



**Gemeinschaftskraftwerk
Schweinfurt GmbH**

GKS • Hafenstraße 30 • 97424 Schweinfurt

Manuskript

Aktuelles zu Korrosion- und Verfahrenstechnik in MHKW's

Von:

Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt
Dr. rer. nat. Bernd Benker, CUTEC, Clausthal-Zellerfeld
Dipl. Phys. Christian Deuerling, GKS, Schweinfurt
Prof. Dr. Ferdinand Haider, Univ. Augsburg, Augsburg
Prof. Dr. Siegfried Horn, Univ. Augsburg, Augsburg
Dr. Jürgen Maguhn, GSF, Neuherberg
Dipl.-Ing. Volker Müller, GKS, Schweinfurt
Dipl. Chem. Hermann Nordsieck, BlfA, Augsburg
Dipl. Phys. Barbara Waldmann, Univ. Augsburg, Augsburg
Prof. Dr. Ralf Zimmermann, GSF, Neuherberg

Anlässlich des
12. Internationalen Erfahrungsaustausches
für Betreiber Thermischer Abfallbehandlungsanlagen
am 21.-23. Oktober 2007

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Vorgänge an der Korrosionsfront.....	6
3	Vorgänge im 1./2./3. Zug.....	13
4	Ausblick auf Gegenmaßnahmen.....	21
5	Zusammenfassung	27

1 Einleitung

Viele Betreiber von thermischen Anlagen werden leider allzu oft mit den in **Fig. 1.1** dargestellten Situation konfrontiert: Abfahren der Anlage wegen zu hohen Druckverlusts über dem Kessel auf Grund einer Verschmutzung von Belägen bzw. wegen eines Rohrschadens auf Grund von Korrosion. Beides scheint im Übrigen zusammenzuhängen.

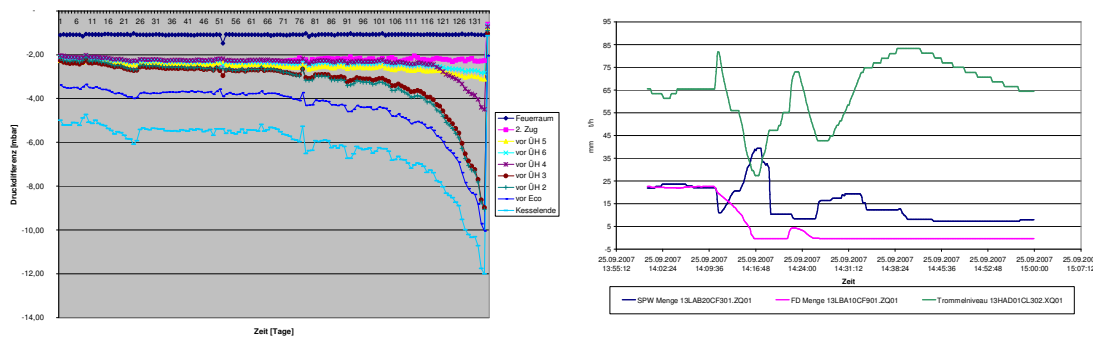


Fig. 1.1: Kesselabfahren wegen Belagsbildung (links) bzw. Korrosionsschaden am Überhitzer (rechts)

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse beziehen sich nicht auf werkstoffliche Ansätze zur Korrosionsminderung, sondern ausschließlich auf Forschungsarbeiten, die sich mit den verfahrenstechnischen und konstruktiven Zusammenhängen zur Korrosion beschäftigen.

Korrosion im Bereich der Wärmetauscher von thermischen Anlagen zur Behandlung belasteter Brennstoffe, wie Biomasseverbrennungsanlagen (BVA), Ersatzbrennstoffverbrennungsanlagen (EVA) und insbesondere Müllverbrennungsanlagen (MVA), letztere sollen hier im Folgenden stellvertretend genannt werden, verursacht hohe betriebs- und volkswirtschaftliche Kosten. Durch die entstehenden Korrosionsschäden werden sowohl die Wartungs- und Instandhaltungskosten als auch die Revisions- und Stillstandszeiten der Anlage erhöht. Letzteres senkt die Anlagenverfügbarkeit und trägt dadurch ebenso wie die direkten Kosten zur Erhöhung der spezifischen Betriebskosten bei. Schwerpunkt der hier untersuchten Kesselbereiche sind die Überhitzer (ÜH) und insbesondere End-Überhitzer, deren Rohrwandtemperatur im Bereich 400 °C liegt.

Obwohl Korrosionsvorgänge unter wissenschaftlichen Aspekten bereits lange untersucht werden, ist die erfolgreiche Übertragung der Erkenntnisse auf die sehr komplexen Verhältnisse in MVA bisher nicht vollständig gelungen. Die bekannten Einzelmechanismen verschiedener Korrosionsvorgänge können im MVA-Betrieb nicht gezielt gebremst werden, da das Zusammenwirken von reaktiven Bestandteilen im Rauchgas, bereits gebilde-

ten Reaktionsprodukten an den Kesselwänden und verschiedensten Kombinationen von Betriebszuständen der Anlage zu kompliziert ist, um mit singulären Ursache-Wirkungsketten erfasst werden zu können. Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, die vom GKS ebenfalls durchgeführt werden, ist das übergeordnete Ziel des Projekts die Schaffung einer notwendigen Wissensgrundlage für eine prozessintegrierte Verminderung von Korrosionseffekten in MVA.

Auf Grund allseits akzeptierter Beobachtungen finden sich in der unmittelbaren Nähe korrodierter Rohrwerkstoffe von Überhitzern in MVA nahezu ausschließlich die Elemente Chlor und Schwefel (vgl. Fig. 1.2).

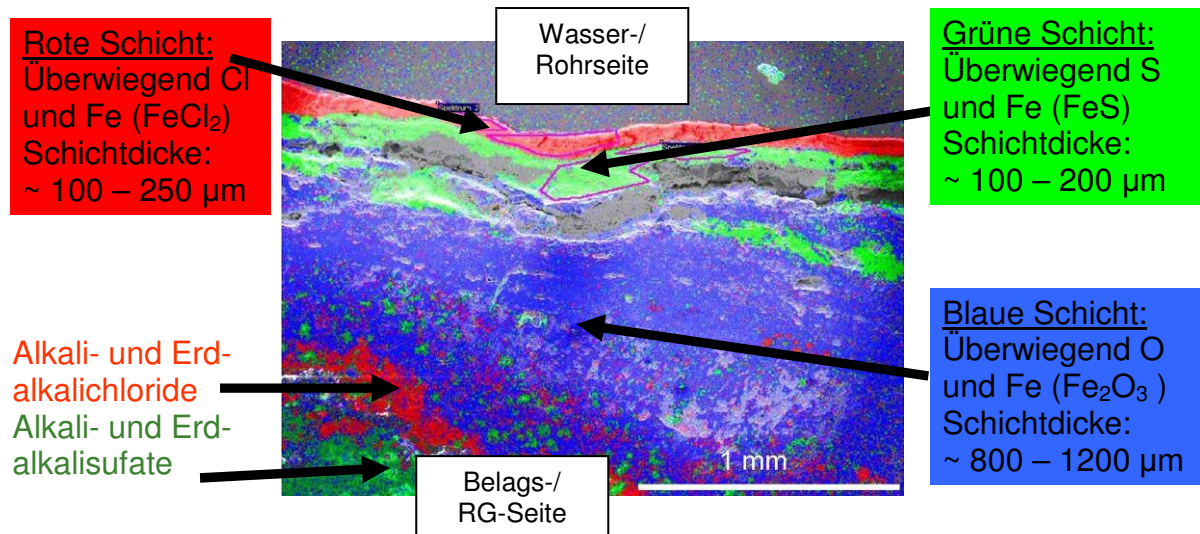


Fig. 1.2: Schichtstruktur im rohrwandnahen Bereich bei der Hochtemperatur (HT)-Chlor-Korrosion [Haider, 2005]

Die Sulfatierung der Aerosole (Flüssig- und Feststoff-Phase) im Rauchgasweg und abgelagerter Partikel sowie ihre Wechselwirkung mit der Gasphase werden zumindest teilweise als Schlüsselreaktion für die Bereitstellung von Schwefel und Chlor in der Nähe der Korrosionsfront und damit für die Korrosion angesehen. Unvollständige Sulfatierung im Aerosol führt zu Reaktionen abgeschiedener Partikel in den Belägen, somit in Rohrwandnähe, wodurch die Korrosionsraten nach bisher gängiger Modellvorstellung erhöht werden.

Tab. 1.1 zeigt unterschiedliche Korrosionsmodelle, von denen für die in MVA übliche Hochtemperatur-Chlor-Korrosion Modell V als besonders wahrscheinlich gilt.

Tab. 1.1: Derzeit diskutierte Korrosionsmodelle (vgl. [Warnecke, 2004])

I-IV: Mangel bzw. Zerstörung oxidischer Schutzschichten	
I	Eisen(II)chlorid (FeCl_2)-Bildung am „blanken“ Stahl
II	FeCl_2 -Bildung in „sauerstoffarmer“ Rauchgasatmosphäre (z.B. 1. Zug)
III	Korrosion durch eutektische Chloridschmelzen (oberhalb ca. 200 °C)
IV	Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen (z.B. Überhitzer bei Metalltemperaturen > 550 °C)
V: Angriff von „elementarem“ Chlor	
V	Korrosion durch Chlor bei der Sulfatierung von Chloriden im Belag (z.B. Überhitzer), Aufbau eines Kreisprozesses, bei dem Chlorverluste durch die Sulfatierung von Chloriden nachgeliefert werden (sog. „aktivierte Oxidation“).

2 Vorgänge an der Korrosionsfront

Die Untersuchung von korrodierten Proben aus einer Anlage ist in der Regel nur zu Zeiten der Revision, d.h. 1- höchsten 2-mal, möglich. So lassen sich keine zeitaufgelösten Daten ermitteln. Um in kürzeren Zeitabständen Proben aus dem Kessel zu bekommen, wurde eine Sonde gebaut, die an einem künstlichen Rohrstück die gleichen Bedingungen einstellen kann, wie sie auch am jeweiligen Anlagenrohr herrschen (Fig. 2.1).

- Wassergekühlte Lanze
- Luftgekühlter Sensorkopf
- Elektrische Kontakte für die Messungen

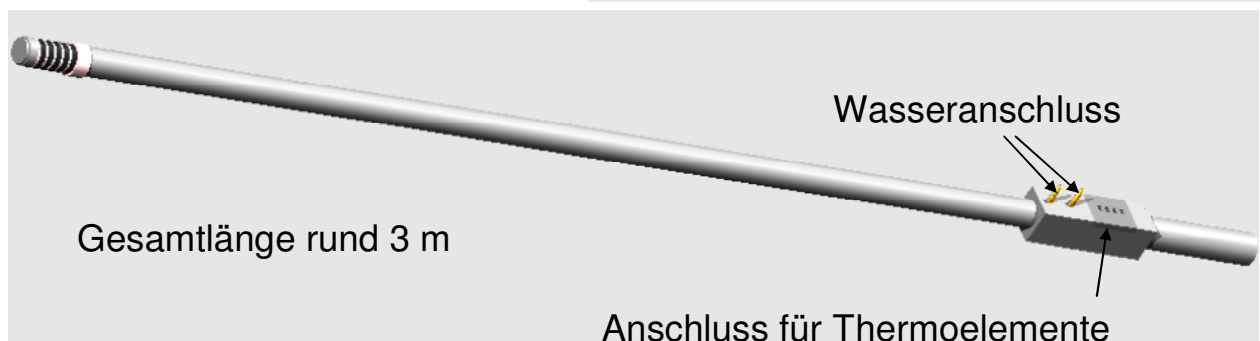
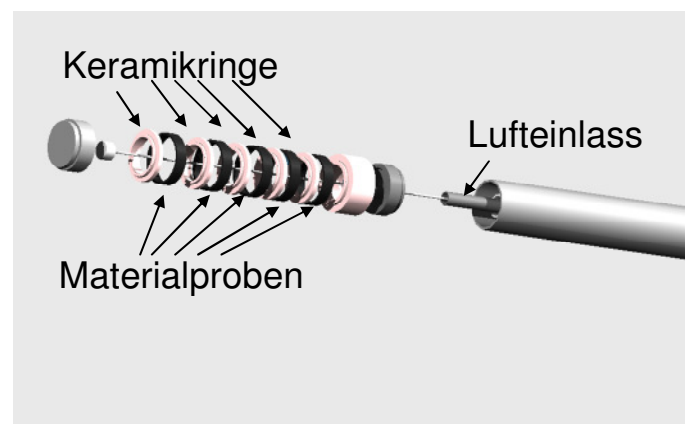


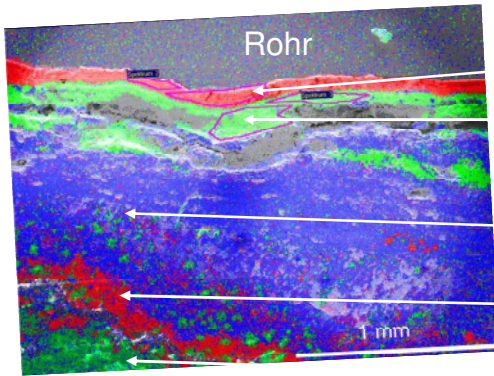
Fig. 2.1: Korrosionssonde

Vorversuche haben gezeigt, dass die Materialproben der Sonde bei gleicher Exposition im Kessel quasi die gleichen Kennzeichen aufweisen, wie das entsprechende Rohr der Anlage (Fig. 2.2). Dieser Nachweis erlaubt es, auch Kurzzeitversuche durchzuführen und somit die zeitliche Entwicklung des Belagsaufbaues und der Korrosionsgeschwindigkeit zu dokumentieren. Die gleichzeitige Untersuchung der Dicken der gefundenen Schichten liefert eine Entwicklungsgeschichte der inneren Belagsstruktur (Fig. 2.3). Es zeigt sich unerwartet eine Stabilisierung der Chlorid- und Oxid-Schicht, während der Abtrag des Rohrmaterials weitergeht. Dies deutet auf stabile Prozesse hin und vor allem auf ein Auflösen der äußeren Eisenoxidschicht bei gleichzeitigem Wachstum in Richtung des Rohres.

