lai1991b]
HR11N	40	28,5	Rest		1		0,15 N	Rohrwerkstoff [Ots1994, Kaw1998]
Alloy 626Si	Rest	19,5	3		9	1	Hf	Alloy 625-Variante; Labor-Test bei 600°C [Schr2001]
FeCrSi		25-35	Rest			5		Beschichtungswerkstoffe; besonders geeignet bei T>450°C (Labor-Tests) [Schr1998, Schr2001]
CNX-2	38	58			2,5	1	0,5 B	Beschichtung [Hid1995]
Ducrolloy	50	50						Beschichtung [Gri1992]

Alkali-Sulfate nicht mehr zur Verfügung steht⁴; diese aus der Kohleverbrennung übernommene Praxis ist aber im Falle der Müllverbrennung wohl nicht immer geeignet, den Korrosionsschaden an den Wärmetauschern zu mindern, da der in den Erdalkali-Sulfaten abgebundene Schwefel ebenso der Sulfatierung der niedrig-schmelzenden Metall-Chloride fehlt, was deren Eintrag in die Beläge auf den Bauteil-Oberflächen begünstigt. Ein optimiertes Additiv zur Verminderung der Verschmutzungsneigung von Kesselbauteilen und der damit verbundenen Korrosion ist eine Mischung aus Zink, Calciumborat und Magnesiumoxid sowie kleineren Anteilen an Aluminiumoxid, Silizium, Eisen und Calcium, mit dessen Hilfe der jährliche Brennstoffdurchsatz einer Anlage deutlich erhöht werden konnte [Plü1990]. Neben auf Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid basierenden Zusatzstoffen, sind auch solche auf Basis synthetischer Silikate entwickelt worden, die durch Umsetzung gasförmiger Metall-Chloride mit reaktiven Silanolgruppen (R-Si-OH) erstere dem Rauchgasstrom entziehen, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Einbindung des Metalls in das Silikat; das schmelzende Silikat soll die keramische Zustellung im ersten Kesselzug verglasen und auf diese Weise zusätzlich als Schutzschicht auf der Verkleidung wirken [ICA]. Der Reduzierung des Zinkchlorid-Anteils in den Rauchgasen können ebenso phosphorhaltige Additive dienen [Rou1998].

2.6 Simulation der Korrosionsbelastung im Labor

Die Simulation von Korrosionsbelastungen industrieller Relevanz im Labor ist in vielerlei Hinsicht sinnvoll, auch wenn die Ergebnisse entsprechender Experimente nicht immer eins zu eins auf den Einsatzfall übertragbar sind und sich ein Anlagenbetreiber wohl nur schwer davon überzeugen lassen wird, ein allein im Labor geprüftes Material ohne weitergehende Tests in der Anlage in sein Werkstoff-Konzept aufzunehmen. Solche Labor-Untersuchungen können einerseits ein tieferes Verständnis der einer bestimmten, meist komplexen Beanspruchung der Materialien (in der Anlage) zugrunde liegenden Mechanismen schaffen, die wesentlichen Einflussfaktoren – Einzeleffekte, Wechselwirkungen – identifizieren helfen und über die Variation der Versuchsbedingungen, bishin zu in der Anlage nur schwer realisierbaren Extremen, Hinweise darauf geben, in welche Richtung Betriebsparameter zu ändern sind, um Korrosion zu minimieren. Andererseits, bietet sich die Möglichkeit eines schnellen und relativ unkomplizierten Tests diverser Materialien – auch solcher, die bislang nicht industriell produziert werden und nur im Labormaßstab, in vergleichsweise kleinen Abmessungen erhältlich sind –, zur Sichtung aussichtsreicher Werkstoffe für den Einsatz in der Anlage sowie von Modell-Werkstoffen als Basis für eine (Weiter-)Entwicklung von Zusammensetzung der Materialien und/oder derer Verarbeitung; durch geeignete Beschleunigung der Korrosionsvorgänge, z.B. über höhere Temperaturen oder die Konzentration korrosiver Agenzien, können gegebenenfalls Aussagen über das Langzeitverhalten der untersuchten Materialien aus vergleichsweise kurzen Experimenten abgeleitet werden⁵, während das Verfolgen der

⁴ Zusätzlich kann Calcium- und Magnesiumoxiden eine inhibierende Wirkung auf die Korrosion von Eisen-Werkstoffen unter Überhitzerbedingungen, in Gegenwart von Alkali-Sulfaten zugesprochen werden, da sich die komplexen Sulfate $K_2Ca_2(SO_4)_3$ und $K_2Mg_2(SO_4)_3$ anstelle des niedriger schmelzenden und demzufolge aggressiveren $K_3Fe(SO_4)_3$ bilden [Rah1963].

⁵ Voraussetzung dafür ist, dass sich mit der Temperatur bzw. der Konzentration korrosiver Agenzien keine Änderungen im Korrosionsmechanismus ergeben. Im Falle der Temperatur ist dies leicht zu überprüfen, anhand einer Arrhenius-Darstellung des Materialverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur.

Materialverluste mit der Zeit Aufschluss über die Kinetik der Korrosionsvorgänge gibt und eine Vorschrift für die Extrapolation auf lange Versuchszeiten liefern kann. Die Eignung eines Labor-Experimentes für einen bestimmten Zweck hängt nicht zuletzt von diesem selber ab, da fundierte mechanistische Untersuchungen meist einer Vereinfachung der recht komplexen Bedingungen in der Anlage bedürfen, während die möglichst detailgetreue Nachstellung der Korrosionsbelastung im Labor – zur Ermittlung für den Einsatz relevanter Materialverluste – meist keine konkreten Aussagen über den Einfluss der Einzelfaktoren auf den Ablauf der Korrosion zulässt. Besondere Schwierigkeiten bei der Diskussion der Ergebnisse von Korrosionsexperimenten – auch solcher, die in der Anlage selbst durchgeführt werden – bereitet die Tatsache, dass Korrosion an sich ein Vorgang zwischen dem Material und seiner momentanen Umgebung – bei bestimmter Korrosionsbelastung – ist, die für unterschiedliche Materialien zu völlig unterschiedlichen Effekten – Korrosionsbeanspruchungen – führen kann, d.h. weder aus Sicht der Materialien, noch aus der der korrosiven Umgebung absolut ist. Demzufolge will zunächst einmal eine Basis geschaffen sein, um konkrete Beobachtungen diskutieren zu können: entweder anhand eines einfach zusammengesetzten Materiales, dessen Verhalten unter den gegebenen Bedingungen bekannt ist (materialorientiert), ausgehend von einer einfachen Atmosphäre (belastungsorientiert), oder, wenn unterschiedliche Materialien sehr ähnliche Korrosionsphänomene zeigen, beanspruchungsorientiert. Die geeignete Sichtweise bei der Diskussion der Ergebnisse von Korrosionsexperimenten wird ebenfalls vom Zweck der Untersuchungen mitbestimmt. Anleitungen für Planung, Durchführung und Auswertung von Experimenten zur Korrosion bei hohen Temperaturen (oberhalb des Siedepunktes wässriger Lösungen) sind von der Arbeitsgruppe Corrosion by Hot Gases and Combustion Products der European Federation of Corrosion erarbeitet worden [EFC1995].

Die rauchgasseitige Korrosionsbelastung im Kessel von Müllverbrennungsanlagen resultiert aus dem Angriff von Gasen (Tabelle 2-4) in Gegenwart fester bzw. teil-flüssiger, aus diversen Salzen bestehender Beläge und ist in ihren Auswirkungen auf die Materialien sehr vielfältig. Experimente mit Reaktionsgasen, deren Gehalte an Sauerstoff, Wasser, Chlorwasserstoff, Schwefeloxiden etc. der Zusammensetzung im Volumen der Rauchgase entsprechen, simulieren dabei die Bedingungen vor einer bemerkenswerten Bildung von Belägen auf den Bauteiloberflächen und können, angesichts einer Verschärfung der Korrosion durch Schmelzenbildung in den Belägen, als Ausschlusskriterium bei der Suche nach korrosionsbeständigen Werkstoffen dienen; andererseits können Untersuchungen zur Art und Morphologie der sich bildenden Korrosionsprodukte wertvolle Hinweise über den materialeseitigen Ausgangszustand für die Belagsbildung liefern. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen sich ablagernden Substanzen und den in der Gasphase verbleibenden Rauchgasbestandteilen ist damit zu rechnen, dass die Zusammensetzung der auf die Bauteile einwirkenden Gase – in Poren der Beläge – von der im Volumen der Rauchgasströmung merklich abweicht, was bei lediglich mit Gasen arbeitenden Laborversuchen derart berücksichtigt werden mag, dass sich die Zusammensetzung der Reaktionsgase an der in den Poren der Beläge orientiert, nach Abschätzung der Konzentration der (wichtigsten) Bestandteile mithilfe thermodynamischer Berechnungen. Vorteil allein mit Gasen arbeitender Korrosionsexperimente ist die Möglichkeit einer aussagekräftigen, kontinuierlichen Aufzeichnung des Korrosionsverlaufs in einer Thermowaage, da die Massenänderung des Materiales während des Experiments – Massenzunahme durch Bildung an der Probe haftender Korrosionsprodukte, Massenabnahme gefolgt von schneller Massenzunahme nach Abplatzen von Korrosionsprodukten etc. – in unmittelbarer Verbindung mit bestimmten Korrosionsphänomenen steht; die Bildung flüchti-

ger Korrosionsprodukte lässt sich bei der Analyse der Massenänderungskurven [Ted1966] oder durch Auffangen von Kondensaten/Resublimaten berücksichtigen.

Werden die sich auf den Wärmetauschern abscheidenden Beläge – entweder aus einem Müllverbrennungskessel stammende oder solchen Ablagerungen nachempfundene Salzmischungen – in die Versuchsanordnung aufgenommen, geht die Aussagekraft in einer Thermowaage aufgezeichneter, kontinuierlicher Massenänderungen gegebenenfalls verloren, wenn, wie dies unter Müllverbrennungsbedingungen der Fall ist, bereits allein die Reaktionen zwischen den Belägen und der Gasphase mit einer merklicher Massenänderung verbunden sind; zwar kann durch Aufzeichnung einer separaten Kurve zur Ermittlung dieser Massenänderung eine Korrektur des sich während des Korrosionsexperimentes ergebenden Verlaufs erfolgen [Spi1994, Spi1995], Wechselwirkungen zwischen Material, Belägen und Gasphase bleiben allerdings unberücksichtigt – z.B. die Bildung von Zink-Spinellen in Gegenwart einer metallischen Probe, während ohne diese fast ausschließlich gasförmiges Zinkchlorid verdampfen würde (Simulation von Überhitzerbedingungen); zur die Ablagerungen auf den Kesselbauteilen einbeziehenden Simulation der Korrosionsbedingungen sind insbesondere diskontinuierliche Auslagerungsexperimente geeignet, mit einer Bestimmung von tatsächlichen Materialverlusten – Querschnittsabnahmen – nach ausgewählten Versuchszeiten (siehe dazu auch Abschnitt 2.7). Die maßgeblich vom Chloridanteil bestimmte Korrosivität aus der Müllverbrennung stammender Ablagerungen hängt vom betreffenden Kessel, der Entnahmeposition und insbesondere von der Verweildauer im Kessel ab, wobei ältere, dem Müllverbrennungsprozess länger ausgesetzte Beläge einer Reaktivierung bedürfen, um im Experiment zu mit dem Einsatzfall vergleichbaren Korrosionsbedingungen zu führen; dies kann über das verwendete Reaktionsgas erfolgen, dem mehr Chlorwasserstoff bzw. weniger Schwefeloxid zugesetzt werden sollte als der Rauchgaszusammensetzung entspricht, damit sich die in solchen alten Belägen vorhandenen Sulfate in Chloride (zurück-) wandeln; dazu muss ein gewisser Anteil an Alkali- und/oder Schwermetall-Mischsulfaten in den Ablagerungen enthalten sein [Spi1994], so dass im Experiment nicht die zweifellos gegebene Schutzwirkung ausreagierter, im wesentlichen Calciumsulfat enthaltender Beläge simuliert wird. Die Verwendung synthetischer Ablagerungen bietet die Möglichkeit, die Zusammensetzung der auf die Materialproben aufgetragenen Salzmischungen aus Sulfaten, Chloriden, inerten Oxiden (Al_2O_3) etc. derart anzupassen, dass diese den sich im Kessel bildenden Belägen in der frühen Phase der Abscheidung entspricht bzw. möglichst nahekommt; Verluste an schwermetallhaltigen Komponenten durch Verdampfen von Schwermetallchloriden bei Überhitzerbedingungen simulierenden Temperaturen können durch Erhöhung derer Konzentration oder über die Zusammensetzung des Reaktionsgases – z.B. durch Sättigung mit dem betreffenden gasförmigen Chlorid – ausgeglichen und die Sulfatierung von Chloriden über das Verhältnis von Schwefeloxiden zu Chlorwasserstoff gesteuert werden. Das Aufbringen von Belägen auf die Materialproben kann einerseits durch Einbetten in eine vorbestimmte Menge aus einem Kessel stammender bzw. synthetischer Ablagerungen (*Tiegel-Methode*), oder als an die Materialprobe gepresste Schicht definierter Dicke erfolgen, wobei sich mit der Tiegel-Methode durchgeführte Experimente (Materialverluste) im Vergleich besser reproduzieren lassen [Kaw1997b, Kaw1997c]; die Herstellung dünner Ablagerungsschichten durch Tauchen in eine (partiell) flüssige Salzmischung oder Aufsprühen einer Lösung/Dispersion erscheint für die Simulation von Müllverbrennungsbedingungen weniger geeignet. Als weiterer Einflussfaktor auf die simulierten Korrosionsbedingungen sei noch die Porosität der aufgetragenen Beläge erwähnt: während für grobstückige, lose aufliegende

Beläge ein unmittelbarer Einfluss des Reaktionsgases auf den Korrosionsvorgang sehr wahrscheinlich ist, findet dieser im Falle einer feinkörnigen, verdichteten Ablagerungsschicht in zunehmendem Maße über die Wechselwirkungen mit den aufgetragenen Salzen statt, wie dies in solchen Experimenten auch gewünscht ist.

In anderen Simulationsanordnungen wird der Versuch unternommen, die Ablagerung von Salzen in das Experiment mit einzubeziehen, durch Anreicherung der entsprechenden gasförmigen Verbindungen – oder solchen, die in der Gasphase zum gewünschten Produkt reagieren – im heißen Teil und Anordnung der Materialproben in kühleren Bereichen eines in mehreren Zonen, separat beheizbaren Ofens bzw. mithilfe mehrerer, miteinander verbundener Öfen [Gle1997]. Ob diese Experimente besondere Vorteile gegenüber solchen haben, in denen die Ablagerungen bereits vor der eigentlichen Auslagerung auf die Materialien aufgebracht werden, müssen vergleichende Untersuchungen zeigen.

Hilfreich für das Verständnis der Korrosion durch Salzschnmelzen, einem Teil der rauchgasseitigen Korrosionsbelastung in Müllverbrennungsanlagen, sind elektrochemische Untersuchungsmethoden, z.B. Messungen des freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit von der Zeit (stromlos), der resultierenden Stromdichte bei konstantem sowie in Abhängigkeit eines mit konstanter Geschwindigkeit veränderlichen Potentials; Voraussetzung für die Realisierbarkeit solcher elektrochemischer Messungen ist eine geeignete Referenzelektrode, insbesondere ein Hüllenmaterial, über das sich der elektrolytische Kontakt zwischen Elektrodenraum und Schmelze herstellen lässt. Die bei solchen Experimenten einstellbaren Potentiale bzw. der durchfahrbare Potentialbereich richtet sich nach der elektrochemischen Stabilität der eingesetzten Schmelze, d.h. den Zersetzungspotentialen derer Bestandteile. Die Aktivität von Ionen in der Schmelze kann, sofern diese mit gelösten Gasen im Gleichgewicht stehen, über ein durchperlendes Gas beeinflusst werden. Mittels elektrochemischer Messungen erhaltene Kenngrößen sind mit dem Korrosionsverhalten des als Arbeitselektrode fungierenden Materials korrelierbar, u.a. mit dessen Passivierbarkeit (Schutzschichtbildung), der Anfälligkeit für das Aufreißen von Korrosionsproduktschichten und deren Fähigkeit zur Selbstheilung [Rah1968, Rah1987]. Nicht zuletzt eignen sich elektrochemische Untersuchungsmethoden auch dazu, für die Anwendung im Kessel von Müllverbrennungsanlagen potentiell geeignete Werkstoffe hinsichtlich ihrer Korrosionsanfälligkeit in Gegenwart bestimmter Salzschnmelzen zu sichten [Nis1997].

2.7 Quantifizierung von Korrosionsschäden

Ein aus anwendungstechnischer Sicht wesentlicher Zweck der Untersuchung von Korrosionsschäden, ob in der Anlage oder nach einem die Korrosionsbelastung simulierenden Experiment, ist deren Quantifizierung, zur Ermöglichung eines aussagekräftigen Vergleichs zwischen unterschiedlichen Werkstoffen, den Korrosionsbedingungen in unterschiedlichen Anlagen oder zur Identifizierung der maßgeblichen Einflussfaktoren anhand von Laborexperimenten. Ein mögliches Korrosionsmaß ist die Abnahme des Materialquerschnittes bekannter Abmessungen bzw. eine Restmetall-Dicke, die an vergleichsweise großen, aus einem Kessel stammenden Bauteilen z.B. über Ultraschall-Messungen ermittelt werden kann, und für aus solchen Bauteilen herausgeschnittene Sektionen oder im Falle bereits ausreichend kleiner Laborproben am metallographischen Querschliff auszumessen ist; alternativ kann auch die Distanz zwischen der ehemaligen Materialoberfläche bis zur Korrosionsfront

vermessen werden – wozu die Materialoberfläche im Vorfeld der Korrosion mit einem geeigneten, inerten Marker kenntlich zu machen ist –, oder es kann, nach Korrosion und anschließendem Entfernen anhaftender Korrosionsprodukte, eine auf die (Proben-)Oberfläche bezogene Massenabnahme bestimmt und über die Dichte des betreffenden Materiales in eine Querschnittsabnahme umgerechnet werden (nur für Laborexperimente und Korrosionssonden). Andere Korrosionsmaße lassen sich über die Menge der entstehenden Korrosionsprodukte ausdrücken: als Dicke einer sich bildenden Korrosionsproduktschicht; über die Massenzunahme durch anhaftende Korrosionsprodukte; oder aber, bei Durchführung von Korrosionsexperimenten in einem abgeschlossenen Behälter, als Druckabnahme durch den Verbrauch korrosiver Gase. In Abbildung 2-6 sind die für drei idealisierter Typen von Korrosionskinetik zu erwartenden Zeitverläufe anhand der am häufigsten gebräuchlichen Korrosionsmaße dargestellt.

Die Abbildung 2-6 macht deutlich, dass wohl einzig der tatsächliche Materialverlust – die Querschnittsabnahme oder eine auf die Oberfläche bezogene Massenänderung nach Korrosion und Entfernen anhaftender Korrosionsprodukte – geeignet ist, das Ausmaß der Korrosion unter Müllverbrennungsbedingungen richtig wiederzugeben. Ursache dafür, ist zum einen die Möglichkeit einer Bildung flüchtiger Korrosionsprodukte (Chloride, Oxy-Chloride), so dass dem z.B. nach einem parabolischen Zeitgesetz erfolgenden Aufwachsen fester Korrosionsprodukte (Massenzunahme, Schichtdickenzunahme) eine lineare Massenabnahme bzw. Abnahme der Zunderschichtdicke überlagert sein kann (*para-lineare Kinetik* [Ted1966]), und das Verfolgen der Korrosion anhand der Masse am Material haftender Korrosionsprodukte

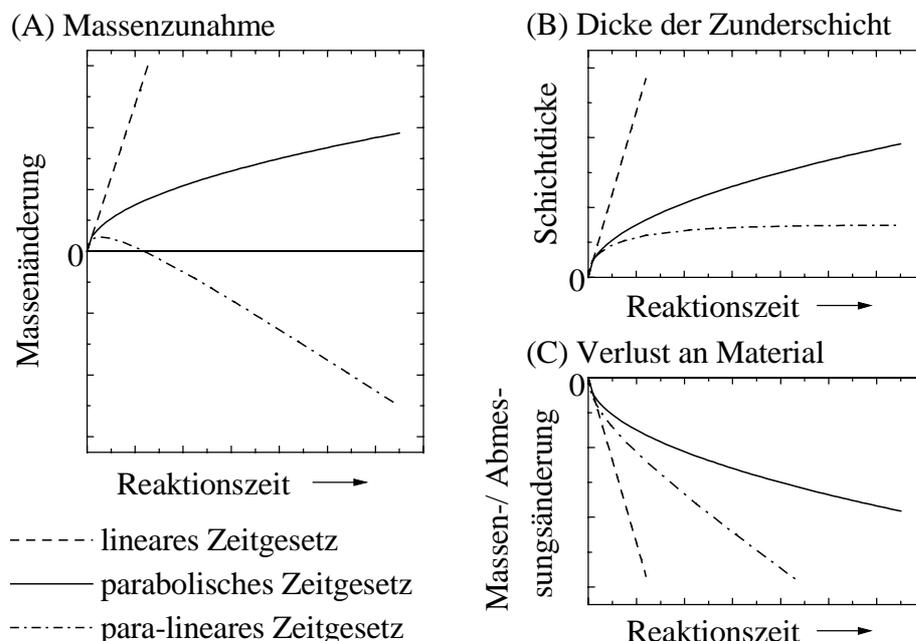


Abbildung 2-6: Gegenüberstellung der für unterschiedliche Korrosionsmaße zu erwartenden Verläufe mit der Zeit, für drei idealisierte Typen von Korrosionskinetik.

oder mithilfe der Zunderschichtdicke einen falschen Eindruck von deren Fortschritt liefert; theoretisch ließe sich der tatsächliche Materialverlust, durch Anpassung eines dem parabolischen ähnlichen Zeitgesetzes an die Messdaten [Haa1992b, Sto2000a], aus der Massenzunahme zurückrechnen, was sich bei diskontinuierlicher Werterfassung⁶ allerdings aufwendig (Anzahl der erforderlichen Messwerte) und praktisch nahezu unmöglich gestaltet; insbesondere würde die Überprüfung des ermittelten Verhältnisses anhaftender zu flüchtigen Korrosionsprodukten eine weitere Messung erfordern, der momentanen Schichtdicken oder gar des tatsächlichen Materialverlustes. Andererseits, führen die Auflösung von Korrosionsprodukten in Salzsäure und deren Wiederausscheidung in einiger Entfernung vom Ort der Auflösung – wesentliche Charakteristika einer Korrosion in Gegenwart aggressiver Beläge – dazu, dass im metallographischen Querschliff korrodierter Proben die Grenze zwischen einem der Zunderschicht und den Belägen zuzuordnenden Bereich unscharf bzw. gar nicht vorhanden ist; so wird beim Ausmessen der Zunderschichtdicken als Korrosionsmaß entweder der Teil der gebildeten Korrosionsprodukte vernachlässigt, der als Ausscheidung in einer Schmelze vorliegt, oder aber eine gewisse Menge an Schmelze wird den Korrosionsprodukten hinzugerechnet; letzteres gilt bei diskontinuierlicher Messwerterfassung ebenso für die Bestimmung von Massenzunahmen, für zwischen den Korrosionsprodukten vorliegende und an der Zunderschicht haftende Schmelzen oder andere Reste der Beläge.

Für Materialproben in labor-typischen Abmessungen – $(10-50) \times (10-50) \times (1-5) \text{ mm}^3$ – bietet das Auswiegen der Proben vor der Auslagerung unter den korrosiven Bedingungen, Entfernen anhaftender Korrosionsprodukte nach dem Experiment und Bestimmung der Massendifferenz eine leicht zu bewerkstellende und, insbesondere bei großen Probenmengen, zeitsparende Methode zur Bestimmung des Materialabtrages durch Korrosion. Das Ablösen der Korrosionsprodukte kann mechanisch (Abkratzen, Ultraschall-Reinigung ...) und/oder chemisch erfolgen, wobei zu beachten ist, dass nicht auch das von Korrosion unbeeinträchtigte Material in bemerkenswertem Umfang abgetragen wird; zur chemischen Behandlung von Nickel- und Eisenwerkstoffen geeignete Lösungen sind in Tabelle 2-8 aufgeführt. Das Beziehen der ermittelten Massenabnahmen auf die (ursprüngliche) Probenoberfläche liefert einen mittleren Materialverlust, bei dem lokale Besonderheiten im Ausmaß der Korrosion – Korngrenzenangriff, Verarmungszonen, Loch- und Muldenbildung etc. – zunächst einmal unberücksichtigt bleiben. Bei geeigneter Wahl der Auslagerungszeiten, lässt sich allerdings die für den Angriff unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen, in Gegenwart eines chlorhaltigen Reaktionsgases und (partiell) aufschmelzender Salzablagerungen charakteristische Muldenbildung in eine anhand mehrerer Proben (diskontinuierlich) ermittelten Korrosionskinetik einbeziehen, durch Einführung jeweils einer einfachen Potenzfunktion für die drei unterscheidbaren Stadien des Korrosionsvorganges – das Anfangsstadium ohne maßgeblichen Einfluss einer Muldenbildung, das durch Bildung und dreidimensionales Wachstum von Mulden dominierte Stadium sowie die Korrosion unter den im zweiten Stadium gebildeten Korrosionsprodukten, nach Ausbreitung der Mulden über die gesamte Probenoberfläche; die die einzelnen Stadien beschreibenden Funktionen können mithilfe von Gewichtungsfaktoren kombiniert und die resultierende Gleichung an die Messwerte angepasst werden [Schr2001]. Eine so gewonnene Kinetik enthält dann summarische Informationen über Keim-

⁶ Die besondere Eignung diskontinuierlicher Messungen des Ausmaßes von Korrosion unter (simulierten) Müllverbrennungsbedingungen, auch im Labor, ist in Abschnitt 2.6 diskutiert worden.

Tabelle 2-8: Zum chemischen Ablösen von Korrosionsprodukten (Oxiden) geeignete Beizlösungen.

