Feuerungssimulation zur Aufdeckung korrosiver Chloride

- Feuerungschloride -

Von:
Ragnar Warnecke, GKS
Siegfried Horn, Univ. Augsburg
Martin Weghaus, Weghaus GmbH

Anlässlich:
VDI-Wissensforum:
Technikforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion
in Großfeuerungsanalgen 2008,
Oberhausen,
12.-13. Juni 2008

Inhalt

1 Einleitung ... 3
2 Eigenschaften des Brennstoffs ... 4
3 Freisetzungsverhalten und Einfluss auf die Korrosionszone ... 6
4 Beeinflussbarkeit der Vorgänge in der Feuerung ... 12
5 Beispiele für die Verhältnisse in konkreten Feuerräumen ... 20
6 Vorläufige Interpretation ... 26
7 Zusammenfassung ... 27
8 Literatur ... 29

1 Einleitung

Die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion am Überhitzer ist weiterhin ein sehr wichtiges Thema für Anlagenbauer und –betreiber. Die Vorgänge in den Kesselzügen und im Bereich der Überhitzer sind in den vergangenen Jahren intensiv untersucht worden [Deuerling, 2007b] [Horn, 2007] [Warnecke, 2006]. Es konnten viele Prozesse aufgedeckt und zumindest teilweise quantifiziert werden. Dazu gehören die Sulfatierungsreaktionen der Aerosole im Flugstaub ebenso wie deren Agglomeration und Deposition. Dadurch ist die Modellvorstellung über die Korrosionsprozesse wesentlich weiterentwickelt worden. Daraus können bereits teilweise Ansätze für Maßnahmen zur Korrosionsminderung abgeleitet worden. Einige Beispiele dafür sind:

- Dosierung von Additiven (z.B. AcorTech, Chorout),
- Absenkung der Frischdampfparameter (z.B. MVA Oberhausen)
- Optimierung der Auswechslungsgeschwindigkeit von Überhitzern (z.B. MVA Amsterdam)
- Schadstofffalle [Müller, 2008].

Diese Maßnahmen setzen im Kessel an und sind, wie es für Sekundärmaßnahmen üblich ist, zumeist kostenintensiv. Eleganter wäre die Problembehebung durch Primärmaßnahmen vor dem Kessel. Diese müssten ansetzen

- beim Brennstoff oder
- im Feuerraum.

Der Ansatz über den Brennstoff hat bisher noch nicht zum gewünschten Erfolg geführt. Einerseits kann der Anteil kritischer Bestandteile, im Wesentlichen Chlor, nicht signifikant reduziert werden, da er ab einem gewissen Niveau eine ubiquitäre Verteilung aufweist. Andererseits muss eine thermische Anlage, egal ob Müll- oder Ersatzbrennstoffanlage, auf einen langen Zeitraum ausgelegt sein, in dem sich nahezu alle Randbedingungen für die Brennstoffbereitstellung ändern können. Damit ist eine Beschränkung auf sehr definierte Brennstoffe sehr riskant und wenig sinnvoll.

Der Ansatz über Verbesserungen im Feuerraum ist derzeit noch schwierig. Dazu sind die Vorgänge im Feuerraum im Detail immer noch zu wenig bekannt. Dies gilt insbesondere für die Freisetzung, Bildung und Umbildung von Chloriden. Im Folgenden sollen diese Vorgänge beleuchtet werden.

2 Eigenschaften des Brennstoffs

Hausmüll und hausmüllähnlicher Gewerbeabfall setzt sich aus verschiedenen Hauptfraktionen zusammen (Tab. 2.1). Diese Fraktionen führen unterschiedlich viel Chlor mit sich, wobei die Bestimmung des Chlorgehaltes stets gewissen Unschärfen unterworfen ist. Diese sind zum Einen die Schwierigkeiten bei der repräsentativen Probenahme und Probenvorbereitung. Zum Anderen können die angewandten Analysemethoden mit Ungenauigkeiten behaftet sein. Nichtsdestotrotz sollen die Chorgehalte in ihrer Tendenz wiedergegeben werden.

Tab. 2.1: Abfallfraktion von Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbeabfall

Mischfraktion	zusammengesetzt aus den Analysestoffgruppen:	Anteil am Restmüll [% TS]	Wassergehalt [%]	Chlorgehalt* [%]
Feinmüll	Feinmüll	12,6	28,7	0,25
Mittelmüll	Mittelmüll	11,6	49,7	0,48
Organik	Organik	14,1	61,3	1,10
Papier, Pappe, Kartonagen	Papier, Pappe, Kartonagen	10,0	21,9	0,59
Kunststoffe	Kunststoffverpackungen inkl. Folien Sonstige Kunststoffe	9,5	14,3	2,70
Textilien	Textilien Schuhe	5,2	12,0	1,01
Verbunde	Sonstige Verbunde Verbundverpackungen Elektronikschrott Staubsaugerbeutel Renovierung	10,5	9,4	3,40
Holz	Holz	1,6	13,9	0,90
Hygieneprodukte	Hygieneprodukte	9,0	61,8	0,40
Leder, Gummi, Kork	Leder, Gummi, Kork	0,5	6,0	5,90

* Die Bestimmung des Chlorgehaltes ist mit Standardabweichungen von im Mittel 40 % (in Spitzen bis zu 80 %) behaftet.

Allein diese Aussage genügt nicht, um damit auf die Vorgänge im Feuerraum zurückzuschließen. Entscheidend sind nur die Spezies, die auch aus dem Brennbett freigesetzt werden. Für Chlor kann allerdings von einer Freisetzung von rund 90 % ausgegangen werden (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Verteilung der Minoritätskomponenten (angegeben als Oxide) aus dem Brennstoff [Warnecke, 2005b]

Komponente	Schlacken-Mittelwert aus 6 Messungen u.a. [Vehlow, 1997]	Standardabweichung	Schwankungsbreite (n. Belevi, 2005 u. Morf, 2000)	Freisetzung	Komponente
	[% vom Input-Element]	[%]	[%-Punkte vom Mittelwert]	[% vom Input-Element]	
SiO2	94,952%	3,077%	1,0%	5,048%	SiO2
TiO2	91,316%	7,919%	3,0%	8,684%	TiO2
Al2O3	89,842%	5,749%	2,0%	10,158%	Al2O3
Fe2O3	91,981%	8,216%	0,3%	8,019%	Fe2O3
CaO	83,625%	5,274%	3,0%	16,375%	CaO
MgO	92,496%	1,176%	1,5%	7,504%	MgO
K2O	65,108%	3,406%	5,0%	34,892%	K2O
Na2O	72,287%	12,988%	3,0%	27,713%	Na2O
SO3	**45,775%**	**13,576%**	**k.A.**	**54,225%**	**SO3**
Cl	**12,926%**	**10,092%**	**2,0%**	**87,074%**	**Cl**
ZnO	45,509%	25,539%	8,5%	54,491%	ZnO
PbO	47,040%	21,871%	8,5%	52,960%	PbO
P2O5	90,216%	3,398%	2,0%	9,784%	P2O5
F	66,133%	12,227%	10,0%	33,867%	F
Br	13,600%	3,677%	4,0%	86,400%	Br

Diese auf Durchschnittswerten basierende Aussage differenziert nicht nach der Art der Bindung, in der das Chlor im Brennstoff vorliegt. Unterschiedliche Bindungsformen führen aber zu einem unterschiedlichen Freisetzungsverhalten.

3 Freisetzungsverhalten und Einfluss auf die Korrosionszone

Die Freisetzung von Stoffen kann:

- Gasförmig oder
- Partikulär (fest, ggf. auch flüssig)

erfolgen.

Es konnte gezeigt werden, dass beispielsweise organisch gebundenes Chlor, wie es in PVC vorkommt, bereits bei 300 – 400 °C gasförmig freigesetzt wird, während anorganisch gebundenes Chlor, z.B. Alkalichloride wie KCl und NaCl, erst bei 700 – 800 °C verdampft wird.

Die Freisetzung von Partikeln aus dem Brennbett hängt demgegenüber weniger von der Temperatur, als vielmehr von den lokalen Strömungsgeschwindigkeiten von Luft bzw. Rauchgas in Relation zum aerodynamischen Durchmesser und von den Rückhaltebedingungen im Brennbett ab.

Betrachtet man als Ergebnis der Freisetzung in erster Näherung die bereits gemessenen Partikel im 1. Zug [Deuerling, 2007a], so gibt es drei Hauptgruppen (bimodale Verteilung) (Abb. 3.2):

- Feinpartikel (0 – 1 µm)
- Mittelpartikel (1 – 20 µm)
- Grobpartikel (20 – 1.500 µm).

Die „Mittelpartikel“ (1 – 20 µm) weisen einem deutlich geringeren Anteil sowohl an der Partikelanzahl als auch –masse auf.

Die Feinpartikel (mittlerer Partikeldurchmesser ca. 300 nm) entstehen im Wesentlichen durch Kondensation und Agglomeration der gasförmigen Chloride (Chlorgehalte bis 50 Mas.-% mit überwiegend Alkalien), während die Grobpartikel (mittlerer Partikeldurchmesser ca. 200 µm) im Wesentlichen durch physikalisches „Ausblasen“ aus dem Brennbett kommen (geringe Chlorgehalte bis rund 5 Mas.-% mit hohem Anteil an (Alumo-)Silikat und Kalzium-Sulfat) (Abb. 3.1).

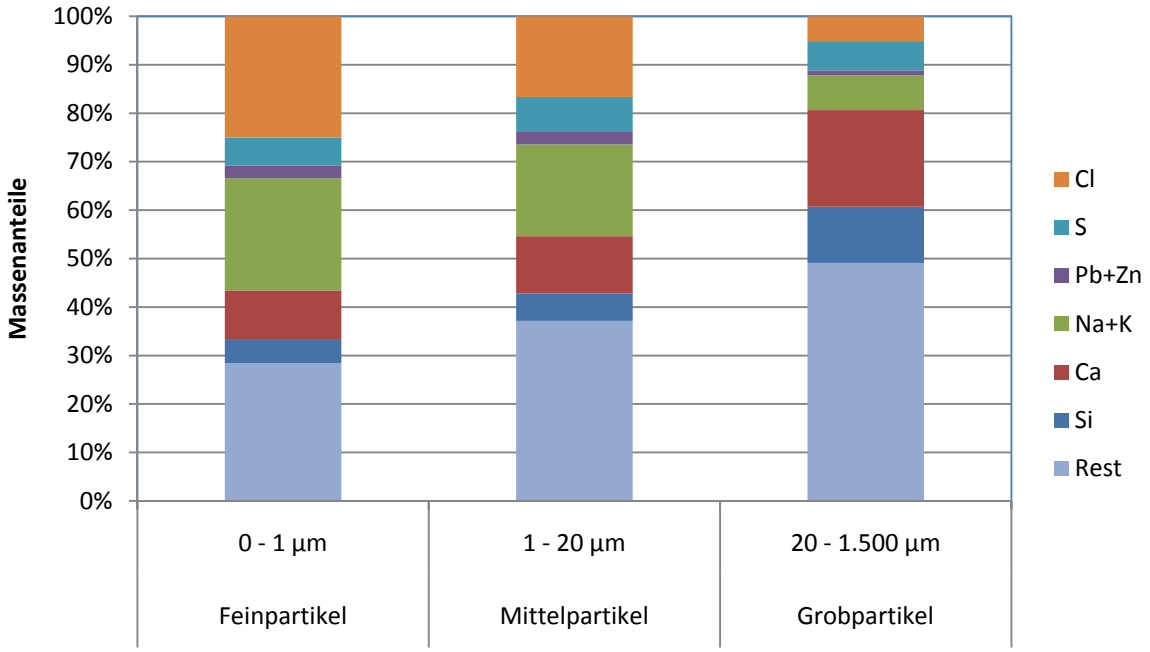

Abb. 3.1: Zusammensetzung der verschiedenen Partikelfraktionen

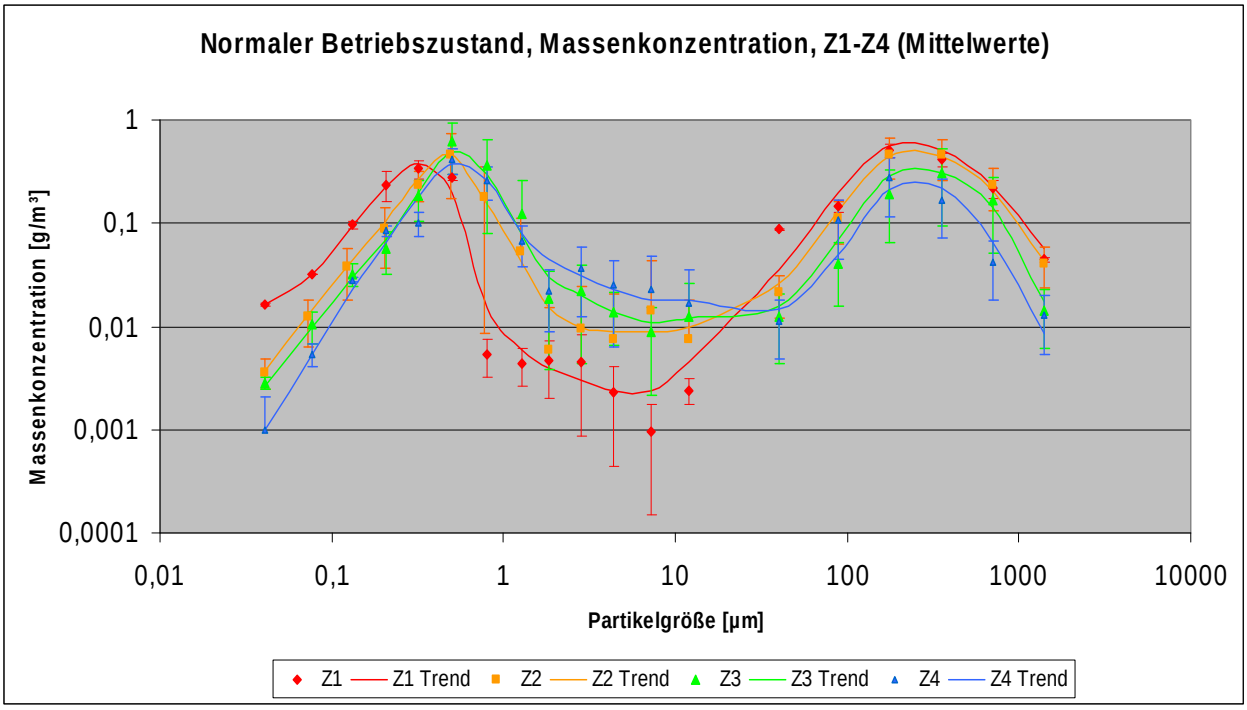

Abb. 3.2: Aerosolverteilung in den Zügen eines Vertikalkessels (1. Zug = Raute, beginnt ganz links mit dem höchsten Wert der 4 Linien)