Beispiel:

Rohr n. 3 Monaten in der Anlage:

Sensor n. 3 Monaten in der Anlage:



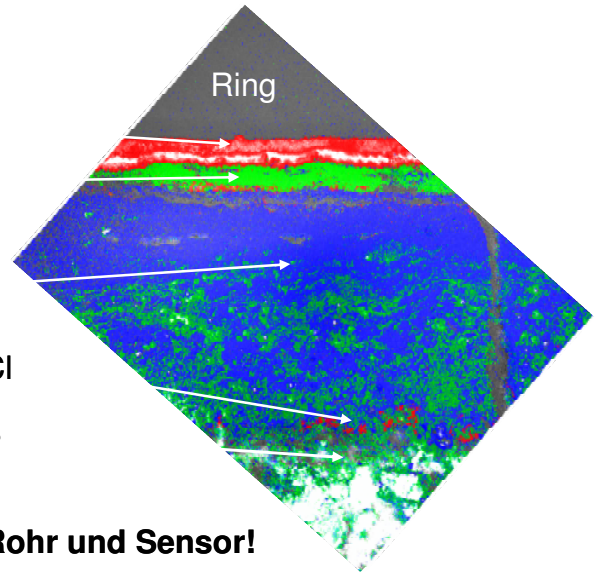
Fe_aCl_b

Fe_cS_d

Fe_eO_f

Alkali-Cl

Alkali-S



Identische Struktur von Rohr und Sensor!

Fig. 2.2: Vergleich eines ÜH-Rohres mit einem Sonderring bei gleicher Exposition in der Anlage

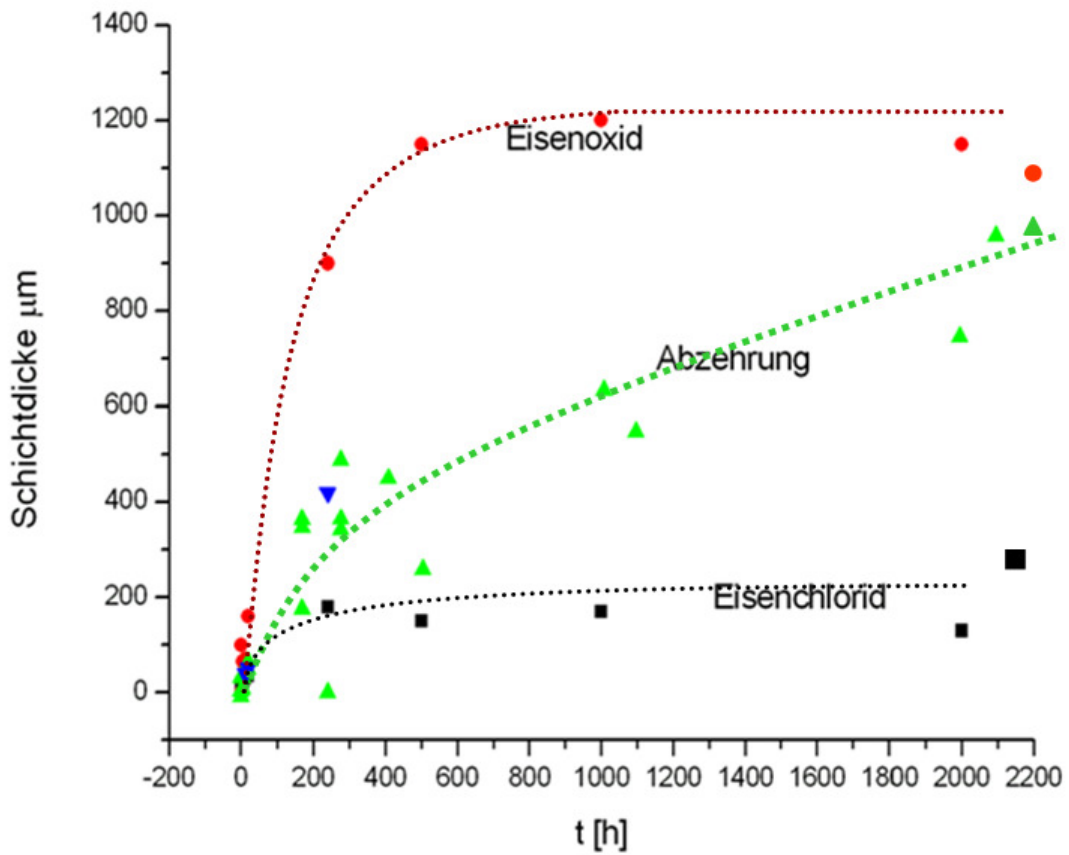


Fig. 2.3: Schichtdicken-Diagramm

Fig. 2.4 zeigt die nach Kationen und Anionen differenzierten Elemente des Belages. Während anfangs im Wesentlichen Kalzium und Chlor vorhanden ist, kommen später insbesondere die Alkalien (Na, K) dazu. Vergleicht man mehrere Belagsschichten, so erscheint mit zunehmendem Abstand von der Rohrwand die Kationen-Verteilung stochastisch, also so, wie sie aus dem Brennstoff freigesetzt werden.

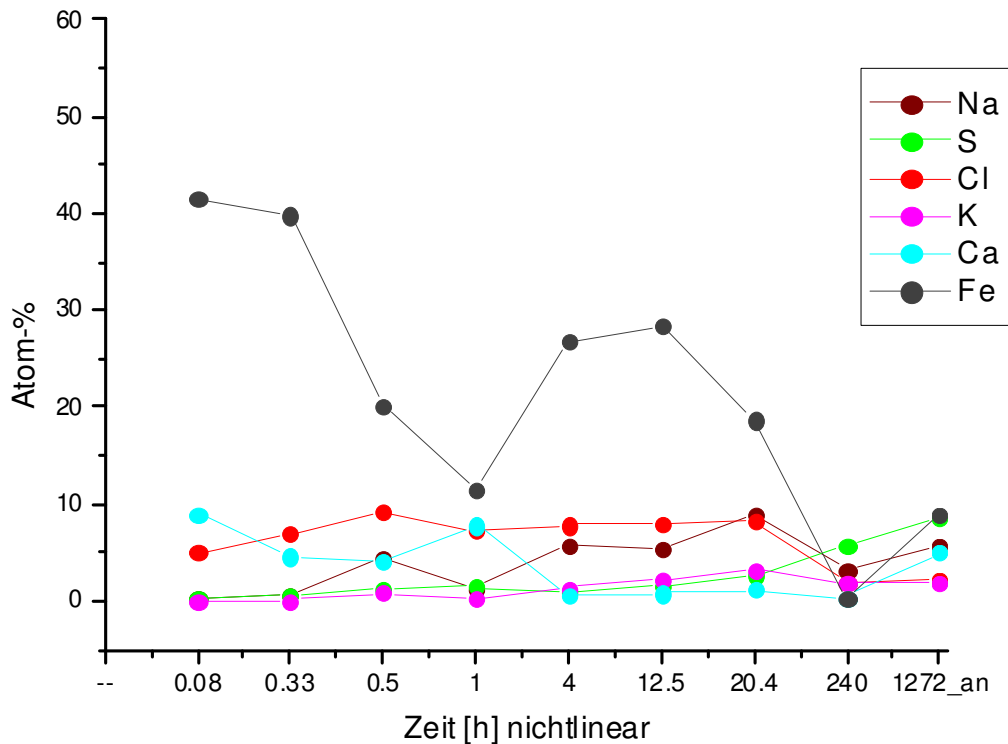


Fig. 2.4: Elementaufgelöstes Schichtdickenwachstum

Damit kann ein Vorgang angenommen werden, wie er in Fig. 2.5 dargestellt ist. Zunächst kommen die (Erd-)Alkali-Chloride an das Rohr, es bildet sich eine Eisenchlorid-Schicht aus, die durch weiteres Chlorid gespeist wird. In wenigen Tagen bildet sich eine Eisenoxid-Schicht aus, die nach Monaten bei bestimmten Chlor- und Sauerstoff-Partialdrücken auch noch eine zusätzliche Schicht Eisensulfid bildet.

Da die Bestimmung der Schichtdicken und deren Auswertung sehr lange dauert und es wünschenswert wäre, ein aktuelles Signal zu erhalten, mit dem Korrelationen der Korrosion zu aktuellen Vorgängen in der Anlage hergestellt werden können, ist eine elektrochemische Messung in die Sonde integriert worden (Fig. 2.6). Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Korrosionsgeschwindigkeiten mit dem gemessenen Korrosionsstrom. Damit sollten Betriebszustände mit der Korrosionsrate korreliert werden können.

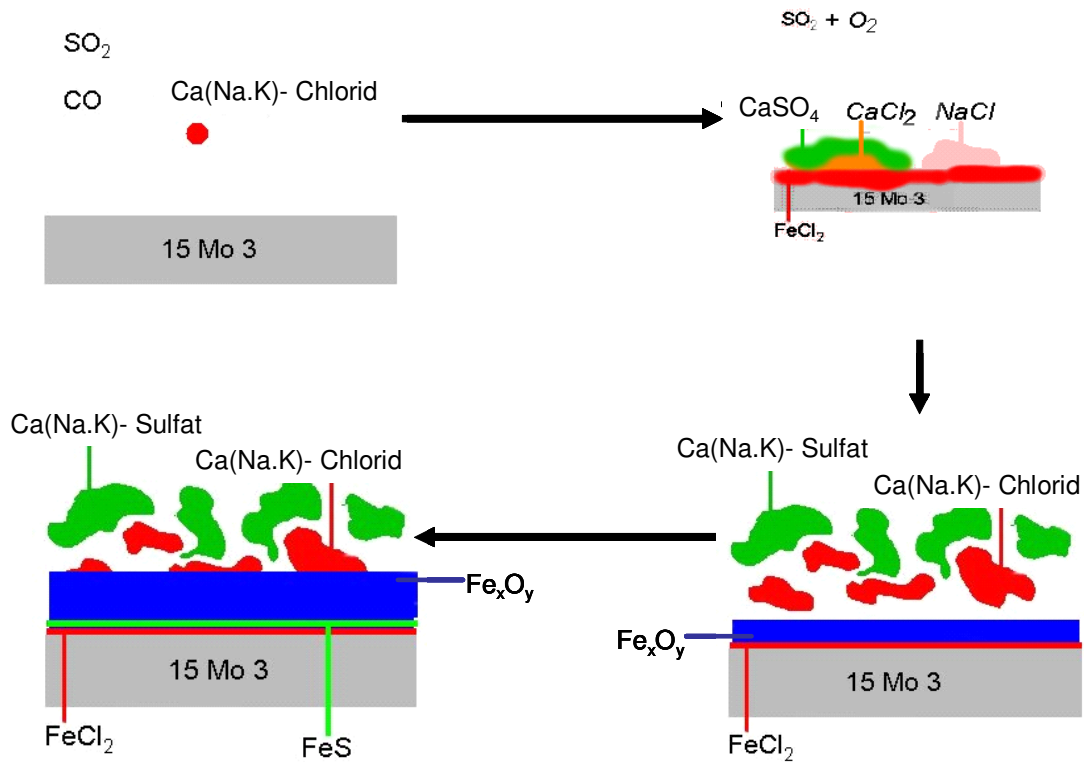


Fig. 2.5: Abfolge des Schichtaufbaus

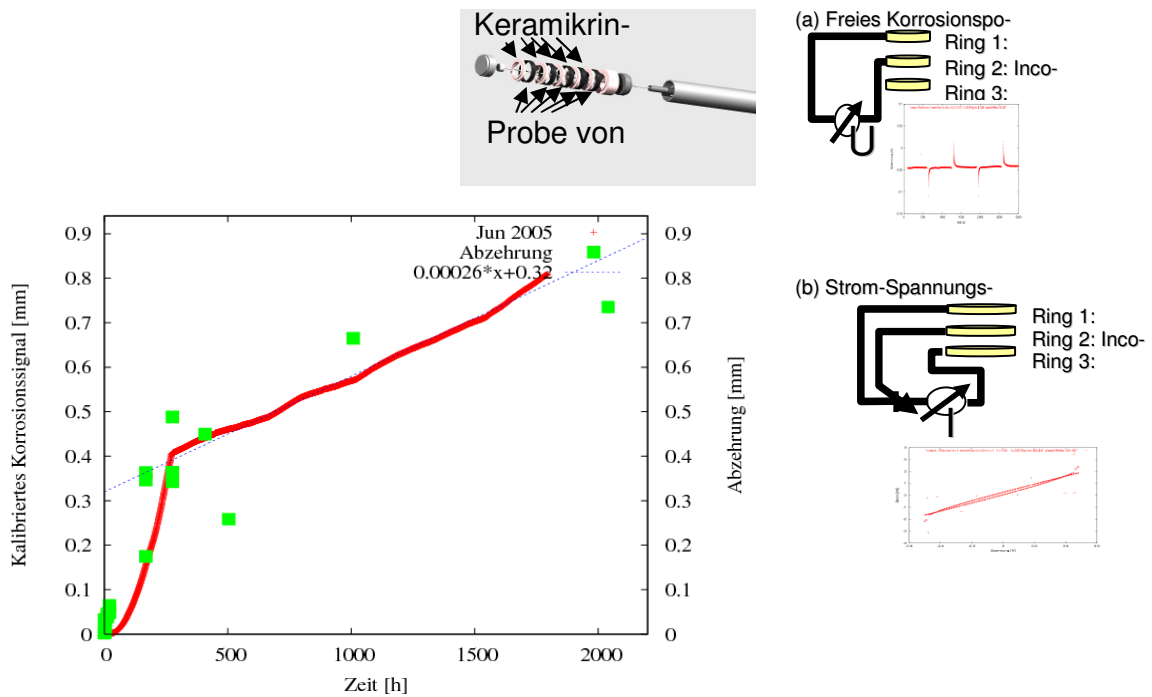


Fig. 2.6: Integriertes Korrosionssignal bildet tatsächliche Rohrwandabzehrung ab

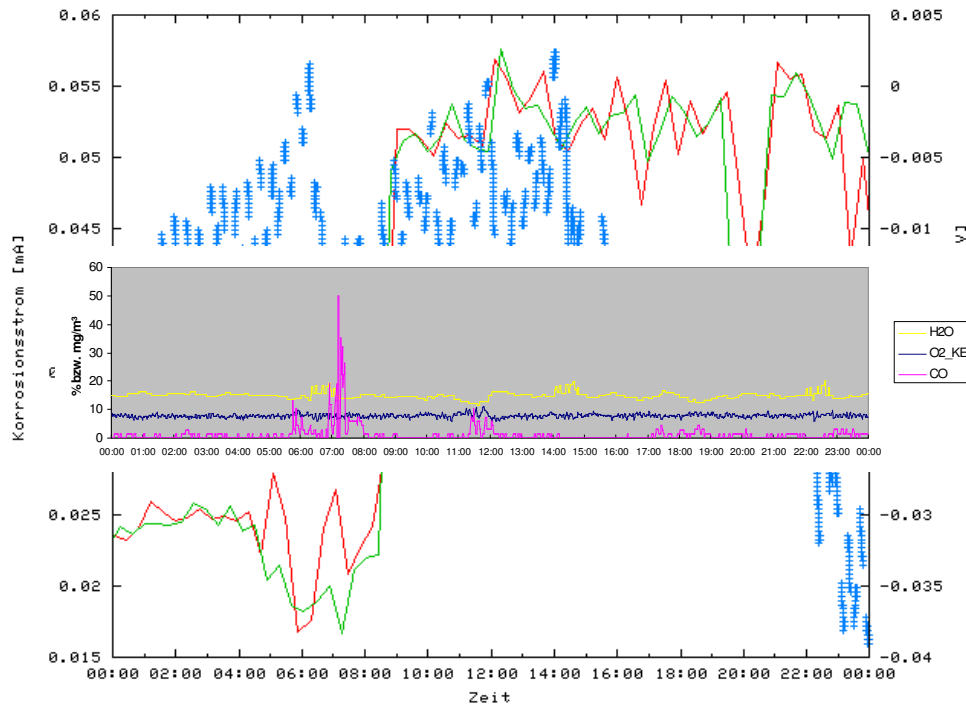


Fig. 2.7: Vergleich von Anlagenstörung und Korrosionssignal

Ein Beispiel für diese Aussage ist die Parallelität einer Störung in der Anlage mit der Veränderung des Korrosionsstromes (Fig. 2.7).

