

Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen

Abstract

Influence of Flow and Chemical Reactions in Flue Gas Caused Fouling on Superheater Tubes in Waste-to-energy Plants

Corrosion is an electro-chemical process. Therefore, the reaction limits are determined by thermodynamics. Such reactions lead to new species on the one hand and on the other to changes in Gibbs' enthalpy with release or absorption of energy. It can be seen that these energies can have a significant influence on the fouling and corrosion processes. Especially the sulphation reactions are able to remarkably increase temperature and the amount of free chlorine within the fouling process. Transporting sulphatable chlorine can increase the temperature as well as the amount of chlorine that is relevant for corrosion. Representative for this transport mechanism is the normal velocity of the flux in relation to the tubes. An example is the flow-induced corrosion at superheaters at the entrance of the 3rd pass of vertical boilers in direction to the rear wall. In this interrelationship the mass transfer has a much greater influence than heat transfer.

For high-temperature chlorine corrosion the ferrous chlorines seem to determine the processes at the direct surface of superheater tubes. In several publications a pure, liquid phase of ferrous chlorines was mentioned. It is not explained how a liquid phase can exist at temperatures of about 400 °C. FeCl₃ should be vaporised at temperatures above 320 °C, FeCl₂ will be solid at temperatures < 800 °C. It can be imagined that surface tension increases the pressure thus avoiding vaporisation of volatile components. Further experience shows a significant decrease of corrosion on protection shells. The temperature increase on the metal surface seems to vaporise aggressive components. The lower heat transfer to the steam-containing tubes, because of the installed protection shells, needs more heat transfer area. Thus, in existing plants this method is no proper solution; this implies higher investments for new plants.

Summarising this publication will not fully explain high-temperature chlorine corrosion, but it tries to provide a platform for discussion and will help to close some gaps in the discussion about corrosion models.

Autor

Dr.-Ing. R. Warnecke
GKS – Gemeinschaftskraftwerk
Schweinfurt GmbH,
Schweinfurt/Deutschland.

Grundlegende Überlegungen

Die Korrosion in Müllverbrennungsanlagen (MVA), dort insbesondere die Überhitzer-(ÜH-)Korrosion, stellt neben der technischen eine wirtschaftliche Herausforderung für die Betreiber solcher Anlagen dar. Eine Berechnung des Aufwands für die Beseitigung der Korrosionsschäden zeigt Tabelle 1. Dieser erhebliche Aufwand begründet die intensive Beschäftigung mit diesem Thema.

Die Korrosion in MVA wird der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion zugeordnet. Diese Problematik wird seit den 60er-Jahren untersucht. Literaturrecherchen zeigen, dass grundsätzlich fünf verschiedene Korrosionsmechanismen unterschieden werden (eine systematische Übersicht zeigt Bild 1):

1. Gasphasen-Korrosion (HCl) in sauerstoffarmer Atmosphäre (z. B. [1 bis 3])
2. Gasphasen-Korrosion (HCl) am „blanken“ Stahl (z. B. [3, 4])
3. Korrosion durch Chlor bei der Sulfatierung von chloridischen Aerosolen (z. B. [5 bis 9])
4. Korrosion durch Chlorid-Schmelzen (Reinstoff oder Eutektikum oberhalb 200 °C) (z. B. [5 bis 9])
5. Korrosion durch Alkalisulfat-Schmelzen (z. B. an Überhitzern bei Metalltemperaturen > 550 °C) (z. B. [1, 10, 11])

Aus der genannten Literatur kann unschwer festgestellt werden, dass seit etwa 1978 keine

neuen Korrosionsmodelle hinzugekommen sind. Im Wesentlichen ist danach an der Erklärung der Mechanismen und der Problemlösung durch Sekundärmaßnahmen, insbesondere Werkstoffverbesserungen, gearbeitet worden.

Soll sich der Problemlösung durch Primärmaßnahmen genähert werden, so sind die Vorgänge von der Rostfeuerung bis hin zum Überhitzerrohr genauer zu betrachten. Einige Überlegungen dazu werden in diesem Beitrag vorgestellt.

Die Hauptkomponenten der Elementaranalyse eines Brennstoffes (C, H, O, N, S, Cl, F) reagieren relativ schnell und weitgehend zuverlässig zu den Verbindungen, die durch das thermodynamische Gleichgewicht vorgegeben sind. Über die Reaktionen von Nebenkomponenten wie Alkali- und Schwermetalle sind bisher zumindest rudimentäre Kenntnisse vorhanden. Es wird davon ausgegangen, dass diese Stoffe in verschiedener Form aus dem Brennbett austreten können. Dies ist neben der Bindungsform dieser Stoffe im Brennstoff 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 sich auch die Nebenkomponenten erheblich verändern (Bild 2).

Während die Hauptkomponenten überwiegend in der Gas-Phase vorliegen (Ausnahmen sind z. B. kohlenstoffhaltige „Schmetterlinge“, d. h. in der Regel flugfähige Holz-

Tabelle 1. Kosten durch ÜH-Korrosion in einer MVA mit drei Linien und rund 150 000 t/a Durchsatz unter der Annahme einer optimalen Revisionsplanung (P = ÜH-Paket).

Überhitzerwechsel (Materialpreis-Basis 2002)		
	Standard P 3 – P 6 (alle zwei Jahre) in Euro	Komplett P 2 – P 6 zzgl. Sammleranschluss (alle acht Jahre) in Euro
Materialaufwand Druckteil	144 792	156 180
Dienstleistung Druckteil	86 000	93 000
Isolierung	500	10 000
Nebenleistungen (Gerüstbau, Reinigung ...)	26 067	26 067
entgangene Durchsatzleistung	55 080	110 160
Summe	312 439	395 407
Durchschnittliche Jahreskosten für drei Linien (Betrachtungszeitraum acht Jahre)		499 771 Euro/Jahr