Die ausgetragenen Grobpartikel sind mit einem Anteil von rund 85 % an den Belägen der Konvektionsheizflächen beteiligt [Deuerling, 2007a]. Lediglich rund 10 % sind den Feinpartikeln zuzurechnen, der Rest sind Mittelpartikel. Dies ist durch den sehr effektiven Abscheidemechanismus der Impaktion an Rohren bzw. Belag bedingt, der im Wesentlichen auf große Partikel wirkt. Die Grobpartikel sind, wie gesagt, aber nur mit geringen Chlorgehalten versehen. Zusammenfassend kann der Einfluss auf die Korrosion durch die den Korrosionsbereich erreichenden Chlorspezies übersichtlich dargestellt werden (Abb. 3.3). Hierin sind auch die Kondensierbaren und Desublimate enthalten, sowie möglicherweise noch nicht identifizierte komplexe Verbindungen (z.B. Si-Verbindung).

Die Freisetzung der Feinpartikel beginnt folglich mit dem Austreiben von „flüchtigen“ Stoffen. Hierbei muss grundsätzlich zwischen den organisch und den anorganisch gebundenen Chloriden unterschieden werden. Organisch gebundenes Chlor ist z.B. Vinylchlorid in Form von PVC. Anorganisch gebundenes Chlor ist oftmals mit Kalium und Natrium, aber auch mit den Schwermetallen Blei und Zink vergesellschaftet. Die letzten Beiden spielen aber nur in Ausnahmefällen eine besondere Rolle, so dass Kalium und Natrium hier exemplarisch betrachtet werden sollen.

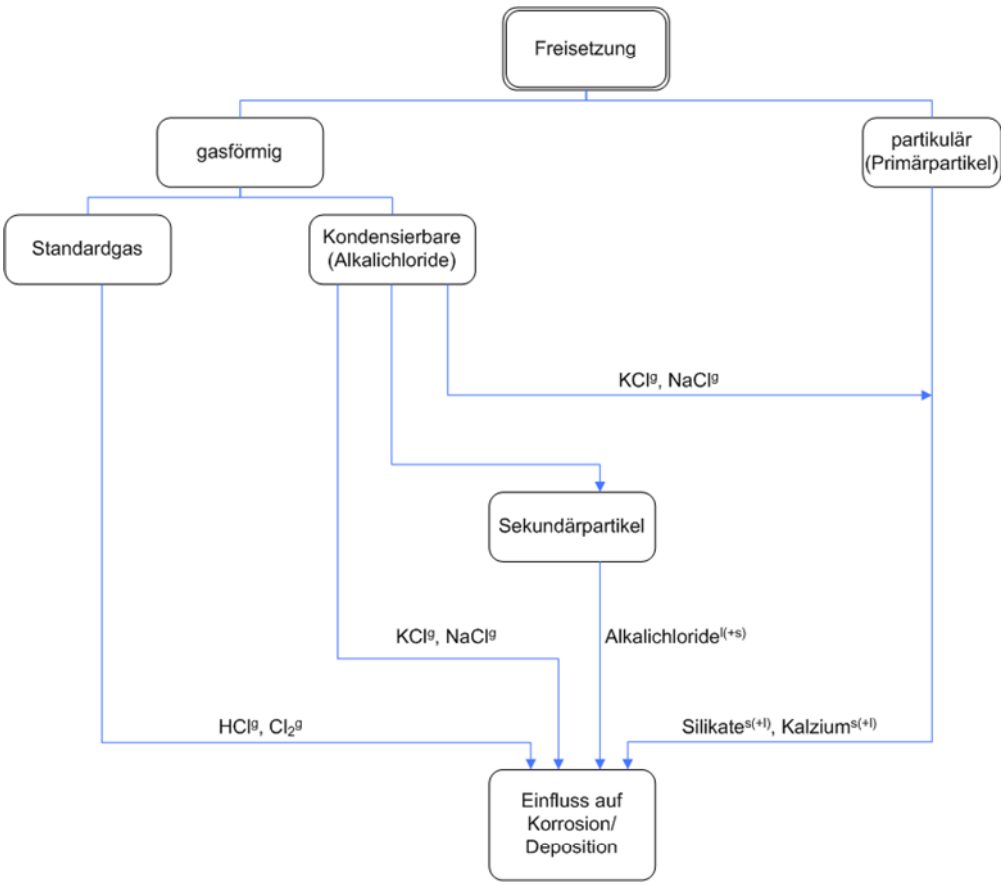

Abb. 3.3: Zusammenhang zwischen Freisetzung von Chlorspezies und Einfluss auf den Korrosionsbereich

Die Freisetzung von organisch gebundenem Chlor, im Folgenden der Einfachheit halber „Organik-Chlor“ genannt, erfolgt bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (Abb. 3.4), während „Anorganik-Chlor“ erst oberhalb rund 800 °C freigesetzt wird. Organik-Chlor bildet im Wesentlichen gasförmiges HCl (Abb. 3.5). Da HCl allein die hohen Korrosionsgeschwindigkeiten nicht verursachen kann (Abb. 3.6) (zumindest nicht bei ungenügender Anwesenheit von O_2), dürfte die Freisetzung von Organik-Chlor für die Korrosion auch nur eine untergeordnete Rolle spielen (unter der Voraussetzung, dass nur geringe Mengen Cl2 gemäß Deacon-Gleichgewicht entsteht. Im Umkehrschluss steht auch zu erwarten, dass die Zufuhr von chlorhaltigen Kunststoffen eher keine signifikante Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Diese Aussage wird unterstützt durch die phänomenologischen Untersuchungen im MHKW Würzburg zusammen mit Dow Chemical in den 90er Jahren, die zeigten, dass die Mitverbrennung von Kunststofffraktionen (u.a. Shredderleichtmüll) keine erhöhte Korrosion zur Folge hatte.

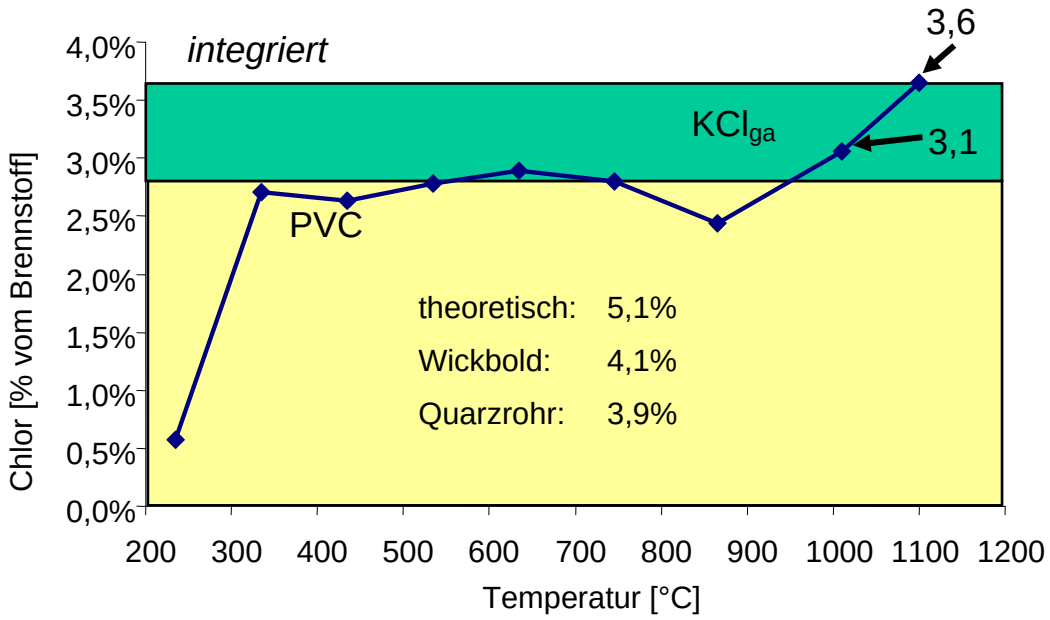

Abb. 3.4:: **Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Chlor-Träger (hier PVC und KCl) [Marzi, 2006]**

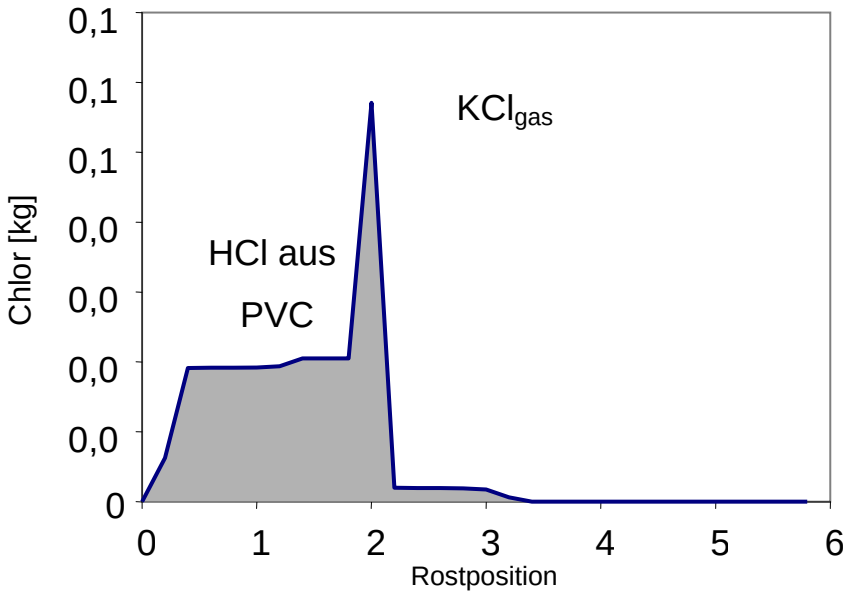

Abb. 3.5: **Freisetzung von Chlorverbindungen auf dem Rost [Marzi, 2006]**

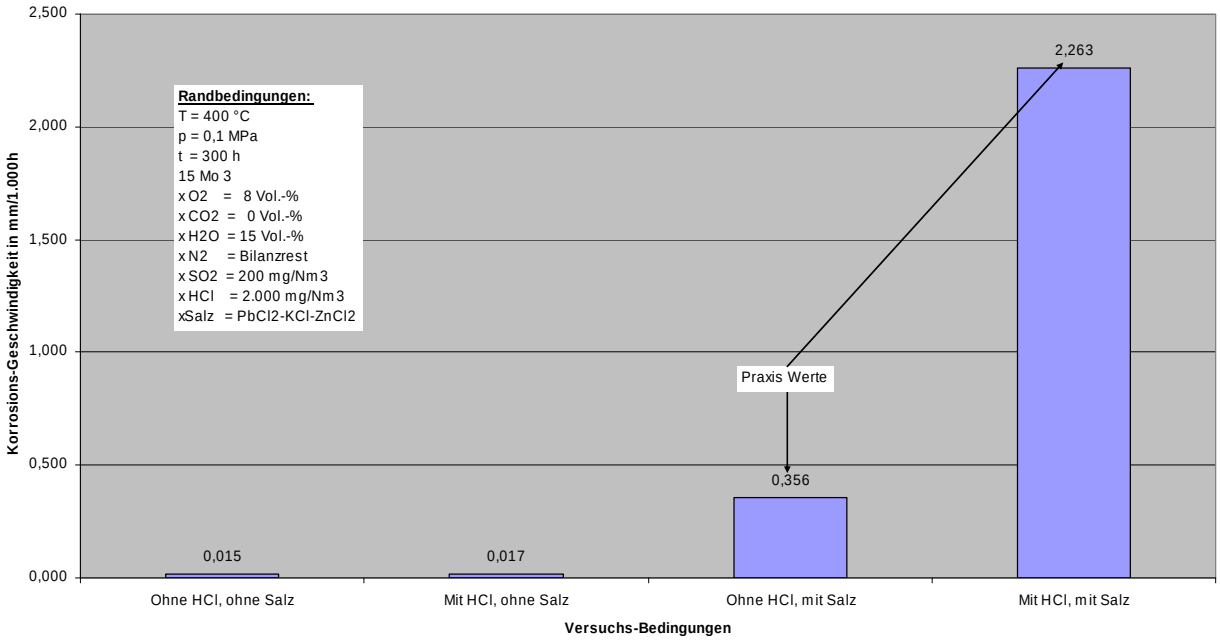

Abb. 3.6: Korrosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der einwirkenden Spezies [Warnecke, 2005]

Demgegenüber zeigt auch Abb. 3.6 einen signifikanten Einfluss von Chlorid-Salzen auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Betrachtet man die Abfallfraktionen aus Tab. 2.1 bekommt die Frage nach den Anteilen von Organik- und Anorganik-Chlor eine besondere Bedeutung.