Darüber hinaus zeigt ein Vergleich des Korrosionsstromes mit dem Aufbau des Belages bei einer Messung über 3 Monate eine Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von unterschiedlichen Spezies im Belag (Fig. 2.8). Offensichtlich reagiert das Korrosionssignal besonders auf die Erhöhung des Natriums. Bekannt ist in diesem Zusammenhang die große Affinität der Alkalien zu Chlor. Eine nachfolgende Sulfatisierung der Chloride im Belag kann dann über die Freisetzung von Chlor die Korrosion verstärken. Eine Verminderung der Chlorid-Aerosol-Fracht durch Wechsel der Sonde aus dem Kessel in einen Muffelofen führt exakt zu dem erwarteten Ergebnis einer deutlichen Verminderung des Korrosionssignals (Fig. 2.9). Entsprechend umgekehrte Ergebnisse gibt es bei der Dosierung von NaCl zum Rauchgas.

Damit kann die Korrosionsabhängigkeit von chloridischen Aerosolen als nachgewiesen betrachtet werden. Das aus diesen Erkenntnissen entwickelte Modell zeigt Fig. 2.10. Es müssen 3 Grenzschichten berücksichtigt werden, an denen die wesentlichen chemischen Umsätze ablaufen:

- Grenzschicht I: $n \text{ Fe} + m \text{ FeCl}_2 + x \text{ FeCl}_3 \rightarrow (n - x/2) \text{ Fe} + (m + x/2) \text{ FeCl}_2$
- Grenzschicht II: $3 \text{ FeCl}_2 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{ Cl}_2$ oder $2 \text{ FeCl}_2 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Cl}_2$ oder $9 \text{ FeCl}_2 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 (\text{FeCl}_3)_2$
- Grenzschicht III: $6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 9 \text{ SO}_2 + 4 \text{ Cl}_2 \rightarrow 9 \text{ FeSO}_4 + \text{FeCl}_2 + (\text{FeCl}_3)_2$ oder $6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 9 \text{ SO}_2 + 3 \text{ Cl}_2 \rightarrow 8 \text{ FeSO}_4 + \text{Fe}_2\text{SO}_4 + (\text{FeCl}_3)_2$.

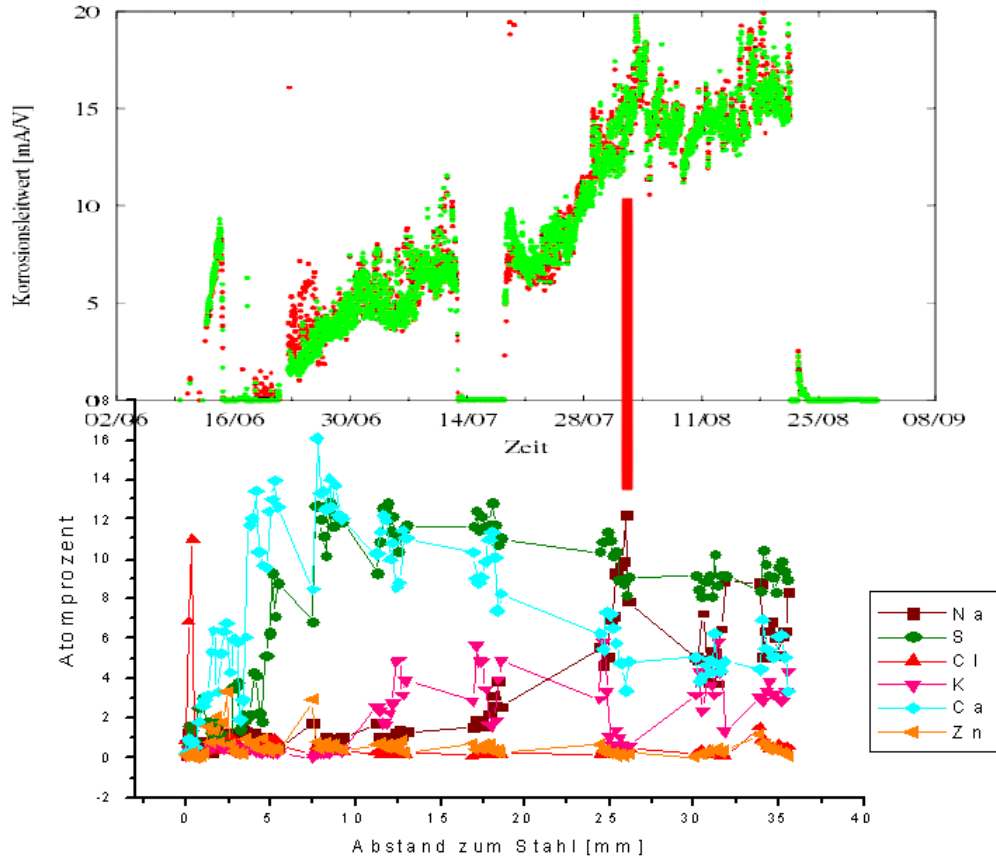


Fig. 2.8: Übereinstimmung von Korrosionssignal und Kationen-Vorkommen

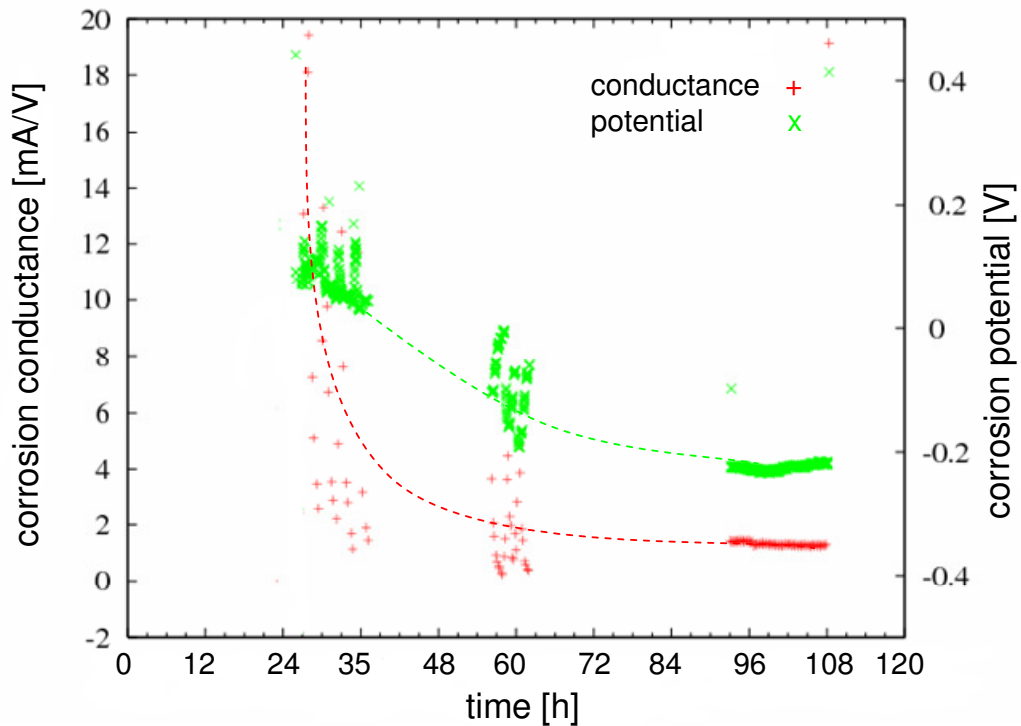


Fig. 2.9: Signal nach der Entnahme der Sonde aus der Anlage und Einlagerung in einem Muffel-ofen

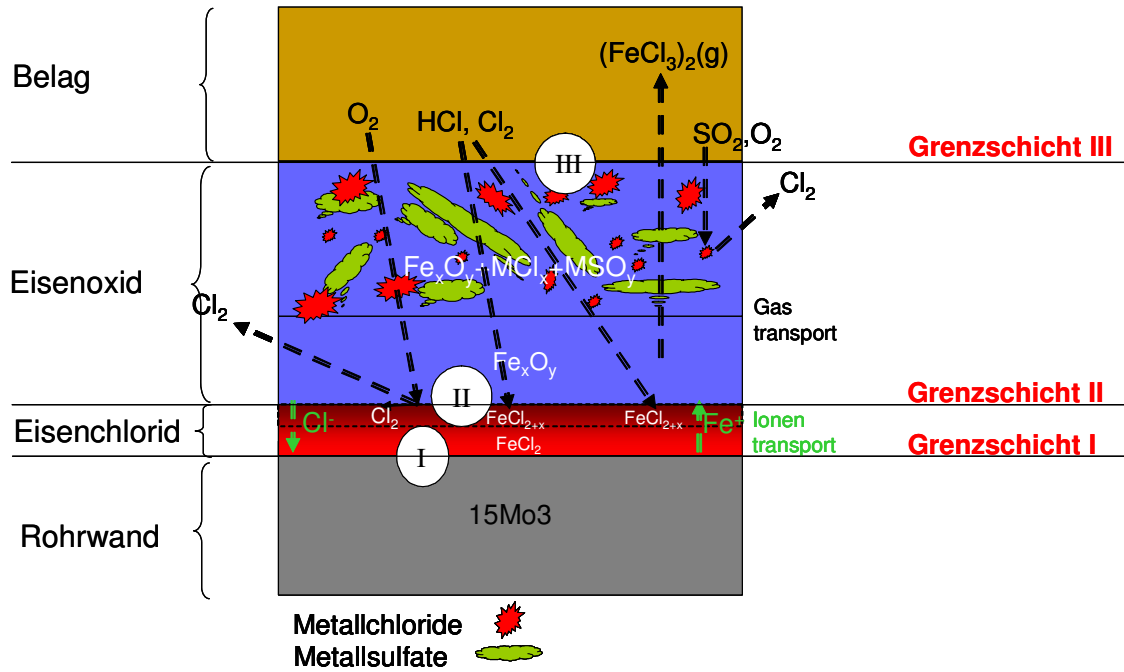
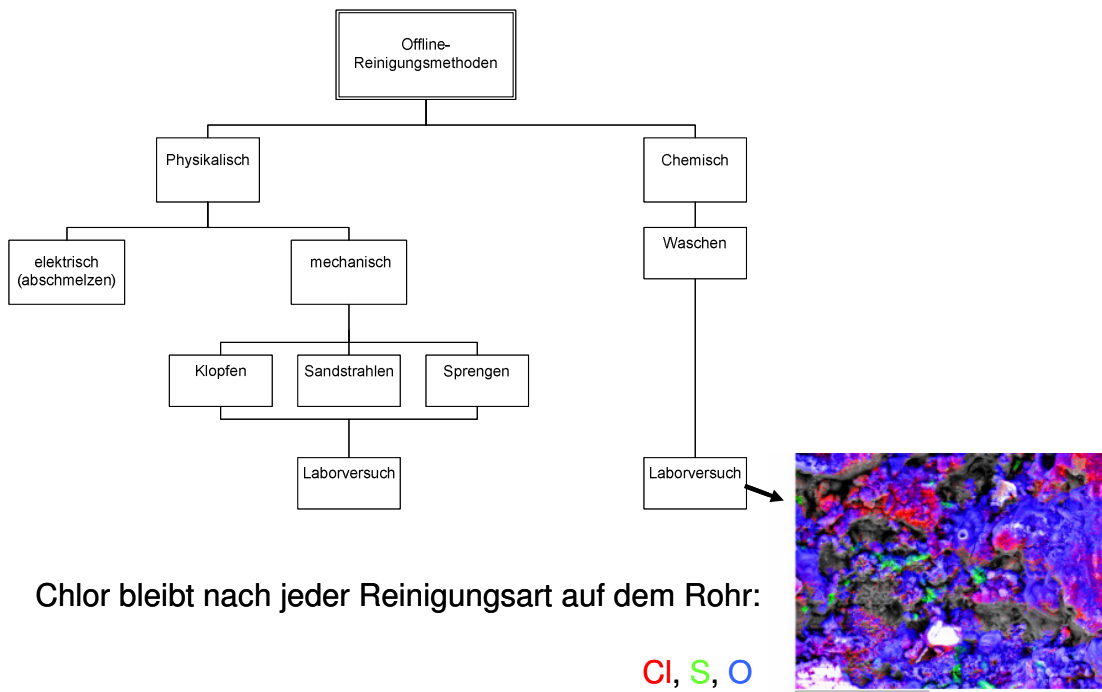


Fig. 2.10: Korrosionsmodell für die Überhitzer-Korrosion



Chlor bleibt nach jeder Reinigungsart auf dem Rohr:

Cl, S, O

Fig. 2.11: Unabhängig von der Belags-Abreinigungsmethode verbleiben Chloride auf dem Rohr

Es sollte für den Praktiker beachtet werden, dass die Grenzschicht I auch dann noch vorhanden ist, wenn der Überhitzer gut abgereinigt wurde. Weder Klopfen, Sandstrahlen, Sprengen noch gründliches Waschen können die Chloride entfernen (Fig. 2.11). Ggf. ist diese Beobachtung auch interessant für Cladding auf gebrauchten Flächen.