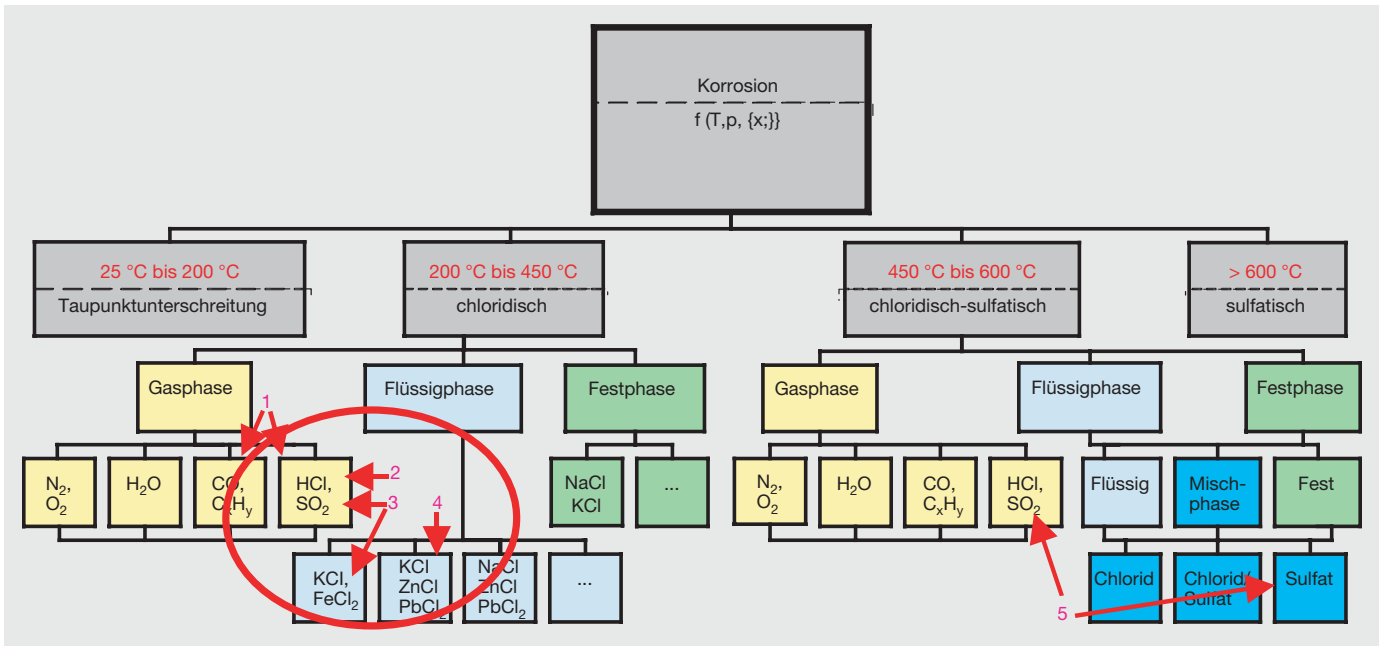


Bild 1. Korrosions-Modelle nach Temperatur, Aggregatzustand und Spezies.

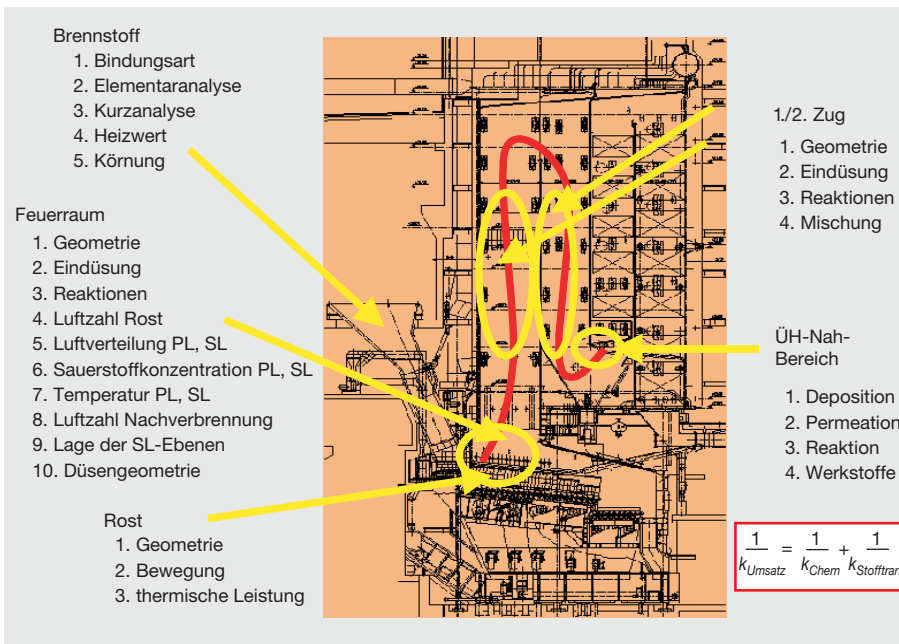


Bild 2. Weg der Schadstoff-Komponenten vom Brennbett zum Korrosionsort (hier: End-Überhitzer) mit beeinflussenden Parametern [16].

In einem neuen von der EU und dem Freistaat Bayern geförderten Projekt zur Korrosion sollen derzeit Grundlagen für die oben genannten Berechnungen im GKS Schweinfurt ermittelt werden.

Insgesamt kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein nicht unbedeutender Teil der Gase und Aerosole am Korrosionsort, hier in erster Linie der ÜH-Bereich, ankommt, ohne zu Ende reagiert zu haben. Sind die Reaktionen nicht „eingefroren“ (d. h., die Kinetik führt in Relation zum Beobachtungszeitraum zu nicht mehr nennenswerten Veränderungen), so ist mit einer Fortsetzung des Umsatzes zu rechnen. Der Weg der Gase und Aerosole an den Belag (Deposition) und durch den Belag (Permeation) hin zur Korrosionsfront wird in Bild 3 veranschaulicht.

Beobachtungen am und im Belag

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

- Außenbelag mit hoher Festigkeit, chloridisch-sulfatisch (Cl- und SO₃-Verhältnisse indifferent)
- Mittenbelag mit sehr unterschiedlichen Strukturen, silicatisch-sulfatisch (Cl typischerweise rund 1 Massen-%; S als SO₃ typischerweise > 35 Massen-%)
- Innenbelag mit erhöhten Chloridgehalten (Cl im Allgemeinen > 1 Massen-%; S als SO₃ um rund 15 Massen-%).

„Außen“: zur Rauchgasseite hin
 „Innen“: zur Rohr- bzw. Wasserseite hin

Das Vorliegen erhöhter Chloride im Innenbelag wird allgemein mit der Ablagerung von

und Papierteile), sind die Nebenkomponenten zusätzlich zu einem erheblichen Anteil in der Flüssig- und Fest-Phase. Im Allgemeinen sind Umsätze der Gasphasen um Größenordnungen schneller als die der Flüssig- und Festphasen. 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 Stoffübergangsannteil gekennzeichnet ist, Gleichung (1):

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

Die hier beschriebene Kinetik wird somit beeinflusst von der chemischen Kinetik der Reaktionen und der mehr oder weniger mechanischen Kinetik des Stofftransportes. Die exakten Vorgänge in den ersten Zügen von Müllverbrennungskesseln können bisher nur sehr unzureichend abgebildet werden. Dies liegt zum Einen daran, dass die Stoffdaten für z. B. Mehrkomponenten-Spezies nicht bekannt sind. Zum Anderen sind die Kenntnisse über die in der Flugphase befindlichen Aerosole hinsichtlich der Abmaße, der Oberfläche, der Zusammensetzung usw. noch sehr dürftig. Einige belastbare Daten wurden z. B. von [12] ermittelt.

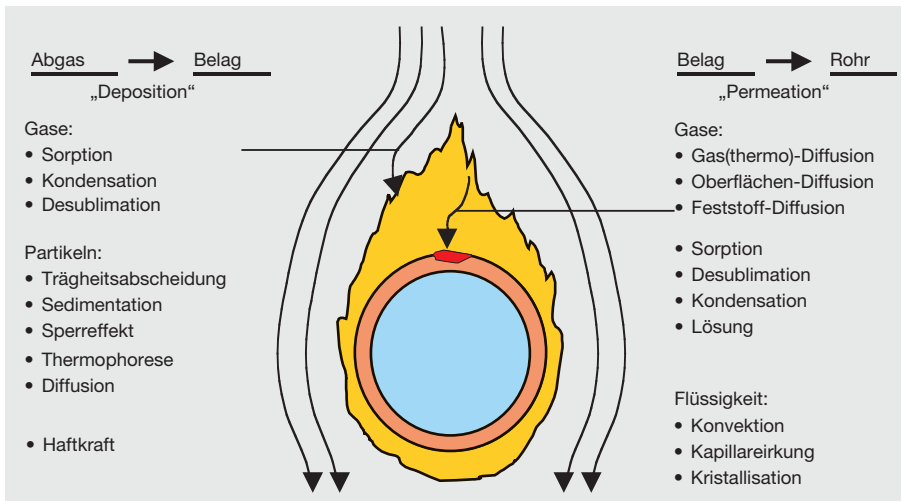


Bild 3. Deposition und Permeation am Belag [16].

