

Diskussion eines geschlossenen Korrosions-Modells für die HT-Chlor-Korrosion in MVA

Dr.-Ing. Ragnar Warnecke,
GKS - Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH



Inhalt

1. Definition der Korrosion
2. Schadstoffe aus der Feuerung
3. Veränderungen im Rauchgasweg
4. Abscheidung und Reaktionen am Überhitzer
5. Vorgänge an der Korrosionsfront
6. Zusammenfassung



1. Definition „Metallische Korrosion“

- Phänomenologisch:

„Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann.“

DIN 50 900 Teil 1, 1975



VDI-WF-Seminar: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen,
14.-15.06.2005



3

Definition „Metallische Korrosion“

- Wissenschaftlich:

„Zwischen den Stellen eines Ladungsaustausches von Metall u. korrosivem Mittel fließen Ströme von Elektronen und/oder Ionen, hervorgerufen durch unterschiedliche werkstoff- als auch elektrolyt-seitige Bedingungen.“

Römpps Chemie-Lexikon

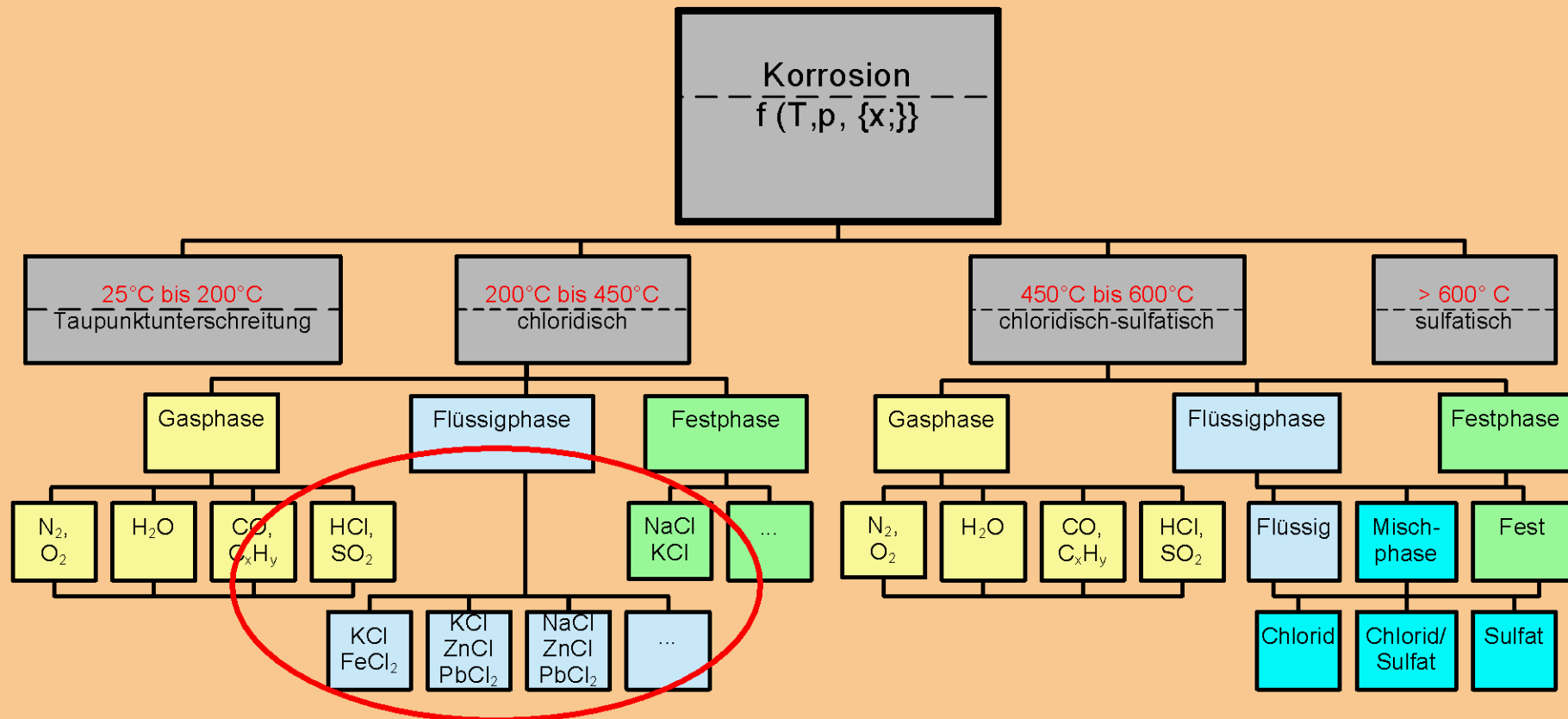


VDI-WF-Seminar: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen,
14.-15.06.2005



4

Korrosion nach Temperatur und Spezies



Chlor-Quellen

Isocyanate und Oxygenate

24%

- * Polsterung
- * Isolierung
- * Schuhe
- * Kunststoffe
- * Pestizide
- * Autoteile

Epichlorhydrin

5%

- * Pestizide
- * Epoxidharze
- * Gedruckte Schaltkreise
- * Sportboote
- * Angelruten

Lösemittel

3%

- * Metallentfettung
- * Klebstoffe
- * Trockenreinigung
- * Kunststoffe

Chlormethan

8%

- * Silikonkautschuk
- * Entkoffeinierung
- * PTFE (Teflon)
- * Verdünner
- * Kosmetik

Anorganika

16%

- * Desinfektion
- * Wasserbehandlung
- * Pigmente
- * Halbleiter

Sonstige

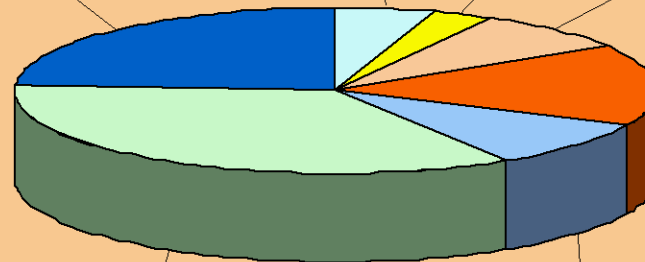
9%

- * Waschmittel
- * Schiffsfarben
- * Schmierstoffe
- * Tapetenkleber
- * Herbizide
- * Insektizide

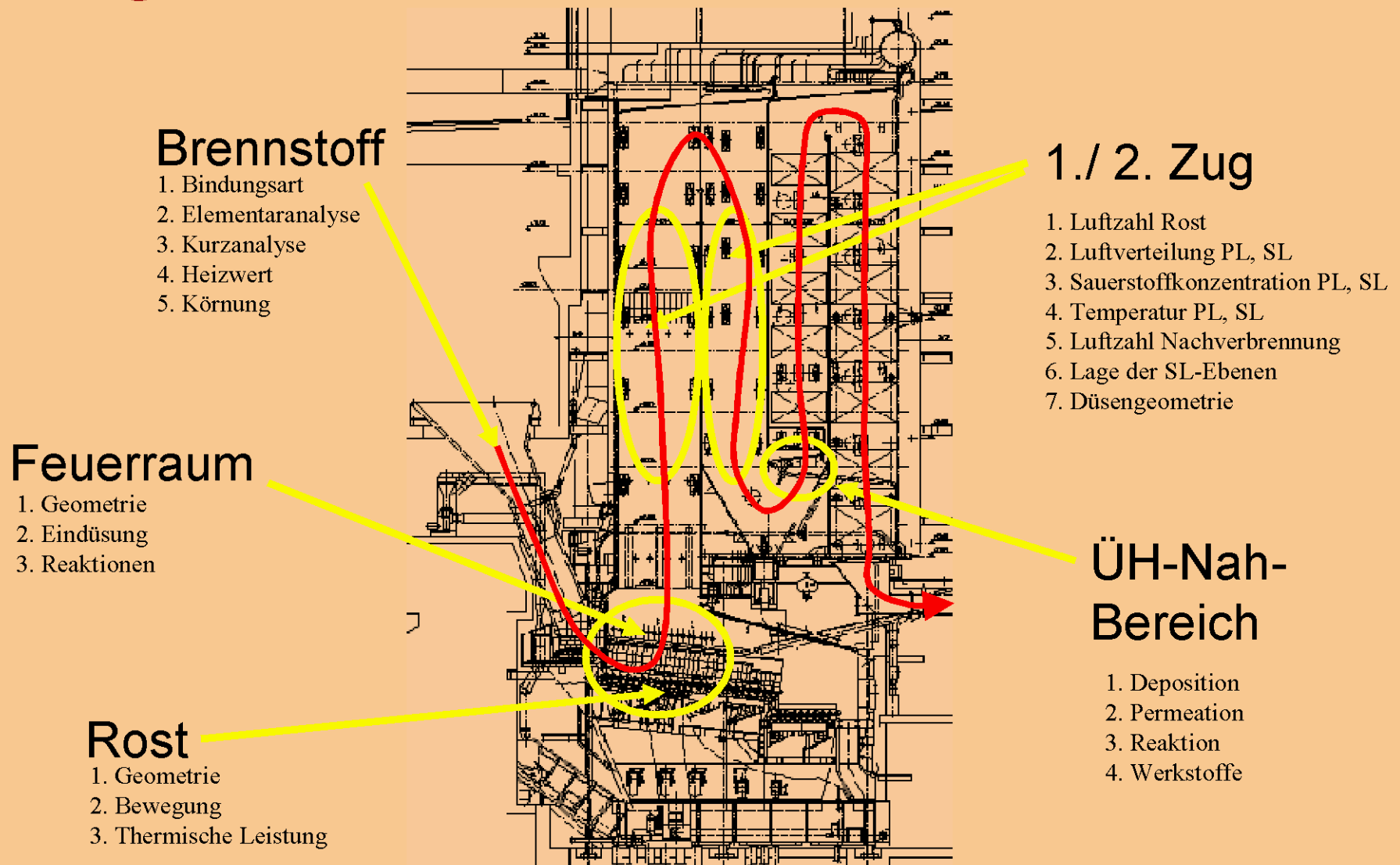
PVC

35%

- * Rohre
- * Bodenbeläge
- * Medizintechnik
- * Bekleidung



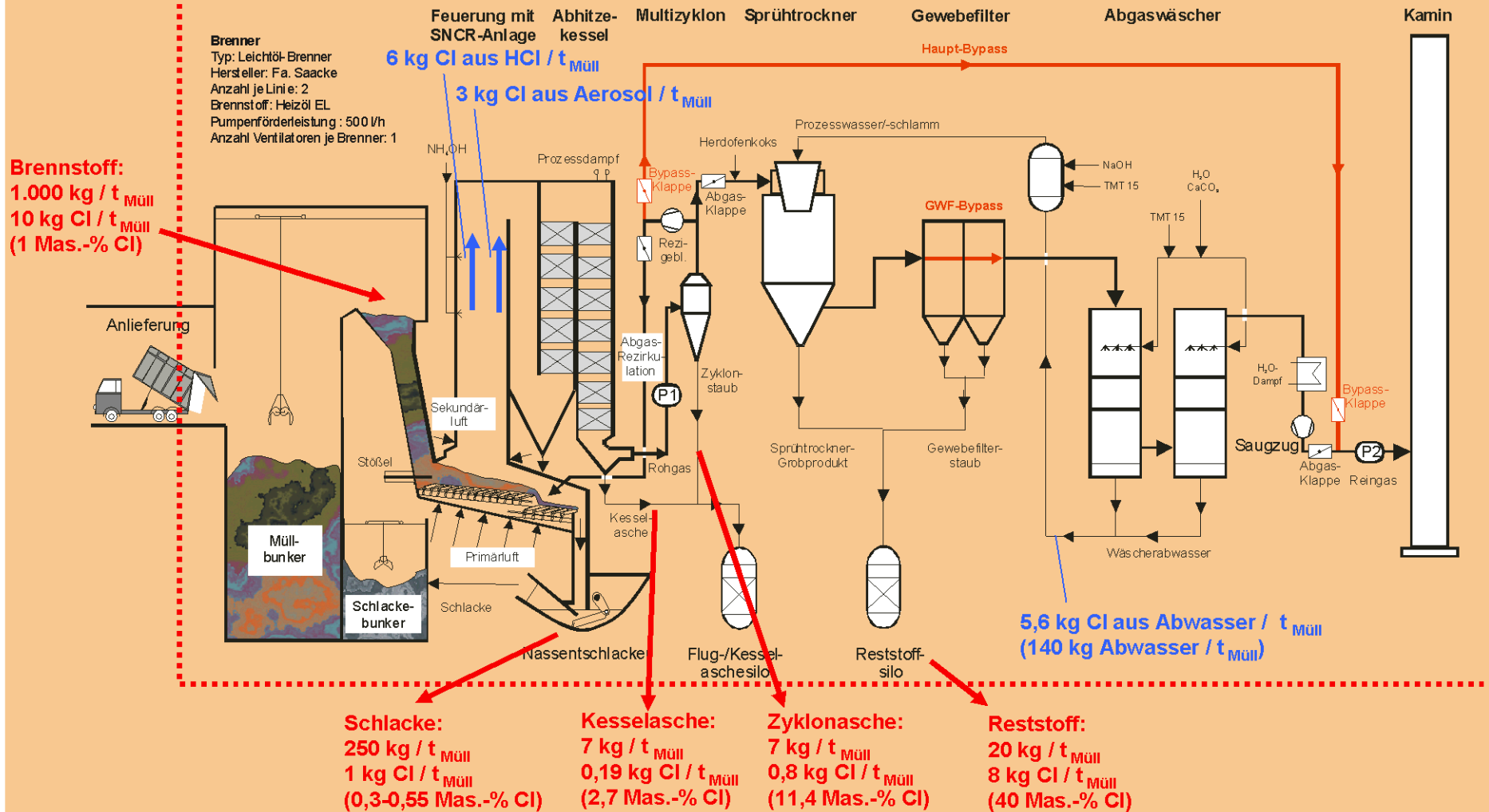
Weg und Einfluss auf Brennstoff-Chlor



Makro-Chlor-Bilanz

(Vorgabe: 5.000 m_n³ RG / t_{Müll}; 2 g Aerosol / m_n³)

