

Wärmeübertragung und Korrosion - Konkurrierende Ziele?

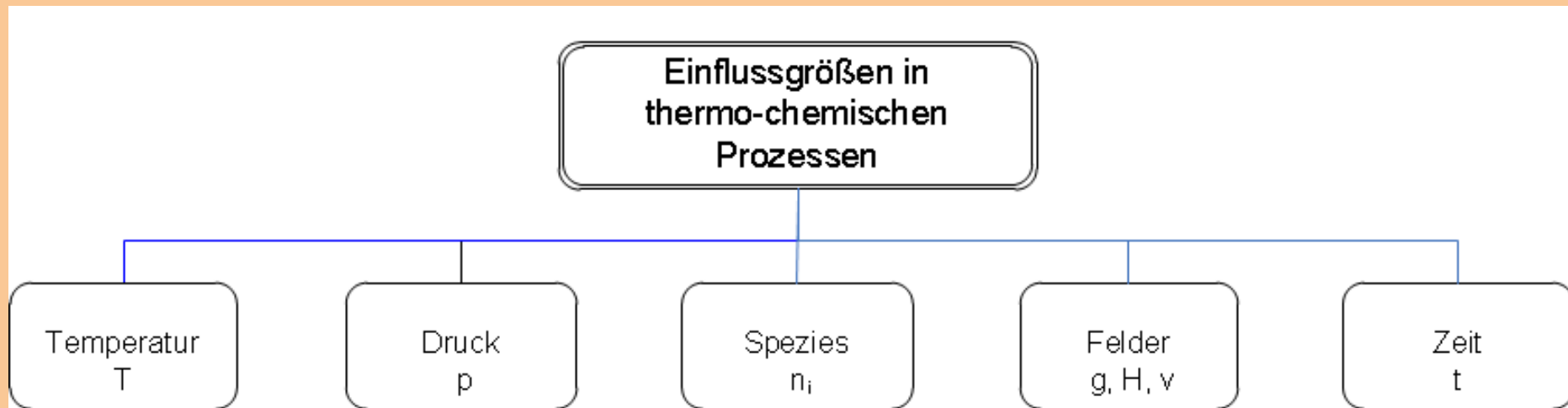
Dr. Ragnar Warnecke, GKS

Inhalt

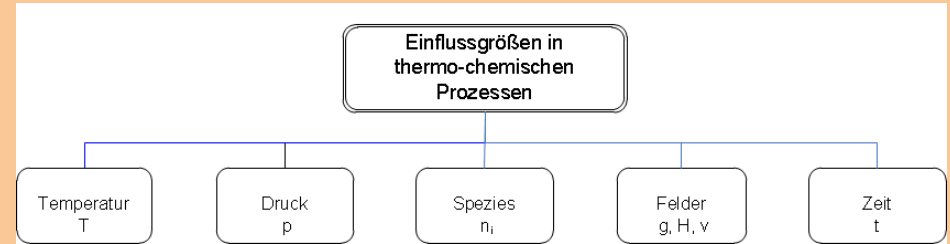
1. Einflussgrößen thermo-chemischer Prozesse
2. Korrosionsdiagramm – Wärmeübertragung und Korrosion
3. Effizienz – Wärmeübertragung und Korrosion
4. Zusammenfassung und Ausblick

1. Einflussgrößen in thermo-chemischen Prozessen

(z.B. Wärmeübertragung und Korrosion)



Einflussgrößen



Gilt:

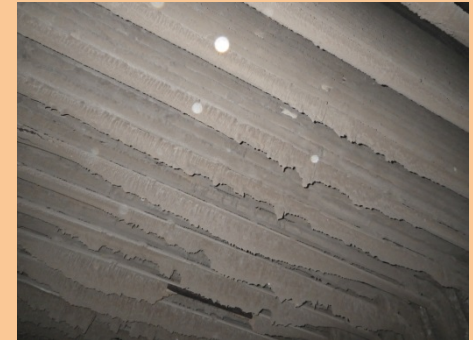
- auf der energieaufnehmenden Seite (z.B. Wasser/Dampf):
variabel: **T, p, (v, t)**
- auf der energieabgebenden Seite (z.B. Rauchgas):
variabel: **T, n_i, v, t**

Einflussgrößen

	Wasser-Dampf-Seite		Rauchgas-Seite	
	variabel	quasi-konstant	variabel	quasi-konstant
Temperatur	X		X	
Druck	X			X
Spezies		X	X	
Felder	[X (Geschwindigkeit)]	X (Gravitation, elektr. Felder ...)	X (Geschwindigkeit)	X (Gravitation, elektr. Felder ...)
Zeit		X	X	

Prozesse bei Wärmeübertragung

(auf der Rauchgasseite)



$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = \frac{\lambda}{s} \cdot A \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\dot{Q}_{\text{Konvektion}} = \alpha \cdot A \cdot (T_2 - T_1)$$

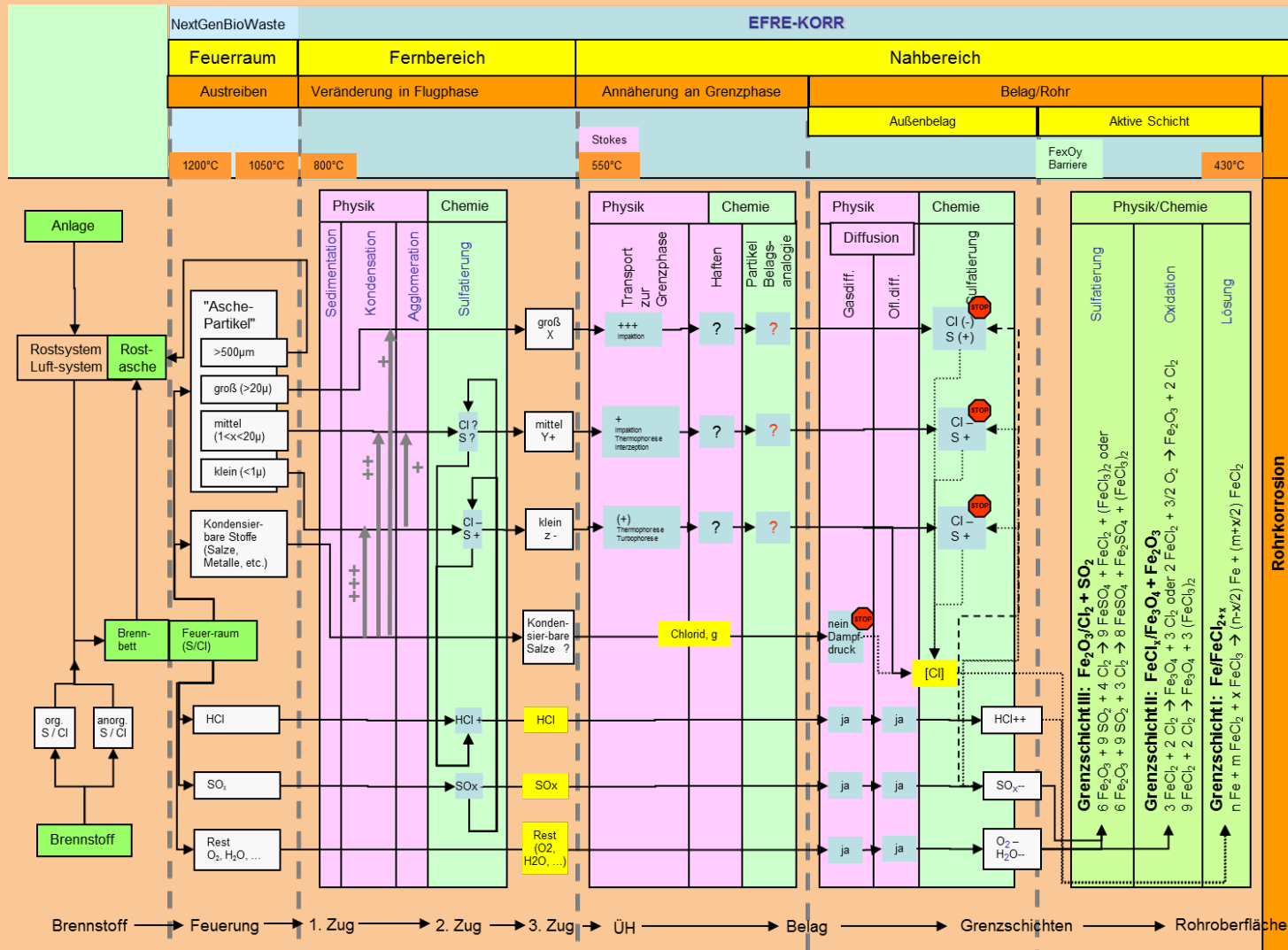
$$\dot{Q}_{\text{Strahlung}} = \varepsilon \cdot e_{12} \cdot A \cdot C'_s \cdot (T_2^4 - T_1^4)$$

Strahlungs- züge (Gasseite):	Strahlungs- züge (Rohrseite):	Konvektions- teil (Gasseite):	Konvektions- teil (Rohrseite):
0%	93%	1%	99%
4%	0%	37%	0%
95%	7%	62%	1%

- Hinweise:
- Beispielrechnung
 - Strahlung spielt auch im Belag durch die Porosität eine Rolle (ferner wurde hier die Wellenlängenbetrachtung für fluide Strahler vereinfachend integriert)
 - im Alpha der Konvektion ist Verdampfung und Reaktion integriert (Wasserseite ist hier nicht betrachtet)

Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Prozesse bei Korrosion



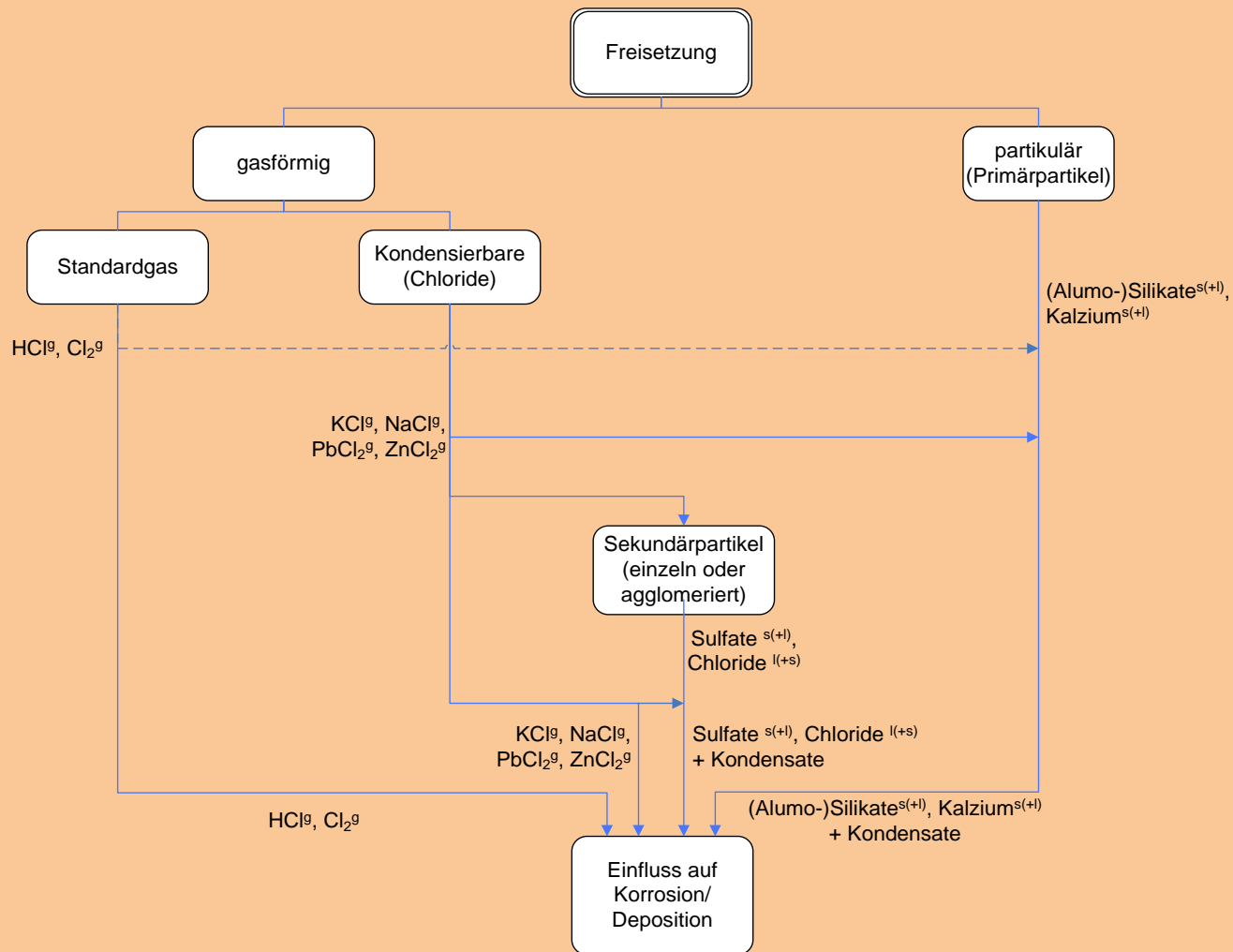
Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Chlor im Abfall

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	9,5	14,3	2,70
	Sonstige Kunststoffe			
Textilien	Textilien	5,2	12,0	1,01
	Schuhe			
Verbunde	Sonstige Verbunde	10,5	9,4	3,40
	Verbundverpackungen			
	Elektronikschrott			
	Staubsaugerbeutel Renovierung			
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