Beize	Temperatur	Beiz-Dauer	Ultraschall	
alkalische Permanganat-Lsg. 900 ml dest. Wasser 28,8 g Kaliumpermanganat 90 g Natriumhydroxid	ca. 100°C (siedend)	2-5 h	nein	Eisen- und Nickelbasislegierungen; Vorreinigung
inhibierte 2 N-Salzsäure 833 ml dest. Wasser 167 ml Salzsäure (37%) 2 g Hexamethylentetramin	Raumtemperatur	wenige Minuten	ja	Eisenbasislegierungen; Endreinigung
Ammoniumcitrat-Lösung 960 ml dest. Wasser 77 ml Ammoniak-Lsg. (25%) 105 g Citronensäure-Monohydrat	70 – 80°C	1-2 h	ja	Nickelbasislegierungen; Endreinigung

bildung und Wachstum der Korrosionsmulden, d.h. die Kinetik einer lokal einsetzenden, beschleunigten Korrosion, sowie insbesondere die für eine Hochrechnung des Materialverlustes auf über die längste Versuchsdauer hinausgehende Zeiten erforderliche Extrapolationsvorschrift; durch Erfassung weiterer Daten an den von den Korrosionsprodukten befreiten Proben – z.B. Anzahl und Ausdehnung von Korrosionsmulden – kann die Bestimmung der Kinetik verfeinert werden.

3 Mechanismen rauchgasseitiger Korrosion; Einfluss von Legierungselementen

Während im vorherigen Kapitel die rauchgasseitige Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen im wesentlichen aus einer phänomenologischen Sicht betrachtet wurde, sollen im folgenden die derzeitigen Erkenntnisse über den Ablauf der diese verursachenden Vorgänge sowie der Einfluss einzelner im Mittelpunkt stehen. Grundlage bei der Ableitung solcher Korrosionsmechanismen sind einerseits konkrete Beobachtungen bezüglich der sich unter gegebenen Bedingungen bildenden Korrosionsprodukte, deren Morphologie und Anordnung in einer Schicht auf der Materialoberfläche, die Änderung der Schichtzusammensetzung mit der Zeit sowie insbesondere die Kinetik der Korrosionsvorgänge, die ein geeigneter Mechanismus – im Prinzip eine Modellvorstellung vom Ablauf der Korrosionsvorgänge – (zumindest qualitativ) wiedergeben können muss; einschränkende Bedingungen bei der Modellierung sind die (relativen) thermodynamischen Stabilitäten der beobachteten Korrosionsprodukte und von möglicherweise intermediär gebildeten Verbindungen sowie die Notwendigkeit von Stofftransport – im Korrosionsmedium, in einer sich bildenden Korrosionsproduktschicht (Zunderschicht) und gegebenenfalls im Material selber –, der durch die Mobilität der zu transportierenden Teilchen oder eine nur begrenzte Löslichkeit limitiert sein kann. Nach Identifizierung der für den Materialverlust wesentlichen Schritte im Ablauf der Korrosion, gilt es zu überlegen, welche Eingriffe in den Mechanismus möglich sind, um Korrosion zu minimieren und auf welche Maßnahmen – Zusätze zum Material, Beeinflussung des Korrosionsmediums durch Additive oder durch gezielten Entzug bestimmter Komponenten – zurückgegriffen werden sollte.

3.1 Grundlagen

Vorangestellt sei die Klärung einiger grundlegender Begriffe sowie für die rauchgasseitige Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen typischer Vorgänge, auf die im weiteren Verlauf der Abhandlung Bezug genommen werden soll. Dazu zählt vor allem die, je nach Sichtweise, als *Bildungs-* oder *Zersetzungsdruck* zu bezeichnende Gleichgewichtsaktivität (-konzentration) eines gasförmigen, korrosiven Agens – eines Nichtmetalles wie Sauerstoff (O_2), Schwefel (S_2), Chlor (Cl_2) ... – bei gegebenem Gesamtdruck und Temperatur, die in einer Atmosphäre überschritten sein muss, damit sich ein bestimmtes kondensiertes (festes) Korrosionsprodukt bilden kann; bei Unterschreiten der Gleichgewichtsaktivität würde das Korrosionsprodukt zumindest zum Teil wieder in die Edukte – das betrachtete Metall sowie das Gas – zerfallen. Die Berechnung von Bildungsdrücken kann mithilfe der molaren freien Enthalpien – den chemischen Potentialen $\mu_i^0(p,T)$ – der reinen, an der Reaktion beteiligten Stoffe i durchgeführt werden, die in Nachschlagewerken tabelliert sind [Cha1998, Kna1991], oder aber direkt aus der von entsprechenden Rechenprogrammen gelieferten freien Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0(p,T)$ bzw. der Gleichgewichtskonstanten K erfolgen; vereinfachende Annahmen sind dabei meist eine Aktivität von Eins für feste Stoffe (reine Phasen) sowie eine ideale Mischung idealer Gase, so dass die Aktivität von Gasen dem Molenbruch bzw. dem Verhältnis von Partialdruck zu Gesamtdruck in der Gasphase entspricht. Prinzipiell

Tabelle 3-1: Berechnete Bildungsdrücke für rauchgasseitige Korrosion typischer Korrosionsprodukte bei einem Gesamtdruck von 1 bar, in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie Abschätzungen der Aktivität bi-atomarer Nichtmetalle im Rauchgasstrom. Stoffdaten – d.h. Gleichgewichtskonstanten der zu betrachtenden Reaktionen – wurden der Datenbank der Software HSC [Roi1994] entnommen.

GRUNDGLEICHUNGEN							
Reaktionsgleichung:	$q A_m X_n + \frac{m \cdot r}{2} Y_{2(g)} \rightleftharpoons m A_q Y_r + \frac{n \cdot q}{2} X_{2(g)}$						
(mit: Metall oder Nichtmetall A; Nichtmetalle X u. Y; $m = 1 \wedge n = 0$ für Reaktion reinen A's)							
Freie Standard-Reaktionsenthalpie:	$\Delta_R G^0(p, T) = m \mu_{A_q Y_r}^0 + \frac{n \cdot q}{2} \mu_{X_{2(g)}}^0 - q \mu_{A_m X_n}^0 - \frac{m \cdot r}{2} \mu_{Y_{2(g)}}^0$						
(mit: chemisches Potential im Standardzustand bei gegebenem p und T μ_i^0)							
Gleichgewichtskonstante:	$K(p, T) = \exp \left\{ - \frac{\Delta_R G^0(p, T)}{RT} \right\} = \frac{a_{A_q Y_r}^m a_{X_{2(g)}}^{n \cdot q / 2}}{a_{A_m X_n}^q a_{Y_{2(g)}}^{m \cdot r / 2}}$						
(mit: Aktivitäten a_i ; für Feststoffe $a_i = 1$; für Gase $a_i = \frac{p_i}{p}$)							
BILDUNGSDRÜCKE TYPISCHER KORROSIONSPRODUKTE							
Temperatur /°C	250	300	400	450	500	550	600
Oxide (p_{O_2} /bar)							
FeO	Disproportionierung in Fe und Fe ₃ O ₄ für T < 570°C						2×10 ⁻²⁶
Fe ₃ O ₄	1×10 ⁻⁴⁷	9×10 ⁻⁴³	3×10 ⁻³⁵	2×10 ⁻³²	9×10 ⁻³⁰	2×10 ⁻²⁷	2×10 ⁻²⁵
Fe ₂ O ₃	4×10 ⁻⁴⁶	2×10 ⁻⁴¹	5×10 ⁻³⁴	5×10 ⁻³¹	2×10 ⁻²⁸	3×10 ⁻²⁶	2×10 ⁻²⁴
FeO*Cr ₂ O ₃	9×10 ⁻⁶⁵	2×10 ⁻⁵⁸	1×10 ⁻⁴⁸	1×10 ⁻⁴⁴	3×10 ⁻⁴¹	3×10 ⁻³⁸	1×10 ⁻³⁵
Cr ₂ O ₃	3×10 ⁻⁶⁷	1×10 ⁻⁶⁰	2×10 ⁻⁵⁰	2×10 ⁻⁴⁶	8×10 ⁻⁴³	1×10 ⁻³⁹	6×10 ⁻³⁷
NiO*Cr ₂ O ₃	6×10 ⁻⁶¹	6×10 ⁻⁵⁵	2×10 ⁻⁴⁵	8×10 ⁻⁴²	1×10 ⁻³⁸	9×10 ⁻³⁶	3×10 ⁻³³
NiO	8×10 ⁻³⁹	1×10 ⁻³⁴	3×10 ⁻²⁸	1×10 ⁻²⁵	2×10 ⁻²³	1×10 ⁻²¹	7×10 ⁻²⁰

Temperatur /°C	250	300	400	450	500	550	600
Sulfide (p_{S_2} /bar)							
FeS	8×10^{-26}	5×10^{-23}	8×10^{-19}	4×10^{-17}	1×10^{-15}	2×10^{-14}	2×10^{-13}
Fe _{0,877} S	9×10^{-27}	7×10^{-24}	2×10^{-19}	1×10^{-17}	4×10^{-16}	8×10^{-15}	1×10^{-13}
FeS ₂	4×10^{-20}	1×10^{-17}	2×10^{-13}	6×10^{-12}	2×10^{-10}	3×10^{-09}	3×10^{-08}
CrS	4×10^{-37}	3×10^{-33}	2×10^{-27}	4×10^{-25}	4×10^{-23}	3×10^{-21}	1×10^{-19}
CrS _{1,17}	4×10^{-34}	1×10^{-30}	4×10^{-25}	6×10^{-23}	5×10^{-21}	2×10^{-19}	7×10^{-18}
Cr ₂ S ₃	6×10^{-28}	7×10^{-25}	4×10^{-20}	3×10^{-18}	1×10^{-16}	4×10^{-15}	8×10^{-14}
Ni ₃ S ₂	1×10^{-25}	1×10^{-22}	6×10^{-18}	4×10^{-16}	1×10^{-14}	4×10^{-13}	4×10^{-12}
NiS _{0,84}	1×10^{-23}	8×10^{-21}	2×10^{-16}	9×10^{-15}	3×10^{-13}	6×10^{-12}	9×10^{-11}
NiS	1×10^{-21}	5×10^{-19}	5×10^{-15}	2×10^{-13}	4×10^{-12}	6×10^{-11}	7×10^{-10}
Ni ₃ S ₄	3×10^{-19}	7×10^{-17}	3×10^{-13}	1×10^{-11}	2×10^{-10}	2×10^{-09}	2×10^{-08}
NiS ₂	5×10^{-17}	9×10^{-15}	3×10^{-11}	6×10^{-10}	1×10^{-08}	1×10^{-07}	9×10^{-07}
feste Chloride (p_{Cl_2} /bar)							
FeCl ₂	5×10^{-28}	4×10^{-25}	1×10^{-20}	1×10^{-18}	3×10^{-17}	8×10^{-16}	1×10^{-14}
FeCl ₃	8×10^{-20}	2×10^{-17}	oberhalb 303°C flüssig, ab 330°C gasförmig				
CrCl ₂	2×10^{-33}	5×10^{-30}	1×10^{-25}	1×10^{-22}	8×10^{-21}	3×10^{-19}	8×10^{-18}
CrCl ₃	1×10^{-29}	2×10^{-26}	2×10^{-21}	1×10^{-19}	8×10^{-18}	2×10^{-16}	5×10^{-15}
NiCl ₂	3×10^{-23}	1×10^{-20}	2×10^{-16}	7×10^{-15}	2×10^{-13}	3×10^{-12}	4×10^{-11}
NICHTMETALL-(GLEICHGEWICHTS-)AKTIVITÄTEN IM RAUCHGAS							
<u>Rauchgaszusammensetzung (Annahme für die Berechnungen):</u>							
	N₂	H₂O	CO₂	O₂	HCl	SO₂	
$\frac{p_i}{p}$ [-]	0,6789	0,1500	0,1000	0,0700	0,0010	0,0001	
<u>Bildungsreaktionen</u>							
bi-atomarer Schwefel:							
	$2 SO_2(g) \rightleftharpoons 2 O_2(g) + S_2(g)$				in Gegenwart von O ₂		
	$2 H_2S(g) \rightleftharpoons 2 H_2(g) + S_2(g)$				in Abwesenheit von O ₂		
	(p _{H₂S} wird mit p _{SO₂} aus Tabelle abgeschätzt)						

Chlor:	$4\text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(g)} + 2\text{Cl}_2\text{(g)}$		in Gegenwart von O_2				
	$2\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$		in Abwesenheit von O_2				
	(beachte: im Gleichgewicht wird p_{H_2} von $p_{\text{H}_2\text{S}}$ festgelegt)						
Sauerstoff (Nachbildung bei Entzug, z.B. durch Verbrennung in durchmischungsarmen Zonen):	$2\text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$		(beachte: im Gleichgewicht wird p_{H_2} von $p_{\text{H}_2\text{S}}$ festgelegt)				
Temperatur /°C	250	300	400	450	500	550	600
vollständig ausgebranntes Rauchgas (p_i/bar)							
O_2	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}
S_2	5×10^{-71}	1×10^{-64}	6×10^{-55}	5×10^{-51}	1×10^{-47}	1×10^{-44}	5×10^{-42}
Cl_2	2×10^{-04}	8×10^{-05}	2×10^{-05}	9×10^{-06}	5×10^{-06}	3×10^{-06}	2×10^{-06}
reduzierter Sauerstoffgehalt (p_i/bar)							
O_2	3×10^{-32}	5×10^{-29}	6×10^{-24}	6×10^{-22}	4×10^{-20}	2×10^{-18}	5×10^{-17}
S_2	8×10^{-08}	3×10^{-07}	2×10^{-06}	3×10^{-06}	6×10^{-06}	1×10^{-05}	2×10^{-05}
Cl_2	2×10^{-19}	3×10^{-18}	2×10^{-16}	9×10^{-16}	4×10^{-15}	1×10^{-14}	4×10^{-14}

ähnlich gestaltet sich die Berechnung der Gleichgewichtsaktivität korrosiver Agenzien für Reaktionen eines bereits bestehenden zu weiteren Korrosionsprodukten, wobei, wenn zwei verschiedene Nichtmetalle an einer solchen Umsetzung beteiligt sind, die Aktivität eines der Nichtmetalle vorzugeben ist bzw. lediglich ein Verhältnis der Nichtmetall-Aktivitäten zueinander bestimmt werden kann; die Darstellung der Rechenergebnisse in Diagrammform führt dann zum *PhasenStabilitätsDiagramm*, aufgestellt für die potentiellen Korrosionsprodukte eines Metalles, in Abhängigkeit von den Aktivitäten zweier Nichtmetalle. Im Falle der Bildung einer flüchtigen Verbindung bei der Reaktion eines Feststoffes – Metall oder Korrosionsprodukt – mit einem Gas muss keine Mindestaktivität des gasförmigen Eduktes überschritten sein, jedoch limitiert dessen Aktivität/Partialdruck den sich einstellenden Partialdruck des gasförmigen Reaktionsproduktes; ein Partialdruck von 10^{-6} bar gilt dabei als untere Grenze für die mögliche Beteiligung eines gasförmigen Korrosionsproduktes am Korrosionsmechanismus, während 10^{-4} bar erforderlich scheinen, damit ein maßgeblicher Materialabtrag durch die (reaktive) Verdampfung erfolgen kann [McN1994]. Der Vergleich für Reaktionen des Materiales bzw. bereits bestehender Korrosionsprodukte berechneter mit den in der korrosiven

Atmosphäre tatsächlich vorhandenen Nichtmetall-Aktivitäten liefert die in direktem Kontakt mit diesem Medium stabilsten Verbindungen sowie, über die Aktivitätsdifferenz, ein Maß für die Triebkraft der Reaktionen⁷; eine Abschätzung der in einer Atmosphäre vorliegenden O₂-, S₂-, Cl₂- ... Aktivität kann wiederum mithilfe der chemischen Potentiale der zur Freisetzung dieser Nichtmetalle beitragenden Verbindungen – bzw. der freien Standard-Reaktionsenthalpien oder der äquivalenten Gleichgewichtskonstanten – durchgeführt werden. Die Bildungsdrücke diverser im Kessel von Müllverbrennungsanlagen, je nach zum Einsatz kommenden Material, auftretender Korrosionsprodukte sowie Abschätzungen vorherrschender Nichtmetall-Aktivitäten sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst; bei der Zusammenstellung der Daten wurde angenommen, dass für die Lage der chemischen Gleichgewichte im Rauchgas – mit Blick auf die Korrosion – Temperaturen an der Oberfläche von Verdampfern (~250°C) und Überhitzern (bis ~600°C) maßgeblich sind.

Der Vergleich der Nichtmetall-Aktivitäten, die sich im chemischen Gleichgewicht an der Oberfläche der Bauteile einstellen, mit den Bildungsdrücken der festen Korrosionsprodukte typischer Materialbestandteile – Eisen, Chrom und Nickel – macht deutlich, dass, mit Ausnahme von Sulfiden im Falle eines vollständig ausgebrannten Rauchgases, Oxide, Sulfide und Chloride bei direktem Kontakt zwischen Material und Rauchgas entstehen können (Tabelle 3-1). Der direkte Kontakt des Materiales mit dem Rauchgas ist relevant für ein sehr frühes Stadium der Korrosionsvorgänge, in dem sich die ersten Keime kondensierter Korrosionsprodukte auf der Materialoberfläche bilden, und eine Ablagerung von Flugaschepartikeln und kondensierbaren Rauchgasbestandteilen zunächst noch keine Rolle spielen soll; Keime welchen Korrosionsproduktes dann auch tatsächlich bzw. vornehmlich entstehen, hängt von einer Reihe von Faktoren ab, u.a. der Konzentration des beteiligten Materialbestandteiles, der Anzahl und Anordnung geeigneter Adsorptionsstellen für das beteiligte Nichtmetall, dem Verhältnis von Gitterkonstanten des Materiales und des betreffenden Korrosionsproduktes und nicht zuletzt von der absoluten Menge (zusätzlich zur Aktivität) des Nichtmetalles⁸; für das Verhältnis der Mengen der Materialbestandteile in den während der Keimbildungsphase entstehenden, festen Korrosionsprodukten, unabhängig von deren Art (Oxid, Sulfid oder Chlorid), mag die Zusammensetzung der Legierung bestimmend sein, was in Gegenwart lediglich eines Oxidationsmittels zu gelten scheint [Whi1983], sofern sich hauptsächlich kondensierte (feste) und nur wenig flüchtige Korrosionsprodukte bilden. Nach erfolgter Bildung, beginnen die Keime zu wachsen – vornehmlich solche von Verbindungen mit hoher Wachstumsgeschwindigkeit, zu denen insbesondere Sulfide, aber auch Chloride im Vergleich zu Oxiden sowie Oxide von Eisen und Nickel im Vergleich zu Chromoxid zählen. Im von einem bestimmten Korrosionsprodukt bedeckten Bereich, stellt sich an der

⁷ Aussagen über die Geschwindigkeit bestimmter Korrosionsreaktionen lassen sich daraus in der Regel nicht ableiten!

⁸ Beispielsweise, ist die Aktivität von Sauerstoff in einer Gasmischung reduzierten Sauerstoffgehaltes gering (z.B. 10^{-32} bei 250°C; Tabelle 3-1), die absolute Menge an Sauerstoff – als Bestandteil von Wasser – im Vergleich zu anderen Nichtmetallen jedoch sehr groß. Demnach kann nicht von vornherein davon ausgegangen werden, dass sich unter solchen Bedingungen nur Keime von Sulfiden und Chloriden in maßgeblichem Umfang bilden, da die der Oxidbildung vorangehende Adsorption sauerstoffhaltiger Teilchen (Wasser) gegenüber der von Chlor- oder Schwefelwasserstoff begünstigt sein kann; eine weitere Rolle spielt dabei sicherlich, wie fest ein adsorbiertes Gas an der Oberfläche gebunden ist und wie leicht es dissoziiert.

Grenzfläche Material/Korrosionsprodukt eine reduzierte Aktivität des beteiligten korrosiven Agens ein – minimal die dem Bildungsdruck des Korrosionsproduktes entsprechende –, während an der Grenzfläche Korrosionsprodukt/Gas die Aktivität des Materialbestandteiles sinkt, und zwar um so schneller, je größer die Geschwindigkeit der Bereitstellung von Oxidationsmittel – über Gasphasen-Diffusion, Adsorption und Dissoziation – zu der des Materialbestandteiles – über Eintritt in das Korrosionsprodukt und Festkörper-Diffusion – ist. Limitiert in Gegenwart mehrerer, mindestens zweier möglicher korrosiver Agenzien die Bereitstellung des Materialbestandteiles die Reaktionen an der Grenzfläche eines (metastabilen) Korrosionsproduktes mit der Gasphase, wird dieses von einem in Kontakt mit den Gasen stabileren Korrosionsprodukt des gleichen Materialbestandteiles überwachsen werden, insbesondere dem absolut stabilsten, in dessen Stabilitätsfeld im Phasendiagramm die aktuelle Gaszusammensetzung fällt [Gra1993]; bei Mangel an korrosiven Agenzien an der Grenzfläche Korrosionsprodukt/Gas können stabile und metastabile feste Korrosionsprodukte auf Dauer nebeneinander wachsen [Rah1973, Rah1975]. Im Falle gleichartiger Korrosionsprodukte unterschiedlicher Materialbestandteile, z.B. zweier Oxide, überwachsen Keime des Korrosionsproduktes, dessen Materialbestandteil – aufgrund höherer, von der Defektstruktur der Feststoffe bestimmter Beweglichkeit – schneller an die Grenzfläche Korrosionsprodukt/Gas gelangen kann, die Keime desjenigen, in dem der an der Bildung beteiligte Materialbestandteil nur wenig mobil ist; die Keime eines überwachsenen Oxides, das in der Regel das thermodynamisch stabilere ist, breiten sich dann vornehmlich in den lateralen Richtungen, parallel zur Materialoberfläche aus und führen, bei ausreichender Konzentration des betreffenden Bestandteiles im Material, zur gewünschten Schutzschichtbildung, wobei der dazu erforderliche Sauerstoff aus dem äußeren Oxid kommt, z.B. durch Transport von der Grenzfläche Oxid/Gas; hohe Sauerstofflöslichkeit und -beweglichkeit im Material würde dagegen isolierte, im Material dispergierte Partikel des stabileren Oxides begünstigen (was analog für Schwefel/Sulfide und gegebenenfalls auch für Chlor/Chloride gilt) [Sto1989, Whi1983]. Wenn die Korrosionsprodukte vornehmlich über die Zunderschicht durchdringende Oxidationsmittel, also an der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte, in das Material hineinwachsen, ergeben sich grundsätzlich ähnliche Zusammenhänge, wie für ein Wachstum durch Auswärtsdiffusion von Materialbestandteilen: limitiert die Nachlieferung korrosiver Agenzien an die Materialoberfläche die dort ablaufenden Reaktionen, so bilden sich die thermodynamisch stabilsten Korrosionsprodukte der unedleren Materialbestandteile – unter Verarmung des Materials (vor allem bei höheren Temperaturen) –, bzw. dann, wenn die Diffusion im Material nicht schnell genug erfolgen kann, werden alle Materialbestandteile in Korrosionsprodukte umgewandelt; den Zutritt korrosiver Agenzien an das Material gewähren u.a. Risse und Poren in der Zunderschicht, wobei sich die Gleichgewichtsaktivität der reagierenden Nichtmetalle im Inneren der Schicht von der an deren Oberfläche um Größenordnungen unterscheiden kann (siehe dazu Tabelle 3-2). Bedingt durch die Vielzahl möglicher Korrosionsprodukte und Reaktionswege, bleibt der Ablauf der Zunderschichtbildung auf Legierungen, in Gegenwart mehrerer Oxidationsmittel einer quantitativen Vorhersage verschlossen; jedoch lassen sich aus PS-Diagrammen, bei Kenntnis der relativen Wachstumsgeschwindigkeiten (qualitativ) von Korrosionsprodukten gleicher Art, die in Kontakt mit dem korrosiven Medium vorliegenden Korrosionsprodukte – meistens schnellwachsende Oxide, aber auch Sulfide oder Sulfate – recht sicher ermitteln, während im Inneren der Schicht die thermodynamisch stabileren Oxide sowie zusätzlich einige der metastabilen Korrosionsprodukte zu finden sein können; für die rauchgasseitige Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen relevante

Stabilitätsdiagramme der Eisen-, Nickel- und Chromverbindungen, für Oxidationsmittelpaare Sauerstoff/Chlor und Sauerstoff/Schwefel zeigen die Abbildungen 3-1 bis 3-6.

Tabelle 3-2: Berechnete Schwefelaktivitäten, die sich durch Zersetzung von Schwefeldioxid im Inneren von Zunderschichten einstellen können. Stoffdaten (Gleichgewichtskonstanten) wurden der Datenbank der Software HSC [Roi1994] entnommen. Werte der Sauerstoff-Partialdrücke sowie des Partialdruckes biatomaren Schwefels im vollständig ausgebrannten Rauchgas stammen aus Tabelle 3-1.

<u>Bildungsreaktion:</u>		$2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$						
		$p_{\text{SO}_2} = 1 \times 10^{-4} \text{ bar}$						
unter einer Oxidschicht:	$\frac{4x}{y}\text{Me} + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{4}{y}\text{Me}_x\text{O}_y + \text{S}_2(\text{g})$	(mit Metall Me)						
Temperatur /°C	250	300	400	450	500	550	600	
vollständig ausgebranntes Rauchgas (p_i/bar)								
O ₂	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	7×10^{-02}	
S ₂	5×10^{-71}	1×10^{-64}	6×10^{-55}	5×10^{-51}	1×10^{-47}	1×10^{-44}	5×10^{-42}	
unter einer NiO-Schicht (p_i/bar)								
O ₂	8×10^{-39}	1×10^{-34}	3×10^{-28}	1×10^{-25}	2×10^{-23}	1×10^{-21}	7×10^{-20}	
S ₂		$\approx \frac{1}{2} p_{\text{SO}_2}$		4×10^{-05}	3×10^{-05}	1×10^{-05}	4×10^{-06}	
unter einer Fe₂O₃-Schicht (p_i/bar)								
O ₂	4×10^{-46}	2×10^{-41}	5×10^{-34}	5×10^{-31}	2×10^{-28}	3×10^{-26}	2×10^{-24}	
S ₂				$\approx \frac{1}{2} p_{\text{SO}_2}$				
unter einer Cr₂O₃-Schicht (p_i/bar)								
O ₂	3×10^{-67}	1×10^{-60}	2×10^{-50}	2×10^{-46}	8×10^{-43}	1×10^{-39}	6×10^{-37}	
S ₂				$\approx \frac{1}{2} p_{\text{SO}_2}$				

Unter einer Schicht aus Oxiden von Eisen, Nickel oder Chrom sind die Sulfide von Eisen, Nickel und Chrom thermodynamisch stabil, auch im Falle eines vollständig ausgebrannten Rauchgases (für Bildungsdrücke der Sulfide siehe Tabelle 3-1).