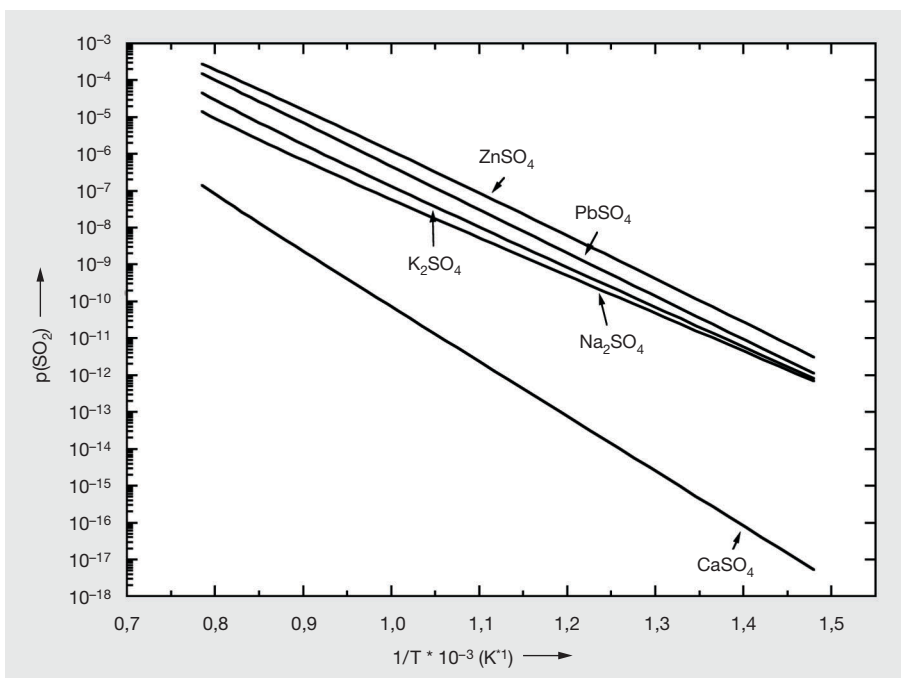


Bild 4. Thermodynamische Gleichgewichte von Chlorid und Sulfat von Nebenkomponenten [12].

flugfähigen und kondensierbaren Chloriden an der relativ kalten Rohrwand begründet. Dabei ergeben sich Temperaturunterschiede üblicherweise zwischen Rauchgas und Rohrwand von etwa 100 K (Anfang Reisezeit) bis 250 K (Ende Reisezeit). Da die Kondensation von Chloriden unter anderem von Kautz [13] nachgewiesen wurde, ist dies ein eindeutiges Indiz für nicht vollständig umgesetzte Nebenkomponenten in der Flugphase, weil bei den geringen Rauchgastemperaturen (500 bis 650 °C) vor dem Überhitzer nicht die Chlorid-, sondern die Sulfatphase stabil sein (Bild 4) und somit keine Chloride mehr vorliegen sollten. Gleiches gilt für die Beläge im Economizer-(Eco-)Bereich, in denen die Chlorgehalte noch deutlich über denen der ÜH liegen [14].

Der Mittenbelag liegt oftmals deutlich lockerer vor als der Außenbelag. Das kann so weit

gehen, dass bei der Probenahme Belag aus dem Mittenbereich „brösel“, 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 (vorausgesetzt sind Haftmechanismen auf der Basis flüssiger oder plastisch verformbarer Aerosole bzw. Oberflächen). 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 (siehe oben), so müssen diese in Sulfate im Außen- oder Mittenbelag umgewandelt werden, da im Mittenbelag der Chlorid-Anteil sehr gering, aber der Sulfat-Anteil dominant ist (siehe oben). Außerdem gelangen gasförmige Chloride

in den Belag und können dort kondensieren und sulfatieren.

Eigenschaften von Chlorid-Sulfat-Reaktionen

Nicht ausreagierte Aerosole und Gase können vor Ort (also am/im Belag) nachreagieren. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass diese Reaktionen insbesondere Sulfatierungsreaktionen sind, so dürfte dies maßgeblich die Umsetzung von Chloriden zu Sulfaten sein. Dass die Umsetzung zu Sulfaten im Belag sehr effektiv funktioniert, zeigt auch die oben beschriebene Zusammensetzung der drei Bereiche, respektive der sehr hohe Schwefel- (hier weit überwiegend Sulfat-) Anteil.

Die Umsetzung der Chloride führt zu einer Einbindung von Schwefel, der lokal aus der Gasphase bei typischen Konzentration von SO₂ von 300 mg/m³ (i. N., tr.) – und HCl von 1200 mg/m³, i. N., tr. – über SO₃-Zwischenreaktionen aufgenommen wird und andererseits zu einer Freisetzung von Chlor.

Chlor kann nach der Sulfatierung zunächst vereinfacht als Cl₂ angenommen werden (im Detail Cl in statu nascendi, ionisch usw.). Teile davon dürften in HCl umgewandelt werden (insbesondere z. B. beim Rußblasen, d.h. in Gegenwart größerer Mengen H₂O; Deakon-Reaktion). Teilmengen werden jedoch auch eine etwas längere Lebensdauer haben und entweder mit dem Rauchgas abtransportiert werden oder aber zur Rohrwand diffundieren. Solche Transportvorgänge weiter in den Belag hinein sind aber nur möglich, wenn dieser einigermaßen porös ist. Dass dies der Fall ist, zeigt Bild 5. Man erkennt an den blauen Flächen, die die Gasphase zwischen den Partikeln darstellt, in weiten Teilen des Belages die offene Struktur. Dies schließt zunächst nicht aus, dass es lokal dichtere Schichten gibt, deren Existenz im Detail noch nachzuweisen ist.

Neben dieser Änderung der Substanzen ist auch noch die Reaktions-Enthalpie zu beachten. Stellt man die Brutto-Reaktionsgleichungen auf, so ergeben sich erstaunliche Enthalpie-Freisetzungen. Während bei 1100 °C das thermodynamische Gleichgewicht noch stark auf der Chloridseite liegt, ist es bei 500 °C schon ausnahmslos auf der Sulfatseite (Tabelle 2). 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 CO₂. Würde man die Darstellung aus Tabelle 2 auf Massenanteile umstellen, so entspricht die Sulfatierung immer noch einer Verbrennung eines Brennstoffes mit einem Heizwert von rund 10 MJ/kg. Damit sind erhebliche