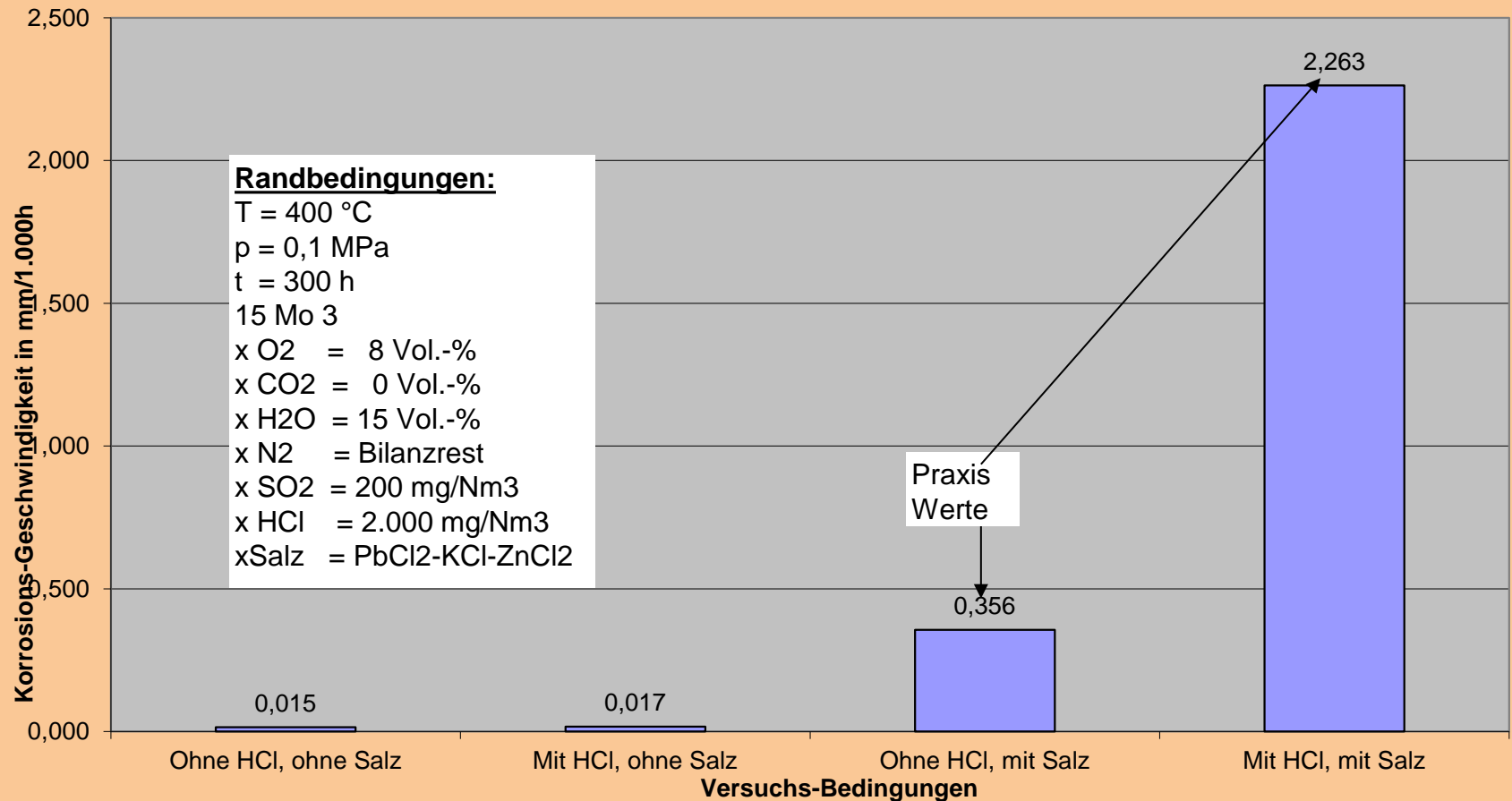
AUS: WARNECKE, R.; HORN, S.; WEGHAUS, M.: Feuerungssimulation zur Aufdeckung korrosiver Chloride.
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Tagung am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008

Gesamtverständnis



Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Bewertung chemischer Einflussfaktoren



M. Spiegel; R. Warnecke, 2005

Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Was ist eine „normale“ Korrosionsgeschwindigkeit für MVA o.ä.?

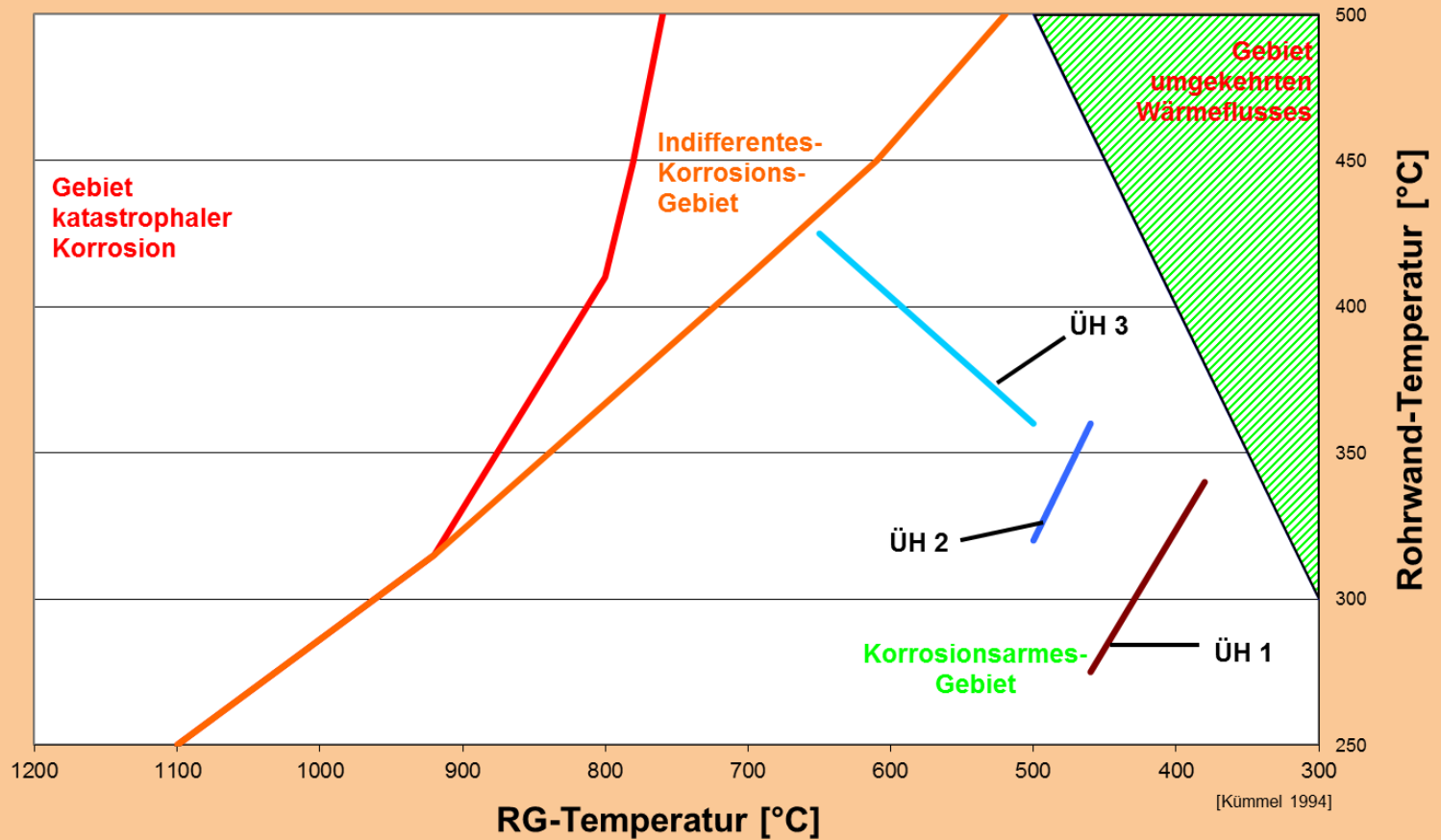
Brennstoff:		Hausmüllähnlicher Abfall (≤ 1 Mas.% Brennstoff-Chlor)							
Wärmeübertrager (einzelne Rohrreihen mit den höchsten H ₂ O-Temperaturen können stärker korrodieren):		Verdampfer-Membranwand (gecladdet)	Verdampfer-Schott (m. Schutzschalen oder FF)	End-ÜH-Schott (m. Schutzschalen oder FF)	Verdampfer-Bündel (ggf. m. Schutzschalen)	End-ÜH-Bündel (m. Schutzschalen, Gleichstrom)	ÜH-Bündel (m. Schutzschalen, Gleichstrom)	Vor-ÜH-Bündel (m. Schutzschalen)	Eco
Übliche Lage im Kessel (horizontal/vertikal Kessel)		oberer 1. Zug	2. Zug	2. Zug	3./4. Zug	3./4. Zug	3./4. Zug	3./4. Zug	4. Zug
mittlere T, RG	[°C]	900	750	750	650	650	550	450	300
mittlere T, Rohrwand	[°C]	265	265	410	265	410	370	330	201
mittlere T, H ₂ O	[°C]	260	260	400	260	400	360	320	200
Soll-Standzeit	[a]	10	10	2	8	3	6	8	25
"normale" Korrosionsraten (bis zum Bauteil-Versagen - Restwandstärke "0")	[mm/kBh]	0,058	0,064	0,321	0,080	0,214	0,107	0,080	0,021
"Zuschlags-"Korrosionsraten (bei vorbeugendem Austausch)	[mm/kBh]	0,038	0,045	0,224	0,056	0,150	0,075	0,056	0,013

kBh = 1.000 Bh

Erfahrungswerte für „akzeptable (normale)“ Standzeiten

Zusammenhang von Korrosion und WÜ

Korrosionsdiagramm - Urversion



Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

2. Korrosionsdiagramm – Wärmeübertragung und Korrosion

Basis des Korrosionsdiagramms ist das
BMFT-Forschungsprojekt (Fz. 1400027/1):
„Maßnahmen zur Minderung feuerraumseitiger Korrosion“
bis 1982

Bearbeiter waren:

- Stadtwerke Düsseldorf (MVA Düsseldorf-Flingern)
- VKW – Vereinigte Kesselwerke AG, Düsseldorf
- Ferdinand Lentjes, Düsseldorf

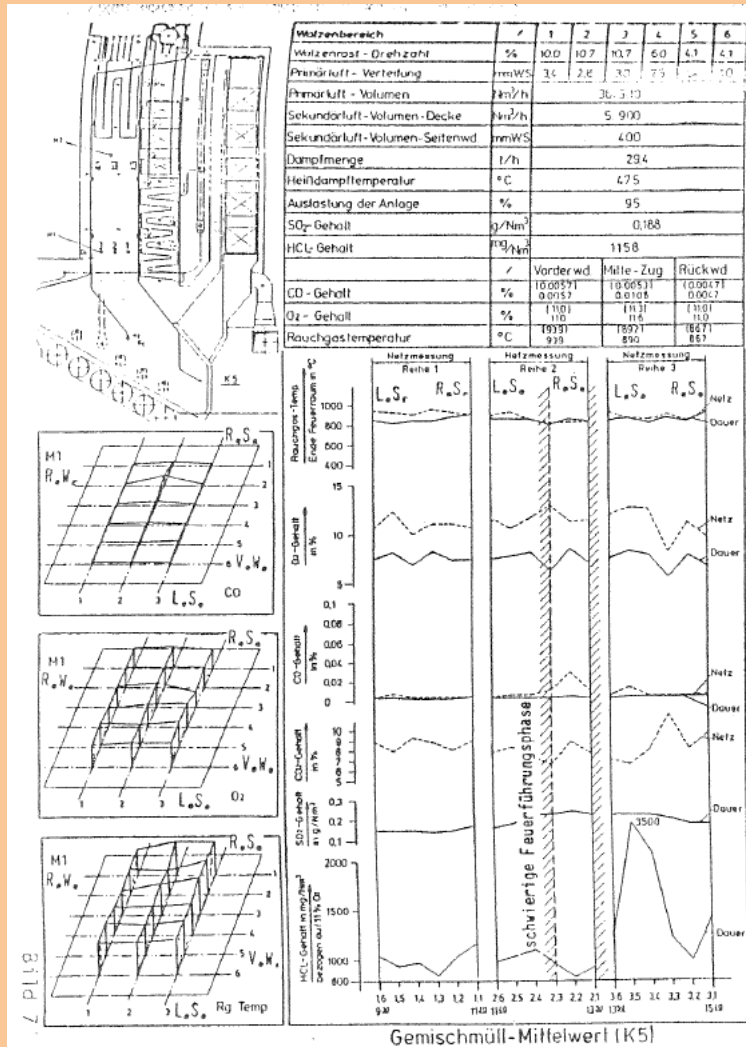
Untersuchte Anlagen

Untersucht wurden folgende Anlagen:

- MVA Düsseldorf-Flingern
- MVA Stockholm-Högdalen
- MVA Göppingen
- MVA Rosenheim
- MVA Hameln
- MVA Berlin-Ruhleben
- MVA Oberhausen-Niederrhein

- ROW Wesseling (Raffinerieabfall)
- GSB Ebenhausen (Sondermüll)
- RWE Frimmersdorf (Braunkohle)

Untersuchungen



mg/g Flugasche	1962	1965	1971
-	(Versuchskessel)		(Stichproben)
Na	-	-	7
K	-	-	18
Cl	1	4,3	20

VKW-Bericht – Band 1, Seite 81

Ferner (auf insgesamt rund 800 Seiten):

- Müllanalysen
- Belagsanalysen
- E-Filter-Analysen
- Vermessung zahlreicher verfahrenstechnischer Größen

VKW-Bericht – Band 2, Seite 263

Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Rückschluss auf Brennstoff-Chlor

Aus der Analyse der Messdaten ergibt sich ein Brennstoff-Chlorgehalt in den untersuchten Anlagen von ≤ 1 Mas.-%

Joachim Kümmel veröffentlicht 1994 im Rahmen einer VDI-Tagung erstmals das Korrosionsdiagramm:

Kümmel, J. : Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen.
In: Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, Seminar -
Düsseldorf, 21./22.2.1994. Düsseldorf: VDI Bildungswerk, 1994

Da das „Flingernsche-Korrosionsdiagramm“ im wesentlichen auf den Berichtsdaten des BMFT-Berichtes beruht, ergänzt um einige weitere Daten von J. Kümmel, gilt das Korrosionsdiagramm für Brennstoff-Chlor ≤ 1 Mas.-%

Reaktionsgeschwindigkeit

$$\dot{r} = k \cdot \Delta c_a$$

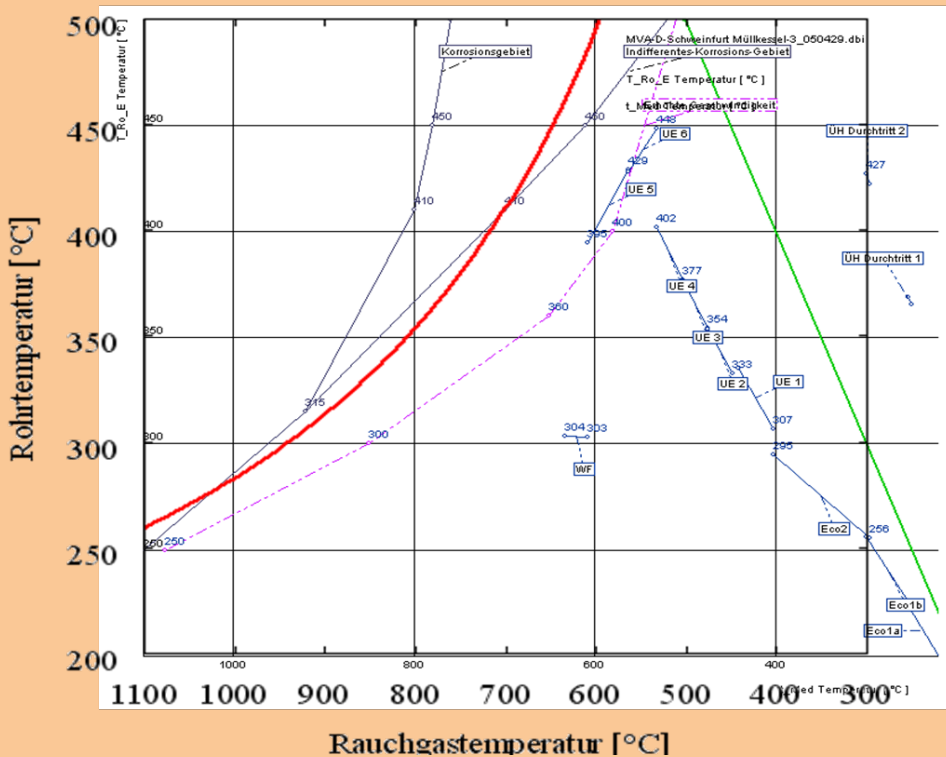
$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_R^0}\right)\right)$$