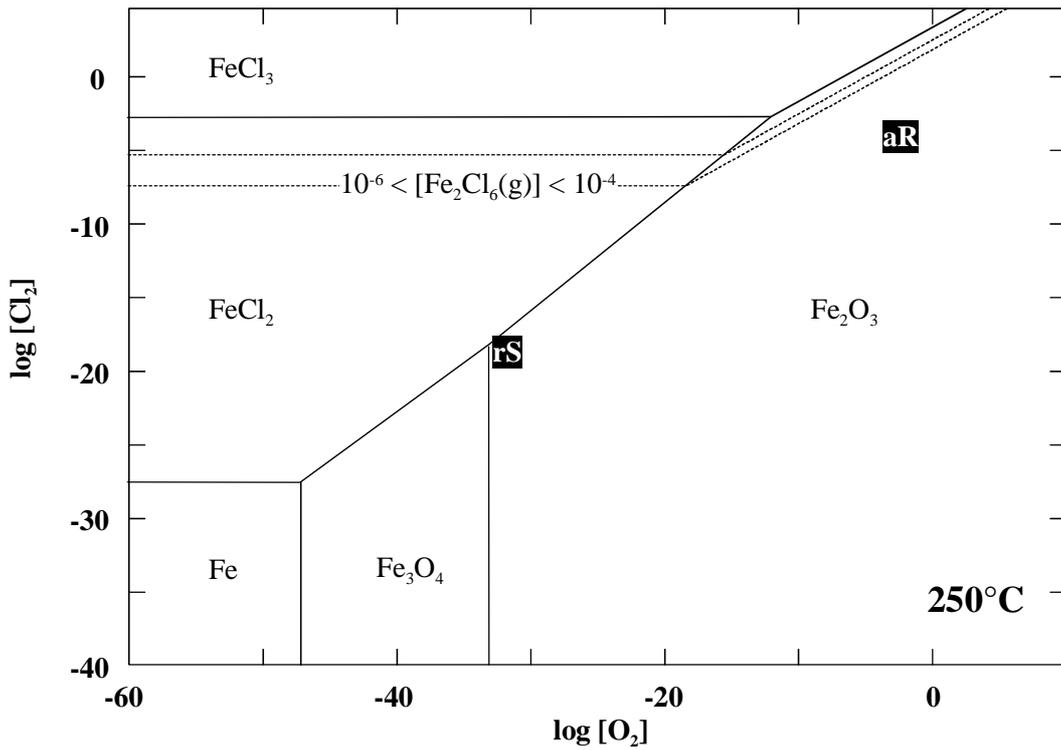
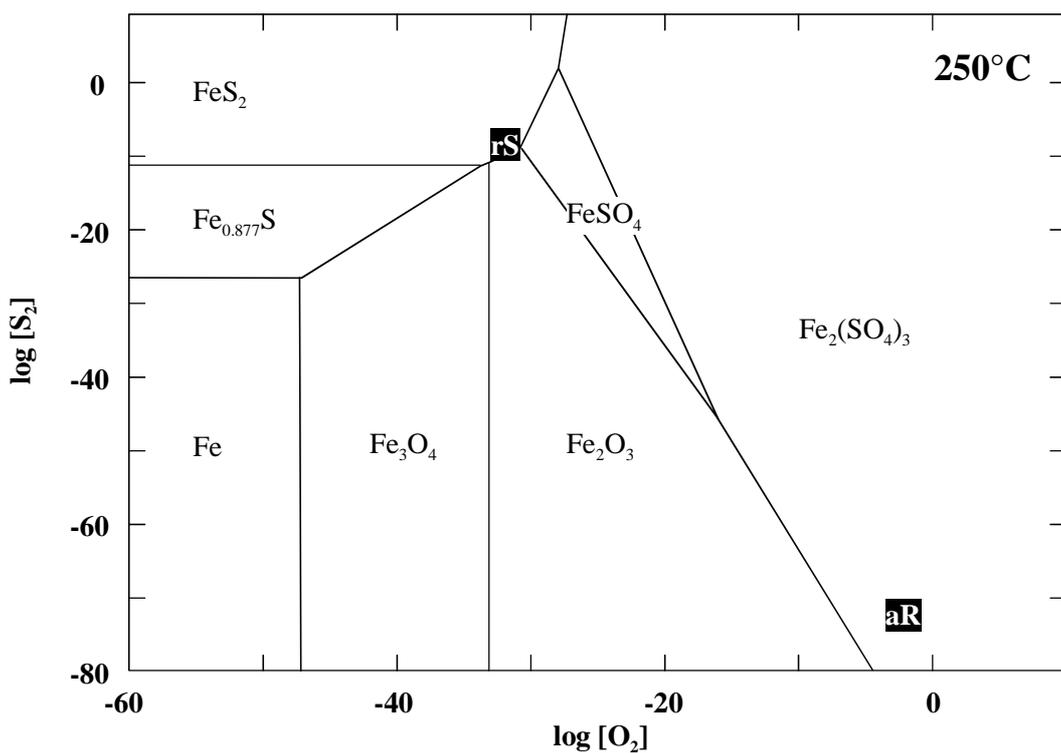


Abbildung 3-1: Phasenstabilitätsdiagramme der Systeme Eisen-Sauerstoff-Chlor und Eisen-Sauerstoff-Schwefel bei 250°C. Punkte aR und rS kennzeichnen Zustände des Rauchgases der Müllverbrennung, den des vollständig ausgebrannten Rauchgases bzw. einer Gasmischung mit reduziertem Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 3-1). Stoffdaten aus der Datenbank von HSC [Roi1994]; [X]: Aktivität von X.



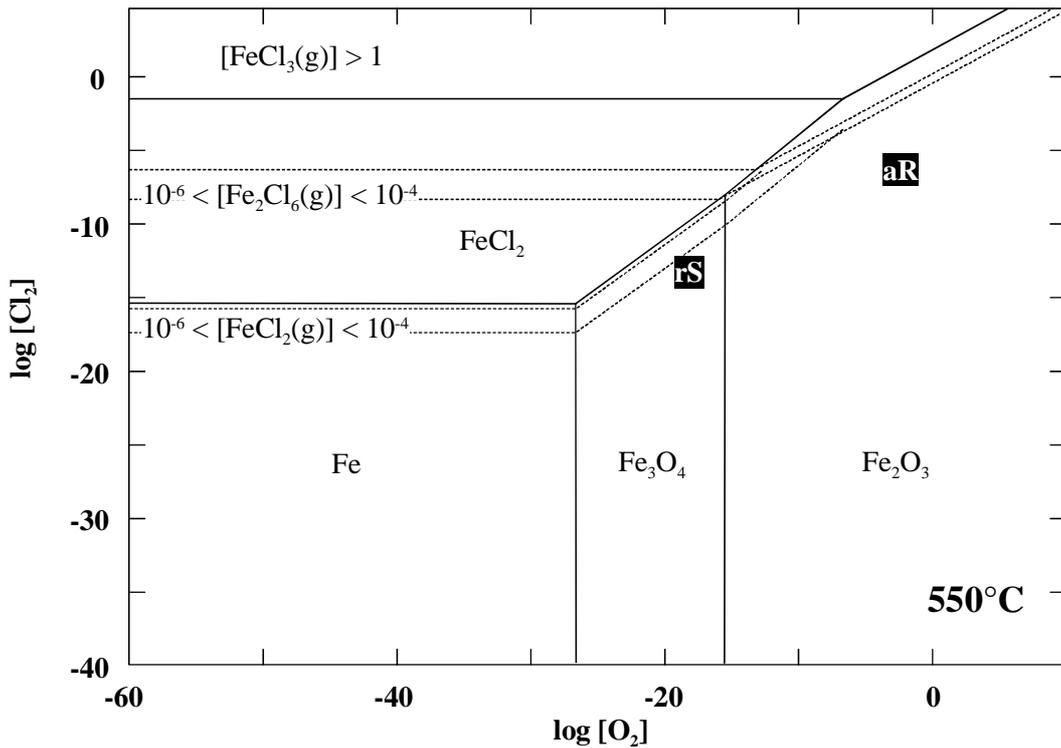
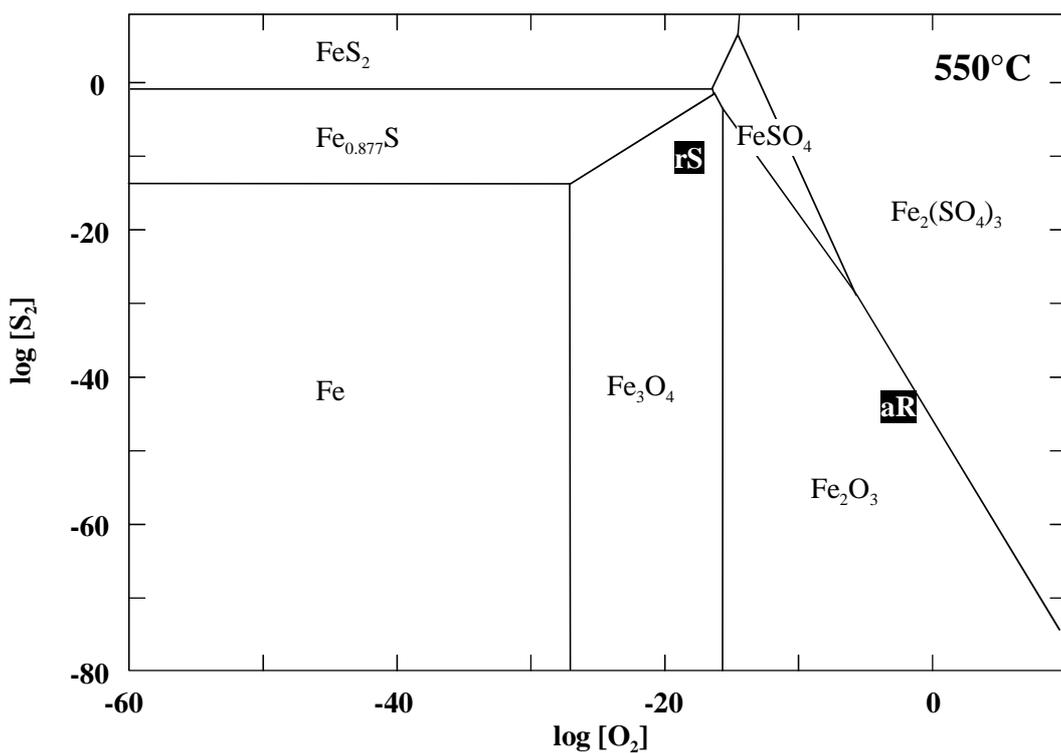


Abbildung 3-2: Phasenstabilitätsdiagramme der Systeme Eisen-Sauerstoff-Chlor und Eisen-Sauerstoff-Schwefel bei 550°C. Punkte *aR* und *rS* kennzeichnen Zustände des Rauchgases der Müllverbrennung, den des vollständig ausgebrannten Rauchgases bzw. einer Gasmischung mit reduziertem Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 3-1). Stoffdaten aus der Datenbank von HSC [Roi1994]; [X]: Aktivität von X.



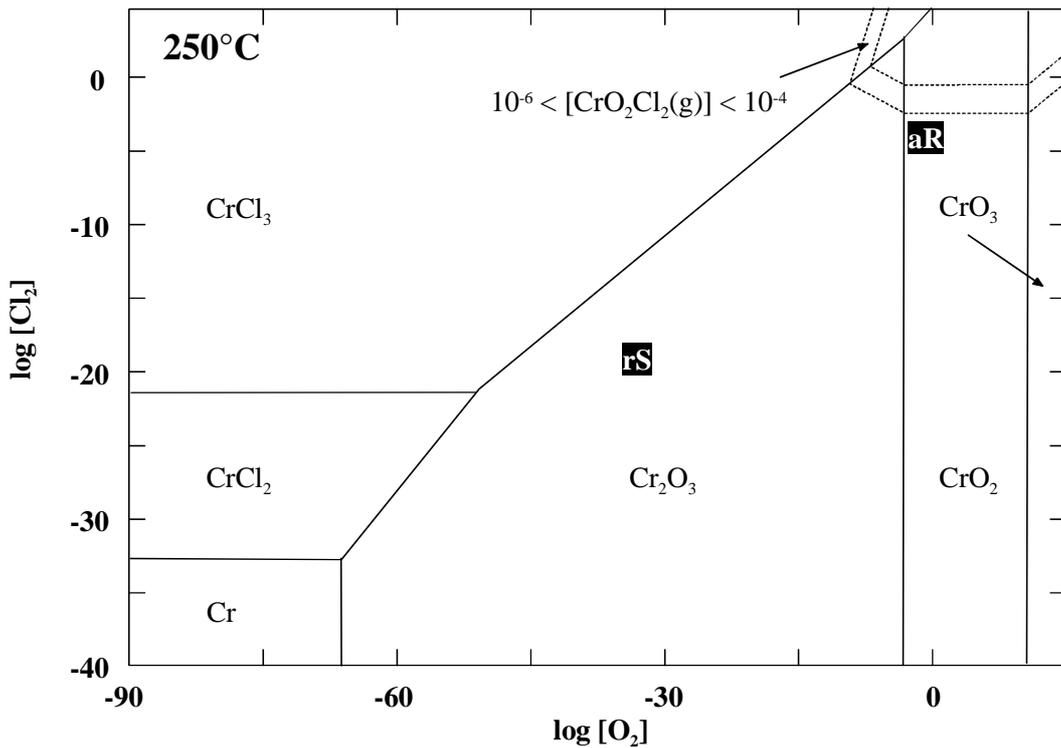
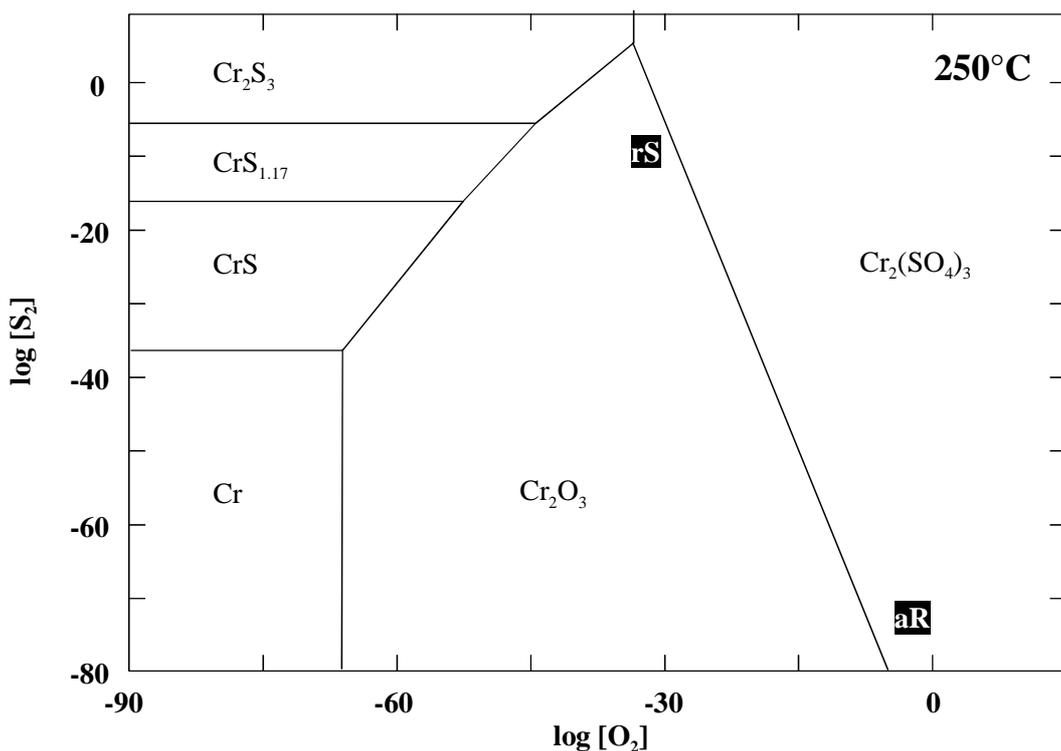


Abbildung 3-3: Phasenstabilitätsdiagramme der Systeme Chrom-Sauerstoff-Chlor & Chrom-Sauerstoff-Schwefel bei 250°C. Punkte aR und rS kennzeichnen Zustände des Rauchgases der Müllverbrennung, den des vollständig ausgebrannten Rauchgases bzw. einer Gasmischung mit reduziertem Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 3-1). Stoffdaten aus der Datenbank von HSC [Roi1994]; [X]: Aktivität von X.



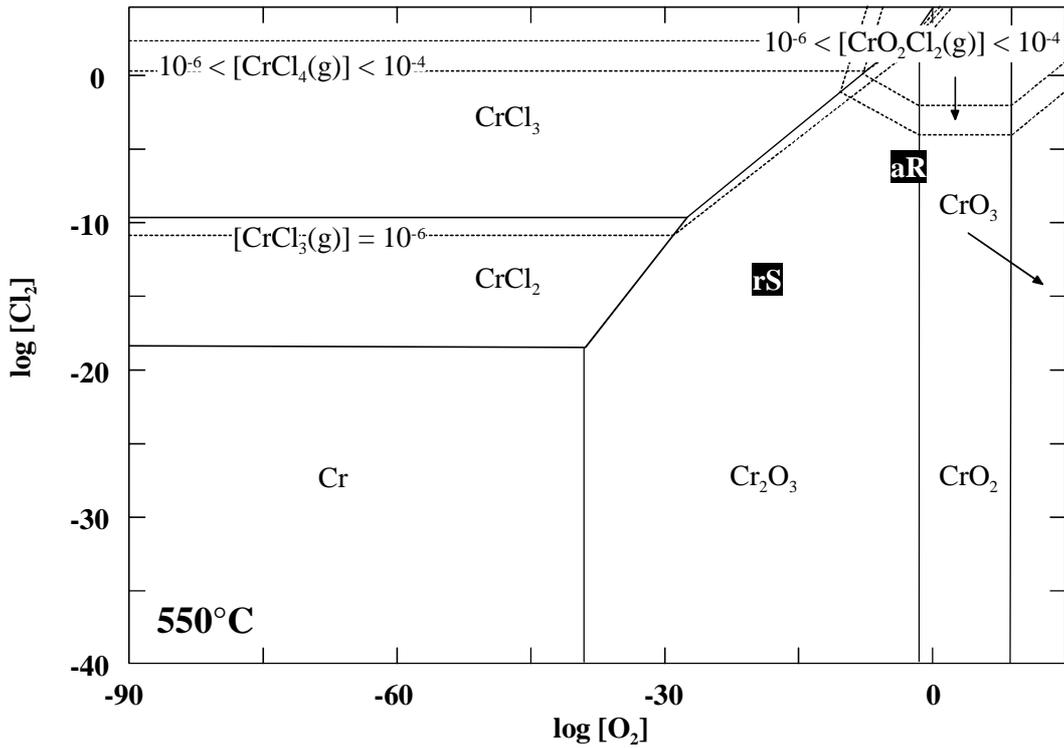
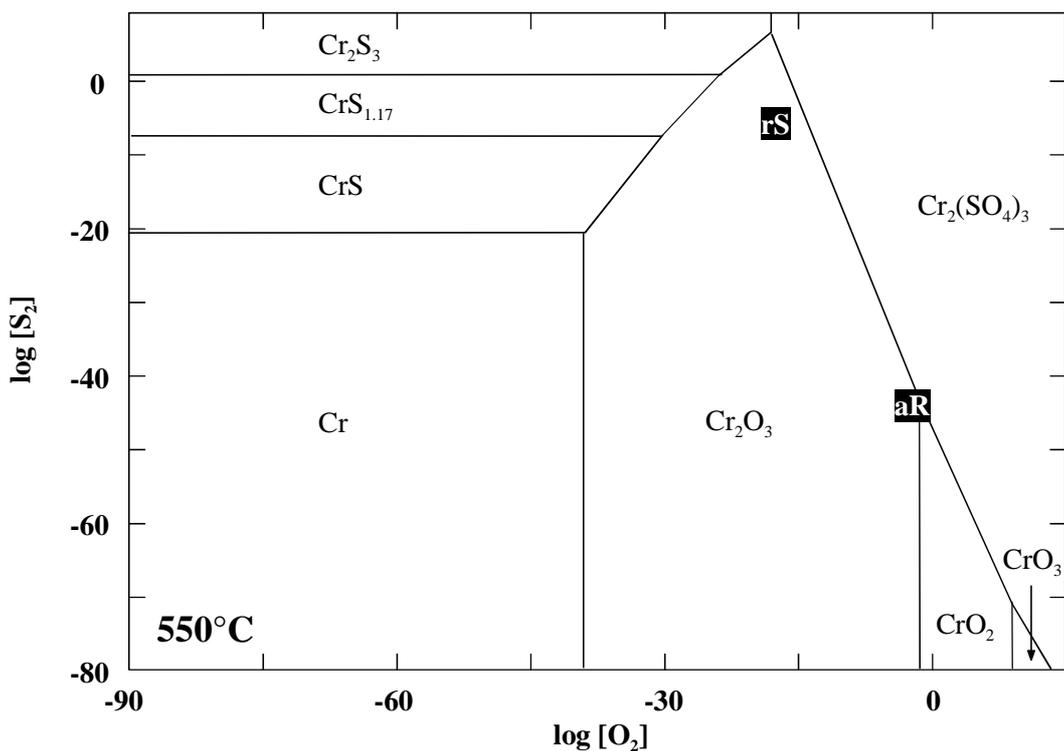


Abbildung 3-4: Phasenstabilitätsdiagramme der Systeme Chrom-Sauerstoff-Chlor & Chrom-Sauerstoff-Schwefel bei 550°C. Punkte aR und rS kennzeichnen Zustände des Rauchgases der Müllverbrennung, den des vollständig ausgebrannten Rauchgases bzw. einer Gasmischung mit reduziertem Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 3-1). Stoffdaten aus der Datenbank von HSC [Roi1994]; [X]: Aktivität von X.



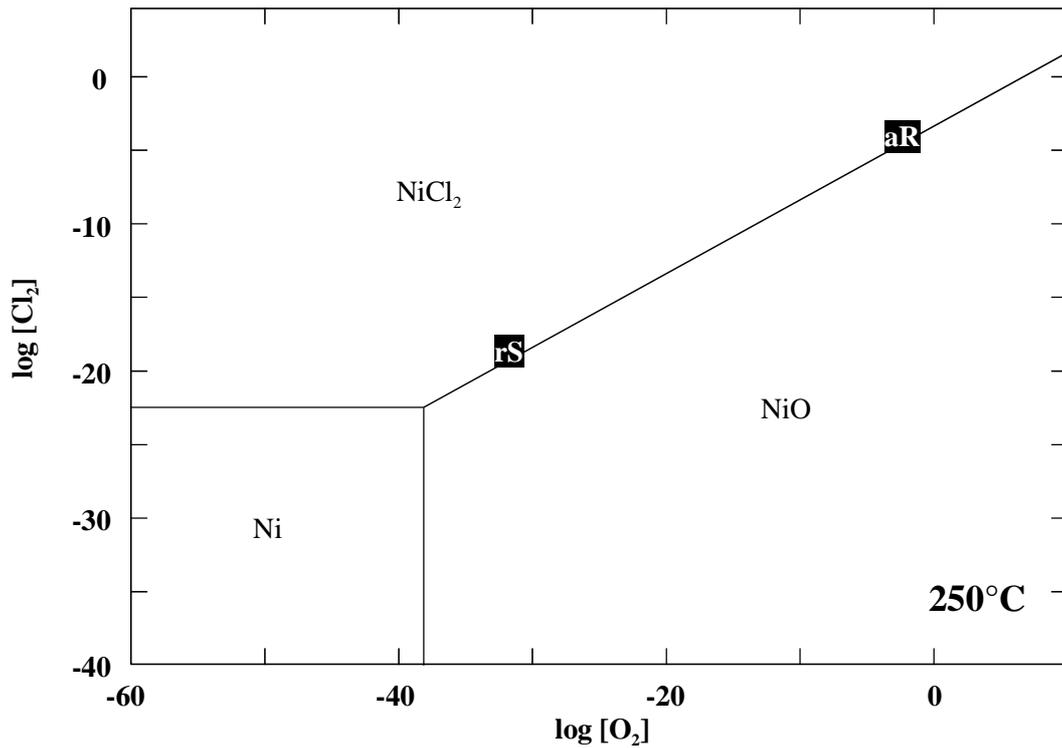
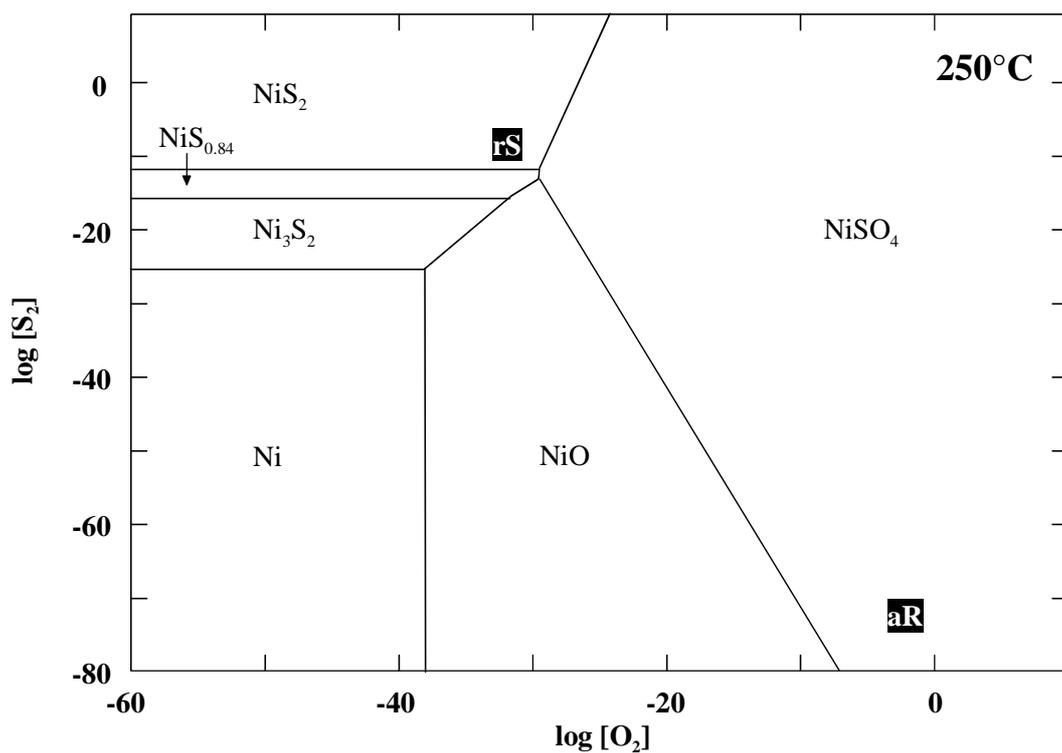


Abbildung 3-5: Phasenstabilitätsdiagramme der Systeme Nickel-Sauerstoff-Chlor & Nickel-Sauerstoff-Schwefel bei 250°C. Punkte *aR* und *rS* kennzeichnen Zustände des Rauchgases der Müllverbrennung, den des vollständig ausgebrannten Rauchgases bzw. einer Gasmischung mit reduziertem Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 3-1). Stoffdaten aus der Datenbank von HSC [Roi1994]; [X]: Aktivität von X.



