



Gemeinschaftskraftwerk
Schweinfurt GmbH

GKS • Hafenstraße 30 • 97424 Schweinfurt



bifa
Umweltinstitut



Schlussbericht EU 14

**Korrosion in Anlagen zur thermischen
Abfallbehandlung - Entwicklung eines
Online-Sensor-Arrays zur Erfassung von
Zuständen erhöhter Korrosion
- Array -**

Erstelldatum: 15.10.2008

Erstellt für: Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und
Verbraucherschutz

Erstellt von: H. Nordsieck, R. Warnecke

Bearbeitungszeitraum: Dezember 2003 - Oktober 2008

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Substanzen

CaCl ₂	Calciumchlorid
Cl	Chlor, allgemein
Cl ₂	Chlor, elementar
CH ₂ Cl-COOH	Chloressigsäure
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Fe	Eisen
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)oxid
FeCl ₂	Eisen(II)chlorid
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
FeS	Eisen(II)sulfid
HBr	Bromwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
H ₂ O	Wasser
KCl	Kaliumchlorid
N ₂	Stickstoff
NO	Stickstoffmonoxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
Na ₂ S ₂ O ₇	Natriumpyrosulfat
NaCl	Natriumchlorid
O	Sauerstoff, allgemein
O ₂	Sauerstoff, elementar
PbCl ₂	Bleichlorid
SiCl ₄	Siliciumtetrachlorid
S	Schwefel
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
SO _x	Schwefeloxide (Summe SO ₂ + SO ₃ , berechnet als SO ₂)
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Abkürzungen

DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECO	Economiser
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
IR	Infrarot
Min	Minimum
Max	Maximum
MK	Messkampagne
MVA	Müllverbrennungsanlage, thermische Restabfallbehandlungsanlage
RG	Rauchgas (Abgas aus der Verbrennung vor der Abgasreinigung)
s.	siehe
s. o.	siehe oben
ÜH	Überhitzer
UV	Ultraviolett
VD	Verdampfer
vgl.	vergleiche
WT	Wärmetechnisches Kesselmodell
Z	(Kessel-) Zug
z. B.	zum Beispiel

Dieses Projekt wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz im Rahmen der EU-Strukturförderung für regionale Entwicklung (EFRE) kofinanziert.

Projektbeteiligte

Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH
Hafenstraße 30 97424 Schweinfurt
Dr.-Ing. R. Warnecke (09721 / 6580-120)

bifa Umweltinstitut GmbH
Am Mittleren Moos 46 86163 Augsburg
Dipl.-Chem. H. Nordsieck (0821 / 7000-232)

Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung
der Universität Augsburg
Universitätsstraße 1a 86135 Augsburg
Dr. W. Biegel



Inhalt

1	Einleitung	6
2	Ziel des Projektes	8
3	Stand des Wissens	9
3.1	Übersicht über Modelle zur Hochtemperaturkorrosion in Dampferzeugern	9
3.1.1	Allgemeine Modelle.....	9
3.1.2	Korrosion durch Sulfatierung chloridhaltiger Beläge – Modelle	14
3.2	Arrays zur multivariaten Datenauswertung	18
3.2.1	Multivariate Statistik zur Auswertung und zur Array-Bildung	18
3.2.2	Bisher durchgeführte Ansätze zur Auswertung hinsichtlich Korrosion.....	22
4	Durchführung	25
4.1	Planung und Ablauf der Arbeiten	25
4.2	Datengrundlage und Methoden.....	25
4.2.1	Datengrundlage	25
4.2.2	Methoden	26
4.3	Sonstige Methoden	27
5	Ergebnisse	29
5.1	Messungen am GKS	29
5.1.1	Wertebereiche.....	31
5.1.2	Agglomerative Verfahren	32
5.1.3	Korrelationen.....	35
5.1.4	Trendanalysen	36
5.1.5	Fazit der Messungen am GKS.....	38
5.2	Vergleich verschiedener Anlagen	38
5.2.1	Bandbreite realisierter Anlagen.....	39
5.2.2	Kennzahlen	41
5.2.3	Zusammenhang der Anlagenbauweise mit den Korrosionsraten - Korrelationsanalyse	47
5.2.4	Zusammenhang der Anlagenbauweise mit den Korrosionsraten – multivariate Ansätze.....	56
6	Diskussion und Ausblick	63
7	Zusammenfassung	68
7.1	Messungen am GKS	69
7.2	Vergleich verschiedener Anlagen	70
7.3	Kernaussagen der Ergebnisse und Ausblick	72