HAIDER, F.; HORN, S.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburg-Korrosionssonde. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Technikforum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008

Korrosions-Diagramm und Theorie

$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_R^0}\right)\right)$$

↑
↑
↑
↑

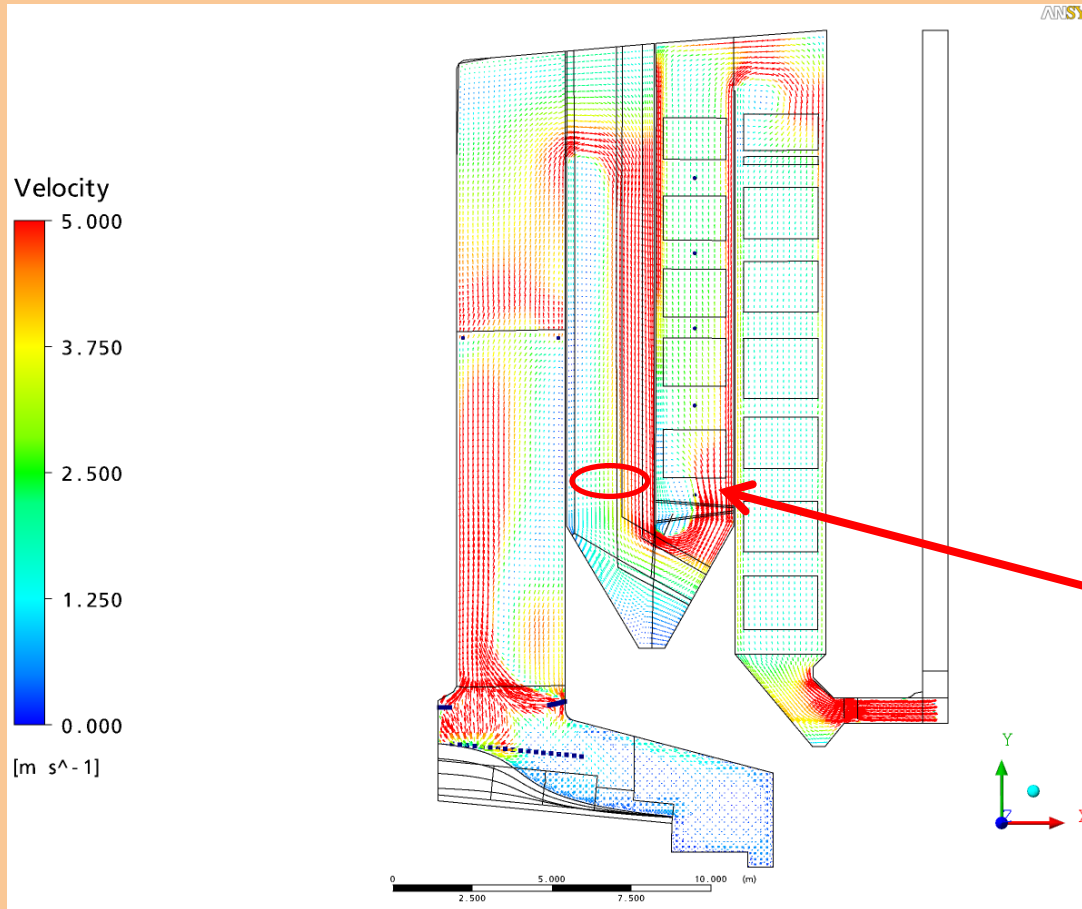


HAIDER, F.; HORN, S.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburger-Korrosionssonde. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Technikforum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008

Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Feuerung und Kessel*, München, 2015

Erste Erweiterung des KD

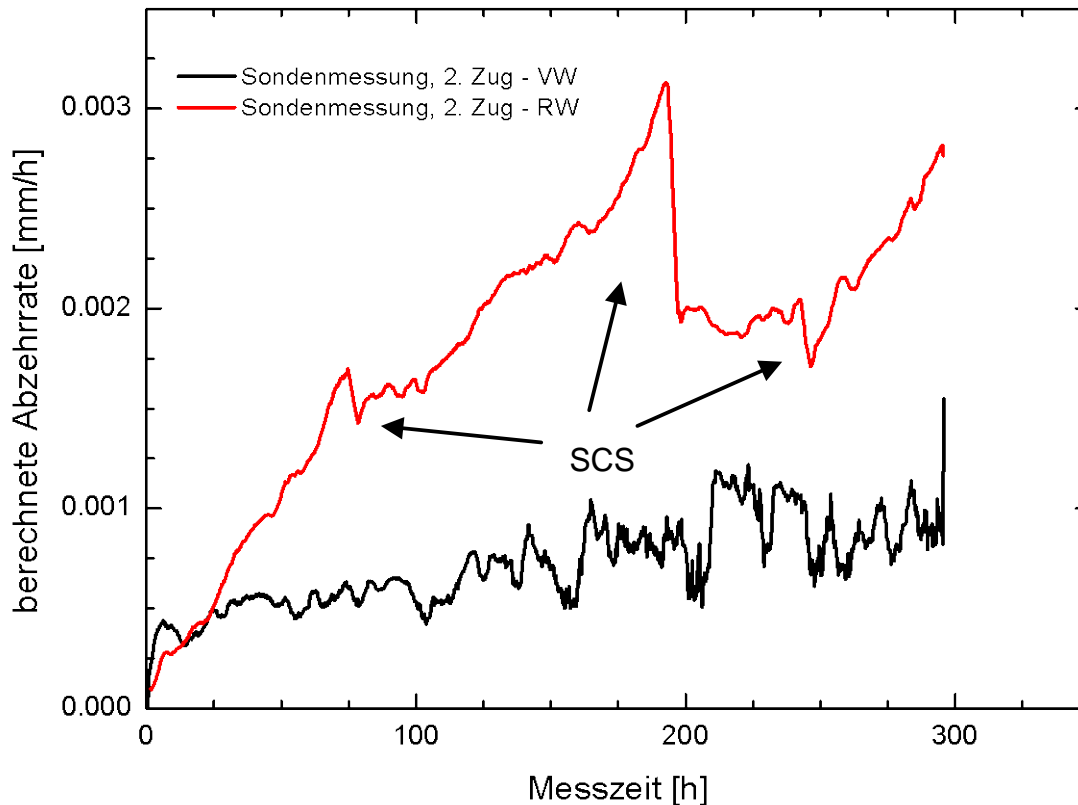
(Rauchgasgeschwindigkeit)



Erhöhte Abzehrrate an
ÜH in Rückwandnähe im
3. Zug

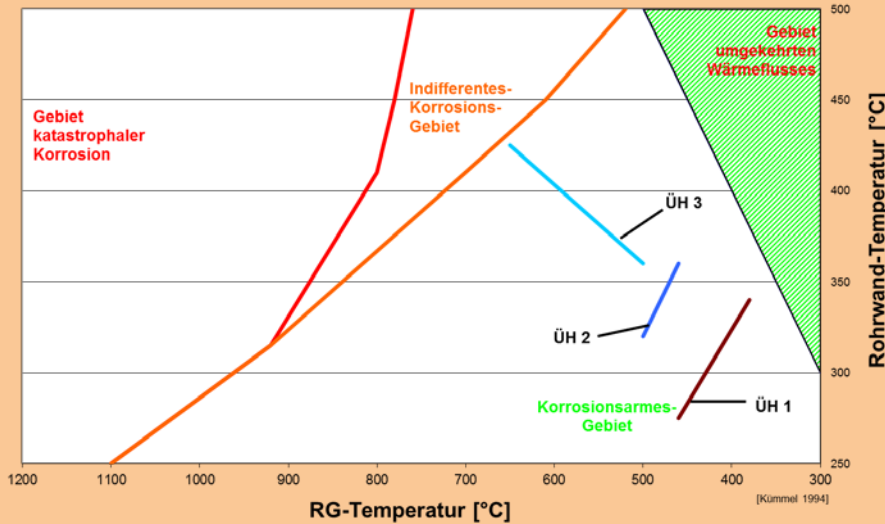
Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Messungen mit Korrosionssonde



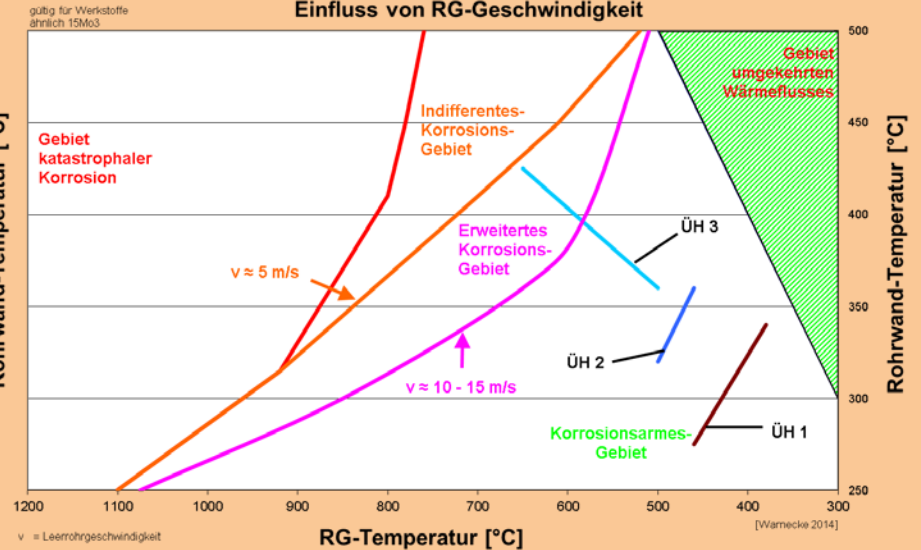
Korrosions-Diagramm und RG-Geschwindigkeit

Korrosionsdiagramm



Korrosionsdiagramm [Kümmel 1994]

Korrosionsdiagramm erweitert um Einfluss von RG-Geschwindigkeit



Erweitertes Korrosionsdiagramm [Warnecke 2003]

$$k = k_0 \exp(-\Delta G_1 (\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0})) \cdot \exp(-\Delta G_2 (\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_R^0})) \cdot c \cdot v$$

Kein Erosionseffekt!

Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

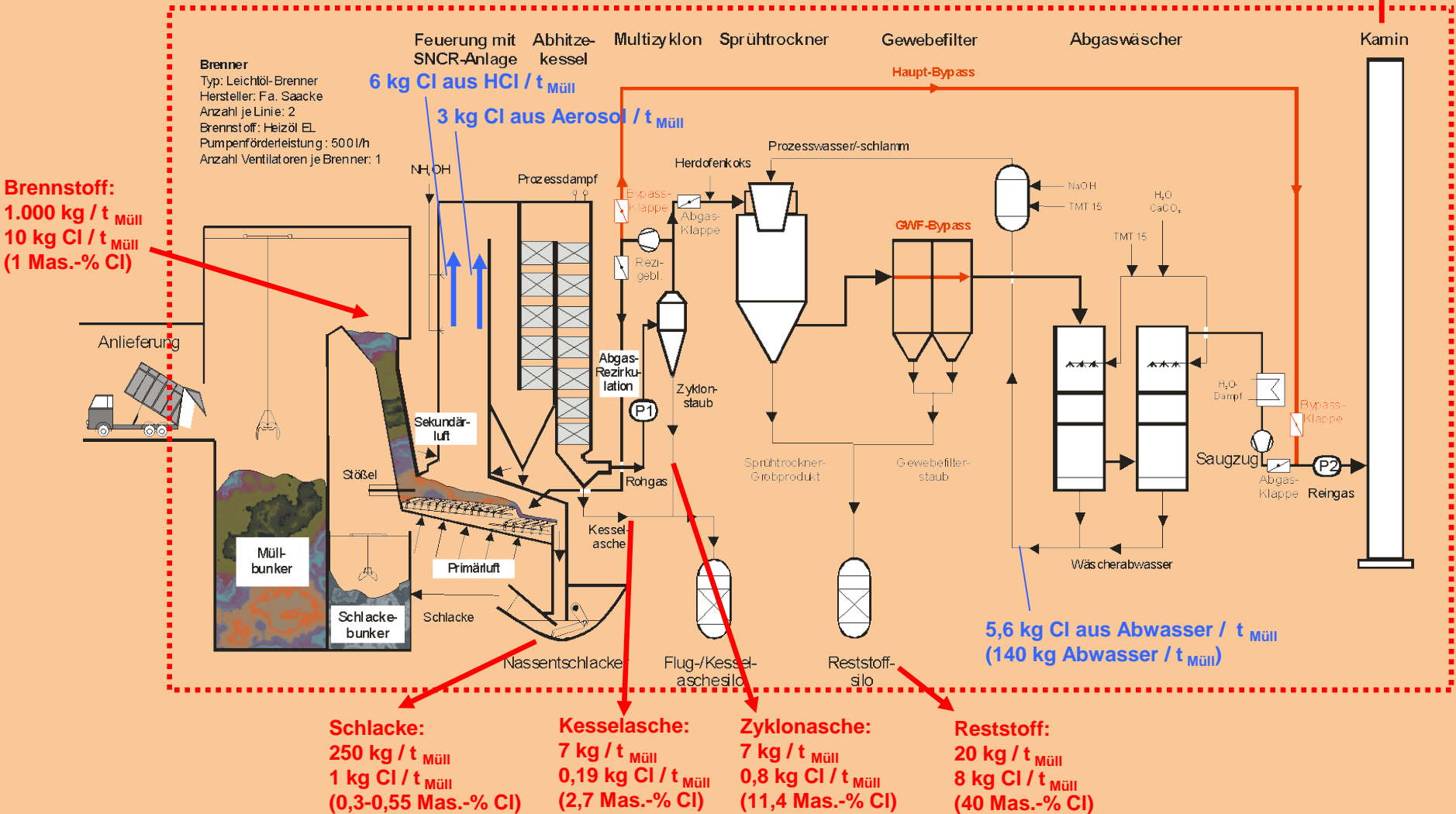
Zweite Erweiterung des KD

Bisher spielt der Chlorgehalt im Korrosionsdiagramm keine Rolle:
Basis war bis dahin die phänomenologische Betrachtung von Anlagen
mit einem Chlorgehalt bis 1 Mas.-% Cl im Brennstoff

