

Reaktionen in Belägen / S-Cl-Bilanzen

Dr. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt

Reaktionen in Belägen / S-Cl-Bilanzen

Dr.-Ing. Ragnar Warnecke

Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt

Kurzfassung

Korrosion ist ein elektro-chemischer Vorgang. Damit sind die Endzustände der Reaktionen im Wesentlichen bestimmt durch die Thermodynamik. Der Weg zu diesen Endzuständen wird durch die Kinetik beschrieben.

Dabei laufen verschiedene komplexe Reaktionen ab. Diese führen einerseits zu neuen Stoffen und andererseits zu einer Änderung der chemischen Potentiale und damit zur Freisetzung oder Aufnahme von Energie. Es wird gezeigt, dass diese Energien einen deutlichen Einfluss auf die Geschehnisse in den Belägen haben können.

1 Einleitung

Die Hauptkomponenten der Elementaranalyse eines Brennstoffes (C, H, O, N, S, Cl, F) reagieren relativ schnell und zuverlässig zu den Verbindungen, die durch das thermodynamische Gleichgewicht vorgegeben sind. Über die Reaktionen von Nebenkomponenten wie Alkali- und Schwermetalle sind bisher nur rudimentäre Kenntnisse vorhanden. Es wird davon ausgegangen, dass diese Stoffe in verschiedener Form aus dem Brennbett austreten können. Dies ist insbesondere abhängig von der Temperatur des Brennbettes und der umgebenden Atmosphäre, z.B. reduzierend/oxidierend und chloridisch/sulfatisch). Da sich diese Verhältnisse auf dem Weg zum Korrosionsort teilweise dramatisch verändern, werden auch die Nebenkomponenten Veränderungen durchmachen (**Abbildung 1**).

Während die Hauptkomponenten überwiegend in der Gas-Phase vorliegen (Ausnahmen sind z.B. kohlenstoffhaltige „Schmetterlinge“ (d.h. in der Regel flugfähige Holz- und Papier-Teile)), sind die Nebenkomponenten zu einem erheblichen Anteil in der Flüssig- und Fest-Phase. Im Allgemeinen sind Gasphasen-Umsätze um Größenordnungen schneller als Flüssig- und Fest-Phasen-Umsätze. Ein wesentlicher Grund dafür sind die deutlich langsameren Transportmechanismen durch Flüssigkeiten und durch Feststoffe. Beschreibbar ist dieser Sachverhalt durch die Reaktionskonstante k , die durch einen chemischen und einen Stoffübergangs-Anteil gekennzeichnet ist (**Gl. 1**):

$$\frac{1}{k_{Umsatz}} = \frac{1}{k_{Chem}} + \frac{1}{k_{Stofftrans}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die hier beschriebene Kinetik wird somit beeinflusst von der chemischen Kinetik der Reaktionen und der mechanischen Kinetik des Stofftransportes. Die exakten Vorgänge können bisher nur sehr unzureichend abgebildet werden. Dies liegt zum Einen daran, dass die Stoffdaten für z.B. Mehrkomponenten-Flüssigkeiten nicht bekannt sind. Zum Anderen sind die Kenntnisse über die in der Flugphase befindlichen Aerosole hinsichtlich Abmaße, Oberfläche etc. noch sehr dürftig.

In einem neuen von der EU und dem Freistaat Bayern geförderten Korrosionsprojekt sollen Grundlagen für die oben genannten Berechnungen ermittelt werden.

Insgesamt kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Aerosole am Korrosionsort ankommt, ohne zu Ende reagiert zu sein. Sind die Reaktionen nicht „eingefroren“, so ist mit einer Fortsetzung des Umsatzes zu rechnen. Der Weg der Aerosole an den Belag (= Deposition) und von Reaktionsprodukten durch den Belag (= Permeation) wird durch **Abbildung 2** veranschaulicht.

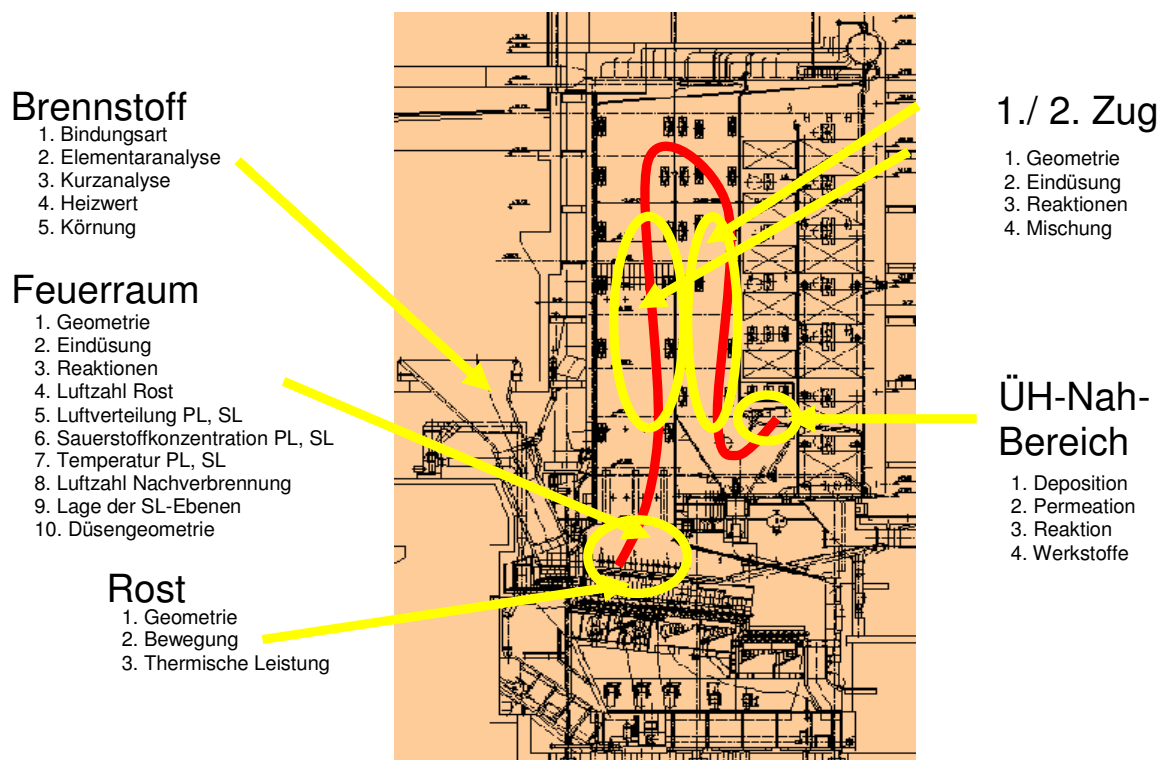


Abb. 1: Weg der Schadstoff-Komponenten vom Brennbett zum Korrosionsort (hier: End-Überhitzer) mit beeinflussenden Parametern [Warnecke, 2003]