1 Einleitung

Korrosion im Bereich der Wärmetauscher von Anlagen, die mit stärker belasteten Brennstoffen befeuert werden, 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 die End-Überhitzer, deren Rohrwandtemperatur im Bereich von 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 beeinflusst werden, da das Zusammenwirken von reaktiven Bestandteilen im Abgas, bereits gebildeten Reaktionsprodukten an den Kesselwänden und verschiedensten Kombinationen von Betriebszuständen der Anlage zu kompliziert ist, um mit singulären Ursache-Wirkungsketten erfasst werden zu können.

Bisherige Beobachtungen zeigen, dass in der unmittelbaren Nähe korrodierter Rohrwerkstoffe von Überhitzern in MVA neben Eisen nahezu ausschließlich die Elemente Chlor und Schwefel in anionischer Form auftreten [s. z.B. Haider, 2005; Abbildung 1].

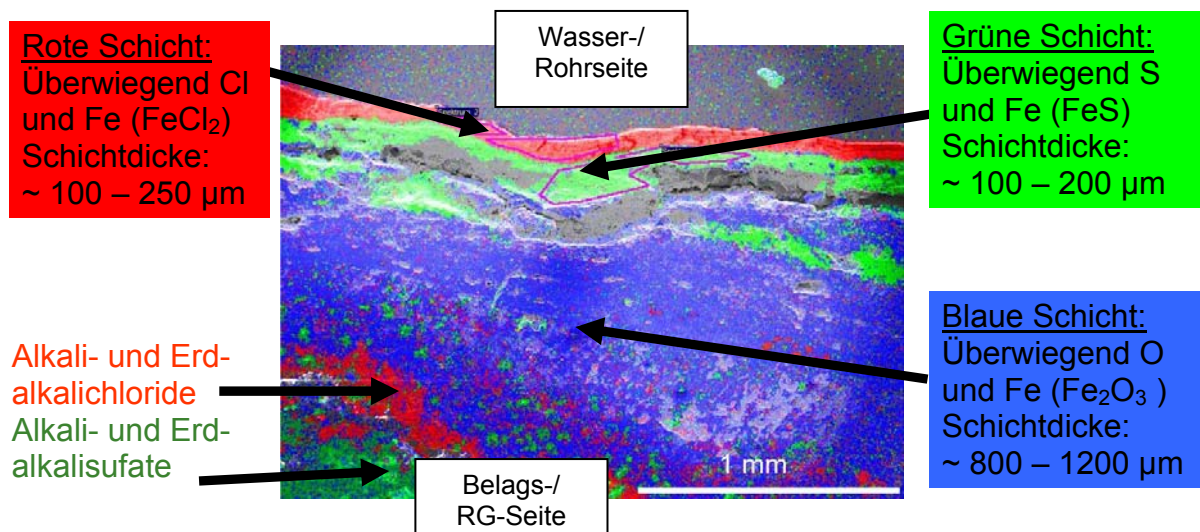


Abbildung 1: Schichtstruktur im rohrwandnahen Bereich bei der Hochtemperatur (HT)-Chlor-Korrosion [Haider, 2005]

Gleichzeitig wird regelmäßig beobachtet, dass die Anströmseite der Überhitzerrohre stärker korrodiert als die Abströmseite. Das geht damit einher, dass die aus abgelagertem Staub gebildeten Beläge auf der Anströmseite stärker sind als auf der Abströmseite.