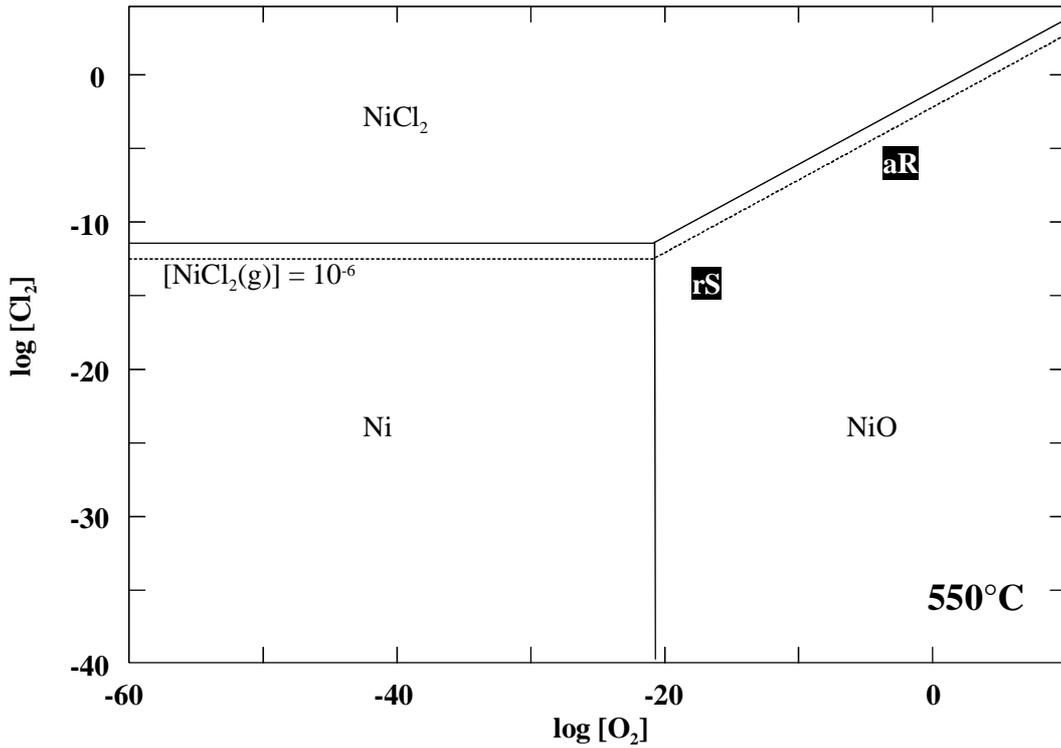
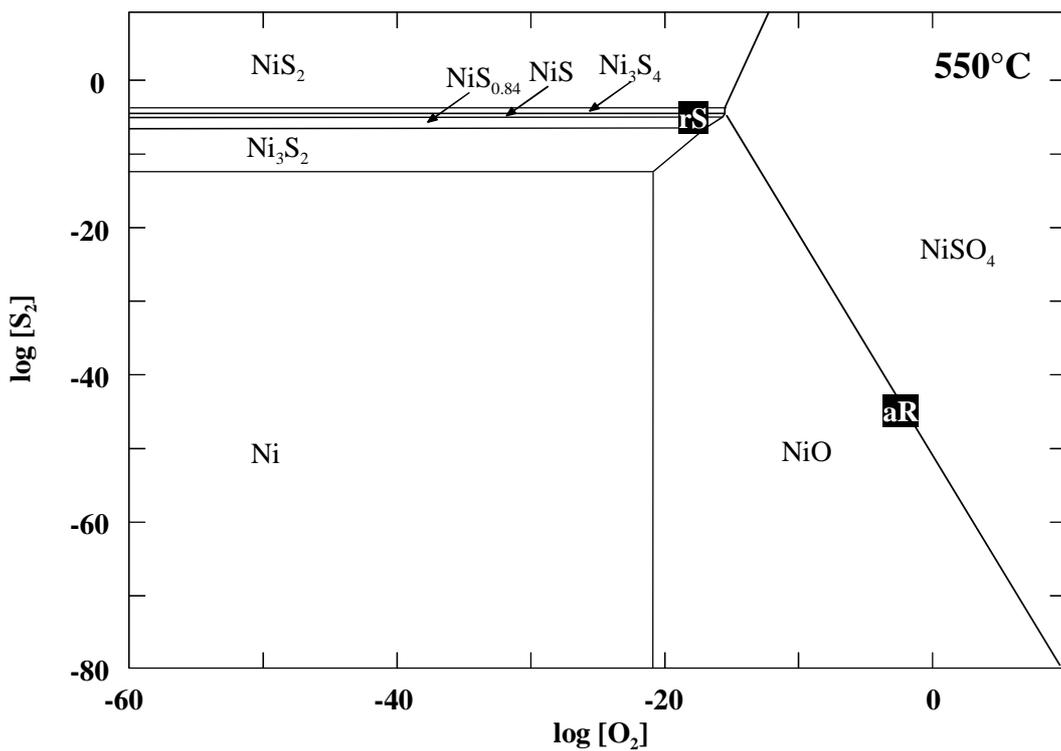


Abbildung 3-6: Phasenstabilitätsdiagramme der Systeme Nickel-Sauerstoff-Chlor & Nickel-Sauerstoff-Schwefel bei 550°C. Punkte *aR* und *rS* kennzeichnen Zustände des Rauchgases der Müllverbrennung, den des vollständig ausgebrannten Rauchgases bzw. einer Gasmischung mit reduziertem Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 3-1). Stoffdaten aus der Datenbank von HSC [Roi1994]; [X]: Aktivität von X.



In die Stabilitätsdiagramme der Chlor enthaltenden Stoffsysteme (Abbildungen 3-1 bis 3-6) sind gasförmige Korrosionsprodukte aufgenommen worden, sofern deren Aktivität (Partialdruck) in der Gasphase, im Gleichgewicht mit den kondensierten Phasen einen Wert von 10^{-6} (bar) ständig überschreiten kann; zu diesen Verbindungen zählen das dimere Eisen(III)chlorid Fe_2Cl_6 bei 250°C (Verdampferbedingungen) sowie zusätzlich das monomere Eisen(III)chlorid, Eisen(II)chlorid, Chrom(III)chlorid und Nickel(II)chlorid bei 550°C (Überhitzerbedingungen), während gasförmiges Chrom(IV)chlorid und Chrom(VI)oxychlorid – mit Partialdrücken $> 10^{-6}$ bar – zwar in den dargestellten Bereich von Sauerstoff- und Chloraktivitäten der Diagramme fallen, die für deren Bildung erforderlichen Chlor-Partialdrücke werden, unter Zugrundelegung einer Rauchgaszusammensetzung nach Tabelle 3-1, im Kessel von Müllverbrennungsanlagen allerdings nicht erreicht; zudem können, mit Ausnahme von Eisen(II)chlorid bei 550°C , die erwähnten gasförmigen Chloride nur bei der höheren Chloraktivität einer vollständig ausgebrannten Rauchgasmischung in bemerkenswertem Umfang entstehen, dort, wo die Sauerstoffaktivität reduziert ist: unterhalb bzw. im Inneren von Oxidschichten oder aber unter Sauerstoff verbrauchenden und Chlor freisetzenden Belägen auf der Oberfläche der Kesselbauteile. Ein Gleichgewichtspartialdruck von 10^{-4} bar kann bei 250°C vom dimeren Eisen(III)chlorid, durch reaktive Verdampfung von Eisen(II)chlorid oder Eisen(III)oxid (Hämatit) erreicht werden sowie bei 550°C zusätzlich vom gasförmigen Eisen(II)chlorid, durch physikalische Verdampfung und durch Reaktionen des Metalls, von Eisen-Spinell (Magnetit) oder Hämatit mit Chlor (Abbildungen 3-1 und 3-2). Höhere Partialdrücke gasförmiger Chloride als im Gleichgewicht mit kondensierten Korrosionsprodukten (Chloride, Oxide) stellen sich durch die direkte Reaktion von Chlor mit dem entsprechenden Metall ein [Gra1991], können sich dann allerdings durch rein physikalische oder reaktive Kondensation augenblicklich wieder reduzieren; diese hohen Partialdrücke gasförmiger Chloride bei recht geringer Chloraktivität (Abbildung 3-7) mögen zu Beginn der Korrosion von Bedeutung sein.

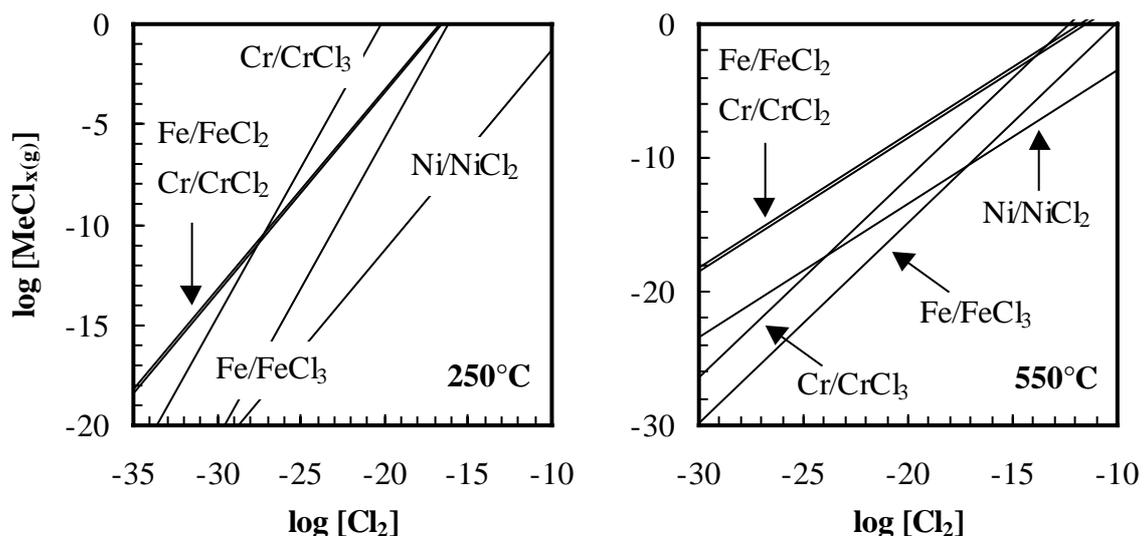


Abbildung 3-7: Aktivitäten durch direkte Reaktionen der Metalle mit Chlor entstehender, gasförmiger Chloride von Eisen, Chrom und Nickel, bei Temperaturen von 250 und 550°C . Stoffdaten von HSC [Roi1994]; [X]: Aktivität von X.

Die Bildung flüchtiger Korrosionsprodukte (Chloride) kann, im frühen Stadium von Korrosionsvorgängen, die Anzahl von Keimen fester Korrosionsprodukte beeinflussen, reduzieren, da auf der Materialoberfläche Adsorptionsplätze belegt werden, die für die Anlagerung zu festen Phasen reagierender, korrosiver Agenzien – z.B. Sauerstoff – verloren gehen; hohe anfängliche Aktivitäten gasförmiger Chloride entsprechend Abbildung 3-7 lassen deren Kondensation/Resublimation als Chlorid oder, nach Reaktion mit Sauerstoff bzw. Schwefel, als entsprechendes Oxid oder Sulfid wahrscheinlich erscheinen, die insbesondere an der Oberfläche bereits bestehender Keime der Feststoffe stattfinden sollte; vor einer solchen Kondensation, kann ein flüchtiges Chlorid entlang der Oberfläche fester Phasen und vor allem auch durch die Gasphase transportiert werden, d.h. bestehende Keime erreichen, so dass, im Vergleich zu einem ohne Einfluss gasförmiger Produkte ablaufenden Korrosionsvorgang, tendenziell grob-kristallinere Zunderschichten im Anfangsstadium entstehen. Nach Stabilisierung der Bedingungen, d.h. Annäherung an die chemischen Gleichgewichte zwischen kondensierten und gasförmigen Korrosionsprodukten sowie dem Korrosionsmedium, gilt – in Abhängigkeit von der Temperatur – hinsichtlich möglicher flüchtiger Korrosionsprodukte eisen-, chrom- oder nickelhaltiger Materialien das im vorherigen Abschnitt gesagte, mit in Kontakt mit den korrosiven Gasen stabilen, festen Phasen entsprechend Abbildung 3-1 bis 3-6. Kondensierte Chloride liegen dann hauptsächlich an der Grenzfläche Material/Korrosionsprodukte vor, von denen Eisenchloride, insbesondere bei für die Oberfläche von Überhitzern in Müllverbrennungsanlagen charakteristischen Temperaturen, – angesichts erreichbarer Partialdrücke $>10^{-4}$ bar – weiterhin in beachtlichem Umfang verdampfen können; das gasförmige Chlorid diffundiert dann weg vom Material, in Richtung zunehmender Sauerstoff- bzw. Schwefelaktivität und wird dort, wo letztere ausreichend hoch sind, oxidiert, sulfidiert oder gegebenenfalls auch sulfatiert, wobei ein Teil des dabei freigesetzten Chlors zurück zum Material wandert und der Chloridbildung erneut zur Verfügung steht; die in der Zunderschicht oberhalb der Orte der Chloridbildung entstehenden festen Korrosionsprodukte wachsen dann größtenteils über Substanzabscheidung aus der Gasphase, sind demzufolge grob-kristallin und weisen Bildungsgeschwindigkeiten auf, die deutlich über denen liegen, die bei "normaler" Zunderschichtbildung – an der eine Feststoff-Diffusion durch die anwachsende Schicht beteiligt ist – erreicht werden; die Dicke einer von den Materialbestandteilen zu durchquerenden Schicht eines verdampfenden, festen Chlorides mag nach einiger Zeit konstant bleiben. Die Beteiligung gasförmiger Chloride von Materialbestandteilen als Zwischenprodukt der Bildung von Korrosionsprodukten ist zuerst für die Oxidation von Metallen in sauerstoff- und chlorhaltigen Gasen postuliert worden und wird als *chlorkatalysierte aktive Oxidation* bezeichnet [McN1983]; charakteristisch für diesen Vorgang ist ein grob-kristallines Korrosionsprodukt (*Mineralisatorwirkung des Chlors* [Boe1974]), das, bedingt durch die nach Zusammenwachsen großer Kristallite verbleibenden Hohlräume, nur schwerlich als lückenlose Schicht wachsen kann und ein Eindringen von Gasen, insbesondere chlorhaltiger zulässt. Desweiteren haben Untersuchungen an voroxidierten Materialproben (niedrig- [Spi1995] und hochlegierte Stähle [Spi1996]) gezeigt, dass chlorhaltige Gase – eher das bi-atomare Chlor (Cl_2) als Chlorwasserstoff [Abe1997] – selbst eine unter als optimal zu bezeichnenden Bedingungen gewachsene Oxidschicht durchdringen können: entlang mikroskopischer Risse, von Korngrenzen oder gegebenenfalls von Hohlräumen zwischen einzelnen Oxid-Kristalliten; an der Grenzfläche Material/Oxid gebildetes, festes Chlorid, d.h. dessen im Vergleich zum verbrauchten Metall etwa sechsfaches Volumen (Eisenchlorid) [Jam1997], kann einer der

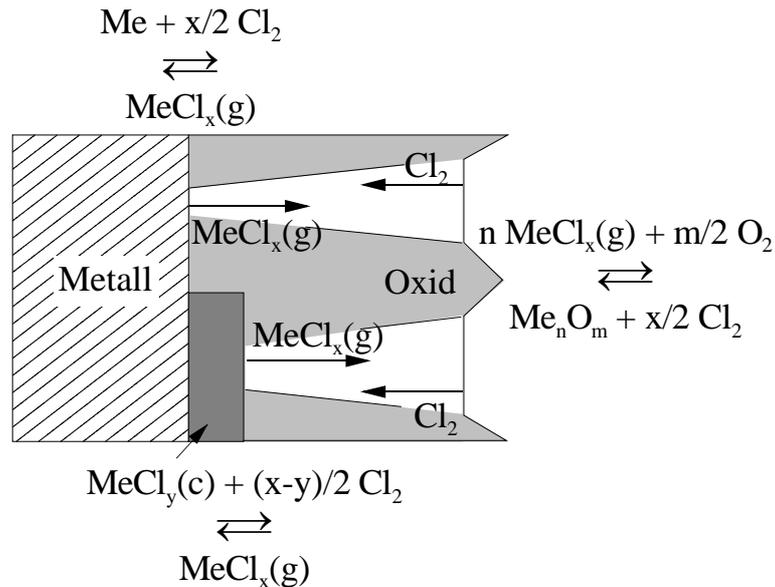


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen bei der *chlorkatalysierten aktiven Oxidation*. Durch physikalische oder reaktive Verdampfung in der Nähe der Metalloberfläche, unter einer bereits bestehenden Oxidschicht (reduzierte Sauerstoffaktivität) gebildete, gasförmige Metallchloride diffundieren weg vom Metall, in Richtung zunehmender Sauerstoffaktivität und werden dort, wo letztere ausreichend hoch ist, in Oxide umgewandelt; ein Teil des dabei freiwerdenden Chlors diffundiert zurück zum Metall und steht der Chloridbildung erneut zur Verfügung. Resultat ist eine grob-kristalline und dadurch poröse und spröde Oxidschicht, die vornehmlich durch Gasphasen-Diffusion des Metalles (als Chlorid) und Abscheidung an der Oberfläche bereits bestehender Oxid-Kristallite wächst.

Gründe für lokales Aufreißen einer Zunderschicht und gelegentlich äußerst rapides Einsetzen aktiver Oxidation sein. Die chlorkatalysierte aktive Oxidation, deren Ablauf in Abbildung 3-8 schematisch zusammengefasst ist, gilt als einer der wesentlichen Schädigungsmechanismen bei der rauchgasseitigen Korrosion von Überhitzern im Kessel von Müllverbrennungsanlagen, vor allem wenn eisenreiche Materialien zum Einsatz kommen.

Eine andere Art von Korrosion, die für die rauchgasseitige Beanspruchung von Bauteilen im Kessel von Müllverbrennungsanlagen – sowohl Verdampfern als auch Überhitzern – von Bedeutung ist, geht auf die Gegenwart geschmolzener Salzmischungen, in Form eines dünneren Filmes zurück. Die damit verbundenen, als *hot corrosion* bezeichneten Vorgänge sind zunächst vor allem unter den Bedingungen in Gasturbinen, für Natriumsulfatschmelzen und solchen mit Anteilen an Natriumchlorid untersucht und Korrosionsmechanismen sind mithilfe des Lux'schen Säure-Base-Konzeptes – Säure: Oxid-Ionen(O^{2-})-Akzeptor; Base: Oxid-Ionen-Donator [Lux1939] – abgeleitet worden; unterschieden wird zwischen *high-temperature hot corrosion* (Typ I, HTHC), bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des zu betrach-

tenden Salzes bzw. der Salzmischung, sowie *low-temperature hot corrosion* (Typ II, LTHC), bei Temperaturen, die eine den Schmelzpunkt absenkende Wirkung entstehender Korrosionsprodukte erfordern, damit sich eine Schmelze überhaupt erst bilden kann [Chi1983, Lut1983, Rap1986, Rap1994, Sho1983]; im Kessel von Müllverbrennungsanlagen können – für Überhitzer und Verdampfer – wohl beide Typen von *hot corrosion* auftreten, da, in den auf der Oberfläche beider Bauteilarten entstehenden Belägen, einerseits bei den dort herrschenden Temperaturen schmelzbare Salzmischungen (lokal) vorliegen können, andererseits, zumindest von sich als Korrosionsprodukt bildenden Chloriden der Materialbestandteile, insbesondere Eisenchloriden, eine den Schmelzpunkt von Salzmischungen absenkende Wirkung ausgeht (siehe dazu Tabelle 2-5). Der wesentliche Aspekt einer Korrosion durch Salzschnmelzen ist, dass, wenn ausreichend Sauerstoff in einer Schmelze gelöst ist oder bei deren Zersetzung entsteht, sich zwar Oxide der Materialbestandteile zwischen Material und Schmelze bilden, diese werden aber teilweise von der Schmelze aufgelöst, aufgeschlossen, so dass eine schützende Zunderschicht nur schwerlich entstehen kann; vielmehr gelangen bei Aufschlussreaktionen gebildete Gase – z.B. Schwefeloxide im Falle sulfatischer, Chlor/Chlorwasserstoff bei chloridischen Schmelzen – unter die durch Auflösung perforierte Zunderschicht und führen dort zu Sulfidierung bzw. Chlorierung von Materialbestandteilen. Der Tabelle 3-3 entsprechend, werden, je nach Basizität der Schmelze⁹, die meisten Oxide saurer oder basisch aufgeschlossen, d.h. gehen entweder als Metall-Kation – z.B. mit Sulfationen als Gegen-Ion – oder aber als komplexeres Metallat-Anion in Lösung; die minimale Löslichkeit eines jeden Oxids liegt bei der Basizität am Übergang zwischen beiden Arten von Aufschluss vor (Abbildung 3-9); durch reaktive Auflösung eines einzigen Oxides – sauer oder basisch – verändert sich die Basizität der Schmelze am Ort der Auflösung in Richtung auf diese minimale Löslichkeit, während die simultane Auflösung eines weiteren Oxides dem entgegenwirkt, wenn eines der Oxide basisch und das andere sauer aufgeschlossen wird [Hwa1989, Hwa1990]. Ausschlaggebend für die Auflösungsgeschwindigkeiten an einer Grenzfläche Oxid/Schmelze ist auf Dauer der Löslichkeitsgradient in Richtung des Inneren der Schmelze, der, da meist eine reaktive Auflösung beteiligt ist, in der Regel von der Aktivität als Edukt oder Produkt beteiligter Komponenten der Schmelze – molekularen Bausteinen oder gelösten Gasen – beeinflusst wird; als Kriterium für eine beständig hohe Auflösungsgeschwindigkeit gilt ein negativer Löslichkeitsgradient, d.h. eine mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche Oxid/Schmelze abnehmende Löslichkeit des betreffenden Oxids (*Rapp-Goto-Kriterium* [Rap1981]), so dass eine Wiederausscheidung in einiger Entfernung vom Ort der Auflösung, im Inneren der Schmelze stattfinden kann und sich ein steter Transport von Oxid in die Schmelze ergibt¹⁰, anstelle der ansonsten recht schnell eintretenden Sättigung; mit entscheidend für die Erfüllung des Rapp-Goto-Kriteriums ist der Ort der Teilreaktionen, d.h. der Reduktion der weiterhin stattfindenden Metall-Oxidation, die an der Grenzfläche Oxid/Schmelze oder, falls das Metall in mehreren Oxidationsstufen vorliegen kann, an einer

⁹ Die Basizität einer Oxid-Ionen-Schmelze kann über einen pO^2 -Wert ($= -\log [O^2]$; mit [X]: Aktivität von X) oder, z.B. für natriumhaltige Oxid-Ionen-Schmelzen, als $-\log [Na_2O]$ definiert werden. Der Logarithmus der Natriumoxid-Aktivität läßt sich berechnen, für Natriumsulfat zu

$$\log[Na_2O] = \Delta G / (2,303 RT) - \log[SO_3]$$

(ΔG : Freie Reaktionsenthalpie der Natriumsulfat-Zersetzung in Oxid und Schwefeltrioxid).

¹⁰ Im Prinzip so lange wie die sich verbrauchende Schmelze vorhanden ist.

Tabelle 3-3: Zusammenstellung der Säuren und Basen in Sulfat- und anderen Salzschnmelzen am Beispiel der Natriumsalze sowie allgemein formulierte Reaktionsgleichungen des sauren und basischen Aufschlusses von Oxiden in Oxid-Ionen-Schnmelzen.