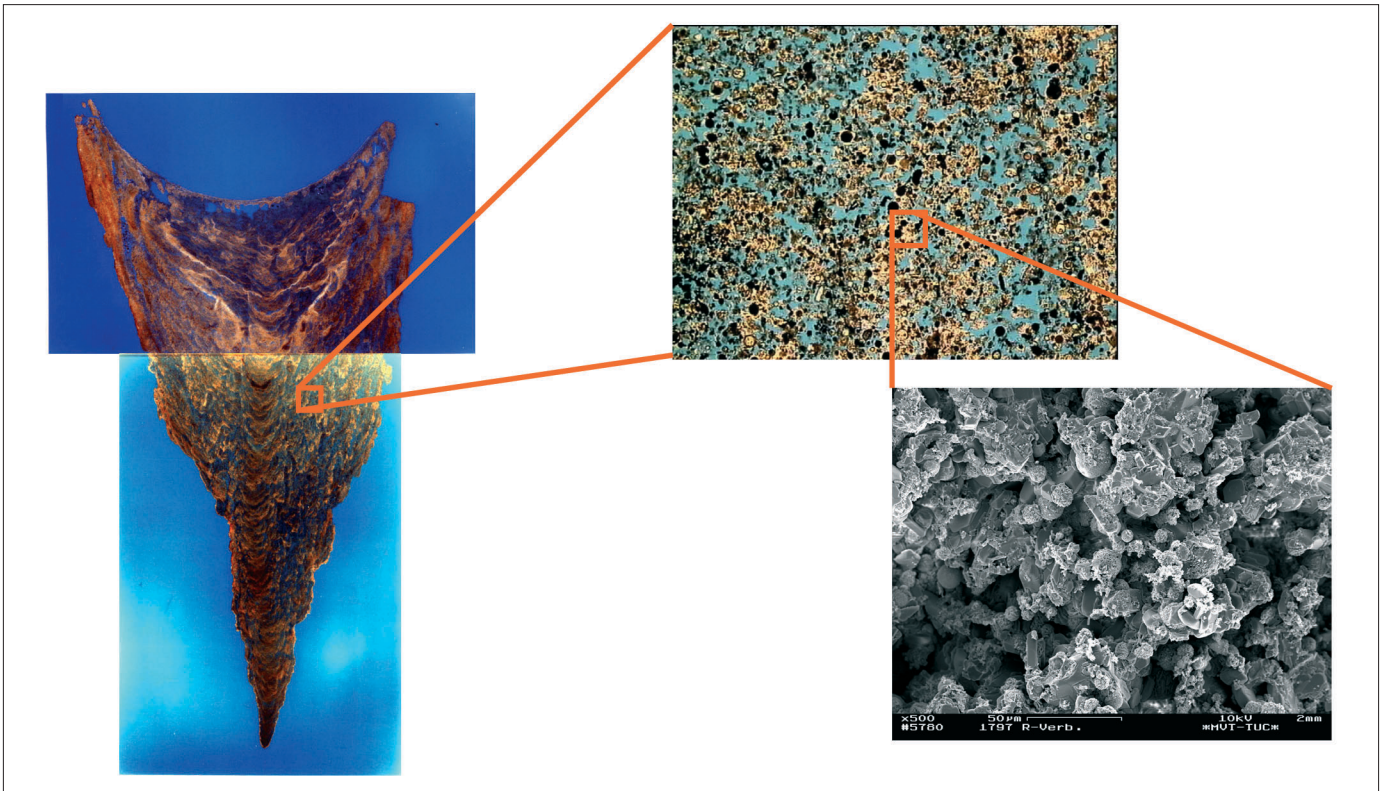


Bild 5. Porosität der Belagsstruktur.

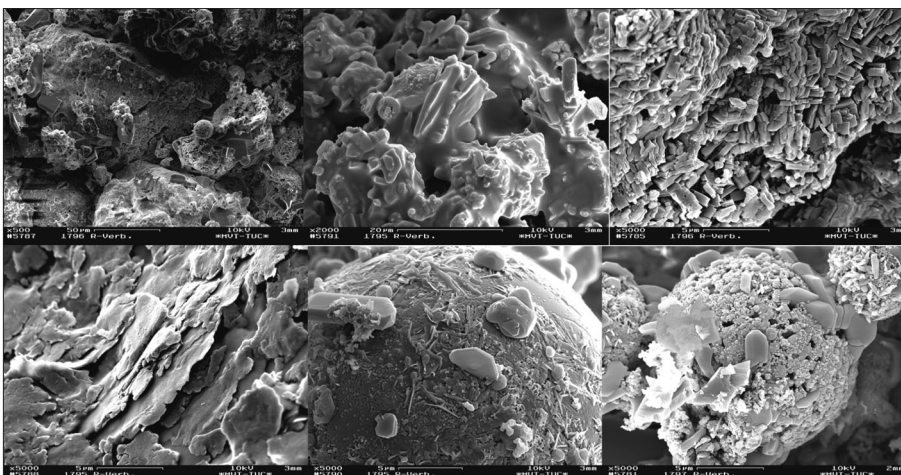


Bild 6. Lokale REM-Aufnahme eines Belages (oben links); REM-Aufnahmen von „Schoko-Crossies“ (oben Mitte); kristalline und nadelige Strukturen im Belag (oben rechts); „Plättchen“ im Außenbelag (unten links); kugelförmige Strukturen im Belag (unten Mitte); kugelförmige Strukturen im Belag im erheblichen „Aufwachsungen“ (unten rechts). (Alle Bilder mit herzlichem Dank vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal.)

Tabelle 2. Gleichgewichts-Enthalpien verschiedener Spezies, bezogen auf 1 Mol Umsatz bei einem Druck von 0,1 MPa.

Temperatur	1.100 °C		500 °C	
	Gl.-gew.-lage	H _{equil} [J]	Gl.-gew.-lage	H _{equil} [J]
Sulfatierung von FeCl ₂	Chlorid	+4,238E+05	Fe ₂ S ₃ O ₁₂	-8,815E+05
CaCl ₂	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
PbCl ₂	Chlorid (gas)	+2,995E+05	Sulfat	-8,308E+05
ZnCl ₂	Chlorid (gas)	+3,893E+05	Sulfat	-8,876E+05
Oxidation von C zu CO ₂	Oxid	-3,391E+05	Oxid	-3,721E+05

Temperatursteigerungen im Belag möglich sowie Leuchterscheinungen erklärbar, wie sie beobachtet wurden [15]. Da die Reaktionen jedoch ab etwa 800 °C beginnen, sich selbst abzumehren (das Gleichgewicht schwenkt dann zunehmend wieder auf die Chloridseite um), können nichtsdestotrotz Temperaturen bis in diesen Bereich unschwer vorkommen. Somit können stellenweise die Reaktionsprodukte der Sulfatierung durch die „gebremste“ Reaktion relativ gleichmäßig über einen längeren Zeitraum einwirken. Dies kann unter anderem zu größeren Bereichen amorpher, lockerer, kugelförmig-geschmolzener Strukturen in der Mitte von Belägen führen, obwohl die Außenkonturen stabil sind und das Gefüge fest zusammenhalten (siehe oben).

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 theoretisch sogar Gefügeumwandlungen im Rohrwerkstoff vorstellbar. Ferner können reagierende feste Phasen oder Schmelzen sich lokal in das Rohr „hineinfressen“, was beispielsweise zu muldenförmigen Korrosionserscheinungen am Rohr führen kann. Insbesondere können Phasen erschmolzen werden, die bei den üblichen Rauchgas-Höchsttemperaturen von 650 °C normalerweise fest bleiben.