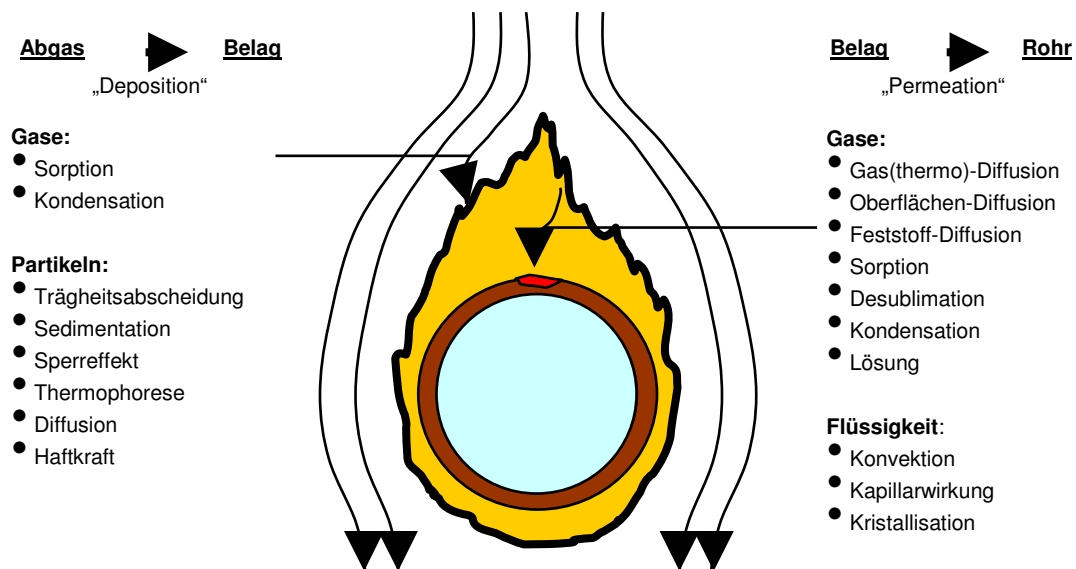


Abb. 2: Deposition und Permeation am Belag [Warnecke, 2003]

Unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse über die Hochtemperatur-Korrosion interessieren hier insbesondere Reaktionen, die mit Chlor und Schwefel ablaufen.

2 Beobachtungen am und im Belag

In Belägen (hier und im Folgenden sind stets ÜH-Beläge gemeint) lassen sich im Allgemeinen 3 Bereiche feststellen:

- Außenbelag mit hoher Festigkeit, chloridisch-sulfatisch (Cl und SO_3 Verhältnisse indifferent)
- Mittenbelag mit sehr unterschiedlichen Strukturen, silikatisch-sulfatisch (Cl typischerweise ca. 0,1 Mas.-%; S als SO_3 typischerweise > 35 Mas.-%)
- Innenbelag mit erhöhten Chloridgehalten (Cl i.Allg. im Bereich > 3 Mas.-%; S als SO_3 um ca. 15 Mas.-%).

„Außen“ bedeutet hier: zur Rauchgasseite hin; „Innen“: zur Rohr- bzw. Wassenseite hin.

Das Vorliegen erhöhter Chloride im Innenbelag wird allgemein mit der Ablagerung von flugfähigen und kondensierbaren Chloriden an der relativ kalten Rohrwand (ca. 100 (Anfang Reisezeit) bis 250 K (Ende Reisezeit) geringere Rohrwand-Temperatur als die des Rauchgases (RG)) begründet. Wenn dies der Fall ist, ist es ein eindeutiges Indiz für nicht vollständig umgesetzte Nebenkomponenten in der Flugphase, da bei den geringen RG-Temperaturen (500 bis 650 °C) vor dem Überhitzer nicht die Chlorid- sondern die Sulfatphase stabil sein sollte (**Abbildung 3**). Der Mittenbelag liegt oftmals deutlich lockerer vor als der Außenbelag. Das kann so weit gehen, dass bei der Probenahme Belag aus dem Mittenbereich „bröseln“ während die äußere Struktur des Belages erhalten bleibt. Dies weist auf

Nachreaktionen im Mittenbelag hin, da Aerosole beim Auftreffen auf das Rohr bzw. auf den Belag natürlich nicht „bröselig“ sein konnten, da sie sonst nicht gehaftet hätten. Somit finden zumindest Umwandlungen im Bereich zwischen dem Außenbelag und dem Innenbelag statt. Ferner wird durch neue Anlagerungen der „Außenbelag“ zum „Mittenbelag“. Kommen nun weitere Chloride am Belag an (s.o.), so müssen diese in Sulfate im Mittenbelag umgewandelt werden, da im Mittenbelag der Chlorid-Anteil sehr gering, aber der Sulfat-Anteil dominant ist (s.o.).

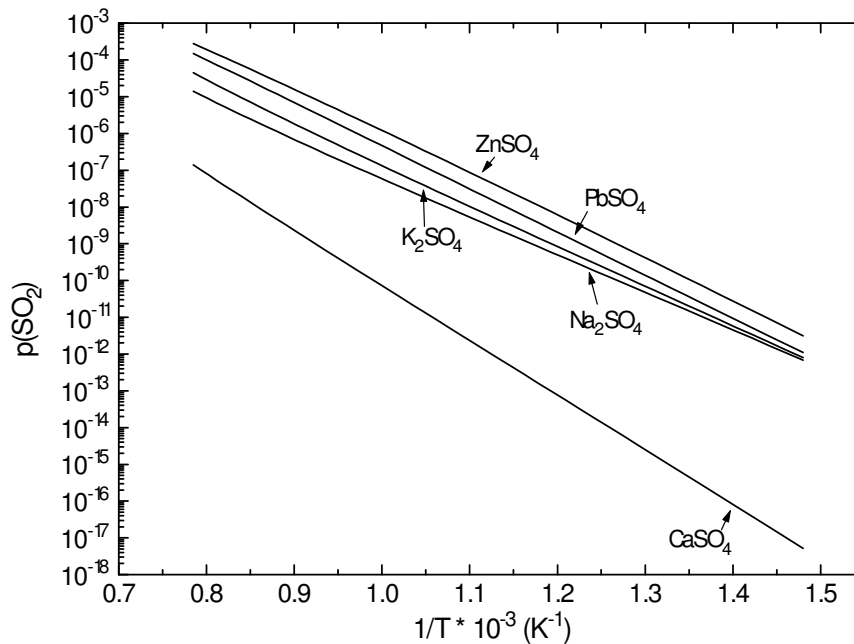


Abb. 3: Thermodynamische Gleichgewichte von Chlorid und Sulfat von Nebenkomponenten [Spiegel, 1996]

3 Mögliche Einflüsse durch Chlorid-Sulfat-Reaktionen

Nicht ausreagierte Aerosole, die neue Außenbeläge bilden, können vor Ort (also im Belag) nachreagieren. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass diese Reaktionen insbesondere Sulfatisierungsreaktionen sind, so dürfte dies maßgeblich die Umsetzung von Chloriden zu Sulfaten sein. Da die Umsetzung zu Sulfaten im Belag sehr effektiv funktioniert, zeigt auch die oben beschriebene Zusammensetzung der 3 Bereiche, respektive der sehr hohe Schwefel- (hier: Sulfat-) Anteil.

Die Umsetzung der Chloride führt zu einer Einbindung von Schwefel, der lokal der Gasphase begierig entnommen werden dürfte, sofern bei typischen Konzentration von SO_2 von 300 mg/m_n^3 (und HCl von 1.200 mg/m_n^3) vorhanden, und andererseits zu einer Freisetzung von Chlor.