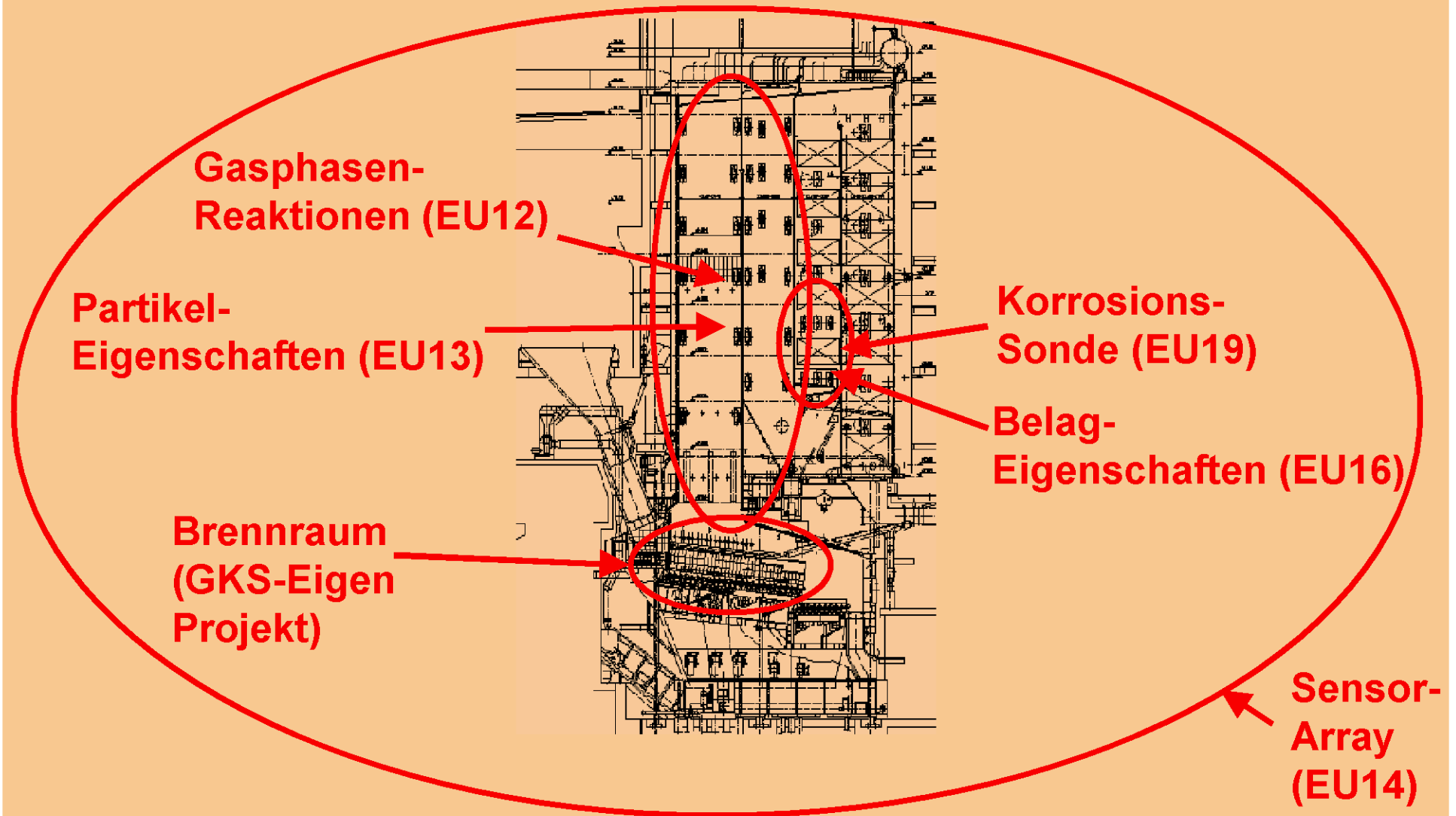
Reingas:
 6.000 kg / t_{Müll}
 0,01 kg Cl / t_{Müll}
 (0,00017 Mas.-% Cl)



VDI-WF-Seminar: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen,
 14.-15.06.2005



Inhalte in „EFRE-Korr“



Transferkoeffizienten

		Waste			Waste	Bottom ash	Boiler ash	Fly ash	Scrub. Res.	Emissions	Sum
	GKS	Anteile in kg/h (bezogen auf 1 t/h)			1.000,0 0 0	250,000	7,000	7,000	20,000	0,010	
	Vehlow	Anteile in kg/h (bezogen auf 1 t/h)			1.000,0 0 0	250,000	3,000	12,000	11,000	0,050	
	Element	Concentration in mg/kg				transfer factor (to residue)					
		av.	low	high	Waste	Bottom ash	Boiler ash	Fly ash	Scrub. Res.	Emissions	
MSW		Concentration in [mg/kg solid per sampling point]			Concentration in [kg element / kg element waste content]						
	S	4.000,00	1.000,00	6.000,00	1,000	0,350	0,020	0,250	0,350	0,030	1,000
	Cl	7.000,00	3.000,00	9.000,00	1,000	0,100	0,003	0,100	0,800	0,005	1,008
	As	7,00	2,00	20,00	1,000	0,600	0,015	0,370	0,010	0,005	1,000
	Cd	10,00	3,00	20,00	1,000	0,120	0,030	0,800	0,030	0,025	1,005
	Hg	3,00	0,50	10,00	1,000	0,020	0,003	0,100	0,800	0,070	0,993
	Pb	700,00	400,00	1.500,00	1,000	0,670	0,010	0,300	0,010	0,010	1,000

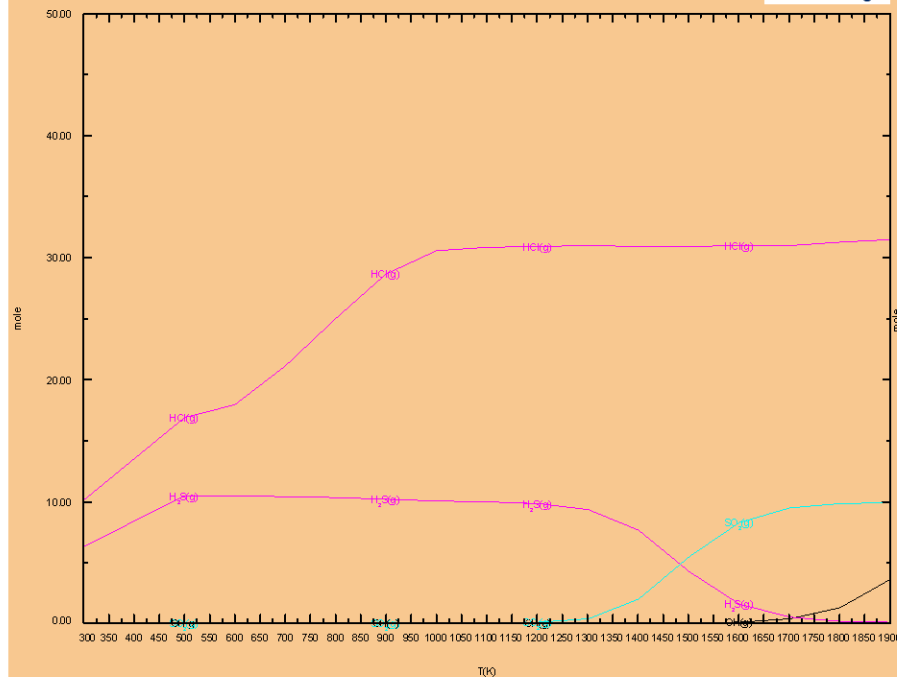


Vergleich: Reduzierend / Oxidierend

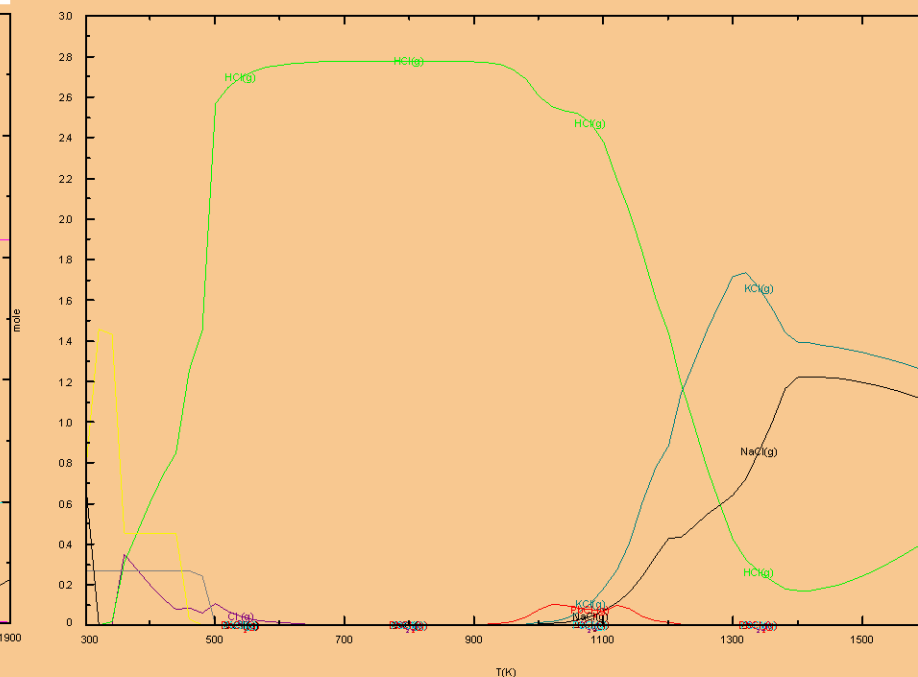
reduzierend

oxidierend

4.18 SiO₂ + 0.41 TiO₂ + 1.03 Al₂O₃ + 0.6 Fe₂O₃ +
c:\FactSage\Equi0.res 19Apr05



0.41 TiO + 1.02 Al₂O₃ + 0.60 Fe₂O₃ + 8.76 CaO +
c:\FactSage\Equi0.res 26Apr05



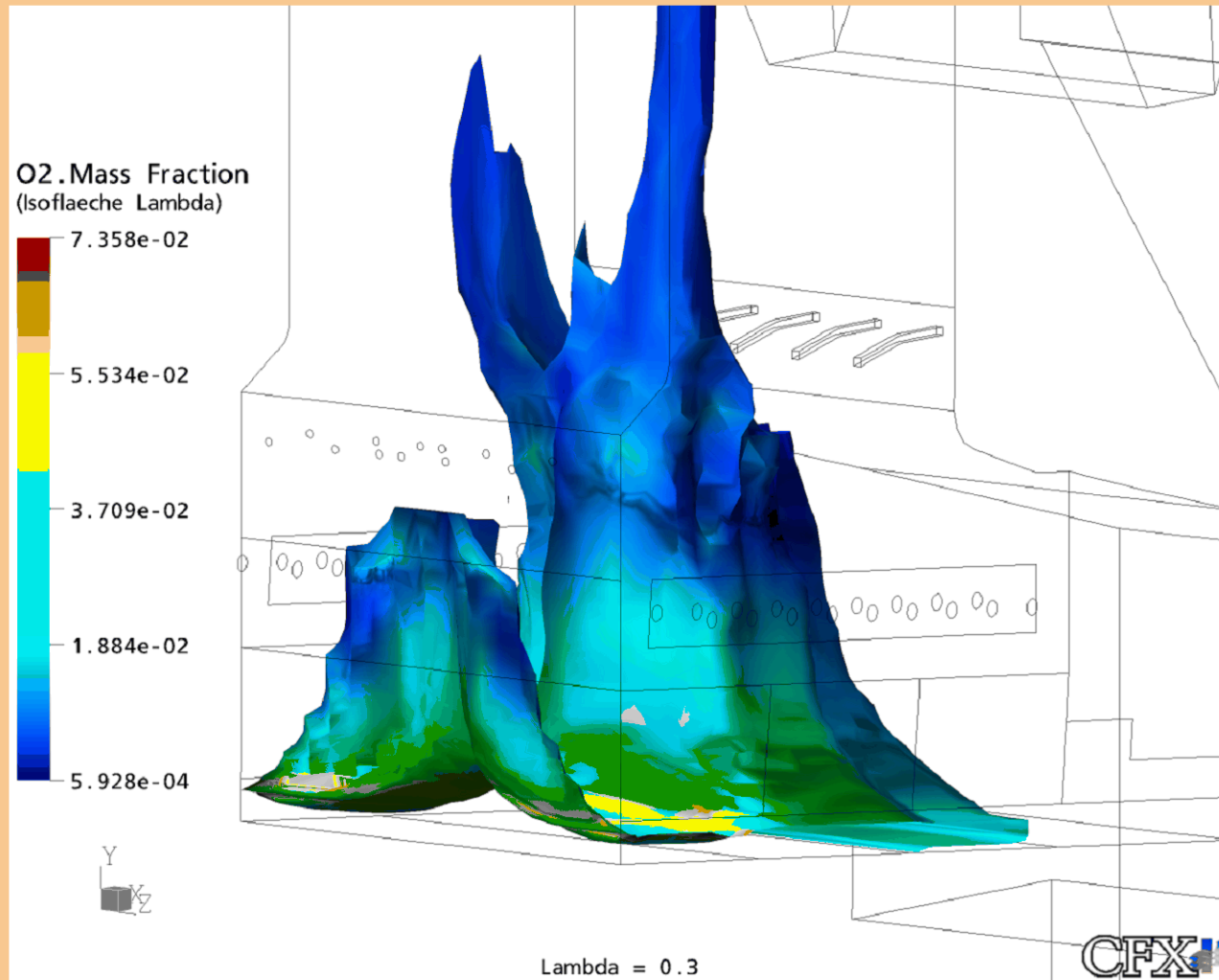
Berechnung: B. Waldmann, Univ. Augsburg



VDI-WF-Seminar: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen,
14.-15.06.2005