In den REM-Aufnahmen des Belages (Bild 6) sind im Detail diverse Grundstrukturen erkennbar, und zwar

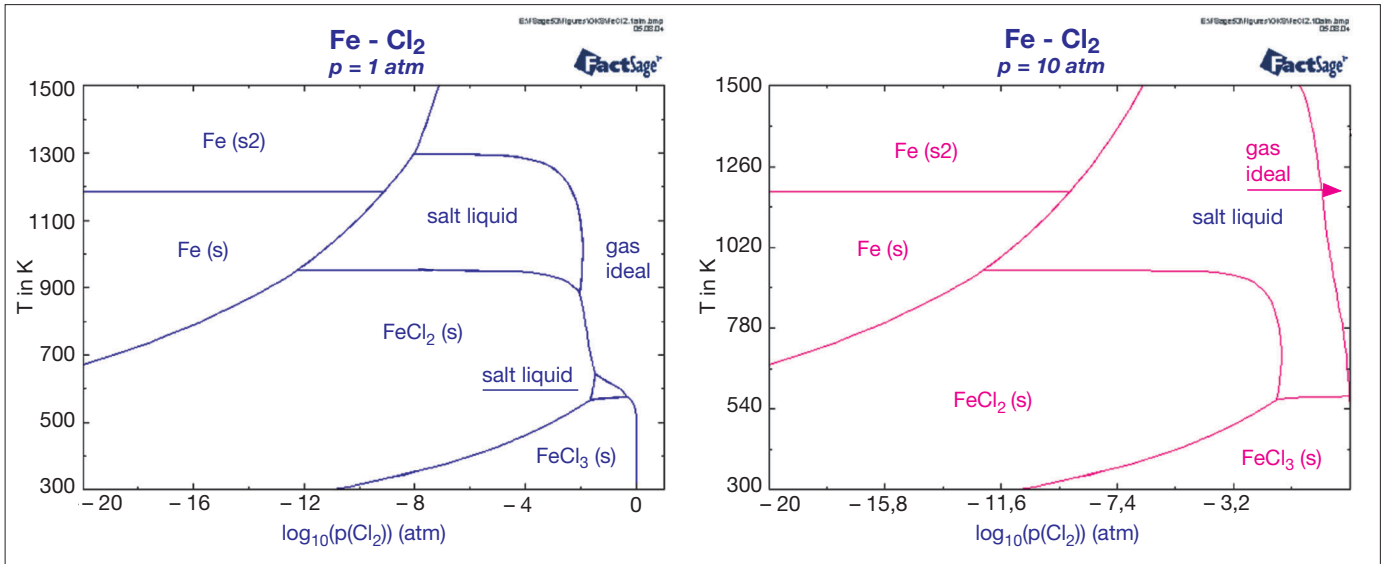


Bild 7. Eisenchlorid-Phasendiagramm bei 0,1 MPa und 1 MPa (berechnet mit: FactSage Ver. 5.3, GTT/Thermfact, 2004).

- Kugeln (im Allgemeinen silicatische Gläser),
 - Nadeln (kristalline Dendrite),
 - Quader (Kristalle),
 - Flächen (teilweise Schmelzen),
 - Benetzte Strukturen („Schoko-Crossies“),
- die teilweise als „abgelagert“ und teilweise als „gewachsen“ unterschieden werden können.

Im Zusammenhang mit Schmelzen fallen kristalline Strukturen mit einem Schmelzüberzug („Schoko-Crossies“) auf. Diese scheinen Kristallstrukturen zu sein, die von einer flüssigen Phase benetzt worden sind. Diese flüssigen Phasen müssen nunmehr nicht aus Substanzen bestehen, die im Temperaturbereich bis 650 °C schmelzfähig sind, sondern können durchaus höhere Schmelzpunkte aufweisen, aber auch beim Abkühlen vor der Probenahme entstanden sein. Hier sind die Nachweise im Einzelfall zu führen.

Kristalline und nadelige Strukturen sind ebenso vertreten, wie die im äußeren Bereich des Belages gefundenen „Plättchen“ (flächige

Strukturen). Sie könnten durch spezifisches Feststoffwachstum aber auch durch mechanische Einflüsse (Krafteinwirkung oder Verformung durch hohe Geschwindigkeiten) hervorgerufen sein. Das Fließen von vorher stärker dreidimensionalen Formen erscheint eher unwahrscheinlich. Interessant sind insbesondere auch die Kugelformen. Hier sind sowohl die amorphen Oberflächen der ursprünglich geschmolzenen Kugel erkennbar, als auch „Aufwachsungen“ auf deren Oberfläche. Ein Großteil der Aufwachsungen kann im Belag erfolgt sein. Hier spielen neben Sulfatierungs-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 Bild 5). Ferner konnten durch REM-EDX Kugeln mit einem Sulfatkern und einem Chloridüberzug gefunden werden. Diese Kombination erklärt Haftungen von Partikeln, deren gesamte chemische Zusammensetzung eine Schmelze nicht erkennen lassen.

Wenn diese Objekte im Flug durch die ersten Züge eine Sulfatierung erfahren, werden diese Partikel zudem eine erhöhte Wärmestrahlung an die Umgebung abgeben können. Andererseits kann durch die Wechselwirkung der Aerosole mit der Umgebung Kondensation von gasförmigen Spezies auf der Oberfläche erfolgen. Dabei kann die Aerosoltemperatur bei Rauchgas-Umgebungstemperatur liegen oder, bedingt durch stärkere Strahlungs-Wärmeabfuhr von nicht reagierenden Aerosolen, bei noch niedrigeren Temperaturen.

Hinsichtlich des Phasenzustandes ist neben den vorhandenen Spezies und der Temperatur der Druck von Bedeutung. Während im Kessel der Druck mit rund 0,1 MPa weitgehend konstant bleibt, kann durch Oberflächenspannungen der Druck in Tropfen oder durch Kohäsions- bzw. Adhäsions-Kräfte bei benetzenden Flächen erheblich erhöht sein. Dabei können insbesondere bei Nanotropfen Drücke von 100 MPa und mehr entstehen. Bereits bei 1 MPa wird der Phasenübergang von der Flüssig- in die Gasphase unterdrückt (Bild 7). Bisher sind ins-

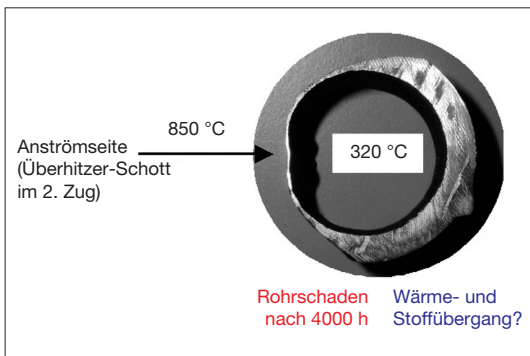


Bild 8. Anströmseitige Korrosion der 1. Rohrreihe eines geklopften Vor-ÜH-Schotts mit Rauchgastemperaturen von etwa 850 °C und Dampftemperaturen von rund 320 °C.