3 Vorgänge im 1./2./3. Zug

Auch wenn die Vorgänge an der Korrosionsfront nun deutlich klarer, wenn auch noch nicht vollständig quantitativ beschrieben sind, so bleibt die Frage, was man gegen diese Hochtemperatur-Chlor-Korrosion tun kann. Es sollte helfen, wenn die Chloride, die am Überhitzer gasförmig, flüssig oder fest ankommen, reduziert werden. Unglücklicherweise ist nur sehr wenig über die korrosionsrelevanten Prozesse vor dem Überhitzer, also in Feuerung und 1. /2. /3. Zug, bekannt (Fig. 3.1).

Aus diesem Grund wurde eine komplexe Probenahme-Apparatur entwickelt, mit der sowohl die Gas- als auch die Partikel (Aerosol)-Phase möglichst artefaktfrei beprobt werden kann (Fig. 3.2 und Fig. 3.3).

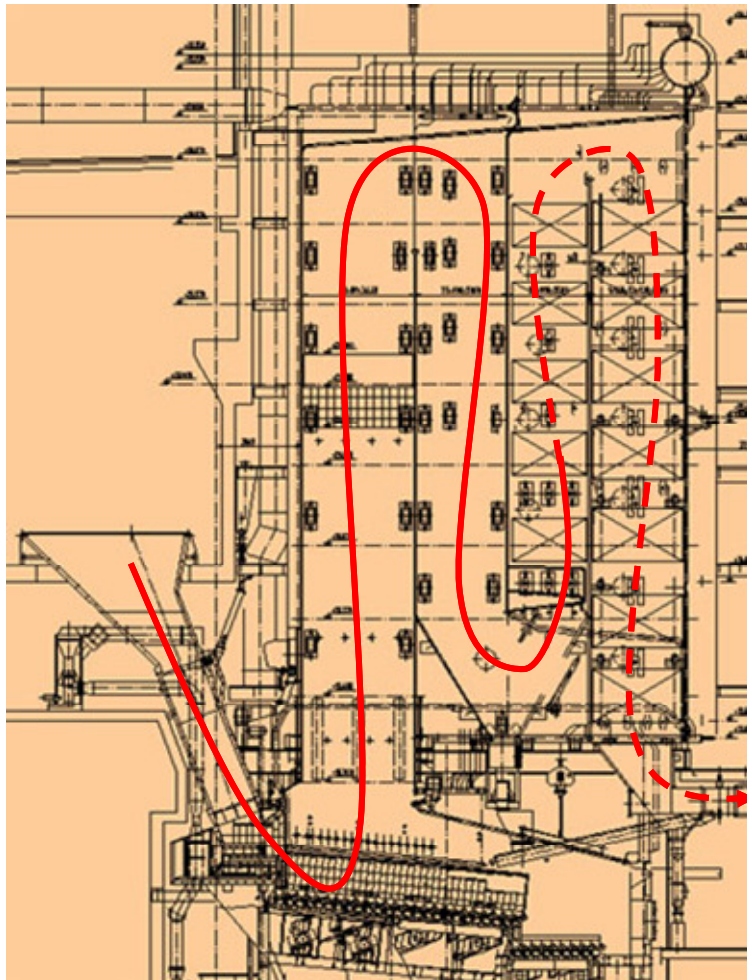


Fig. 3.1: Weg der Korrosions-Verursacher

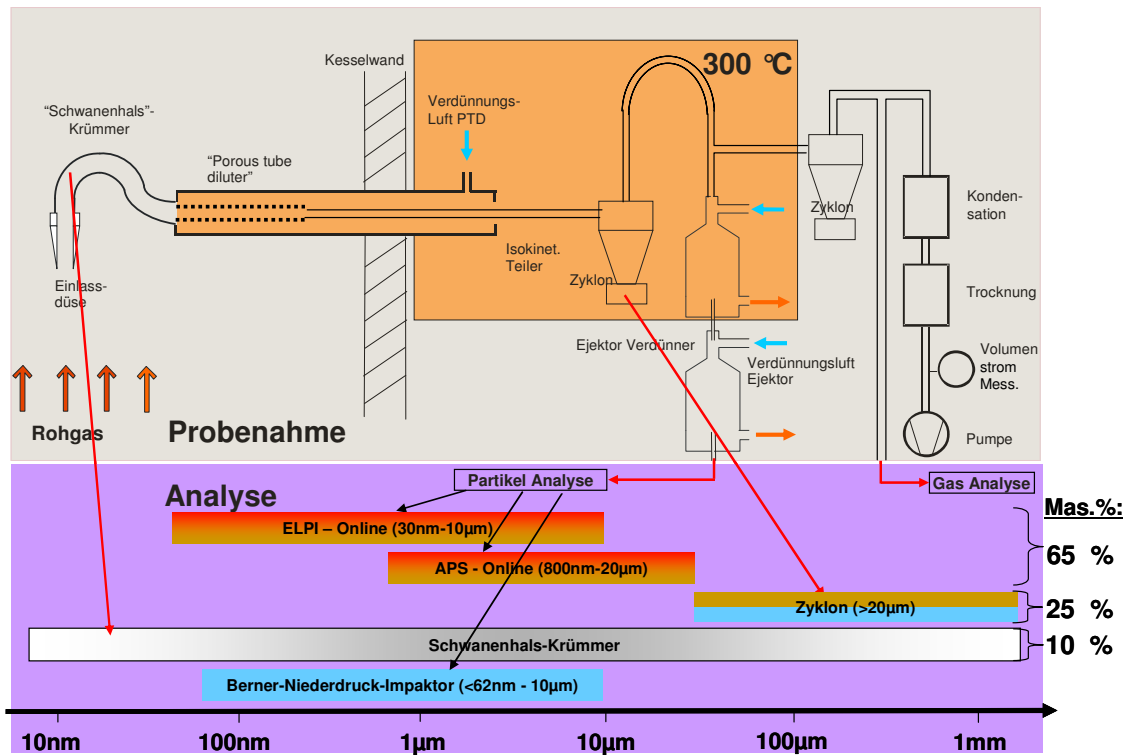


Fig. 3.2: Probenahmesonde für Gas- und Partikelphase

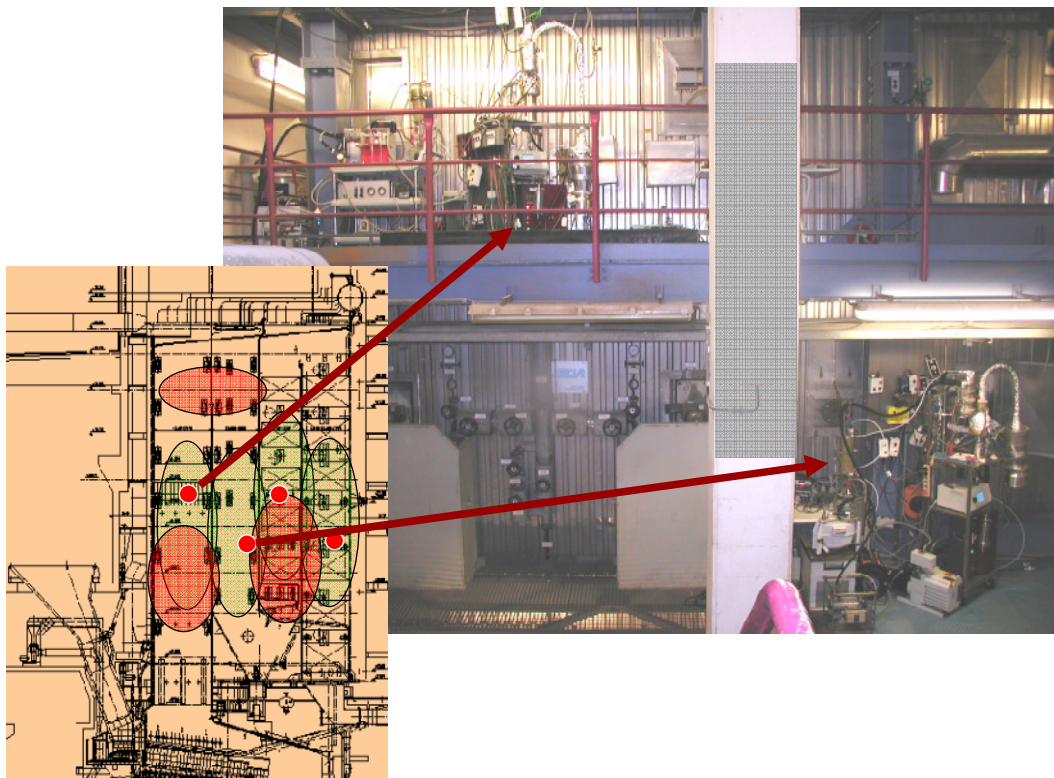
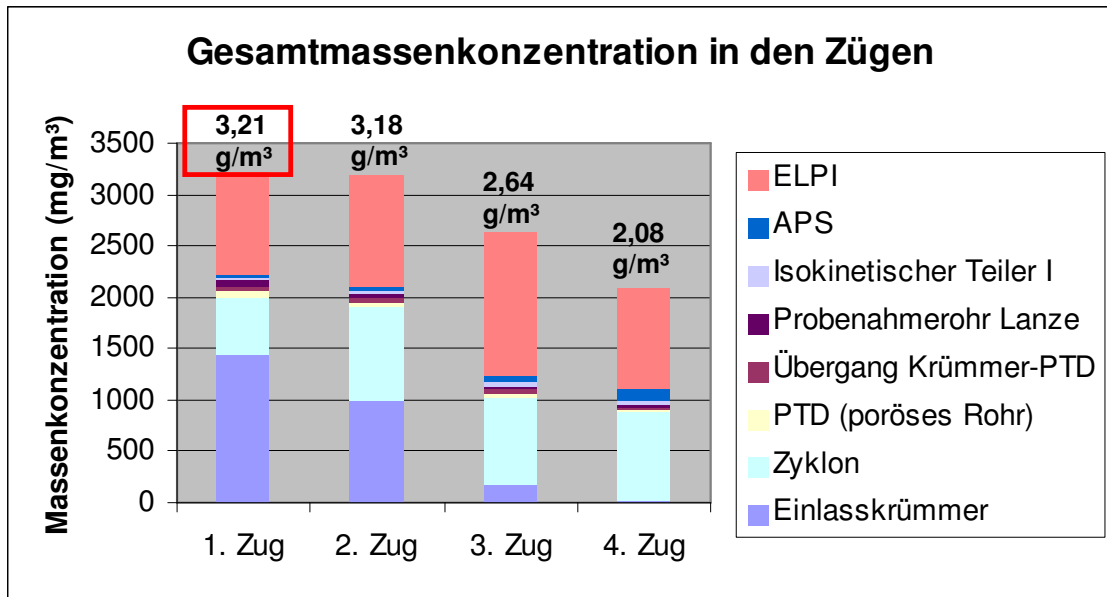


Fig. 3.3: Messaufbau der Probenahmesonden vor Ort

Diese Probenahmesonde liefert vielfältige Informationen über die für die Korrosion relevanten Spezies. Fig. 3.4 zeigt die Gesamt-Staubmassenkonzentrationen in den Kesselzügen des GKS. Der Vergleich mit der Feststoffbilanz (Input, Schlacken, Kesselaschen, Gewebefilteraschen etc.) umgerechnet auf die Staubmenge im Abgasstrom liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten der online Probenahmesonde. Damit ist eine erste Validierung gegeben. Die Messung der Größenverteilung der Partikel lieferte ein Maximum bei rund 300 nm und ein zweites Maximum bei rund 300 μm (= bimodale Verteilung) (Fig. 3.5).



Wert aus Anlagen-Bilanz: **3,3 g/m³**

Fig. 3.4: Übersicht über die Partikelmassenkonzentrationen in den Zügen im GKS

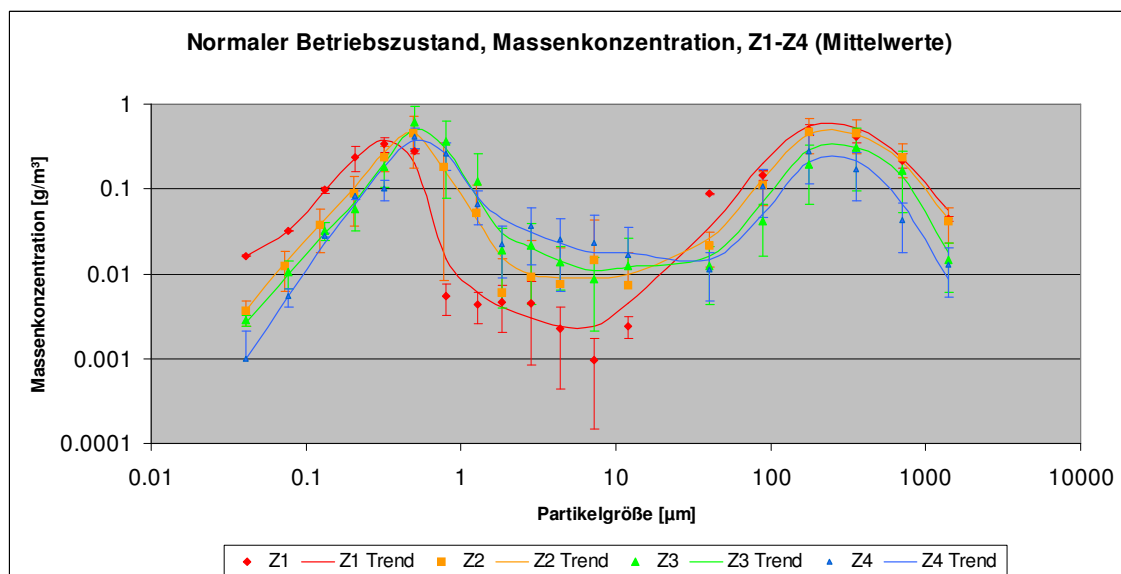


Fig. 3.5: Partikel-Massenkonzentrationen der einzelnen Partikel-Größenklassen

Aus der chemischen Analyse der Partikel und der Gasphase lässt sich eine Aussage über die Sulfatierung entlang des Rauchgasweges gewinnen. Fig. 3.6 zeigt die Veränderung in der Gasphase mit einem Anstieg von HCl und entsprechend der Abnahme von Chlor in der Partikelphase. Es ist erkennbar, dass auch nach der Sulfatierung in der Flugphase der Partikel noch erhebliche Mengen Chlor in den Partikeln verbleiben. Unter Berücksichtigung der Analyse der Beläge bzw. der Stäube aus dem Rußblasen, kann das gesamte Sulfatierungspotential (d.h. in der Flugphase und der Zeit, in der die Partikel als Belag abgelagert sind) bewertet werden. Was nicht im bis zum 2. Zug sulfatiert ist, wird in der Flugphase auch kaum noch sulfatiert. Allerdings läuft dann, je nach Verweilzeit, die Rest-Sulfatierung in den Belägen (Fig. 3.7).