LUX'SCHE SÄUREN UND BASEN IN SULFATSCHMELZEN	
Zerlegung des Sulfates (formal):	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ <p style="text-align: center;">Säure + Base</p>
oder	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{Sulfat}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{Sulfat})$ <p style="text-align: center;">Säure + Base</p>
aus Massenwirkungsgesetz:	$(a_{\text{SO}_3} \times a_{\text{Na}_2\text{O}})_{\text{Sulfat}} = \text{konstant}$
Einfluss Gasphase:	$\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{Sulfat})$
AUFSCHLUSSREAKTIONEN	
saurer Aufschluss:	$\frac{z}{x} \text{Me}_x\text{O}_y + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Me}_z(\text{SO}_4) + \left(\frac{y \cdot z}{2x} - \frac{1}{2} \right) \text{O}_2$
alternativ	$\frac{z}{x} \text{Me}_x\text{O}_y \rightleftharpoons z \text{Me}^{\frac{2}{z}+} + \text{O}^{2-} + \left(\frac{y \cdot z}{2x} - \frac{1}{2} \right) \text{O}_2$
basischer Aufschluss:	$\frac{z}{x} \text{Me}_x\text{O}_y + \text{SO}_4^{2-} + \left(\frac{z \cdot n}{2} - \frac{z \cdot y}{2x} - \frac{1}{2} \right) \text{O}_2 \rightleftharpoons z \text{MeO}_n^{\frac{2}{z}-} + \text{SO}_3$
alternativ	$\frac{z}{x} \text{Me}_x\text{O}_y + \text{O}^{2-} + \left(\frac{z \cdot n}{2} - \frac{z \cdot y}{2x} - \frac{1}{2} \right) \text{O}_2 \rightleftharpoons z \text{MeO}_n^{\frac{2}{z}-}$
Einfluss Gasphase:	$\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{Sulfat}) ; \text{gegebenenfalls } \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{Sulfat})$
SÄUREN UND BASEN IN ANDEREN SCHMELZEN	
Hydroxide:	$2 \text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + 2 \text{OH}^-$ <p style="text-align: center;">Säure + Base</p> <p style="text-align: center;">oder</p> $2 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{Hydroxid}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{Hydroxid})$ <p style="text-align: center;">Säure + Base</p>
Chloride:	$2 \text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">Säure + Base</p> <p style="text-align: center;">oder</p> $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} / \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{Chlorid}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl} / \text{Cl}_2(\text{Chlorid}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{Chlorid})$ <p style="text-align: center;">Säure + Base</p>

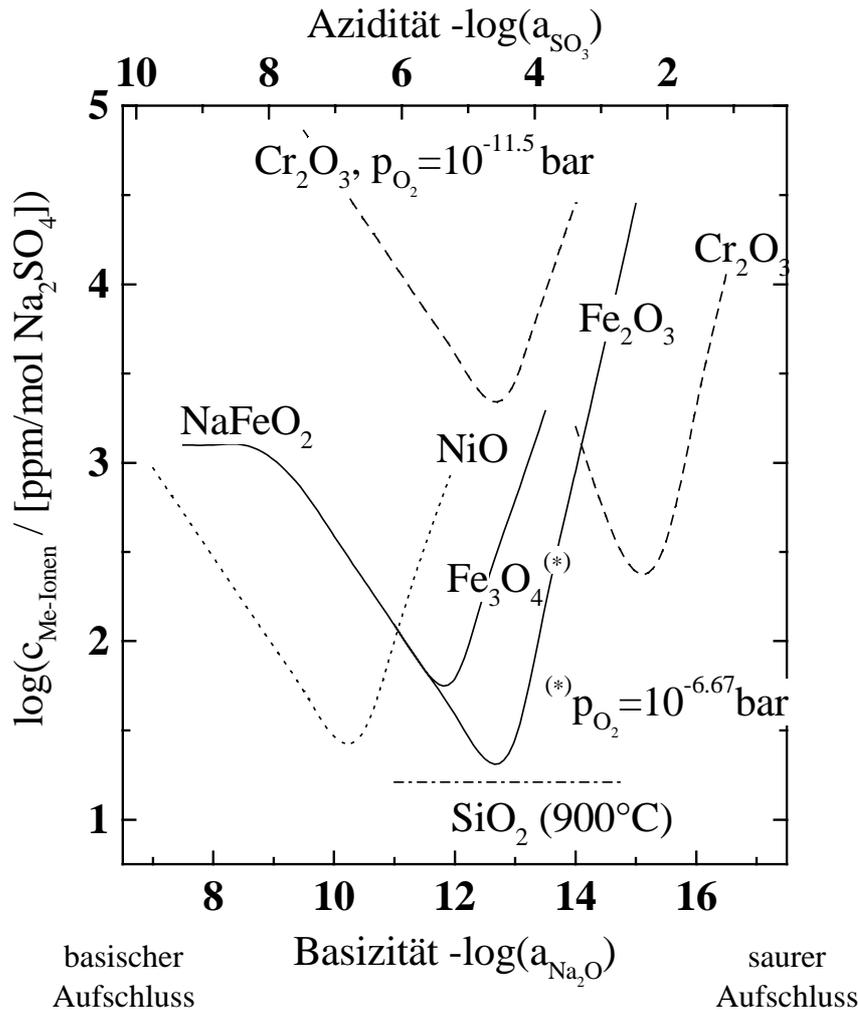


Abbildung 3-9: Metall-Löslichkeiten durch Aufschluss einiger technisch interessanter Oxide in geschmolzenem Natriumsulfat, bei 1200 K (927°C) und einem Sauerstoffpartialdruck von 1,013 bar und reduzierten Sauerstoffdrücken, in Abhängigkeit von der Basizität der Schmelze [Gup1980, Shi1986, Zha1985, Zha1986]. Der jeweils rechte Ast (hohe Azidität) stellt die Metall-Löslichkeit durch sauren, der jeweils linke (hohe Basizität) Löslichkeiten durch basischen Aufschluss der Oxide dar. Saurer Aufschluss erfolgt für Nickeloxid als zweiwertiges Kation (Gegen-Ion: Sulfat), für Chromoxid als dreiwertiges Kation (Sulfat) bei hohem Sauerstoffdruck und als zweiwertiges (Sulfid) bei reduziertem Sauerstoffdruck sowie für Eisenoxide als zwei oder dreiwertiges Kation (Sulfat); basisch gehen Nickel- und Eisenoxide als Metallat(III)-Anion in Lösung, Chromoxid als Chromat(VI) bei hohem und als Chromat(III) bei reduziertem Sauerstoffdruck, jeweils mit Na^+ als Gegen-Ionen. In Gegenwart sehr basischer Schmelzen ist das Natriumferrat(III) (NaFeO_2) auch die thermodynamisch stabile feste Eisenverbindung, so dass mit zunehmender Basizität die Eisen-Löslichkeit als Ferrat(III) unabhängig von der Basizität der Schmelze wird. Siliziumoxid weist im dargestellten Basizitätsbereich, bei 900°C und 1,013 bar Sauerstoff eine nur geringe, physikalische Löslichkeit auf.

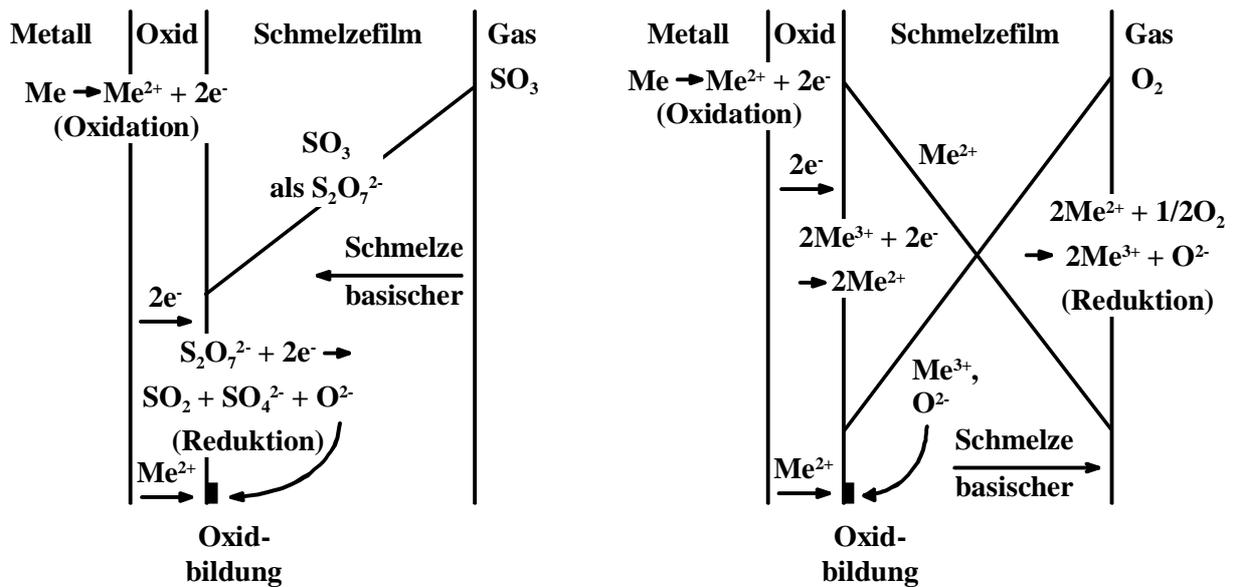


Abbildung 3-10: Ort der anodischen und kathodischen Teilreaktion der Oxidbildung *bei hot corrosion*, am Beispiel von Sulfatschmelzen, nach [Rap1981]. Links: Das in Sulfatschmelzen vornehmlich lösliche Gas ist Schwefeltrioxid – in Form von Pyrosulfat –, das den Schmelzefilm an der Grenzfläche mit der Gasphase ansäuert und an der Grenzfläche Schmelze/Oxid zu SO_2 und Oxid-Ionen reduziert wird; dort liegt die maximale Basizität vor, so dass das Rapp-Goto-Kriterium nur für basisch in Lösung gehende Oxide erfüllt sein kann; alternativ dazu, ist ein Transport molekularen Sauerstoffs durch den Schmelzefilm denkbar, welcher aber in Sulfatschmelzen nur von untergeordneter Bedeutung ist, bedingt durch die hohe Schwefeltrioxid-Löslichkeit. Rechts: Tritt das zu betrachtende Metall als Ionen unterschiedlicher Wertigkeiten auf, so verlagert sich, bei dominierender Diffusivität der Metallionen in der Schmelze, der Ort der Reduktion an die Grenzfläche Schmelze/Gas; die Basizität nimmt mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche Oxid/Schmelze zu, so dass das Rapp-Goto-Kriterium nur für sauer in Lösung gehende Oxide erfüllt sein kann; ein analoges Bild ergäbe sich bei hoher Elektronen-Leitfähigkeit der Schmelze.

Grenzfläche Schmelze/Gas erfolgt und mit einer lokalen Erhöhung der Basizität verbunden ist (Abbildung 3-10). Neben Komponenten einer Gasphase – Schwefeloxiden und Sauerstoff für Sulfatschmelzen – können auch gelöste Salze nicht nur die absolute Löslichkeit eines gegebenen Oxides maßgeblich mitbestimmen, sondern ebenso Einfluss auf den qualitativen Verlauf des Löslichkeitsgradienten nehmen; letzteres gilt vor allem dann, wenn sich durch Entzug dieser Salze die Lösungseigenschaften der Schmelze an der Grenzfläche Schmelze/Gas im Vergleich zu innerhalb und unter der Schmelze ändern; hinsichtlich Korrosion kritisch ist der Fall, wenn das Salz ein in die Schmelze übergehendes Korrosionsprodukt ist, das die Löslichkeit für weitere, eine Deckschicht bildende Oxide an der Grenzfläche Oxid/

Schmelze erhöht, das an der Grenzfläche Schmelze/Gas aber z.B. durch Abdampfen verloren geht und auf diese Weise einen negativen Löslichkeitsgradienten für deckschichtbildende Oxide verursacht [Rap1994]; andere Salze, z.B. Zink enthaltende [Han1989], reduzieren dagegen die Löslichkeit deckschichtbildender Oxide und hinsichtlich Korrosion kritisch wäre eine Anreicherung solcher Salze an der Grenzfläche Schmelze/Gas. Als besonders geeignet für den Einsatz unter einer Beanspruchung durch hot corrosion gelten vor allem solche Materialien, die aus lediglich einem Oxid bestehende Zunderschichten ausbilden, mit möglichst geringer Löslichkeit in der angreifenden Schmelze [Rap1994].

3.2 Korrosion durch die Gasphase, bei niedrigem Sauerstoffgehalt

Während der unmittelbare Angriff von Rauchgasen mit niedrigem Sauerstoffgehalt (unvollständiger Ausbrand), wie bereits in Abschnitt 2.1 näher erläutert, aufgrund verbesserter Führung und Durchmischung der Gase sowie nach Einführung keramischer Verkleidungen im feuerraum-nahen Bereich nicht mehr unbedingt kritisch für den Betrieb von Müllverbrennungskesseln ist, sind einige Aspekte der Korrosion bei geringer Sauerstoffaktivität ebenso für die Materialbeanspruchung unter bereits bestehenden, im Verlauf einer Korrosion gebildeten Oxidschichten sowie unter Sauerstoff verbrauchenden Belägen auf den Bauteiloberflächen von Bedeutung, mit dem Unterschied, dass, z.B. unter einer Oxidschicht, die durch den Bildungsdruck der Oxide festgelegte, minimale Sauerstoffaktivität noch deutlich kleiner sein kann als in einem nur unvollständig ausgebrannten Rauchgas (vergl. Tabellen 3-1 und 3-2). Aus den Abbildungen 3-1, 3-3 und 3-5 wird deutlich, dass bei der Oberflächentemperatur von Verdampfern (250°C), von den Korrosionsprodukten der typischen Legierungselemente Eisen, Chrom und Nickel, FeS_2 und/oder Fe_2O_3 , Cr_2O_3 sowie NiS_2 in direktem Kontakt mit einem unvollständig ausgebrannten Rauchgas thermodynamisch stabil sind und feste Metall-Chloride (Eisen, Nickel) bzw. Sulfide und Chloride (Chrom) sich im wesentlichen erst unter diesen äußeren, dem Material ferneren Korrosionsprodukten bilden oder von letzteren mit der Zeit überwachsen werden¹¹. Bei 550°C (Überhitzer) sind die Verhältnisse für die Korrosion in Gegenwart eines unvollständig ausgebrannten Rauchgases ähnlich, mit den Ausnahmen, dass Fe_3O_4 die in Kontakt mit dem Gas stabile Eisenverbindung und Nickelsulfid mit geringerem Schwefelgehalt als NiS_2 die stabile Form des Nickels ist; gasförmiges FeCl_2 gewinnt an Bedeutung (Abbildungen 3-2, 3-4, 3-6). Unter einer bestehenden Oxidschicht sind die Bedingungen ebenfalls im allgemeinen derart, dass Sulfide thermodynamisch stabiler sind als die Chloride der Materialbestandteile, d.h. Chloride entstehen erst unter den Sulfiden oder werden von diesen überwachsen, was insbesondere im Falle des Vordringens eines Schwefel in Form von SO_2 enthaltenden Gases unter die Oxidschicht zutrifft, angesichts der mit abnehmender Sauerstoffaktivität zunehmenden Schwefelaktivität aus der Zersetzung von SO_2 und abnehmenden Chloraktivität aus der Zersetzung von HCl .

In der gesichteten Literatur zur Chlorierung von reinen Metallen und Legierungen in Abwesenheit von Schwefel oder Sauerstoff wird für Temperaturen bis etwa 300°C lediglich über

¹¹ Bei dieser Betrachtung wird vereinfachend davon ausgegangen, dass reines Eisen, reines Chrom bzw. reines Nickel korrodieren. Liegen diese Metalle als Legierung vor, sind gegebenenfalls Mischverbindungen wie Spinelle (FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4) oder Thio-Spinelle (FeCr_2S_4) sowie feste Lösungen (Nickel- in Chromoxid, Nickel- in Chromsulfid etc.) zu berücksichtigen. Die Bildung fester Lösungen kann u. U. die Stabilitätsverhältnisse z.B. zwischen Oxiden und Sulfiden umkehren [Mei1983].

Untersuchungen in reinem Chlor oder bei Chloraktivitäten, die um Größenordnungen über der in Müllverbrennungsanlagen zu erwartenden liegen, berichtet [Dan1976, Haa1992a]; deren Übertragbarkeit auf die Bedingungen der rauchgasseitigen Korrosion von Verdampfern, bei reduziertem Sauerstoffangebot ist dabei vor allem für Eisen bzw. Stähle fraglich, da der Korrosionsvorgang oberhalb von 120-170°C zunehmend von gasförmigem FeCl_3 , vornehmlich als dimeres $(\text{FeCl}_3)_2$, beeinflusst sein kann, insbesondere bei hoher Chloraktivität. Den Ergebnissen von Untersuchungen zur Korrosion von Eisen (300-800°C [Iha1981]), Nickel (400-700°C [Iha1982]) und Chrom (400-800°C [Iha1983]) in reinem Chlorwasserstoff zufolge, d.h. bei Chloraktivitäten von 10^{-9} für 300°C bzw. 10^{-6} für 600°C, bildet Eisen FeCl_2 , das bis etwa 450°C nach einem annähernd parabolischen Zeitgesetz auf der Eisenoberfläche aufwächst, bei darüber hinausgehenden Temperaturen – unterhalb des Schmelzpunktes (676°C) – überlagert von einer physikalischen und gegebenenfalls von reaktiver Verdampfung als $(\text{FeCl}_3)_x$; Nickel und Chrom bilden ebenfalls in gewisser Weise schützende Schichten des jeweiligen Di-Chlorids, das bis 450 bzw. 600°C nicht maßgeblich in die Gasphase übergeht und ab 500 bzw. 700°C teilweise zu verdampfen beginnt, einerseits physikalisch (NiCl_2 , CrCl_2) und, den eingestellten Chloraktivitäten entsprechend, auch reaktiv (CrCl_2); eine andere Untersuchung zur Korrosion von Eisen in Ar-1% HCl bei 550°C [Jac1986] kommt zu ähnlichen Ergebnissen, mit dem Unterschied, dass FeCl_2 , angesichts einer geringeren Chloraktivität von 5×10^{-9} (550°C), die weitaus vorherrschende gasförmige Eisenverbindung ist. Zumindest wenn der Vorgang unter einer Oxidschicht stattfindet (Tabelle 3-1; ausgebranntes Rauchgas), kommen Untersuchungen in verdünnten, Cl_2 -haltigen Gasströmen mit Chlorpartialdrücken von 5×10^{-3} bis 3×10^{-2} atm, bei Temperaturen von 270-500°C an Eisen, Chrom-Molybdän-Stählen (1,25 und 5% Cr, 0,5% Mo) sowie einer 12% Chrom enthaltenden Eisenlegierung [For1982] den Bedingungen einer reinen Chlorierung von Verdampfern und Überhitzern in Müllverbrennungsanlagen ebenfalls noch recht nahe; den Ergebnissen zufolge entsteht an der Materialoberfläche FeCl_2 , das mit steigendem Chromgehalt der Legierung zunehmend von CrCl_3 bedeckt ist; im Falle der Legierungen sind vermutlich beide festen Korrosionsprodukte Mischchloride – ein eisenreiches MeCl_2 sowie ein chromreiches, d.h. Eisen durch Verdampfung des flüchtigen FeCl_3 verlierendes MeCl_3 –, wobei, bei fehlender (reines Eisen) bzw. unvollständiger Bedeckung (1,25% Cr) mit der MeCl_3 -Phase, der Transport des durch reaktive Verdampfung von FeCl_2 entstehenden $(\text{FeCl}_3)_2$ in der Strömungsgrenzschicht den Materialverlust bestimmt, während, nach Ausbildung einer durchgängigen MeCl_3 -Schicht (5 und 12% Cr), die im Vergleich deutlich geringere Korrosionsgeschwindigkeit von einer Diffusion im Festkörper – sehr wahrscheinlich in der äußeren Chloridschicht – limitiert wird. Desweiteren sind diverse Legierungen von Eisen, Nickel und/oder Chrom in chlorhaltigen Gasen mit niedrigem Sauerstoffgehalt, bei Temperaturen zwischen 800 und 1000°C getestet worden [z.B. Sto1990, Str1989a, Zhe1997a, Zhe1997b]; die Ergebnisse sind allerdings nicht unbedingt auf eine Korrosion bei den niedrigeren Oberflächentemperaturen der Bauteile im Kessel von Müllverbrennungsanlagen übertragbar; aus diesen Untersuchungen kann aber wohl festgehalten werden, dass die höhere, zur Chlorierung des edleren Nickels erforderliche Chloraktivität, gerade wenn die Gefahr der Bildung gasförmiger Chloride gegeben ist, einen immensen Vorteil gegenüber Eisenbasislegierungen bedeuten kann und Chrom in der Legierung die Bildung einer vor Chlorierung schützenden Oxidschicht auch bei sehr geringer Sauerstoffaktivität ermöglicht. Als besonders geeignetes Material unter chlorierenden Bedingungen gelten ebenso Eisenlegierungen mit hohem Siliziumgehalt [Dan1976].

Reaktionsprodukte von Metallen/Legierungen mit schwefelhaltigen Gasen sind Sulfide, die, bedingt durch die höhere Fehlordnung im Kristall, auf einer Materialoberfläche schneller wachsen können als die entsprechenden Oxide und demzufolge (um Größenordnungen) höhere Korrosionsgeschwindigkeiten ermöglichen; die Flüchtigkeit von Sulfiden ist vernachlässigbar, und die Bildung niedrigschmelzender Metall-Metallsulfid-Eutektika (Fe-FeS: 985°C; Ni-NiS: 645°C; Ni-Ni₃S₂: 637°C) ist unter den Bedingungen an der Oberfläche von Wärmetauschern im Kessel von Müllverbrennungsanlagen ebenfalls noch ohne Relevanz. In einer nur unvollständig ausgebrannten Rauchgasmischung, ist das wahrscheinlichste Verbrennungsprodukt schwefelhaltiger Substanz Schwefelwasserstoff (H₂S), bei dessen Zersetzung sich eine maximale Schwefelaktivität im Bereich von 10⁻⁷ (250°C) bzw. 10⁻⁵ (550°C) einstellen kann (Tabelle 3-1; reduzierter Sauerstoffgehalt); bei der niedrigen Sauerstoffaktivität unter einer bestehenden, in Gegenwart einer ausgebrannten Rauchgasmischung gebildeten Oxidschicht können sich durch Zersetzung eindringender Schwefeloxide (SO₂; Tabelle 3-2) Schwefelaktivitäten von bis zu 10⁻⁴ einstellen, die der Hälfte des SO₂-Partialdrucks in der einwirkenden Gas-Atmosphäre entsprechen. Die Untersuchungen zur reinen Sulfidierung, in Abwesenheit von Sauerstoff und Chlor, sind zahlreich [Mro1984, You1980]. Charakteristisch für die Sulfidierung ist die Ausbildung grobkristalliner und kompakter Sulfidlagen in Kontakt mit dem schwefelhaltigen Gas, gefolgt von einer inneren, feinkristallinen und porösen Schicht – für reine Metalle und gegebenenfalls auch für Legierungen – vom gleichen Sulfid, aus dem auch der äußere Bereich der Korrosionsprodukt-Schicht aufgebaut ist; Ursache dafür ist die hohe Beweglichkeit der Metalle/Metallkationen im Sulfid, eine daraus resultierende Porosität an der Grenzfläche Metall/Sulfid – bedingt durch die Auswärtsdiffusion des Metalls –, die zur lokalen bis nahezu vollständigen Ablösung der bis dahin schnell-gewachsenen, aus kolumnaren Kristalliten bestehenden Schicht führt; durch Dissoziation des Sulfides an der Unterseite der abgespaltenen Lagen freigesetzter Schwefel reagiert erneut mit dem Metall, zum feinkristallinen und porösen Sulfid. Diesen Wachstumsmechanismus von Sulfidschichten, der auch bei der Oxidation möglich ist – sofern der Stofftransport im Oxid vornehmlich über Metall- bzw. Kationendiffusion erfolgt –, aber nicht so markant hervortritt, bestätigen u.a. auch neuere Untersuchungen zur Sulfidierung ferritischer und austenitischer Stähle sowie von Eisen-Chrom-Modell-Legierungen im Temperaturbereich 400 bis 700°C, in H₂S-haltigem Gas mit einer Schwefelaktivität von 6×10⁻¹¹ (400°C) bis 2×10⁻⁶ (700°C) [Schu1998], wobei für austenitische Stähle die Abspaltung der äußeren (Eisen-)Sulfidlagen erst ab 600°C auftritt; die Eisen-Chrom-Legierungen (≥ 20% Cr) sowie der untersuchte austenitische Stahl (18Cr-10Ni-Ti) bilden eine die Sulfidierungsgeschwindigkeit mindernde FeCr₂S₄-Lage aus, zwischen grobkristallinem äußeren und feinkristallinem inneren Eisensulfid. Als erhöht beständig gegenüber Sulfidierung bei niedriger Sauerstoffaktivität haben insbesondere chromhaltige Legierungen (> 17-25% Cr) zu gelten, nicht zuletzt auch in Anbetracht der geringen, zur Oxidation solcher Legierungen erforderlichen Sauerstoffaktivität; Aluminium sowie bereits geringe Gehalte an Silizium verbessern die Sulfidierungsbeständigkeit von (ferritischen) Stählen, zumindest bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C [You1980]; weitere Legierungselemente wie Niob, Molybdän, Wolfram und vor allem Vanadium können die Bildung die Auswärtsdiffusion von Metallen und damit die Korrosion hemmender Sulfid-Lagen im Inneren der Korrosionsprodukt-Schicht zusätzlich unterstützen [Str1989a, Str1993].

Hinsichtlich des Korrosionsverhaltens metallischer Werkstoffe in Gegenwart einer nur unvollständig ausgebrannten Rauchgasmischung, stellen die Chlorierung durch Cl₂/HCl, in Abwesenheit schwefel- und sauerstoffhaltiger Gase, sowie die Sulfidierung durch S₂/H₂S, ohne

Einfluß von Chlor und Sauerstoff, lediglich zwei Grenzfälle dar, die in ihrer reinen Form wohl nicht auftreten; vielmehr enthalten die auf die Materialien einwirkenden Gase sowohl chlor- als auch schwefelhaltige Komponenten und zudem vergleichsweise hohe Mengen an Sauerstoff, wenn auch gebunden in CO/CO₂ oder H₂O und damit bei reduzierter Sauerstoffaktivität; letztere reicht aus, um Oxide der Materialbestandteile – Eisen, Nickel, Chrom – zu bilden (Tabelle 3-1; reduzierter Sauerstoffgehalt). Diesen Bedingungen näher, kommen Untersuchungen zur Korrosion in komplexer zusammengesetzten Gasen mit niedriger Sauerstoffaktivität, z.B. in Argon-H₂-HCl-H₂S-H₂O-CO-CO₂-Gemischen, bei Temperaturen zwischen 350 und 750°C [Haa1992c]; denen zufolge nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit niedrig- und hochlegierter Stähle, im Vergleich zur chlorfreien Atmosphäre, durch 500 vppm im Gas signifikant zu (450°C), begleitet von höherer Porosität und schlechterer Haftung einer im äußeren, dem Gas nahen Bereich vornehmlich aus eisenreichen Sulfiden bestehenden Zunderschicht; einer der vorgeschlagenen Mechanismen der beschleunigten Korrosion ist die Sulfidbildung über flüchtiges Eisenchlorid, also durch einen der *aktiven Oxidation* vergleichbaren Vorgang. Andere Untersuchungen [Bro1983, Bro1985, Lat1991, May1983] implizieren ähnliche Schlüsse: dass sich die Gegenwart von chlorhaltigen Gasen auf die Sulfidierung bei niedriger Sauerstoffaktivität insbesondere auf Porosität und Haftung der aus Sulfiden, teils aus Sulfiden und Oxiden aufgebauten Korrosionsprodukt-Schichten auswirkt, verbunden mit einer Beschleunigung der Korrosion bei 400°C um einen Faktor 1,7 bzw. 3,5 durch 240 und 2000 vppm HCl im Reaktionsgas, sowie um einen Faktor 5 bei 500°C [Dan1989]. Im Falle hochlegierter Stähle kann ein gewisser Schutz von der Bildung chrom- und siliziumhaltiger Oxide unter einer äußeren, eisenreichen Sulfidschicht ausgehen [Haa1992c], während Eisenbasislegierungen allein mit hohem Siliziumgehalt (Durichlor 51: 11% Si) nur einen äußerst geringen Korrosionswiderstand aufweisen, in gleichzeitig chlorierend und sulfidierend wirkenden Atmosphären, in Abwesenheit von Sauerstoff (bei 400°C) [San1973].