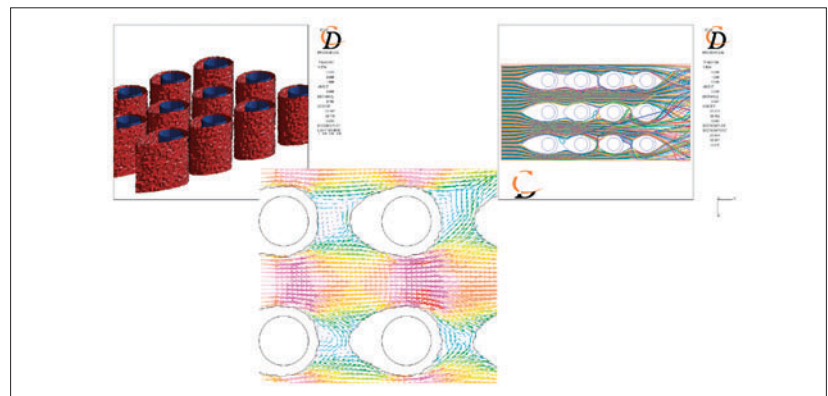


Bild 9. Darstellung der Umströmung willkürlich verschmutzter ÜH-Rohre mittels CFD-Simulation.

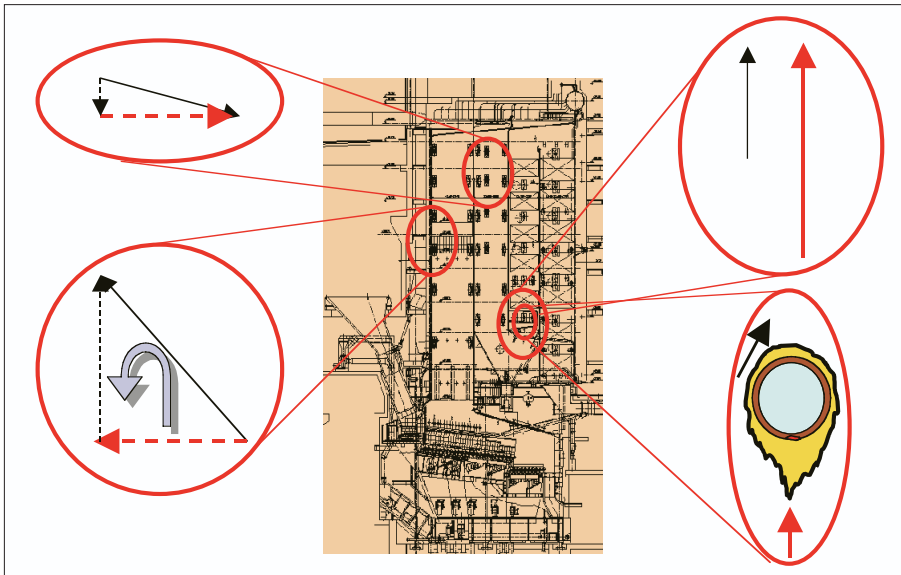


Bild 10. Geschwindigkeitsvektor normal zum Wärmeübertrager beeinflusst den Massenstrom und damit die Fracht zur Grenzschicht (rote Vektoren zeigen verstärkte Korrosionen an).

besondere Ko- bzw. Adhäsions-Kräfte von z. B. Eisenchloriden kaum bekannt. Sollten sich hierbei erhöhte Drücke ergeben, wäre dies eine Erklärung für die in zahlreichen Analysen beobachteten Eisenchlorid-Schmelzen auf Überhitzern ($T_{\text{ÜH}}$ rund $420\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bei Kesselatmosphäre und $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist FeCl_3 nämlich eigentlich bereits verdampft bzw. FeCl_2 noch fest; keiner der Eisenchloride würde jedenfalls als Schmelze vorliegen. Diese Art der Phasenveränderung ist auch eine Erklärung für hohle Partikel, die beim Wachstum an Druck verlieren und dann einen Phasenübergang vollziehen.

Umsatz, Phasenübergang und Korrosion

Korrosion kann sich in unterschiedlichen Formen darstellen. Bei ÜH-Korrosion fallen insbesondere die „Anström“-Korrosion und die „Umfangs“-Korrosion auf. Erstere zeigt sich meist an der Anströmseite der ersten Rohrreihe(n) (auch bei Anlagen ohne sonstige negative Einflüsse wie Rußbläser, siehe Bild 8). Die mehr oder weniger ungerichtete Korrosion rund um das Rohr („Umfangs“-Korrosion) tritt eher in der Bündelmitte auf. Die Anströmung von Rohren beeinflusst wesentlich den Wärme- und Stoffübergang [16]. Bild 9 zeigt die Strömungssimulation des Ausschnittes eines ÜH-Bündels, aus der die Komplexität der Strömung, aber auch der Unterschied der Verhältnisse zwischen vorderen und hinteren Rohrreihen, deutlich wird. In [16] konnte gezeigt werden, dass es zahlreiche Fälle der „Anström“-Korrosion gibt, für die der Wärmeübergang offensichtlich überhaupt nicht mit der Korrosionsgeschwindigkeit korreliert. Diese Argumentation wird durch Untersuchungen im Rahmen eines

VGB-Projektes unterstützt [15]. Es zeigte sich dort, dass sich Beläge in den allermeisten Fällen langsam aufbauen und nicht ständig abfallen, um sich daraufhin zu erneuern. Insgesamt kann somit abgeleitet werden, dass der Korrosionsfortschritt wesentlich vom Stoffübergang bestimmt ist.

Mit der Strömung werden der Anpressdruck und der Massenstrom der Stoffe, auch der korrosiven, 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 schadenbevorzugten Zonen transportiert. Beispiele dafür zeigt Bild 10 [16].

Es wird bei einer Schiefelage der Strömung im 1. Zug, z. B. durch nicht optimale Sekundärlufteinstellung, eine verstärkte Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Membran-

wand erzeugt. Zusätzlich können Strömungs-Abrisskanten an der Grenze von Feuerfest zur Rohrwand durch vermehrte Turbulenz zu Vektoren Richtung Rohrwand führen. Gleiches kann an Schotten im Übertritt 1./2. Zug beobachtet werden. Hier sind insbesondere die Zonen einer direkten „normalen“ (also rechtwinkligen) Anströmung besonders betroffen. Ändert die Strömung die Richtung und geht von der Anströmung in die Überströmung der Schotten über, vermindert sich die Korrosion schlagartig. An Abrisskanten (z. B. nach dem Bestampfungsbereich der Schotten) können auch wieder Normal-Vektoren auftreten (Turbulenz) und die Korrosion verstärken. In der Anströmung von ÜH wird ebenfalls eine Korrosionsverstärkung im Bereich erhöhter Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet. Beispiel hierfür ist eine stärkere Korrosion am ersten ÜH in Richtung der Rückwandseite des 3. Zuges von Vertikalkesseln (durch die ständige Belegung der Rohre mit Ablagerungen ist eine Überlagerung durch Erosion nicht zu erwarten). Im Mittenbereich von Bündeln führt die wechselnde Strömung zu gleichmäßigerer „Umfangs“-Korrosion. Diese Beobachtungen gelten im Detail auch am Rohr selbst. Während an der Anströmseite der 1. Rohrreihe meist starke Korrosion zu beobachten ist, ist in Relation dazu die Abströmseite (obwohl dort höhere Konzentrationen von Alkalien und Schwermetallen zu beobachten ist [6]) erheblich geringer befallen.

