

3. Einflüsse von Konstruktion und Verfahrenstechnik auf die rauchgasseitige Hochtemperatur-Chlor-Korrosion

3.1. Einführung

Während Feuerungsanlagen, die mit wenig belasteten, homogenen Brennstoffen, z.B. Gas oder Öl (aber auch salzreicher Kohle), betrieben werden, in der Regel kaum nennenswerte Betriebsprobleme haben, sind Verbrennungsanlagen für Chlor- und Schwefel-belastete, heterogene Brennstoffe, wie z.B. belastete Biomasse, Ersatzbrennstoffe oder Restabfall, in der Praxis vielfach von erheblichen rauchgasseitigen Korrosionen und Verschmutzungen im Bereich der Feuerung und des Kessels betroffen. Somit scheint es einen grundsätzlichen Einfluss des Brennstoffes auf die Korrosionsproblematik zu geben.

Andererseits gibt es einige Anlagen, die selbst mit einem ungünstigen Brennstoff nahezu ohne Korrosions-Probleme betrieben werden können. Selbst im direkten Vergleich von Anlagenlinien am gleichen Standort mit unterschiedlicher Feuerungs- und Kesseltechnik, die in gleicher Weise aus demselben Brennstoffbunker beschickt werden, können sich diese in ihrem Korrosionsverhalten dramatisch unterscheiden: Eine Linie hat starke Korrosion, die andere hat kaum Korrosion [Kautz, 2005]. Daraus wiederum lässt sich ebenso ein Einfluss von Konstruktion und Verfahrenstechnik, d.h. inklusive Betriebsweise, sowohl von Feuerung als auch Kessel auf die Korrosion ableiten.

Der Einfluss eines Betreibers auf seine Anlage ist hinsichtlich der Brennstoffauswahl sehr begrenzt. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die lange Lebensdauer der Anlage von rund 30 Jahren. In dieser Zeit muss, zumindest in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen, mit jeder Art von Brennstoff gerechnet werden. Kleinere bis mittlere Änderungen in der Konstruktion (z.B. Sekundärluftdüsen-Anordnung, Anpassung der Schaltung der konvektiven Wärmeübertrager) oder der Verfahrenstechnik (z.B. Luftverteilung, Verbesserung der Feuerungsleistungsregelung) werden allerdings durchaus während der Lebensdauer einer Anlage realisiert. Es gilt somit einerseits aus Umbauten wie auch andererseits aus Anlagenvergleichen die erreichbaren Potentiale zur Anlagenoptimierung zu bewerten. Dazu werden in einer Datenbank rund 400 Anlagen weltweit mit ihren technischen Daten und Lebensläufen, soweit verfügbar, erfasst und sukzessive ausgewertet [AVA, 2005].

3.2. Einflussfaktoren

Einige Zusammensetzungen von Abfällen und Abfallfraktionen sind bereits in Abschnitt 1 zusammengetragen worden. Vergleicht man verschiedene Daten zu den Transferkoeffizienten (**Tabelle 3.1**), die an unterschiedlichen Anlagen mit unterschiedlicher Konstruktion, Verfahrenstechnik und unterschiedlichem Abfall aufgenommen worden sind, so fällt auf, dass die Abweichungen bezogen auf die Rückhaltung der einzelnen Elemente (hier als Oxide angegeben) in der Schlacke erstaunlich gering sind. Die Differenz zu 100 % des jeweils eingetragenen Elementes stellt die aus dem Brenngut freigesetzte Menge eines jeden Elementes dar. Bezieht man die o.g. absoluten Abweichungen der ermittelten Transferkoeffizienten auf die freigesetzten Element-Mengen, ergibt sich prozentual eine deutlich größere Standardabweichung, die teilweise zu einer Verdopplung der Elemente in der Rauchgas-Phase führt (z.B. Ti). Dennoch liefern die Transferkoeffizienten einen guten ersten Eindruck, in welchen Anteilen die verschiedenen Elemente flüchtig sind.

Transferkoeffizienten geben allerdings noch keine Aussage darüber, an welcher Stelle im Feuerraum und in welcher Form die Elemente freigesetzt werden. Dazu gibt es bisher nur sehr wenige Untersuchungen.

Die ort- und zeitabhängige Freisetzung der Elemente ist von den thermodynamischen und kinetischen Zuständen abhängig, welche mehr oder weniger von der umgebenden statischen Konstruktion und durch die dynamische Verfahrenstechnik beeinflusst wird (**Abb. 3.1**).

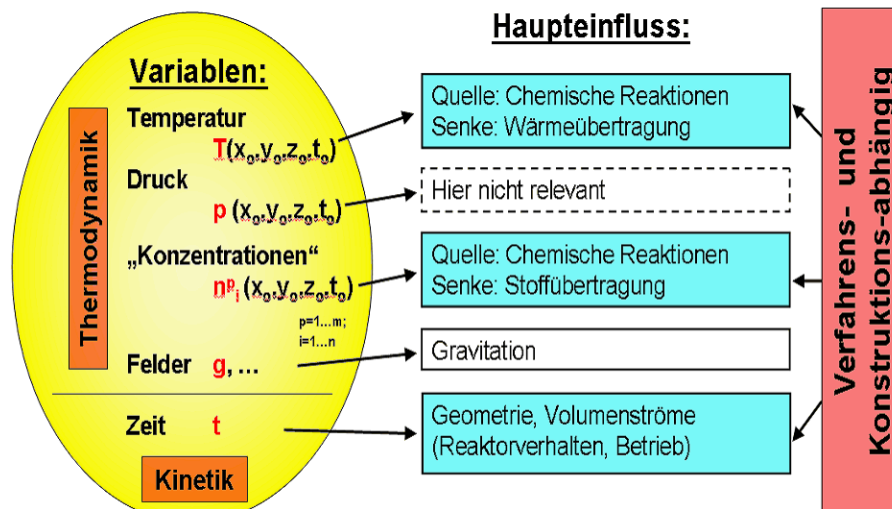
Die direkten Einflussgrößen auf die Vorgänge in Feuerung und Kessel gibt **Abbildung 3.2** wieder. Diese Vielfalt der Parameter zeigt die Komplexität, mit der sich die Vorgänge einer exakten Beschreibung zu entziehen versuchen.

Um zu einem Verständnis und einer Beurteilung der Zusammenhänge zu gelangen, kann zum Einen der praktische Vergleich mit Erfahrungen aus existierenden Anlagen und zum Anderen eine theoretische Beschreibung der Vorgänge herangezogen werden.

Für eine Beurteilung von real ausgeführten Anlagen ist es erforderlich deren Daten zu vergleichen. Es bietet sich an, dafür Mittelwerte aus mehreren Anlagen zu ermitteln. Im Bereich der Feuerung sind diese Größen üblicherweise die auf die Rostbreite bzw. -fläche bezogenen Durchsätze und Leistungen sowie deren Bauart (Gleich-, Gegen- oder Mittelstromfeuerungen) und Rosttyp (Vor-, Walzen- oder Rückschubrost). Einige Daten dazu liefert **Tab. 3.2**. Bezüglich der Kessel werden in erster Linie die Bauart (in rund 190 MVA-Linien in Deutschland sind Horizontal- und Vertikal-Kessel annähernd gleich verteilt), die Dampfparameter und die Schaltung der Wärmeübertrager (bzw. allgemein: wärmetechnische Berechnung) differenziert. Eine detaillierte Betrachtung liefert das Teilprojekt „Array“ im Rahmen eines vom bayerischen Staatministerium und der EU am GKS geförderten EFRE-Projektes.

Tab. 3.1: Gemittelte Transferkoeffizienten für den Verbleib von Elementen in der Schlacke bei der Verbrennung von Restabfall in MVA aus [Belevi, 2005], [Chandler, 1998], [Keldenich, 2005], [Morf, 2000], [Reimann, 2002] sowie eigenen Messungen 2003 im GKS an 3 Linien

| Element | Mittelwert | Standardabweichung | Schwankungsbreite (n. Belevi u. Morf) | Freisetzung | Element |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | [% vom Input-Element] | [%] | [%-Punkte vom Mittelwert] | [% vom Input-Element] | |
| SiO ₂ | 94,952% | 3,077% | 1,000% | 5,048% | SiO ₂ |
| TiO ₂ | 91,316% | 7,919% | 3,000% | 8,684% | TiO ₂ |
| Al ₂ O ₃ | 89,842% | 5,749% | 2,000% | 10,158% | Al ₂ O ₃ |
| Fe ₂ O ₃ | 91,981% | 8,216% | 0,300% | 8,019% | Fe ₂ O ₃ |
| CaO | 83,625% | 5,274% | 3,000% | 16,375% | CaO |
| MgO | 92,496% | 1,176% | 1,500% | 7,504% | MgO |
| K ₂ O | 65,108% | 3,406% | 5,000% | 34,892% | K ₂ O |
| Na ₂ O | 72,287% | 12,988% | 3,000% | 27,713% | Na ₂ O |
| SO ₃ | 45,775% | 13,576% | | 54,225% | SO ₃ |
| Cl | 12,926% | 10,092% | 2,000% | 87,074% | Cl |
| ZnO | 45,509% | 25,539% | 8,500% | 54,491% | ZnO |
| PbO | 47,040% | 21,871% | 8,500% | 52,960% | PbO |
| P ₂ O ₅ | 90,216% | 3,398% | 2,000% | 9,784% | P ₂ O ₅ |
| F | 66,133% | 12,227% | 10,000% | 33,867% | F |
| Br | 13,600% | 3,677% | 4,000% | 86,400% | Br |
| As ₂ O ₃ | 74,488% | 16,423% | 6,000% | 25,513% | As ₂ O ₃ |
| BaO | 88,507% | 3,013% | 3,000% | 11,493% | BaO |
| CdO | 8,159% | 7,511% | 5,000% | 91,841% | CdO |
| Co ₃ O ₄ | 89,033% | 3,620% | 3,000% | 10,967% | Co ₃ O ₄ |
| Cr | 76,296% | 18,866% | 3,000% | 23,704% | Cr |
| CuO | 91,958% | 6,754% | 2,000% | 8,042% | CuO |
| H ₂ O | 0,000% | | | 100,000% | H ₂ O |
| I | 7,134% | | | 92,866% | I |
| Li | 88,700% | | 2,000% | 11,300% | Li |
| MnO | 86,382% | 7,233% | 2,000% | 13,618% | MnO |
| MoO ₃ | 88,800% | 2,594% | 4,000% | 11,200% | MoO ₃ |
| NiO | 92,991% | 3,570% | 0,900% | 7,009% | NiO |
| PdO | 85,000% | | | 15,000% | PdO |
| PtO ₂ | 100,000% | | | 0,000% | PtO ₂ |
| Rb ₂ O | 87,821% | 13,713% | | 12,179% | Rb ₂ O |
| Sb ₂ O ₃ | 25,068% | 15,798% | 8,000% | 74,932% | Sb ₂ O ₃ |
| SeO ₂ | 32,342% | 28,700% | | 67,658% | SeO ₂ |
| SnO ₂ | 51,054% | 3,928% | 10,000% | 48,946% | SnO ₂ |
| SrO | 96,739% | 4,683% | | 3,261% | SrO |
| V ₂ O ₅ | 90,495% | 2,129% | | 9,506% | V ₂ O ₅ |
| WO ₃ | 75,077% | | | 24,923% | WO ₃ |
| ZrO ₂ | 94,781% | | | 5,219% | ZrO ₂ |
| Hg | 8,119% | 13,953% | 1,500% | 91,881% | Hg |
| Tl | 33,029% | 2,516% | | 66,971% | Tl |
| Sc | 99,900% | | | 0,100% | Sc |
| Be | 69,617% | | | 30,383% | Be |
| B | 38,354% | | | 61,646% | B |
| Te | 96,000% | | | 4,000% | Te |
| C | 1,027% | 0,385% | 0,300% | 98,973% | C |
| H | 0,000% | | | 100,000% | H |
| O | 6,976% | | | 93,024% | O |
| N | 1,000% | | | 99,000% | N |