Chlor dürfte zunächst als Cl_2 vorliegen. Teile davon dürften in HCl umgewandelt werden (z.B. beim Rußblasen, d.h. in Gegenwart größerer Mengen H_2O – Deakon-Reaktion). Teilmengen dürften jedoch auch eine etwas längere Lebensdauer haben und entweder mit dem Rauchgas abtransportiert werden oder aber zur Rohrwand diffundieren. Solche Transportvorgänge in den Belag hinein sind aber nur möglich, wenn dieser einigermaßen porös ist. Dass dies der Fall ist, zeigt **Abbildung 4**. Man erkennt an den blauen Flächen, die die Gasphase zwischen den Partikeln darstellt, in weiten Teilen des Belages die offene Struktur.

Neben dieser Änderung der Substanzen wird auch noch Reaktions-Enthalpie umgesetzt. Stellt man die Brutto-Reaktionsgleichungen auf, so ergeben sich erstaunliche Enthalpie-Freisetzungen. Während bei 1.100 °C das thermodynamische Gleichgewicht noch stark auf der Chloridseite liegt, liegt es bei 500 °C schon ausnahmslos auf der Sulfatseite (**Tabelle 1**). Die bei den ablaufenden Reaktionen freigesetzten Wärmen (= negative Enthalpiedifferenzen) liegen teilweise um mehr als einen Faktor 2 über den Werten der Verbrennung von Kohlenstoff zu CO_2 . Damit sind erhebliche Temperatursteigerungen im Belag möglich. Da sich die Reaktion jedoch ab etwa 800 °C selbst abbremst, da das Gleichgewicht dann wieder auf der Chloridseite liegt, können nichtsdestotrotz Temperaturen bis in diesen Bereich unschwer vorkommen. Somit können die Reaktionsprodukte der Sulfatisierung durch die „gebremste“ Reaktion relativ gleichmäßig über einen längeren Zeitraum einwirken. Dies kann u.a. zu größeren Bereichen amorpher, lockerer, kugelförmig-geschmolzener Strukturen in der Mitte von Belägen führen, obwohl die Außenkonturen stabil und fest das Gefüge zusammenhalten.

Tab. 1: Gleichgewichts-Enthalpien verschiedener Spezies bezogen auf 1 Mol Umsatz

Temperatur:	1.100 °C		500 °C	
	GI-gew-lage:	H_{equil} [J]:	GI-gew-lage:	H_{equil} [J]:
FeCl₂	Chlorid	+4.238E+05	Fe ₂ S ₃ O ₁₂	-8.815E+05
CaCl₂	Sulf./Chlorid	-1.064E+06	Sulfat	-1.351E+06
KCl	Chlorid	+8.416E+05	Sulfat	-1.332E+06
NaCl	Chlorid	+8.125E+05	Sulfat	-1.272E+06
PbCl₂	Chlorid (gas)	+2.995E+05	Sulfat	-8.308E+05
ZnCl₂	Chlorid (gas)	+3.893E+05	Sulfat	-8.876E+05
Oxidation von C zu CO₂	Oxid	-3.391E+05	Oxid	-3.721E+05

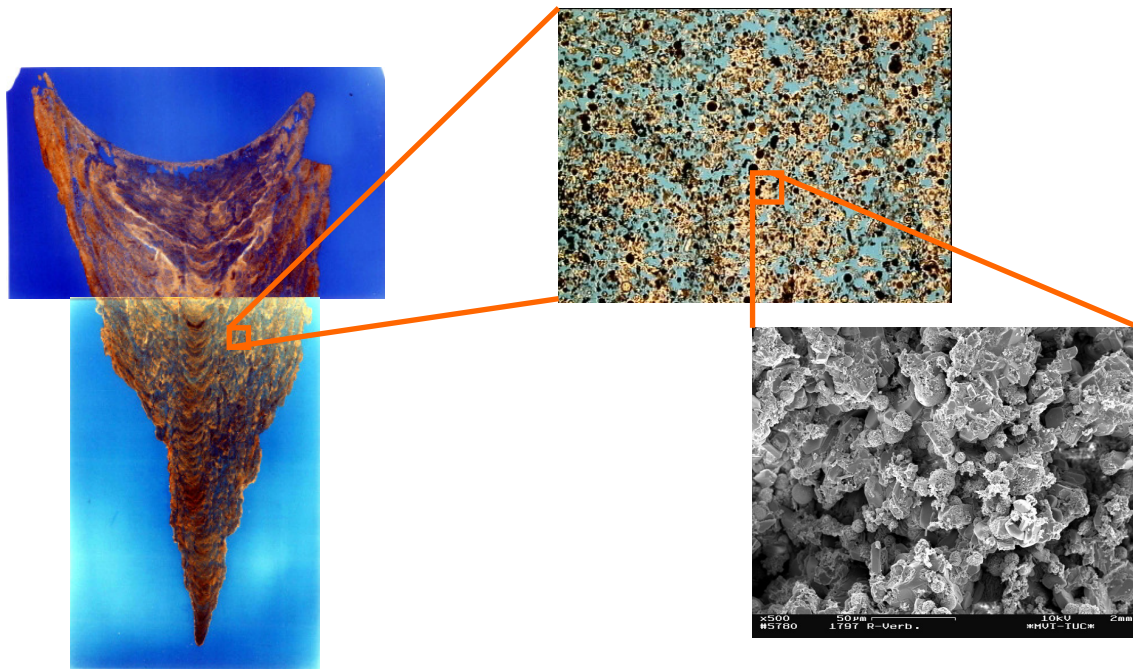


Abb. 4: Porosität der Belagsstruktur

Die Folgen solcher Reaktionen können vielfältig sein und hängen vom Ort der Reaktion ab. Ist der Reaktionsort in der Nähe der Rohrwand, so sind bei lokal bis 800 °C einhergehenden Temperaturerhöhungen sogar Gefügeumwandlungen im Rohrwerkstoff vorstellbar. Ferner können reagierende feste Phasen oder Schmelzen sich dann auch lokal in das Rohr „hineinfressen“, was beispielsweise zu muldenförmigen Korrosionserscheinungen am Rohr führen kann. Insbesondere können Phasen erschmolzen werden, die bei den Rauchgas-Höchsttemperaturen von 650 °C normalerweise fest bleiben.

Sieht man sich die REM-Aufnahmen im Detail an (**Abbildung 5**), so sind dort diverse Grundstrukturen erkennbar:

- Kugeln (im Allg. silikatische Gläser)
- Nadeln (kristalline Dendrite)
- Quader (Kristalle)
- Flächen
- Benetzte Strukturen.

Die teilweise als „abgelagert“ und teilweise als „gewachsen“ unterschieden werden können. Im Zusammenhang mit Schmelzen fallen kristalline Strukturen mit einem Schmelzüberzug („Schoko-Crossies“, siehe **Abbildung 6**) auf. Diese scheinen Kristallstrukturen zu sein, die von einer flüssigen Phase benetzt worden sind. Diese flüssigen Phasen müssen nunmehr nicht aus Substanzen zu bestehen, die im Temperaturbereich bis 650 °C schmelzfähig sind, sondern können durchaus höhere Schmelzpunkte aufweisen.