Der erhöhte Massenstrom, respektive die erhöhte Fracht, erklärt, wie oben gesagt, noch nicht die Korrosion, die auf chemischer Basis abläuft. Mit der Fracht kann aber auch der Umsatz chemischer Reaktionen erhöht werden. Gemäß Brutto-Reaktion wird zunächst Cl_2 freigesetzt. Dieses kann die Korrosion an der Grenzschicht aufrecht erhalten und sogar beschleunigen (z. B. „Aktive Oxidation“) oder eutektische Schmelzen mit Chlor versorgen. Inwieweit Cl_2 tatsächlich bis zur Rohrwand vordringen kann, hängt unter anderem von der chemischen Zu-

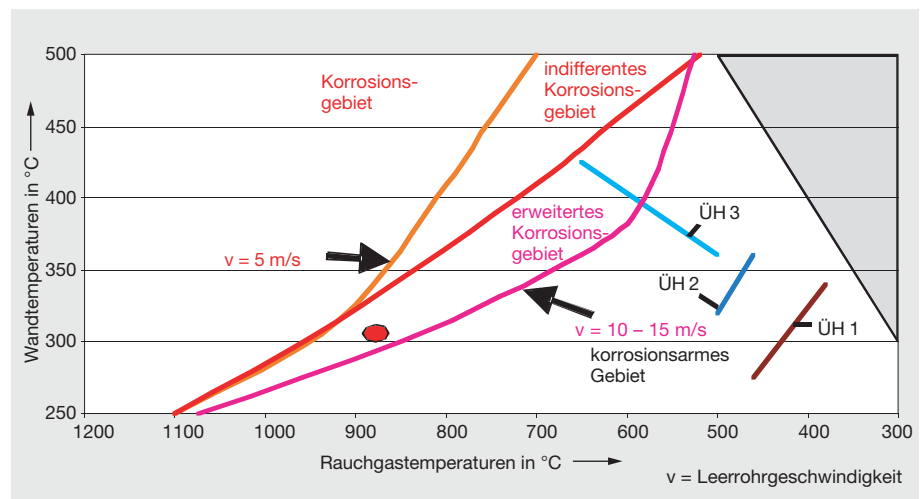


Bild 11. Erweitertes Flingernsches-Korrosions-Diagramm (roter Punkt ist das Beispiel aus Bild 8).

sammensetzung im Belag ab, aber auch vom H₂O-Gehalt.

Die Kombination von Temperaturverhältnissen und Phasenübergängen wird in [16] dargestellt. Bei hohen Rohrwandtemperaturen können Stoffströme relativ unbeschadet hinsichtlich des Phasenübergangs (d. h. z. B. von der Gas- zur Flüssigphase) den Belag Richtung Rohrwand passieren, da ein Kondensieren unwahrscheinlicher ist. Geringe Rohrwandtemperaturen führen dabei eher zu einer Unterbrechung des Korrosionsstoffstromes durch Phasenwechsel entlang des Temperaturgradienten vom Außenbelag zum Rohr (z. B. kristallisieren flüssige Phasen und werden immobil). Sind die Rauchgastemperaturen hoch (und damit auch der Sulfatierungsgrad der Rauchgaserosole 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 zur Rohrwand unterstützt. Dies ist eine Erklärung für die Ausbildung des „Flingernschen Korrosions-Diagramms“. Dabei wäre auf der Abszisse die Rauchgastemperatur umgekehrt proportional dem Sulfatierungsgrad der Aerosole zu setzen.

Die lokalen Temperaturen in Rohrnähe 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, welches jedoch nicht die Strömungsgeschwindigkeit der Korrosionsstoffe („Fracht“) berücksichtigt. Bild 11 zeigt ein erweitertes Korrosionsdiagramm, welches aus Korrosionsmessungen, wärmetechnischen Berechnungen und Geschwindigkeitsbestimmungen über Messungen bzw. Strömungssimulationen ermittelt wurde.

Das Diagramm zeigt neben den bekannten Linien rechts unterhalb eine neue Linie, die das Korrosionsgebiet deutlich erweitert. Sie ist durch die Berücksichtigung von Schadensfällen verschiedener MVA 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. Beispiel ist der Schaden an einem Vor-Überhitzer-Schott (Bild 8). Es ist anstrengenswert, weitere Daten

zusammenzuführen und in dieses Diagramm einzuarbeiten, um einen größeren Konsens und damit eine größere Absicherung dieser Darstellung zu erhalten (gegebenenfalls auch für noch andere Geschwindigkeiten).

Über den auf dem Weg zur Rohrwand sulfatierbaren Chloridanteil können bisher nur geringe quantitative Aussagen gemacht werden, womit das Flingernsche Korrosionsdiagramm seine Berechtigung behält. Tabelle 3 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 werden, 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 gleich viel Schwefel aufgenommen wird wie in der Entschwefelungsstufe der Rauchgasreinigung.

Um zu einer Abschätzung der antransportierten und umsetzbaren Chloride zu kommen, kann die durchschnittliche Zusammensetzung von MVA-Belägen herangezogen werden (siehe Tabelle 4).

Mit einer groben Annahme, dass 30% der Sulfatierung von Chloriden im Belag der Endüberhitzer erfolgen, so kann bei einer

Tabelle 3. Anteile von Schwefel und Chlor in den Pfaden einer MVA in Massen-%.

	Brennstoff	Schlacke	Feuerraum		Kessel				RGR		Abgas
			Gas	Partikel	Partikel			Gas	Zyklon	Wäscher	
					Kesselasche	Flugasche (aus 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

Tabelle 4. Durchschnittliche Zusammensetzung von MVA-Belägen (Angaben der Elemente als Oxide in Massen-%, gerundete Mittelwerte aus 17 MVA-Komplett-Analysen) als Orientierungswerte ohne Wertung hinsichtlich Korrosion.

	Feuerraum	1. Zug		2. Zug	Vertikal-Kessel		Horizontal-Kessel			
		Mitte rechte Seitenwand	auf Feuerfest	oberhalb Feuerfest	mittlere Höhe	3. Zug	4. Zug	3. Zug	4. Zug	
						(End-) Überhitzer	Eco	mittlere Höhe	(End-) Überhitzer	Eco
SiO ₂	30,4	18,6	12,2	8,2	6,9	8,7	9,4	6,4	7,9	
TiO ₂	2,7	2,5	1,6	1,2	1,2	1,3	1,1	0,8	0,6	
Al ₂ O ₃	9,6	7,2	5,1	3,5	3,2	3,7	3,2	2,5	2,3	
Fe ₂ O ₃	9,8	7,0	4,7	3,4	4,5	4,2	2,4	9,2	2,5	
CaO	30,5	29,4	23,9	16,3	24,0	18,1	19,2	17,2	9,6	
MgO	2,5	2,2	1,4	1,0	1,2	1,1	1,1	0,8	0,6	
K ₂ O	1,2	3,8	6,0	9,9	7,1	9,6	9,4	8,3	14,8	
Na ₂ O	1,9	3,4	3,6	6,2	4,7	6,3	6,4	6,1	9,8	
SO ₃	3,1	15,5	22,4	34,4	36,1	29,5	33,9	34,5	35,4	
Cl	0,7	1,7	4,8	3,6	2,3	3,9	3,6	5,0	4,0	
ZnO	1,4	3,3	3,9	5,8	4,3	6,6	5,4	5,0	6,9	
PbO	0,2	0,2	5,8	3,9	1,3	3,0	2,2	2,5	3,5	
P ₂ O ₅	3,1	3,1	1,9	1,1	1,3	1,2	0,9	0,8	0,9	

Freisetzung von rund 20 kg Aerosolen pro t Müll und Stunde eine Wärme von bis zu 5 % der übertragenen Wärme durch chemische Reaktionen beigetragen werden. Inwieweit diese Annahmen berechtigt sind, soll unter anderem in dem genannten Forschungsprojekt des Bayerischen Umweltministeriums und der EU untersucht werden.