3.3 Korrosion durch die Gasphase, bei hohem Sauerstoffgehalt

Der hohe Sauerstoffgehalt vollständig ausgebrannter Rauchgase stabilisiert nicht nur die Oxide von Materialbestandteilen, deren Bildung hinsichtlich möglichst geringer Korrosion wünschenswert ist, sondern bewirkt auch, dass, im Vergleich zum unvollständigen Ausbrand, die Aktivität molekularen Schwefels deutlich niedriger und die des molekularen Chlors höher ist (Tabelle 3-1). Die in Kontakt mit einer solchen Gasmischung stabilen Korrosionsprodukt-Phasen sind bei 250°C Sulfate – Fe₂(SO₄)₃, Cr₂(SO₄)₃, NiSO₄ –, unter denen dann Oxide, Sulfide (nur nach Zersetzung in die Korrosionsproduktschicht eingedrungener Schwefeloxide) sowie Chloride entstehen können, insbesondere auch gasförmiges (FeCl₃)_x, durch reaktive Verdampfung von FeCl₂ (Abbildungen 3-1, 3-3 und 3-5); bei 550°C sind in Kontakt mit der Gasphase stabile Korrosionsprodukte Sulfate und/oder Oxide – Fe₂O₃, Cr₂O₃/Cr₂(SO₄)₃, NiO/NiSO₄ –, unter denen die entsprechenden Sulfide, kondensierte und, in zunehmenden Maße, gasförmige Chloride gebildet werden können: durch physikalische Verdampfung oder reaktive Verdampfung des Metalls (nur FeCl₂), durch reaktive Verdampfung kondensierter Chloride sowie insbesondere auch durch Reaktionen der Oxide (Abbildungen 3-2, 3-4, 3-6). Wenn einige dieser Korrosionsprodukte mit Bestandteilen der sich, parallel zur Korrosion durch die Gasphase, auf den Bauteilen im Kessel von Müllverbrennungsanlagen abscheidenden Beläge kommen, ist eine Bildung niedrigschmelzender Eutektika möglich und eine *hot corrosion* vom Typ II denkbar (siehe dazu Abschnitt 3.1), wobei die Sulfate von Eisen, Chrom und Nickel, bei den an der Oberfläche der Wärmetauscher herrschenden Temperatu-

ren, wohl eine solche Schmelzenbildung nicht verursachen können, sehr wohl aber die Chloride, insbesondere Eisenchloride: das gasförmig entstehende FeCl_3 schon bei 156°C (gemeinsam mit NaCl); das feste oder gasförmige FeCl_2 ab 355°C (mit KCl ; Tabelle 2-5).

Die Korrosion in gleichzeitig oxidierenden und chlorierenden Gasmischungen mittlerer bis hoher Temperatur ist mittlerweile Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen; neuere Ergebnisse lassen sich in Liu1999, Schw2000 a-c und Sto2000 a-b finden. Bei für die Müllverbrennung relevanten HCl -Konzentrationen, ist vielfach die im Abschnitt 3.1 bereits ausführlich erläuterte *aktive Oxidation* als wesentlicher Schädigungsmechanismus ausgemacht worden, insbesondere für die Legierungselemente Eisen und Chrom, und zumindest für Temperaturen um 500°C und höher [Spi1995, Spi1996, Zah2000]; im Falle von Nickel ist der Anteil in die Gasphase entweichender Chloride ($\text{NiCl}_2(\text{g})$), im Vergleich zu den anderen beiden Metallen, größer, bedingt durch die geringere Stabilität des Nickeloxids (NiO) und eine demzufolge geringere Neigung zur Oxidation des Chlorids [Zah2000]; ein Abdampfen von Oxid als Chlorid kann bei hohen Temperaturen – z.B. für Chromoxid bei 900°C (500-1500 vppm HCl) [Bra1989] – sowie bei höheren Chlorwasserstoff-Konzentrationen – z.B. 1000-3000 vppm für Eisenoxide (500°C) [Bra1990] – von Bedeutung sein. Der Aufbau bei der *aktiven Oxidation* von Legierungen entstehender Zunderschichten richtet sich dabei im wesentlichen nach dem Dampfdruck der sich bildenden Chloride und der thermodynamischen Stabilität der Oxide, d.h.: Metalle, deren Chloride einen hohen Dampfdruck aufweisen und deren Oxide eines hohen Bildungsdruckes an Sauerstoff bedürfen, gehen entweder in die Gasphase verloren oder finden sich im äußeren Bereich der Zunderschicht, als Oxid wieder (Nickel, Eisen), während gasförmige Chloride sehr stabile Oxide bildender Metalle schon bei sehr niedriger Sauerstoffaktivität, in oder unter einer Schicht anderer Oxide, also bevorzugt in Materialnähe oxidieren (Chrom); kondensierte/feste Metallchloride, insbesondere solche, die nur wenig flüchtig sind (Nickel; unterhalb von 400°C), bilden Lagen am Übergang zwischen Material und Zunderschicht [Zah2000]. Eine gewisse Unklarheit herrscht immer noch darüber, wie Chlor, vermutlich vorzugsweise als bi-atomares Cl_2 [Abe1997], eine bereits bestehende Oxidschicht durchdringen kann, um selbst bei voroxidiertem Material (Stähle) zur Chloridbildung an der Grenzfläche Metall/Oxid zu führen bzw. *aktive Oxidation* auszulösen [Spi1995, Spi1996]; desweiteren gibt die gesichtete Literatur keinen Aufschluss darüber, ob die *aktive Oxidation* von Eisen auch noch deutlich unterhalb von 400°C und bei Chloraktivitäten $< 10^{-4}$, also unter Verdampferbedingungen, der vorherrschende Mechanismus der Korrosion von Stählen ist. Experimentell bestätigt worden ist dagegen, dass sich im Anfangstadium einer Korrosion in gleichzeitig oxidierend und chlorierend wirkenden Gasen, wenn blanke Materialoberflächen einem solchen Medium ausgesetzt sind, neben Oxiden auch kondensierte Chloride von Materialbestandteilen bilden, die fortan das Wachstum der Zunderschicht negativ beeinflussen [Ree1993]. Materialien mit hohem Widerstand in oxidierend und chlorierend wirkenden Atmosphären, bei mittleren Temperaturen (600°C) sind insbesondere chrom- und siliziumhaltige Legierungen, z.B. Fe-15Cr-5Si [Zah1999].

Die simultane Wirkung von Schwefeloxiden (SO_2/SO_3) und Sauerstoff auf die Legierungselemente Eisen, Chrom und Nickel, in Form der reinen Metalle, sind Gegenstand von Untersuchungen bei mittleren ($500\text{-}600^\circ\text{C}$; Verdampferbedingungen) bis hohen Temperaturen ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$) gewesen [And1995, Haf1983, Hol1989], bei denen das Verhältnis $\text{SO}_2:\text{O}_2$ im Reaktionsgas ($\geq 1:24$) allerdings immer deutlich über dem im Kessel von Müllverbrennungsanlagen zu erwartenden lag (1:700; Tabelle 3-1); besonders hohe Korrosionsgeschwindig-

keiten sind für Eisen und Nickel dann beobachtet worden, wenn sich in Kontakt mit der Gasphase Sulfate – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder NiSO_4 – bilden bzw. aus thermodynamischer Sicht bilden können (NiSO_4), die dann, mittels aus dem Material nachgelieferten Metalls, in ein Netzwerk aus Oxiden und Sulfiden zerfallen [Haf1983, Hol1989]; im Falle von Chrom ist ebenfalls ein vergleichsweise hoher Sulfid-Gehalt im Korrosionsprodukt festzustellen, wenn Sulfat an der Grenzfläche mit dem Gas entsteht, doch konzentriert sich das Chromsulfid auf eine Zone nahe der Metalloberfläche und bildet kein Netz "schneller" Diffusionswege durch den auf die Oxide entfallenden Bereich in der Zunderschicht aus [Haf1983]. Für den Bedingungen in Müllverbrennungsanlagen näher kommende Gaszusammensetzungen ($\text{SO}_2:\text{O}_2 = 1:200$) ist, bei 500 bzw. 600°C, an bereits voroxidierten Proben, kein bemerkenswerter Einfluss von SO_2 auf die Oxidation niedrig- und hochlegierter Stähle beobachtet worden [Spi1995, Spi1996]; obwohl Sulfate der Legierungselemente in Kontakt mit dem Gas thermodynamisch stabil sind, entstehen diese nicht – sehr wahrscheinlich aufgrund einer kinetischer Hemmung der Reaktion von SO_2 und O_2 mit den Oxiden – und ebenso ist keine Sulfidbildung festgestellt worden, da die die Materialien bedeckenden Oxidschichten offenbar dicht sind hinsichtlich SO_2 und eine sich an der Oxidoberfläche einstellende Schwefelaktivität zur Sulfidbildung bei weitem nicht ausreicht, und schon gar nicht nach Diffusion atomaren oder molekularen Schwefels durch die Oxidschicht. Es ist jedoch anzunehmen, dass eine Oxidschicht, nach einiger Zeit von Korrosion allein durch Sauerstoff, eine für Rissbildung kritische Dicke erreicht, vor allem bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung durch Vibration o.ä., so dass Schwefeloxide leicht in die Schicht eindringen können und das Material, bei der reduzierten Sauerstoffaktivität im Inneren und unter der Schicht, sulfidieren (siehe Tabelle 3-2), begleitet von einer merklichen Beschleunigung der Korrosion. Ein paralleles Wachstum von Oxiden und Sulfiden im Anfangsstadium von Korrosion kann für vollständig ausgebrannte Rauchgase der Müllverbrennung ausgeschlossen werden, aufgrund der nur sehr geringen Schwefelaktivität in Gasmischung mit einem Schwefeldioxid/Sauerstoff-Verhältnis von 1:700.

In Gasen, die Sauerstoff und sowohl Schwefeloxide als auch Chlorwasserstoff enthalten, entstehen für voroxidierte, niedrig- und hochlegierte Stähle an der Grenzfläche Material/Oxid Chloride und Sulfide von Legierungsbestandteilen (bei 500 bzw. 600°C) [Spi1995, Spi1996]; Chlorwasserstoff bzw. Chlor schädigt die vorgebildete Oxidschicht und anschließend dringen Chlorwasserstoff und Schwefeloxide bis zum Material vor, wobei für die sich unter der Oxidschicht einstellenden Bedingungen in etwa das im vorhergehenden Abschnitt, für Atmosphären mit niedriger Sauerstoffaktivität gesagte gilt; relativ zur lediglich O_2 und HCl enthaltenden Atmosphäre, wirkt sich zusätzliches SO_2 , bedingt durch die Konkurrenz der Sulfidbildung zur Entstehung der wesentlich schädlicheren Chloride, mindernd auf die Korrosion aus, während die Korrosion im Vergleich zu einem HCl -freien, O_2 - und SO_2 -haltigen Reaktionsgas deutlich zunimmt [Spi1995, Spi1996]. Die Ergebnisse vergleichbarer Untersuchungen zeigen ebenfalls, dass die Korrosivität eines synthetischen Rauchgases mit dessen HCl -Gehalt merklich ansteigt, für niedrig- bis mittellegierte Stähle begleitet von der Bildung einer porösen und brüchigen Oxidschicht, die bereits optisch den Eindruck einer nur geringen Schutzwirkung macht [May1980]. Wird bei der Durchführung solcher Experimente zusätzlich das in Rauchgasen enthaltene Wasser (10%) berücksichtigt, ist ein erheblicher Rückgang von Korrosion zu verzeichnen, vor allem für in der entsprechenden wasserfreien Atmosphäre nur wenig beständige Materialien, im zitierten Beispiel für austenitische Eisenbasislegierungen [Smi1995]; als Ursache wird ein positiver Einfluss des Wassers auf die Integrität der sich bildenden Oxidschichten angeführt, der vermutlich daraus resultiert, dass Wasser die

Chloraktivität im Gas erheblich absenkt, vor allem auch wenn ersteres gemeinsam mit HCl in eine vorgeschädigte Schicht eindringt. Materialien, von denen ein hoher Widerstand gegenüber Korrosion durch vollständig ausgebrannte Rauchgase der Müllverbrennung, insbesondere bei den Oberflächen-Temperaturen der Überhitzer, erwartet werden kann, sind solche mit ausreichend Chrom (27-28%) und Silizium (2,5-3%) [Bri1992] oder Chrom (21,5%) und Molybdän (3-9%) [Smi1995], wobei die Wahl des höherwertigen Nickels als Basismaterial – anstelle von Eisen – eine Frage von Kosten und Nutzen ist.

3.4 Korrosion in Gegenwart von Belägen

Der Einfluss sich auf den Bauteilen im Kessel von Müllverbrennungsanlagen abscheidender Beläge – aus Chloriden, Sulfaten, Silikaten u.a. bestehender Salzmischungen – auf die Korrosion von Werkstoffen resultiert weniger aus direkten Reaktionen solcher Salze mit dem (metallischen) Material, als dass einige von diesen in Wechselwirkung mit sich bildenden (festen) Korrosionsprodukten treten, die entstehenden Korrosionsproduktschichten schädigen und somit den Transport korrosiver Agenzien bzw. der an Korrosionsreaktionen beteiligten Materialbestandteile in einer solchen Schicht mitunter erheblich beschleunigen können. So ist, z.B., von Alkali- und Erdalkali-Chloriden bekannt, dass diese, im festen Zustand auf einen voroxidierten Stahl aufgebracht, zu lokalem Aufreißen und Abplatzen einer Oxidschicht führen können, verbunden mit einer erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit des darunterliegenden Materiales, unabhängig davon, ob das betreffende Metall-Chlorid im festen Zustand verbleibt oder während des Korrosionsvorganges aufschmilzt; chlorhaltige Korrosionsprodukte unterhalb der vorgebildeten Zunderschicht und die Charakteristika *einer chlor-katalysierten aktiven Oxidation* weisen auf die (intermediäre) Bildung chlorhaltigen Gases hin, das Produkt von Reaktionen des aufgebrachten Chlorides mit den Oxiden in der Zunderschicht sein kann [Gra1990, Ree1992]. Von den typischen Legierungselementen Eisen, Chrom und Nickel setzt sich insbesondere das bei der Hochtemperatur-Korrosion entstehende Oxid des Chroms (Cr_2O_3) in Gegenwart von Natriumchlorid zu Natriumchromat (Na_2CrO_4) um und verliert dadurch seine Schutzwirkung auf das Metall [Hir1989], was im wesentlichen auch als Ursache dafür anzusehen ist, dass, gegenüber einer Korrosion durch chloridreiche Salzmischungen, insbesondere geschmolzenen, die typischen (rostfreien) Ni-Cr-Stähle einen mitunter geringeren Widerstand entwickeln als niedriglegierte Kohlenstoffstähle [Dan1988]; eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in Gegenwart von (Natrium-)Chloriden kann von Siliziumgehalten $> 2,5$ Massen-% (für austenitische Stähle) erwartet werden, da das Oxid SiO_2 , vor allem unterhalb von 750°C , nur unwesentlich mit NaCl zu reagieren scheint [Hir1989]. Im Falle eisenhaltiger Legierungen können niedrigschmelzende Eisenchlorid-Eutektika, von denen wohl insbesondere das KCl-FeCl_2 -(355°C) und das NaCl-FeCl_2 -Eutektikum (370°C) im Kessel von Müllverbrennungsanlagen von Bedeutung sind, zur Bildung von schmelzflüssigen, die Korrosion von Stählen beschleunigenden Chlorid-Mischungen beitragen [Spi1999], wobei ein lokales Einsetzen dieser chlorid-induzierten Korrosion – dort, wo aus einer Ablagerung auf der Materialoberfläche stammendes Alkali-Chlorid mit als Korrosionsprodukt gebildetem Eisenchlorid in Berührung kommt – die Ausbildung einer geschlossenen, die Korrosionsgeschwindigkeit reduzierenden Oxidschicht erheblich erschweren kann [Schr2001]. In Gegenwart geschmolzener Chloride/Chloridmischungen, scheint mitunter eine Form von *hot corrosion* – die Auflösung und Ausscheidung sich bildender Oxide von Materialbestandteilen – am Mechanismus der Korrosion beteiligt zu sein [Spi1999], so dass Oxid-Löslichkeiten und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze selber bzw.

einer auf diese einwirkenden Gasphase von Relevanz für den Materialverlust ist; aus Messungen der Löslichkeit einiger Oxide von technischem Interesse (Fe_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 ...) in Chloridschmelzen (NaCl-KCl , 727°C) ergeben sich qualitativ ähnliche Verläufe mit der Basizität der Schmelze wie für geschmolzenes Natriumsulfat (siehe Abbildung 3-9), wenn auch die jeweils verwendeten Basizitätsskalen (pO^{2-} bzw. pNa_2O) nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind. Für die Bedingungen im Kessel von Müllverbrennungsanlagen ist ein Bereich auf der Skala der vom Wasser- und Chlorwasserstoffgehalt der Rauchgase beeinflussten Basizität in Natrium-Kalium-Chlorid-Schmelzen¹² maßgeblich, in dem Chromoxid eine im Vergleich zu den anderen Oxiden hohe Löslichkeit (als Chromat(VI)) aufweist [Ish2000]. Folglich kann von Materialien, die einerseits Eisenchloride als eines der wesentlichen Korrosionsprodukte bilden und deren Widerstand gegenüber Oxidation auf der Ausbildung von Chromoxid beruht (hochlegierte ferritische Stähle, austenitische Stähle mit hohem Eisenanteil) kein besonders hoher Widerstand gegenüber einer Korrosion durch reine Chloridschmelzen (bei für den Kessel von Müllverbrennungsanlagen typischen Rauchgaszusammensetzungen) erwartet werden, so dass diese insbesondere für die Verdampfer ungeeignet scheinen; eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ist mit zunehmendem Nickel- (Bildung des relativ hoch-schmelzenden Nickelchlorids NiCl_2) und Siliziumgehalt sowie von solchen Legierungselemente zu erwarten, deren Oxide basisch in Lösung gehen (Mo, V, W), die Schmelze saurer machen und dadurch die (basische) Chromoxid-Löslichkeit reduzieren [Ish2000], was zum Teil auch experimentell gefunden worden ist [Ots1993].

Anders als von festen Chloriden, geht von festen Sulfaten keine erhebliche Beschleunigung der Korrosion (Oxidbildung) aus, es sei denn, dass diese gemeinsam mit Korrosionsprodukten – Chloriden und Sulfaten von Materialbestandteilen – aufschmelzen (*low-temperature hot corrosion*); vermutlich kann insbesondere Eisenchlorid bereits bei Temperaturen um 500°C die Entstehung von Alkali-Erdalkali-Sulfat-Schmelzen begünstigen, während die Chloride von Nickel und Chrom erst bei höheren Temperaturen ($> 600^\circ\text{C}$, in Abwesenheit von Eisenchlorid) zur Schmelzenbildung beitragen [Schr2001]; für die Beteiligung der Sulfate von Materialbestandteilen an einer Schmelzenbildung sind, für den Temperaturbereich, in dem die betreffenden Sulfatschmelzen auftreten können, die sich im Kessel von Müllverbrennungsanlagen einstellenden SO_2/SO_3 -Aktivitäten wohl zu gering. Eine weitere Ursache der Schmelzenbildung, und damit zur Beschleunigung von Korrosion, bei Temperaturen, bei denen (reine) Sulfate eigentlich im festen Zustand vorliegen sollten, kann in der Entstehung von Sulfat-Oxid-Eutektika ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{O}$ ab 550°C) liegen, welche für die Oxidation von Legierungen Fe-5Cr und Fe-5Al bei 750°C , in Gegenwart von Na_2SO_4 beobachtet worden ist, nicht jedoch für reines Nickel, Nickel-Chrom- oder Eisen-Chrom-Legierungen mit höherem Chrom- oder Aluminiumgehalt [Shi1995]. Unabhängig davon, ob sich die Sulfatschmelze mit oder ohne (*high-temperature hot corrosion*) Beteiligung von Korrosionsprodukten bilden kann, sind die Basizität und deren zeitliche Änderung – durch Reaktionen der Schmelzebestandteile, insbesondere von SO_2/SO_3 , Auflösung von Korrosionsprodukten oder Einwirken einer Gasphase auf die Schmelze – entscheidend für den Mechanismus und den Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionsgeschwindigkeit [Goe1973, Rap1990, Rap1994]:

¹² Die Basizität von Chloridschmelzen nimmt mit steigendem Wassergehalt im Gas zu und sinkt mit zunehmender Chlorwasserstoff-Konzentration.

- I. In einem ersten Fall mag der Verlust der Schmelze an SO_3 durch Sulfidierung von Materialbestandteilen maßgeblich sein, wodurch die Schmelze an der Grenzfläche mit einer bestehenden Oxidschicht lokal basischer wird; durch sauren Aufschluss des schichtbildenden Oxides nimmt die Basizität der Schmelze zusätzlich leicht zu und die Oxid-Löslichkeit an der Grenzfläche Schmelze/Oxid ab. Übersteigt auf Dauer der SO_3 -Verlust die Nachlieferung aus der Gasphase – wenn diese nur wenig SO_2/SO_3 enthält oder der Weg von einer Grenzfläche Schmelze/Gas entsprechend weit ist (ausgedehnter Schmelzefilm) –, kann die dem Löslichkeitsminimum des Oxides entsprechende Basizität der Schmelze überschritten werden, so dass das Oxid fortan basisch aufgeschlossen wird (Abbildung 3-9); sofern dann auch der Verbrauch von O^{2-} beim basischen Aufschluss den SO_3 -Verlust nicht ausgleichen kann, stellt sich mit der Zeit ein negativer Löslichkeitsgradient zwischen der Grenzfläche Schmelze/Oxid und dem Inneren der Schmelze ein, d.h. die Voraussetzungen für einen anhaltenden Abbau der Oxidschicht und hohe Korrosionsgeschwindigkeit sind gegeben. Dem entgegen wirken Legierungsbestandteile, die die Sulfidierungsbeständigkeit des auf dem vorzugsweise sauer in Lösung gehende Oxide bildenden Metall basierenden Materiales erhöhen – z.B. Chrom in Eisen- und Nickelbasislegierungen –, oder aber solche, die einen gewissen Anteil an basisch aufschließbaren Oxiden in die Oxidschicht einbringen – z.B. Chrom- oder Molybdänoxide –, deren Auflösung durch die Schmelze die Basizität im Regime des sauren Aufschlusses der Oxide des Basismetalles halten, so dass letztere nicht übermäßig in Lösung gehen (kein negativer Löslichkeitsgradient) und die Korrosion des Materiales mindern können. Ein Übergang vom, in diesem Falle, harmloseren, sauren Aufschluss der Oxide des Basismetalles zum fatalen basischen Aufschluss ist ebenfalls dann möglich, wenn diese Oxide mit hoher Geschwindigkeit unter der Schmelze gebildet werden und sich der Ort der Reduktion (von SO_3) an der Grenzfläche Schmelze/Oxid befindet (Abbildung 3-10, links).
- II. Andererseits ist es möglich, dass die Oxide des Basismetalles aus einer bereits bestehenden Zunderschicht sauer in Lösung gehen und die Grenzfläche Schmelze/Oxid der Ort der sich fortsetzenden Oxidbildung ist, ohne dass ein Übergang ins Regime des basischen Aufschlusses stattfinden muss – z.B., wenn die SO_2/SO_3 -Konzentration im auf die Schmelze einwirkenden Gas hoch ist und der Weg durch die Schmelze entsprechend kurz (dünner Film). Sobald Metallionen in ausreichender Konzentration in die Schmelze übergegangen sind, die Grenzfläche mit einem sauerstoffhaltigen Gas erreichen und dort zu einem Ion höherer Wertigkeit oxidiert werden können – z.B. $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{e}^-$ –, verschiebt sich der Ort der Reduktion bei der Oxidbildung an die Grenzfläche Schmelze/Gas, gehen dort O^{2-} -Ionen in Lösung und ein negativer Löslichkeitsgradient zwischen der Grenzfläche Schmelze/Oxidschicht und dem Inneren der Schmelze kann sich für sauer in Lösung gehende Oxide entwickeln; die Folge ist ein Abbau der Oxidschicht mit anhaltend hoher Geschwindigkeit (Abbildung 3-10, rechts). Ein Legierungselement, dessen Oxide basisch aufgeschlossen werden können, würde die Auflösung der sauer in Lösung gehenden Oxide des Basismetalles zunächst begünstigen, den Wechsel des Ortes der Reduktion der Oxidbildung beschleunigen, anschließend aber als schutzschicht-bildendes Oxid in Frage kommen, das in der Schmelze nicht ausfällt (kein negativer Löslichkeitsgradient für basisch in Lösung gehende Oxide), sondern sich lediglich bis zur Sättigung anreichert; jedoch muss die (molare) Konzentration des betreffenden Elementes

(Chrom, Aluminium) in der Legierung relativ hoch sein, damit sich eine deckende Schicht dessen Oxides auch tatsächlich ausbilden kann.

Neben den vorgestellten Szenarien einer *hot corrosion* in Sulfat- bzw. sulfatreichen Schmelzen sind sicherlich noch weitere denkbar, die mehr als die Auflösung eines bzw. zweier Oxide berücksichtigen oder aber auch Mischformen zwischen den beschriebenen Grenzfällen darstellen. Bei Übertragung auf Chloridschmelzen tritt gelöstes HCl/Cl₂ (Säure) an die Stelle des SO₃ in Sulfatschmelzen, deren Verbrauch mit einer Chlorierung des korrodierenden Materiales verbunden ist; eine gegenläufige Metall-Ionendiffusion, die die Reduktion bei der Oxidbildung an die Grenzfläche Schmelze/Gas zu transportieren vermag, kann in den vergleichsweise basischen Chloridschmelzen, bei reduzierter Sauerstoffaktivität in der Schmelze über Metallat-Ionen unterschiedlicher Metall-Wertigkeit erfolgen, z.B. durch Bildung von Chromat(III) an der Grenzfläche Schmelze/Oxid und Oxidation zu Chromat(VI) an der Grenzfläche Schmelze/Gas.