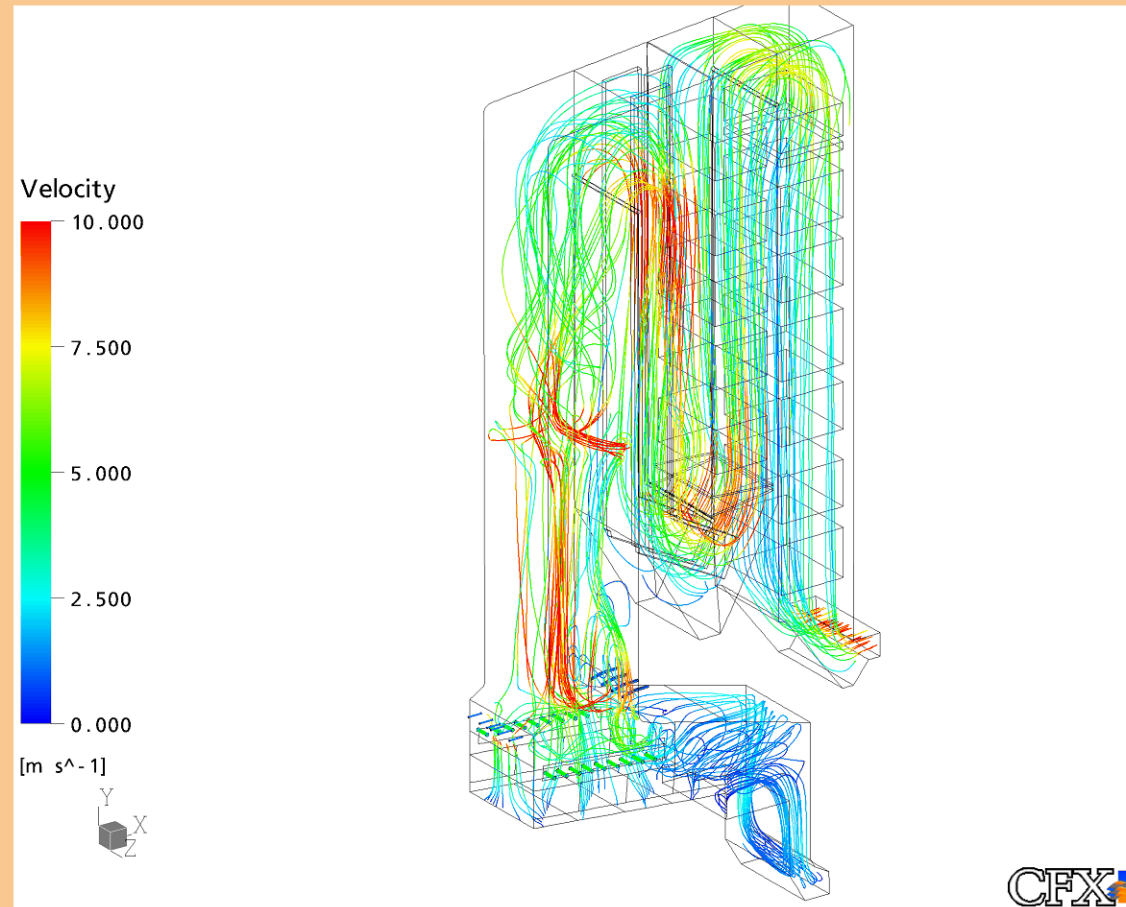
Brennraum



Belagszusammensetzungen

	Feuerraum	1. Zug		2. Zug	Vertikal-Kessel		Horizontal-Kessel		
		auf Feuerfest	oberhalb Feuerfest	mittlere Höhe	3. Zug	4. Zug	3. Zug	4. Zug	
	Mitte rechte Seitenwand				(End-) Überhitzer	Eco	mittlere Höhe	(End-) Überhitzer	Eco
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
Fe₂O₃	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
K₂O	1,2	3,8	6,0	9,9	7,1	9,6	9,4	8,3	14,8
Na₂O	1,9	3,4	3,6	6,2	4,7	6,3	6,4	6,1	9,8
SO₃	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
P₂O₅	3,1	3,1	1,9	1,1	1,3	1,2	0,9	0,8	0,9

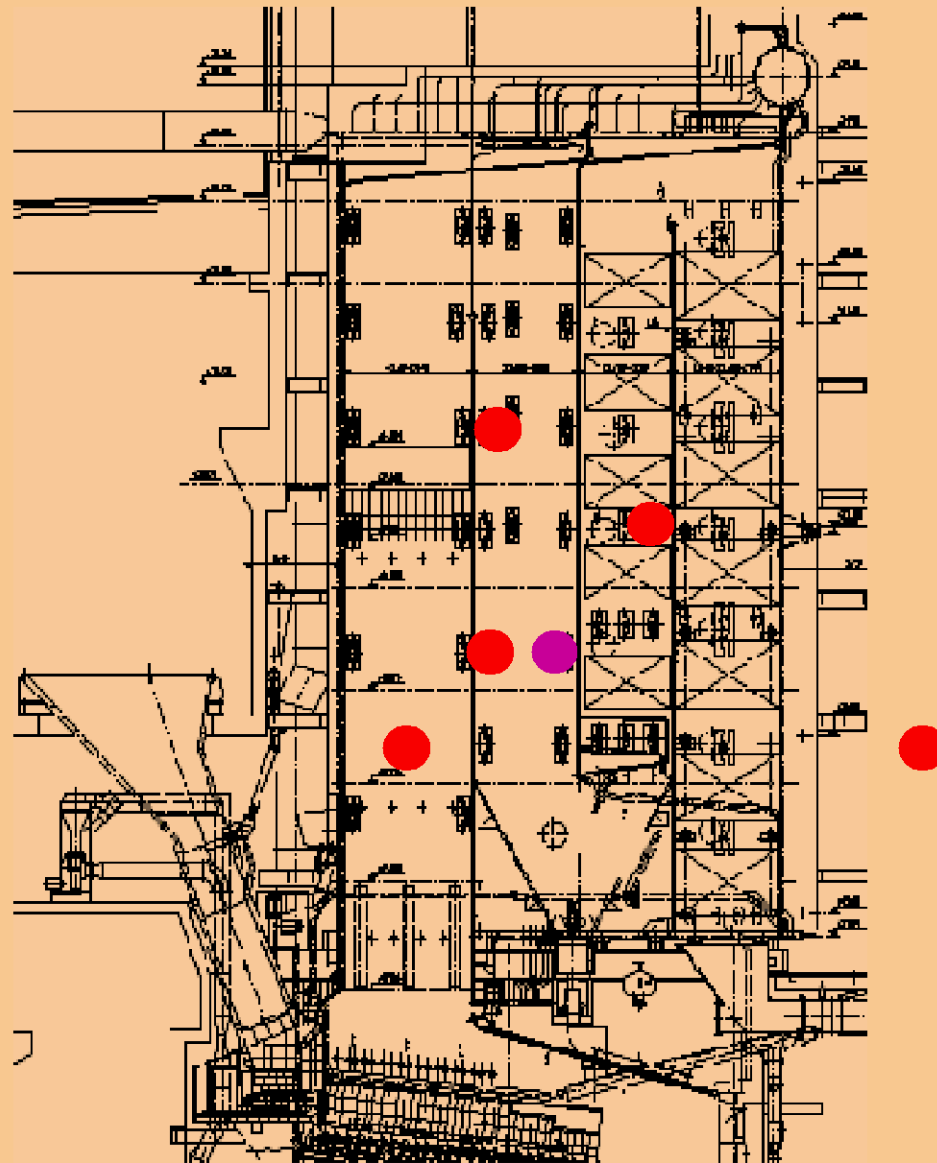
Strömungsverhältnisse in Feuerung und Kessel