Abb. 3.7 zeigt die Anteile von Organik- und Anorganik-Chlor an den einzelnen Abfallfraktionen. Die Fraktionen, in denen man hohe Kunststoffanteile vermutet, weisen auch einen sehr hohen Organik-Chlor-Anteil mit über 90 Mas.-% auf (Kunststoff, Textilien, Verbunde, Leder-Gummi-Kork). Die höchsten Anorganik-Chlor-Anteile können in Feinmüll, Mittelmüll, Organik, Papier-Pappe-Kartonagen, Holz und Hygieneprodukten detektiert werden. Die genannten Fraktionen müssen auf der Basis der vorstehenden Argumentation als besonders kritisch hinsichtlich Korrosion gesehen werden. Der Organik-Chlor-Anteil kann allerdings dann korrosions-kritisch werden, wenn die Kunststoffe überproportional viel Füllstoffe oder Anhaftungen aufweisen. So kann z.B. PVC mit einem hohen Anteil an Blei auch anorganisches Chlor (d.h. es ist zwar „Organik-Chlor“, also im Wesentlichen in einer Kohlenwasserstoffen-Matrix eingebunden, aber ein „anorganisches Chlor“, also an ein Nicht-Kohlenstoff-Element, z.B. ein Metall, gebunden ist) in Form von $PbCl_2$ bilden. Ferner beinhalten die Analysegenauigkeit gewisse Unschärfen (s.o.), so dass die o.g. Aussagen als grundsätzlich angesehen werden können, im Einzelfall aber zu überprüfen sind.

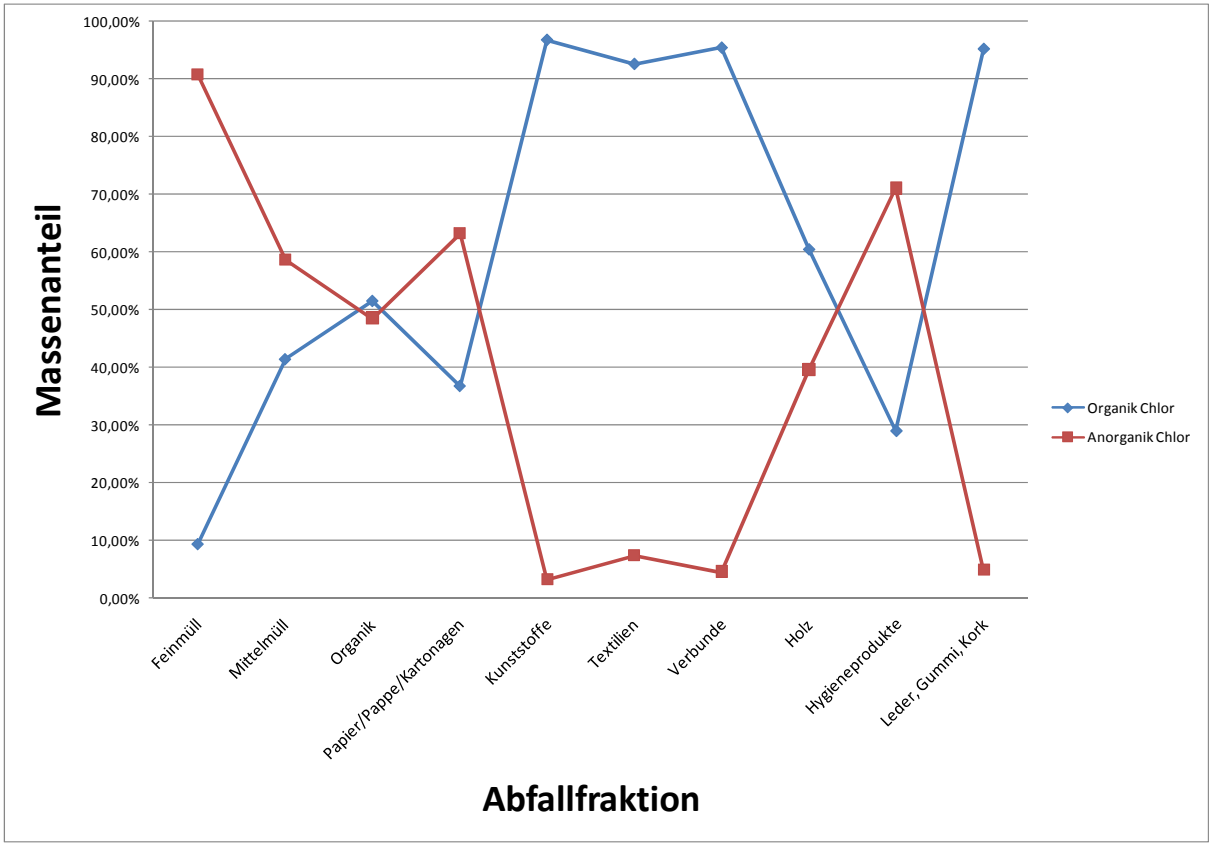

Abb. 3.7: Anteile von Organik-Chlor und Anorganik-Chlor an den Abfallfraktionen

4 Beeinflussbarkeit der Vorgänge in der Feuerung

Nach der Aufgabe des Brennstoffes in die Vorlage des Feuerraums, z.B. in den Trichter, einer Rostfeuerung sind die Möglichkeiten der Beeinflussung des Abbrand- und Freisetzungs-Verhaltens der Brennstoffe begrenzt. Die Möglichkeiten der Beeinflussung des Brennstoffumsatzes zeigt Abb. 4.1.

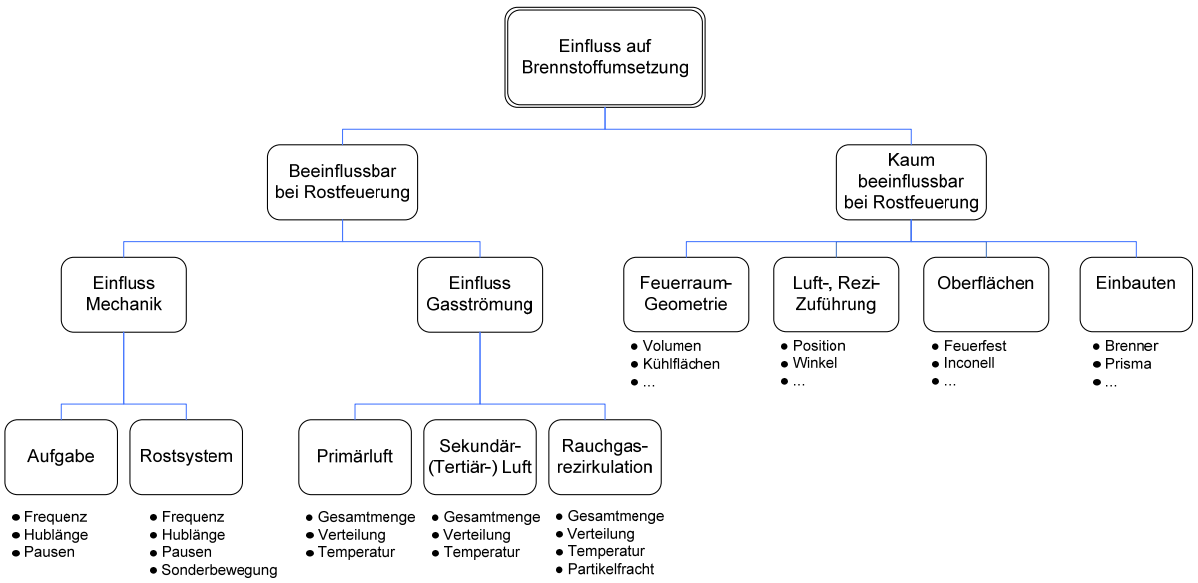

Abb. 4.1: Einflussmöglichkeiten auf Brennstoffumsetzung

Abb. 4.2 zeigt exemplarisch die lokalen Verhältnisse in einer Feuerung. Auch hier ist erkennbar, dass die Stellgrößen nur wenige sind, die bei einem vorhandenen Feuerraum die Umsetzung des Brennstoffes bedingen.

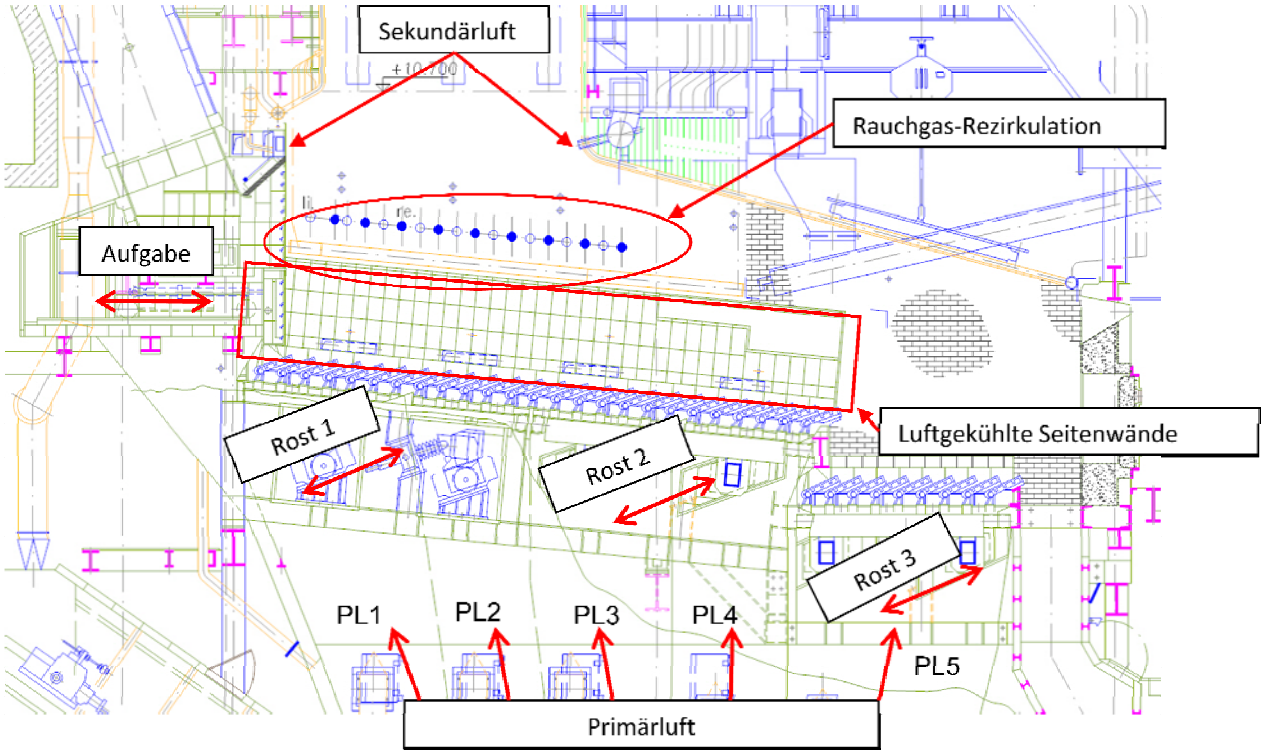

Abb. 4.2: Stellgrößen der Feuerung

Die in Abb. 4.1 dargestellten Einflussgrößen verursachen die Freisetzung der Brennstoffspezies an den verschiedenen Orten im Brennbett und die Nachreaktionen im Feuerraum.

Im Folgenden sollen wieder die unterschiedlichen Freisetzungsmechanismen für feine und grobe Partikel betrachtet werden.

Grobpartikel werden im Wesentlichen „ausgeblasen“. Das Ausblasen wird beeinflusst durch:

- Lokale Primärluftmenge (zwischen 35 bis 85 %)
- Luftaustritt aus dem Roststab (Roststabkopf, Roststabfuß etc.)
- Rost und Rostbewegung (Sturz, Rosttyp, Schürhub etc.)
- Brennbett (Schichthöhe etc.)
- Brennstoff (Feuchte, Stückigkeit etc.)
- Feuerraum (Versinterungsneigung, Fläche quer zur Haupt-Strömungsrichtung, Einbauten etc.).