Die auf den Wärmetauschern im Kessel von Müllverbrennungsanlagen (auf der Oberfläche von Überhitzern) zu erwartenden Sulfatschmelzen sind komplex, können eine Reihe die Basisizität beeinflussender Kationen (Natrium, Kalium, Calcium, Zink, Blei) sowie mehr oder minder hohe Anteile an Chlorid enthalten (sulfatreiche Sulfat-Chlorid-Schmelzen); die für die Korrosion durch solche Schmelzen relevanten Basizitätsbereiche sind unbekannt – bzw. geeignete Basizitätsskalen sind noch nicht erarbeitet worden – und zudem fehlen entsprechende Messungen der Löslichkeit in Frage kommender Oxide; einzig für ein eutektisches NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄-Gemisch sind Löslichkeiten bei 550°C bekannt [Ish2000]. Experimente mit aussichtsreichen Materialien für Überhitzer in Müllverbrennungsanlagen legen nahe, dass durch Chrom und Molybdän eine Schutzwirkung gegenüber Korrosion in Gegenwart von Sulfatschmelzen mit nicht allzu hohem Chloridgehalt erreicht werden kann, wobei Nickel, bei vergleichbaren Chromgehalten, die Korrosionsbeständigkeit von Legierungen eher verschlechtert [Ots1993]. Andere Untersuchungen, die die Korrosionsbeanspruchung mithilfe aus dem Kessel von Müllverbrennungsanlagen stammender und über ein Reaktionsgas reaktiver Ablagerungen simulieren, weisen ebenfalls auf einen positiven Einfluss der Chromoxid-Bildung auf die Korrosionsbeständigkeit hin [Spi1996], zeigen aber auch, dass, u.a., eine möglichst minimale Neigung zur Bildung von (Eisen-)Chloriden (durch Silizium in Stählen) sowie von Chromoxid verschiedener Oxide mitausschlaggebend für einen hohen Korrosionswiderstand in Gegenwart (schmelzbarer) sulfatreicher Salzmischungen sind; beides reduziert die Anfälligkeit des Materiales für eine lokal einsetzende, schmelzen-induzierte Beschleunigung der Korrosion [Schr2001].

3.5 Downtime Corrosion

Während Stillstandzeiten des Kessels, vermögen einige der auf den Wärmetauschern abgelagerten Salze, insbesondere Kalium-, Zink- und andere Metall-Chloride, Wasser aus der Umgebung aufzunehmen und sich in feuchte, schmierige Beläge zu verwandeln, die im Verdacht stehen, die Korrosion der Bauteile voranzutreiben [Alb1997]. Eine solche *downtime corrosion* mag dabei nicht die Hauptursache der relativ geringen Bauteilstandzeiten sein, kann jedoch den aggressiven Rauchgasen und Salzsäuren, nach erneutem Anfahren des Kessels, den Weg für den Korrosionsangriff ebnen. Andererseits begünstigen für Müllverbrennungsanlagen typische Korrosionsprodukte wie Chloride und Sulfide wiederum das

Auftreten von *downtime corrosion*, so dass sich ein für die Standzeit der Wärmetauscher sehr ungünstiges Wechselspiel von Hoch- und Niedertemperatur-Korrosionsbeanspruchungen ergeben kann, wenn die im Betrieb entstehenden Korrosionsprodukte und Ablagerungen nicht sorgfältig entfernt werden. Systematische Untersuchungen zum Auftreten von *downtime corrosion* infolge einer Hochtemperatur-Korrosionsbeanspruchung sind unter den Bedingungen in Kohlevergasungsanlagen durchgeführt worden [Per1988].

Downtime corrosion kann sich als beschleunigter, ebenmäßiger Rückbau der Materialoberfläche, als interkristalliner Angriff oder, wie in den meisten Fällen, als Lochfraß äußern. Letzterer kann Folge der Ausbildung eines Belüftungselementes sein – d.h. die Oxidation (Metall-Auflösung) findet unter Resten von Korrosionsprodukten und Ablagerungen statt – oder es entsteht eine Aktiv/Passiv-Zelle, nach lokaler Verletzung einer passivierenden Oxidschicht; den elektrischen Kontakt zwischen dem Ort der Oxidation und dem der Reduktion bildet einerseits der korrodierende, metallische Werkstoff, andererseits die durch Hydrolyse von Ablagerungsbestandteilen und den Produkten der Hochtemperatur-Korrosion entstehende, konzentrierte Salzlösung. Die Inkubationszeit der Lochbildung beträgt bei 65°C mitunter nur wenige Minuten. Legierungen mit vergleichsweise geringer Neigung zu *downtime corrosion* sind solche mit hohen Gehalten an Molybdän, wobei die Gefahr der Ausscheidung von Sprödphasen während des Betriebes (Überhitzer) eine Anpassung des Molybdängehaltes an das betreffende Legierungssystem erfordert [Per1988].

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die rauchgasseitige Korrosion von Bauteilen im Hochtemperatur-Bereich des Kessels von (Haus-)Müllverbrennungsanlagen resultiert aus komplexen, vornehmlich chemischen Wechselwirkungen der als Werkstoff verwendeten (metallischen) Materialien mit dem chlor- und schwefelhaltigen Verbrennungsgas, und sich auf der Bauteiloberfläche abscheidenden Belägen. In besonderem Maße betroffene Bauteile sind die Rohrwände des ersten, sich unmittelbar an den Feuerraum (Brennkammer) anschließenden Kesselzuges, oberhalb einer keramischen Verkleidung, sowie die führenden der im Rauchgasstrom hängend montierten Berührungsheizflächen, insbesondere dann, wenn diese zur End-Überhitzung des im Kessel erzeugten Wasserdampfes genutzt werden. Seitens der Rauchgase hat der Angriff der chlorhaltigen Bestandteile (Chlorwasserstoff/Chlor) als kritisch zu gelten, die, in oxidierender Atmosphäre, das Wachstum von Oxiden derart beeinflussen, dass die gewünschten, möglichst riss- und porenarmen oxidischen Schutzschichten nicht entstehen; in Rauchgasmischungen mit reduziertem Sauerstoffgehalt, die durch Nachverbrennung von Brennstoffpartikeln im Gasstrom sowie bei unzureichender Durchmischung (lokal) auftreten können, sowie unter einer bereits bestehenden Oxidschicht, sind Reaktionen schwefelhaltiger Komponenten von Bedeutung für den eintretenden Materialverlust. Die Aggressivität sich auf den Bauteiloberflächen abscheidender Beläge wird maßgeblich von deren Gehalt an schmelzbaren Komponenten bestimmt: im Falle der als Verdampfer betriebenen Rohrwände, von Chloriden mit dem Müll in den Kessel eingebrachter Metalle; sowie von Chloriden und (manchen) Sulfaten für Beläge auf den Überhitzern. In solchen Ablagerungen enthaltene, nach Abfahren des Kessels hydrolysierende Salze sowie Korrosionsprodukte wie Chloride und Sulfide von Materialbestandteilen geben, wenn diese nicht sorgfältig entfernt werden, Anlass zu Niedertemperatur-Korrosion (wässriger Korrosion) während Stillstandzeiten des Kessels (*downtime corrosion*), die die Hochtemperatur-Korrosion während des Betriebes negativ beeinflussen kann.

Als entscheidende, brennstoffseitige Faktoren übermäßiger Korrosion haben, im Vergleich zu fossilen Brennstoffen, hohe Anteile chlorhaltiger Substanz sowie die mit dem Müll in den Kessel eingebrachten Alkali- und Schwermetalle zu gelten, die als bei der Verbrennungstemperatur flüchtige Metall-Chloride in den Rauchgasstrom übergehen, von diesem zu den Wärmetauschern transportiert werden, wo sie sich auf der kühleren Oberfläche der Bauteile Niederschlagen; eine mögliche Sulfatierung solcher Chloride im Rauchgasstrom findet, bedingt durch das ungünstige Verhältnis von Chlorwasserstoff zu schwefelhaltigen Komponenten, nur unzureichend statt. Als Bestandteil von Ablagerungen auf den von den Gasen zunächst passierten Verdampfer-Rohrwänden sind Metall-Chloride Verursacher der Bildung aggressiver Schmelzen, tragen aber auch zur Aufrechterhaltung eines chlor-reichen Mikroklimas in Poren und unterhalb der Beläge bei, wenn sich, angestoßen durch die niedrigere Temperatur an der Bauteiloberfläche, die Sulfatierung, unter Freisetzung von Chlorwasserstoff/Chlor, fortsetzt. Während Ablagerungen auf den Rohrwänden eher reich an Chloriden der aus dem Brennstoff stammenden Metalle sind, enthalten die sich auf den Berührungsheizflächen bildenden Beläge tendenziell mehr Sulfate, die allerdings bei der höheren Temperatur an der Oberfläche von Überhitzern ebenfalls zur Schmelzenbildung beitragen können. Die Korrosionbelastung von Verdampfern (Rohrwänden) im Kessel von Müllverbrennungsanlagen lässt sich umschreiben als "*Angriff chlorhaltiger, oxidierender Gase, unter sauerstoff- und schwefelverbrauchenden Belägen, in Gegenwart fester und schmelzbarer*

Metall-Chloride bei typischerweise 250-300°C", die von Überhitzern als "Angriff chlorhaltiger, oxidierender Gase, unter sauerstoff- und schwefelverbrauchenden Belägen, in Gegenwart schmelzbarer Mischungen von Metall-Chloriden und -Sulfaten bei typischerweise 400-500°C"; aus unvollständigem Ausbrand sowie schlechter Durchmischung resultierende Korrosionsbelastungen durch sauerstoff-arme (reduzierende) Rauchgase haben in heutigen Anlagen wohl nur noch untergeordnete Bedeutung.

Da verfahrenstechnisch/konstruktive Schutzmaßnahmen, die im wesentlichen auf einer Absenkung der Temperaturen im Inneren der Bauteile, Verzicht auf Wärmetauscher in bestimmten, kritischen Positionen oder Vermeidung des Kontaktes zwischen den Belägen und dem metallischen Wärmetauscher-Material (Verkleidungen, Schutzschilde) beruhen, mit mehr oder minder großen Eingriffen in den Dampferzeugungsprozess verbunden sind und vor allem dem Erreichen einer hohen Qualität des Dampfes – z.B. einem hohen Wirkungsgrad bei dessen Verstromung – entgegenwirken, ist, insbesondere für neu zu konzipierende Anlagen, ein Schutz der Wärmetauscher durch den Einsatz hochbeständiger Metall-Legierungen, als Konstruktionsmaterial oder Beschichtung, wünschenswert; bei hohem Korrosionswiderstand solcher verbesserter bzw. neu-entwickelter Werkstoffe auch unter verschärften Bedingungen, z.B. Temperaturen von >350°C bei der Belastung von Rohrwänden oder 600°C bei der von Berührungsheizflächen, wäre eine ähnlich hohe Effizienz der Wärmerückgewinnung bei der Müllverbrennung möglich, wie in modernen Kohlekraftwerken. Dazu bedarf es allerdings der Kenntnis der der Korrosion zugrunde liegenden Mechanismen, deren Abhängigkeit von der Temperatur sowie des Einflusses der Legierungselemente, ohne die eine sichere Werkstoff-Auswahl und systematische Materialentwicklung nur schwer durchführbar sind. Der momentane Stand des Wissens über die Mechanismen der Korrosion in Müllverbrennungsanlagen, deren Ursache sowie Anforderungen an potentiell geeignete Werkstoffe, auf die an dieser Stelle nicht im Detail eingegangen werden soll, ist in der vorliegenden Arbeit vorgestellt worden.

Eine allumfassende Zusammenfassung und Beurteilung des Wissenstandes ist nur schwer möglich, angesichts des Umfangs an relevanter Information, der oftmals recht unterschiedlichen, bei deren Ermittlung gegangenen Wege sowie aufgrund der Tatsache, dass einige (Korrosions-)Phänomene hauptsächlich mit Blick auf andere Werkstoff-Anwendungen als die als Wärmetauscher-Materialien in Müllverbrennungsanlagen – meist bei deutlich höheren Temperaturen und Konzentrationen korrosiver Agenzien – untersucht worden sind, deren Relevanz für diese Bauteile mittlerweile aber unbestritten ist. Über manche Einzeleffekte wie den Einfluss chlorhaltiger Gase auf die Oxidbildung (*chlorkatalysierte aktive Oxidation*) oder den Aufschluss von Oxiden bei *hot corrosion* durch Sulfatschmelzen herrscht hohes Detailwissen, während z.B. über das Wechselspiel beider für die Korrosion von Überhitzern bedeutsamen Vorgänge – insbesondere die zu erwartende Begünstigung von *hot corrosion* durch Reaktionen von Chlor mit dem Material – bislang nicht mehr als Vermutungen veröffentlicht worden sind; gleiches gilt vor allem auch für die auslösenden Schritte der *aktiven Oxidation* selber. Wenn die gesamte Komplexität der Korrosionsbelastung in einem diese simulierenden Experiment berücksichtigt werden soll, beschränken nicht zuletzt die sehr begrenzten Möglichkeiten bei der Versuchsführung die Information über zur Formulierung von Korrosionsmechanismen erforderliche Details.

Für Werkstoffuntersuchungen im Labor sowie zur Ermittlung gas- und belagsseitiger Einflussfaktoren eignen sich insbesondere Tiegel-Tests, bei denen Materialproben in synthetischen oder einem Verbrennungskessel entnommenen Belägen eingebettet und in einem Reaktionsgas, bei für die Oberfläche der Wärmetauscher relevanter Temperatur ausgelagert werden. Wichtige, mittels solcher Methodik ermittelbare Daten sind Korrosionsgeschwindigkeiten der untersuchten Materialien, Aussagen über die Erscheinungsform des Angriffs sowie Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Gas, Belägen und Korrosionsprodukten, die sich aus der Nachuntersuchung der korrodierten Proben ableiten lassen; auf diese Weise konnten bisher Materialien hinsichtlich ihrer Beständigkeit gesichtet und der der Korrosion förderliche Einfluss von Chloriden in den Belägen – als Chloridschmelze bzw. Bestandteil von Chlorid-Sulfat-Schmelzen – belegt werden; desweiteren ist gezeigt worden, wie chlor- (HCl) und schwefelhaltige Gase (SO₂) genutzt werden können, um die Korrosivität von Belägen gezielt zu verändern. Bislang fehlt allerdings eine Vereinheitlichung der von unterschiedlicher Seite durchgeführten Untersuchungen, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Während eine Reihe von Untersuchungen sich mit Chloriden und Sulfaten in den Belägen sowie Chlorwasserstoff und Schwefeloxiden in der Gasphase beschäftigt hat, haben Hydroxide, die sich ebenfalls auf den Rohrwänden abscheiden können und in entsprechenden Belägen auch nachgewiesen worden sind, sowie in den Rauchgasen enthaltenes Wasser bislang keine bzw. nur wenig Beachtung gefunden. Angesichts des günstigen Einflusses auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes zwischen Chlorwasserstoff und dem seitens der Korrosion kritischeren, freien Chlor (Cl₂), ist eine Korrosionsminderung mit zunehmendem Wassergehalt des Rauchgases zu erwarten, was im Anwendungsfall durch Einspeisen von Dampf in den Rauchgasstrom leicht ausgenutzt werden könnte; allerdings muss gewährleistet sein, dass sich dadurch die Chemie der Ablagerungen (Stabilisierung von Hydroxiden) oder die Bedingungen für Taupunktkorrosion im Niedertemperatur-Bereich des Kessels, an Economizern und Luftvorwärmern, nicht negativ verändern. Untersuchungen zum Einfluss des Wassergehaltes der Rauchgase sowie von Hydroxiden auf die Hochtemperatur-Korrosion im Kessel von Müllverbrennungsanlagen werden demnächst begonnen werden. Weiterer Forschungsbedarf besteht hinsichtlich des Einflusses von *downtime corrosion* auf den Ablauf der Korrosion während des Betriebes.

5 Literatur

- [Abe1997] J.-M. Abels, H.-H. Strehblow: A surface analytical approach to the high temperature chlorination behaviour of INCONEL 600 at 700°C, *Corrosion Science* **39**[1], 115-132, 1997.
- [Aga1997] D.C. Agarwal, J. Klöwer, G.K. Großmann: Alloy 45TM in waste incineration applications, in: *Corrosion/97*, NACE international, Houston (TX), 1997, Paper #55.
- [Alb1994] F. Albert, U. Schirmer: Betrieb von Hausmüllverbrennungsanlagen mit Restmüll, *VGB Kraftwerkstechnik* **74**[5], 442-445, 1994.
- [Alb1997] F.W. Albert: Die Niederungen des Alltags: Über den erfolgreichen Betrieb einer Müllverbrennungsanlage, *VGB Kraftwerkstechnik* **77**[1], 39-47, 1997.
- [And1995] A.G. Andersen, P. Kofstad: Reactions of chromium in SO₂-containing atmospheres, *Oxidation of Metals* **43**[3/4], 301-315, 1995.
- [Bak1997] W.T. Bakker: The effect of chlorine on mixed oxidant corrosion of stainless steels, *Materials at High Temperatures* **14**[3], 197-206, 1997.
- [Bar1996] I. Barin, A. Igelbüscher, F.-R. Zenz: *Thermodynamische Analyse der Verfahren zur thermischen Müllentsorgung*, LUA-Materialien Nr. 25, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen (D), 1996.
- [Ber1999] D. Berztiss, A. Zahs et al.: Role of carbides in the high temperature corrosion of steels in HCl-containing atmospheres, *Zeitschrift für Metallkunde* **90**[1], 4-12, 1999.
- [Bir1983] N. Birks, G.H. Meier: *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold Publishers Ltd., London (GB), 1983.
- [Bis1968] R.J. Bishop: The formation of alkali-rich deposits by a high-chlorine coal, *Journal of the Institute of Fuel* **41**, 51-65, 1968.
- [Bla1997] M. Blander, A.D. Pelton: The inorganic chemistry of the combustion of wheat straw, *Biomass and Bioenergy* **12**[4], 295-298, 1997.
- [Boe1974] H. Boettger, F. Umland: Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion durch Chloride, *Werkstoffe und Korrosion* **25**[11], 805-816, 1974.
- [Bol1961] R.H. Boll, H.C. Patel: The role of chemical thermodynamics in analyzing gas-side problems in boilers, *Transactions of the ASME - Journal of Engineering for Power* **83**, 451-467, 1961.

- [Boo1997] L. Boonsongsup, K. lisa, W.J. Frederick: Kinetics of the sulfation of NaCl at combustion conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, 4212-4216, 1997.
- [Bos1995] H.-P. Boßmann, L. Singheiser: Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in Müllverbrennungsanlagen, in: *VGB-Konferenz "Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik"* 29./30. November 1995, Essen (D), 1995, Vortrag 11.
- [Bra1989] D. Bramhoff, H.J. Grabke, H.P. Schmidt: Einflüsse von HCl und N₂ auf die Hochtemperaturkorrosion in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffdruck, *Werkstoffe und Korrosion* **40**, 642-650, 1989.
- [Bra1990] D. Bramhoff, H.J. Grabke et al.: Einfluß von HCl und Cl₂ auf die hochtemperaturkorrosion des 2 1/4Cr1Mo-Stahls in Atmosphären mit hohen Sauerstoffdrücken, *Werkstoffe und Korrosion* **41**, 303-307, 1990.
- [Bri1992] U. Brill, J. Klöwer: Cronifer III-TM und Nicrofer 45-TM: Zwei neue Werkstoffe für den Einsatz in Müllverbrennungsanlagen, *Metall* **46**[9], 921-926, 1992.
- [Bri1995] U. Brill: Werkstoffe für den Einsatz unter Hochtemperatur- und Korrosionsbedingungen, *Metall* **49**[10], 655-661, 1995.
- [Bro1983] S. Brooks, D.B. Meadowcroft: The influence of chlorine on the corrosion of mild steels and low alloy steels in substoichiometric combustion gases, in: *Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion Systems*, D.B. Meadowcroft, M.I. Manning (eds.), Applied Science Publishers, London (GB), 1983, 105-120.
- [Bro1985] S. Brooks, D.B. Meadowcroft: The role of chlorine in the corrosion of mild steels and low alloy steels in low PO₂, high PS₂ environments, in: *High-Temperature Corrosion in Energy Systems*, M.F. Rothman (ed.), Metallurgical Society of AIME, 1985, 515-527.
- [Cha1991] Y.-N. Chang, F.-I. Wei: High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys, *Journal of Materials Science* **26**, 3693-3698, 1991.
- [Cha1998] M.W. Chase: *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th ed., American Institute of Physics u.a., Woodbury (NY), 1998.
- [Chi1983] K.T. Chiang, F.S. Pettit, G.H. Meier: Low temperature hot corrosion, in: *High Temperature Corrosion*, R.A. Rapp (Ed.), NACE International, Houston (TX), 1983, 519-530.
- [CRC1997] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide (Ed.-in-chief), 78th Edition, CRC Press LLC, Boca Raton (FL), 1997.

- [Dan1976] P.L. Daniel, R.A. Rapp: Halogen corrosion of metals, in: *Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 5*, M.G. Fontana, R.W. Staehle (Eds.), Plenum Press, New York (NY), 1976, 55-172.
- [Dan1988] P.L. Daniel, L.D. Paul, J. Barna: Fire-side corrosion in refuse-fired boilers, *Materials Performance* **27**[5], 22-27, 1988.
- [Dan1989] P.L. Daniel, L.D. Paul et al.: Estimating effects of chloride on fireside corrosion of furnace walls on coal-fired boilers, *Materials Performance* **28**[2], 41-45, 1989.
- [Dan1991] P.L. Daniel: Corrosive species in RDF-fired boilers, in: *Corrosion-Erosion-Wear of Materials at Elevated Temperatures*, A.V. Levy (Ed.), NACE International, Houston (TX), 1991, Paper #1.
- [Die1991a] P. Dietrichs: Ceramic linings for waste incinerators Part 1, *cfi/Berichte der DKG* **68**[3], 92-96, 1991.
- [Die1991b] P. Dietrichs: Ceramic linings for waste incinerators Part 2, *cfi/Berichte der DKG* **68**[7/8], 346-350, 1991.
- [Dun1963] J. Dunderdale, R.A. Durie et al.: Studies relating to the behaviour of sodium during the combustion of solid fuels, in: *Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities*, H.R. Johnson, D.J. Littler (Eds.), Butterworths, London (GB), 1963, 139-144.
- [EFC1995] European Federation of Corrosion: *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*, H.J. Grabke, D.B. Meadowcroft (Eds.), The Institute of Materials, London (GB), 1995.
- [Fae1968] K. Fäßler, H. Leib, H. Spähn: Korrosionen an Müllverbrennungskesseln, *Mitteilungen der VGB* **48**[2], 126-139, 1968.
- [Fie1984] W.L. Fielder, C.A. Stearns, F.J. Kohl: Reactions of NaCl with gaseous SO₃, SO₂ and O₂, *Journal of the Electrochemical Society* **131**[10], 2414-2417, 1984.
- [Fla1988] T. Flatley, E.P. Latham, C.W. Morris: Mechanistic features of molten salt corrosion in coal fired boilers, *Werkstoffe und Korrosion* **39**, 84-89, 1988.
- [Fon1970] *Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 1-* , M.G. Fontana, R.W. Stähle (Eds.), Plenum Press, New York (NY), 1970- .
- [For1982] Z.A. Foroulis: Kinetics and mechanism of the reaction of iron-chromium and iron-chromium-molybdenum alloys with chlorine gas, *Metallurgical Transactions A* **13A**[1], 153-159, 1982.

- [Fri1966] E. Fritsch, J. Gerlach, F. Pawlek: Zur Kinetik der Reaktion zwischen reinem und Fe₂O₃-haltigem NaCl oder CaCl₂ mit einer Gasphase aus SO₂, O₂ und SO₃, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **344**, 248-262, 1966.
- [Fuj1989] H. Fujikawa, N. Maruyama: Corrosion behaviour of austenitic stainless steels in the high chloride-containing environment, *Materials Science and Engineering* **A120**, 301-306, 1989.
- [Gle1997] B. Gleeson, J.E. Barnes, M.A. Harper: Corrosion behavior of various commercial alloys in a simulated combustion environment containing ZnCl₂, *Corrosion/98*, NACE international, Houston (TX), 1997, Paper #196.
- [Goe1973] J.A. Goebel, F.S. Pettit, G.W. Goward: Mechanisms for the hot corrosion of nickel-base alloys, *Metallurgical Transactions* **4**, 261-278, 1973.
- [Gra1990] H.J. Grabke, E.M. Müller: Zunderablösung auf einem Heizrohr, *Werkstoffe und Korrosion* **41**, 226-229, 1990.
- [Gra1991] H.J. Grabke: Fundamental mechanisms of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400° to 900°C, in: *Incinerating Municipal and Industrial Waste*, R.W. Bryers (Ed.) Hemisphere Publishing Corp., Washington D.C., 1991, 161-177.
- [Gra1993] H.J. Grabke: Fundamental aspects of oxidation, sulfidation, chloridation and carburization in the gasifier environment, *Materials at High Temperatures* **11**[1-4], 23-29, 1993.
- [Gri1992] R. Grill, W. Köck, H.-P. Martinz: Ducrolloy Cr50Ni Spritzdraht, *VDI Berichte Nr. 917*, 1992, 83-86.
- [Gru1983] H.W. Grünling, R. Bürgel: Beeinflussung der Warmfestigkeitseigenschaften durch Hochtemperaturkorrosion, *Werkstoffe und Korrosion* **34**, 527-538, 1983.
- [Gup1980] D.K. Gupta, R.A. Rapp: The solubilities of NiO, Co₃O₄ and ternary oxides in fused Na₂SO₄ at 1200 K, *Journal of the Electrochemical Society* **127**[10], 2194-2202, 1980.
- [Haa1992a] V.A.C. Haanappel, T. Fransen, P.J. Gellings: Chlorine-induced high temperature corrosion: I. Metals and alloys - A review, *High Temperature Materials and Processes* **10**[2], 67-89, 1992.
- [Haa1992b] V.A.C. Haanappel, T. Fransen, P.J. Gellings: Chlorine-induced corrosion: II. The Tedmon equation as a theoretical approach of kinetics, *High Temperature Materials and Processes* **10**[2], 91-100, 1992.