Für die Wirksamkeit des korrosiven Chlors in Bezug auf Schmelzkorrosion ist der Blick nunmehr auf die Schmelze zu richten. Das in den Aerosolen und Belägen freigesetzte Chlor wirkt über den Partialdruck und das Massenwirkungsgesetz auf die Korrosionsfront. In den Fällen, in denen die Korrosion durch Schmelzen erfolgt, bilden sich über diesen Phasengleichgewichte mit der umgebenden Gasphase. Am Beispiel des Eisenchlorids (siehe Bild 7) sind für die verschiedenen Zustände unterschiedliche Cl_2 -Mengen erforderlich. Diese Berechnungen gehen von geschlossenen Systemen aus. An der Korrosionsfront liegt jedoch ein offenes System vor, d. h., Stoffe können die Systemgrenzen überschreiten. Je höher die Temperatur des Systems ist, umso größer ist der gasförmige Phasenanteil. Beobachtungen auf Schutzschalen, die eine um 50 K bis 150 K höhere Oberflächentemperatur als das druckführende Rohr haben, zeigen eine gegenüber dem ungeschützten Rohr erheblich geringere Korrosion. Dies kann nicht allein auf eine bei höheren Temperaturen effektivere Schutzschicht durch oxidierende Passivierung zurückzuführen sein, wie Versuche mit bei erhöhten Temperaturen passivierten Rohren im GKS Schweinfurt vermuten lassen.

Eine Erklärung ist die „Verarmung“ von Schmelzen an korrosiven Komponenten durch eine verstärkte Verdampfung von Chloriden (hier z. B. Cl_2 über FeCl_3). Eine Anwendung dieser Feststellung als globale Problemlösung der Schmelzkorrosion ist ohne Weiteres nicht möglich. Einerseits verlagern sich die Korrosionsprobleme in den weiter hinten liegenden Kesselbereich und führen dort zu Korrosionen (oder es ist dort so kühl, dass die Korrosion nur noch sehr träge abläuft, z. B. im Eco-Bereich). Andererseits ist der Wärmeübergang auf den Dampf deutlich geringer, wodurch unter Umständen größere Wärmeübertragerflächen erforderlich sind. Letzteres ließe sich bei Altanlagen nur sehr begrenzt umsetzen und bedeutet bei Neuanlagen erhebliche Mehrinvestitionen. Für lokale Problemlösungen zeigt sich diese Methode jedoch in einigen Anlagen geeignet. Eine Erhöhung der Frischdampfparameter kann diese Effekte nicht nutzen, da dann normalerweise die Überhitzer in Bereiche

höherer Rauchgastemperaturen und damit höherer Chloridfrachten verlegt werden müssen, was für die Problemlösung kontraproduktiv ist (siehe oben).

Zusammenfassung

Durch erhöhte Strömungsgeschwindigkeiten normal zum Rohr können vermehrt Chlorfrachten am und im Belag sowie an der Rohrwand umgesetzt werden. Es ist vorstellbar, dass dadurch die Korrosion erheblich beschleunigt werden kann.

Die chemischen Reaktionen, insbesondere die Sulfatierung, im Belag von Müllverbrennungsanlagen können zu deutlich höheren Temperaturen als den Rauchgastemperaturen führen. Dadurch sind Umbildungen im Belag möglich, die durch das Temperaturregime der Rauchgasumgebung nicht erklärbar wären.

Durch Oberflächenspannungen können gasförmige Komponenten in der Flüssigphase gehalten werden. Andererseits hat in offenen Systemen das Gleichgewicht der Chlorfracht über die Systemgrenze einer Schmelze einen wichtigen Einfluss. Durch Temperaturerhöhung an der Korrosionsgrenzschicht, z. B. auf Schutzschalen, kann die Korrosionsaktivität der Schmelze lokal offensichtlich durch Verdampfung von Chloriden deutlich verringert werden.

Literatur

- [1] Fäßler, K., Leib, H., und Spähn, H.: Korrosion an Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB 48(1968), S. 126–138.
- [2] Halstead, W.D., and Hart, A.B.: The role of chloride in corrosion by flue gas deposits. VGB-Sonderheft: Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen, Düsseldorf (1970), S. 4–52.
- [3] Rasch, R.: Thermodynamik der Hochtemperaturkorrosionen – Ergänzung von Laboratoriums- und Betriebsversuchen. VGB-Sonderheft: Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen, Düsseldorf (1970), S. 52–59.
- [4] Wolfskehl, O.: Verhütung und Reparatur von Korrosionsschäden in Müllverbrennungsanlagen. VGB-Sonderheft: Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen, Düsseldorf (1970), S. 19–22.
- [5] Elshout, A.J., van Engelen, and B.L., Jelgersma, J.H.N.: Untersuchung von Elektrofilterkorrosionen in einer Müllverbrennungsanlage. VGB-Sonderheft: Korrosionen in Müllverbrennungsanlagen, Düsseldorf (1970).

- [6] Hecklinger, R.S., et al.: Three Years of Operating Experience with a Waterwall Boiler at the Oceanside Disposal Plant. In: Bryers, R.W. (Hrsg.): Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases. Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1978).
- [7] Kautz, K.: Korrosionsursachen in Hausmüllverbrennungsanlagen. Mitteilungen der VGB 57(1971).
- [8] Thömen, K.H., Tichatschke, J., und Kautz, K.: Über den Einfluss der verstärkten Verfeuerung von vorzerkleinertem Sperrmüll. VGB Kraftwerkstechnik 56(1976).
- [9] Vaughan, D.A., Krause, H.H., and Boyel, W.K.: Chloride Corrosion and its inhibition in refuse firing. In: Bryers, R.W. (Hrsg.): Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases. Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1978).
- [10] Aeberli, H.: Die Müllverbrennung und ihre Probleme hinsichtlich rauchgasseitiger Korrosionen. VGB-Sonderheft: Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen, Düsseldorf (1970), S. 22–29.
- [11] Rahmel, A.: Einige physikalisch-chemische Gesichtspunkte der Korrosion durch Salzschmelzen. VGB-Sonderheft: Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen, Düsseldorf (1970), S. 42–48.
- [12] Warnecke, R.: Messungen der Gas- und Aerosol-Phasen in unterschiedlichen Messebenen in Feuerraum und 1. Zug der Linien 1 und 3 einer MVA. Würzburg: Noell – Interner Bericht (1999).
- [13] Kautz, K.: Kristallchemische Untersuchungen zu den Ursachen der Korrosionen an Wärmetauscherrohren in Hausmüllverbrennungsanlagen. Habilitation, TU Clausthal (1974).
- [14] Harpeng, J., und 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, 23./24. Juni 2003 in Göttingen. VDI-Verlag, Düsseldorf (2003).
- [15] Harpeng, J.: Belagsbildung und Abreinigung. In: VGB (Hrsg.): VGB-Konferenz Thermische Abfallverwertung 2004 – Mannheim, 11./12. Mai 2004. Essen.
- [16] Warnecke, R.: Korrosion unter Berücksichtigung von Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie. In: Born, M.: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion (Erfahrungen bei der Schadensminderung). Verlag Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg (2003).
- [17] Spiegel, M.: Korrosionsarbeiten und Korrosionsmechanismen in Müllverbrennungsanlagen. Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (1998). □