Für die Grobpartikel, für die eine komplexe silikatische Matrix und/oder ein hoher Kalziumgehalt typisch sind, konnte bisher noch nicht schlüssig gezeigt werden, wie der Flugstaub für einen realen Betrieb merklich reduziert werden konnte. Beispielsweise zeigte der Vergleich der Flugstaubmengen von Anlagen mit einem Primärluftanteil von 45 % und von 80 % kei-

nen signifikanten Unterschied im Bezug auf die Jahresmenge. Unter der Annahme, dass die Grobpartikel weitgehend inert durch den Kessel fliegen, sollen vorrangig die Feinpartikel betrachtet werden.

Die Feinpartikel entstehen zunächst aus einfachen Verbindungen, bevor sie komplexe Strukturen bilden können. In zahlreichen chemisch-mineralogischen Analysen aus den verschiedensten Anlagen zeigte sich die klare Dominanz von Alkali- und Erdalkali-Metallen am Korrosionsgeschehen. Daher sind die Elemente Natrium (Na), Kalium (K) und Kalzium (Ca) im Focus der Betrachtung.

Bei sehr hohen Temperaturen und quasi-elementar vorliegenden Spezies, ist es auch bei mäßigen Verweilzeiten in erster Näherung zulässig eine thermodynamische Betrachtung heranzuziehen. Dabei können verschiedene Randbedingungen betrachtet werden:

- Oxidierende oder reduzierende Atmosphäre (incl. Effekt von Kohlenstoffüberschuss)
- Einfluss von H_2O
- Änderung des Verhältnisses von Schwefel zu Chlor
- Betrachtung der Elemente Na, K und Ca
- Temperatureinfluss

Eine Übersicht über die mit FactSage berechneten Variationen liefert **Tab. 4.1**.

Tab. 4.1: Untersuchungsmatrix für die thermodynamische Betrachtung (A = Platzhalter für Na, K und Ca)

T = 300 K bis 1.700 K							
Var.	**N2**	**O2**	**C3H8**	**H2O**	**S**	**ACl**	**Bemerkung**
1	Rest	20	0	10	0,25	1	Oxid.
2	Rest	15	0	20	0,25	1	Oxid.
3	Rest	15	1	10	0,25	1	Oxid. (ca. 8% O2)
4	Rest	15	5	10	0,25	1	Red.
5	Rest	15	0	0	0,25	1	Oxid.
6	Rest	15	5	0	0,25	1	Red.
7	Rest	15	1	10	1	0,25	Oxid. (ca. 8% O2)
8	Rest	15	5	10	1	0,25	Red.

Die Berechnungen liefern Phasengleichgewichtsdiagramme wie sie in **Abb. 4.3** bis **Abb. 4.6** für die Varianten 3 und 4 zu sehen sind.

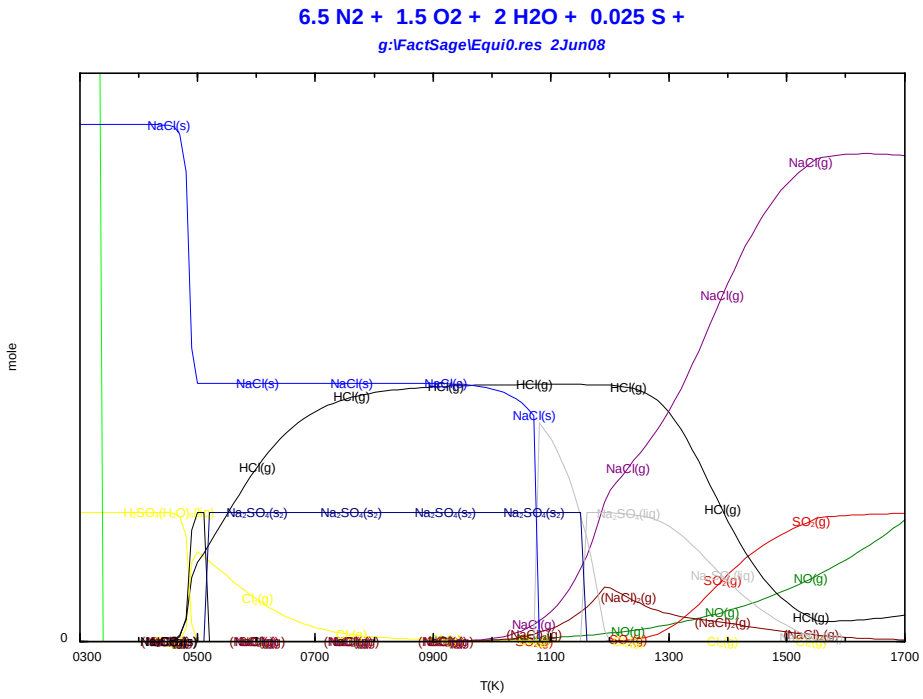

Abb. 4.3: Variante 3 für die Na-Spezies in oxidierender Atmosphäre bei einem Sauerstoffgehalt von O2 = 15 % + 1 % C3H8 (rund 7 Mol.-% O2 (feucht) nach Reaktion) + 10 Mol.-% H2O + 0,25 Mol.-% S + 1 Mol.- % NaCl

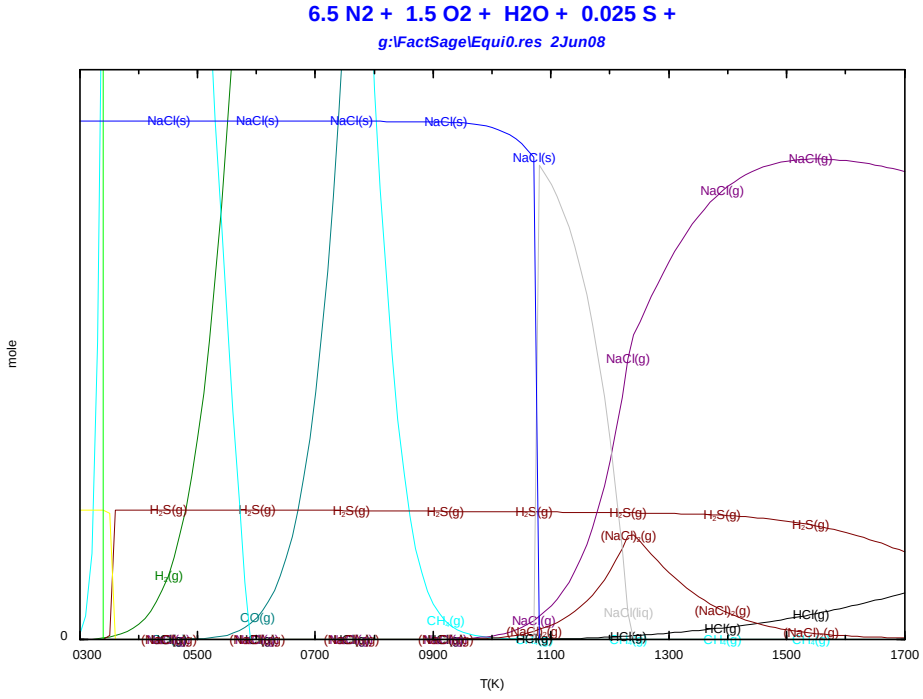

Abb. 4.4: Variante 4 für die Na-Spezies in reduzierender Atmosphäre bei einem Sauerstoffgehalt von O2 = 15 % + 5 % C3H8 (0 Mol.-% O2 nach Reaktion) + 10 Mol.-% H2O + 0,25 Mol.-% S + 1 Mol.- % NaCl

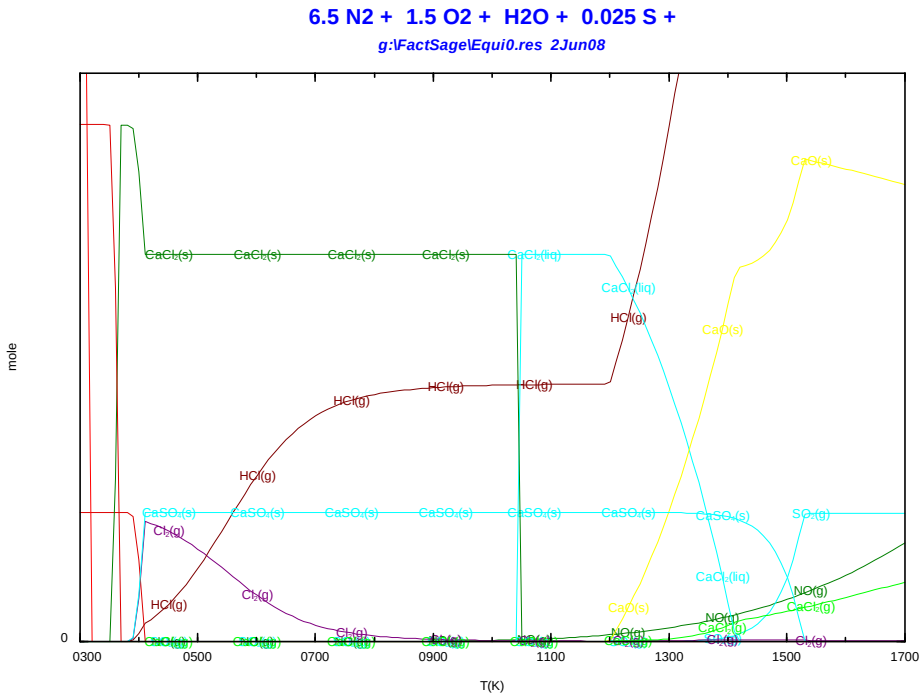

Abb. 4.5: Variante 3 für die Ca-Spezies in oxidierender Atmosphäre bei einem Sauerstoffgehalt von O2 = 15 % + 1 % C3H8 (rund 7 Mol.-% O2 (feucht) nach Reaktion) + 10 Mol.-% H2O + 0,25 Mol.-% S + 1 Mol.- % NaCl

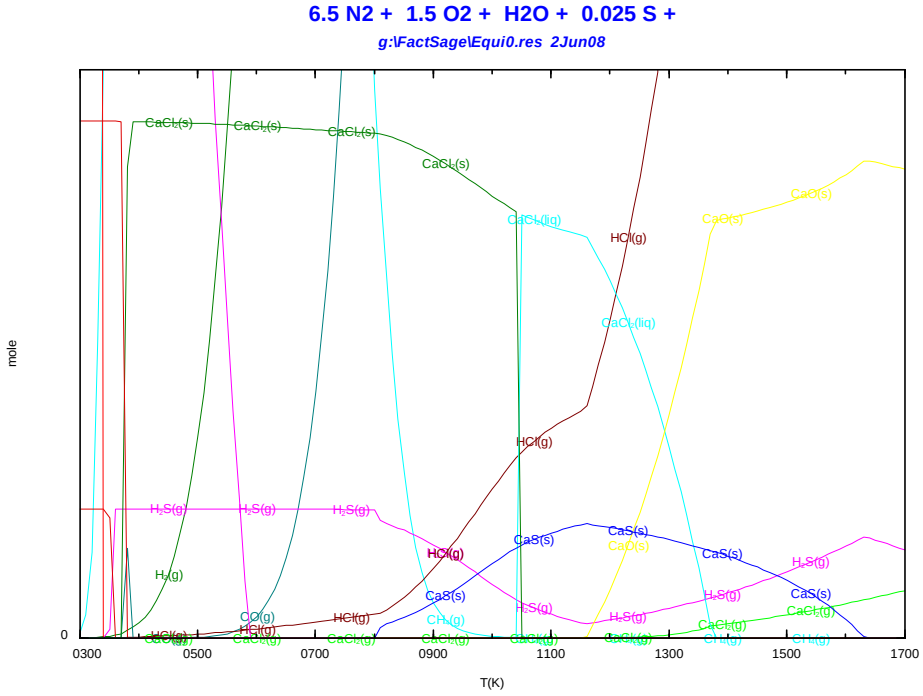

Abb. 4.6: Variante 4 für die Ca-Spezies in reduzierender Atmosphäre bei einem Sauerstoffgehalt von O2 = 15 % + 5 % C3H8 (0 Mol.-% O2 nach Reaktion) + 10 Mol.-% H2O + 0,25 Mol.-% S + 1 Mol.- % NaCl

Die Variation des Kohlenwasserstoffanteils im oxidierenden Bereich bringt nur geringfügige Änderungen. Die erwarteten Karbonate treten in Variante 3 und 4 im Vergleich zu Variante 1 nicht in nennenswerten Mengen auf. Die Erhöhung des Brennstoff-Wassergehaltes in Variante 2 auf 20 % bringt keine errechenbaren Veränderungen. Die Reduzierung des Brennstoff-Wassergehaltes auf 0 % (Variante 5 und 6) führt sowohl in der oxidierenden als auch in der reduzierenden Atmosphäre zu einer vollständigen Unterdrückung der Schwefelsäure-Bildung. Nach der Umsetzung von C3H8 (mit Bildung von Reaktions-Wasser) steht allerdings dafür in begrenztem Maße wieder H_2O zur Verfügung.