Messstellen

Auswahl von Messstellen

- Veränderung von
- Temperatur
- Strömungsfeld
- Auskleidung



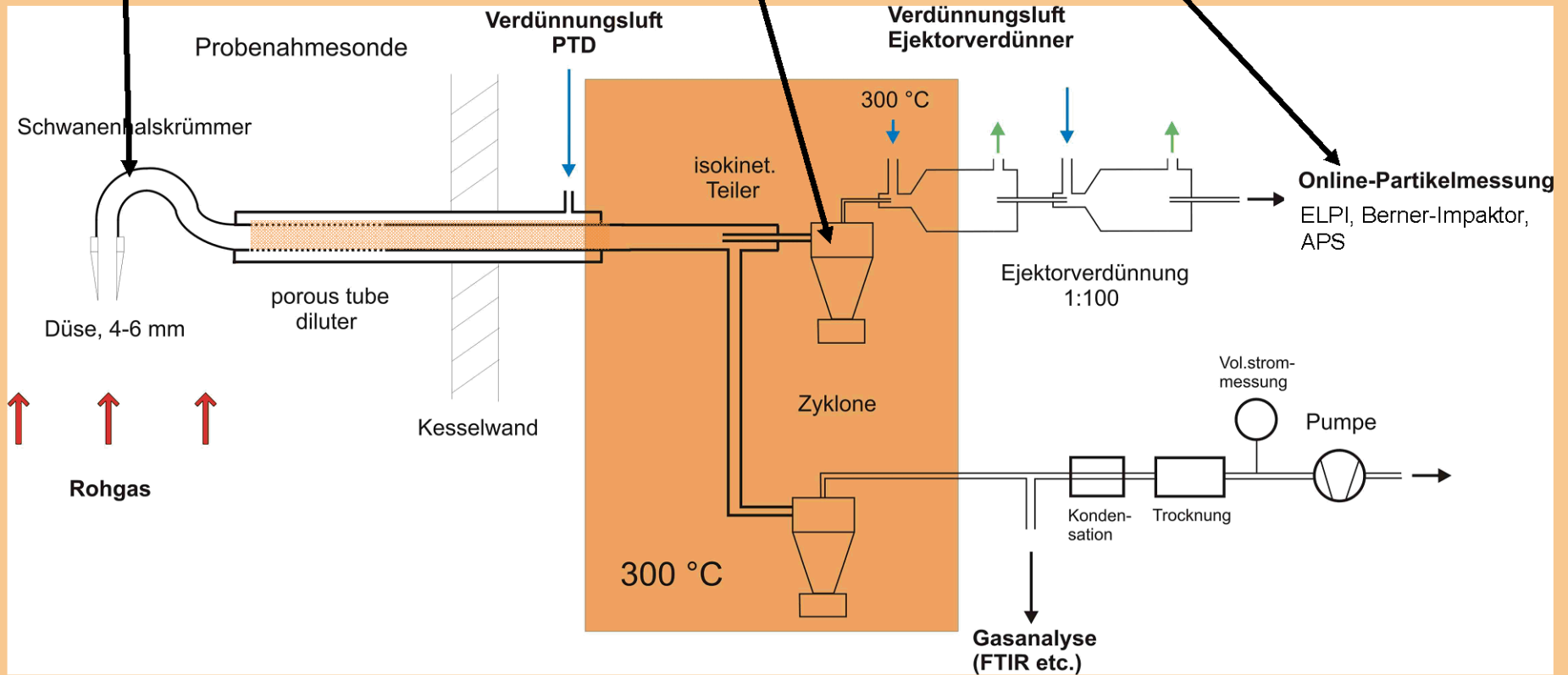
Probenahmesystem

Einlasskrümmer

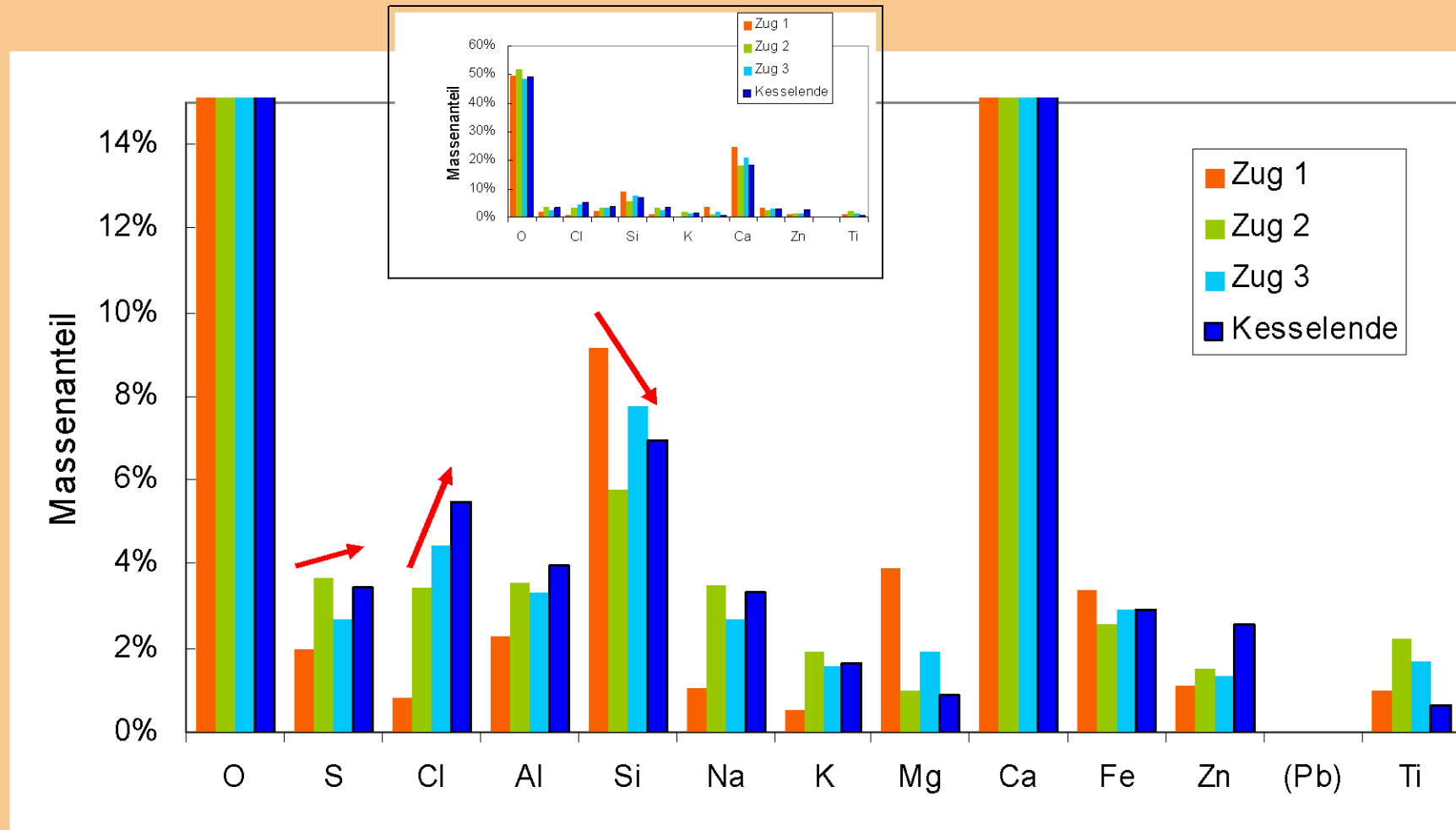
(klebrig, bzw. festgeklebt)
~10-15 %

Zyklon >10µm
~20-35 %

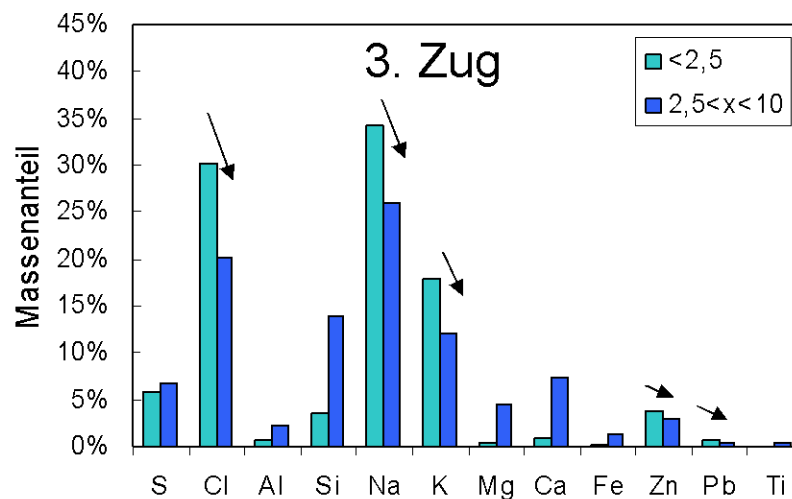
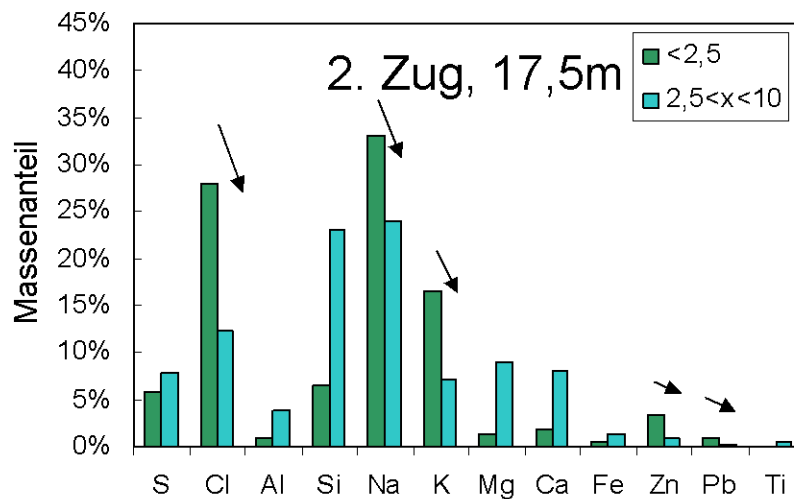
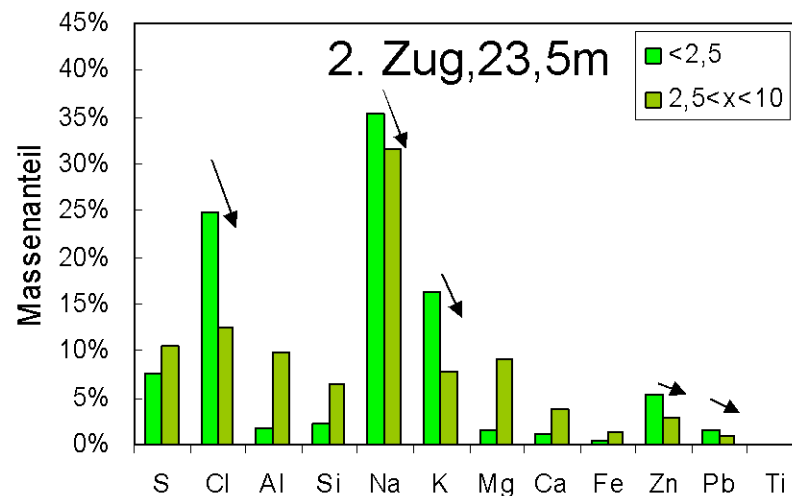
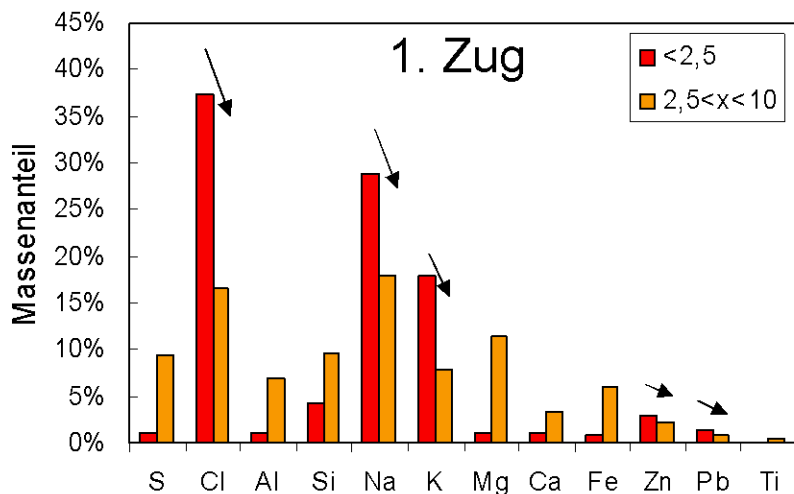
Impaktor < 10µm bis > 30 nm
~50-70 %



Grobstaub über RG-Weg



Feinstaub über RG-Weg

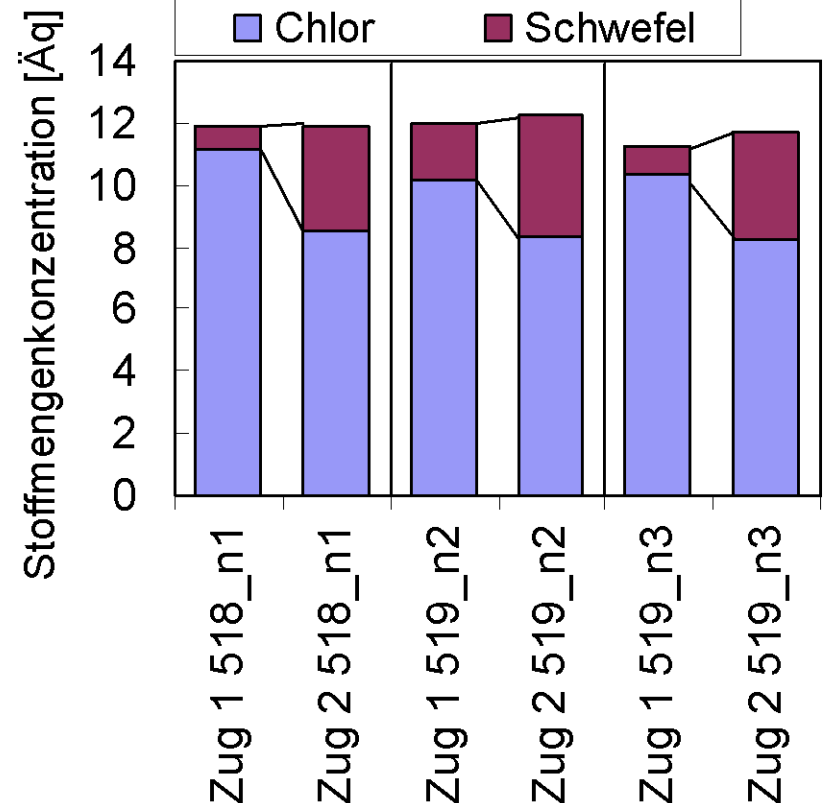


Chlor- und Schwefel im Feinstaub

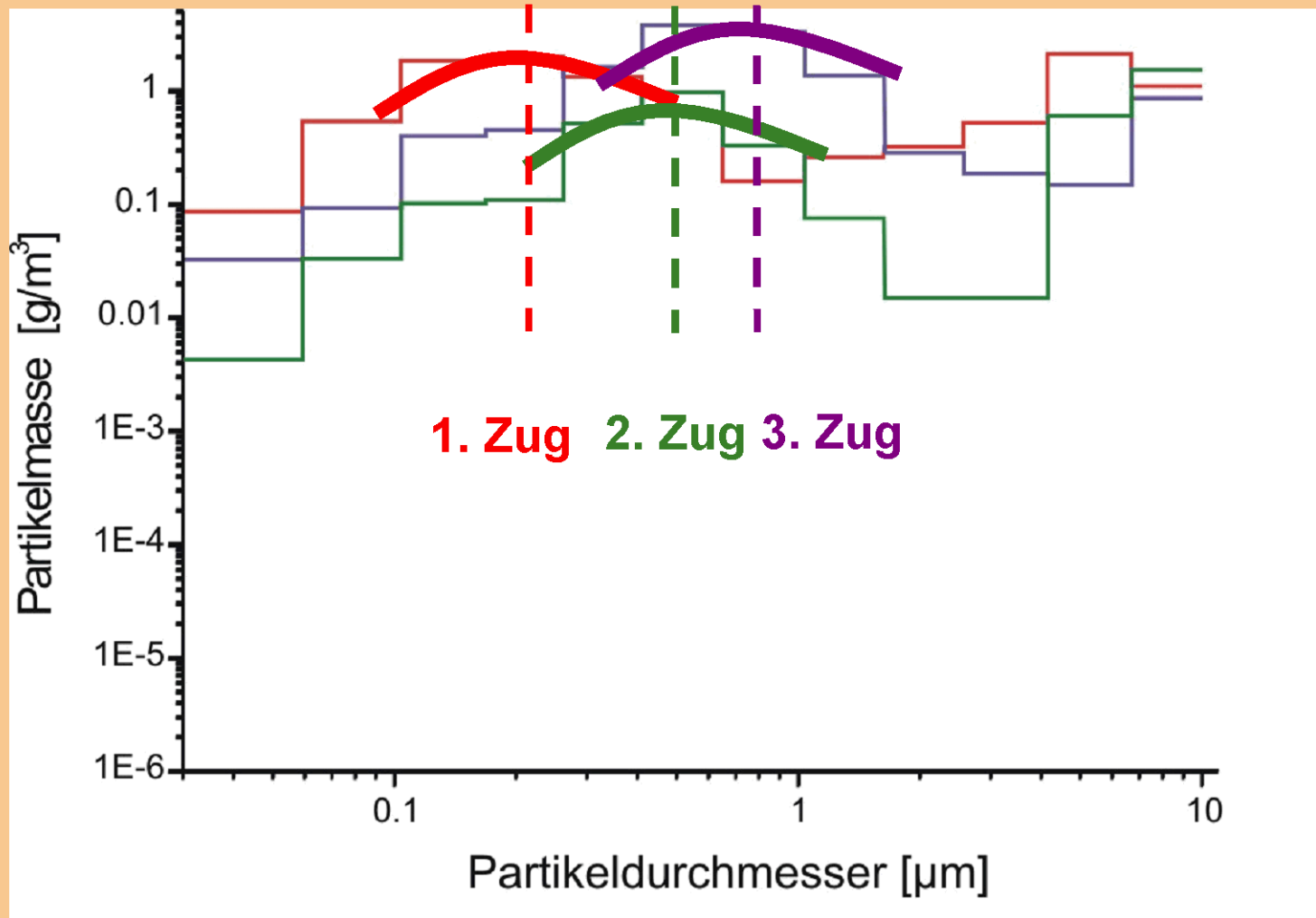
Partikel < 10µm

	Chlor Massen- anteil	Mol/kg	Schwefel Massen- anteil	Äq/kg (2* Mol/kg)
Zug 1 518_n1	40%	11,1	1,2%	0,7
Zug 2 518_n1	30%	8,5	5,5%	3,5
Zug 1 519_n2	36%	10,2	2,9%	1,8
Zug 2 519_n2	29%	8,3	6,3%	3,9
Zug 1 519_n3	37%	10,3	1,5%	0,9
Zug 2 519_n3	29%	8,3	5,6%	3,5