Gas-Phase:

Partikel-Phase:

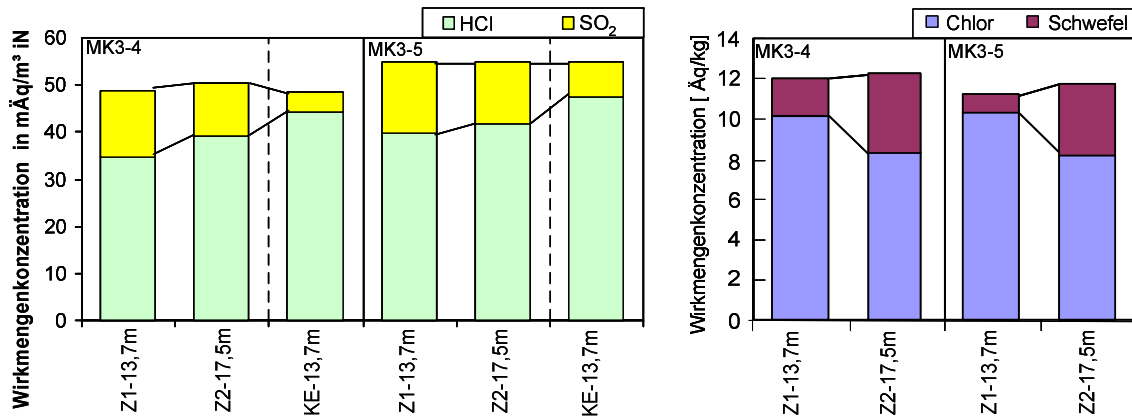


Fig. 3.6: Sulfatierung von Gas- und Partikel-Phase (Z1 = 1. Zug; Z2 = 2. Zug; KE = Kesselende)

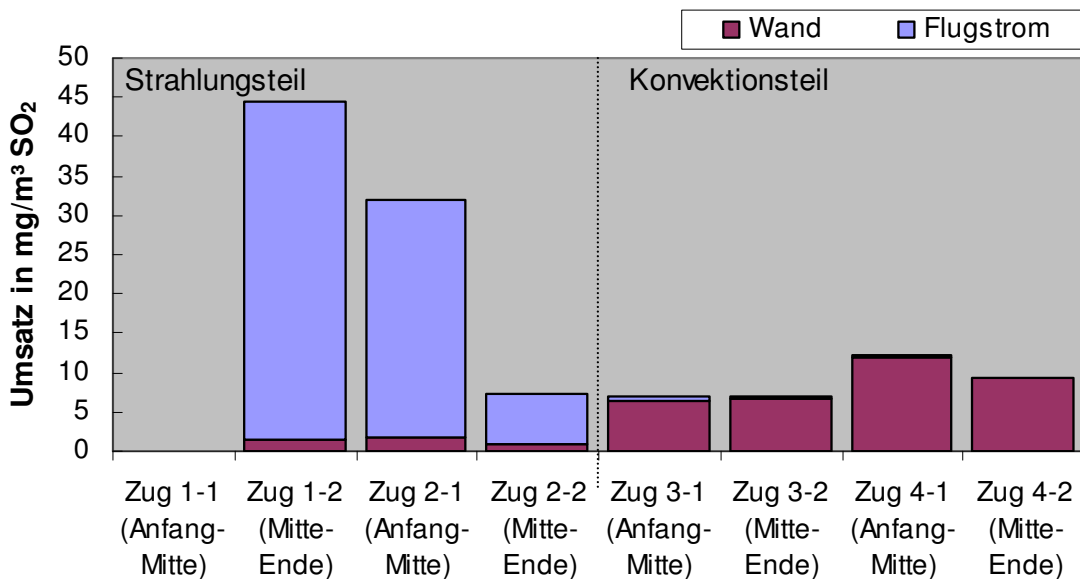


Fig. 3.7: Sulfatierungsanteil in der Flugphase bzw. in der Ablagerung

Eine genauere Analyse der einzelnen Partikelgrößenklassen (Fig. 3.8) zeigt, dass insbesondere die sehr kleinen Partikel vom 1. zum 2. Zug merklich sulfatieren. Allerdings wird eine Sulfatierung der großen Partikel auf Grund der Relation der „großen“ Masse zum Chlorgehalt schwer nachweisbar sein. Insbesondere ist aber bereits nachgewiesen worden, dass gerade die großen Partikel eine Hülle aus kondensierten Chloriden aufweisen. Das Potential an Kondensierbaren zeigt Fig. 3.9. Dort ist eine thermodynamische Berechnung dargestellt, die sich gut mit einer Messung in einer MVA der Fa. Vattenfall mittels IR-Spektroskopie übereinstimmt.

Wird angenommen, dass die Sulfatierung insbesondere dann die Korrosion fördert, wenn sie im Belag abläuft, so ist entscheidend, welche Partikel den Belag bilden. Um dazu eine Aussage zu erhalten müssen die Abscheidemechanismen für Partikel an Überhitzerrohren betrachtet werden. Fig. 3.10 zeigt, dass für kleine Partikel nur eine sehr geringe Abscheideleistung möglich ist. Um die Mengen abzuschneiden, die sich zu irgendeinem Zeitpunkt in einer MVA auf den Rohren bzw. Belägen abgeschieden haben (Fig. 3.11), muss unterstellt werden, dass die Grobfraktion der Partikel die Hauptabscheidemenge ausmachen. Außerdem zeigt eine chemische Analyse der Beläge im Vergleich mit der chemischen Zusammensetzung der Grobpartikel eine so gute Übereinstimmung, dass ebenfalls die Bildung der Beläge überwiegend aus den Grobpartikeln angenommen werden kann, wobei allerdings ein nicht zu vernachlässigender Anteil aus der Feinfraktion kommen muss. Letzterer kann möglicherweise noch eine besondere Rolle bei der Vermittlung der Haftschrift der großen Partikel spielen.

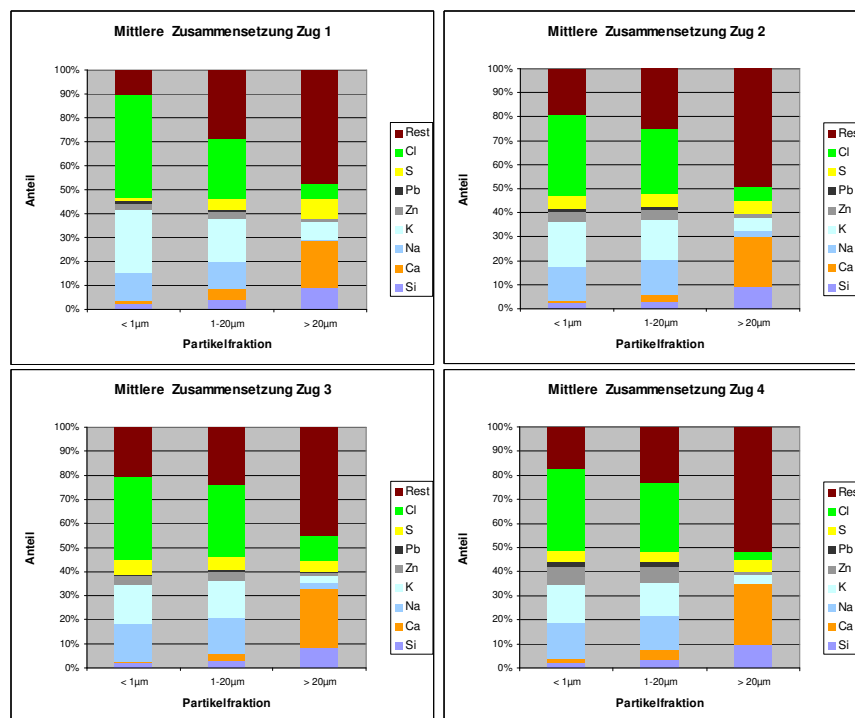


Fig. 3.8: Chemische Zusammensetzung der 3 aus 19 Partikelklassen zusammengefassten Haupt-Partikelklassen in den Zügen

Theoretische Berechnungen:

	gesamt	Feuer- raum	Ende Zug1	Mitte Zug 2	Zug 3 v. ÜH 5	Zug3 n. ÜH6	Ende Zug3	Mitte Zug 4	Ende Zug4
temperatur [°C]		1000	850	700	620	550	440	300	210
ΔT [°C]		150	150	80	70	110	140	90	
NaCl [mg/m³]	673	< 1	602	64	5	1	< 1	< 1	
KCl [mg/m³]	170	< 1	110	47	11	2	< 1	< 1	
PbCl ₂ [mg/m³]	42	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	42	< 1	

Messungen im 2. Zug:
 [Hjörnhede, 2007]

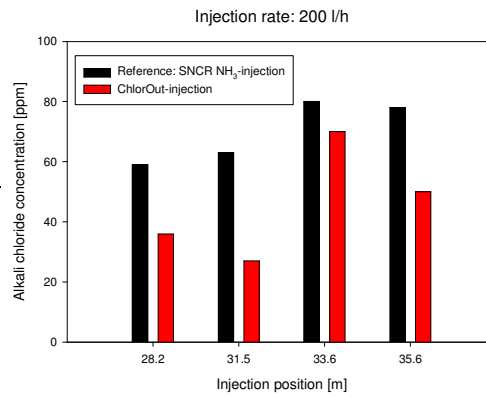


Fig. 3.9: Anteil der gasförmigen Alkalichloride

Abscheidegrad für ein Rohr

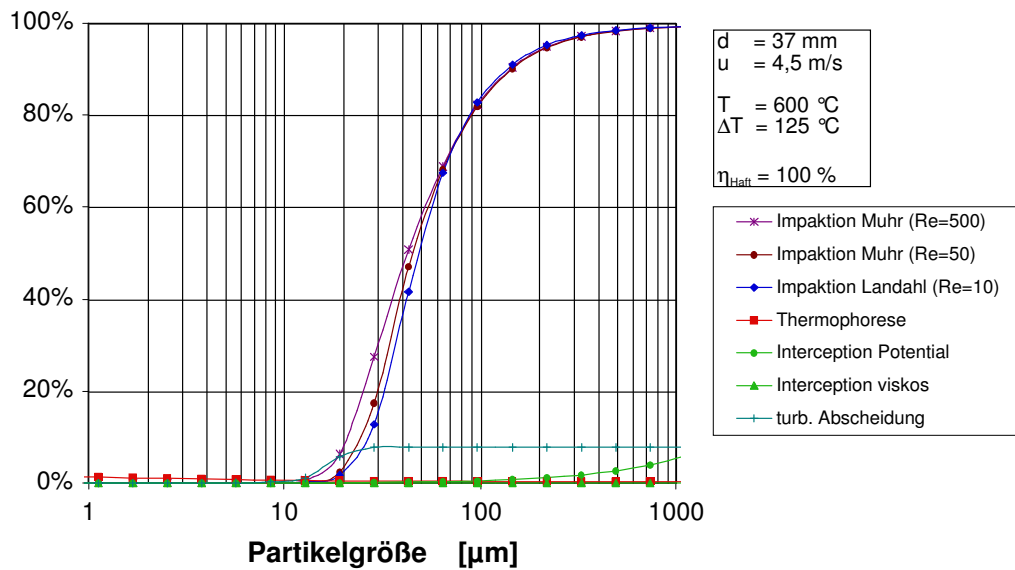
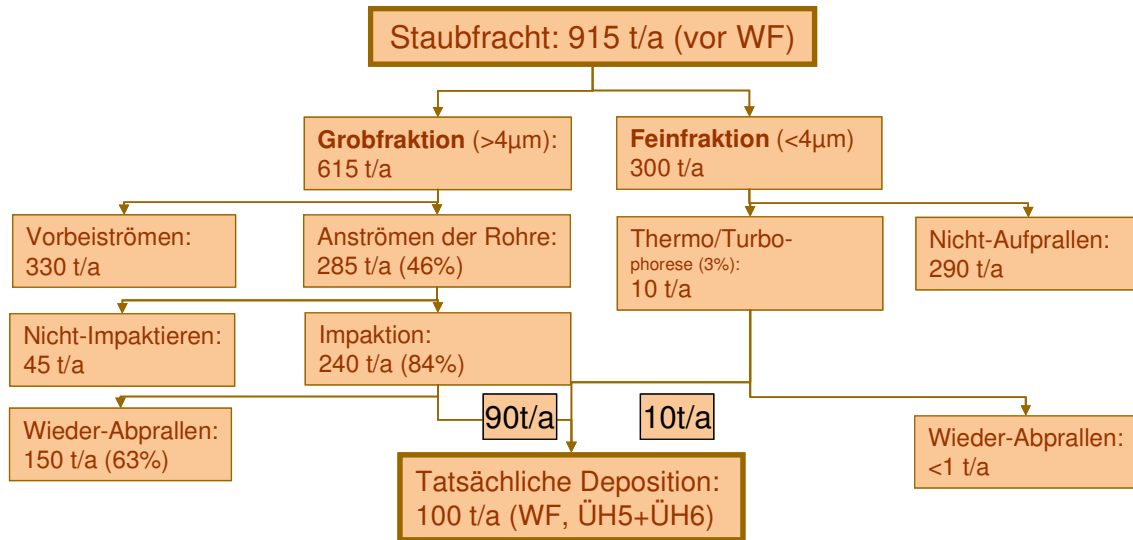
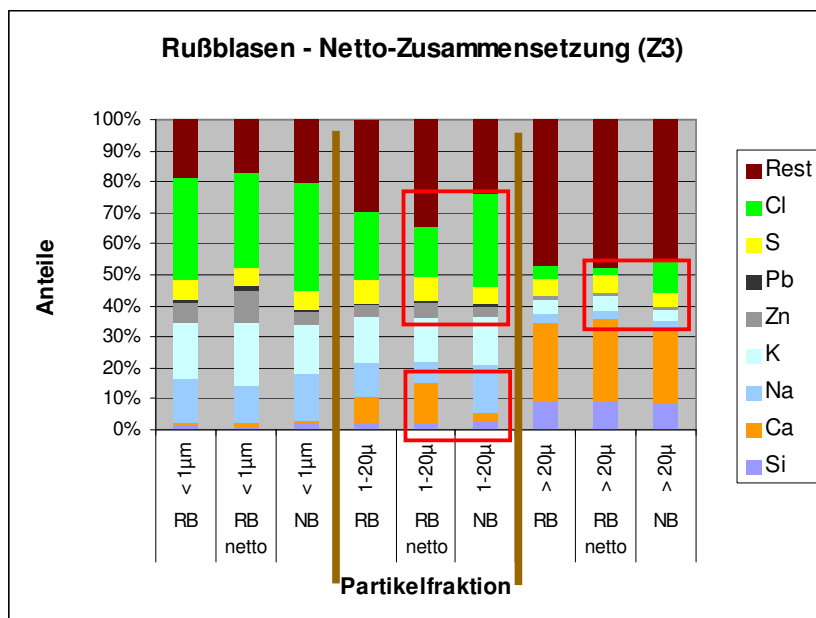