Diese obige Art der Darstellung ist sehr detailliert, damit aber für eine weiterführende Diskussion unübersichtlich. Daher soll die Grundinformation auf das Wesentliche „eingedampft“ werden und wird in den Abb. 4.7 und Abb. 4.8 dargestellt.

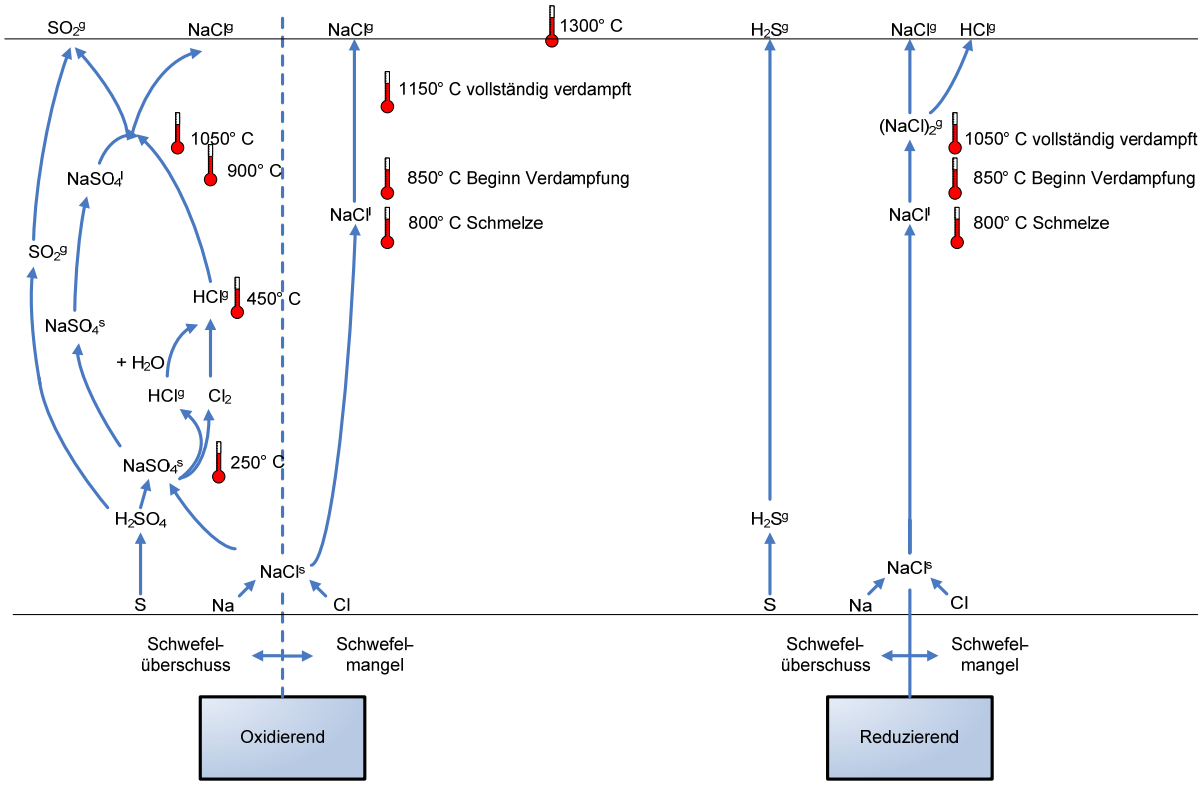

Abb. 4.7: Speziesbildung unter Beteiligung von Natrium (Kalium verhält sich, abgesehen von einem geringen Temperaturunterschied, identisch) mit Betrachtung von oxidierenden/reduzierenden Atomsphären, Schwefelüberschuss und –mangel bei verschiedenen Temperaturen (bei Wassermangel entfällt die Schwefelsäurebildung) (alle Temperaturangaben gerundet; g=gasförmig, l=flüssig, s=fest)

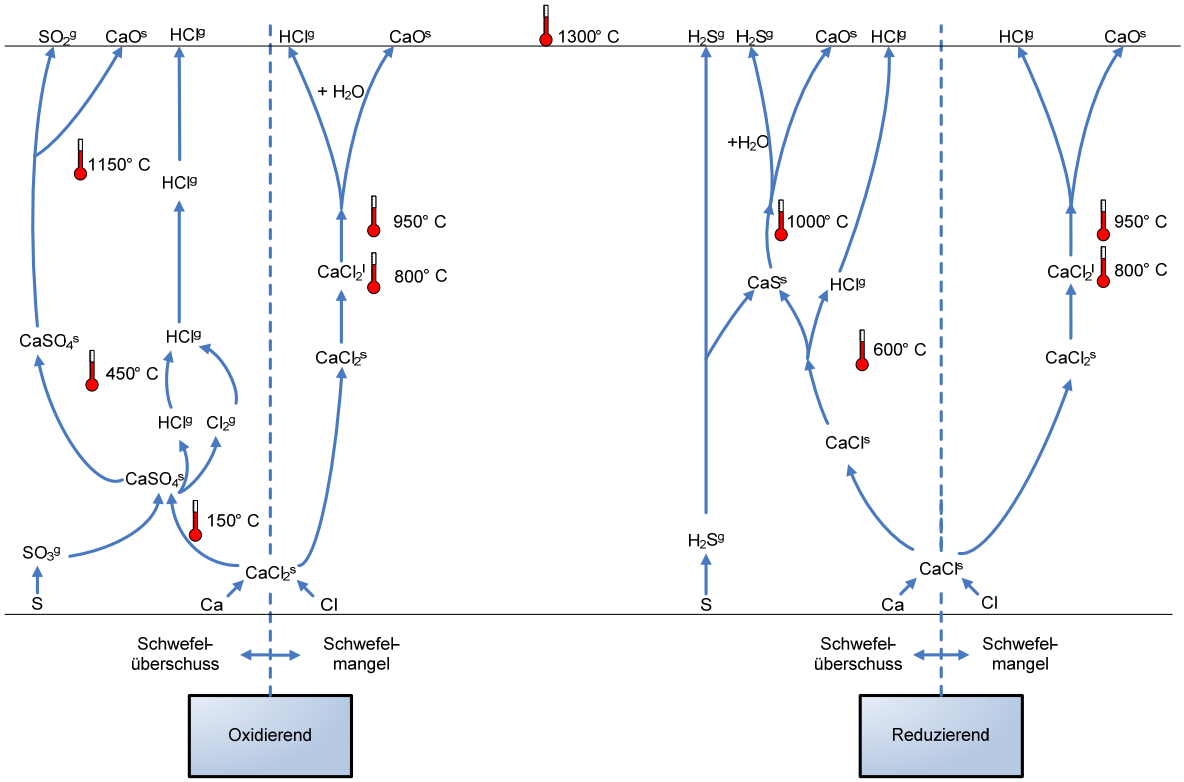

Abb. 4.8 Speziesbildung unter Beteiligung von Kalzium mit Betrachtung von oxidierenden/reduzierenden Atomsphären, Schwefelüberschuss und –mangel bei verschiedenen Temperaturen (bei Wassermangel entfällt die Schwefelsäurebildung) (alle Temperaturangaben gerundet; g=gasförmig, l=flüssig, s=fest)

Insgesamt zeigt sich in der reduzierenden Atmosphäre eine vergleichsweise einfach strukturierte Speziesbildung im Temperaturbereich bis 1.300 °C: Schwefel wird im Wesentlich zu H_2S wird, während Chlor am (Erd-)Alkali (Ca, Na, K) gebunden ist. Im Falle von Ca wird (über eine Zwischenstufe mit CaS) mit dem H_2O aus dem Brennstoff festes CaO als Endprodukt gebildet, Na und K bilden gasförmige Chloride.

In der oxidierenden Atmosphäre ist die Struktur etwas komplexer: Zunächst bilden sich entsprechende (Erd-)Alkali-Chloride, die bei Chlorüberschuss existent bleiben (bei Ca als Feststoff, bei Na und K über fest, flüssig nach gasförmig). Der Schwefel wird bis rund 1.000 °C als Sulfat gebunden (unter 200 °C auch als Schwefelsäure), welches sich dann in SO_2 und bei Na, K ins gasförmige Chlorid, bei Ca ins fest Oxid (CaO) zersetzt.

Die hier beschriebenen Reaktionen mit steigender Temperatur gelten umgekehrt auch mit sinkender Temperatur, da aus thermodynamischer Sicht der Weg der Reaktion keine Rolle spielt.

Die Phasen-Übergänge sind in den obigen Abbildungen als Tendenz zu sehen. In Wirklichkeit ist der Übergang zwischen den Aggregatszuständen fließend. Für die wichtigsten Chloride sei daher in Abb. 4.9 die Dampfdrücke dargestellt.

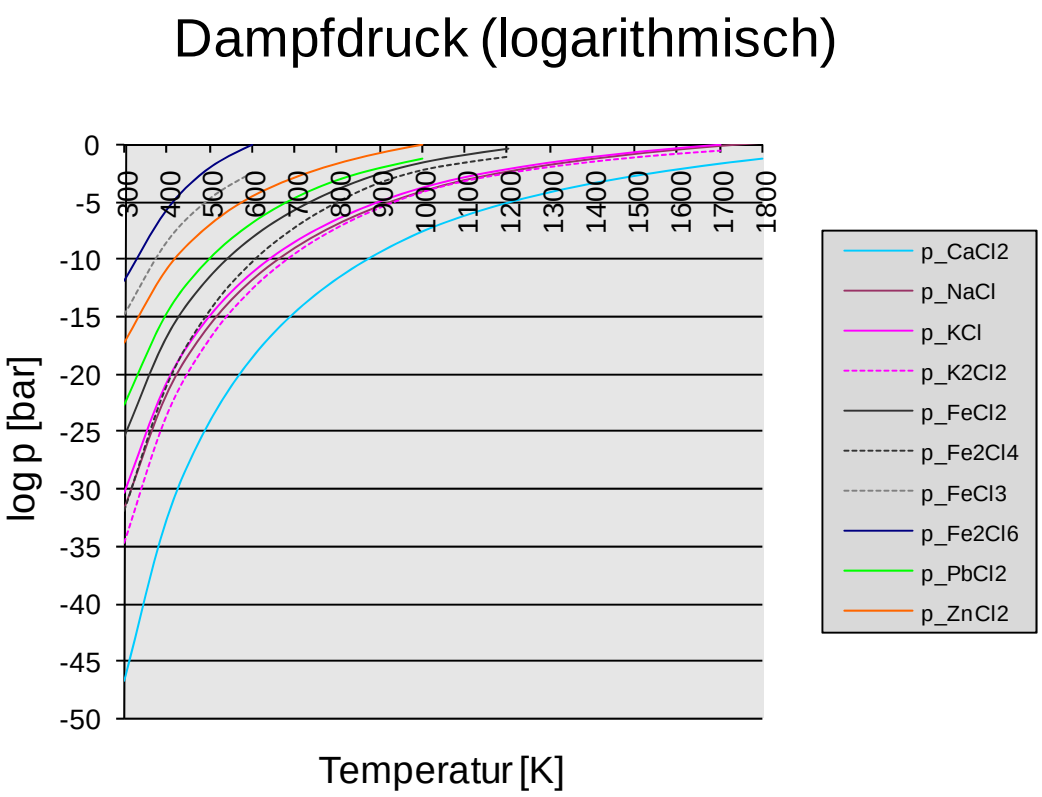

Abb. 4.9: Dampfdrücke der Chloride

5 Beispiele für die Verhältnisse in konkreten Feuerräumen

Die vorstehenden Betrachtungen müssen auf die realen Verhältnisse in Feuerräumen umgesetzt werden. Dabei spielt der Typ der Feuerung (Abb. 5.1) sicherlich eine wichtige Rolle.