- [Haa1992c] V.A.C. Haanappel, N.W.J. Haanappel et al.: Corrosion kinetics of low- and high-alloy steels in chlorine containing gas atmospheres, *Corrosion* **48**[10], 812-821, 1992.
- [Haf1983] B. Haflan, P. Kofstad: The reaction of nickel with $\text{SO}_2+\text{O}_2/\text{SO}_3$ at 500-900°C, *Corrosion Science* **23**[12], 1333-1352, 1983.
- [Han1989] P.J. Hancock, H.A. Hancock et al.: A review of recent studies of the role of zinc as an inhibitor of hot corrosion from molten sulphates, *Materials Science and Engineering* **A120**, 313-318, 1989.
- [Har1996] H.-U. Hartenstein, M. Horvay: Overview of municipal waste incineration industry in west europe (based on the german experience), *Journal of Hazardous Materials* **47**[1-3], 19-30, 1996.
- [Hid1995] K. Hidaka, K. Tanaka et al.: Hot corrosion resistance of a chromium-based alloy coating, in: *Thermal Spraying - Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, 1995, 609-614.
- [Hir1989] N. Hiramatsu, Y. Uematsu et al.: Effects of alloying elements on NaCl-induced hot corrosion of stainless steels, *Materials Science and Engineering* **A120**, 319-328, 1989.
- [Hol1989] A. Holt, P. Kofstad: High temperature corrosion of iron in $\text{O}_2+4\% \text{SO}_2/\text{SO}_3$ at 500-800°C, *Materials Science and Engineering* **A120**, 101-104, 1989.
- [Hol2000] G.R. Holcomb: Hot corrosion in a temperature gradient, *Materials and Corrosion* **51**, 564-569, 2000.
- [Hus1992] R.U. Husemann: Korrosionserscheinungen und deren Reduzierung an Verdampfern und Überhitzerbauteilen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen, *VGB Kraftwerkstechnik* **72**[10], 918-927, 1992.
- [Hwa1989] Y.-S. Hwang, R.A. Rapp: Synergistic dissolution of oxides in molten salts, in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, T. Grobstein, J. Doychak (Eds.), The Minerals Metals & Materials Society, 1989, 257-270.
- [Hwa1990] Y.-S. Hwang, R.A. Rapp: Synergistic dissolution of oxides in molten sodium sulfate, *Journal of the Electrochemical Society* **137**[4], 1276-1280, 1990.
- [IAM2000] *Literature database of the PREWIN network* (Stand 17.10.2000), Institute for Advanced Materials, Joint Research Center Petten, NL.
- [ICA] ICA Innoconsult AG, Frenkendorf (CH).

- [Iha1981] Y. Ihara, H. Ohgame et al.: The corrosion behaviour of iron in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures, *Corrosion Science* **21**[12], 805-817, 1981.
- [Iha1982] Y. Ihara, H. Ohgame et al.: The corrosion behaviour of nickel in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures, *Corrosion Science* **22**[10], 901-912, 1982.
- [Iha1983] Y. Ihara, H. Ohgame et al.: The corrosion behaviour of chromium in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures, *Corrosion Science* **23**[2], 167-181, 1983.
- [Ish2000] T. Ishitsuka, K. Nose: Solubility study on protective oxide films in molten chlorides created by refuse incineration environment, *Materials and Corrosion* **51**, 177-181, 2000.
- [Jac1963a] P.J. Jackson, H.C. Duffin: Laboratory studies of the deposition of alkali-metal slags from flue gas, in: *Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities*, H.R. Johnson, D.J. Littler (Eds.), Butterworths, London (GB), 1963, 427-442.
- [Jac1963b] P.J. Jackson: The physicochemical behaviour of alkali-metal compounds in fireside boiler deposits, in: *Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities*, H.R. Johnson, D.J. Littler (Eds.), Butterworths, London (GB), 1963, 484-495.
- [Jac1986] N.S. Jacobson: Reaction of iron with hydrogen chloride-oxygen mixtures at 550°C, *Oxidation of Metals* **26**[3/4], 157-169, 1986.
- [Jam1997] P.J. James, L.W. Pinder: Effect of coal chlorine on the fireside corrosion of boiler furnace wall and superheater/reheater tubing, *Materials at High Temperatures* **14**[3], 187-196, 1997; und: The impact of coal chlorine on the fireside corrosion behaviour of boiler tubing: A UK perspective, *Corrosion/97*, NACE International, Houston (TX), 1997, Paper #133.
- [Kas1989] B. Kassebohm: Prevention of corrosion by improved incineration quality, *Werkstoffe und Korrosion* **40**, 153-156, 1989.
- [Kau1971a] K. Kautz, H. Kirsch: Neue Ergebnisse der Korrosionsforschung auf dem Gebiet der Müllverbrennung, *Mitteilungen der VGB* **51**[3], 223-228, 1971.
- [Kau1971b] K. Kautz: Korrosionsursachen in Hausmüllverbrennungsanlagen, *Mitteilungen der VGB* **51**[5], 398-402, 1971.
- [Kau1972] K. Kautz, J. Tichatschke: Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage, *VGB Kraftwerkstechnik/ Mitteilungen der VGB* **51**[3], 249-258, 1972.

- [Kaw1997a] Y. Kawahara, M. Kira: Corrosion prevention of waterwall tube by field metal spraying in municipal waste incineration plants, *Corrosion* **53**[3], 241-251, 1997.
- [Kaw1997b] Y. Kawahara, M. Kira: Effect of physical properties of molten deposits on high-temperature corrosion of alloys in a waste incinerator environment, *Corrosion Engineering* **46**, 13-26, 1997.
- [Kaw1997c] Y. Kawahara: Role of molten phase content of deposits for high-temperature corrosion in waste incineration environment, *Materials at High Temperatures* **14**[3], 269-276, 1997.
- [Kaw1998] Y. Kawahara, M. Nakamura et al.: Evaluation of new corrosion-resistant superheater tubing in high-efficiency waste-to-energy plants, *Corrosion* **54**[7], 576-589, 1998.
- [Kna1991] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin (D) u.a., Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf (D), 1991.
- [Kof1988] P. Kofstadt: *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London (GB), 1988.
- [Kra1987] H.H. Krause: Chlorine corrosion in waste incineration, in: *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, G.Y. Lai, G. Sorell (Eds.), NACE, Houston (TX), 1992, Paper #1 bzw. *Corrosion/87*, NACE, Houston (TX), 1987, Paper #401.
- [Kra1992] H. H. Krause: Effects of flue-gas temperature and composition on corrosion from refuse firing, in: *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, G.Y. Lai, G. Sorell (Eds.), NACE, Houston (TX), 1992, Paper #3.
- [Kra1994] H.H. Krause: Fireside corrosion problems in refuse-fired boilers, *Materials Performance* **33**[3], 63-69, 1994.
- [Kra1996] H.H. Krause, I.G. Wright: Boiler tube failures in municipal waste-to-energy plants, *Materials Performance* **35**[1], 46-54, 1996.
- [Kru1998] J. Krüger, J. Drexler: Korrosionen an Membranwänden im Feuerraum durch thermisch-mechanische Beanspruchung der Feuerfestauskleidung in den Linien 1 bis 3 des MKW Schwandorf, *VGB Kraftwerkstechnik* **78**[11], 90-100, 1998.
- [Lai1985] G.Y. Lai: High temperature corrosion problems in the process industries, *Journal of Metals* **37**[7], 14-19, 1985.

- [Lai1989] G.Y. Lai: New alloy developed for sulfidizing and other severe environments promising for waste incineration, *Industrial Heating* **56**[2], 36-37, 1989.
- [Lai1990] G.Y. Lai: *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, ASM international, Materials Park (OH), 1990.
- [Lai1991a] G.Y. Lai: High temperature corrosion: Issues in alloy selection, *JOM - Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **43**[11], 54-60, 1991.
- [Lai1991b] G.Y. Lai: New alloy for solving fireside corrosion problems in waste incinerators, *Corrosion/91*, NACE international, Houston (TX), 1991, Paper #249.
- [Lat1991] E.P. Latham, D.B. Meadowcroft, L. Pinder: The effects of coal chlorine on fireside corrosion, in: *Chlorine in Coal*, J. Stringer, D.D. Banerjee (eds.), Elsevier, Amsterdam (NL), 1991, 225-245.
- [Liu1999] J.C. Liu, M.J. McNallan: Effects of temperature variations on oxidation of iron-20% chromium alloys at 1200 K in Ar-20%O₂-Cl₂ gas mixtures, *Materials and Corrosion* **50**, 253-260, 1999.
- [Liu2000] C. Liu, J.A. Little, P.J. Henderson, P. Ljung: Corrosion of HR3C heat exchanger alloy in a biomass fired PF utility boiler, *Materials and Corrosion* **51**, 765-773, 2000.
- [Lor1996] S. Lorenzen, A.G. Madsen: Haderslev - Eine Müllverbrennungsanlage mit separat befeuerten Überhitzer, *VGB Kraftwerkstechnik* **76**[4], 324-328, 1996.
- [Lut1983] K.L. Luthra: Mechanisms of low temperature hot corrosion, in: *High Temperature Corrosion*, R.A. Rapp (Ed.), NACE International, Houston (TX), 1983, 507-512.
- [Lux1939] H. Lux: Säuren und Basen im Schmelzfluß: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration, *Zeitschrift für Elektrochemie* **45**[4], 303-309, 1939.
- [May1980] P. Mayer, A.V. Manolescu: Influence of hydrogen chloride on corrosion of boiler steels in synthetic flue gas, *Corrosion-NACE* **36**[7], 369-373, 1980.
- [May1983] P. Mayer et al.: Influence of hydrogen chloride on corrosion and corrosion enhanced cracking susceptibility of boiler construction steels in synthetic flue gas at elevated temperatures, in: *Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion Systems*, D.B. Meadowcroft, M.I. Manning (eds.), Applied Science Publishers, London (GB), 1983.
- [May1993] J. Mayrhuber, H. Cerjak: Überhitzerkorrosion in thermischen Müllentsorgungsanlagen - Ergebnisse aus Feld- und Laborversuchen, in: *VGB-Konferenz "Forschung in der Kraftwerkstechnik 1993"* 24./25. Februar 1993, Essen (D), 1993, Paper C2.

- [McN1982] M.J. McNallan, W.W. Liang et al.: Morphology of corrosion products formed on cobalt and nickel in argon-oxygen-chlorine mixtures at 1000K, *Oxidation of Metals* **17**[5/6], 371-389, 1982.
- [McN1983] M.J. McNallan, W.W. Liang et al.: Acceleration of the high temperature oxidation of metals by chlorine, in: *High Temperature Corrosion*, R.A. Rapp (Ed.), NACE international, Houston (TX), 1983, 316-321.
- [McN1993] M.J. McNallan, S. Thongtem et al.: Corrosion of chromium containing alloys in non-steady state environments containing oxygen, carbon and chlorine, *Journal de Physique IV, Colloque C9* **3**[12], 143-150, 1993.
- [McN1994] M.J. McNallan: High-temperature corrosion in halogen environment, *Materials Performance* **33**[9], 54-57, 1994.
- [Mei1983] G.H. Meier, N. Birks et al.: Thermodynamic analyses of high temperature corrosion of alloys in gases containing more than one reactant, in: *High Temperature Corrosion*, R.A. Rapp (Ed.), NACE International, Houston (TX), 1983, 327-335.
- [Men1995] D. Menke, H. Zwahr: Erste Betriebserfahrungen der Müllverwertung Borsigstraße, *VGB Kraftwerkstechnik* **75**[10], 880-884, 1995.
- [Mil1972] P.D. Miller, H.H. Krause et al.: The mechanism in high temperature corrosion in municipal incinerators, *Corrosion-NACE* **28**[7], 274-281, 1972.
- [Moh1996] G. Mohr, R. Weber: Schäden an Müllverbrennungsanlagen, in: *VDI Berichte Nr. 1300*, VDI-Verlag, Düsseldorf (D), 1996, 19-39.
- [Mro1984] S. Mrowec, K. Przybylski: Defect and transport properties of sulfides and sulfidation of metals, *High Temperature Materials and Processes* **6**[1/2], 1-79, 1984.
- [Nat1991] K. Natesan: Materials performance in advanced fossil technologies, *JOM - Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **43**[11], 61-67, 1991.
- [Nie1999] H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen: Lab-scale investigations of high-temperature corrosion phenomena in straw-fired boilers, *Energy & Fuels*, **13**, 1114-1121, 1999.
- [Nis1997] A. Nishikata, G. Zhang, T. Tsuru: Rapid evaluation of corrosion resistance of Ni-base alloys in molten salts using AC impedance method, *Materials Transactions, JIM* **38**[4], 312-318, 1997.
- [Ots1993] N. Otsuka, I. Imoto et al.: High temperature corrosion of austenitic stainless steels and Ni-base alloys in simulated waste incinerator environments, in: *Corrosion/93*, NACE International, Houston (TX), 1993, Paper #289.

- [Ots1994] N. Otsuka, T. Imoto et al.: A 28.5%Cr-40%Ni-1%Mo-0.12%N alloy minimizing fireside corrosion in waste incinerators, *Corrosion/94*, NACE International, Houston (TX), 1994, Paper #401.
- [Per1988] R.A. Perkins, D.L. Marsh, A.M. Sarosiek: *Downtime Corrosion in Syngas Coolers of Entrained Slagging Gasifiers*, EPRI-Report AP-5966, Electric Power Research Institute, Palo Alto (CA), 1988.
- [Plü1990] R. Plür: Erfahrungen mit Maßnahmen zur Reduzierung von Korrosion und rauchgasseitiger Ablagerung auf den Heizflächen von Müllverbrennungskesseln, *VGB Kraftwerkstechnik* **70**[8], 694-701, 1990.
- [Rah1960] A. Rahmel: Oxydation hitzebeständiger Stähle: Einfluß von Alkalisulfat-Ablagerungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel(VI)-oxydspuren in den Ofengasen, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **31**[1], 59-65, 1960.
- [Rah1963] A. Rahmel: Influence of calcium and magnesium sulphates on the high temperature oxidation of austenitic chrome-nickel steels in the presence of alkali sulphates and sulfur trioxide, in: *Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities*, H.R. Johnson, D.J. Littler (Eds.), Butterworths, London (GB), 1963, 556-570.
- [Rah1968] A. Rahmel: Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen in einer eutektischen Alkalisulfatschmelze, *Werkstoffe und Korrosion* **19**[9], 750-756, 1968.
- [Rah1973] A. Rahmel: Kinetic conditions for the simultaneous formation of oxide and sulfide in reactions of iron with gases containing sulphur and oxygen or their compounds, *Corrosion Science* **13**, 125-136, 1973.
- [Rah1975] A. Rahmel: The scaling of iron in oxygen- and sulfur-containing gases, *Oxidation of Metals* **9**[5], 401-408, 1975.
- [Rah1977] A. Rahmel, W. Schwenk: *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, Verlag Chemie, Weinheim (D), 1977.
- [Rah1987] A. Rahmel: Electrochemical aspects of molten-salt-enhanced corrosion, *Materials Science and Engineering* **87**, 345-352, 1987.
- [Rap1981] R.A. Rapp, K.S. Goto: Hot corrosion of metals by molten salts, in: *Molten Salts*, J. Braunstein, J.R. Selman (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington (NJ), 1981.
- [Rap1986] R.A. Rapp: Chemistry and electrochemistry of the hot corrosion of metals, *Corrosion-NACE* **42**[10], 568-577, 1986.
- [Rap1990] R.A. Rapp: Hot corrosion of materials, *High Temperature Science* **27**, 355-367, 1990.

- [Rap1994] R.A. Rapp, Y.S. Zhang: Hot corrosion of materials: Fundamental Studies, *JOM - Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **46**[12], 47-55, 1994.
- [Ree1992] E. Reese, H.J. Grabke: Einfluß von Chloriden auf die Oxidation des 2 1/4 Cr-1 Mo-Stahls, *Werkstoffe und Korrosion* **43**, 547-557, 1992.
- [Ree1993] E. Reese, E.M. Müller-Lorenz, H.J. Grabke: Investigation of the transient state of oxidation-chloridation, *Journal de Physique IV* **3**[12], 133-141, 1993.
- [Rei1989] H.-H. Reichel, U. Schirmer: Waste incineration plants in the FRG: Construction, materials, investigation on cases of corrosion, *Werkstoffe und Korrosion* **40**, 135-141, 1989.
- [Roi1994] A. Roine: *HSC Chemistry for Windows 2.03*, Outokumpu Research Oy, Pori (SF), 1994.
- [Rou1998] H. Rouault, R. Cartier et al.: Phosphorus: in situ treatment for ZnCl₂ formed by incineration of organic waste, *Waste Management* **18**, 565-569, 1998.
- [Rut1998] L.A. Ruth: Energy from municipal solid waste: A comparison with coal combustion technology, *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 545-564, 1998.
- [Sak1997] S. Sakai, S.E. Sawell, A.J. Chandler et al.: World Trends in Municipal Solid Waste Management, *Waste Management* **16**[5/6], 341-350, 1996.
- [San1973] P.E. Sanker, L.L. Oden: Corrosion of commercial alloys in a chlorine-sulfur atmosphere at high temperatures, *Materials Protection and Performance* **12**[6], 24-27, 1973.
- [Sau1997] S.R.J. Saunders, D.D. Gohil, S. Osgerby: The combined effects of downtime corrosion and sulphidation on the degradation of commercial alloys, *Materials at High Temperatures* **14**[3], 237-244, 1997.
- [Schi1984] U. Schirmer, E.A. Baumgarte, M. Schröder: Die neue MVA Bielefeld-Herford - Ein überraschender Korrosionsfall, *VGB Kraftwerkstechnik* **64**[9], 839-843, 1984.
- [Schr1998] C. Schroer, M. Spiegel, H.J. Grabke: Corrosion resistant coating materials for heat exchanger tubes in waste incineration plants, in: *Materials for Advanced Power Engineering*, J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P.J. Ennis (Eds.), Schriften des Forschungszentrums Jülich, Energietechnik/Energy Technology Vol. 5, 1998, Part II, 789-798.
- [Schr2001] C. Schroer: *Entwicklung neuer Werkstoffe zur Verlängerung der Standzeit von Wärmetauschern in Müllverbrennungsanlagen*, Dissertation Universität Dort-

mund (D), 2000 und Berichte aus der Umwelttechnik, Shaker Verlag, Aachen (D), 2001.

- [Schu1992] W.G. Schuetzenduebel, H. Thielsch et al.: Accelerated tube metal wastage in municipal solid waste fired furnaces, in: *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, G.Y. Lai, G. Sorell (Eds.), NACE, Houston (TX), 1992, Paper #10.
- [Schu1996] F. Schumacher: Korrosion in Abfallverbrennungsanlagen, Teil1: Rauchgasseitige Korrosion, *Brennstoff Wärme Kraft* **48**[11/12], 74-80, 1996.
- [Schu1998] M. Schulte, A. Rahmel, M. Schütze: The sulfidation behavior of several commercial ferritic and austenitic steels, *Oxidation of Metals* **49**[1/2], 33-70, 1998.
- [Schw2000a] C. Schwalm, M. Schütze: The corrosion behavior of several heat resistant materials in air + 2 vol-% Cl₂ at 300 to 800°C; Part I: Fe-base and Fe-containing alloys, *Materials and Corrosion* **51**, 34-49, 2000.
- [Schw2000b] C. Schwalm, M. Schütze: The corrosion behavior of several heat resistant materials in air + 2 vol-% Cl₂ at 300 to 800°C; Part II: Nickel base alloys, *Materials and Corrosion* **51**, 73-79, 2000.
- [Schw2000c] C. Schwalm, M. Schütze: The corrosion behavior of several heat resistant materials in air + 2 vol-% Cl₂ at 300 to 800°C; Part III: Alumina formers and intermetallics, *Materials and Corrosion* **51**, 161-172, 2000.
- [Shi1986] D.-Z. Shi, R.A. Rapp: The solubility of SiO₂ in fused Na₂SO₄ at 900°C, *Journal of the Electrochemical Society* **133**[4], 849-850, 1986.
- [Shi1995] L. Shi: On the possibility of a Na₂SO₄-Na₂O eutectic melt developing on metals with Na₂SO₄ deposit in oxygen/air at intermediate temperatures, *Corrosion Science* **37**[8], 1281-1287, 1995.
- [Sho1983] D.A. Shores: New perspectives on hot corrosion mechanisms, in: *High Temperature Corrosion*, R.A. Rapp (Ed.), NACE International, Houston (TX), 1983, 493-501.
- [Smi1995] G.D. Smith, P. Ganesan: Metallic corrosion in waste incineration: A look at selected environmental and alloy fundamentals, in: *Proceedings of the 2nd International Conference on Heat-Resistant Materials, Gatlinburg (TN)*, K. Natesan, P.Ganesan, G.Y. Lai (Eds.), ASM international, Materials Park (OH), 1995, 631-636.
- [Sor1997] G. Sorell: The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy-plants, *Materials at High Temperatures* **14**[3], 207-220, 1997.

- [Spi1994] M. Spiegel: *Hochtemperaturkorrosion niedrig- und hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen*, Dissertation Universität Dortmund (D), 1994 und Fortschrittberichte **VDI** Reihe 5 Nr. 371, VDI-Verlag, Düsseldorf (D), 1994.
- [Spi1995] M. Spiegel, H.J. Grabke: Hochtemperaturkorrosion des 2.25 Cr-1 Mo-Stahls unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen, *Materials and Corrosion* **46**, 121-131, 1995.
- [Spi1996] M. Spiegel, H.J. Grabke: Hochtemperaturkorrosion hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen, *Materials and Corrosion* **47**, 179-189, 1996.
- [Spi1999] M. Spiegel: Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants, *Materials and Corrosion* **50**, 373-393, 1999.
- [Spi2000] M. Spiegel: Influence of gas phase composition on the hot corrosion of steels and nickel-based alloys beneath a (Ca-Na-K)-sulfate mixture containing PbSO₄ and ZnSO₄, *Materials and Corrosion* **51**, 303-312, 2000.
- [Sto1989] F.H. Stott: Influence of alloy additions on oxidation, *Materials Science and Technology* **5**[8], 734-740, 1989.
- [Sto1990] F.H. Stott, R. Prescott, P. Elliot: Corrosion resistance of high temperature alloys in gas containing hydrogen chloride, *Materials Science and Technology* **6**[4], 364-370, 1990.
- [Sto2000a] F.H. Stott, C.Y. Shih: The influence of HCl on the oxidation of iron at elevated temperatures, *Materials and Corrosion* **51**, 277-286, 2000.
- [Sto2000b] F.H. Stott, C.Y. Shih: High-temperature corrosion of iron-chromium alloys in oxidizing-chloridizing conditions, *Oxidation of Metals* **54**[5/6], 425-443, 2000.
- [Str1977] J. Stringer: Hot corrosion of high-temperature alloys, *Annual Review of Materials Science* **7**, 477-509, 1977.
- [Str1989a] K.N. Straffort, P.K. Datta, G. Forster: The high temperature chloridation of iron, nickel and some iron-nickel model alloys, *Corrosion Science* **29**[6], 703-716, 1989.
- [Str1989b] K.N. Strafford, P.K. Datta: Design of sulphidation resistant alloys, *Materials Science and Technology* **5**[8], 765-779, 1989.
- [Str1993] K.N. Strafford, P.K. Datta: Progress in the design of sulphidation-resistant alloys, *Corrosion Science* **35**[5-8], 1053-1063, 1993.

- [Ted1966] C.S. Tedmon: The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys, *Journal of the Electrochemical Society* **113**[8], 766-768, 1966.
- [Tzv1995] Tz. Tzvetkoff, A. Girginov, M. Bojinov: Corrosion of nickel, iron, cobalt and their alloys in molten salt electrolytes, *Journal of Materials Science* **30**, 5561-5575, 1995.
- [Uek2000] M. Uekado, T. Hosoda et al.: Effect of static stress on high temperature corrosion behavior of boiler tubes in waste incineration environment, *Corrosion 2000*, NACE International, Houston (TX), 2000, Paper #263.
- [Vau1975] D.A. Vaughan, H.H. Krause, W.K. Boyd: Fireside corrosion in municipal incinerators versus refuse composition, *Materials Performance* **14**[5], 16-24, 1975.
- [VDI1992] **VDI Richtlinien 2114**, VDI-Verlag, Düsseldorf (D), 1992.
- [Ver1996] D. Verhulst, P.J. Spencer et al.: Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the condition of incineration furnaces, *Environmental Science & Technology* **30**[1], 50-56, 1996.
- [Wag1956] C. Wagner: Oxidation of alloys involving noble metals, *Journal of the Electrochemical Society* **103**[10], 571-580, 1956.
- [Whi1983] D.P. Whittle: Oxidation mechanisms for alloys in single oxidant gases, in: *High Temperature Corrosion*, R.A. Rapp (Ed.), NACE international, Houston (TX), 1983, 171-183.
- [Wri1996] I.G. Wright, H.H. Krause: *Assessment of factors influencing boiler tube lifetime in waste-fired steam generators: New opportunities for research and technology development*, ASME Research Report CRTD-Vol.38, The American Society of mechanical Engineers, 1996.
- [You1980] D.J. Young: The sulfidation of iron and its alloys, *Reviews on High-Temperature Materials* **4**[4], 299-346, 1980.
- [Zah1999] A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke: The influence of alloying elements on the chlorine-induced high temperature corrosion of Fe-Cr alloys in oxidizing atmospheres, *Materials and Corrosion* **50**, 561-578, 1999.
- [Zah2000] A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke: Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C, *Corrosion Science* **42**, 1093-1122, 2000.
- [Zha1985] Y.S. Zhang, R.A. Rapp: Solubilities of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ in fused Na₂SO₄ at 1200 K, *Journal of the Electrochemical Society* **132**[10], 2498-2501, 1985.

- [Zha1986] Y.S. Zhang: Solubilities of Cr_2O_3 in fused Na_2SO_4 at 1200 K, *Journal of the Electrochemical Society* **133**[3], 655-657, 1986.
- [Zhe1997a] X. Zheng, R.A. Rapp: Chloridation-Oxidation of Fe-Cr and Ni-Cr alloys at 800°C, *Oxidation of Metals* **48**[5/6], 527-551, 1997.
- [Zhe1997b] X. Zheng, R.A. Rapp: Chloridation-Oxidation of nine commercial high-temperature alloys at 800°C, *Oxidation of Metals* **48**[5/6], 553-595, 1997.
- [Zwa1996] H. Zwahr: 100 Jahre thermische Müllverwertung in Deutschland, *VGB Kraftwerkstechnik* **76**[2], 126-133, 1996.