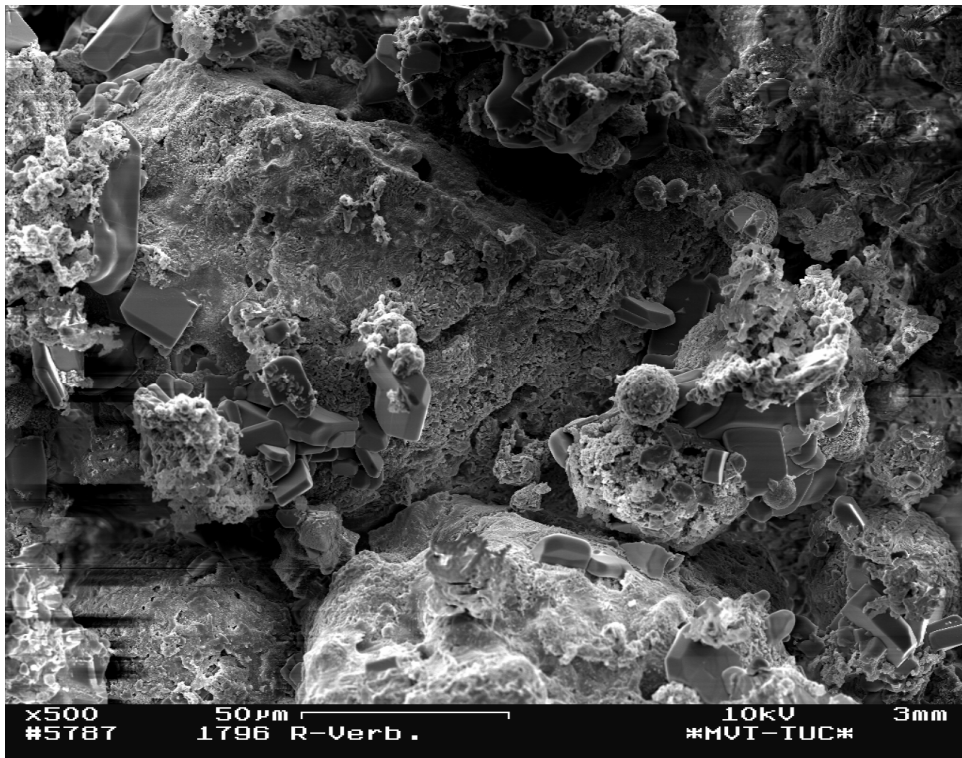


Abb. 5: Lokale REM-Aufnahme eines Belages

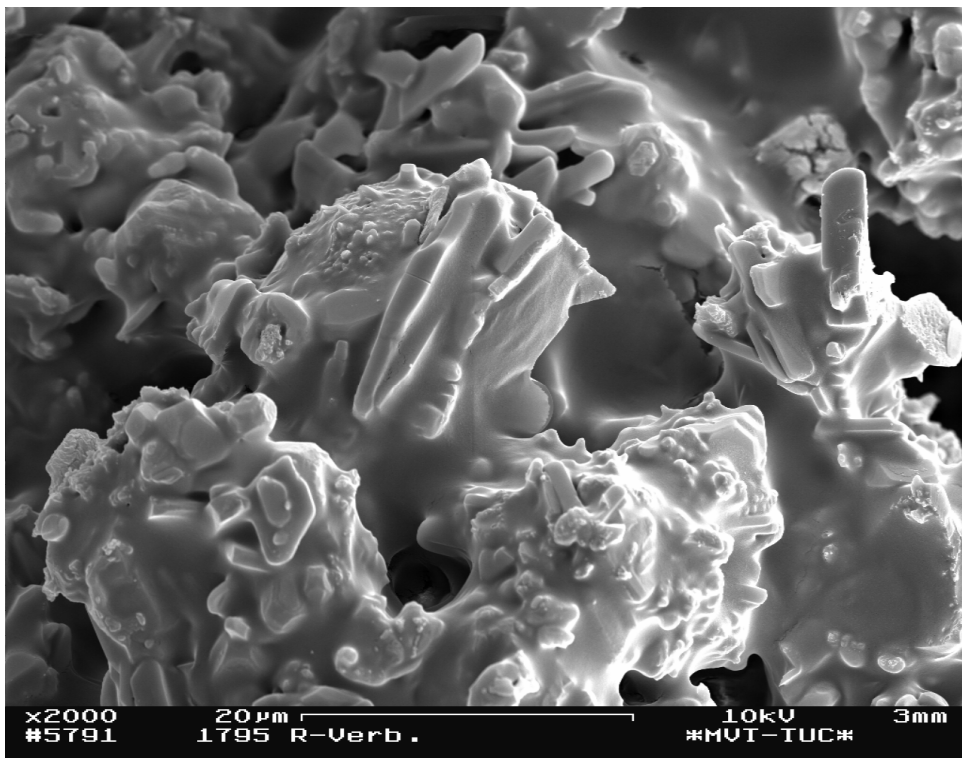


Abb. 6: REM-Aufnahmen von „Schoko-Crossies“

Kristalline und nadelige Strukturen zeigt **Abbildung 7**.

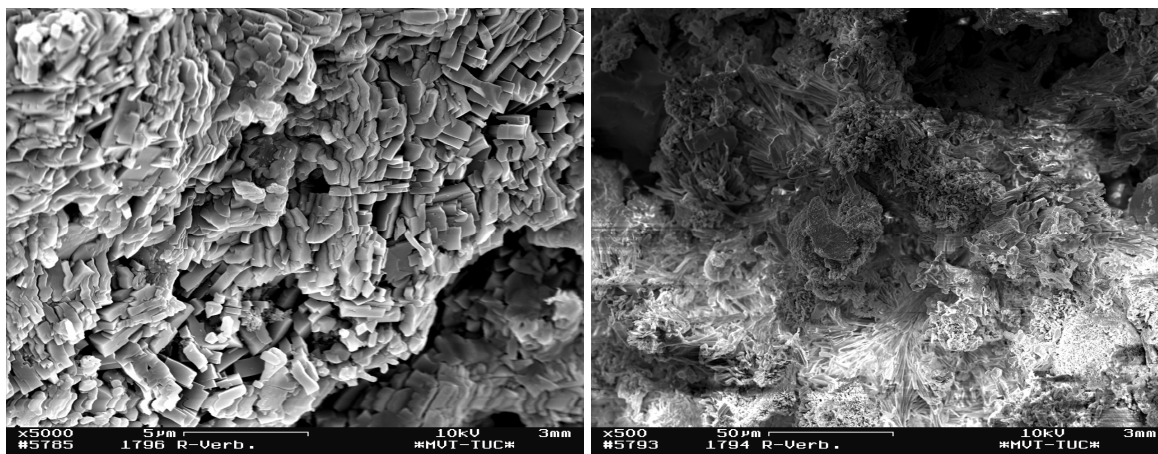


Abb. 7: Kristalline und nadelige Strukturen im Belag

Die im äußeren Bereich des Belages gefundenen „Plättchen“ (flächige Strukturen) wie sie in **Abbildung 8** zu sehen sind, deuten auf mechanische Einflüsse (Krafteinwirkung oder Verformung durch hohe Geschwindigkeiten) hin. Das Fließen von vorher stärker dreidimensionalen Formen ist eher unwahrscheinlich.