Die Wechselwirkung der auf den Wärmeaustauscherflächen abgelagerten Partikeln mit der Gasphase, insbesondere die Sulfatierung der enthaltenen Chloride, wird als Schlüsselreaktion für die Bereitstellung von Chlor in der Nähe der Korrosionsfront und damit für die Korrosion angenommen. Eine Teilsulfatierung chloridhaltiger Partikel des Abgases (Verbrennungsaerosols) findet bereits im Flugstrom in den Leerzügen statt. Je weniger vollständig die Sulfatierung im Aerosol verläuft, desto höher ist der Chlorid-Anteil der auf Wärmeaustauscheroberflächen abgeschiedenen Partikel. Damit wird die Sulfatierung in den Belägen, somit in Rohrwandnähe, gefördert, wodurch nach bisher gängiger Modellvorstellung die Korrosionsraten erhöht werden.

Bisher wird beim Korrosionsschutz im Wesentlichen der Weg des werkstofflichen Schutzes (z.B. mittels hoch-Nickel-haltiger Beschichtungen) beschritten. Dies ist ein sehr kostenintensiver Ansatz und nicht auf alle Anlagen und alle Brennstoffe übertragbar. Wenn es gelingt, durch Primärmaßnahmen die Korrosionsraten zu verringern, ist eine erhebliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Anlagen zu erreichen. Primärmaßnahmen zur Minderung der Korrosion wurden bislang nicht umfassend untersucht. Die zur Zeit gängigen Maßnahmen bestehen in der weitgehend anerkannten aber nicht klar begründeten Begrenzung der Frischdampfperatur auf etwa 400°C bei Abgastemperaturen von etwa 600 °C beim Eintritt in den Überhitzer und darin, dass versucht wird, die Feuerung möglichst stabil zu betreiben und gleichmäßige Strömungsbedingungen im Kessel zu erreichen. Die Grenzen dieser Maßnahmen werden beim Vergleich der Korrosionsraten von Kesseln, die bei ähnlichen Bedingungen betrieben werden, deutlich:

Unter den Abfallverbrennungsanlagen, die im Bereich von Frischdampfparametern von 40 bar / 400 °C betrieben werden, treten Korrosionsraten von weniger als 0,1 bis über 0,5 mm/1000 h auf. Die Lebensdauer der Überhitzer unterscheidet sich also um mehr als den Faktor 5.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Ursache der Überhitzerkorrosion wurde am GKS in den letzten Jahren umfangreiches Datenmaterial zum Verhalten von Gas- und Partikeln im Kessel und zum Aufbau von Überhitzerbelägen gesammelt. Weiterhin wurde eine Sonde zur online-Messung elektrochemischer Signale betrieben („Korrosionssonde“), so dass jetzt eine weitergehende Auswertung der Zusammenhänge zwischen Anlagenbetrieb und der auftretenden Korrosionserscheinungen möglich ist.

2 Ziel des Projektes

Informationen über die aktuell herrschende Korrosionssituation lassen sich bislang nicht direkt aus der Abgaszusammensetzung oder einzelnen Betriebsparametern herleiten.

Vom GKS wurde im Rahmen anderer Forschungsaktivitäten ein umfassender Datensatz an zeitlich und räumlich aufgelösten Daten zu Abgaszusammensetzung, Zusammensetzung der Abgaspartikel und der Beläge auf den Kesselrohren erstellt. Diese Daten stehen in Kombination mit Betriebsparametern, offline-Korrosionsmessungen und den Daten einer online-Korrosionssonde zur Verfügung. Sie sollen als Darstellung des Ist-Zustands der Anlage unter physikalisch/chemischen Gesichtspunkten interpretiert und mit statistischen Methoden ausgewertet werden. Ziel dieses Teils des Vorhabens ist es, relevante Messgrößen und Zusammenhänge zu identifizieren und so zusammenzufassen, dass die Auswertung eine direkte oder indirekte Prognose der Korrosionsaktivität in Kesseln von MVA erlaubt. Der Schwerpunkt der Auswertung liegt dabei auf solchen Parametern, die sich mit verfügbaren, dauereinsatztauglichen Geräten online messen lassen.