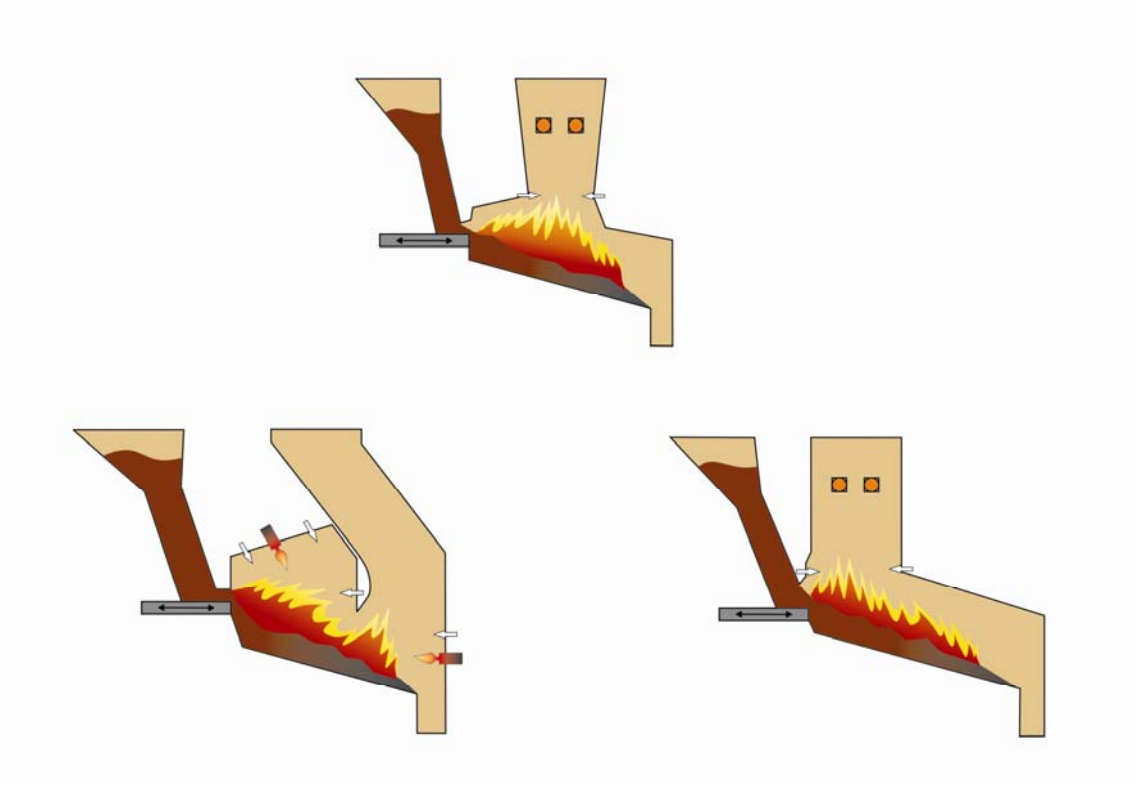

Abb. 5.1: Feuerungstypen: oben = Mittelstromfeuerung, unten links = Gleichstromfeuerung, unten rechts = Gegenstromfeuerung

Es ist leicht erkennbar, dass die unterschiedlichen Verteilungen der Luftmengen im Feuerraum und die unterschiedlichen Feuerraum-Geometrien zu veränderten Verweilzeiten in reduzierenden und oxidierenden Bereichen führen.
Die Simulation von zwei realen Anlagen unterschiedlicher Hersteller, einer Gegenstromfeuerung (Abb. 5.2) und einer Gleichstromfeuerung (Abb. 5.3), zeigt die Strömungsverläufe als Strombänder mit einer Einfärbung entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit.

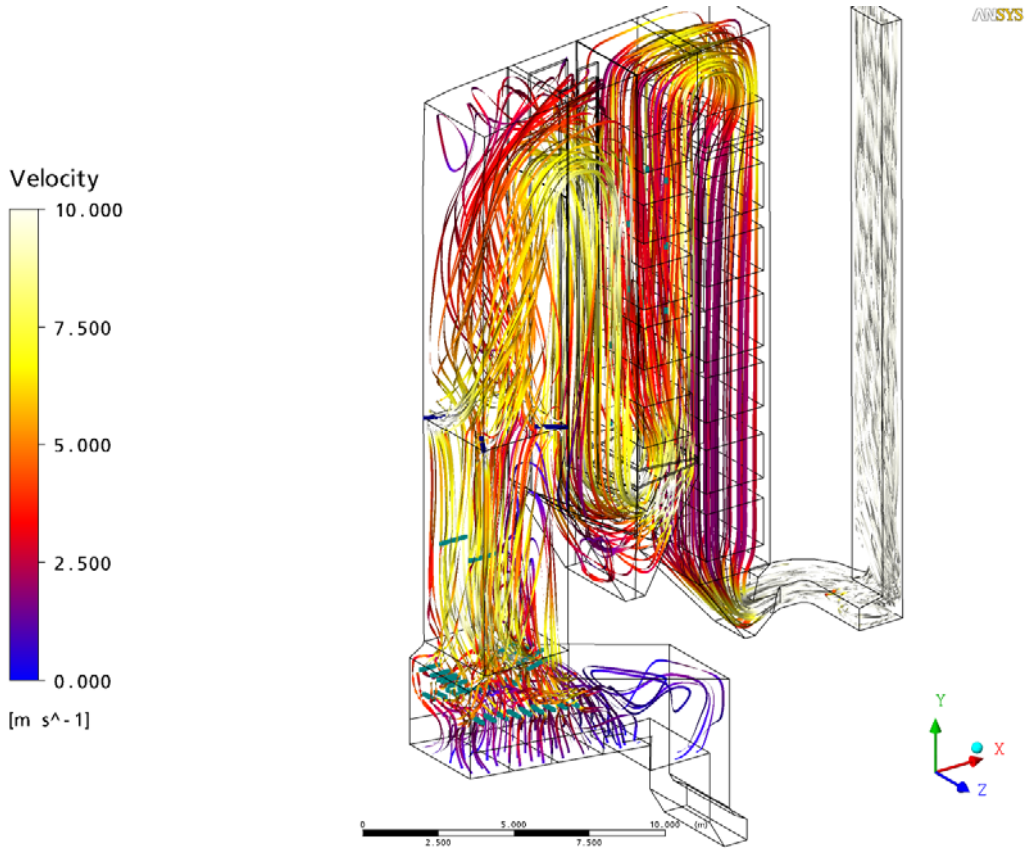

Abb. 5.2: CFD-Simulation der Strömung (mit SNCR) einer Gegenstrom-Feuerung inklusive Kessel

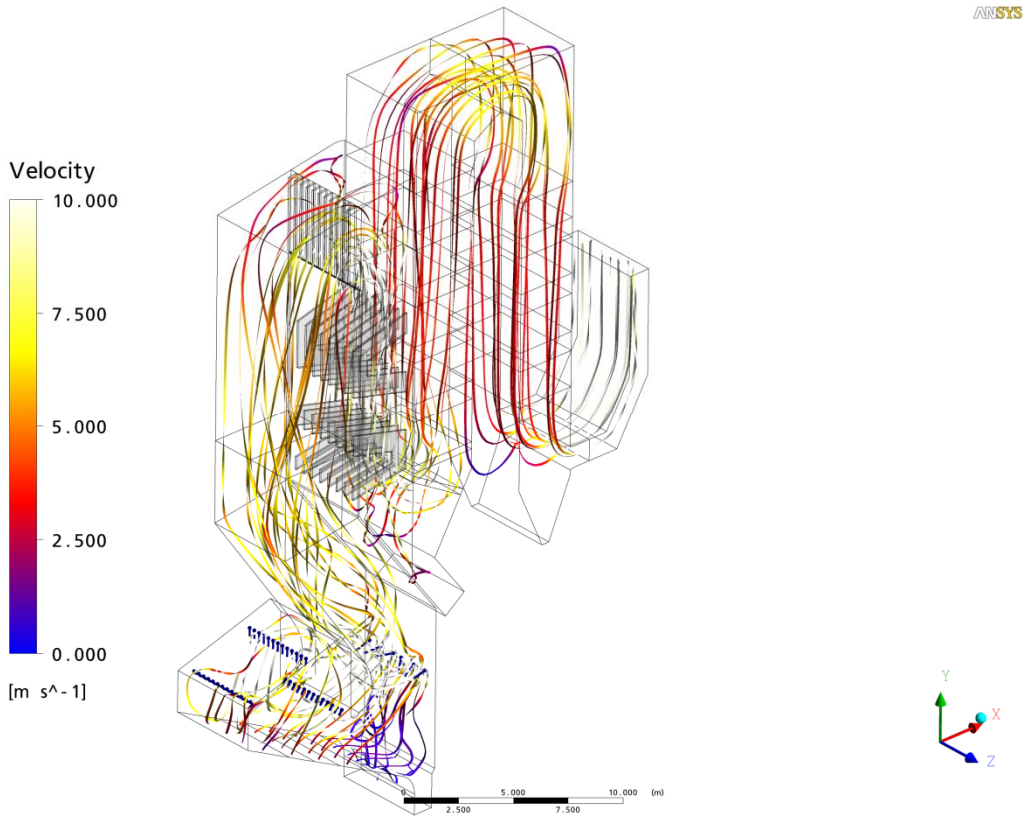

Abb. 5.3: CFD-Simulation der Strömung einer Gleichstrom-Feuerung inklusive Kessel

Es zeigen sich gute Durchmischungen im Feuerraum und eine gleichmäßige Durchströmung im 1. Zug. Der 2. Zug ist nur im Bereich zur Rückwand stark durchströmt, während im Vorderwandbereich nur eine geringe Strömung feststellbar ist. Dies ist für eine 180 ° Umlenkung eine normale Beobachtung. Da im 2. Zug die Wärme zu über 90 % durch Strahlung übertragen wird, hat diese Art der Strömung keinen Nachteil im Bezug auf die Wärmeübertragung. Die 3. Züge der beiden Vertikalkessel sind spätestens im 2. Konvektionsbündel gleichmäßig durchströmt. Die geringen Strömungsgeschwindigkeiten im 4. Zug sind ebenfalls normal und Folge der üblichen Auslegung.

Grundsätzlich können mittels Kopplung zwischen einem Thermodynamik-Programm (z.B.: FactSage) und einem CFD-Programm (z.B.: CFX) die Verhältnisse sich bildender Spezies berechnet werden (Abb. 5.4). Allerdings zeigt sich einerseits, dass die Simulation auch nur für die Feinpartikel stimmen kann [Weghaus, 2006]. Ferner gewinnt man zwar einen Überblick über die Spezies und ihre Gesamtentwicklung, eine detaillierte Betrachtung wird aber unübersichtlich bzw. wenig handlich. Daher macht es Sinn die in den vorhergehenden Abschnitten gemachten Überlegungen für die lokalen Verhältnisse in der Feuerung zu diskutieren. Dafür werden die Majoritätskomponenten, Temperaturen, Geschwindigkeiten und Verweilzeiten dargestellt und das Verhalten der Minoritätskomponenten interpretiert.

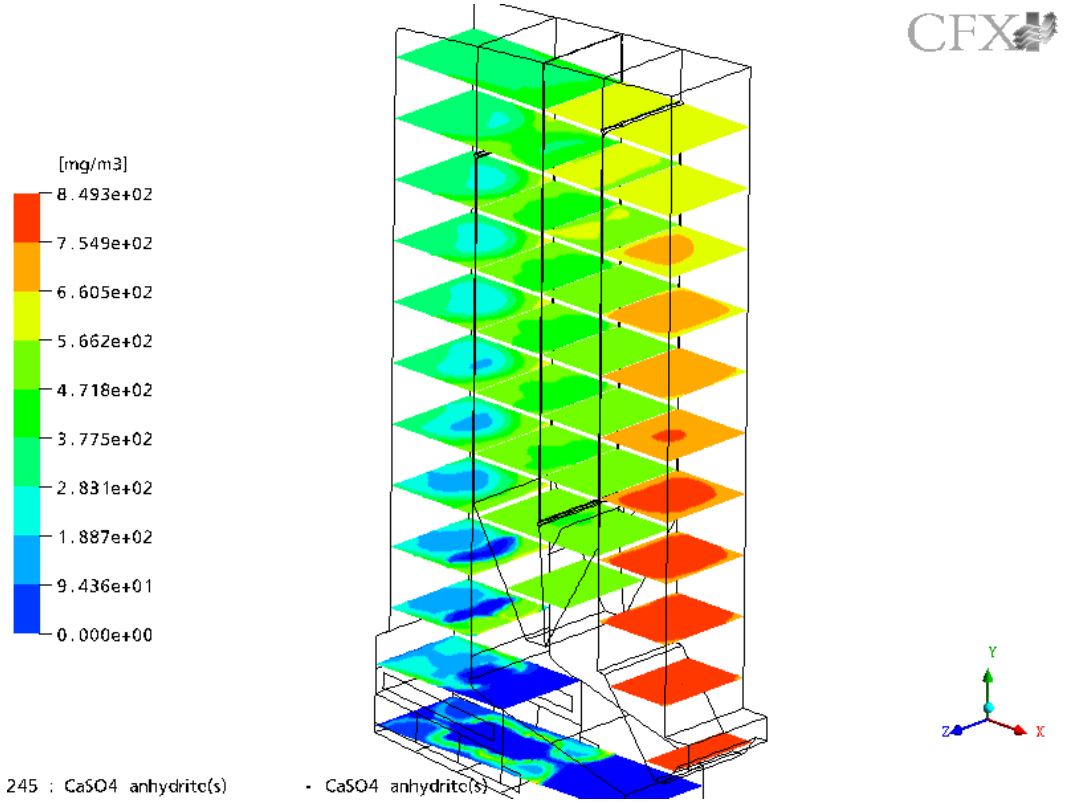

Abb. 5.4: Verteilung von $CaSO_4$ in Feuerung und Kessel bei einer Gegenstrom-Feuerung aus einer CFD-Rechnung mit FactSage-Kopplung

Das Vorliegen reduzierender Atmosphäre ist einerseits durch die Abwesenheit von Sauerstoff und die Anwesenheit von unverbrannten Gasen wie CO und höheren Kohlenwasserstoffen (z.B. C_3H_8) charakterisiert (Abb. 5.5 bis Abb. 5.12).