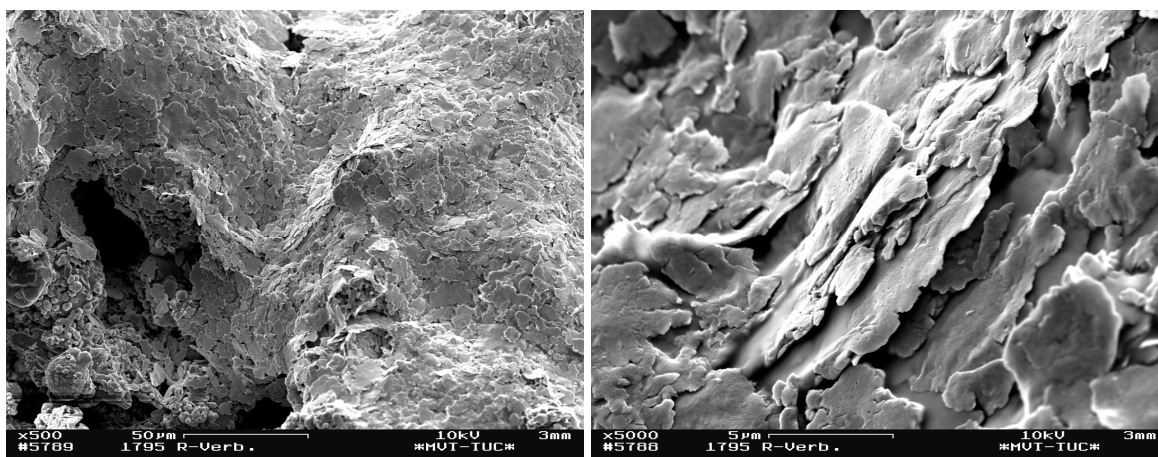


Abb. 8: „Plättchen“ im Außenbelag

Interessant sind insbesondere auch die Kugelformen (**Abbildung 9 und 10**). Hier sind sowohl die amorphen Oberflächen der ursprünglich geschmolzenen Kugel erkennbar, wie auch „Aufwachsungen“ auf deren Oberfläche. Ein Großteil der Aufwachsungen dürfte im Belag erfolgt sein. Hier spielen neben Sulfatisierungs-Enthalpien sicherlich auch Enthalpie-Änderungen durch Phasenumwandlung (im Wesentlichen: Kristallisation) eine Rolle. Abschätzungen dazu liegen derzeit noch nicht vor. Bemerkenswert ist auch, dass einige der vorgefundenen Kugeln weitgehend hohl waren (siehe auch **Abb. 4**). Ferner konnten durch REM-EDX Kugeln mit einem Sulfatkern und einem Chloridüberzug gefunden werden.



Abb. 9: Kugelförmige Strukturen im Belag

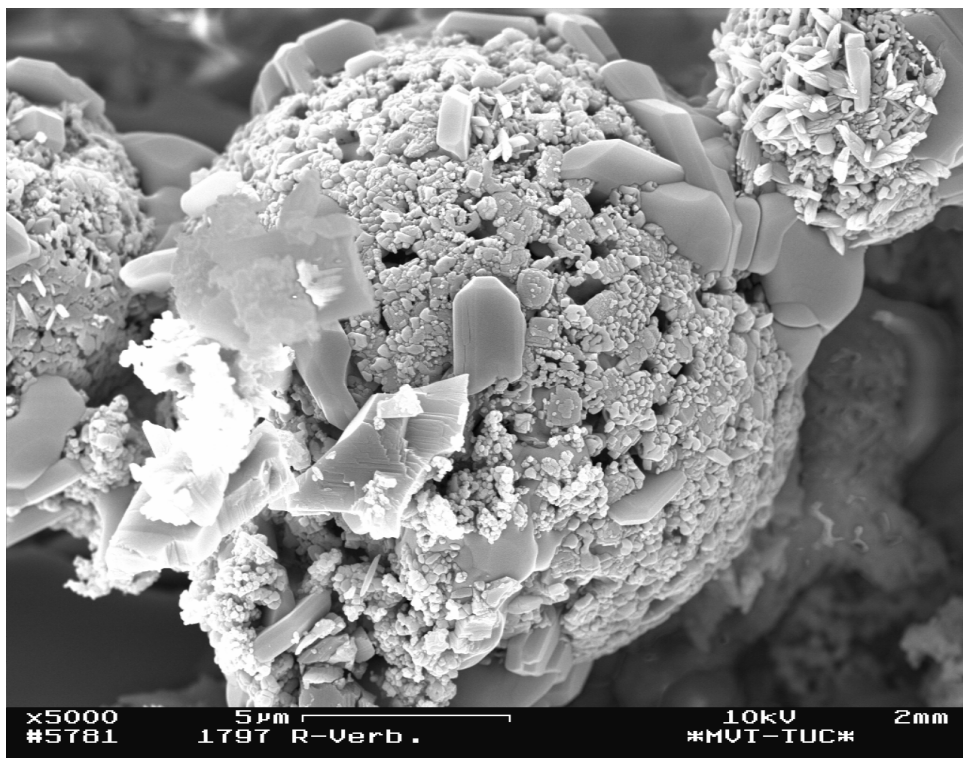


Abb. 10: Kugelförmige Strukturen im Belag im erheblichen „Aufwachsungen“

Wenn diese Objekte im Flug durch die ersten Züge eine Sulfatisierung erfahren, werden diese Partikel auch eine erhöhte Wärmestrahlung an die Umgebung abgeben können.

4 Sulfatisierung im Belag und Korrosion

Die Anströmung von Rohren, im Folgenden wie bisher im Wesentlichen von ÜH-Rohren, beeinflusst wesentlich den Wärme- und Stoffübergang. **Abbildung 11** zeigt eine Strömungssimulation mit Geschwindigkeitsvektoren.

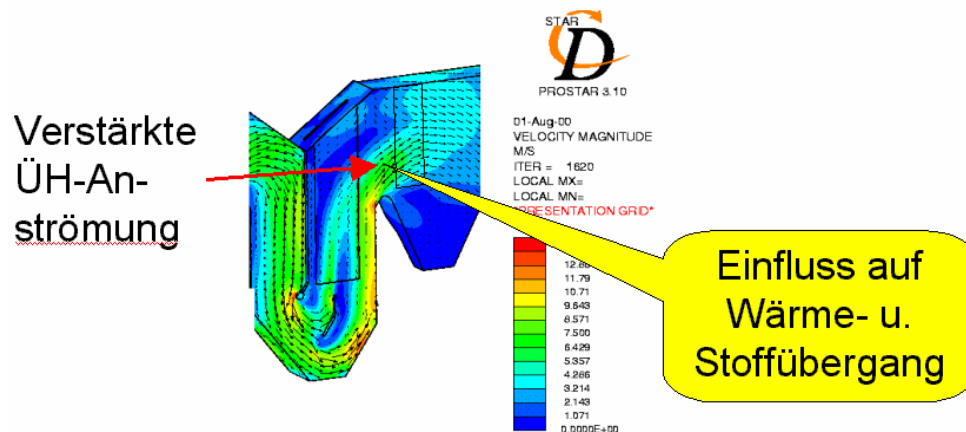


Abb. 11: Verstärkte Anströmung

Es ist ein lokal besonders stark angeströmter Rohrbereich des Überhitzers (umrandetes Viereck) dargestellt. Parallel erscheint die Anströmseite von Rohren in der Regel deutlich stärker von Korrosion befallen, als die Abströmseite (**Abbildung 12**).