Die zusammenfassende Interpretation von Messgrößen wird als (Sensor-) Array zu Erfassung der aktuellen Korrosionssituation bezeichnet. Das Array kann Basis für Entwicklung und Einsatz geeigneter prozessintegrierter Maßnahmen zur Reduktion der Korrosion werden. Dieses können Steuerungsmaßnahmen wie z.B. Variationen des Primär/Sekundärluftanteils oder der Einsatz von Additiven sein. Ein Ergebnis der online-Sensorarray-Messungen könnte beispielsweise sein, dass Müllchargen, die zu erhöhter Korrosion führen, erkannt und in Zukunft geeignete Maßnahmen ergriffen werden können.

Anlagen zur Abfallverbrennung unterscheiden sich nicht nur in der Größe, sondern es werden auch unterschiedliche Konzepte bei der Feuerung und bei der Kesselkonstruktion verfolgt. Die großen Unterschiede der Korrosionsraten verschiedener Anlagen lassen erwarten, dass neben betrieblichen Einflussgrößen auch Unterschiede in der Auslegung und Konstruktion von Feuerung und Kessel sich stark auf die Korrosionsraten auswirken. Um diese zu ermitteln, sollen die Konstruktionsdaten anderer Abfallverbrennungsanlagen ausgewertet und in Relation zu den dort beobachteten Korrosionsraten gebracht werden. Dies ist auch wichtig, um die Übertragbarkeit der am GKS gewonnenen Erkenntnisse abschätzen zu können.

Langfristig soll die Anlagenverfügbarkeit am GKS verbessert werden, was automatisch auch zu einer Senkung der jährlichen Betriebskosten im Vergleich zur bisherigen Situation führt. Dies stellt eine Verbesserung der abfallwirtschaftlichen Situation im Einzugsbereich des GKS dar und hilft, Kostensteigerungen abzufangen. Durch einen entsprechenden Technologietransfer soll das bei der GKS aufgebaute Know-how anderen Betreibern von Abfall- Biomasse- und Ersatzbrennstoff-befeuerten Anlagen zur Verfügung gestellt werden.

3 Stand des Wissens

3.1 Übersicht über Modelle zur Hochtemperaturkorrosion in Dampferzeugern

3.1.1 Allgemeine Modelle

Die Mechanismen, die der während des Betriebs auftretenden Korrosion an Kesseln von Abfallverbrennungsanlagen (MVA) zugrunde liegen, unterscheiden sich je nach Temperaturbereich und Zusammensetzung des Abgases. Im Bereich von Temperaturen deutlich unter 200 °C kann Korrosion durch Taupunktunterschreitung auftreten, bei sehr hohen Wandtemperaturen, wie sie beispielsweise in kohlebefeuchten Hochdruckkesseln auftreten, sind Sulfatschmelzen am Korrosionsgeschehen beteiligt. Beide Mechanismen sind im Rahmen dieses Projekts nicht relevant, weil Korrosion durch Taupunktunterschreitung durch entsprechende Mindesttemperaturen im Economiser (Speisewasser-Vorwärmer) vermieden werden kann bzw. weil die Kessel von Abfallverbrennungsanlagen in der Regel mit geringeren Frischdampf-Wandtemperaturen als kohlebefeuchte Hochdruckkessel betrieben werden.

Zur Interpretation der für Kessel von Abfallverbrennungsanlagen als relevant vorgeschlagenen Mechanismen ist es daher erforderlich, die in Frage kommenden Temperaturbereiche in Abhängigkeit von den Frischdampfparametern zu berücksichtigen. Die Temperaturen der Rohraußenwand liegen je nach Heizflächenbelastung, Wandstärke und Belagstärke ca. 20-50 K über der Temperatur des im Rohr geführten Mediums (Wasser bzw. Dampf).