Fig. 3.10: Abscheidemechanismen für Partikel



- ➔ Gesamt-Depositionswahrscheinlichkeit: 11%
 (Grobfraktion: 15%, Feinfraktion: 3%)
- ➔ Haftwahrscheinlichkeit der rohrberührenden Partikel : 40%
 (Grobfraktion: 38%, Feinfraktion: ≤100%)

Fig. 3.11: Staubbilanz



Rußblasen-Netto:

- Rückgang Cl
- Zunahme S (bei mittlerer und grober Fraktion)
- Zunahme Ca
- Abnahme Na (bei mittlerer Fraktion)
- Zunahme Zn, Pb (bei feiner Fraktion)

➔ Sulfatierung läuft auf den Überhitzern weiter

Fig. 3.12: Veränderung des Chlor- und Schwefelgehaltes in den Partikeln beim Rußblasen

Dass die Sulfatierung in den Belägen weiter abläuft, zeigt auch eine Analyse der Stäube, die durch Rußblasen von den Belägen abgereinigt werden (Fig. 3.12). Der Chlorgehalt in diesen Stäuben ist etwa halbiert. Vergleicht man diese Chlorgehalte mit denen in den Belägen, so sind letztere noch etwas niedriger, was sehr gut eine zeitliche Entwicklung der Sulfatierung in den Partikeln widerspiegelt.

Eine künstliche Beaufschlagung der Beläge mit Chlorid-Aerosol, zeigt auch den Einfluss dieser Spezies auf das Korrosionspotential (Fig. 3.13).

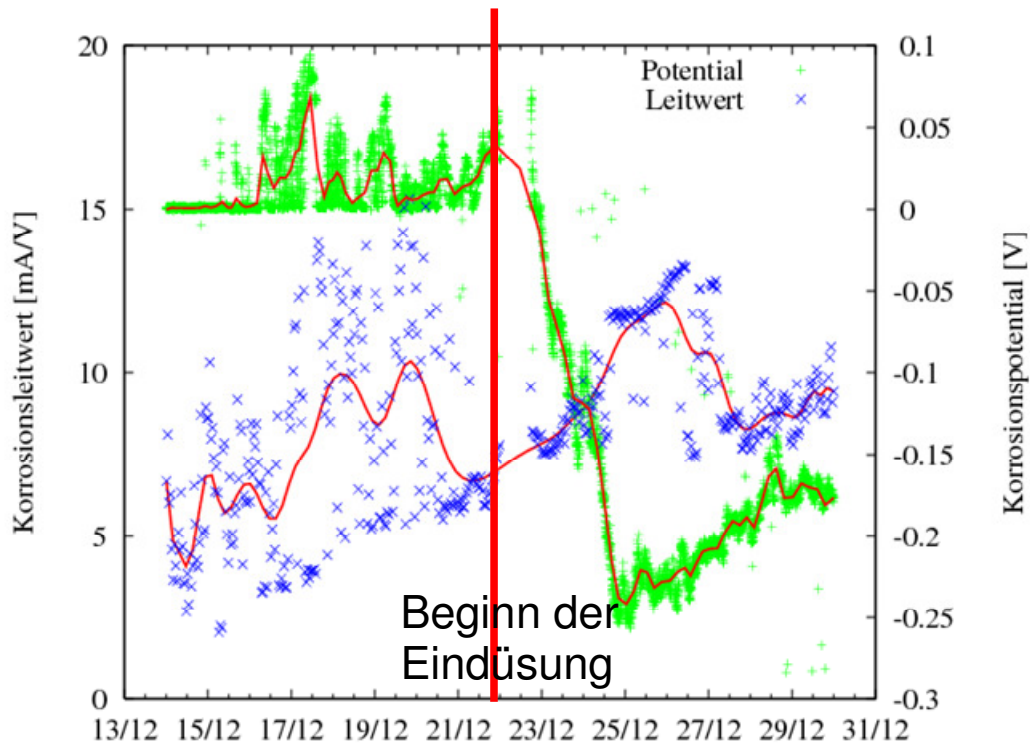


Fig. 3.13: Veränderung des Korrosionssignals durch Zugabe von NaCl-Aerosolen

Insgesamt erscheinen die Hinweise auf die exakten Mechanismen, die zur Korrosion im Überhitzerbereich führen, in sich konsistent zu sein. Es gibt noch einige Fragen, die beantwortet werden müssen, um letzte Unsicherheiten zu beseitigen. Insbesondere fehlt noch eine weitergehende Quantifizierung der Vorgänge, um eine wirkliche Voraussage der Korrosionsgeschwindigkeiten zu machen.

Spannend ist natürlich insbesondere die Frage, welche Maßnahmen getroffen werden können, um die Korrosion zu reduzieren.

4 Ausblick auf Gegenmaßnahmen

Die Optimierung (Fig. 4.1) von Anlagen mit einem größeren Korrosionspotential erfolgt durch den Betrieb ohnehin organisatorisch über eine Straffung der Revisionszeiten. Aus technischer Sicht ist in den vergangenen über 40 Jahren im Wesentlichen die Optimierung auf der Werkstoffseite angegangen worden. Dies hat zu sehr guten, aber auch teuren, Erfolgen durch Cladding im 1. Zug geführt. Im ÜH-Bereich sind die Maßnahmen noch nicht so erfolgversprechend. Konstruktions- und verfahrenstechnisch sind systematische Lösungsansätze noch rar. Fig. 4.2 zeigt eine Übersicht von Maßnahmen, die für die Vermeidung von Chloriden auf den Rohrwänden angegangen werden können.

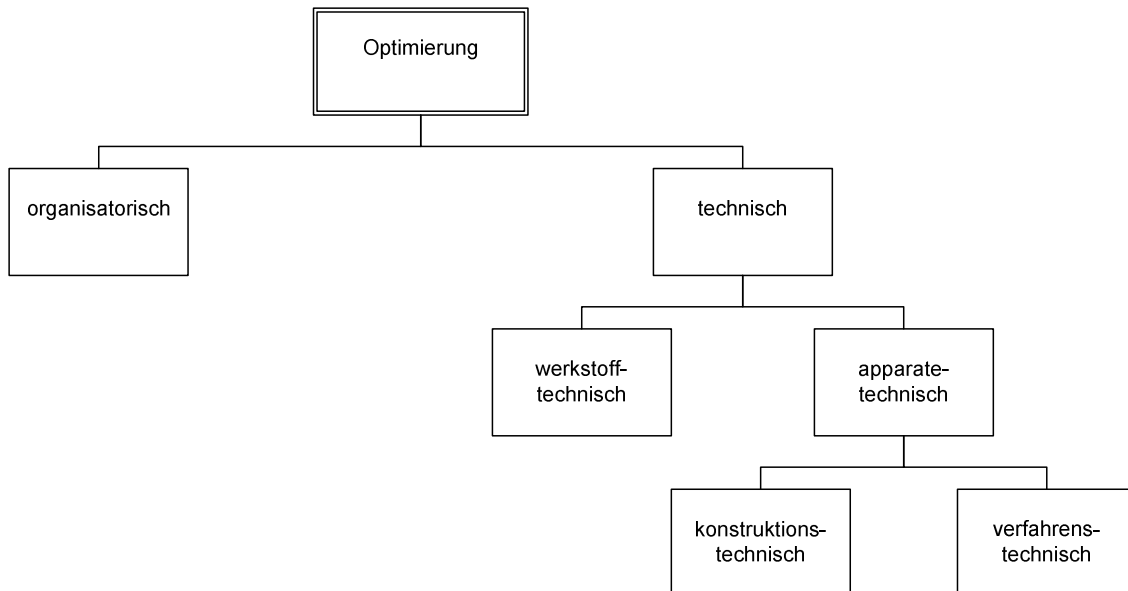


Fig. 4.1: Optimierungsmöglichkeiten zur Verminderung der negativen Auswirkungen der Korrosion auf den Anlagenbetrieb

Der bereits im vergangenen Jahr vorgestellte Lösungsweg der „Schadstofffalle“ wird weiter verfolgt. Zunächst musste geprüft werden, ob die Schadstofffalle im Betrieb in der Qualität gereinigt werden kann, dass keine „Verstopfung“ des Rauchgasweges auftritt. Mit einem horizontalen Waschsystem (HWS) wurden Versuche am Überhitzer durchgeführt, die geteilte Ergebnisse brachten. Einerseits war die Reinigungswirkung hervorragend (Fig. 4.3), andererseits nahm die Korrosion in diesem ÜH-Bereich um rund einen Faktor 3 zu. Da die Schadstofffalle aber eine rund 200 °C kältere Oberfläche aufweist, wird davon ausgegangen, dass die Korrosion auf Grund der mit der Temperatur deutlich verminderten Kinetik ebenfalls dramatisch abnimmt. Versuche an der bei 200 °C betriebenen Korrosionssonde belegen diese Aussage und zeigen lediglich einen kurzzeitig erhöhten Korrosionsstrom, der auf das ursprünglich geringe Maß zurückfällt.