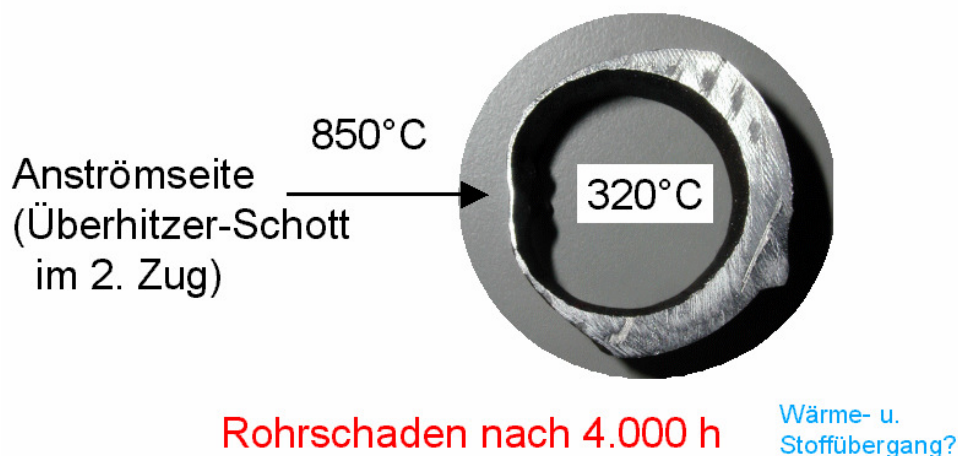


Abb. 12: Anströmseitige Korrosion

Der Wärmeübergang kann durch einen höheren Konvektionsanteil und durch eine höhere Anströmtemperatur, da geringere Verweilzeit, gesteigert werden (**Abbildung 13**). Diese Aussage ist grundsätzlich auch über die Reynolds-Analogien auf den Stofftransport übertragbar

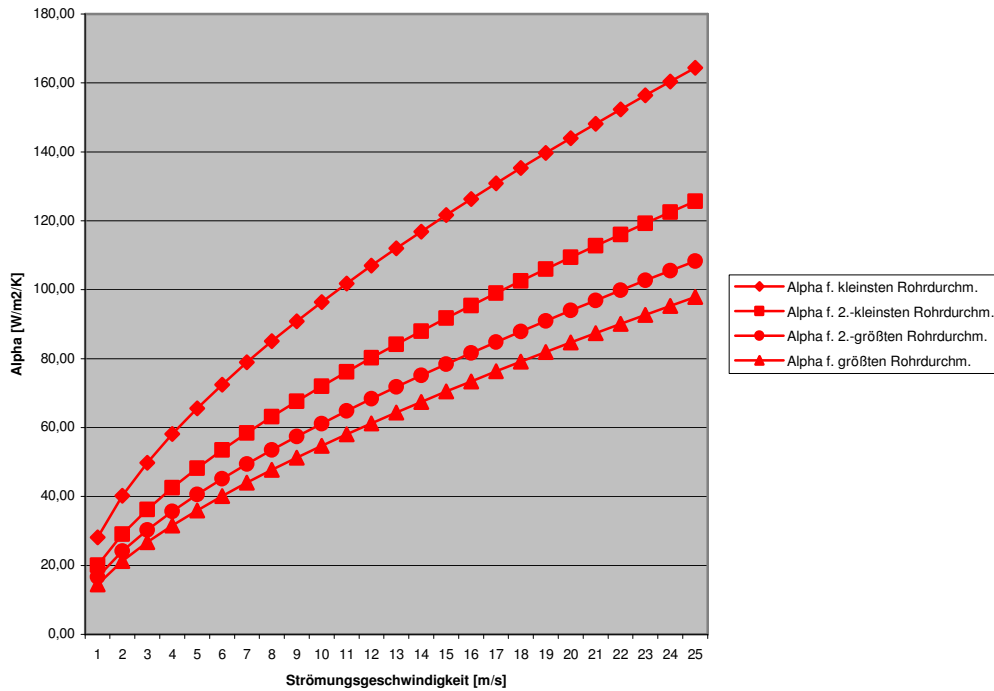


Abb. 13: Wärmedurchgang quer-angeströmter Rohre

Parallel dazu kann aber gleichzeitig die dickste Belagschicht in Richtung der höchsten Strömungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Berechnungen zeigen eindeutig, dass selbst bei einer Erhöhung der Gastemperatur und der Konvektion die Zone der höchsten Anströmgeschwindigkeit und Korrosion den geringsten Wärmeübergang aufweist [Enders et al., 2003] (Abbildung 14).

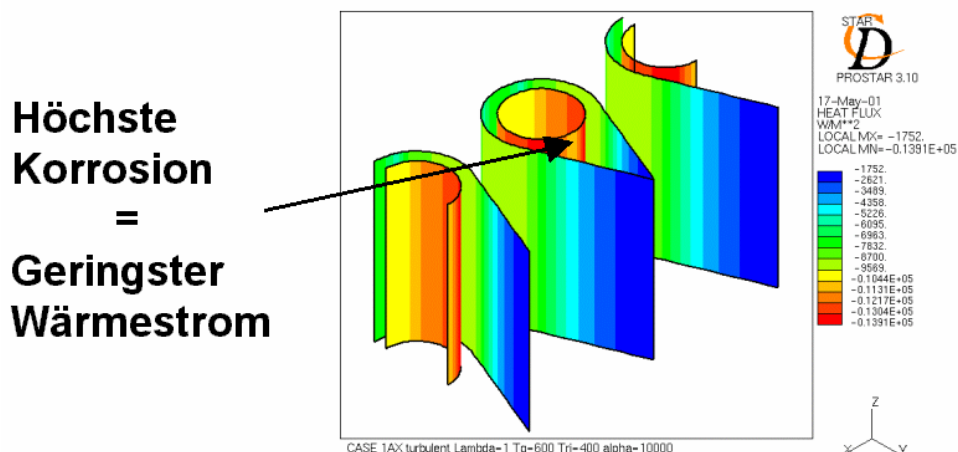


Abb. 14: Höchste Korrosion aber geringster Wärmestrom (blau = geringster Wärmestrom, rot = höchster Wärmestrom)

Voraussetzung ist, dass die Form der Beläge während des Betriebes eine ähnliche Form aufweist, wie sie am Ende der Reisezeit überwiegend zu beobachten ist (derzeit Untersuchungen durch GKS und Cutec).

Mit obigen Betrachtungen muss der Wärmeübergang als direkte Ursache für die Korrosion in seiner Bedeutung stark abgemindert werden.

Neben dem Wärmeübergang wird zusätzlich der Stoffübergang durch die Strömung beeinflusst. Mit der Strömung werden der Anpressdruck und der Massenstrom größer. Beide Effekte verändern nicht den Partialdruck beteiligter Spezies, wodurch sich folgerichtig auch der thermodynamische Gleichgewichtszustand nicht verändert. Durch einen größeren Geschwindigkeitsvektor wird allerdings mehr Masse und damit eine höhere Fracht in Richtung der Schaden-bevorzugten Zonen transportiert. Beispiele dafür zeigt **Abbildung 15**.