$$f = f(T(x_0, y_0, z_0, t_0), p(x_0, y_0, z_0, t_0), \{n^p_i(x_0, y_0, z_0, t_0)\}, \text{Felder}, t)$$

Abb. 3.1: Grundsätzliche Überlegungen zu den Abhängigkeiten in thermochemischen Prozessen [Warnecke, 2003]

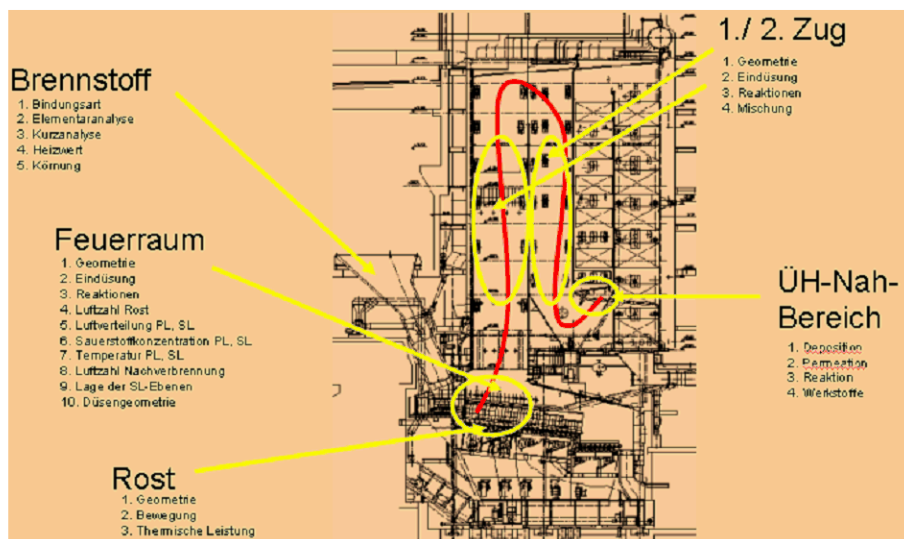


Abb. 3.2: Einflussgrößen [Warnecke, 2003]

Tab. 3.2: Kennwerte für Roste aus einem Datenpool von 13 MVA (Mittlerer Brennstoff-Durchsatz von rund 12,5 Mg/h)

| | Länge / Breite | Breiten- Durchsatz (bei 10 MJ/kg) | Breiten- Leistung | Breiten- Leistung (bei 10 MJ/kg) | Flächen- Leistung |
|--------------------|-------------------|--|----------------------|---|----------------------|
| | [-] | [t/m] | [MW/m] | [MW/m] | [MW/m ²] |
| Mittelwert | 2,2 | 3,0 | 8,9 | 8,0 | 0,9 |
| Standardabweichung | 0,6 | 0,8 | 2,1 | 1,6 | 0,2 |

Abweichungen korrelieren hier in der Regel mit dem absoluten Brennstoff-Durchsatz der Linien. So ist z.B. für den Breiten-Durchsatz (= Brennstoff-Massenstrom zu Rostbreite) die positive Standardabweichung für Anlagen mit einem kleineren Brennstoff-Durchsatz festzustellen, während negative Standardabweichungen zu Werten für Linien mit einem überdurchschnittlichen Durchsatz führen. Eine Korrelation dieser Werte, wie auch der o.g. Daten von Feuerungen und Kesseln, mit der Korrosion konnte bisher nicht festgestellt werden.

Für die Art des Rostes und der Feuerung wurde von [Kautz, 2005] eine Korrelation hinsichtlich der Korrosionsrate aus einer großen Datenmenge gezeigt (**Abb. 3.3**). Eine völlig klare Korrelation zwischen diesen Größen ist nur sehr bedingt feststellbar.

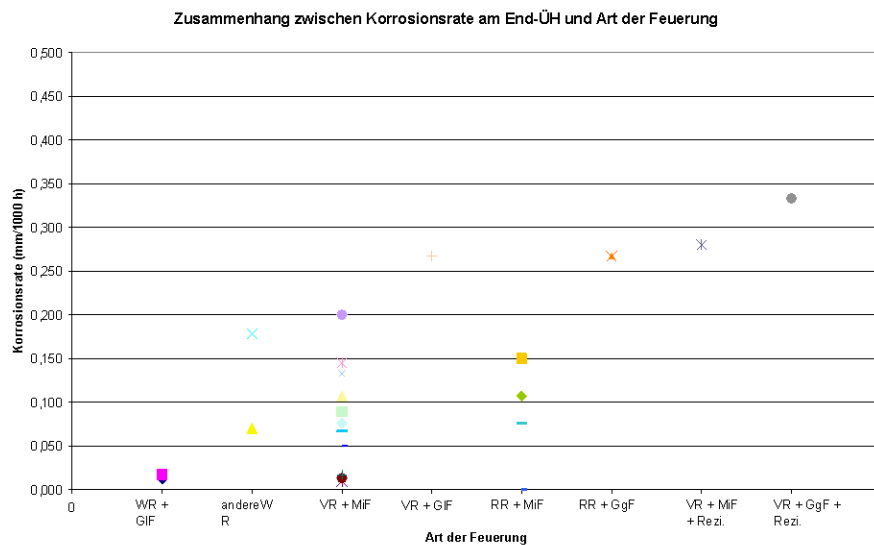


Abb. 3.3: Korrosionsraten in Abhängigkeit verschiedener Rost- und Feuerungs-Systeme [Kautz, 2005] (GgF = Gegenstromfeuerung, GIF = Gleich-

Abb. 3.4: Feuerungs-Modell und beispielhafte Berechnungsergebnisse, z.B. aus [Warnecke, 2002]

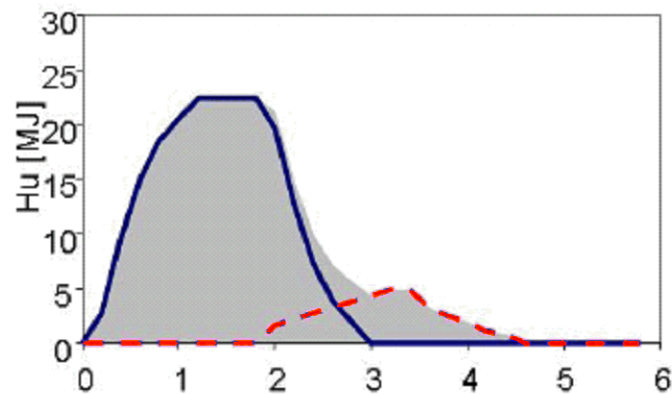


Abb. 3.5: Ermittlung der Freisetzung der Flüchtigen (blau) und Umsetzung des festen Kohlenstoffes (magenta) für die Verbrennung von Gewerbeabfall in einer speziellen Thermowaage [Marzi, 2005]

Mit dem mathematischen Modell kann darüber hinaus das instationäre Verhalten von Feuerungen, beispielsweise vom Anfahren bis in den Regelbetrieb oder auch Lastwechsel, beschrieben werden. Dadurch wird ein erweitertes Verständnis der Vorgänge im Feuerraum möglich.

Die Kopplung dieses Brennbett-Modells mit einem Strömungs-Simulations-Programm (CFD-Programm) ermöglicht die vollständige strömungs- und wärmetechnische Beschreibung von Feuerung und Kessel. Über die Variation der Luftzufuhr oder der Brennstoffeigenschaften kann so z.B. die Auswirkung einer Verschiebung der Feuerlage beurteilt werden (**Abb. 3.6**). Weiterhin ist es möglich die Sekundär-/Tertiär-/Rezi-Gas-Zugabe zu optimieren.