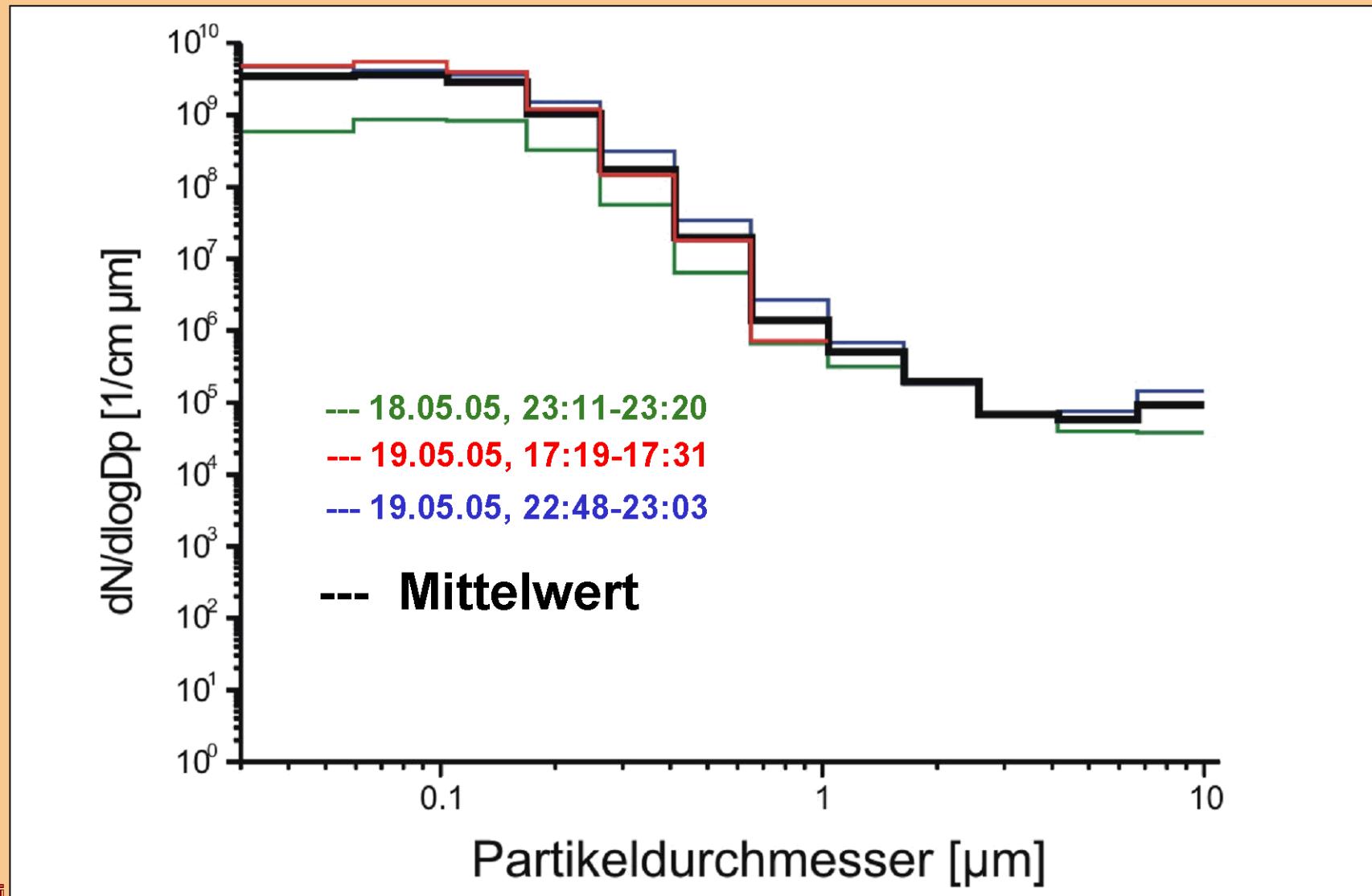
→ Sulfatierung von
ca. 20% der Chloride



Örtliche Variabilität: 1. – 2. – 3. Zug, zeitliche Mittelwerte, ELPI, Masse)



Zeitliche Variabilität: 1. Zug, 13,7m, (ELPI)

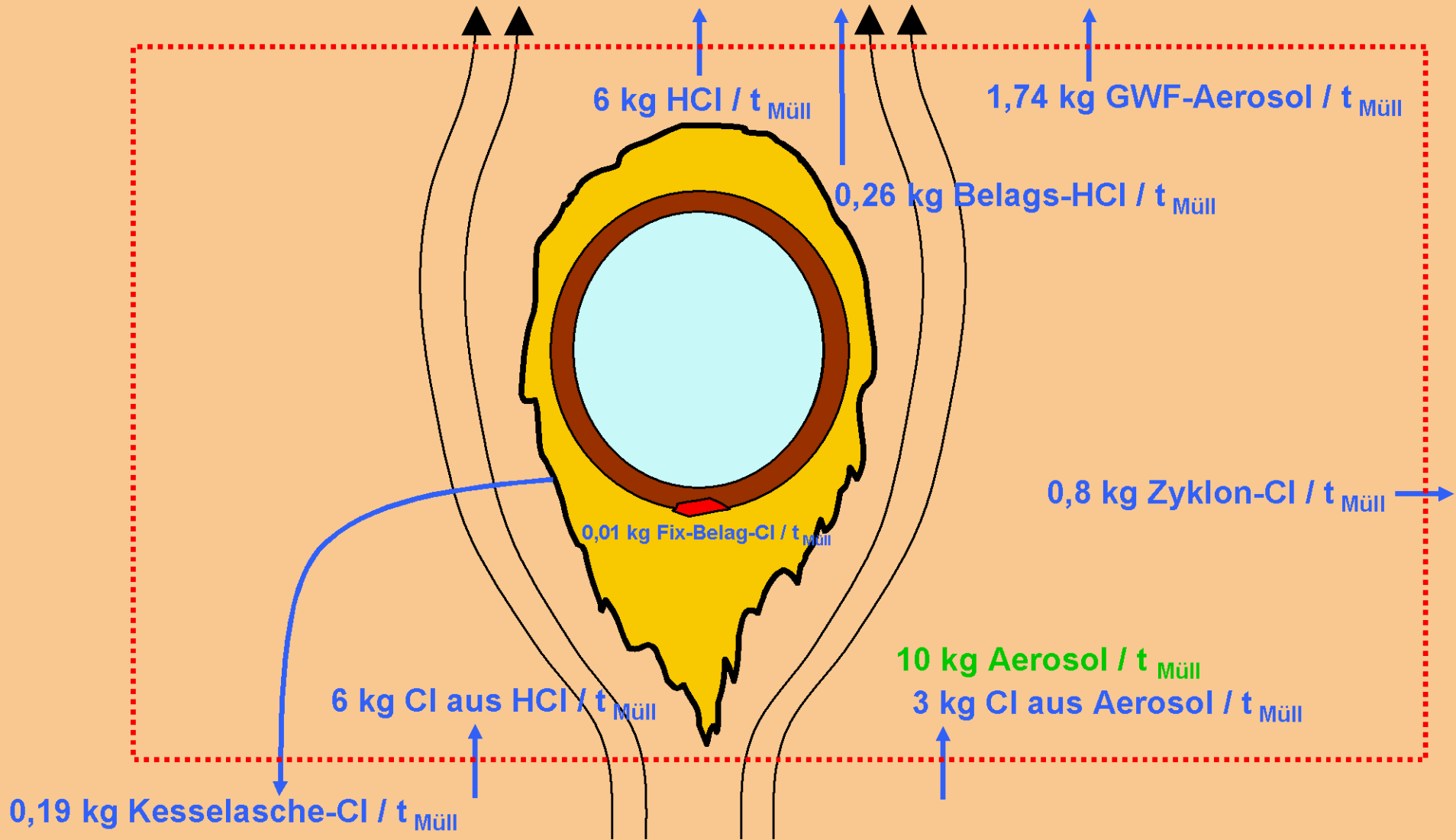


Stoffmengen- und Zeit-Variabilität

- Größe der Partikel wächst mit RG-Weg
Hauptgröße von 200 nm bis 1.000 nm
- Bimodale Verteilung (ca. 300 nm und 30 μm)
- Grobstaub eher Si und Ca
- Feinstaub eher Alkali-chloridisch
- Sulfatierung und Dechloridisierung auf dem RG-Weg
- Zeitlich unterschiedliche Aerosol-Anzahlen