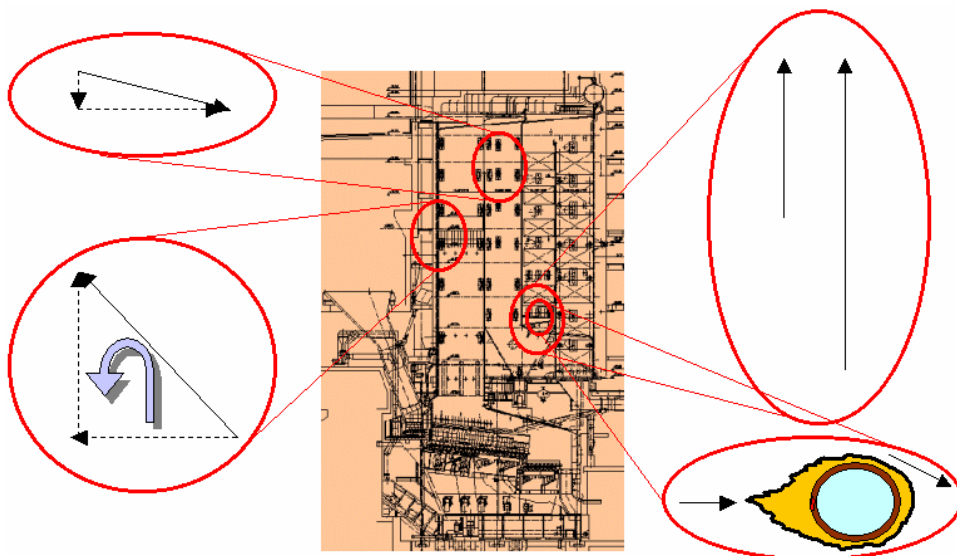


Abb. 15: Geschwindigkeitsvektor normal zum Wärmeübertrager beeinflusst den Massenstrom und damit die Fracht zur Grenzschicht

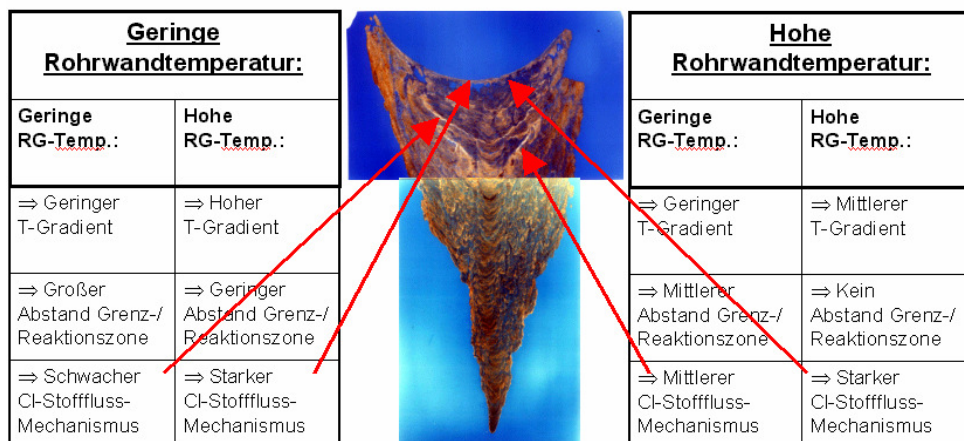
Es wird bei einer Schiefelage der Strömung im 1. Zug, z.B. durch nicht optimale Sekundärlufteinstellung, eine verstärkte Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Membranwand erzeugt. Zusätzlich können Strömungs-Abrisskanten an der Grenze von Feuerfest zur Rohrwand durch vermehrte Turbulenz zu Vektoren zur Rohrwand führen. Gleiches kann an Schotten im Übertritt 1./2. Zug beobachtet werden. Hier sind insbesondere die Zonen einer direkten „normalen“ Anströmung besonders betroffen. Verändert die Strömung die Richtung und geht in die Überströmung der Schotten über, hört die Korrosion schlagartig auf. An Abrisskanten (z.B. nach dem Bestampfungsbereich der Schotten) können auch wieder Normalvektoren auftreten (Turbulenz) und die Korrosion verstärken. In der Anströmung von ÜH kann ebenfalls eine Korrosionsverstärkung im Bereich erhöhter Strömungsgeschwindigkeiten

beobachtet werden. Dies gilt im Detail auch am Rohr selbst. Während an den Anströmseite meist starke Korrosion zu beobachten ist, ist die Abströmseite (obwohl dort höhere Konzentrationen von Alkalien und Schwermetallen zu beobachten ist [Harpeng und Warnecke, 2003]) erheblich geringer befallen. Ebenso kann bei Vorhandensein von Schutzbeschaltungen die Korrosion insbesondere an der Anströmseite und den Zonen erhöhter Wirbelbildung (Abrisskante) festgestellt werden.

Der erhöhte Massenstrom, respektive die erhöhte Fracht, erklären allerdings noch nicht die Korrosion, die auf chemischer Basis abläuft. Mit der Fracht kann aber auch der Umsatz chemischer Reaktionen erhöht werden. Gemäß Bruttoreaktion wird zunächst Cl_2 freigesetzt. Dieses kann die Korrosion an der Grenzschicht aufrechterhalten und sogar beschleunigen (z.B. „Aktive Oxidation“ oder eutektische Schmelzen mit Chlor versorgen). Inwieweit Cl_2 tatsächlich bis zur Rohrwand vordringen kann hängt von der chemischen Zusammensetzung im Belag ab, hier insbesondere auch vom H_2O -Gehalt.

Mit einer Temperaturerhöhung in den Außenbereichen der Beläge wird auch der konvektive und thermo-diffusive Stoffstrom zur Rohrwand insbesondere für die Reaktionsprodukte (z.B. Cl_2) erhöht werden. Dies dürfte nicht nur für die Gasphase gelten, sondern auch für flüssige Partikel (Kapillarwirkung etc.).

Allerdings ist die Reichweite der exothermen Reaktionen in den relativ gut isolierenden Belägen begrenzt. Ferner spielt das Temperaturgefälle zur Rohrwand hin eine große Rolle. Ist die Rohrwandtemperatur niedrig (z.B. auf Verdampferrohren), so finden auf dem Weg zur Rohrwand Kondensation und Erstarrung statt. Diese Zonen können im Scan von Verdampferbelägen gefunden werden. In **Abbildung 16** (ein Verdampferbelag) sind weiße Zonen erkennbar, in denen Salze eingelagert sind (insbesondere Alkali- und Schwermetall-Salze). In einem Überhitzerbelag sind derartige Salzsichten kaum festzustellen, bzw. gelangen bis an die Korrosions-Grenzschicht am Rohr.



Triebkraft: Permeation (s.o.)

Abb. 16: Spezifischer Stofffluss im Belag

Die Kombination von Temperaturverhältnissen und Phasenübergängen wird in Abbildung 16 dargestellt. Bei hohen Rohrwandtemperaturen können Stoffströme relativ unbeschadet hinsichtlich Phasenübergang (d.h. z.B. von der Flüssigphase zum Feststoff) den Belag Richtung Rohrwand passieren. Geringe Rohrwandtemperaturen führen dabei eher zu einer Unterbrechung des Korrosionsstoffstromes durch Phasenwechsel (z.B. kristallisieren flüssige Phasen und werden immobil). Sind die Rauchgastemperaturen hoch (und damit auch der Sulfatisierungsgrad klein, respektive der Anteil der Chloride hoch), wird erstens eine große Chloridfracht antransportiert und zweitens über ein starkes Gefälle, mit unterstützenden exothermen Reaktionen, der Stofftransport zu Rohrwand unterstützt. Dies ist eine Erklärung für die Ausbildung des „Flingernsche-Korrosions-Diagrammes“. Bei Zonen im „Korrosionsbereich“ mit niedrigen Rohrwandtemperaturen muss der Stofftransport durch erhöhte Belagsaußentemperaturen (damit höheren Rauchgastemperaturen) erhöht werden.