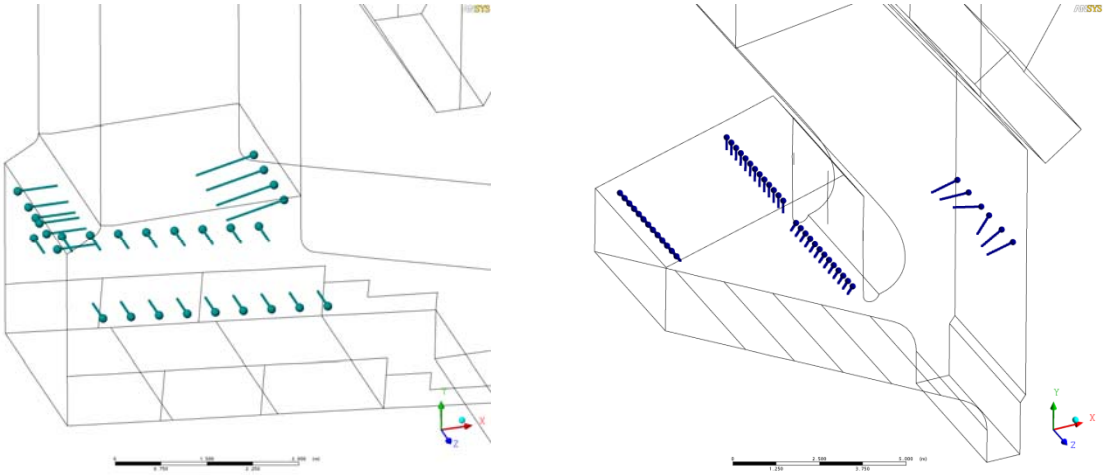

Abb. 5.5: Geometrie der beiden Feuerräume (Gegenstromfeuerung links und Gleichstromfeuerung rechts) mit Eindüspositionen für Sekundärluft und Rezi

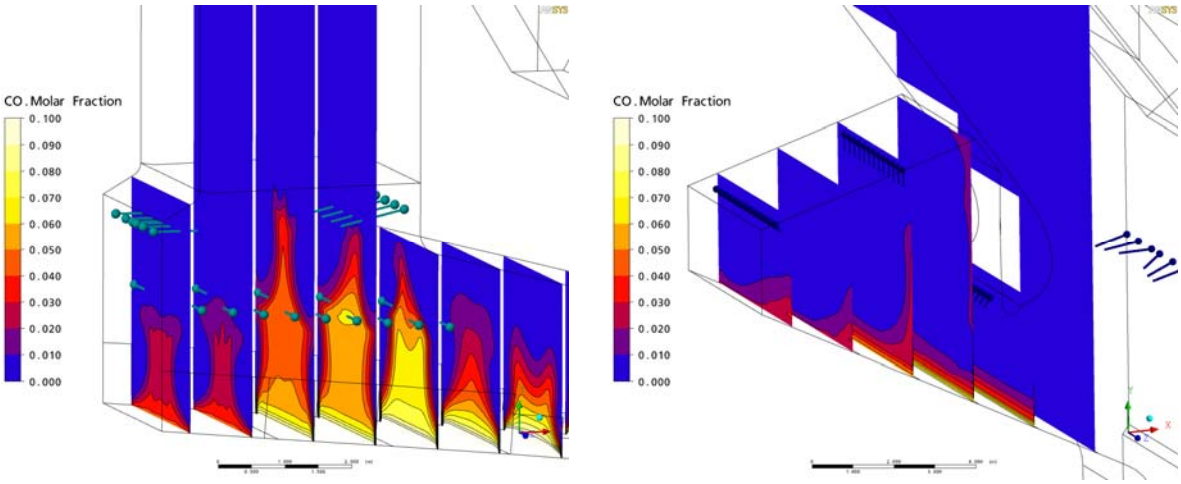

Abb. 5.6: CO-Anteile der Gegenstromfeuerung (links) und der Gleichstromfeuerung (rechts)

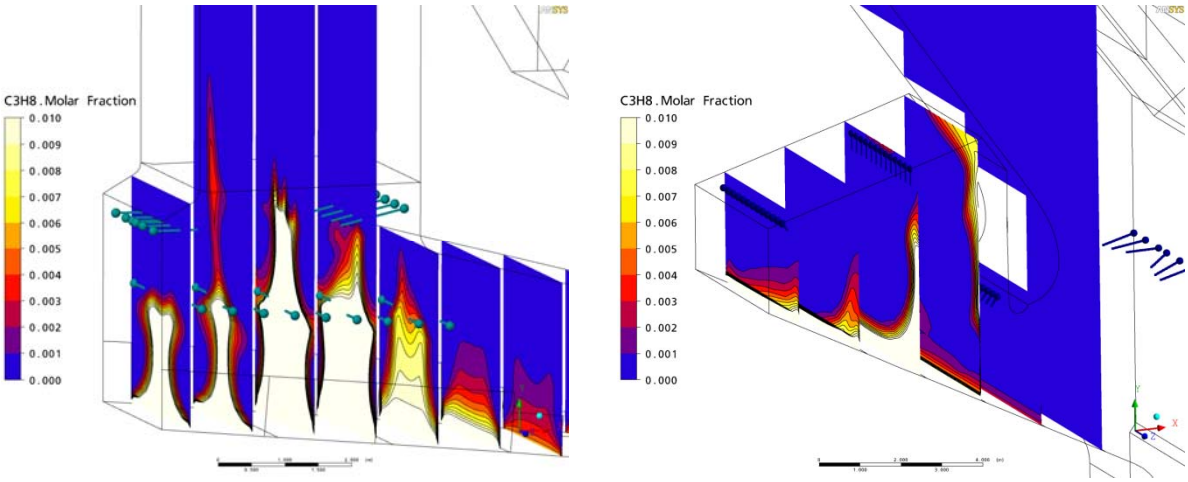

Abb. 5.7: C3H8-Anteile der Gegenstromfeuerung (links) und der Gleichstromfeuerung (rechts)

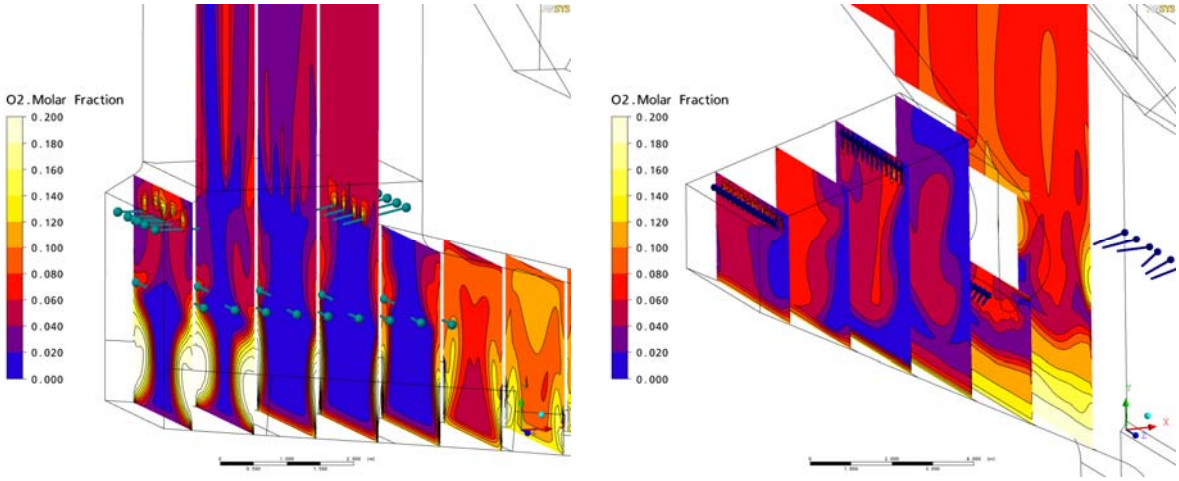

Abb. 5.8: O2-Anteil der Gegenstromfeuerung (links) und der Gleichstromfeuerung (rechts)

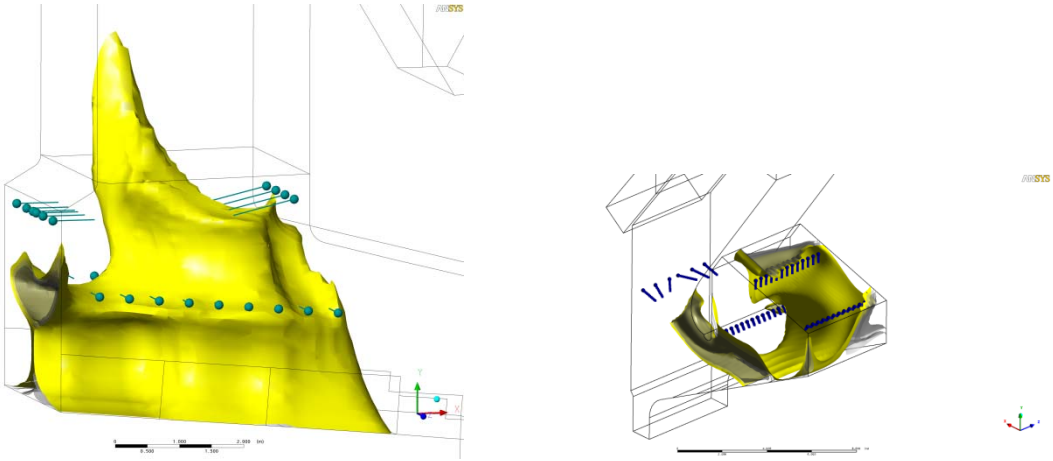

Abb. 5.9: Isoflächen gleichen Lambdas der Gegenstromfeuerung (links) und der Gleichstrom-feuerung (rechts)

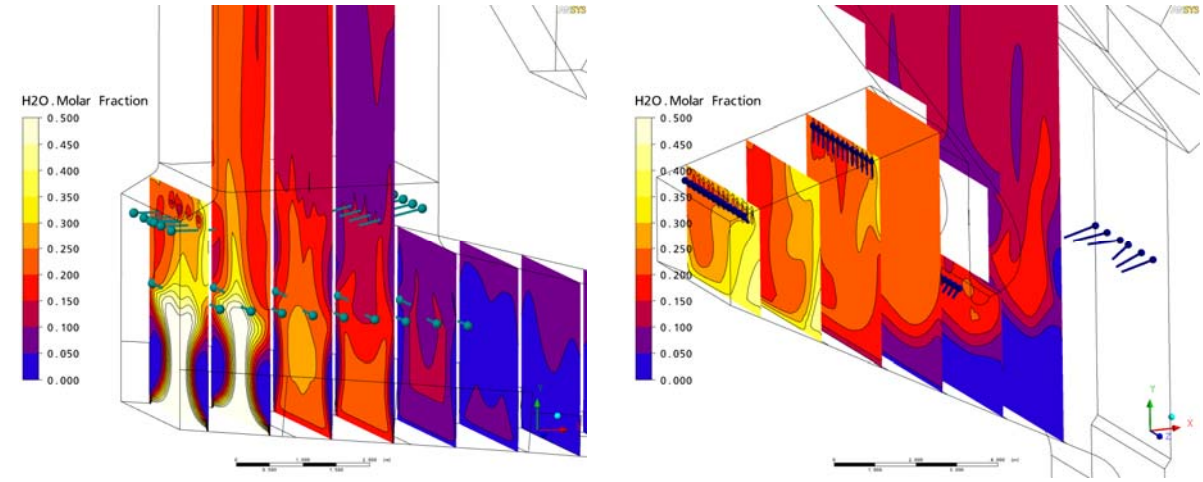

Abb. 5.10: H2O-Anteil der Gegenstromfeuerung (links) und der Gleichstromfeuerung (rechts)

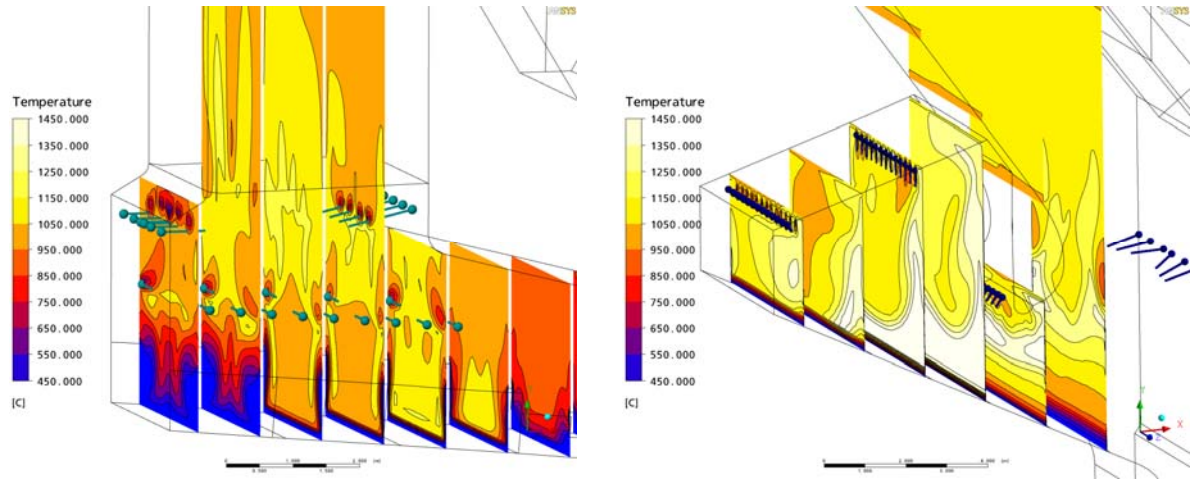

Abb. 5.11: Temperaturen der Gegenstromfeuerung (links) und der Gleichstromfeuerung (rechts)