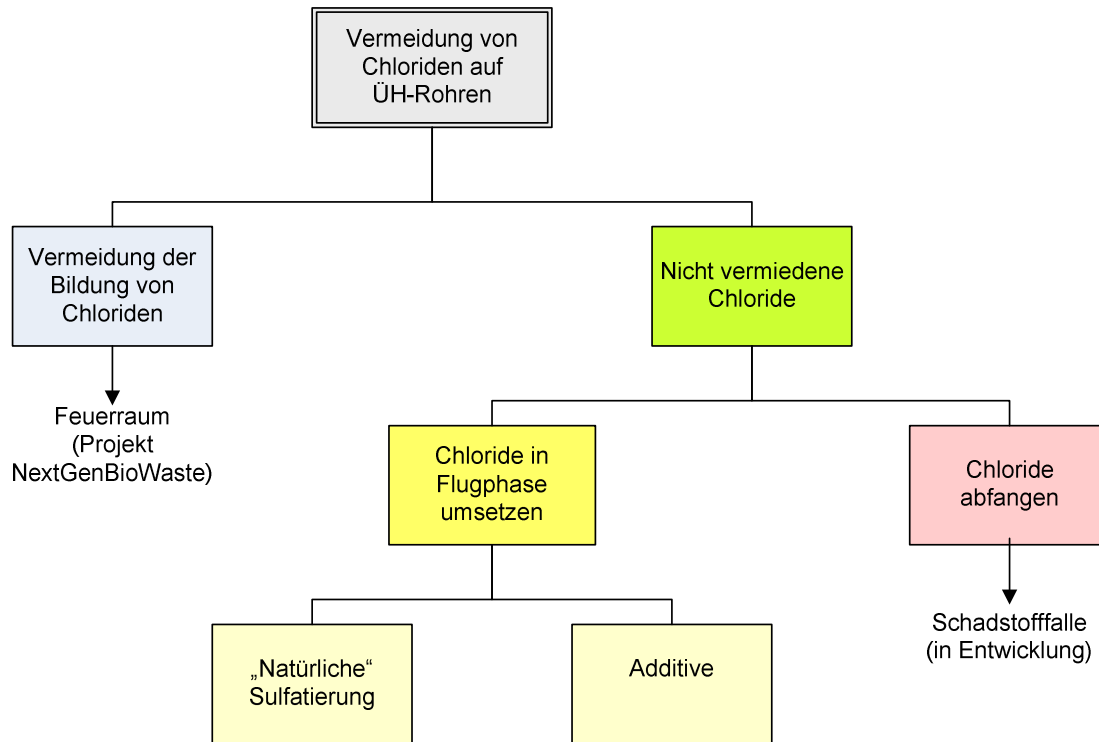


Fig. 4.2: Mögliche Gegenmaßnahmen zur Vermeidung von Chloriden auf ÜH-Rohren

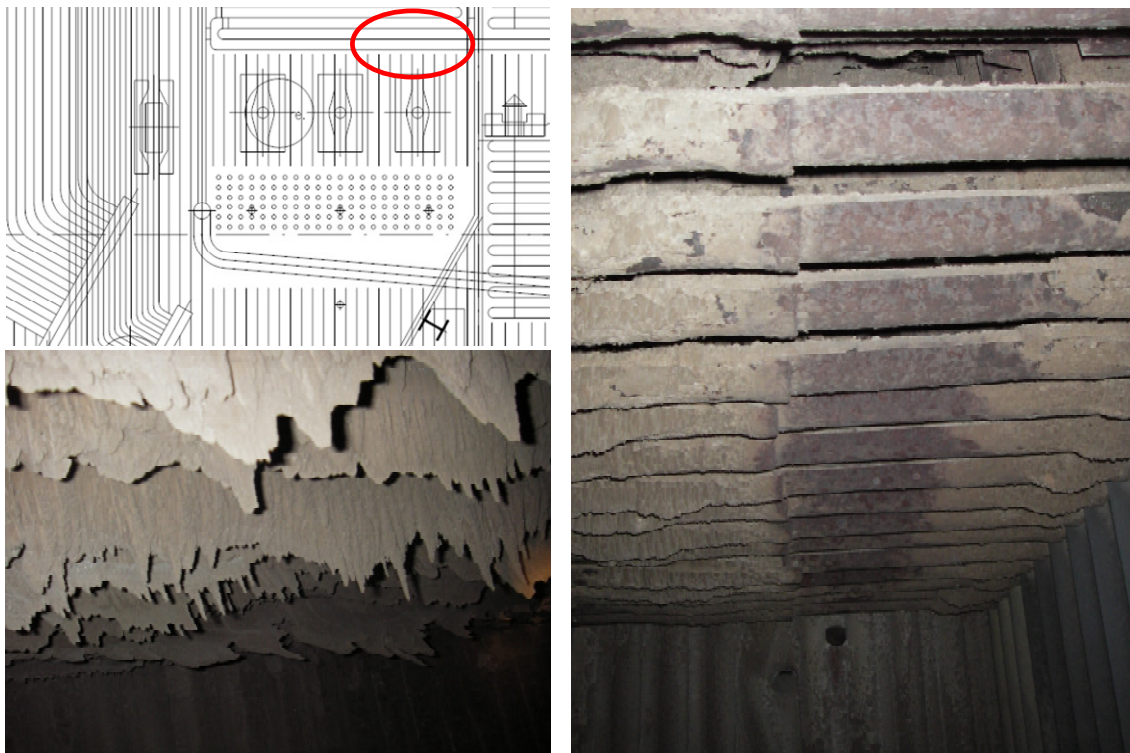


Fig. 4.3: Reinigungswirkung des horizontalen Waschsystems (HWS) an einem ÜH nach 2.500 Bh

Dem Lösungsansatz über die Zugabe von Additiven wird derzeit an verschiedenen Stellen nachgegangen. **Fig. 4.4** zeigt die Abnahme der gasförmigen Chloride bei Zugabe von „Chlorout“ (Fa. Vattenfall), einem Additiv auf der Basis von Ammoniumsulfat. Ähnliche Versuche, allerdings zusätzlich mit einer mehrstufigen Additivzugabe, werden auch von Fa. ACorTech durchgeführt.

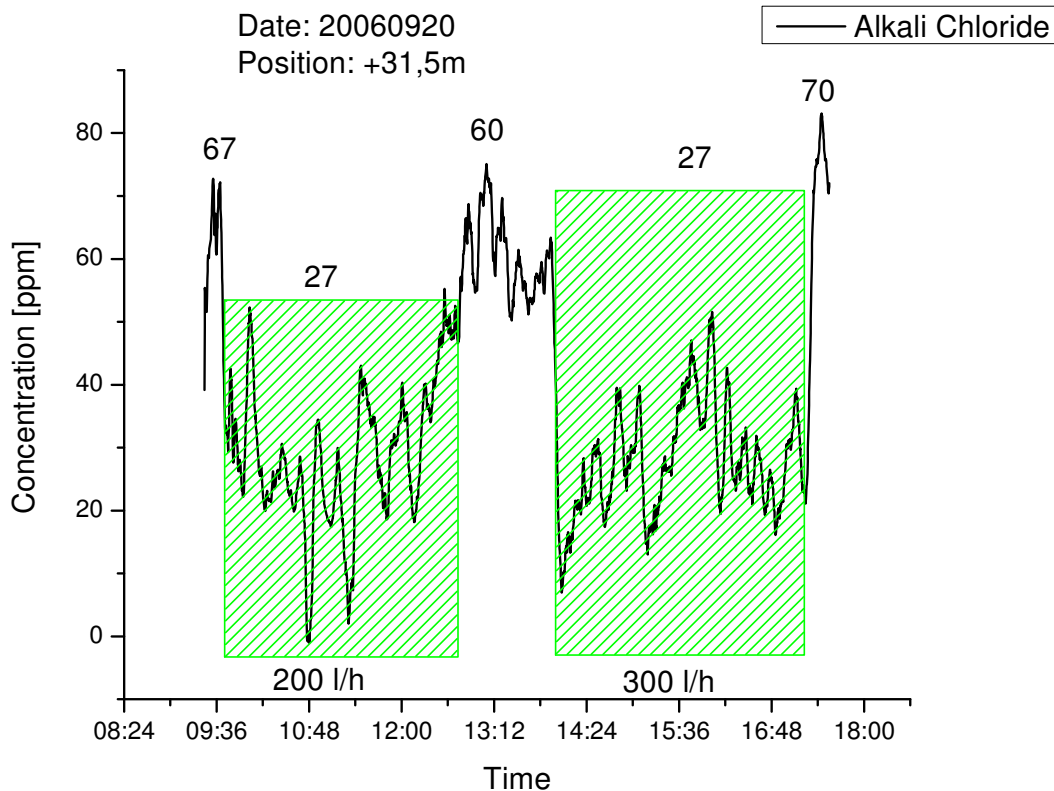


Fig. 4.4: Veränderung der Alkali-Chlorid-Gehalte durch Zugabe von Chlorout

Während ACorTech zumindest eine Verminderung der Belagsbildung in MVA, jedoch bisher keine signifikante Korrosionsminderung nachweisen konnte, zeigte Chlorout an Biomasseanlagen erste Erfolge mit der Korrosionsminderung, die in MVA jedoch noch nicht bestätigt sind. Entsprechende Versuche werden im Frühjahr 2008 im GKS durchgeführt.

Ein besonders eleganter Lösungsansatz wäre die Vermeidung der Chloride direkt durch Primärmaßnahmen in der Feuerung. Dazu müssen die Vorgänge in der Feuerung, insbesondere die Reaktionen der Minoritätskomponenten wie Chlor und Schwefel, zunächst noch aufgedeckt werden. Ein Teilschritt dazu ist die Erstellung eines instationären Feuerungsmodells. Fig. 4.5 zeigt die Schütthöhe und die Massen in den verschiedenen Bereichen der Feuerung. Dieses Modell ist bereits sehr leistungsfähig und in weiten Teilen an realen Anlagen validiert.

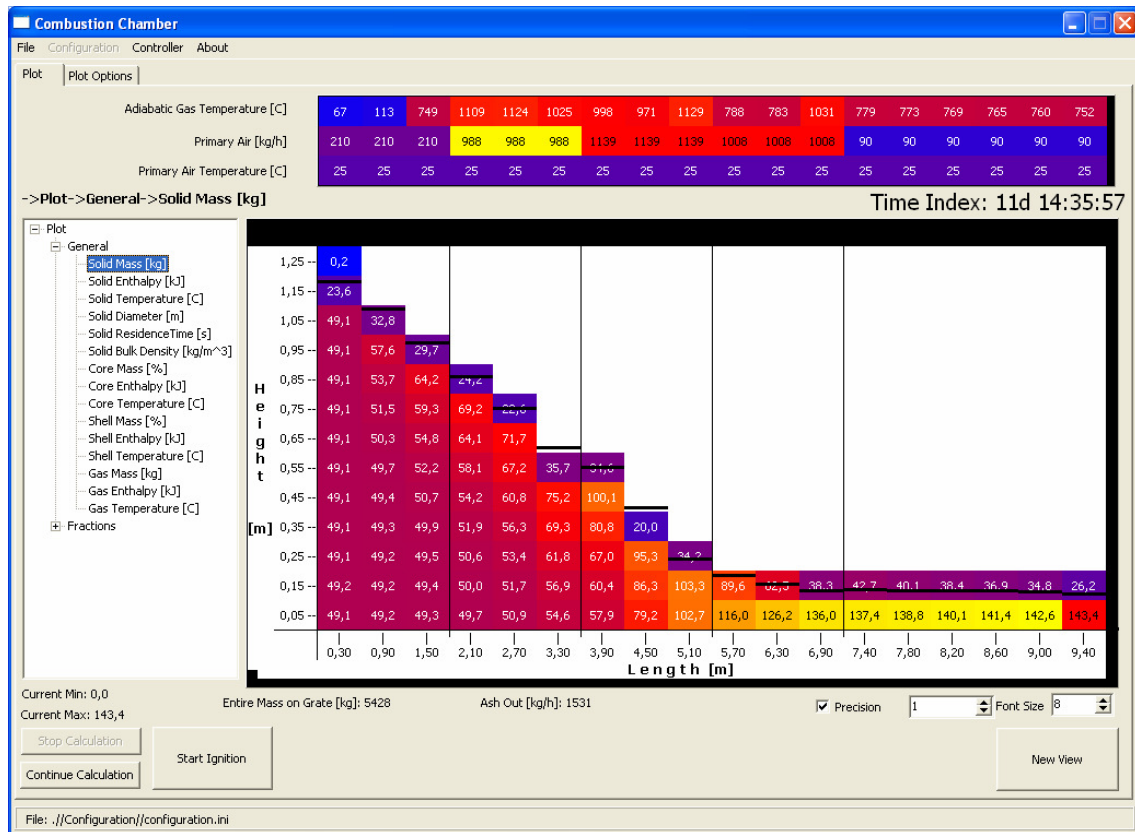


Fig. 4.5: Feuerungsmodell

Um alle notwendigen Informationen verlässlich aus dem Modell gewinnen zu können, sind zahlreiche Teilmodule (Fig. 4.6) noch weiter zu verbessern. Erst dann können die Verhältnisse in der jeweiligen Feuerung so exakt beschrieben werden, dass die Reaktionen thermodynamisch (Fig. 4.7) und kinetisch ableitbar sind und schlussendlich für eine optimierte Feuerraum-Geometrie und –Verfahrenstechnik herangezogen werden können. Derzeit wird ein optimiertes Transportmodell integriert.

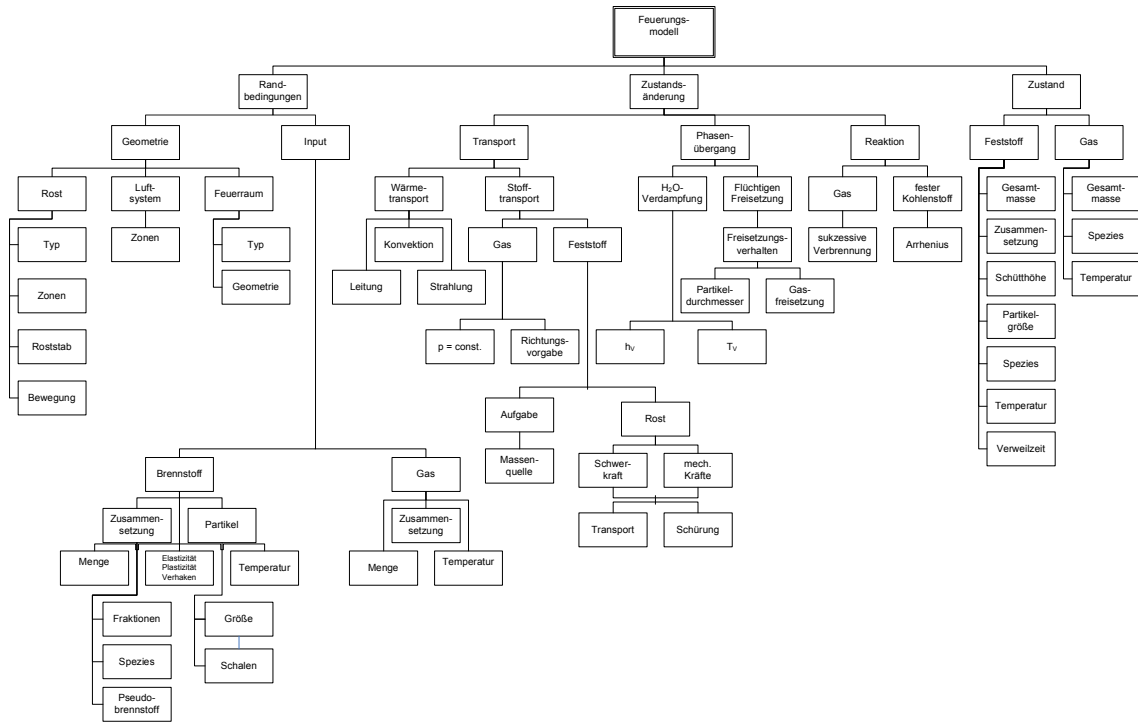


Fig. 4.6: Module des Feuerungsmodells

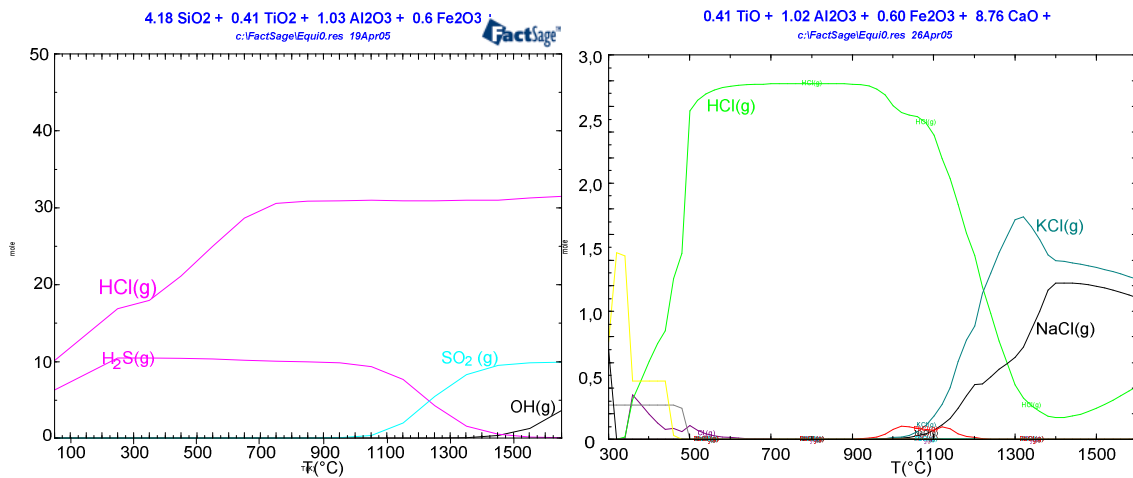


Fig. 4.7: Veränderung der Chloridbildung in Abhängigkeit des Sauerstoffangebotes in der Feuerung

Auch wenn bereits sehr gute Ergebnisse in der globalen Simulation der Vorgänge in Feuerraum und Kessel erreicht wurden, so sind die Details teilweise noch wenig untersucht. Dies basiert im Wesentlichen einerseits auf darauf, dass wichtige Daten nicht verfügbar sind und andererseits die Berechnungen nur schwer validiert werden können.