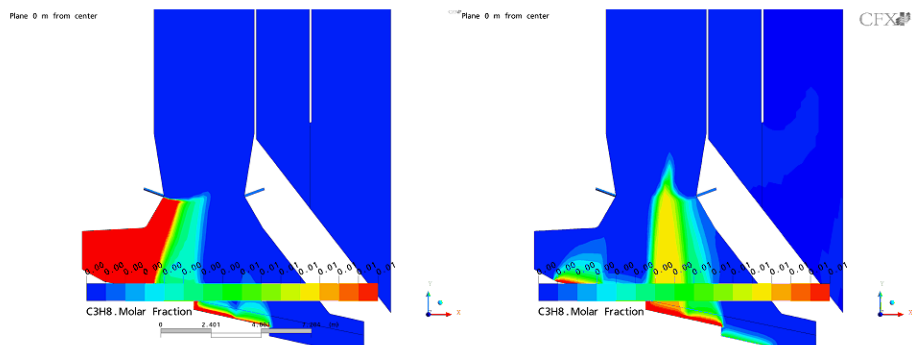


Abb. 3.6: Mol-Anteile von C₃H₈ in der Simulation unterschiedlicher Feuerlagen durch veränderten Heizwert und verlagerte Primärluft-Verteilung [Warn-ecke, 2005 b]

All dies ermöglicht die optimierte Auslegung hinsichtlich Durchmischung und Strömungsvergleichmäßigung.

Nicht berücksichtigt ist hierbei die Beeinflussung der Chlorid- und Sulfat-Bildung in Feuerraum und Kessel. Die Berechnung komplexer Gemische auf der Basis thermodynamischer Daten kann dafür Hinweise geben. Die derzeit mächtigste Stoff-Datenbank ist im Programm Factsage hinterlegt. Berechnungen mit den Atmosphären in Müllverbrennungsanlagen zeigen die verschiedenen Phasen der (Erd-)Alkali- und Schwermetall-Spezies. Auffallend große Unterschiede in der Bildung der Phasen zeigen sich bei der Betrachtung reduzierender und oxidierender Bedingungen. Diese treten im Feuerraum insbesondere vor vollständiger Luft-Zugabe auf. **Abb. 3.7** zeigt die Bereiche unterschiedlicher Sauerstoffverhältnisse in einer Feuerung. Die dargestellten „Iso-Lambdanen“ (Flächen gleichen Lambda-Wertes bzw. vergleichbaren Sauerstoffgehaltes) sind als Fläche dargestellt. Im Volumen unter dieser Fläche herrscht Sauerstoffmangel, darüber Sauerstoffüberschuss.

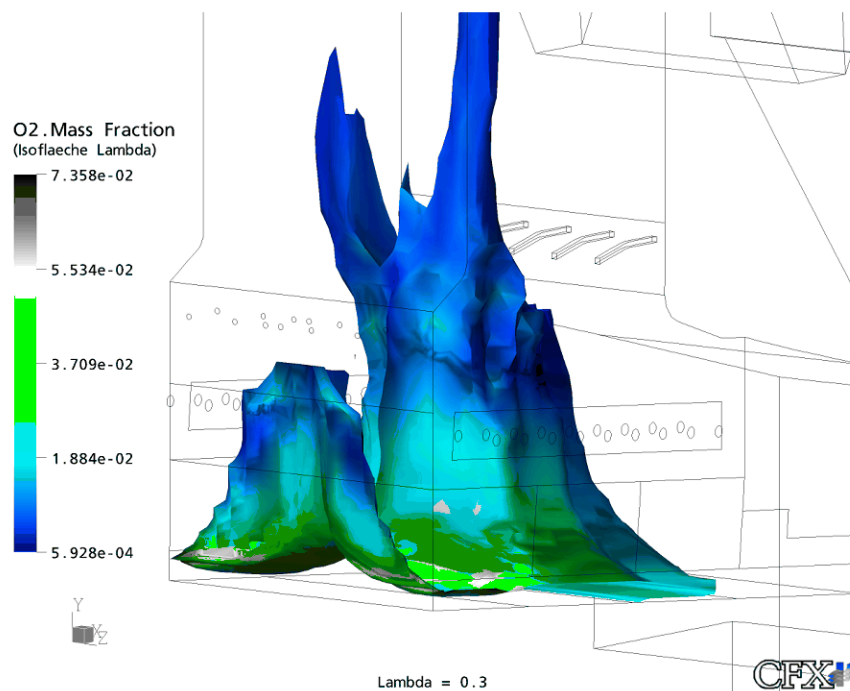


Abb. 3.7: „Iso-Lambdanen“ in einer Feuerung

Würde das thermodynamische Gleichgewicht in der Feuerung tatsächlich erreicht, so ergäben sich die in **Abb. 3.8** dargestellten Spezies im reduzierenden bzw. oxidierenden Bereich.

Auffällig ist der erhebliche Unterschied in der Bildung von HCl. In reduzierender Atmosphäre wird etwa eine Größenordnung mehr HCl gebildet (30 Mas.-% statt 3 Mas.-%). Die oxidierende Atmosphäre führt zu einem höheren Anteil an Alkali- und Schwermetall-Chloriden. Da HCl gegenüber Belägen eine nur untergeordnete Rolle bei der Korrosion in MVA spielt, wie **Abb. 3.9** zeigt, wäre ein ausgedehnter reduzierender Bereich möglicherweise wünschenswert.

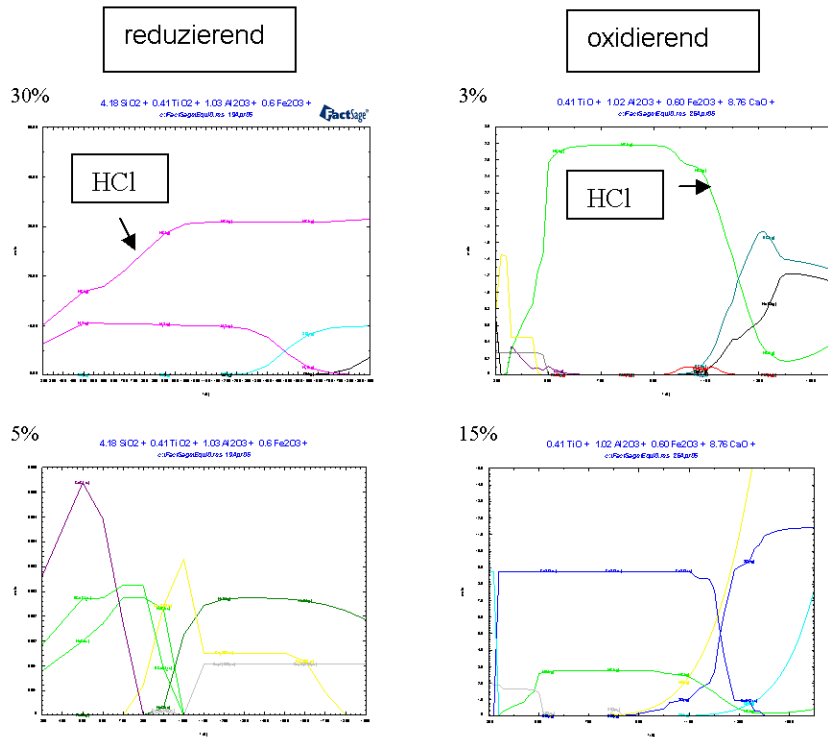


Abb. 3.8: Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht in reduzierender und oxidierender Atmosphäre in Mol-% über der Temperatur (300-1.900 K) berechnet von B. Waldmann im Rahmen eines von der EU und dem bayerischen Staatsministerium (StMUGV) geförderten EFRE-Projektes unter der Projektleitung des GKS.

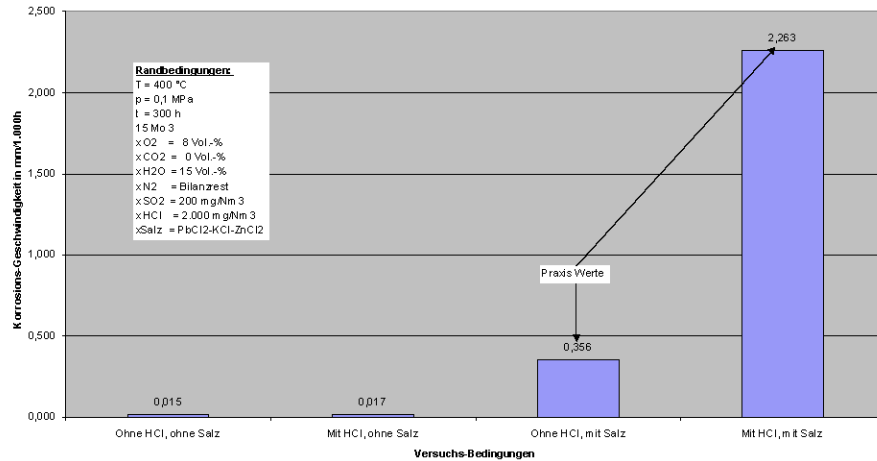


Abb. 3.9: Einfluss der Umgebung auf die Korrosionsgeschwindigkeit – Messungen von M. Spiegel und Warnecke [Warnecke, 2005]

Diese Berechnungen stellen jedoch lediglich einen globalen Zustand dar. Berücksichtigt sind nicht die speziellen Elementverteilungen in der Strömung der Feuerung.

Aufgelöste Darstellungen für die verschiedenen Elemente sind durch eine Kopplung von CFD-Simulation mit Multi-Phasen-Gleichgewichtsberechnungen möglich. Dazu sind die Programme CFX und Factsage verknüpft worden.

Beispielhaft zeigt **Abb. 3.10** mit gasförmigem $PbCl_2$ und festem Anhydrit zwei von rund 300 Spezies im Verlauf des Kessels des GKS. Offensichtlich wird $PbCl_2$ erst im 2. Zug gebildet und findet sein Maximum im Temperaturbereich von etwa 400 °C im Übertritt vom 3. zum 4. Zug. Betrachtet man den Temperaturverlauf innerhalb eines Überhitzerbelages, so wäre dort im thermodynamischen Gleichgewicht ein Maximum in der $PbCl_2$ -Bildung in der Nähe der Rohrwand (ca. 400 °C) zu erwarten. Anhydrit ($CaSO_4$) ist thermodynamisch am Kesselende bei Temperaturen unter 300 °C am stabilsten.