Makro-Chlor-Bilanz

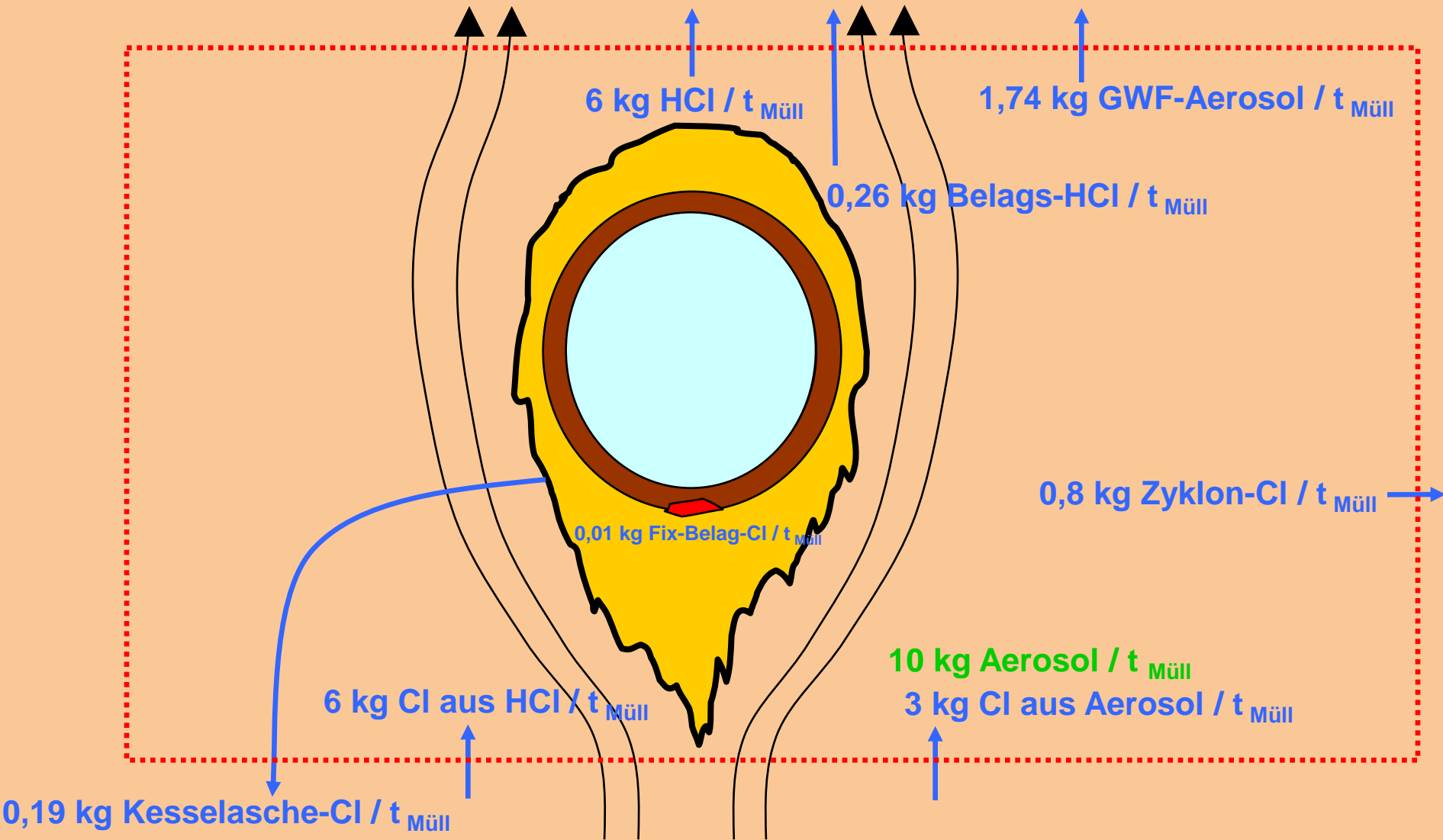
(Vorgabe: $5.000 \text{ m}_n^3 \text{ RG} / \text{t}_{\text{Müll}}$; $2 \text{ g Aerosol} / \text{m}_n^3$)

Reingas:
 $6.000 \text{ kg} / \text{t}_{\text{Müll}}$
 $0,01 \text{ kg Cl} / \text{t}_{\text{Müll}}$
 (0,00017 Mas.-% Cl)



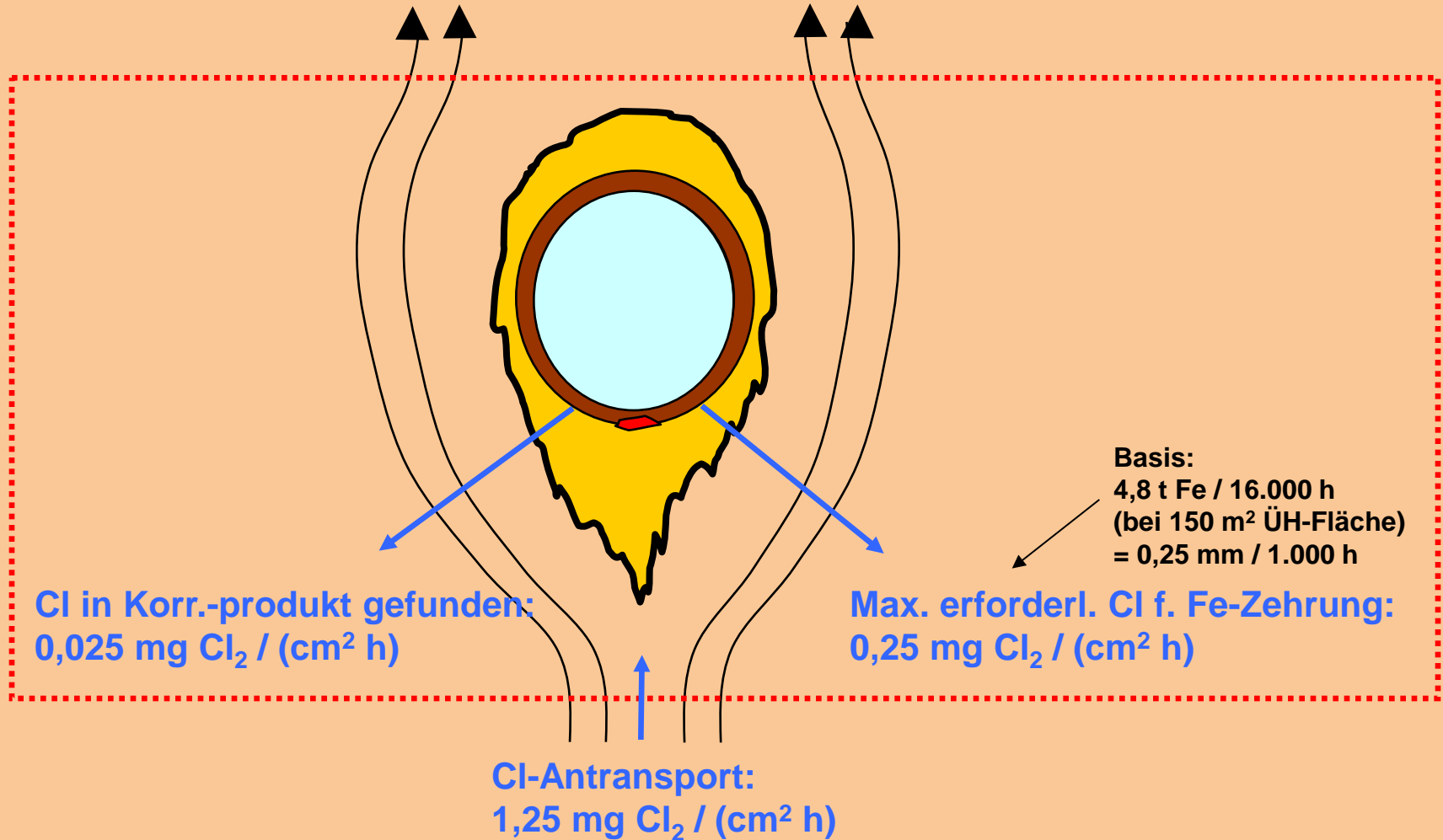
Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Medio-Chlor-Bilanz



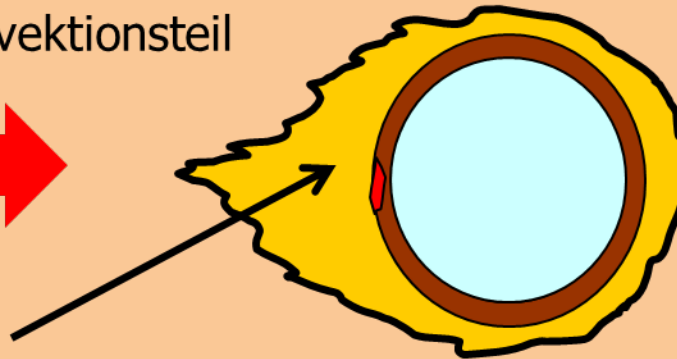
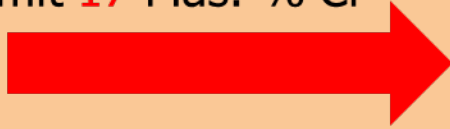
Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Mikro-Chlor-Bilanz



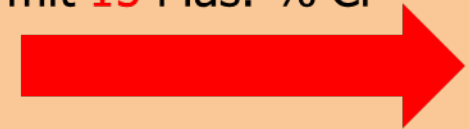
Chloridumsatz

Flugstaub vor Konvektionsteil
mit 17 Mas.-% Cl



Belag
mit 2 Mas.-% Cl

Flugstaub nach Kessel
mit 15 Mas.-% Cl



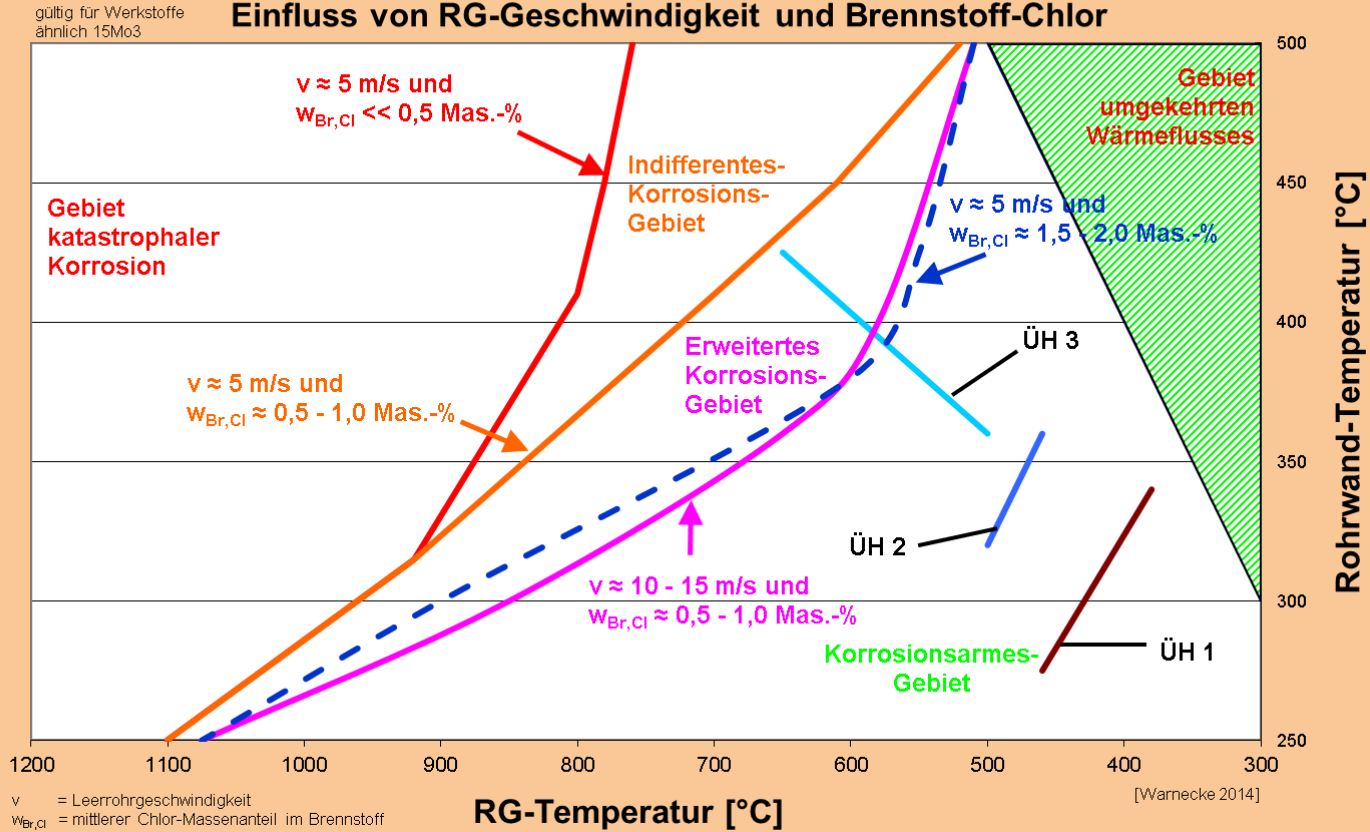
Kesselasche
mit 3 Mas.-% Cl



Ermittlung Brennstoff-Chlor

Berechnung:	Anlage:	XYZ	
Brennstoff-Massenstrom	(Handeingabe o. Berechnung gemäß Blatt 1)	16.800	kg/h f.
Brennstoff-Heizwert		15.000	kJ/kg
BWL		70,0	MW
Brennstoff-Wassergehalt		22,0%	
		13.770	kg/h tr.
Abgas-Volumenstrom-Kesselende:		220.644	m³/h i.B. f. (b. Betriebs-O ₂)
T-Kesselende:		180	°C
Abgas-Volumenstrom-Kesselende:		133.000	m³/h i.N. f. (b. Betriebs-O ₂)
H ₂ O-Gehalt im Abgas - Kesselende		13,0%	(b. Betriebs-O ₂)
Abgas-Volumenstrom-Kesselende:		115.710	m³/h i.N. tr. (b. Betriebs-O ₂)
BetriebsO ₂ - Kesselende		7,0%	tr.
SO ₂ -Rohgas n. Kesselende		400,00	mg/m³ i.N.tr. (b. Betriebs-O ₂)
HCl-Rohgas n. Kesselende		1.156,00	mg/m³ i.N.tr. (b. Betriebs-O ₂)
		825,71	mg/m³ i.N.tr. (b. 11%-O ₂)
S aus SO₂ im Rauchgas (Kesselende):		23,166	kg/h
		0,722	kmol/h
S aus SO₂ im feuchten Brennstoff:		0,138%	
S aus SO₂ im trockenen Brennstoff:		0,168%	
Gesamt-S im trockenen Brennstoff:		0,401%	
Cl aus HCl im Rauchgas (Kesselende):		130,063	kg/h
		3,669	kmol/h
Cl aus HCl im feuchten Brennstoff:		0,774%	
Cl aus HCl im trockenen Brennstoff:		0,945%	
Gesamt-Cl im trockenen Brennstoff:		1,235%	