Ein Beispiel ist die Kopplung des Feuerungs-Programms mit einem CFD-Programm (CFX) und einem Thermodynamischen Gleichgewichtsprogramm (FactSage).

Die Berechnungen zeigen über 300 verschiedene Spezies. Das Beispiel einer Speziesverteilung über Feuerung und Kessel ist in Fig. 4.8 dargestellt. Vergleicht man diese Si-

mulationen mit den vorgestellten Messungen, so ergibt sich wenig Übereinstimmung (Fig. 4.9). Offensichtlich ist das thermodynamische Gleichgewicht in der realen Anlage nicht erreicht.

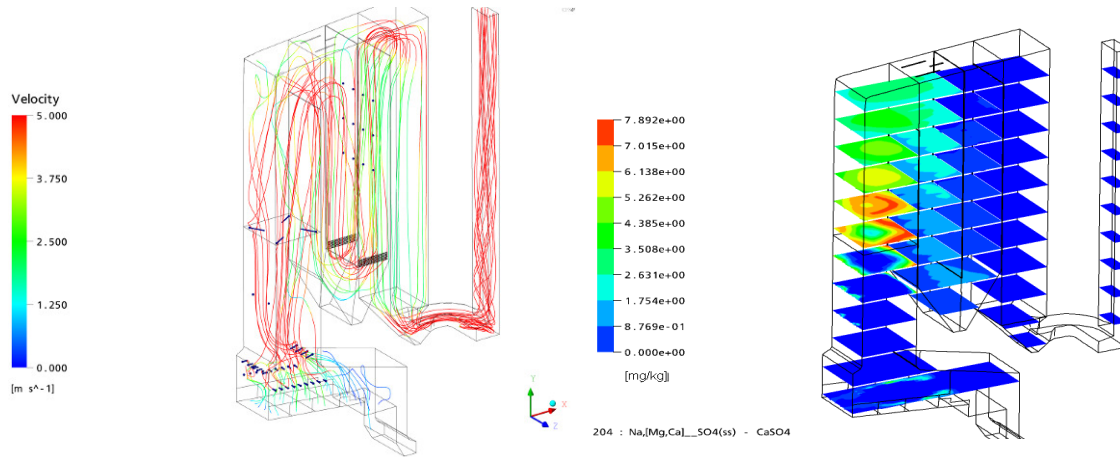


Fig. 4.8: Ergebnisse aus Berechnungen einer CFX-FactSage-Kopplung

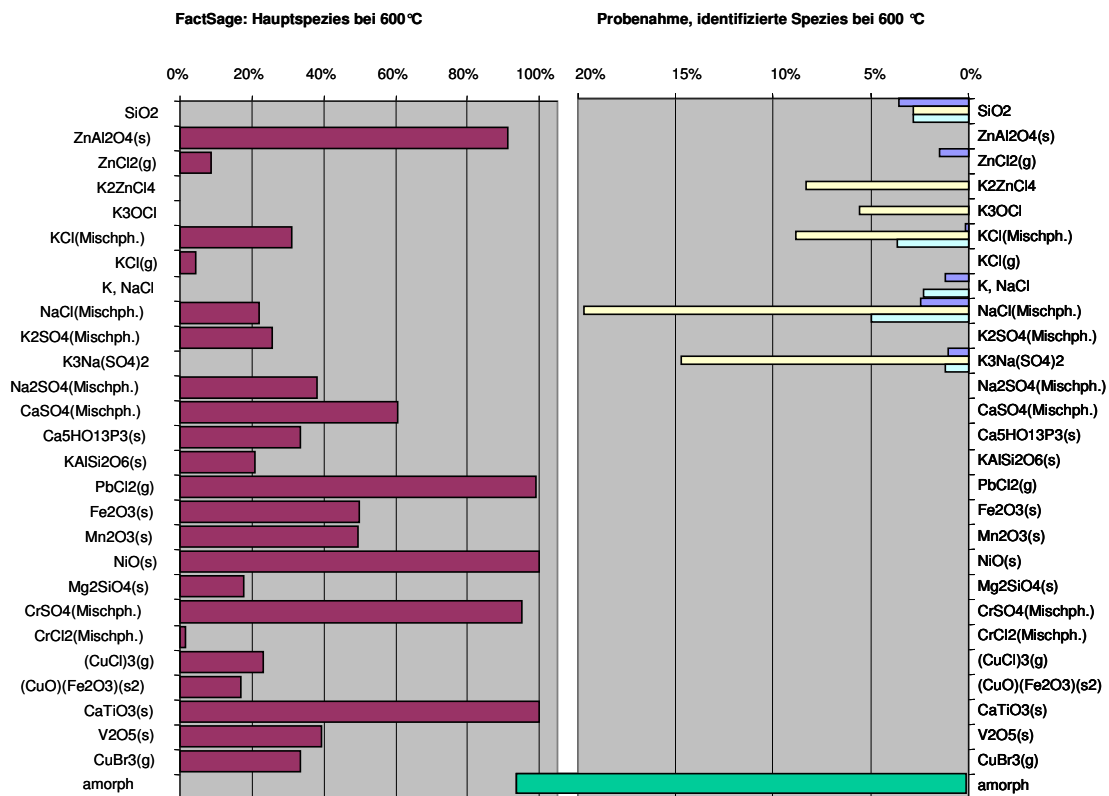


Fig. 4.9: Vergleich von Minoritätskomponenten in Simulation und Messungen

5 Zusammenfassung

Neben den praxisorientierten Ansätzen wird versucht, die Vorgänge von der Feuerung bis zum Überhitzerrohr qualitativ und vor allem im nächsten Schritt quantitativ in einem Fluss zu beschreiben. Eine Visualisierung dieses Bemühens zeigt für den Bereich in der Nähe der Korrosionsfront Fig. 5.1 und als Gesamtmodell vom Brennstoff bis zur Korrosionsfront die Übersicht in Fig. 5.2. Zum Erreichen dieses Zieles sind große Fortschritte gemacht worden. Der Weg der Gas- und Partikelphase von der Mitte des 1. Zuges bis zur Rohroberfläche kann schon recht gut sowohl physikalisch wie auch chemisch beschrieben werden. Derzeit wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse vom GKS auf andere Anlagen weiter geprüft. Hinsichtlich der Beschreibung der detaillierten Vorgänge im Feuerraum bedarf es noch deutlicher Anstrengungen.

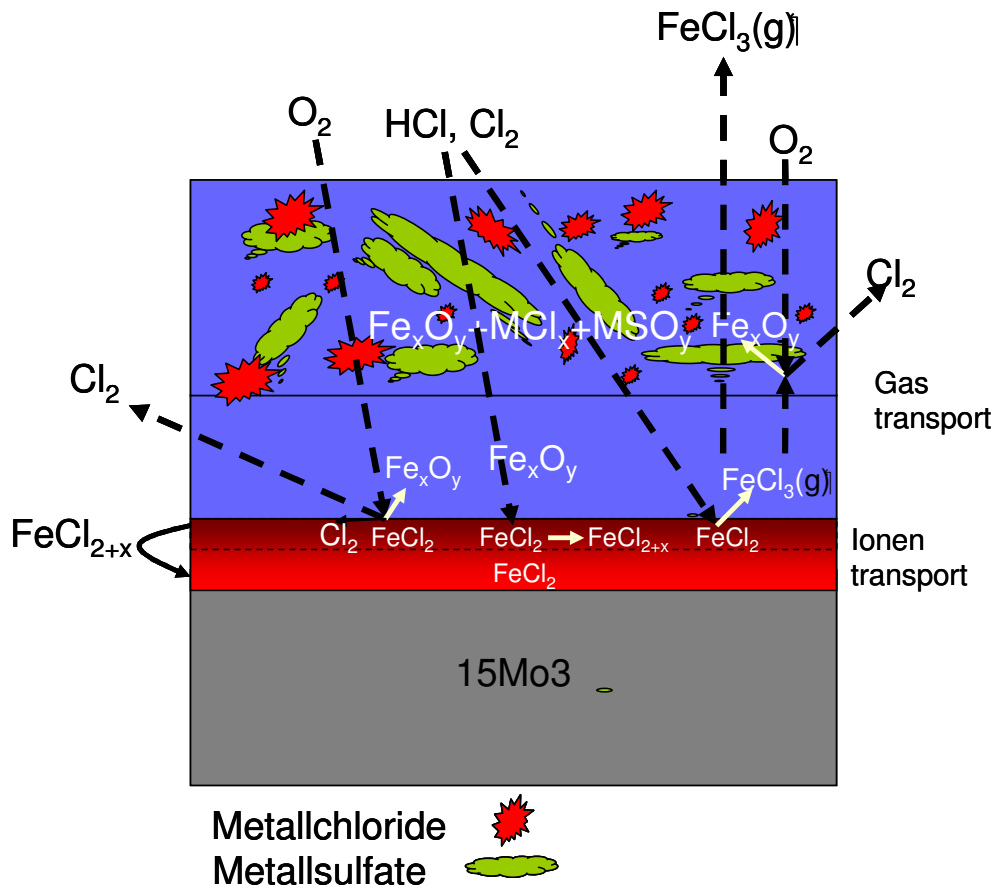


Fig. 5.1: Korrosionsmodell im Nahbereich

Die anderen Lösungsansätze wie beispielsweise mit Additiven sind ebenfalls auf einem guten Weg. Hier gibt es kein Gegeneinander sondern ein Miteinander. In diesem Sinne ist ein weiteres Feedback aus der „Szene“ jederzeit erwünscht!

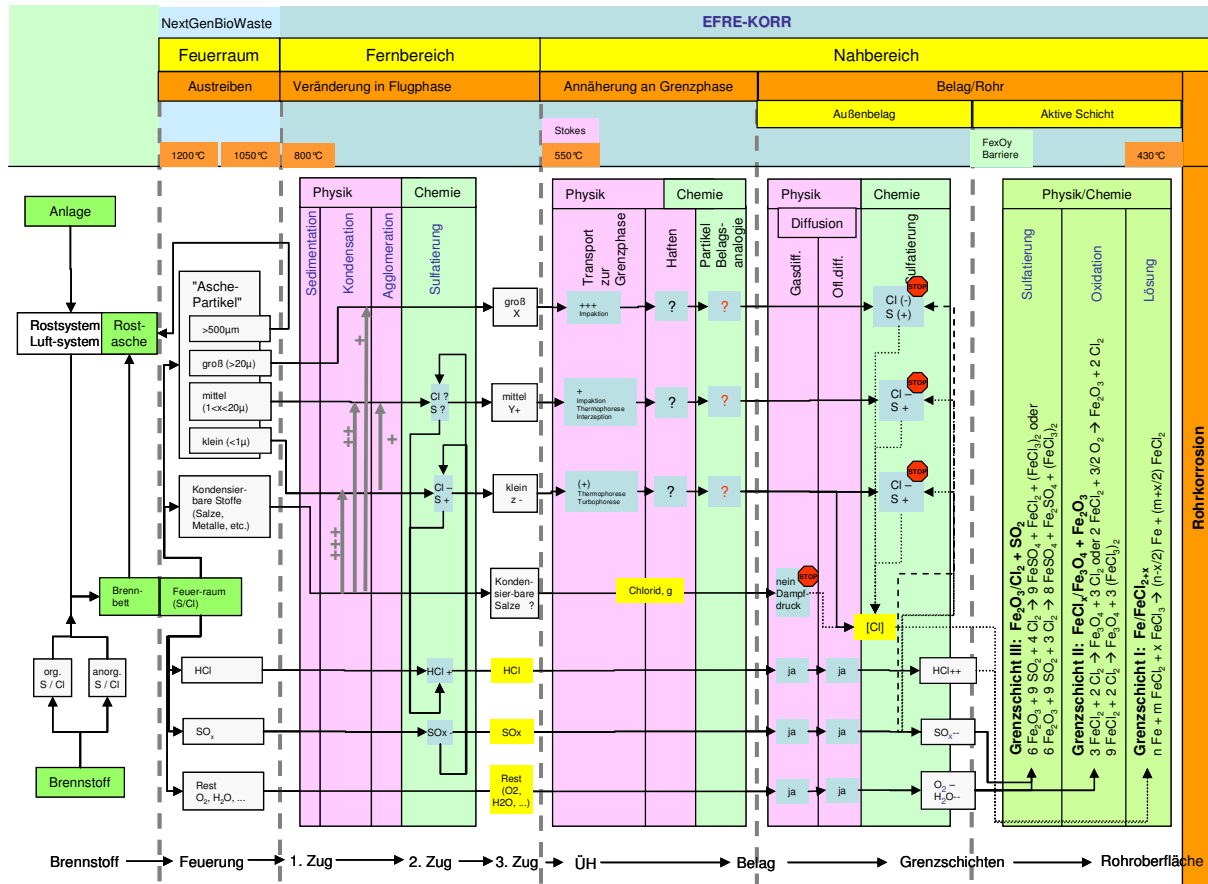


Fig. 5.2: Übersichts-Korrosionsmodell

Dank

Diese Untersuchungen sind nur durch die Beauftragung durch das Bayerische Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz im Rahmen einer Förderung des EFRE-Programmes der EU möglich geworden. Ausdrücklich bedanken wir uns für diese außerordentliche Unterstützung.