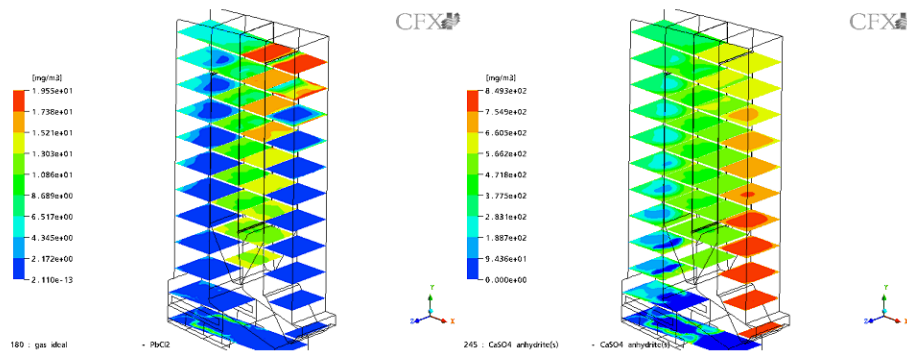


Abb. 3.10: Gasförmiges $PbCl_2$ (links) und festes Anhydrit (rechts) im Verlauf des Rauchgasweges

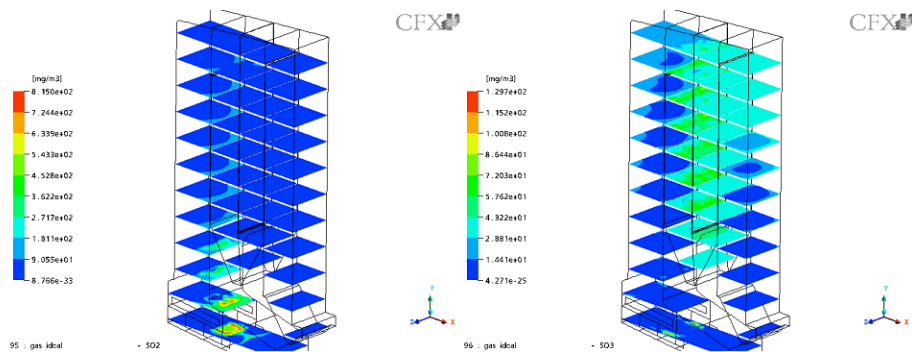


Abb. 3.11: Konzentration von gasförmigem SO₂ und SO₃ entlang des Rauchgasweges

Abb. 3.11 zeigt die Konzentration von gasförmigem SO₂ und SO₃ entlang des Rauchgasweges. Das für die Sulfatierung notwendige SO₃ kann überwiegend nur bei niedrigeren Temperaturen im 2. und 3. Zug gebildet werden.

Untersuchungen im Rahmen des o.g. EFRE-Forschungsprojektes zeigen, dass die Bildung von SO₃ in Realität nicht in dem Maße erfolgt, wie es die Thermodynamik vorhersagt [Deuerling, 2005]. Ebenso findet sich Blei statistisch eher im 1. Zug, als im 3. Zug (**Tab. 3.3**).

Abbildung 3.12 gibt einen Eindruck, wie weit das Gleichgewicht kinetisch gehemmt zu sein scheint.

Somit geben die thermodynamischen Berechnungen zwar einen Anhalt, welche Spezies an welchem Ort möglich sind, können jedoch die tatsächlichen Verhältnisse nur bedingt wiedergeben.

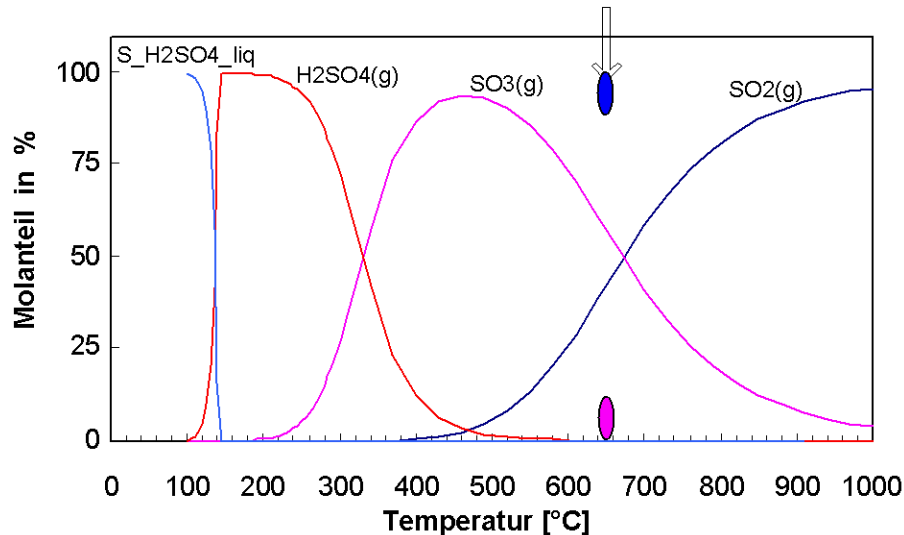


Abb. 3.12: Konzentration von Schwefel-Spezies entlang des Rauchgasweges und Messungen von SO_2 (blaue Ellipse) und SO_3 (magenta Ellipse) nach wenigen Sekunden im Rauchgasweg des GKS bei etwa $650\text{ }^\circ\text{C}$

Ein Ausweg aus dem Dilemma ist die Bewertung der thermodynamischen Berechnungen durch Messungen in der Praxis. Hilfreich sind zwar Messungen der Beläge, wie sie **Tab. 3.3** zeigen. Diese werden jedoch in der Regel nach einigen tausend Stunden Betrieb genommen und können nur einen quasi-statischen Zustand beschreiben. Auch Messungen am Kesselende sind nicht in der Lage die Verhältnisse in Feuerung und Kessel zu beschreiben. Sie geben bestenfalls ein Potential durch die nachgewiesenen Salze an, erlauben jedoch keine Aussage, welche Salze tatsächlich als Chloride im Kessel wirksam gewesen sind oder bereits früh z.B. sulfatiert waren.

Tab. 3.3: Durchschnittliche Zusammensetzung von MVA-Belägen (Angaben in Mas.-%, gerundet Mittelwerte aus 17 MVA-Komplett-Analysen) [Warnecke, 2004]

| | Feuerraum | 1. Zug | | 2. Zug | Vertikal-Kessel | | Horizontal-Kessel | | |
|------------------------------------|-----------|-------------------------|---------------|--------------------|-----------------|----------------------|-------------------|--------|--------|
| | | Mitte rechte Seitenwand | auf Feuerfest | oberhalb Feuerfest | mittlere Höhe | (End-)Überhitzer Eco | 4. Zug | 3. Zug | 4. Zug |
| SiO₂ | 30,4 | 18,6 | 12,2 | 8,2 | 6,9 | 8,7 | 9,4 | 6,4 | 7,9 |
| TiO₂ | 2,7 | 2,5 | 1,6 | 1,2 | 1,2 | 1,3 | 1,1 | 0,8 | 0,6 |
| Al₂O₃ | 9,6 | 7,2 | 5,1 | 3,5 | 3,2 | 3,7 | 3,2 | 2,5 | 2,3 |
| Fe₂O | 9,8 | 7,0 | 4,7 | 3,4 | 4,5 | 4,2 | 2,4 | 9,2 | 2,5 |

| 3 | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 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 |

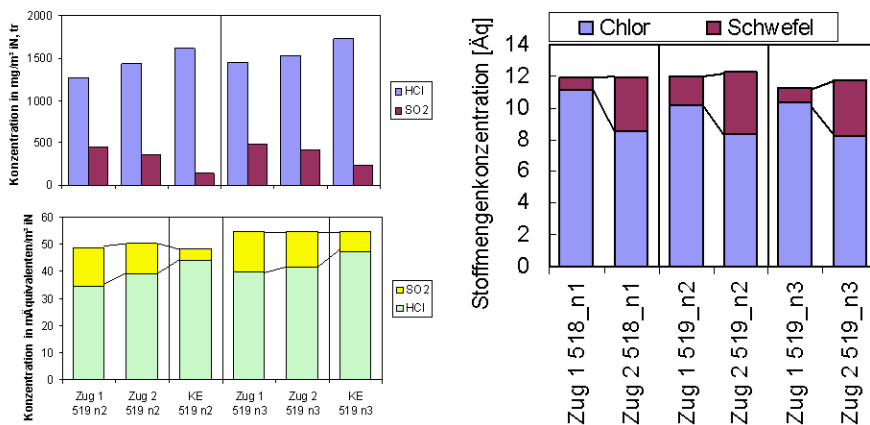


Abb. 3.13: Gegenläufiges Verhalten der Verhältnisse an Chloriden und Sulfaten entlang des Rauchgasweges in der Gasphase (links: Zunahme von Cl) und der Feinpartikel-Phase (rechts: Abnahme von Cl) [Deuerling, 2005]

Mehr Aussagen, allerdings auch mit einem erheblich höheren Aufwand, liefern Online-Aerosol-Messungen im Kessel. Im Rahmen der o.g. EFRE-Projekte sind derartige Messungen durchgeführt worden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass es tatsächlich eine Sulfatierung über dem Rauchgasweg gibt. **Abb. 3.13** zeigt die Änderung des HCl/SO₂-Verhältnisses. Offensichtlich findet eine Sulfatierung entlang des Rauchgasweges statt, die einerseits zu einer Erhöhung des HCl-Gehaltes in der Gasphase und andererseits zu einer Erhöhung des Schwefel-Gehaltes in den Feinstäuben führt. Diese Beobachtung deutet eindeutig auf einen kausalen Zusammenhang in Form einer Sulfatierung hin. Von der Tendenz her entspricht dies zwar den Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts hin zu den Sulfaten, jedoch sind die Verhältnisse in der realen Anlage noch weit vom Gleichgewicht entfernt. Die Sulfatierung

scheint nur zu etwa 5 -50 % in Relation zum thermodynamischen Gleichgewicht abzulaufen.