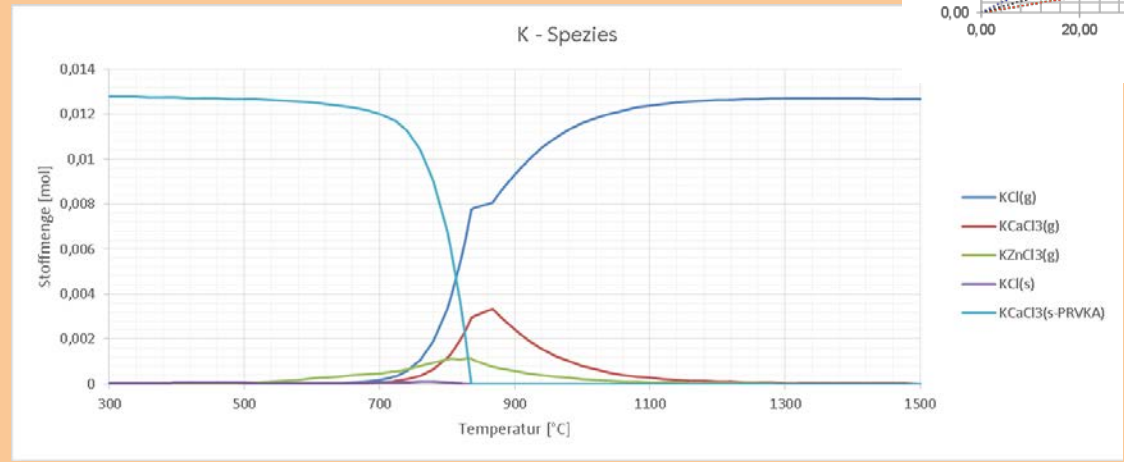
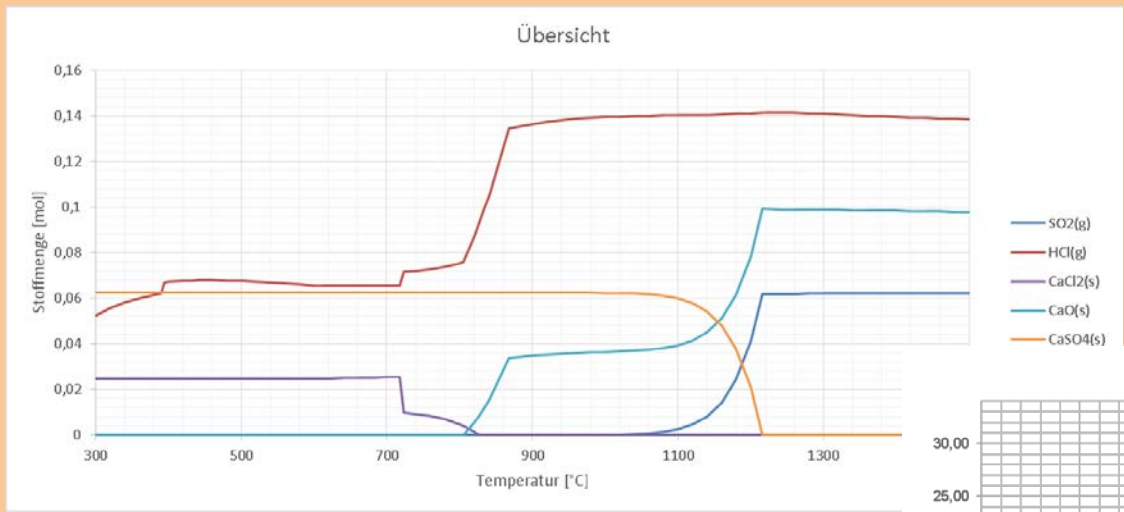
Korrosionsdiagramm erweitert um Einfluss von RG-Geschwindigkeit und Brennstoff-Chlor



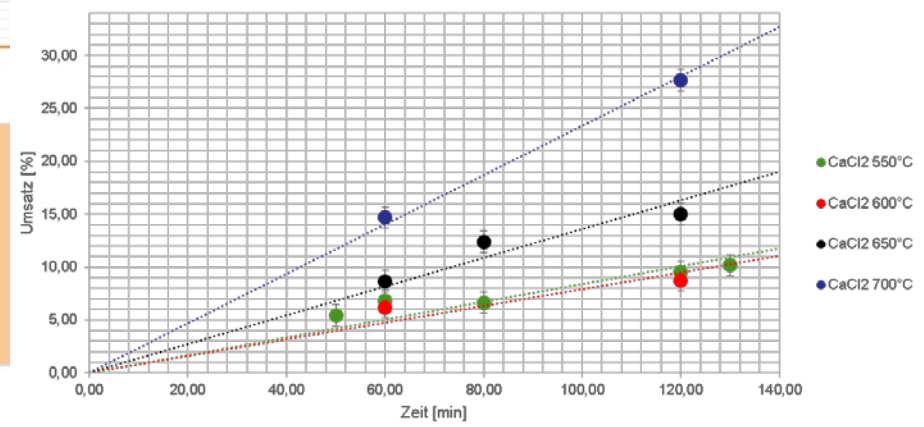
$$k = k_0 \exp(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_{W_0}} \right)) \cdot \exp(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_{R_0}} \right)) \cdot c \cdot v$$

Es muss aber noch eine Differenzierung nach den Chlorspezies erfolgen!

Einflüsse des thermodynamischen Gleichgewichts und der Kinetik



CaCl₂ - Umsatz vs. Zeit

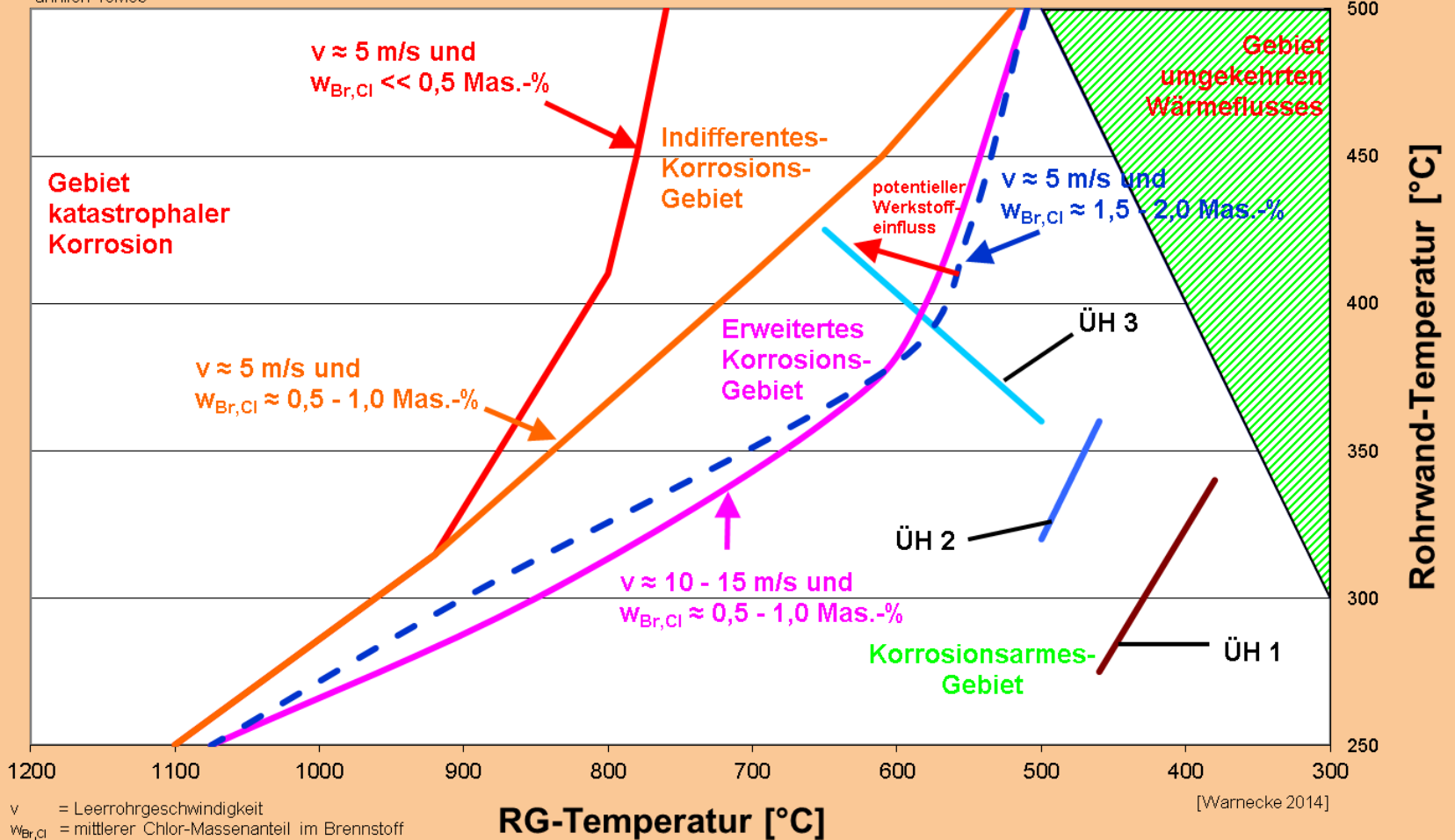


Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Werkstoffeinfluss

Korrosionsdiagramm erweitert um Einfluss von RG-Geschwindigkeit und Brennstoff-Chlor

gültig für Werkstoffe
ähnlich 15Mo3



Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

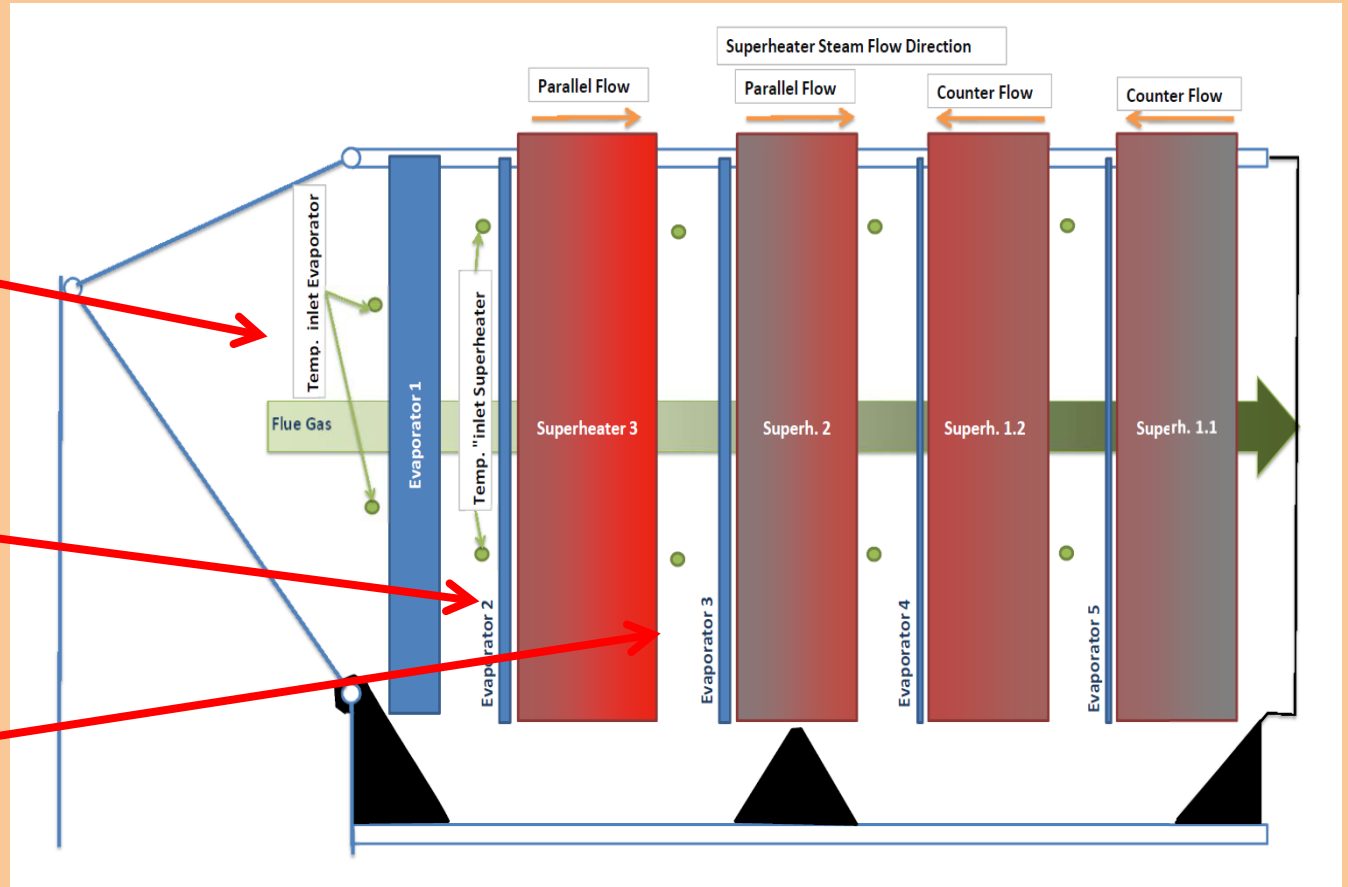
Anwendungen aus dem Korrosionsdiagramms

„Gern gemachte“
Vorgabe „650°C“:

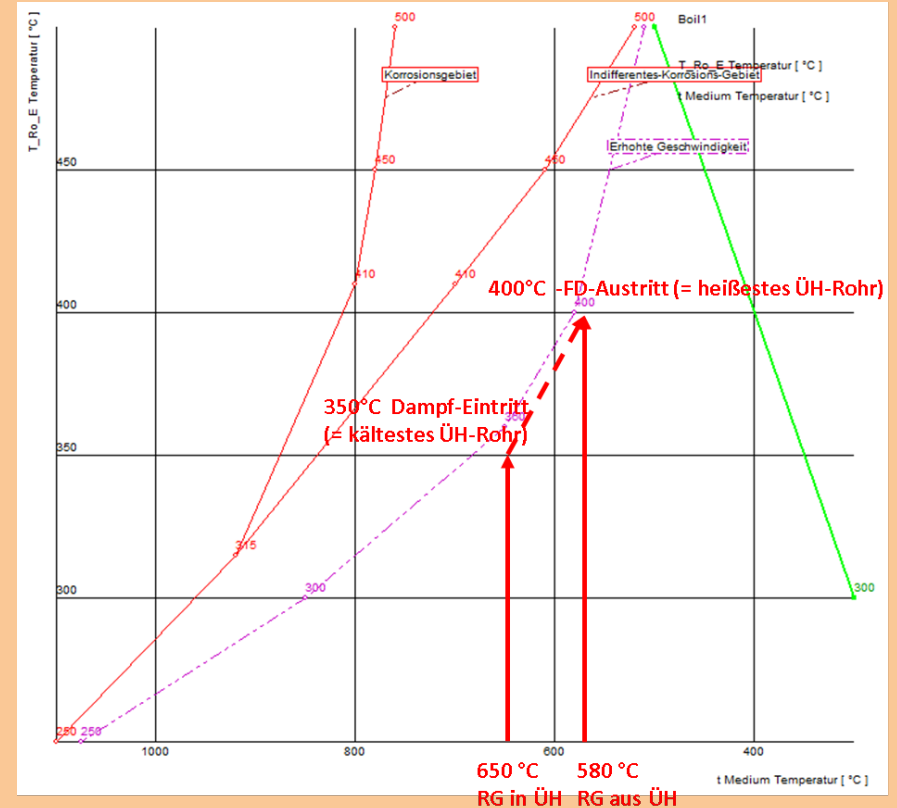
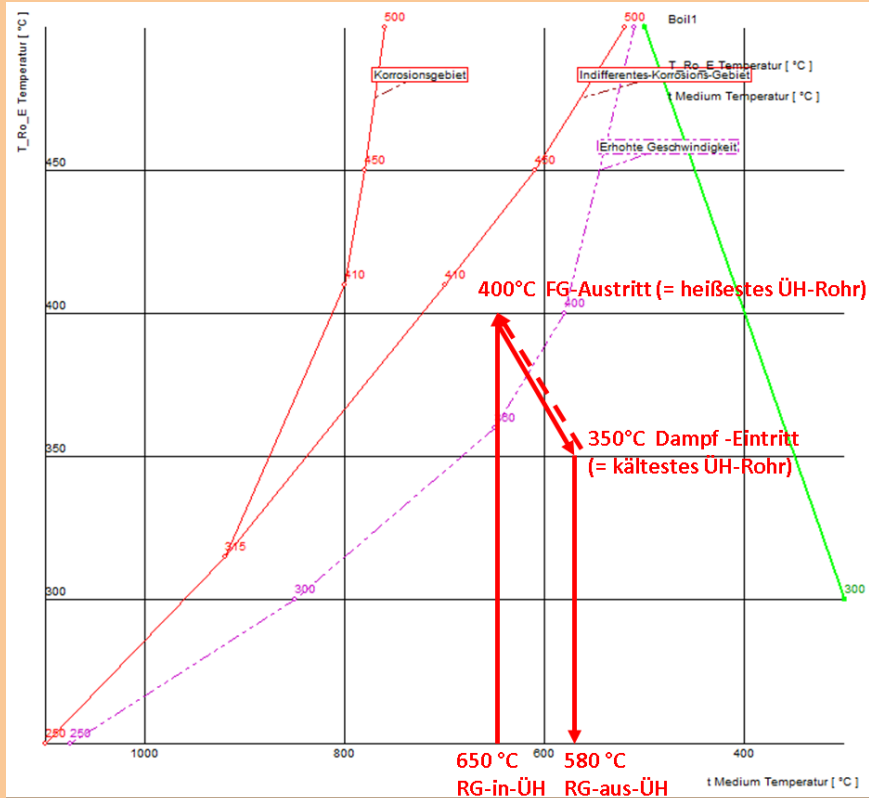
650 °C
vor Konvektionsteil?

650 °C
vor ÜH?

650 °C
vor heißestem Rohr?



Einfluss Überhitzerschaltung



Korrosionsdiagramm hilft pauschale Temperaturangaben zu relativieren.

3. Effizienz – Wärmeübertragung und Korrosion

$$Eff = \frac{Nutzen}{Aufwand} \leq 1$$

Gelegentlich ist die Effizienz auch schon mal > 1 (z.B. bei Gewinnspielen)

Effizienz ist relativ!

Mit der Abzehrung eines korrodierenden Rohres:

- **steigt** bezüglich der Effizienz der Festigkeit ($\sigma_{\min} / \sigma_{\text{Ist}}$)
- **sinkt** bezüglich der Effizienz der Standzeit ($t_{\text{Ist}} / t_{\text{Soll}}$)
- **unverändert** bezüglich der Effizienz der Brennstoffumwandlung trotz zeitweiser Stillstände ($E_{\text{Dampf}} / E_{\text{Brennstoff}}$)

um in einer „Unstetigkeit“ zu enden.

Effizienz ist relativ!

Effizienz ist abhängig:

- vom Gegenstand der Betrachtung
- von der Bezugsgröße
- vom Betrachtungszeitraum

Effizienz im Wasser-Dampf-Kreisprozess

Vereinfacht:

$$Eff = \frac{\textit{Strom} + \textit{Wärme}}{\textit{Brennstoffenergie} + \textit{Zusatzenergie}}$$

Unterschiede in der Effizienz

Unterschiedliche Effizienzen (Müllkessel):

- „Wärme-Kessel“: $E_{\text{eff}} = 60 - 85 \%$
- „KWK-Kessel“: $E_{\text{eff}} = 40 - 70 \%$
- „Strom-Kessel“: $E_{\text{eff}} = 15 - 35 \%$

Unterschiede in der Effizienz

Unterschiedliche Effizienzen (Müllkessel):

- „Wärme-Kessel“: $E_{\text{eff}} = 60 - 85 \%$; $T_{\text{H}_2\text{O}} = 150-300^\circ\text{C}$
- „KWK-Kessel“: $E_{\text{eff}} = 40 - 70 \%$; $T_{\text{H}_2\text{O}} = 350-550^\circ\text{C}$
- „Strom-Kessel“: $E_{\text{eff}} = 15 - 35 \%$; $T_{\text{H}_2\text{O}} = 400-600^\circ\text{C}$

Je geringer die FD-Temperatur, desto höher die Effizienz!?

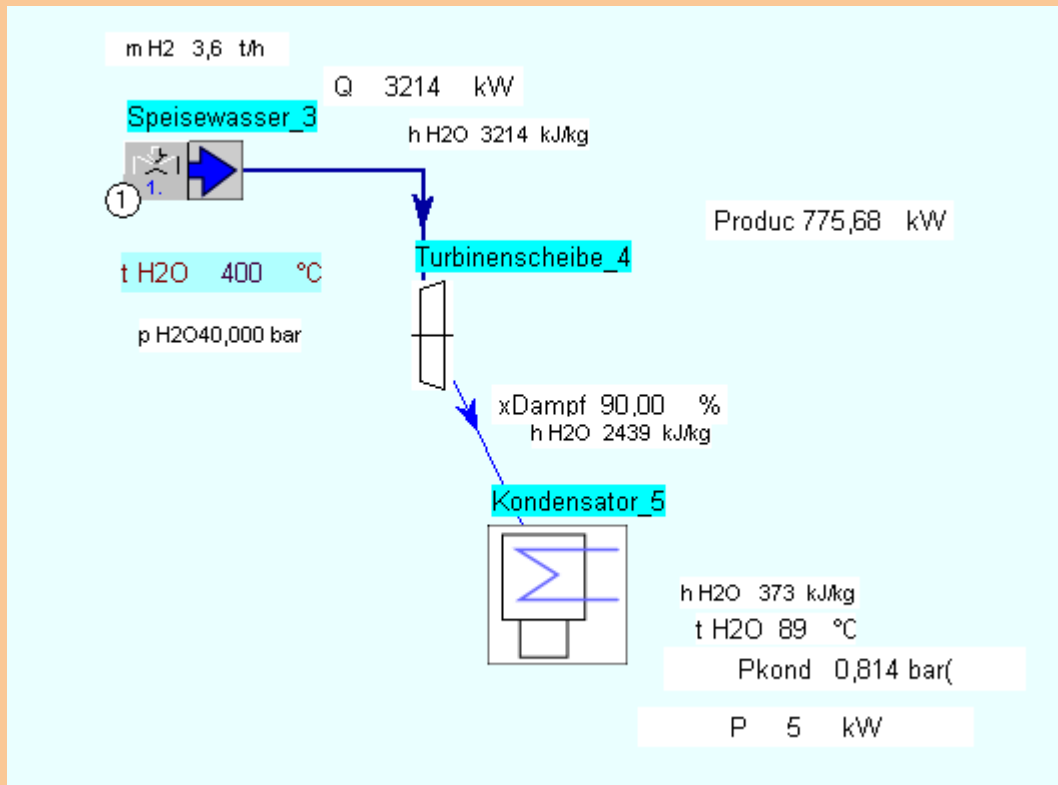
Effizienz und Bedarf

Ausnutzungsgrad A:

- „Wärme-Kessel“: $A = \text{jahreszeitabhängig}$
- „KWK-Kessel“: $A = \text{flexibel}$
- „Strom-Kessel“: $A = \text{marktabhängig}$

vor Allem aber standortabhängig!

Betrachtung der Strom-Effizienz

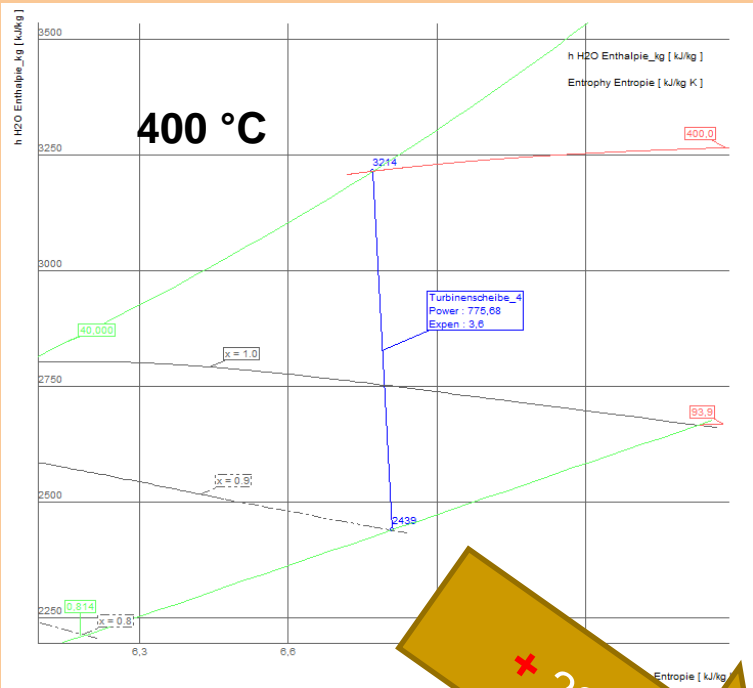


Randbedingungen:

Idealer Prozess

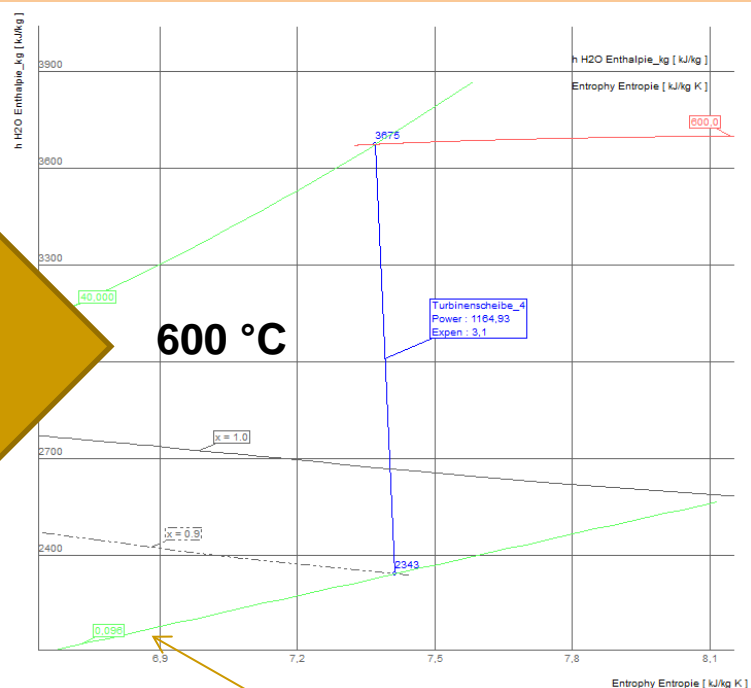
Gleiche Dampfleistung = 3.214 kW

Gleiches x_{Dampf} = 0,9

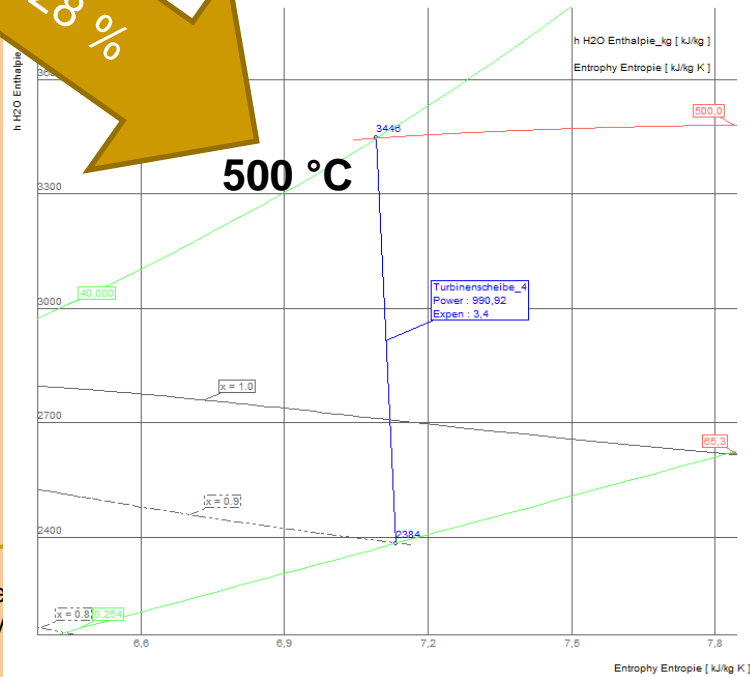


40 bar

+ 50 %



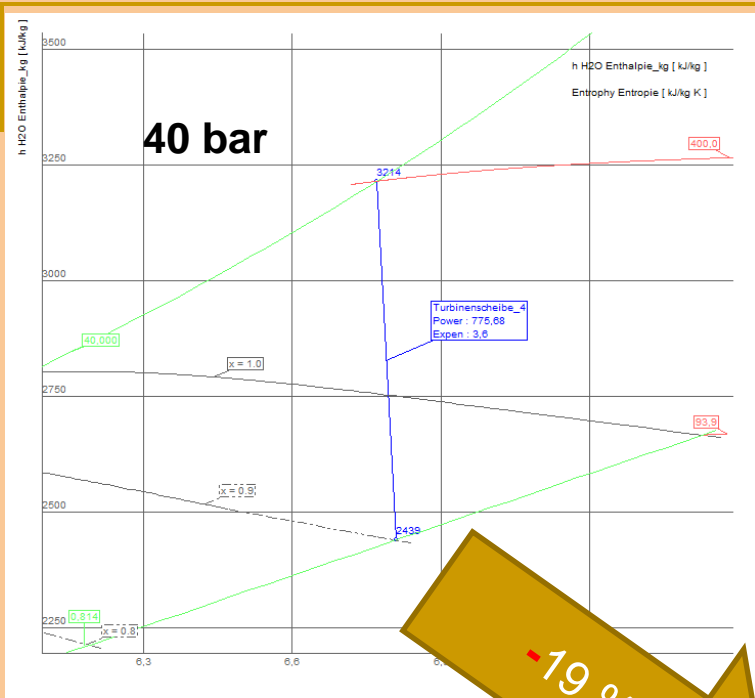
+ 28 %



Allerdings Faktor 8 niedrigeres Vakuum

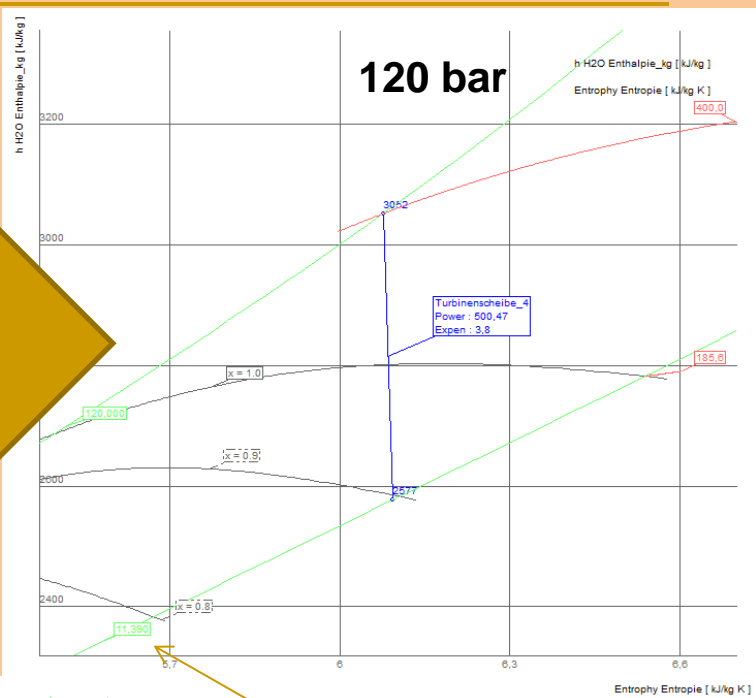
Warne
In: V

e?

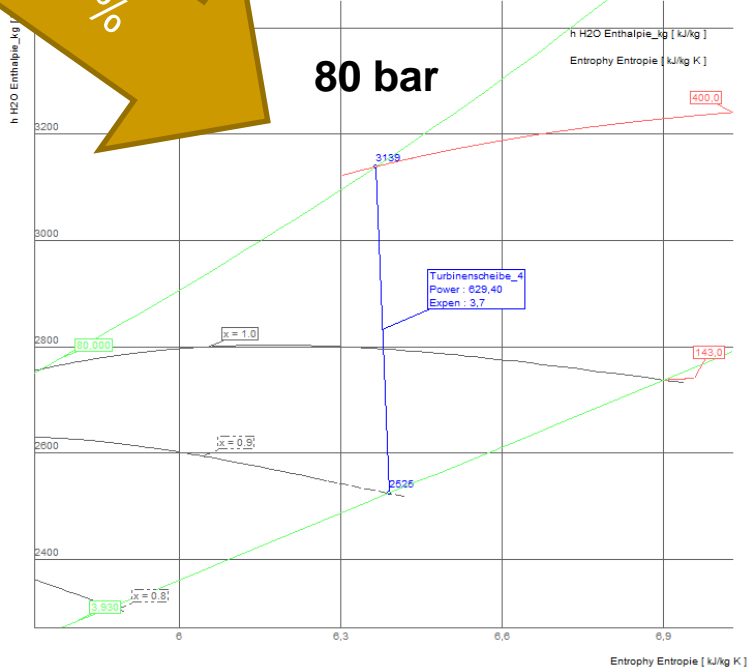


400 °C

- 35 %



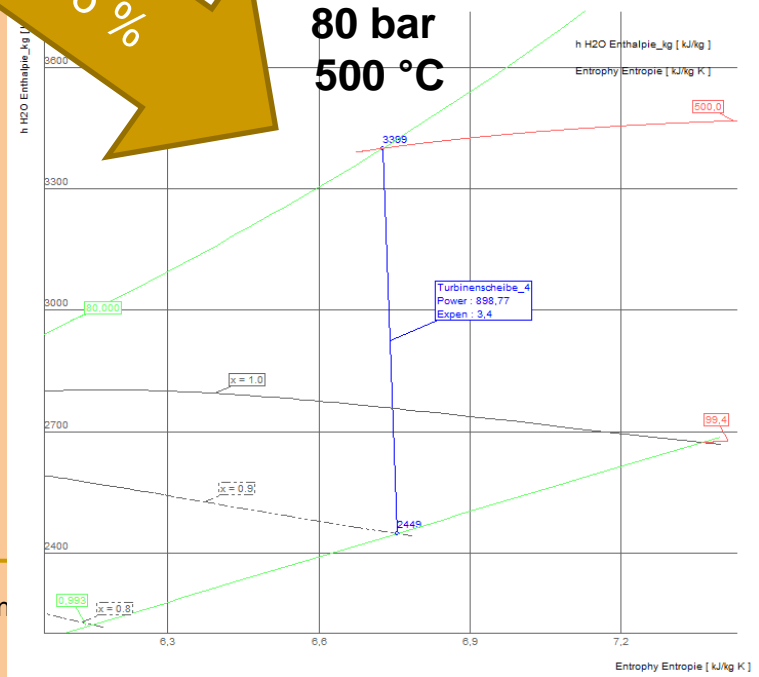
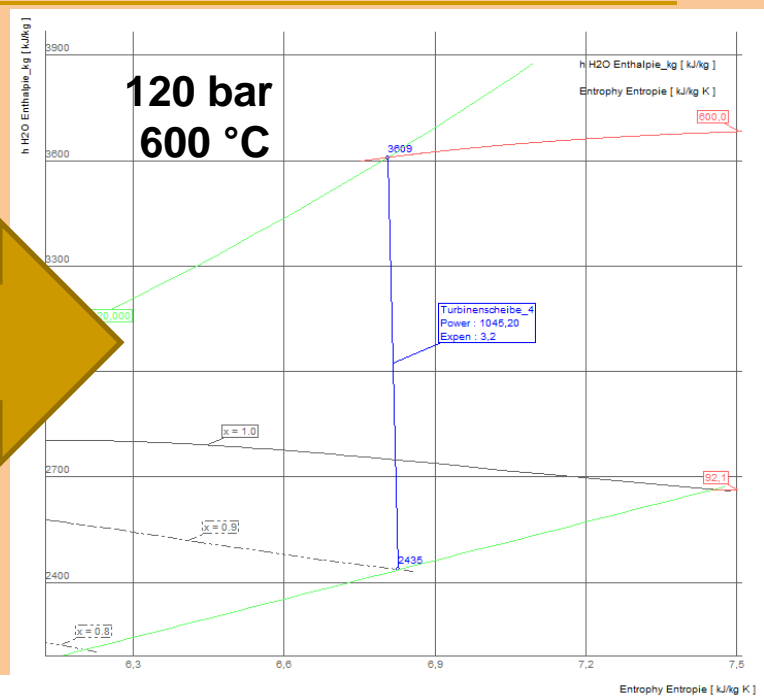
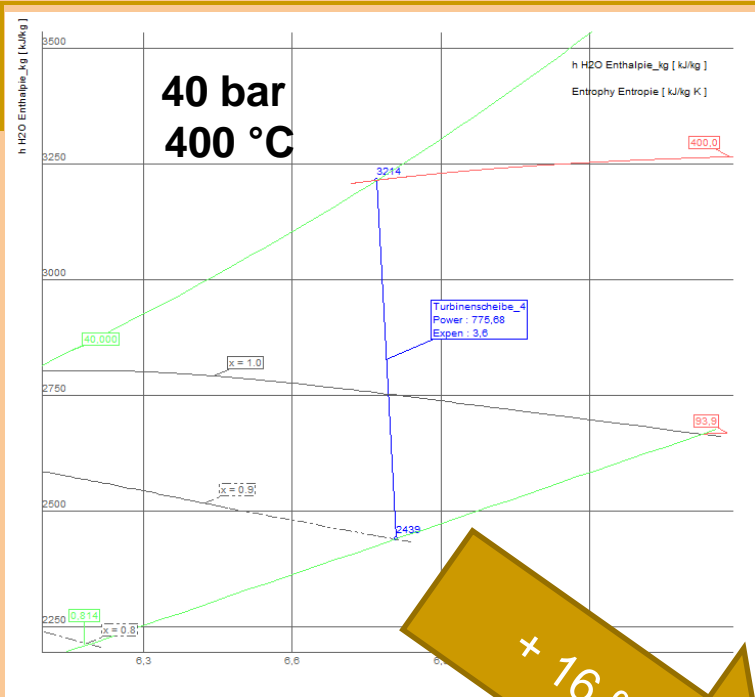
- 19 %



Allerdings bis zu 11,3 bar Gegendruck und höheres Schluckvermögen

Warn
In:

ele?
5

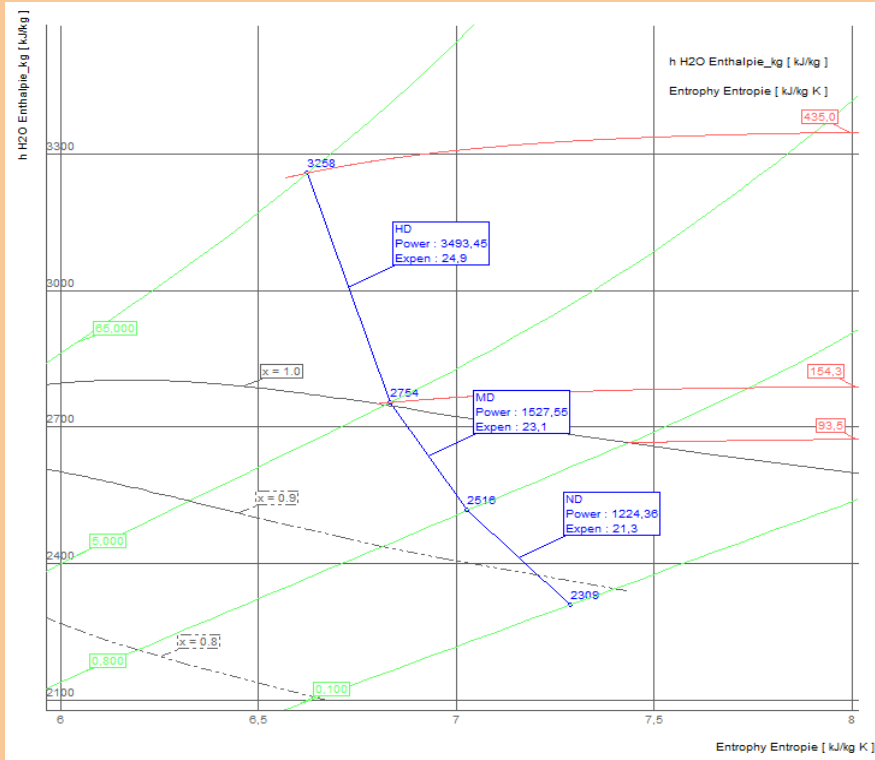


Gegendruck knapp 1 bar

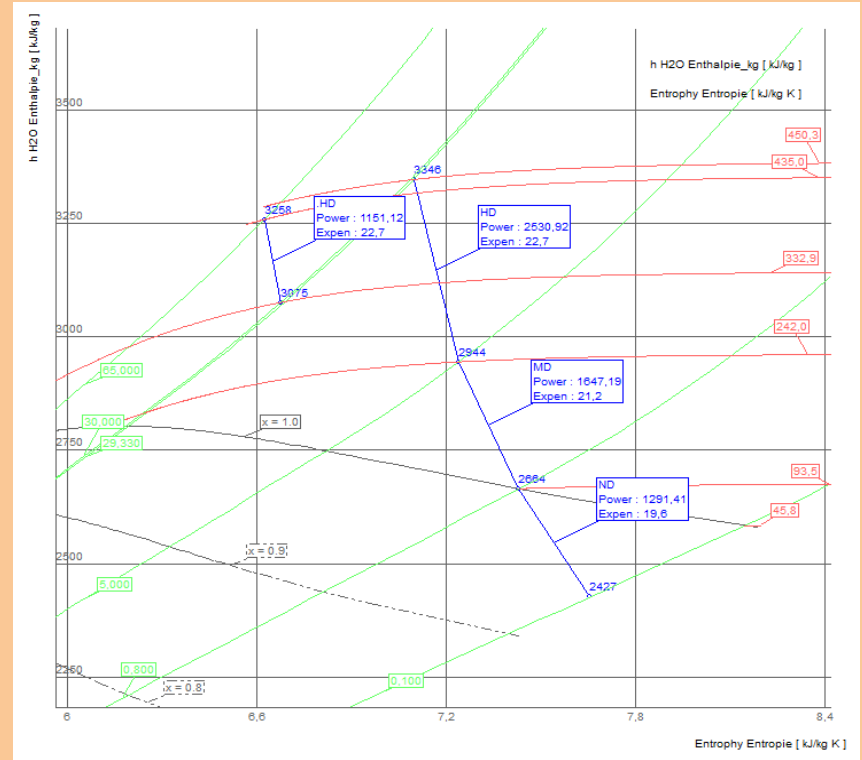
ele?
5

Warn
In:

Reale Anlage



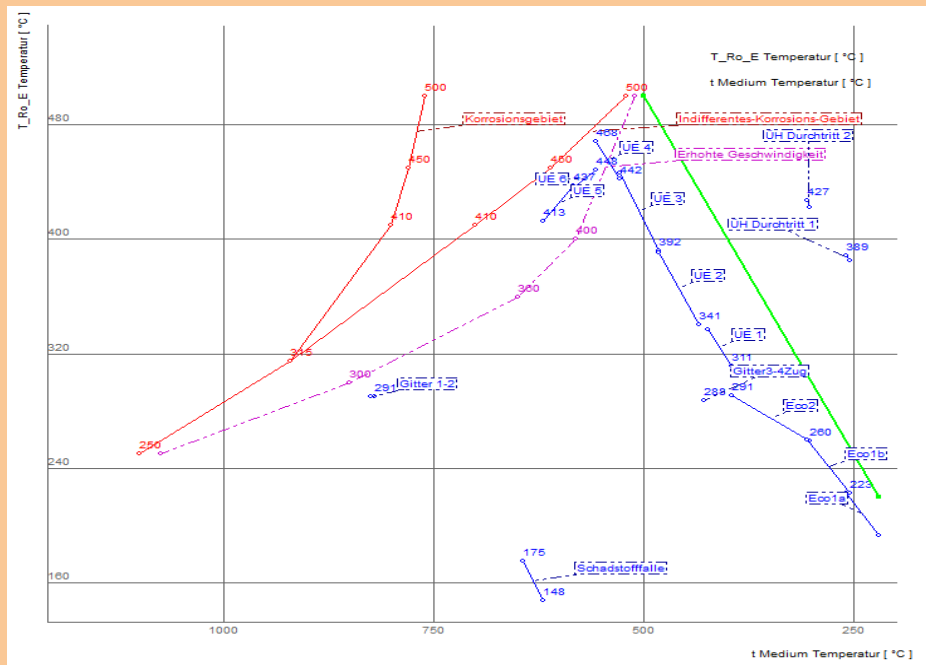
Ohne Zwischenüberhitzung: 6.251 kW



Mit Zwischenüberhitzung: 6.620 kW

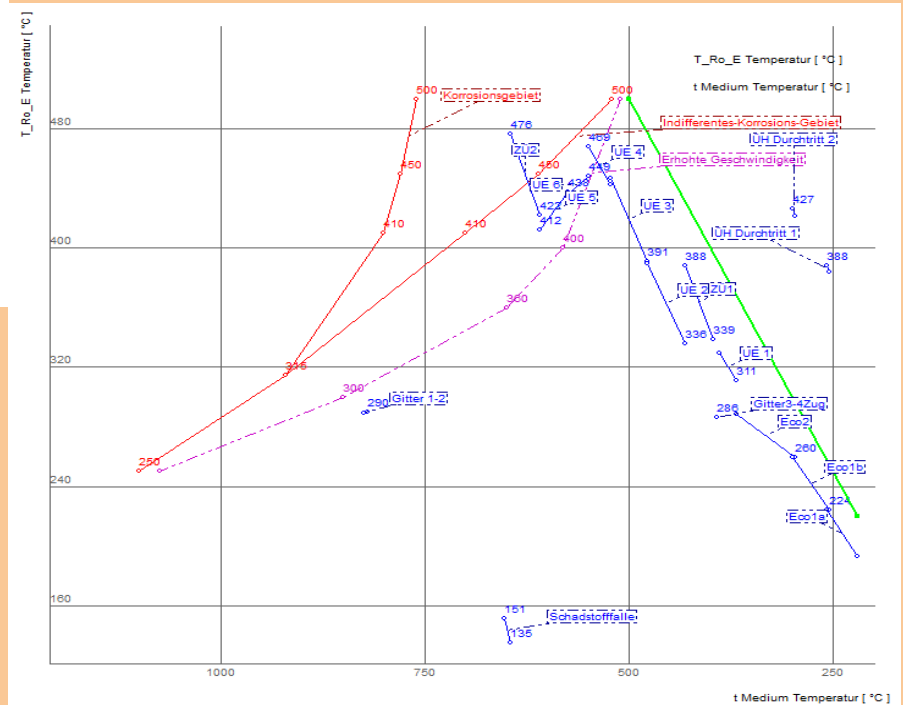
Delta: 369 kW = 5,9 %

Korrosionsdiagramme



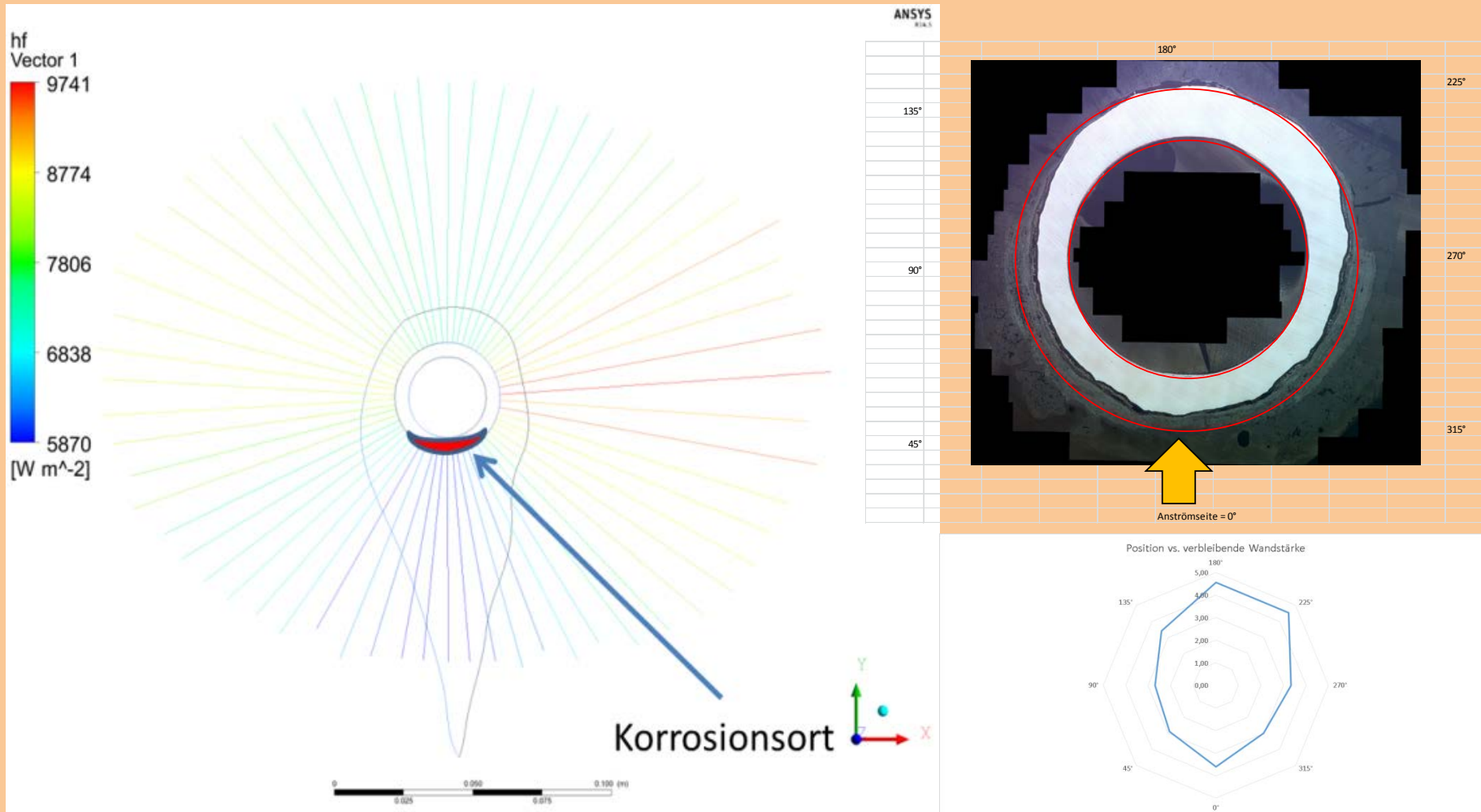
Korrosionsdiagramm **ohne** Zwischenüberhitzung

Korrosionsdiagramm **mit** Zwischenüberhitzung



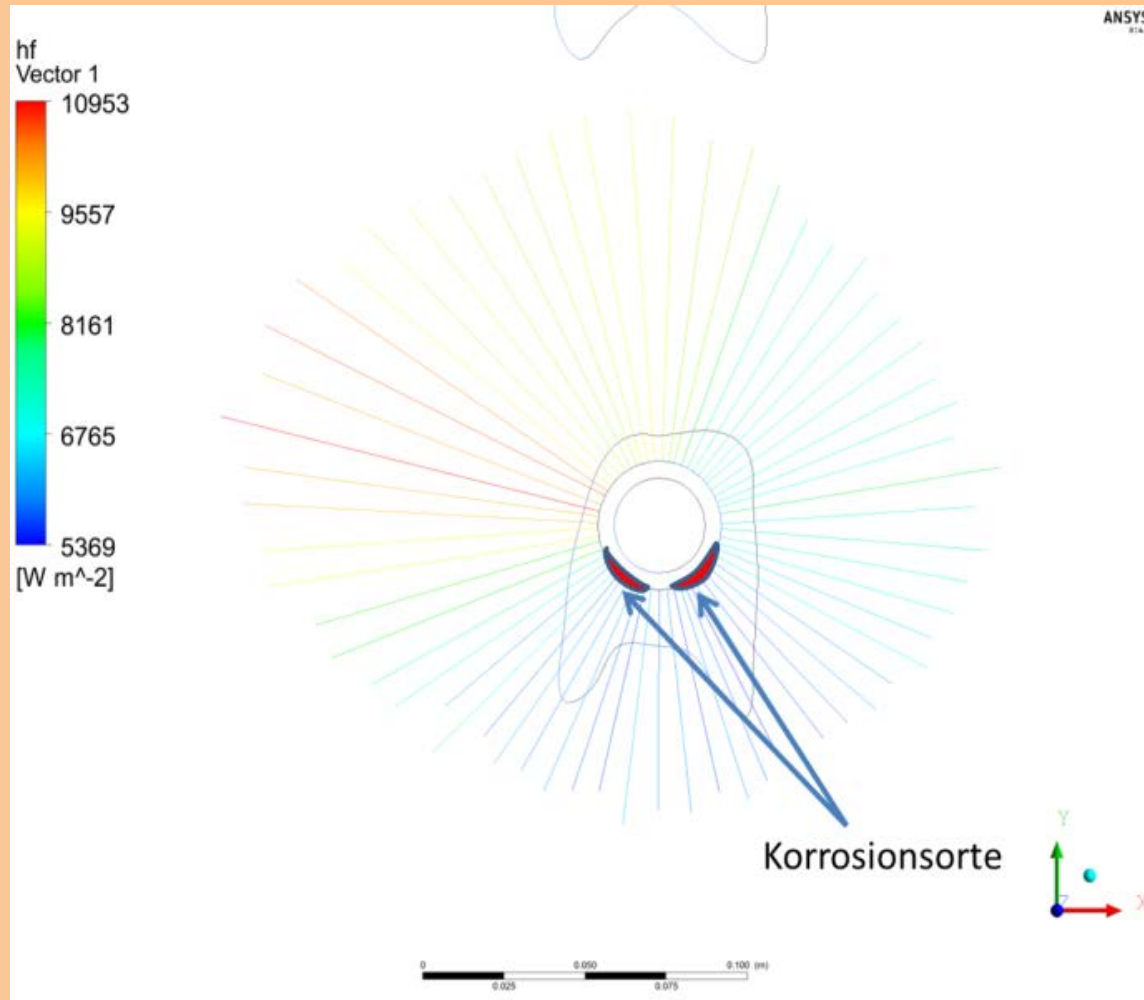
Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
 In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Wärmestrom an ÜH-Rohr (1. RR)



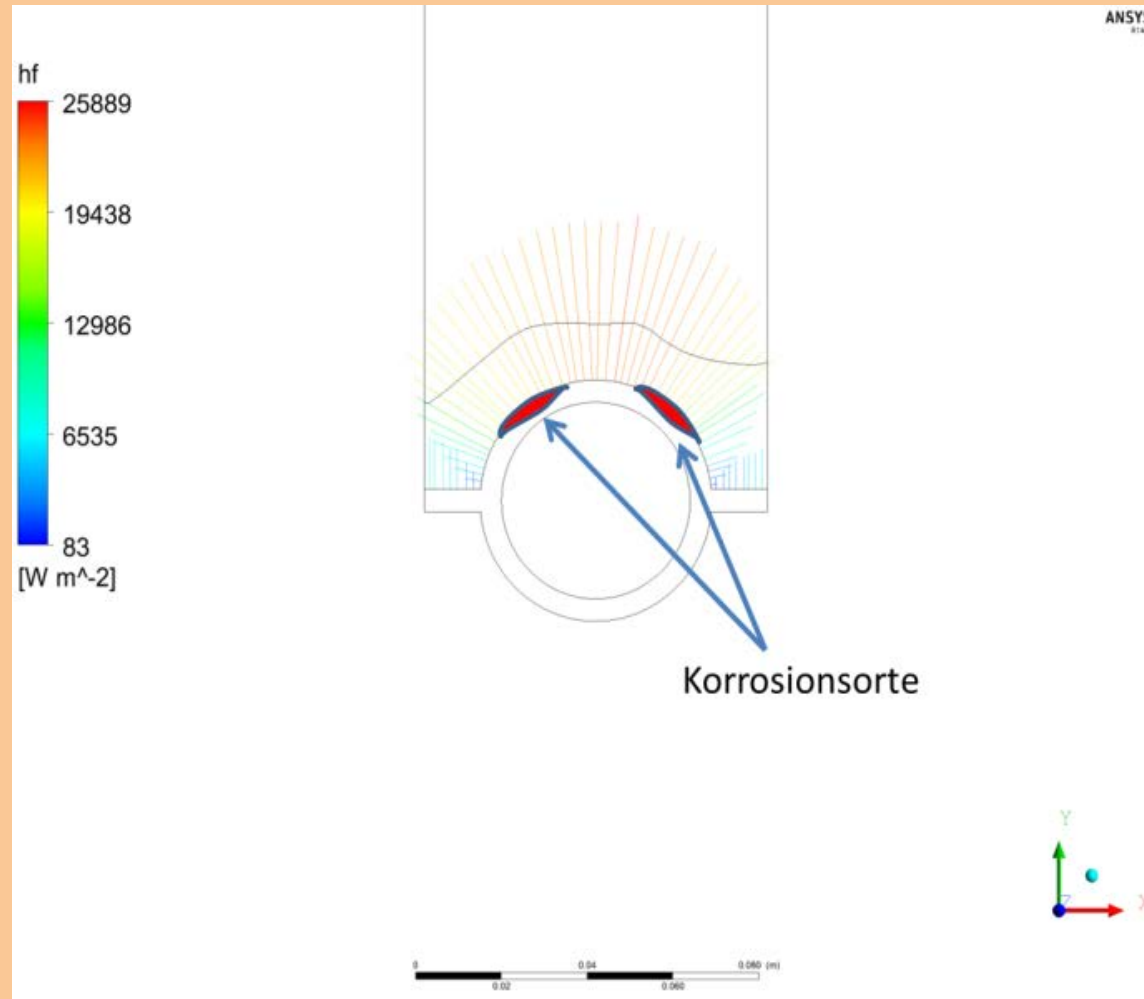
Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Wärmestrom an ÜH-Rohr (3. RR)



Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

Wärmestrom in Verdampferwand



Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion – konkurrierende Ziele?
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel, München, 2015

4. Zusammenfassung und Ausblick

- Korrosionsdiagramm (KD) bringt Wärmeübertragung und Korrosion gut zusammen
- KD ist deutlich spezifischer als Aussagen wie $T_{RG} < 650^{\circ}\text{C}$
- Ergänzungen über Geschwindigkeit und Chlorgehalt erhöhen die Aussagekraft des KD
- Während der Chlorgehalt gut bekannt ist, sind die Chlorspezies und ihr Verhalten noch näher zu bestimmen, da Chlorgehalt allein nicht spezifisch genug
- Temperatur- und Druckerhöhungen können die Wirkungsgrade von Anlagen erhöhen, bei erhöhter Korrosionsgefahr