Die lokalen Temperaturen sind relativ gut bekannt. Über die Rohrnormale Anströmgeschwindigkeit können Messungen in Verbindung mit Simulationen durchgeführt werden. Damit kann auch die Auslegung von Anlagen unterstützt werden. Um jedoch die Kosten durch eine Abschätzung der Anlagengefährdung zu minimieren, wurde bisher meist das „Flingernsche-Korrosions-Diagramm“ herangezogen. Dieses berücksichtigt jedoch nicht die Strömungsgeschwindigkeit der Korrosionsstoffe („Fracht“). **Abbildung 17** zeigt ein erweitertes Korrosionsdiagramm, welches aus Korrosions-Messwerten, wärmetechnischen Berechnungen und Geschwindigkeitsbestimmungen über Messungen bzw. Strömungssimulationen ermittelt wurden.

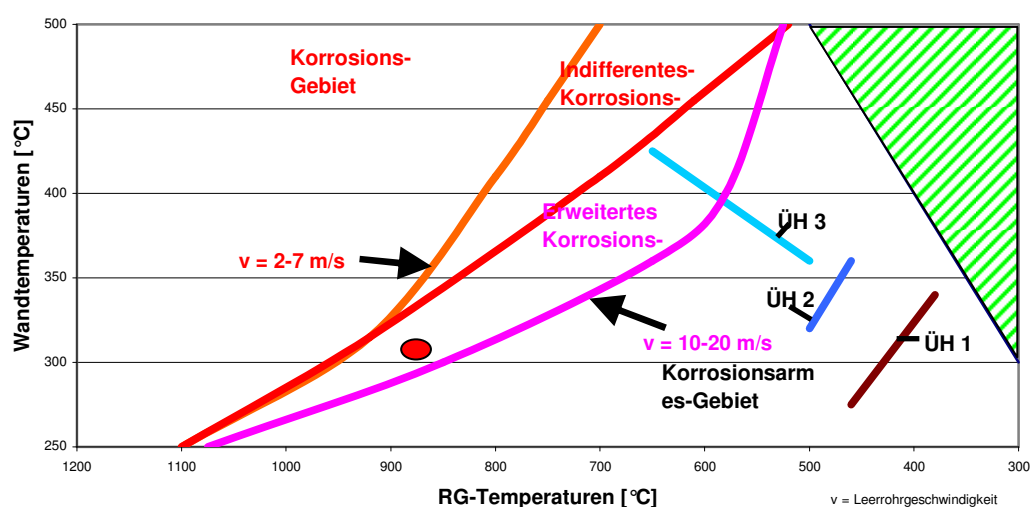


Abb. 17: Erweitertes Flingernsches-Korrosions-Diagramm (roter Punkt ist ein Beispiel)

Das Diagramm zeigt neben den bekannten Linien rechts unterhalb eine neue Linie, die das Korrosions-Gebiet deutlich erweitert. Sie ist durch die Berücksichtigung von Schadensfällen bei schneller angeströmten Rohren entstanden. Dazu wurde die Strömungsgeschwindigkeit vor Ort ermittelt (gemessen, simuliert oder abgeschätzt). Durch die Verschiebung der Korrosionslinie wird für eine fiktive Beispielanlage der ÜH 3, während er vorher im „korrosionsarmen Gebiet“ lag, in das erweiterte Korrosionsgebiet einbezogen und ist nun als korrosionsgefährdend zu werten.

Zu berücksichtigen sind ferner Instationaritäten, die z.B. über der Reisezeit einerseits zu Veränderungen in der Anströmung und andererseits zu unterschiedlichen Konzentrationen (insbesondere Sulfate und Chloride) führen. Dieser Einfluss kann jedoch nur schwer einbezogen werden.

In obiges Diagramm sind Korrosionsdaten verschiedener MVA eingeflossen. Beispiel ist ein Schaden an einem Vor-Überhitzer-Schott (siehe **Abb. 12**). Es ist anstrengenswert, weitere Daten zusammenzuführen und in dieses Diagramm einzuarbeiten, um einen größeren Konsens und damit eine größere Akzeptanz dieser Darstellung zu erhalten.

Über den sulfatisierfähigen Chloridanteil können bisher nur geringe quantitative Aussagen gemacht werden. **Tabelle 2** gibt ein Beispiel für eine Verteilung der Schwefel- und Chlor-Gehalte in einer MVA. Auffällig ist, dass über 80 % des aus dem Brennstoff austretenden Chlors im Wäscher abgeschieden wird, während dieser Anteil beim Schwefel nur rund 30 % beträgt. Daraus folgt, dass nach dem Kessel etwa 1/3 des Schwefels gebunden vorliegt und er damit die erste wichtige Entschwefelungsstufe ist, in der etwa gleichviel Schwefel aufgenommen wird wie in der Entschwefelungsstufe der Rauchgasreinigung.

Eine durchschnittliche Zusammensetzung eines Überhitzerbelages entspricht etwa **Tabelle 3**.

Tab. 2: Anteile von Schwefel und Chlor in den Pfaden einer MVA

	Brennstoff	Schlacke	Feuerraum		Kessel				RGR		Abgas
			Gas	Partikel	Partikel			Gas	Zyklon	Wäscher	
					Kesselasche	Flugasche (f. Zyklon)	Flugasche (n. Zyklon)				
Schwefel:	100,0	39,0	48,8	12,2	6,5	21,2	7,1	26,1	21,2	32,3	1,0
Chlor:	100,0	9,4	89,7	0,9	1,9	8,6	2,9	77,3	8,6	80,1	0,0

Tab. 3: Durchschnittliche Zusammensetzung eines Überhitzer-Belages (Angaben in Mas.-%, gerundet Mittelwerte aus 16 Analysen)

SiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	ZnO	Cl	SO ₃	Rest
8	3	4	20	8	5	3	5	1	38	5

Mit einer groben Annahme, dass 30 % der Sulfatisierung von Chloriden im Belag der Endüberhitzer erfolgt, so kann bei einer Freisetzung von ca. 20 kg Aerosolen pro t Müll und Stunde eine Wärme von bis zu 10 % der übertragenen Wärme durch chemische Reaktionen beigetragen werden. Inwieweit diese Annahmen berechtigt sind, soll u.a. in dem genannten Forschungsprojekt untersucht werden.

5 Zusammenfassung

Die chemischen Reaktionen im Belag von Müllverbrennungsanlagen können zu höheren Temperaturen als den Rauchgastemperaturen führen. Dadurch sind Umbildungen im Belag möglich, die im bisher gesehenen Temperaturregime nicht vorgesehen worden sind.

Durch erhöhte Normal-Strömungsgeschwindigkeiten können vermehrt Chlor-Frachten am und im Belag umgesetzt werden. Es ist vorstellbar, dass dadurch die Korrosion erheblich unterstützt werden kann.

Danksagung:

Für die ausgezeichneten REM-Aufnahmen sei dem Institut für mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal ganz herzlich gedankt.

Literatur:

ENDERS, M.; SPIEGEL, M.; WARNECKE, R.: Korrosion durch Beläge und Salzschmelzen. In: VGB (Hrsg.): *VGB Power Tech.* Jhrg. 83, 2003, Nr. 4, S. 71 - 76

HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Aussagekraft der Analysen von Belagproben aus MVA-Kesseln. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen.* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003

SPIEGEL, M.: *Korrosionsarbeiten und Korrosionsmechanismen in Müllverbrennungsanlagen*, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (1998)

WARNECKE, R.: Korrosion unter Berücksichtigung von Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie. In: Born, M.: *Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion (Erfahrungen bei der Schadensminderung).* Freiberg: Verlag Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 2003