Allerdings sind diese chemischen Reaktionen abhängig von der Form in der die Chloride vorliegen. Allein die Zusammensetzung der Aerosole differiert stark in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser (**Abb. 3.14**).

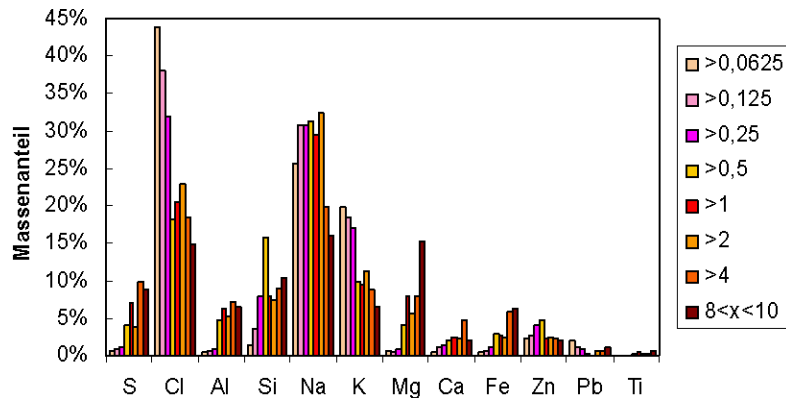


Abb. 3.14: Abhängigkeit der Partikelzusammensetzung im 1. Zug einer MVA vom Partikeldurchmesser angegeben in μm [Deuerling, 2005]

Offensichtlich bestehen im 1. Zug die kleinsten Partikel zum größten Teil aus Chloriden (mit ca. 45 Mas.-% Chlor im Bereich von 100 nm). Im Verlauf des Rauchgasweges werden gerade die feinsten Partikel offensichtlich recht schnell umgesetzt. **Abb. 3.15** verdeutlicht diese Aussage: Partikel im Größenbereich von 100 nm werden bereits auf ihrem Weg vom 1. zum 2. Zug in ihrem Chlorgehalt um 50 % reduziert. Kleine „Nano“-Partikel haben günstige physikalisch-kinetische Stofftransport-Bedingungen durch ein günstiges Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis.

Dass diese Umsetzung anscheinend von unterschiedlichen Zuständen in Feuerung und Kessel abhängig sind, belegt **Abb. 3.16**. Verschiedene gleichzeitige Messpaare an unterschiedlichen Positionen im Kessel deuten auf unterschiedlich starke Sulfatierungs-Reaktionen zu unterschiedlichen Zeiten hin.

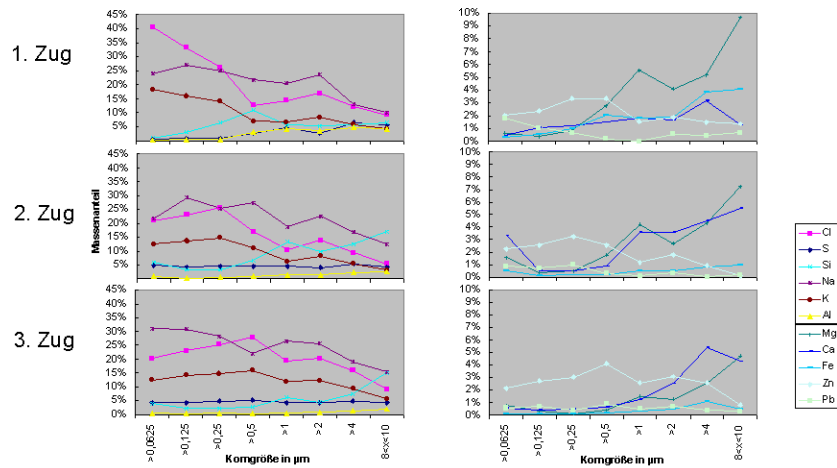


Abb. 3.15: Veränderung der Partikelzusammensetzung über dem Rauchgasweg in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser [Deuring, 2005]

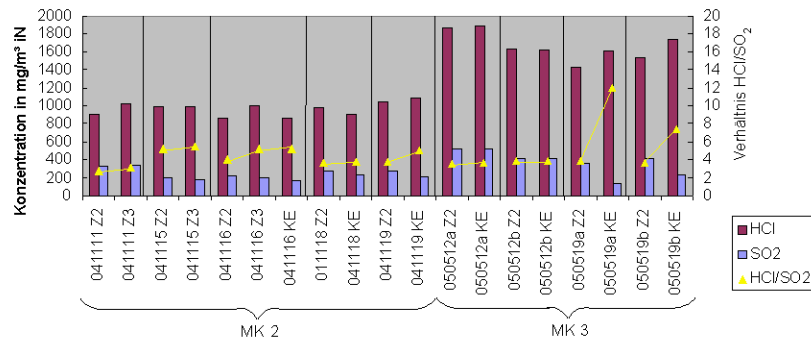


Abb. 3.16: Hinweise auf unterschiedlich starke Sulfatierung auf der Basis gemessener HCl und SO₂-Konzentrationen (die Feinstaub-Fraktion verhält sich entsprechend umgekehrt) [Deuring, 2005]

Zusätzlich zu der chemischen Umsetzung findet eine physikalische Vergrößerung der Partikel entlang des Rauchgasweges statt (**Abb. 3.17**). Dies dürfte im Wesentlichen durch Agglomeration, teilweise auch durch Kondensation, erfolgen. Die Maxima der Partikelmasse im Bereich der Feinstaub (< 10 µm) nehmen vom 1. zum 3. Zug bezogen auf den Partikeldurchmesser zu. Das die absolute Höhe der Partikelmasse variiert, liegt an unterschiedlichen Messzeitpunkten mit unterschiedlichen Gesamtstaubgehalten.

Auf dem Rauchgasweg ergibt sich eine Zunahme von Chlor in größeren Partikeln mit einem Durchmesser > 10 µm (**Abb. 3.18**). Auch hier sind Agglomeration von kleinen chlorhaltigen Partikeln und Kondensation probate Erklärungen für diese Erscheinungen.

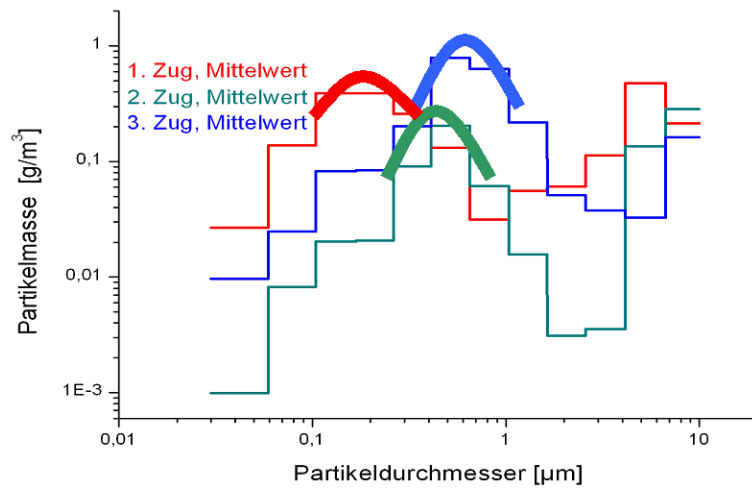


Abb. 3.17: Abhängigkeit der Partikelzusammensetzung im 1. Zug einer MVA vom Partikeldurchmesser [Deuerling, 2005]

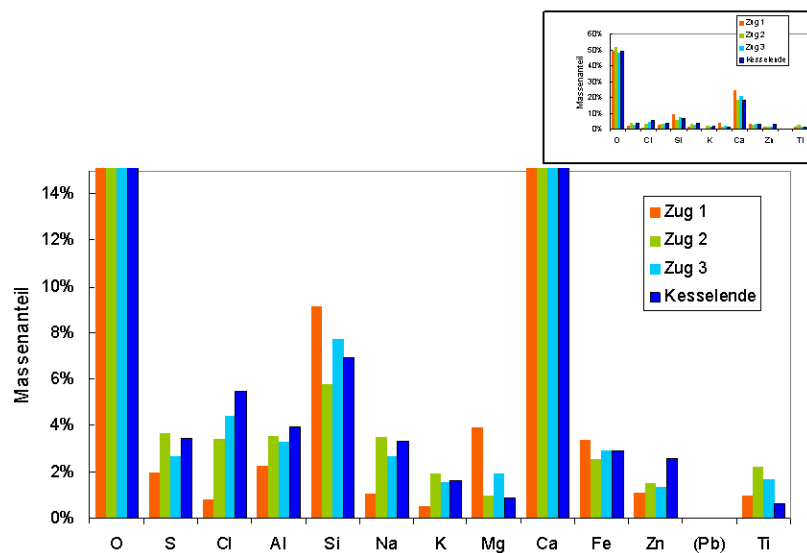


Abb. 3.18: Elementzusammensetzung der Grobstaubfraktion $> 10 \mu\text{m}$ [Deuerling, 2005]

3.4. Hinweise für die Praxis

Die Ergebnisse der Messungen der Gas- und Partikel-Phase zeigen einen teilweise erheblichen Unterschied zwischen thermodynamischem Gleichgewicht und den realen Verhältnissen. Einerseits sind diese Unterschiede verursacht durch chemisch-kinetische Hemmung der Reaktionen (Beispiel: SO_2/SO_3 -Bildung). Andererseits sind offensichtlich physikalisch-kinetische Barrieren beim Stofftransport vorhanden (Beispiel: Unterschiede in der Zusammensetzung kleiner und großer Partikel auf dem Rauchgasweg).

Die Unzulänglichkeit der Thermodynamik gilt es durch kinetische Ansätze auszugleichen. Die hier vorgestellten Messungen sind erste Ansätze dazu und sollen baldmöglichst zu einem kinetischen Modell erweitert werden. Ferner steht noch die Aufnahme der Aerosol-Verhältnisse im Feuerraum aus. Diese Messungen befinden sich in Vorbereitung, werden aber eine noch größere Herausforderung sein, als die bisherigen Messungen ohnehin schon.