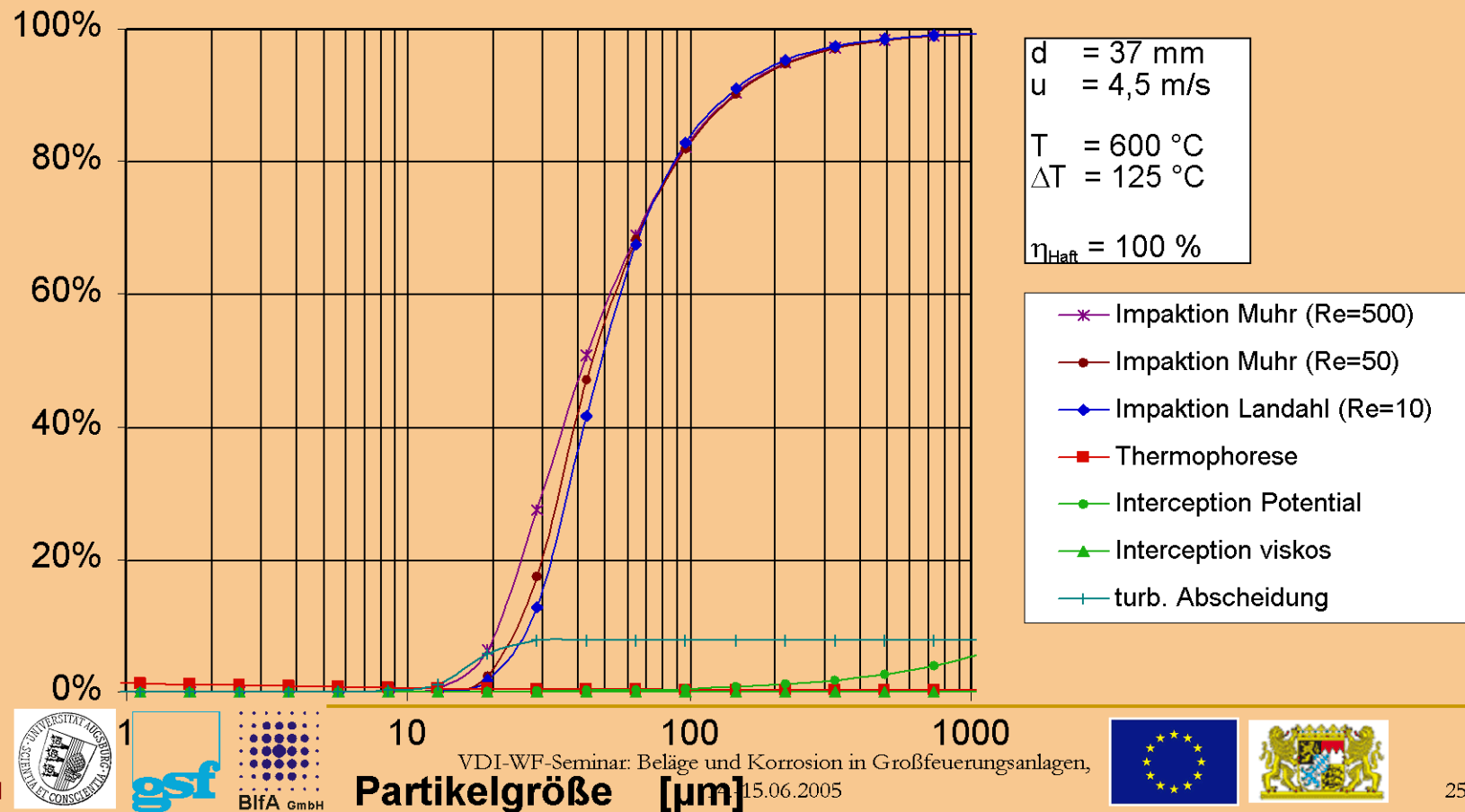


Medio-Chlor-Bilanz



Deposition: Vergleich der Mechanismen

Abscheidegrad für ein Rohr



Deposition/Permeation: Kondensation im Belag

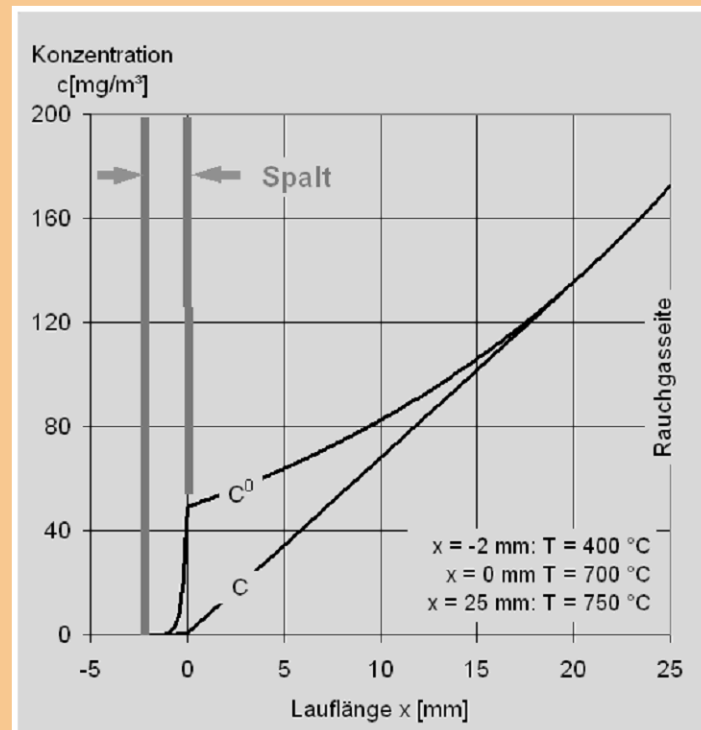
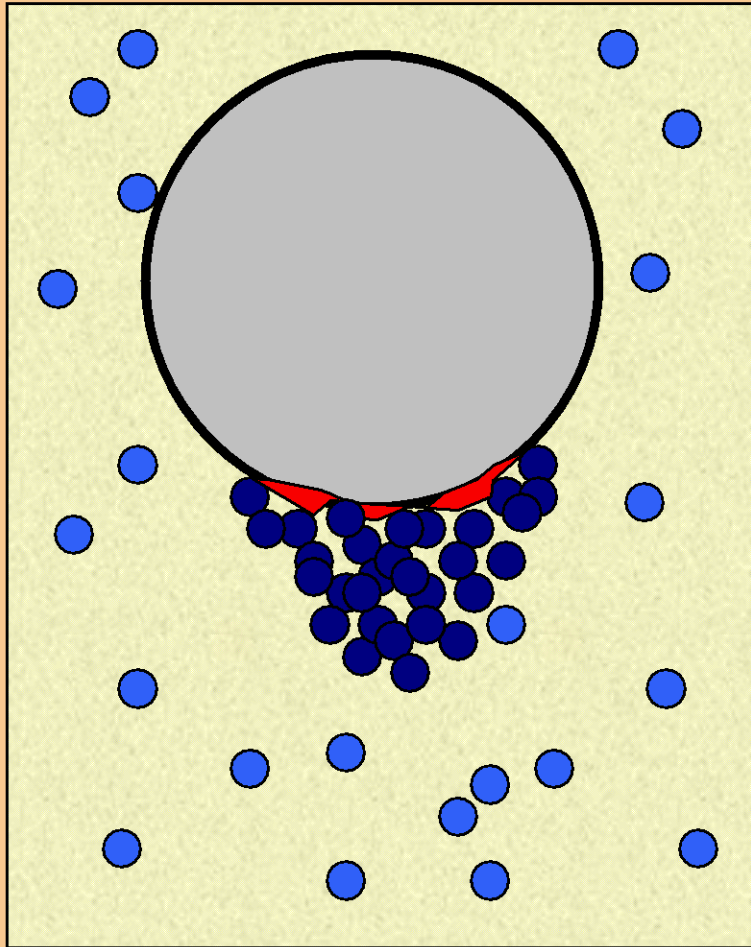


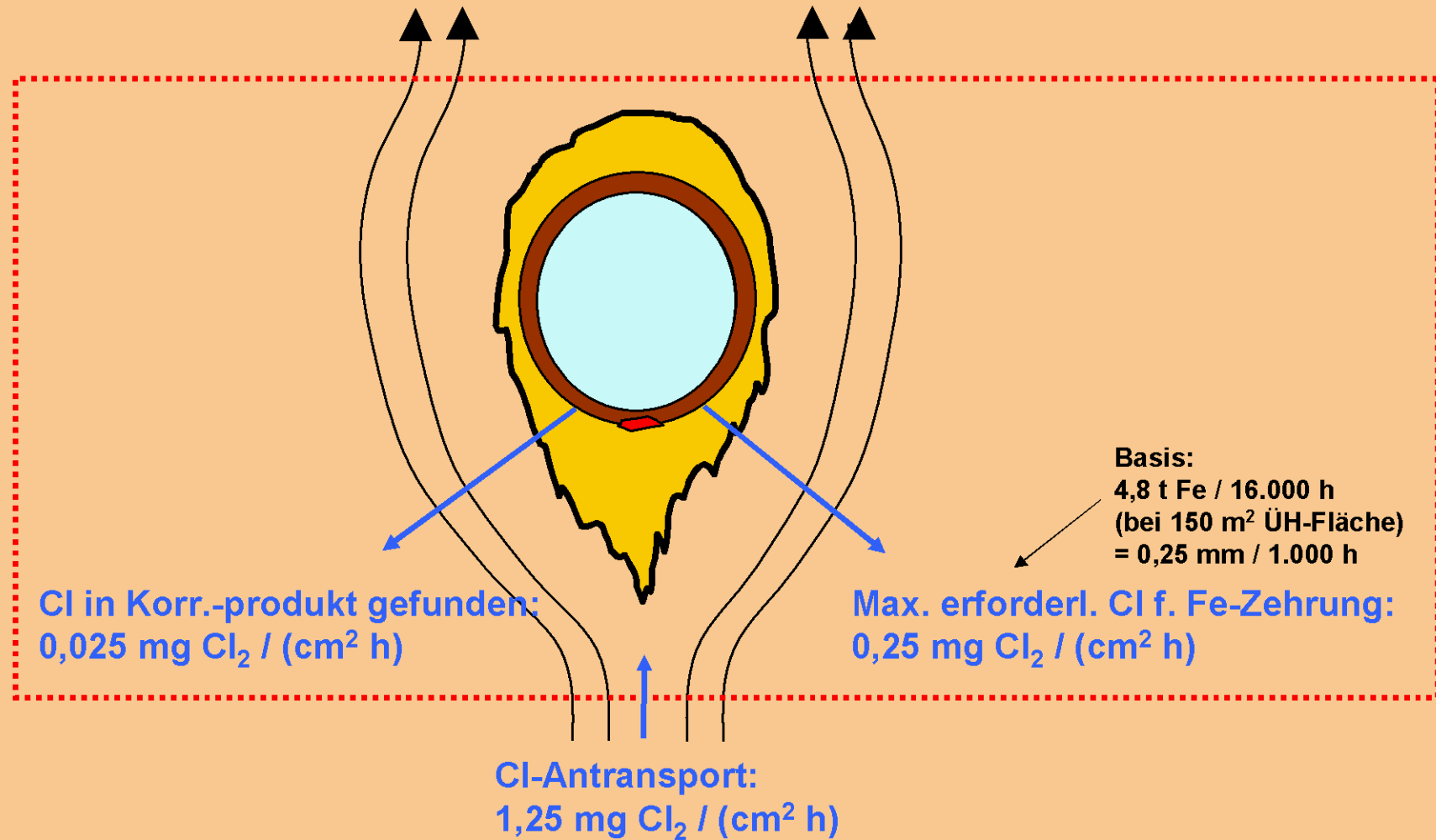
Abb. 4: Sättigungskonzentration c^0 und tatsächliche Gaskonzentration c in der 25 mm dicken Platte mit Spalt auf der Rückseite.

Permeation: Transportprozesse im Belag

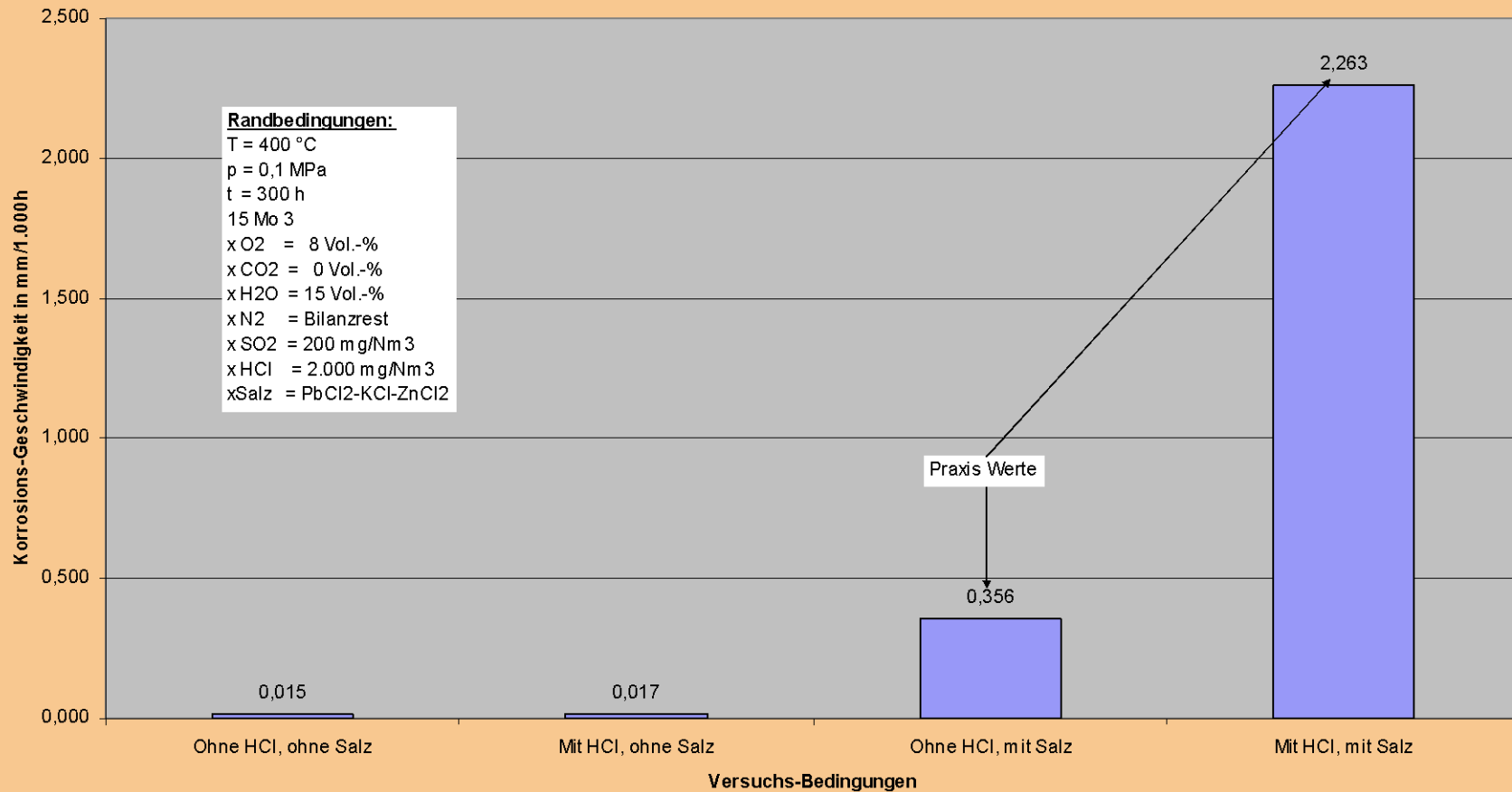


- offensichtliche keine Limitierung der Korrosionsrate durch “putzartigen“ Belag.
- Korrosionsprodukt ist von besonderem Interesse

Micro-Chlor-Bilanz



Bewertung chemischer Einflussfaktoren



**Offensichtlich höhere Cl-Dichte erforderlich als in Gasphase verfügbar:
 Durch Schmelze- oder Feststoff-Anlagerung**

M. Spiegel; R.Warnecke



VDI-WF-Seminar: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen,
 14.-15.06.2005



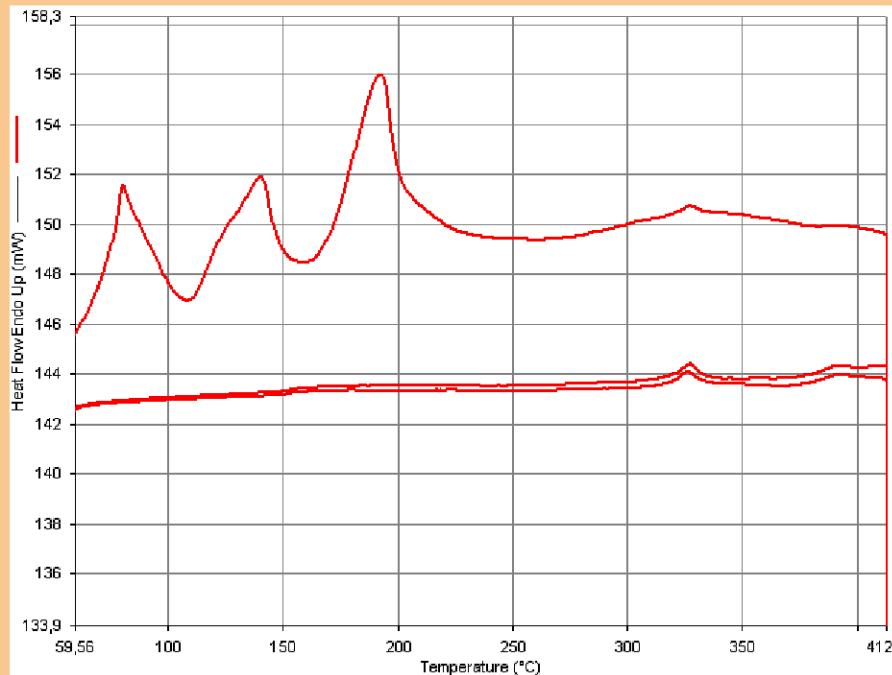
Reaktionen und Umwandlungen

Kalorimetrische Messungen:

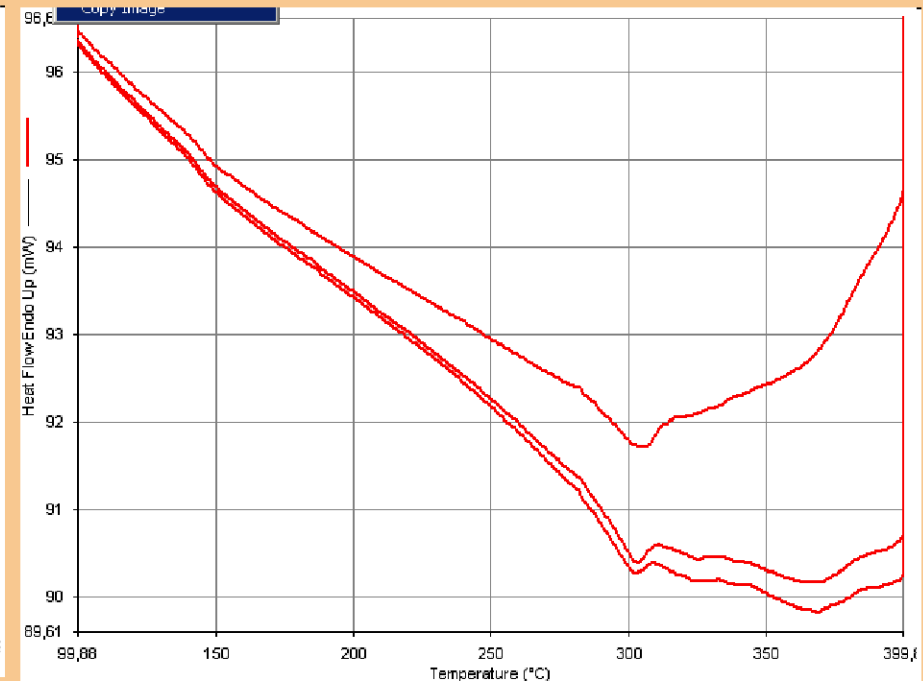
(Belag 3. Zug, Rohrnähe, Anströmseite)

- Endothermer reversibler peak bei ca. 330° C
- Drei irreversible Prozesse unterhalb von 200 °C

Heizen 3-6 fest

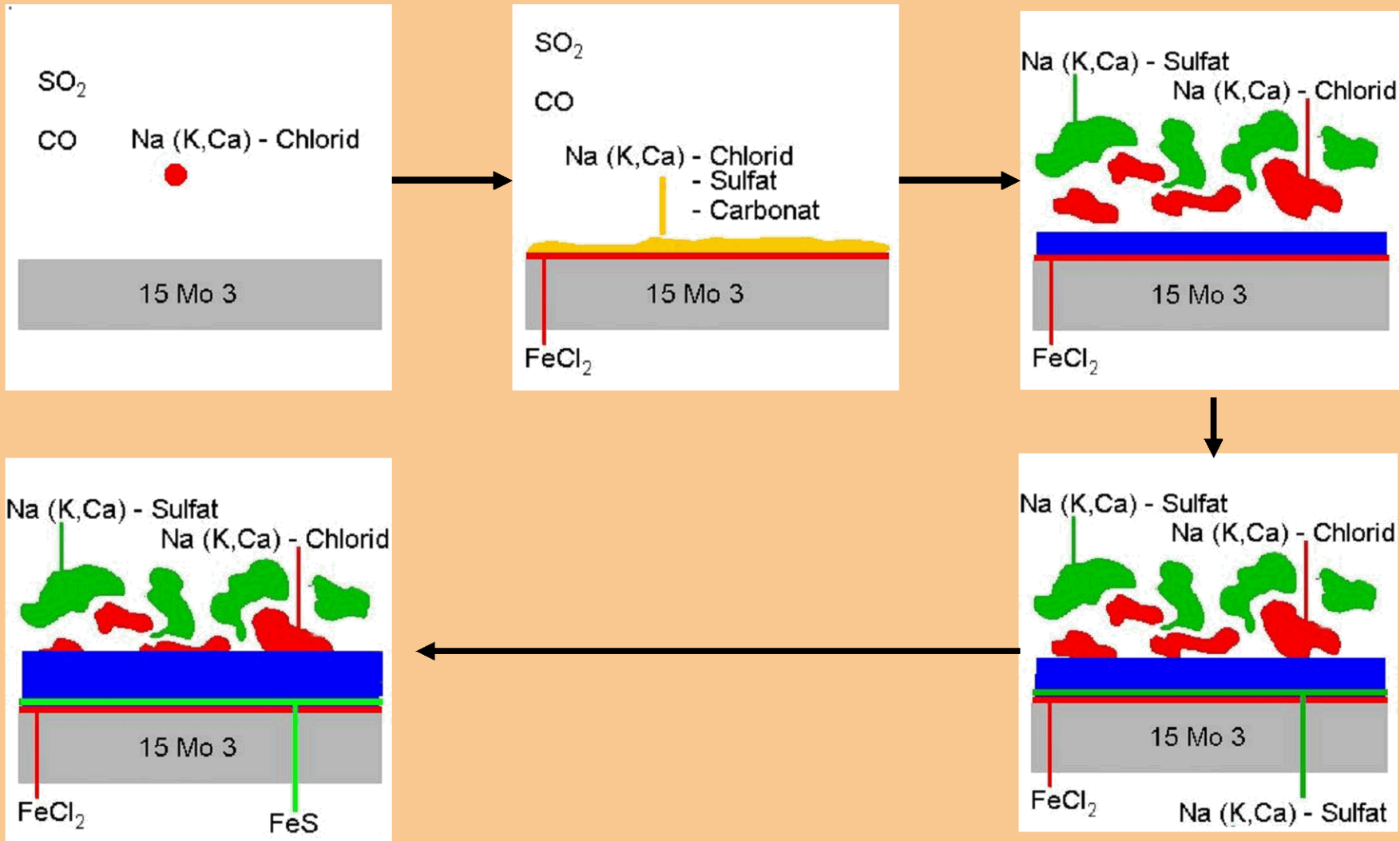


Abkühlen 3-6 fest

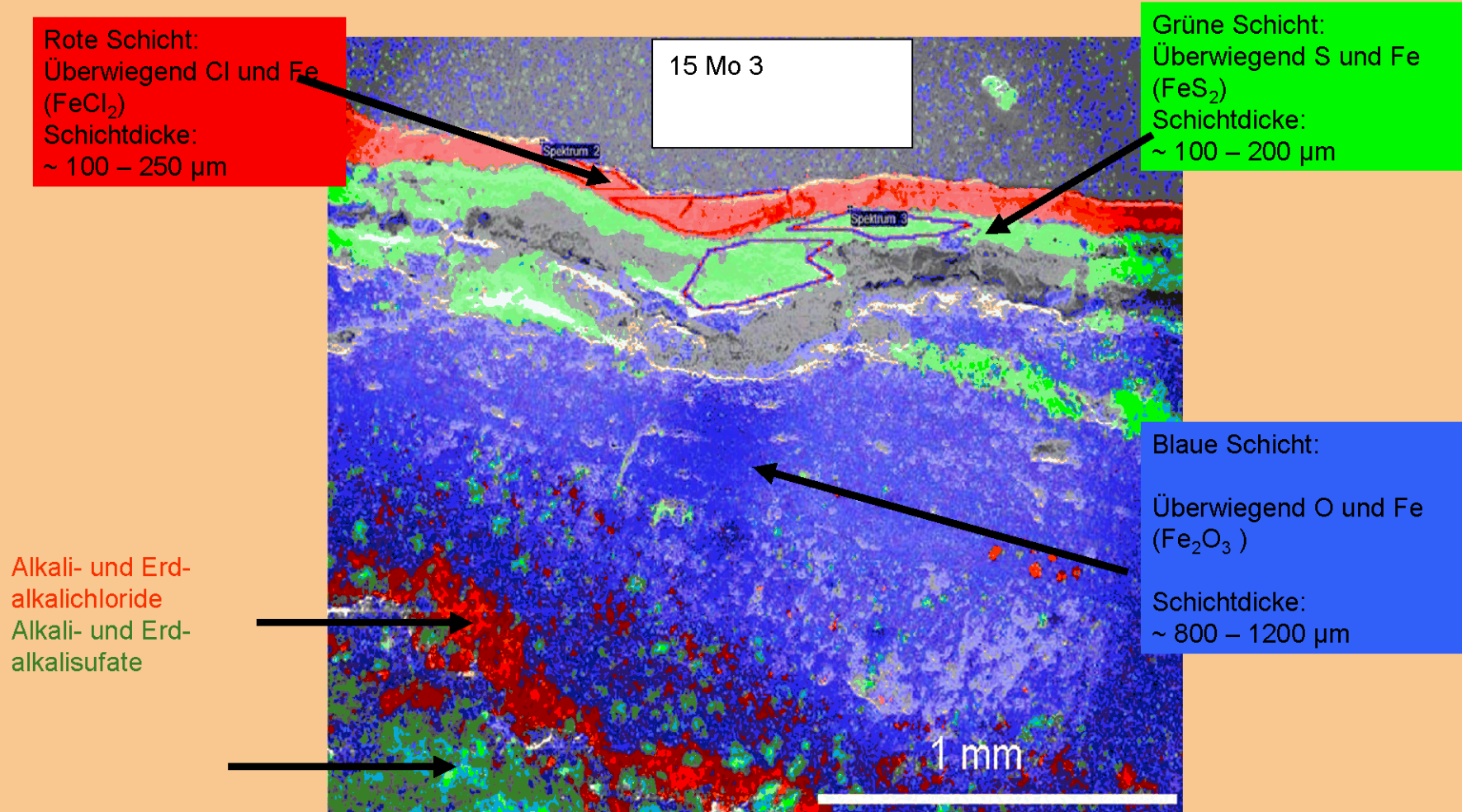


Kein Indiz auf Schmelzen!

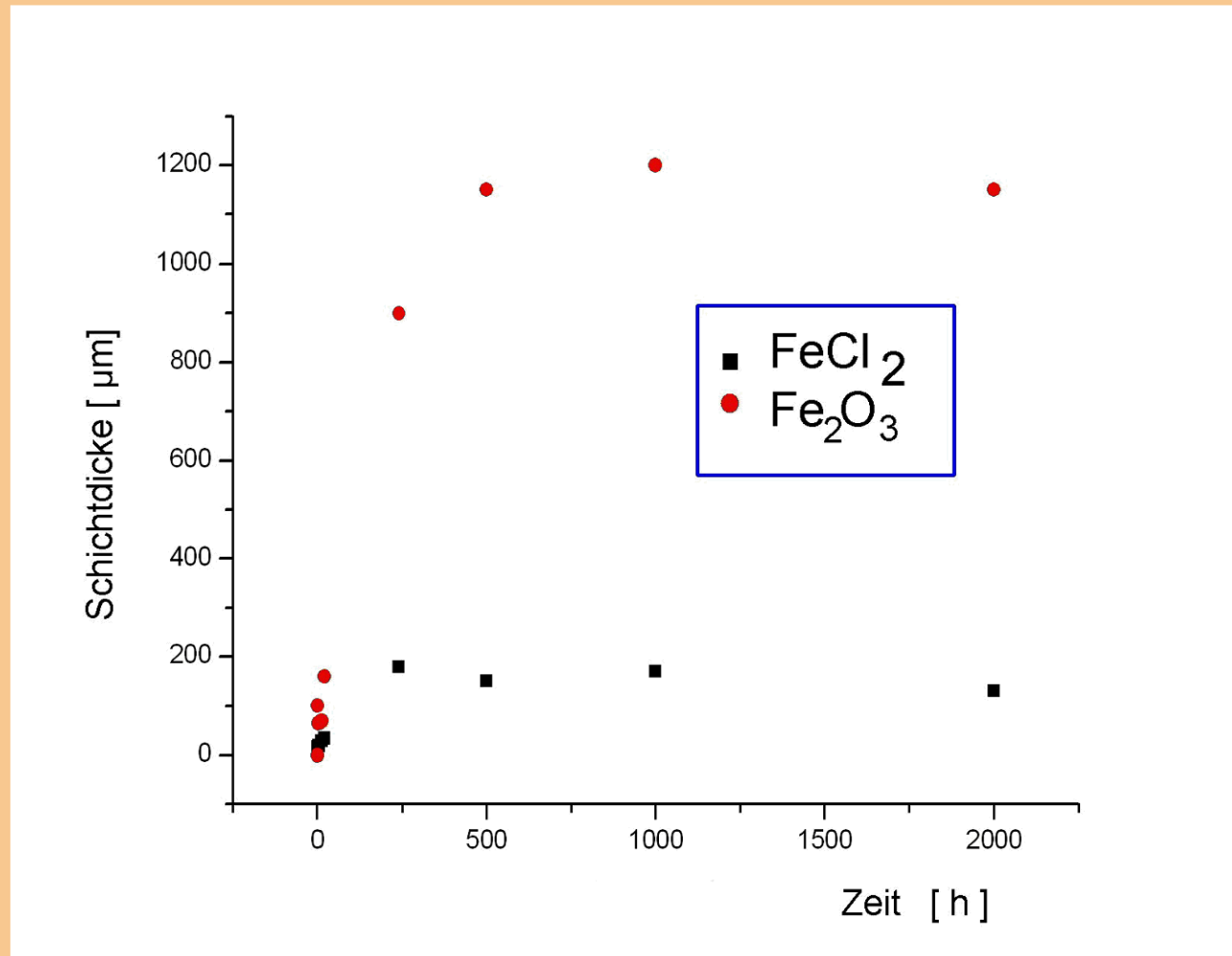
Überlegungen zur Entstehung des Schichtaufbaus