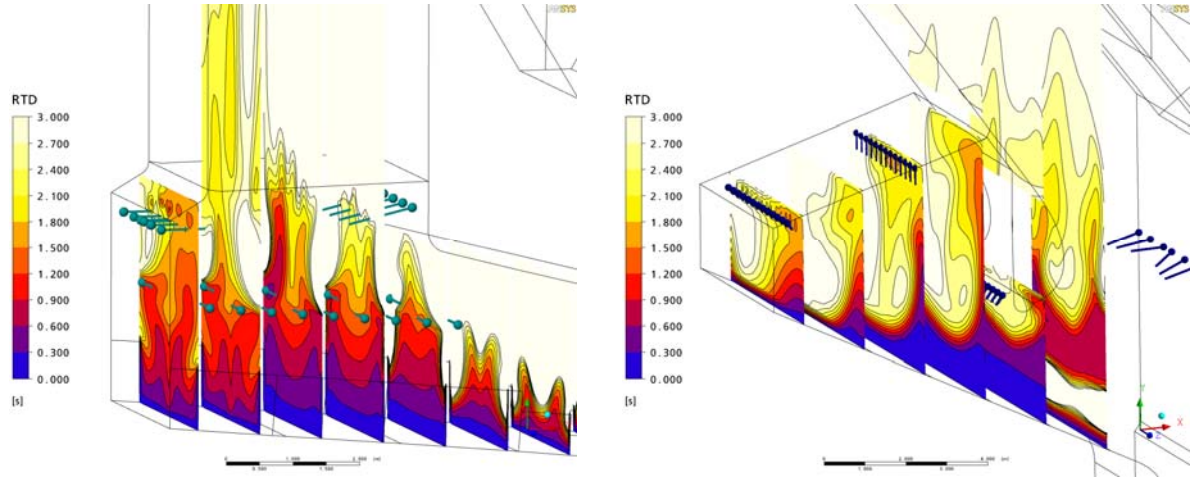

Abb. 5.12: Verweilzeiten der Gegenstromfeuerung (links) und der Gleichstromfeuerung (rechts)

Auf die Betrachtung der kinetischen Verzögerung des CO-Abbrandes wurde bewusst verzichtet, um die reduzierenden Bereiche besser darstellen zu können.

Die Gegenstromfeuerung weist größere reduzierende Bereiche auf. Dies ist im Wesentlichen auf eine geringere Primärluftmenge zurückzuführen. Der Sauerstoffgehalt verhält sich reziprok zum Anteil der Flüchtigen. Sehr übersichtlich wird dieser Zustand durch Darstellung der Iso-Lambdanen für Lambda = 1.

Der Wassergehalt liegt in beiden Feuerungen erwartungsgemäß im vorderen Bereich hoch, in dem die Trocknung des Brennstoffes erfolgt. Die Gleichstromfeuerung erzwingt damit an der Umlenkung vom Feuerraum in den 1. Zug einen etwa gleich hohen Wasserpartialdruck. Demgegenüber können in der Gegenstromfeuerung Spezies nahe der Rückwand mit sehr geringen Wassergehalten in den 1. Zug eintreten.

Die Temperaturen sind in dieser Gleichstromfeuerung merklich höher, als in der Gegenstromfeuerung. Einerseits wird die Strahlung in der Gleichstromfeuerung im Feuerraum stärker eingeschlossen, während sie in der Gegenstromfeuerung direkt in den 1. Zug entweichen kann. Andererseits ist der Feuerraum der Gleichstromfeuerung stärker isoliert, da die seitlichen Verdampferwände nicht den Feuerraum begrenzen, sondern dort eine gemauerte Begrenzung (mit einzelnen Rohren mit einer sehr großen Teilung und starken Isolierung) realisiert wurde.
Die Verweilzeiten unterscheiden sich deutlich. In der Gegenstromfeuerung können Verbrennungsprodukte ohne größere Umwege in den 1. Zug gelangen, während in der Gleichstromfeuerung alle Spezies durch einen gemeinsamen Bereich umgeleitet werden.

Zusammenfassend ergeben sich in dieser Gleichstromfeuerung:

- Höhere Temperaturen im Feuerraum
- Eine gleichmäßigere H2O-Verteilung im Eintritt in den 1. Zug
- Geringere Ausdehnung von Bereichen reduzierender Atmosphäre
- Eine längere Verweilzeit der Spezies bei hohen Temperaturen.

Für Gegenstromfeuerungen gilt das entsprechend Umgekehrte.

Diese Ergebnisse sollen unter Berücksichtigung der Ausführungen der vorhergehenden Abschnitte betrachtet werden.

6 Vorläufige Interpretation

Derzeit muss davon ausgegangen werden, dass, bei unterstellter gleicher Menge an (Erd-)Alkalien (Ca, Na, K) im Brennstoff, die Alkalien (Na, K) für bei Feuerungstypen die gleichen Spezies bilden sollten. Es werden nämlich in beiden Feuerungen die Temperaturen erreicht, um gasförmiges NaCl zu bilden. Messungen haben gezeigt, dass die Gehalte an gasförmigen Alkali-Chloriden in beiden Feuerungen im Bereich von etwa 800 °C etwa gleich hoch sind. In der Gegenstromfeuerung bestehen etwas höhere Chancen im oxidierenden Bereich auch $NaSO_4$ zu erhalten, ferner ist mit höheren Anteilen an H_2S auf Grund der ausgeprägteren Bereiche mit reduzierenden Bedingungen.

Bezüglich des Kalziums (Ca) kann in der Gleichstromfeuerung auf Grund höherer Temperaturen mit einer deutlich höheren Wahrscheinlichkeit festes CaO gebildet werden, bei gleichzeitiger Reduzierung von $CaSO_4$ mit Freisetzung von SO_3. Eine Agglomeration von CaO-Partikeln durch die Umlenkungen nach dem Feuerraum vor dem 1. Zug kann größere Partikel entstehen lassen (auch durch Bindung an Silikate), welche auch bei Temperaturabsenkung nur an ihrer Oberfläche $CaCl_2$ bilden können, da der Stofftransport in das Partikel nur sehr langsam abläuft. Diese Prozesse wären auch eine Erklärung für die extrem geringen Chlorgehalte in den Belägen dieser Gleichstromfeuerung und die sehr geringen Korrosionsgeschwindigkeiten.
In der Gegenstromfeuerung kann die Bildung von CaO nicht so gründlich erfolgen, womit größere Gehalte an $CaCl_2$ verbleiben. Ferner zeigen sich zwischen den hier betrachteten Feuerungen höhere Gehalte an Na und K in den Belägen, so dass offensichtlich in der Gegenstromfeuerung höhere Alkali-Mengen im Kessel unterwegs sind, was die Möglichkeit erhöht, Alkali-Chloride an die Überhitzerrohre zu transportieren, die dort unter Freisetzung von Chlor sulfatiert werden. Eine weitergehende Untersuchung ist hierzu noch erforderlich.

7 Zusammenfassung

Die unterschiedlichen Abfallfraktionen bringen einerseits unterschiedliche Mengen an Chlor mit, andererseits liegt das Chlor als Organik-Chlor oder Anorganik-Chlor vor. Während im Allgemeinen Organik-Chlor, z.B. aus chlorhaltigen Kunststoffen wie PVC oder Textilien, mit der Bildung von HCl einen geringeren Einfluss auf die Korrosion hat, ist das Anorganik-Chlor, z.B. als (Erd-)Alkali- oder Schwermetall-Chlorid in den Fraktionen Feinmüll, Mittelmüll, Organik, PPK, Holz und Hygieneprodukten, offensichtlich stärker für die Korrosion verantwortlich.
Chlor lässt sich in den Kesselzügen einerseits als gasförmiges Chlorid oder als partikuläres Chlorid wiederfinden. Gasförmiges Chlorid liegt gemäß thermodynamischen Berechnungen zunächst im Wesentlichen als NaCl und KCl vor. Partikuläres Chlorid zeigt zwei Maxima: rund 300 nm (Feinpartikel) und 200 µm (Grobpartikel).
Die Feinpartikel bestehen im Wesentlichen aus NaCl und KCl und dürften Sekundärpartikel aus Kondensation und Agglomeration der Gasphase sein. Die Grobpartikel setzt sich vor allem aus (Alumo-)Silikaten und Kalzium-Sulfaten (teilweise: -Chloriden) zusammen.
Die Umwandlung der im Brennstoff vorliegenden Spezies, sofern sie nicht in der Schlacke verbleiben oder als Grobpartikel ausgetragen werden, liefert bei einer thermodynamischen

Analyse in der reduzierenden Atmosphäre die gasförmigen Produkte H_2S, NaCl/KCl und festes CaO (unter 1.000 °C festes $CaCl_2$ und CaS) und in einer oxidierenden Atmosphäre gasförmiges SO_2 und NaCl/KCl (unter 1.000 °C festes $NaSO_4$) sowie festes CaO (unter 1.000 °C festes $CaCl_2$ und $CaSO_4$). Die Verteilung von Sulfaten und Chloriden hängt vom freigesetzten Schwefel-Chlor-Verhältnis ab. Der Hauptunterschied zwischen Na/K und Ca ist die Bildung fester Ca-Produkte, wogegen Na/K-Produkte in weiten hier relevanten Temperaturbereichen gasförmig vorliegen. Agglomerierte Feststoffe, hier also Ca-haltige, können dann nur noch sehr schwer sulfatiert werden und setzen daher weniger Chlor frei.

Die Simulation von unterschiedlichen Feuerräumen zeigt die unterschiedlichen Verhältnisse. Die beiden Extreme Gegenstromfeuerungen und Gleichstromfeuerungen unterscheiden sich für die beiden hier untersuchten realen Anlagen insbesondere durch die Lage und Verweilzeit der reduzierenden und oxidierenden Bereiche. Insgesamt ist die Verweilzeit vor der Zugabe der letzten Luftmengen (d.h. letzte Sekundärluft und die Primärluft der hinteren (Walzen-)Rost-Zonen) bei der hier betrachteten Gleichstromfeuerung deutlich höher und dies bei höheren Temperaturen. Durch die stärkere Isolation des Feuerraumes entstehen höhere Feuerraumtemperaturen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit einer CaO-Bildung. Die Gegenstromfeuerung zeigt größere reduzierende Bereiche, folglich mit einer geringeren Sulfat-Bildung.

Abschließende Aussagen können noch nicht gemacht werden, allerdings sind mit der Art der hier vorgestellten Untersuchung die Weichen für weitere vielversprechende Ergebnisse gestellt. Dies betrifft auch den noch erforderlichen Vergleich mit einer Mittelstromfeuerung.

8 Literatur

1. DEUERLING, CHR.; MAGUHN, J; NORDSIECK, H.; BENKER, B.; ZIMMERMANN, R.; WARNECKE, R.: Veränderung der Chlorid-Fracht durch Schwefelzugabe zur Vermeidung von Korrosion im Kessel. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2007 in Frankfurt/Main..* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2007

2. DEUERLING, CHR.; MAGUHN, J; NORDSIECK, H.; BENKER, B.; ZIMMERMANN, R.; WARNECKE, R.: Investigation of the Mechanisms of Heat Exchanger Corrosion in a Municipal Waste Incineration Plant by Analysis of the Raw Gas and Variation of Operating Parameters. In: ECI – Engineering Conference International (Hrsg.): *Heat Exchanger Fouling and Cleaning 2007 – Tagung am 01.-06. Juli 2007 in Tomar, Portugal.* New York: ECI, 2007

3. HORN, S.; HAIDER, F.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront – Modell für die Korrosion im Bereich 300°C bis 500°C Rohrwandtemperatur. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2007 in Frankfurt/Main..* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2007

4. MARZI, T.; WARNECKE, R.: Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg.* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

5. WARNECKE, R.: Einflüsse von Konstruktion und Verfahrenstechnik auf die rauchgasseitige Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. In: Born, M. (Hrsg.): *Dampferzeugerkorrosion.* Freiberg: Saxonia, 2005

6. WARNECKE, R.; DEUERLING, CHR.; HAIDER, F.; HORN, S.; MAGUHN, J.; MÜLLER, V.; NORDSIECK, H.; WALDMANN, B.; ZIMMERMANN, R.: Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in Anlagen mit belasteten Brennstoffen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *32. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse - Schäden in der Kraftwerkstechnik – Tagung am 09.-10. Oktober 2006 in Würzburg.* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

7. WEGHAUS, M.; NORDSIECK, H.; WARNECKE, R.: Vergleich von thermodynamischen Berechnungen und Praxis-Messungen von Chlorid-Flugstäuben in den Kesselzügen – Ist die Thermodynamik praxisrelevant? In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg.* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006