Auch wenn derzeit ein exaktes Verständnis der Korrosionsvorgänge noch nicht gegeben ist, so können doch aus phänomenologischen Betrachtungen heraus Hinweise für die Praxis gewonnen werden.

Schlechte Durchmischung und Strömungs-Schieflagen führen in jedem Falle zu korrosionsfördernden Verhältnissen an irgendeiner Stelle der Feuerung und/oder des Kessels. Daher wird eine Vergleichmäßigung der Strömung bei guter Durchmischung zu weniger kritischen Verhältnissen führen. An welcher Stelle diese Durchmischung im Hinblick auf Chloridbildung durchgeführt werden muss, z.B. durch die Höhe der Sekundärluft-Zuführung, bedarf noch weiterer Untersuchungen. Die Durchmischung und Strömungsvergleichmäßigung kann zuverlässig durch CFD-Simulationen optimiert werden. Bei derartigen Berechnungen zeigte sich u.a., dass bestimmte Feuerraum-Geometrien robuster, d.h. weniger anfällig auf Verschiebungen der Feuerlage, sind.

Im Kessel sollte ebenfalls ein gleichmäßiges Strömungsprofil erreicht werden. In der Praxis zeigen sich sehr häufig im Bereich einer Kernströmung besonders starke Korrosionen (**Abb. 3.19**), ebenso wie auf der direkten Anströmseite von Wärmeübertragern (**Abb. 3.20**).

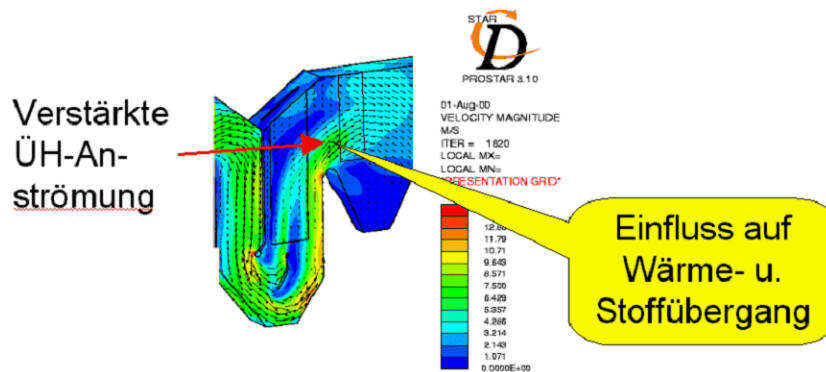


Abb. 3.19: Korrelation von Anströmung und Korrosion [Warnecke, 2003]

Da offensichtlich ein Zusammenhang zwischen der Anströmgeschwindigkeit (damit der antransportierten Fracht) und der Korrosion besteht, kann durch eine optimierte Strömung die Korrosionsgeschwindigkeit erheblich reduziert werden (siehe auch erweitertes Korrosionsdiagramm in Abschnitt 1). Auf der Basis zahlreicher Simulationen für verschiedene Betreiber und Anlagenbauer zeigen sich bestimmte Geometrien der Kesselzüge vorteilhafter als andere. Untersuchungen von [Spiegel, 2003] lassen den Schluss zu, dass die Korrosion ohne Stoffaustausch von außen nach kurzer Zeit (50 – 100 h) zum Erliegen kommt (**Abb. 3.21**). Folglich spielt Stofftransport im Belag eine wichtige Rolle.

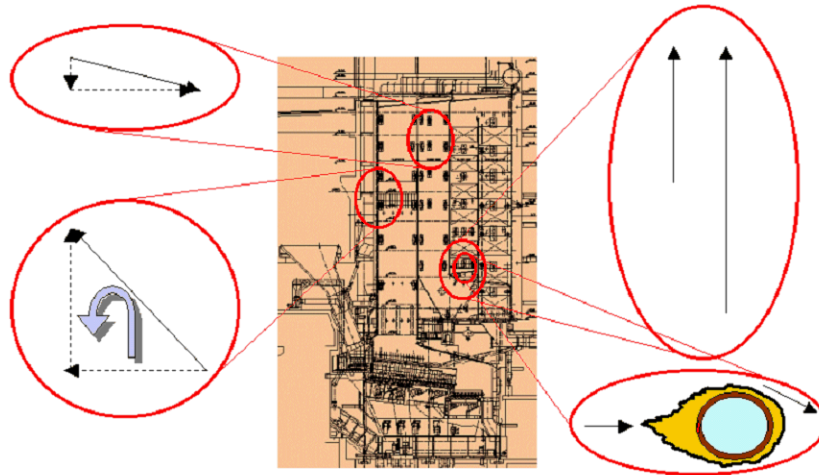


Abb. 3.20: Einfluss der Anströmwinkel auf die Korrosion [Warnecke, 2003]

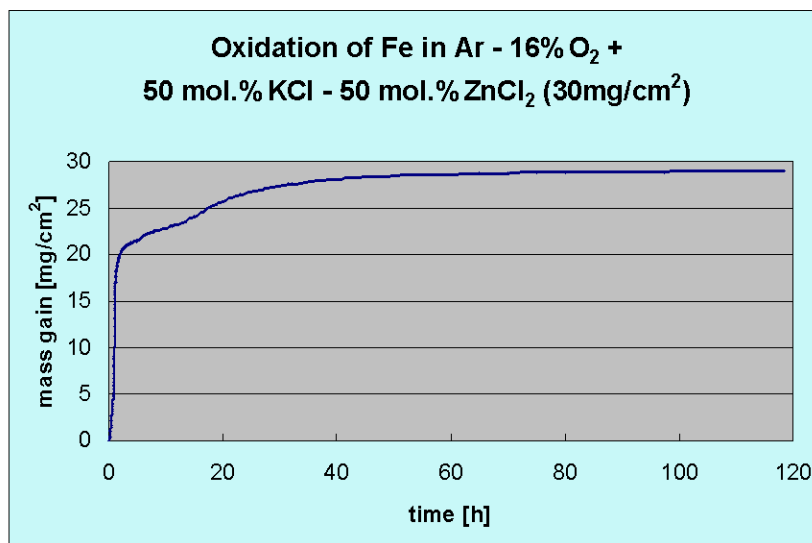


Abb. 3.21: Massenänderung bei der Salzschnmelzen-Korrosion ohne gasförmige Chlor-Komponenten [Spiegel M., 2003]

Dass der Belag bis hin zur Korrosionsfront keine Diffusionssperre darstellt, hat [Benker, 2005] gezeigt (**Abb. 3.22**). Die mittlere Porosität eines Überhitzer-Belages wurde von [Harpeng, 2004] mit 0,49 (davon rund 90% offene Porosität) bestimmt (**Abb. 3.23**). Damit ist bis zur Korrosionsfront ein diffusiver Stoffaustausch mehr oder weniger ungehemmt möglich.

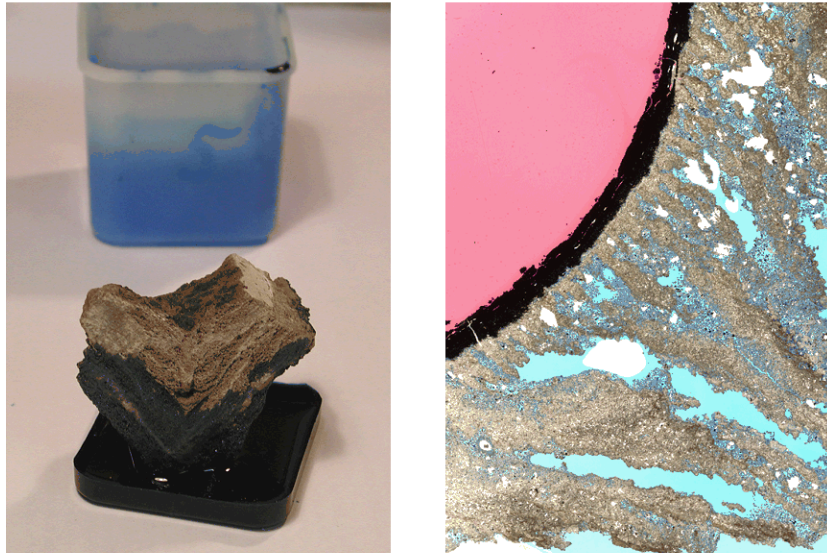


Abb. 3.22: Kapillarwirkung einer Flüssigkeit von der Belagsspitze bis zur Korrosionsfront (brauner Rand im rechten Bild) [Benker, 2005]

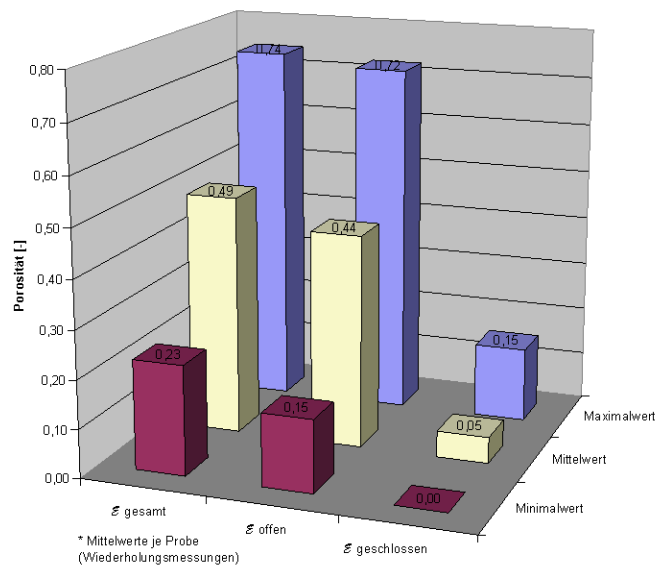


Abb. 3.23: Porosität von Belägen aus MVA [Harpeng, 2004]

Gasförmige, kondensierbare Rauchgasbestandteile können folglich in den Belag eindringen und entlang der Temperaturabsenkung in Abhängigkeit vom Partialdruck und dem Sättigungsdampfdruck kondensieren (**Abb. 3.24**). Größere Partikel bzw. Aerosole werden diesen Weg wegen der Filterwirkung der Beläge eher nicht beschreiten können.