Belag Aufbau nach längerer Zeit



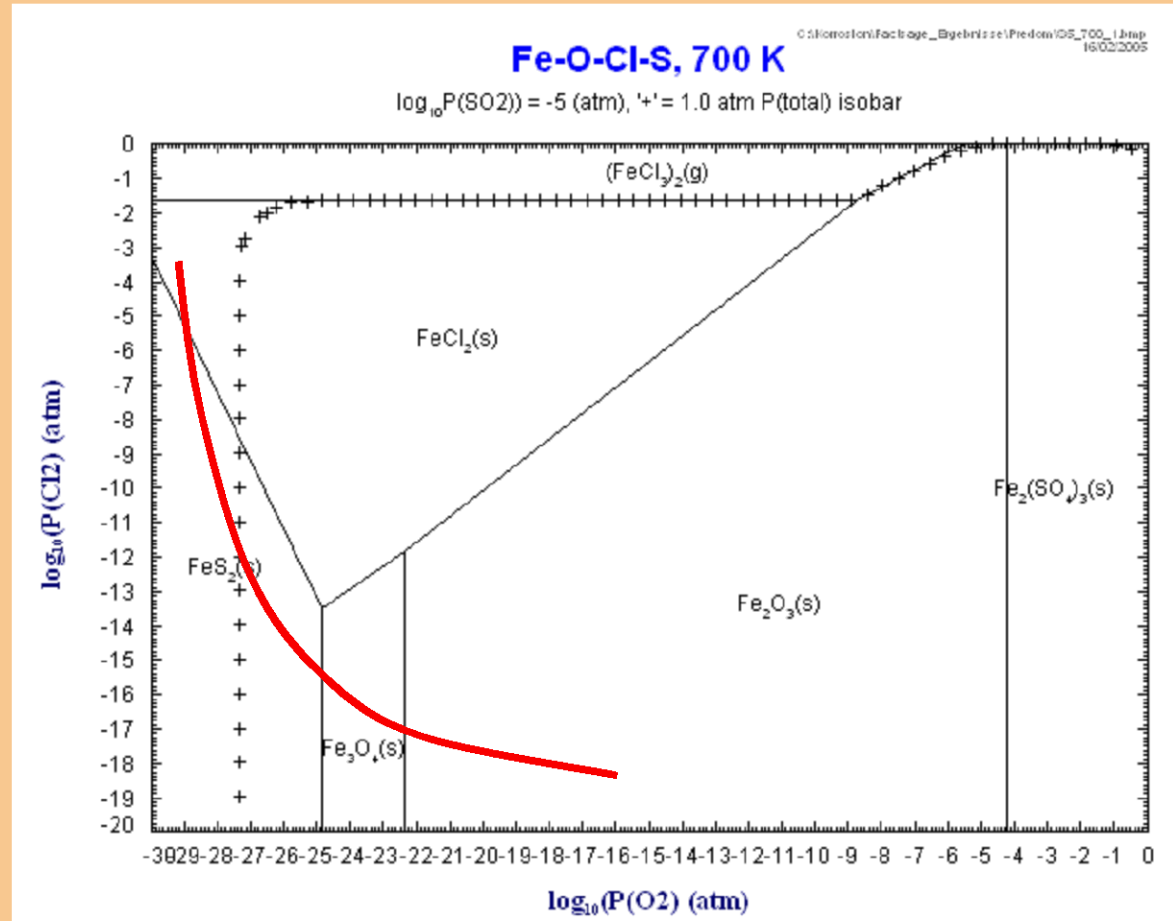
Dicken der Korrosions-Grenzschichten



Überlegungen zur Entstehung des Schichtaufbaus

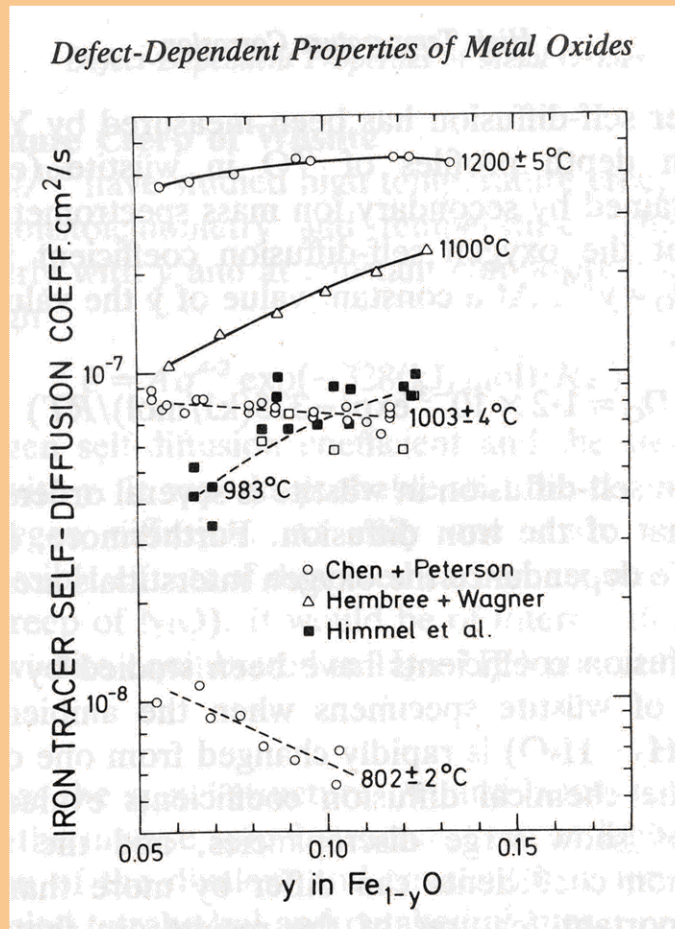
Phasenstabilität in Abhängigkeit von Chlor- und Sauerstoffpartialdruck

Annahme:
Sauerstoffpartialdruck steigt mit zunehmendem Abstand von Rohrwand



Permeation:

Diffusionskoeffizient /Kofstad/



$$\Delta r = \frac{D}{v_{\text{kor}}} = \frac{10^{-10}}{1,5 \cdot 10^{-8}} \text{ cm}$$

$$\approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 60 \mu\text{m}$$

**Diffusion von Fe⁺⁺
durch **dünne**
Sperrschichten im
Korrosionsprodukt
kann die beobachtete
Korrosionsrate
aufrechterhalten.**

Anlagenvergleich

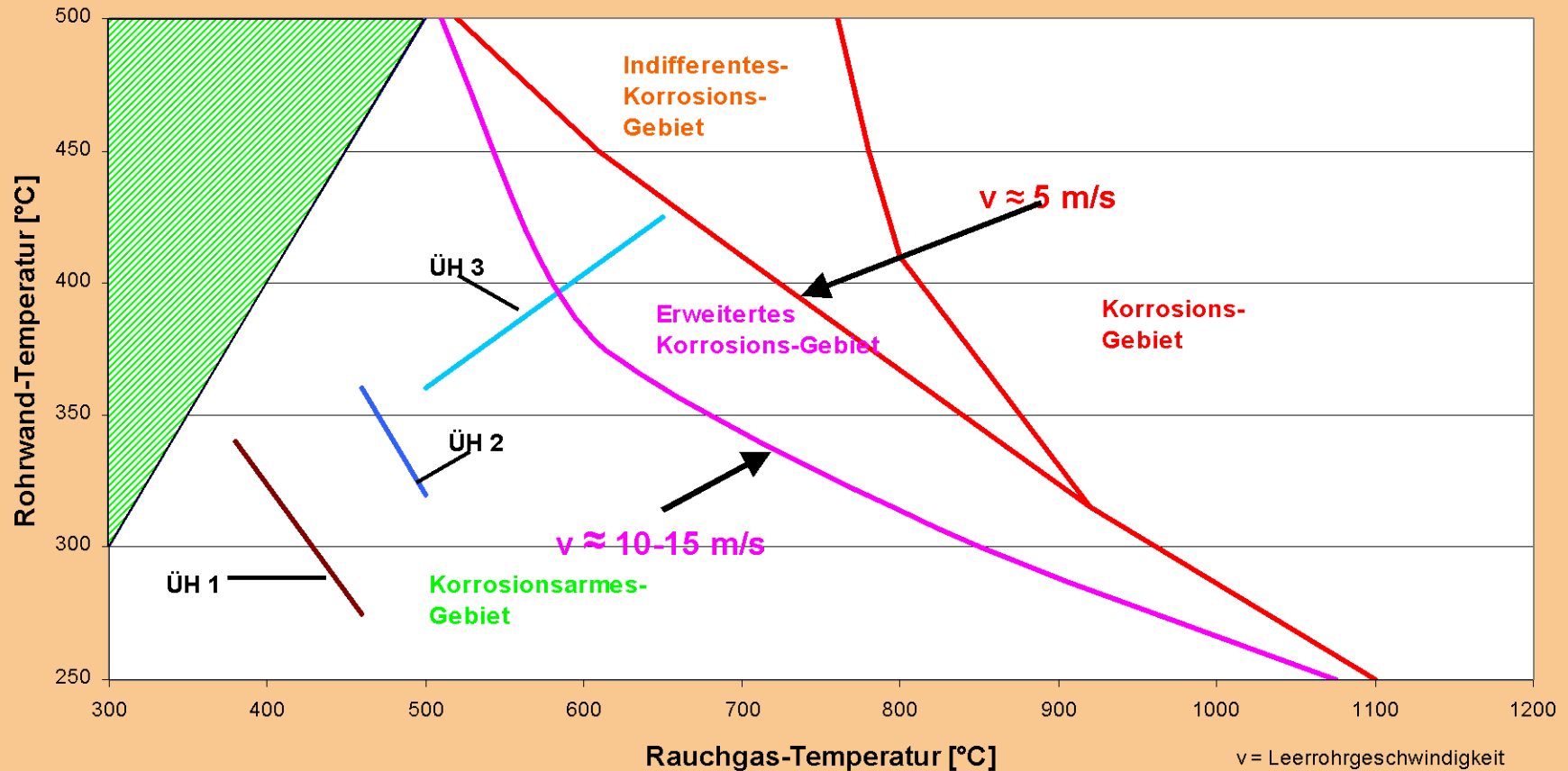
- Analyse rund 50 Linien aus D, CH, NL
 - Alle wesentlichen Rost- und Kessel-Hersteller
 - Alle wesentlichen Bauarten

- Derzeit Vervollständigung von :
 - Konstruktionsanalyse
 - Wärmetechnikanalyse
 - Verfahrenstechnische Nachrechnung
 - Korrosionsdaten
 - Belaganalyse
 - Historien-Vergleich der einzelnen Anlagen

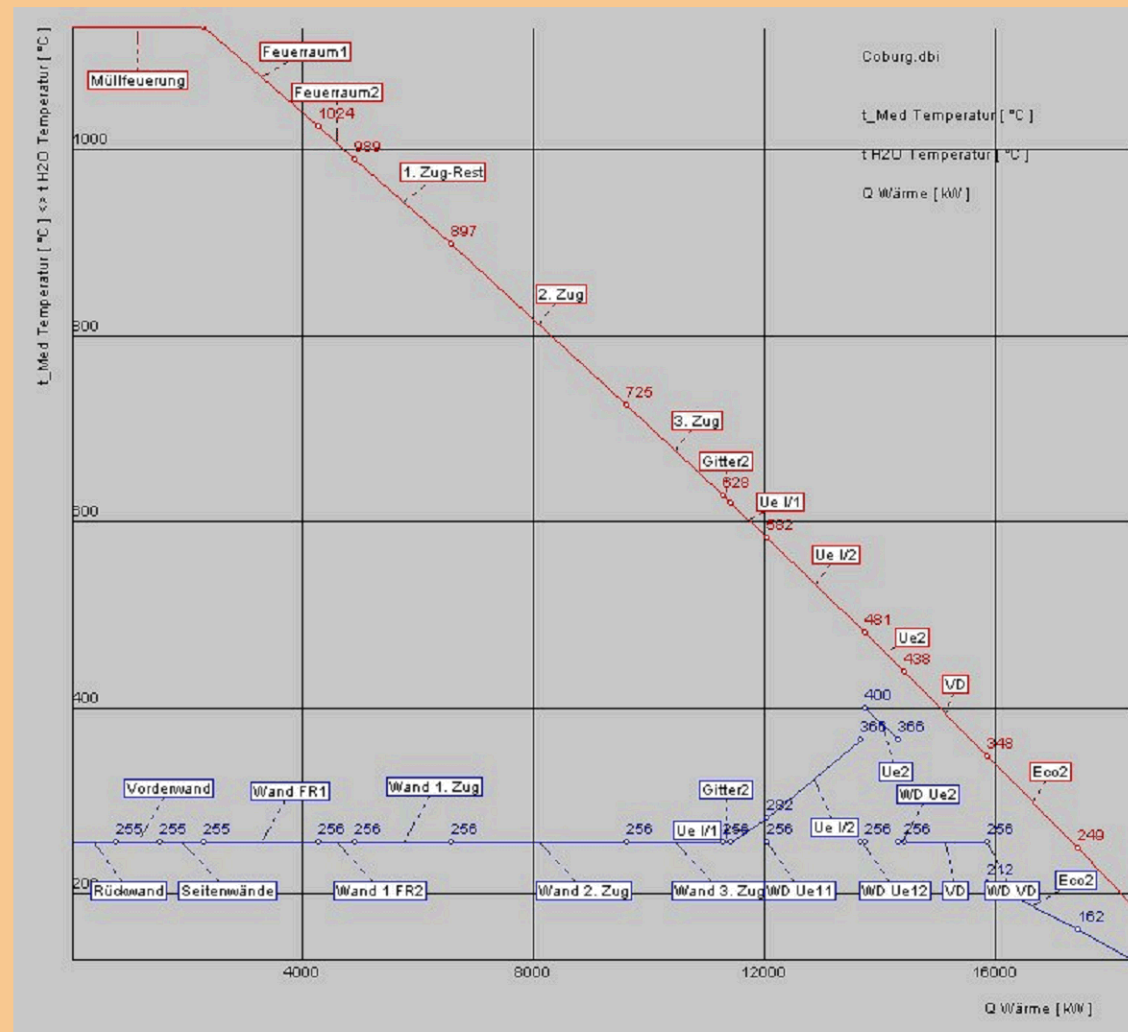


Erweitertes Korrosions-Diagramm

Erweitertes Korrosionsdiagramm



Q-T-Diagramm



Zusammenfassung

- Brennstoff-Umwandlung spielt wichtige Rolle
→ konstruktiv-verfahrenstechnischer Lösungsansatz möglich (Optimierung der Luftzufuhr)
- Charakteristische Veränderung der Aerosole auf dem RG-Weg
- Teil-Sulfatierung findet auf dem RG-Weg statt, „Voll“-Sulfatierung im Belag
- Schichtaufbau zeigt Grenzwert-Bildung