Konzentration c

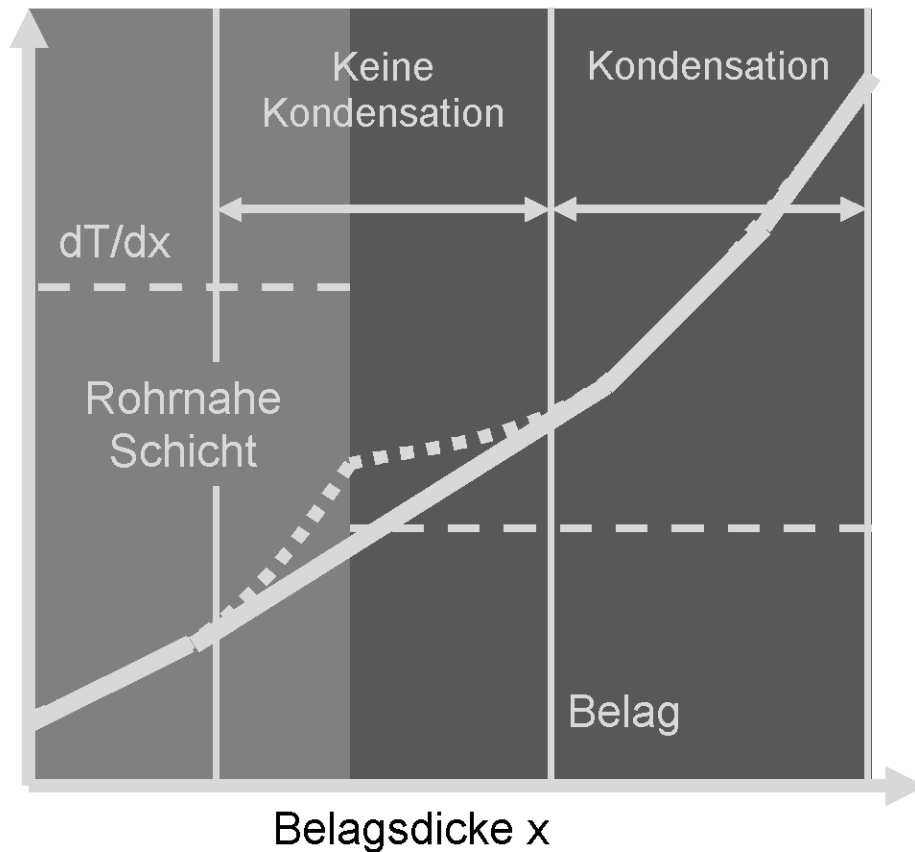
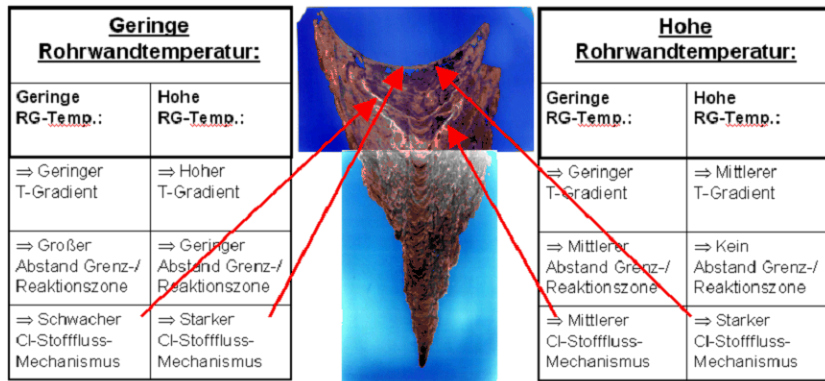


Abb. 3.24: Kondensations-Diffusions-Gleichgewicht im Belag; frei nach [Hohmann, 2005]

Diese Vorgänge sind durch eine fraktionierte Abscheidung von Chloriden nachweisbar, von denen nach der Sulfatierung jedoch nur die Kationen vor Ort verbleiben. Das freigesetzte Chlor hilft den Korrosionsprozess in Gang zu halten. Fraktionierte Phasen sind beispielsweise in Verdampferbelägen als weiße Schichten (**Abb. 3.25**) z.B. in Form von Kalium- und Natrium-Kationen nachgewiesen worden.



Triebkraft: Permeation (s.o.)

Abb. 3.25: Verdampfer-Belag mit Salzablagerung im Innern (an den Pfeilspitzen der unteren beiden Pfeile) [Warnecke, 2004]

Bei Messungen mit einer elektro-chemischen Korrosionssonde im GKS konnte eine selbst entwickelte Korrosionssonde offensichtliche Veränderungen im Betrieb der Anlage aufzeichnen (**Abb. 3.26**).

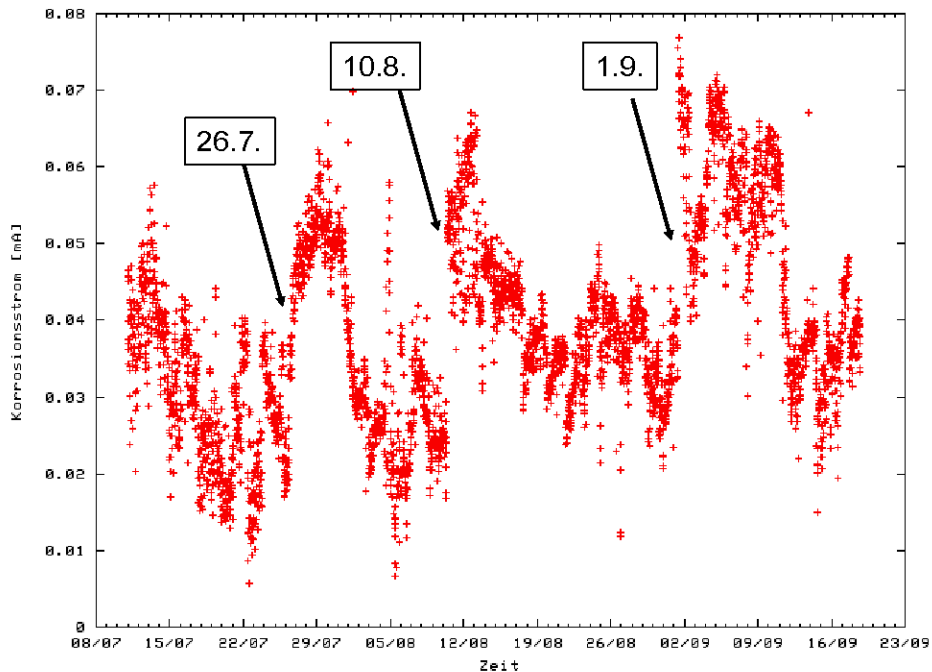


Abb. 3.26: Korrosionsstrom über der Zeit mit 3 Ereignissen im Betrieb [Haider, 2005 b]

Im Vergleich mit den Betriebsdaten (**Abb. 3.27**) ergibt sich eine Korrelation mit einem Ereignis. Ab ca. 6:00 Uhr gab es instabile Verhältnisse in der Feuerung mit einer Schwankung des Korrosionsstromes und nachfolgender lang anhaltender Erhöhung des Korrosionsstromes, der erst nach ca. 5 Tagen auf das normale Niveau wieder absinkt. Eine Interpretation wäre die oben beschriebene Einlagerung von größeren Mengen an Chloriden, die im Laufe von Tagen sulfatiert werden. Es wird derzeit versucht, diese Beobachtungen im Labor zu reproduzieren.

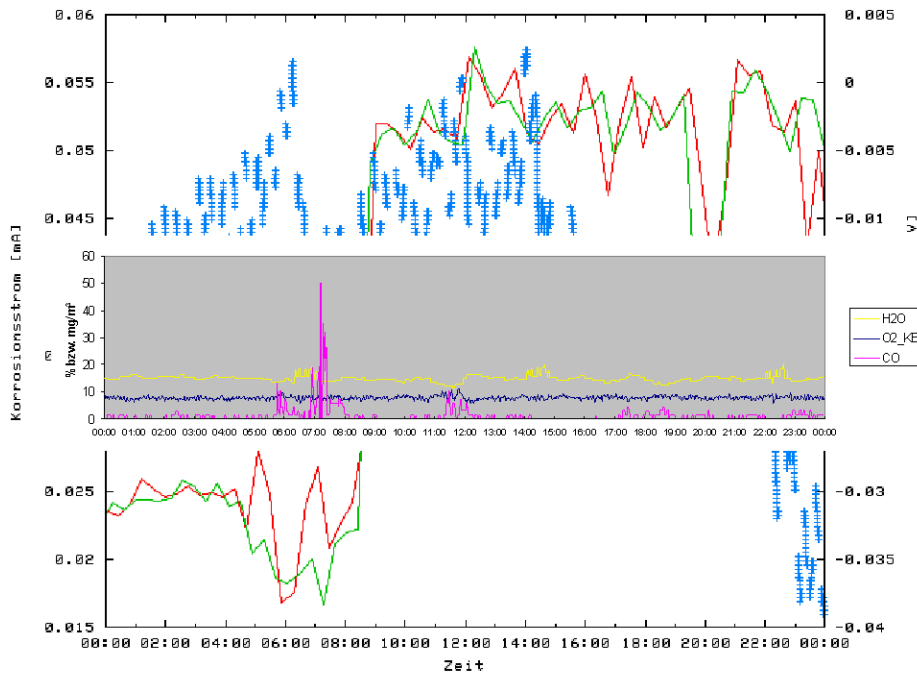


Abb. 3.27: Korrosionsstrom korreliert mit Betriebsdaten (grau hinterlegtes Teil-Diagramm) [Haider, 2005 b]

Haider hat den Korrosionsstrom in eine Abzehrung umgerechnet und mit Messdaten von in der Anlage real korrodierten Rohrproben in einem Diagramm korreliert (**Abb. 3.28**). Es zeigt sich ein Verlauf, der vergleichbare Kurven liefert. Typisch scheint ein deutlich stärkerer Verlauf der Korrosion in den ersten ca. 10 Tagen zu sein. Danach scheint sich eine stabile Korrosionsstruktur in der Nähe der Rohrwand zu bilden, was eine gleichmäßigere Korrosion bedingt. Die Beobachtung eines definierten zeitlichen Korrosionsfortschrittes belegt auch **Abb. 3.29** mit der Darstellung des Schichtdicken-Wachstums über der Auslagerungszeit auf einer Korrosionssonde in der Anlage.

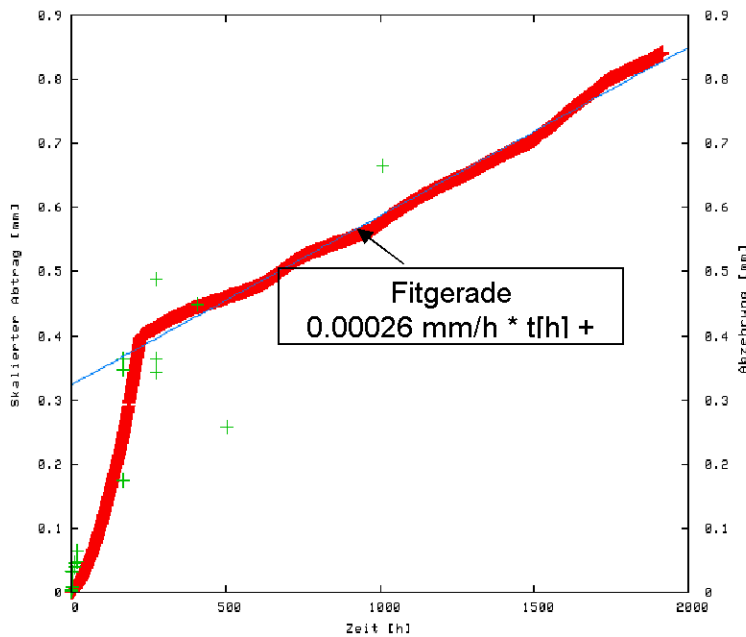


Abb. 3.28: Aus Korrosionsstrom korrelierter Abzehrungsverlauf verglichen mit gemessener Rohrabzehrung von Proben aus der realen Anlage [Haider, 2005 b]

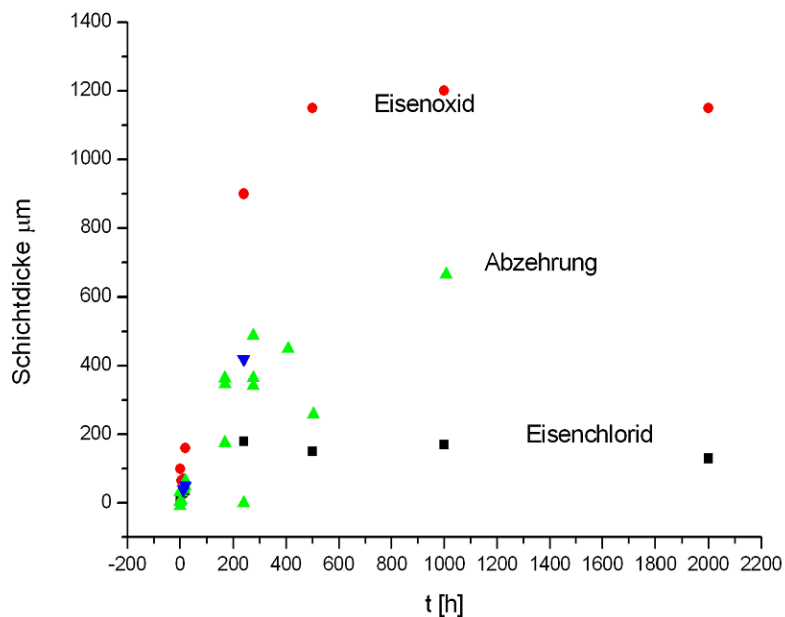


Abb. 3.29: Schichtdicken: Eisenchlorid direkt auf der Rohrwand und Eisenoxid im Anschluss an Eisenchlorid, sowie die tatsächliche Abzehrung des Rohres [Haider, 2005 b]

3.5. Zusammenfassung

Unter den in Abschnitt 3.3 gemachten Voraussetzungen gilt insbesondere, die in der Feuerung und in den Leerzügen entstehenden gasförmigen Chloride zu detektieren und entweder gar nicht erst entstehen zu lassen bzw. im Nachhinein zu zerstören. An dieser Stelle ist die richtige Auslegung der Primärluftzugabe, der Sekundär-, Tertiär- bzw. Rezi-Düsen sowie der Feuerraum-Geometrie von ganz entscheidender Bedeutung.

Das Modell der kondensierenden Chlorid-Gase könnte eine physikalische Erklärung für die Existenz des phänomenologischen „Flingerschen-Korrosions-Diagrammes“ sein. Je höher die Rauchgas-Temperatur, um so näher ist die Chlorid-Kondensation an der Rohrwand und je kälter die Rohrwand, um so weiter entfernt ist die Chlorid-Kondensation von ihr (siehe **Abb. 3.25**), womit jeweils die Kondensation und die Sulfatisierung beeinflusst wird. Auch hieraus kann die bewährte Empfehlung, die Rauchgastemperatur vor dem End-Überhitzer nicht über 600 - 650 °C steigen zu lassen, abgeleitet werden.

Untersuchungen mittels Korrosionssonden geben einen guten Einblick in den zeitlichen Verlauf, der eine „Inkubationszeit“ von ca. 1 Woche bis 10 Tagen aufweist und danach relativ stabil weiter korrodiert.

Leider sind noch nicht alle Vorgänge vom Brennstoff bis zur Korrosionsfront verstanden, jedoch tragen die oben beschriebenen neuen Untersuchungen dazu bei, von Annahmen und Vermutungen zu belegbaren Aussagen und Schlussfolgerungen zu kommen.

Literatur

[AVA, 2005] AVA: Anlagen-Datenbank programmiert in Microsoft-Access - Release 1.5. Copyright: Thomas Leimeister und Ragnar Warnecke. Würzburg: 2005

[BELEVI, 2005] BELEVI, H: Beeinflussung des Schwermetallverhaltens in der Abfallverbrennung. In: *Optimierung der Abfallverbrennung 2*, Verlag: TK, März 2005

[BENKER, 2005] BENKER, B.; HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Deposition und Permeation. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[Chandler, 1997] Chandler, Eighmy, Hartlen, Hjelmar, Kosson, Sawell, van der Sloot, Vehlow: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. *Studies in Environmental Science* 67, 1997

[DEUERING, 2005] DEUERING, CHR.; MAGUHN, J.; NORDSIECK, H.; WARNECKE, R.; ZIMMERMANN, R.: Gas- und Aerosol-Dynamik in Leerzügen von MVA. In: VDI-

Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen –Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[HAIDER, 2005 A] HAIDER, F.; WALDMANN, B.; HORN, S.; WARNECKE, R.: Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen –Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[HAIDER, 2005 B] HAIDER, F.; WALDMANN, B.; HORN, S.; WARNECKE, R.: *Persönliche Information im Rahmen des EFRE-Projektes „Sonde“ – gefördert von der EU und dem bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz*. Augsburg - Schweinfurt: 2005

[HARPENG, 2005] HARPENG, J.: Abschlussbericht des VGB-Projektes 228 „Instationäre Belagsänderung“. Clausthal: Cutec-Institut GmbH, 2004

[HOHMANN, 2005] HOHMANN, U.; WARNECKE, R.: Durchlässigkeit von Schadstoffen durch Feuerfeste-Medien. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen –Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[KAUTZ, 2005] KAUTZ, K.; WARNECKE, R.: Belagkennwerte in Müllverbrennungsanlagen – Teil 4: Bisherige Erfahrungen zur Bildung von korrosions- und verschmutzungsgefährdenden chemischen Komponenten im Feuerraum und ihren Umwandlungen im Rauchgasweg sowie ihre Auswirkungen auf Korrosionsraten an Überhitzern. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen –Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[KELDENICH, 2005] KELDENICH, K.: Transfer Coefficients for burnable waste. Persönliche Information

[MARZI, 2005] MARZI, TH.; KELDENICH, K.; GÖRNER, K.: Energetische Verwertung von Ersatzbrennstoffen – Entwicklung einer Methodik zur Erfassung der feuerungstechnischen Brennstoffeigenschaften – Interner Bericht des Umsicht, Oberhausen: 2005

[MORF, 2000] MORF, L.: Effect of operating conditions and input variations on the partitioning of metals in a municipal solid waste incinerator. In: *Waste Management & Research 2000*, Vol. 18, pp. 4-15 - ISSN0734-242X - Copyright: ISWA 2000

[REIMANN, 2002] REIMANN, D. O.: Schadstofffrachten von Restabfällen am Beispiel des MHKW Bamberg. In: 7. Fachtagung "Thermische Abfallbehandlung" - Berlin: 05-07. März 2002

[SPIEGEL M., 2003] SPIEGEL, M.: Salzschnmelzen-Korrosion an Überhitzern und Verdampfern. 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

[WARNECKE, 1999] 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

[Warnecke, 2002] Warnecke, R.; Reindorf, T.: Erweiterung eines Modells der instationären Festbettverbrennung für eine größere Auflösung der Vorgänge und dessen Umsetzung in einem Simulationsprogramm. Clausthal-Zellerfeld: Cutec - Interner Bericht, 2002

[WARNECKE, 2003] WARNECKE, R.: Neue Ansätze zum Verständnis der rauchgasseitigen belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen. 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

[WARNECKE, 2004] WARNECKE, R.: Einfluss von Strömungen und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. In: *VGB-Power Tech 09/2004*. Essen: VGB Power Tech e.V., 2004

[WARNECKE, 2005 A] WARNECKE, R.: Diskussion eines geschlossenen Korrosions-Modells für die HT-Chlor-Korrosion in MVA. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[WARNECKE, 2005 B] WARNECKE, R.: Unterstützung der Planung einer MVA mittels CFD-Simulation – Interner Bericht, 2005