Die Dampftemperaturen in den Endüberhitzern sehr vieler thermischer Abfallbehandlungsanlagen liegen im Bereich von rund 400 – 500°C. Dies ist zwar höher als die Temperaturen im Verdampferbereich, aber geringer als die in Kohlekesseln auftretenden Temperaturen. In diesem Temperaturbereich hat sich der Einsatz von Nickelbasislegierungen als unwirtschaftlich erwiesen, weil die erreichbare Standzeitverlängerung den gegenüber dem Einsatz von niedrig legiertem Stahl erheblichen Mehraufwand nicht rechtfertigt.

Korrosionsschäden an Überhitzerrohren von abfallbefeuchten Kesseln sind typischerweise dadurch gekennzeichnet, dass die Anströmseite der Rohre stärker angegriffen wird als die Abströmseite und sich im Belag eine typische Schichtenfolge ausgehend vom Rohr aufbaut. Diese umfasst eine innere dicht anliegende Schicht aus Eisenchloriden, darauf folgend eine weitgehend dicht anliegende Eisenoxidschicht und außerhalb der Eisenoxidschicht eine mehr oder weniger lockere äußere Belagsschicht, die vielfältig zusammengesetzt ist. Teilweise tritt zwischen der Eisenchlorid- und der Eisenoxidschicht eine Eisensulfidschicht auf [s. z.B. Haider, 2005].

Fossil befeuerte Kessel, die in demselben Temperaturbereich betrieben werden, weisen sehr viel geringere Korrosionsraten auf. Gleichzeitig zeichnet sich der Brennstoff dadurch aus, dass er sehr viel weniger Chlor enthält, dafür aber im Verhältnis zum Chlor deutlich mehr Schwefel. Das Schwefel/Chlor-Verhältnis liegt bei fossilen Brennstoffen bei Werten um 5, bei Abfall dagegen bei Werten um 0,2. Weiterhin ist der Gehalt an verdampfenden Natrium-, Kalium- und Schwermetallsalzen im Abfall in der Regel sehr viel höher als in fossilen Brennstoffen.

Modellvorstellungen zu den Korrosionsmechanismen in abfallbefeuerten Kesseln müssen die oben genannten Besonderheiten erklären können

Die im Kesselbau eingesetzten zunderarmen Stähle werden durch bei Erhitzen in oxidierender Atmosphäre oberflächlich ausgebildete stabile Oxidschichten vor weiterer Abzehrung geschützt. Verstärkte Korrosion tritt auf, wenn sich diese Oxidschichten entweder nicht ausbilden können, oder aber zerstört werden. In der Literatur werden dafür die in Tabelle 1 dargestellten Mechanismen diskutiert:

Tabelle 1: Derzeit diskutierte Korrosionsmodelle (vgl. [Warnecke, 2005])

I-IV: Mangel bzw. Zerstörung oxidischer Schutzschichten	
I	Eisen(II)chlorid (FeCl ₂)-Bildung am „blanken“ Stahl
II	FeCl ₂ -Bildung in „sauerstoffarmer“ Abgasatmosphäre (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“).

Korrosion nach **Mechanismus I** tritt auf, wenn HCl-haltiges Abgas bei der Erst-Inbetriebnahme bzw. nach der Kesselreinigung auf blanke Wärmeaustauscherflächen trifft. Bei geeigneter Gaszusammensetzung wird das zunächst gebildete Eisenchlorid zu Oxiden umgesetzt, so dass der Korrosionsprozess zum Erliegen kommt [Neumann, 1997]. Die reine HCl-Korrosion erreicht nicht die in der Praxis beobachteten Korrosionsgeschwindigkeiten (siehe Abbildung 2, Säule 2 und 3 bzw. 4).

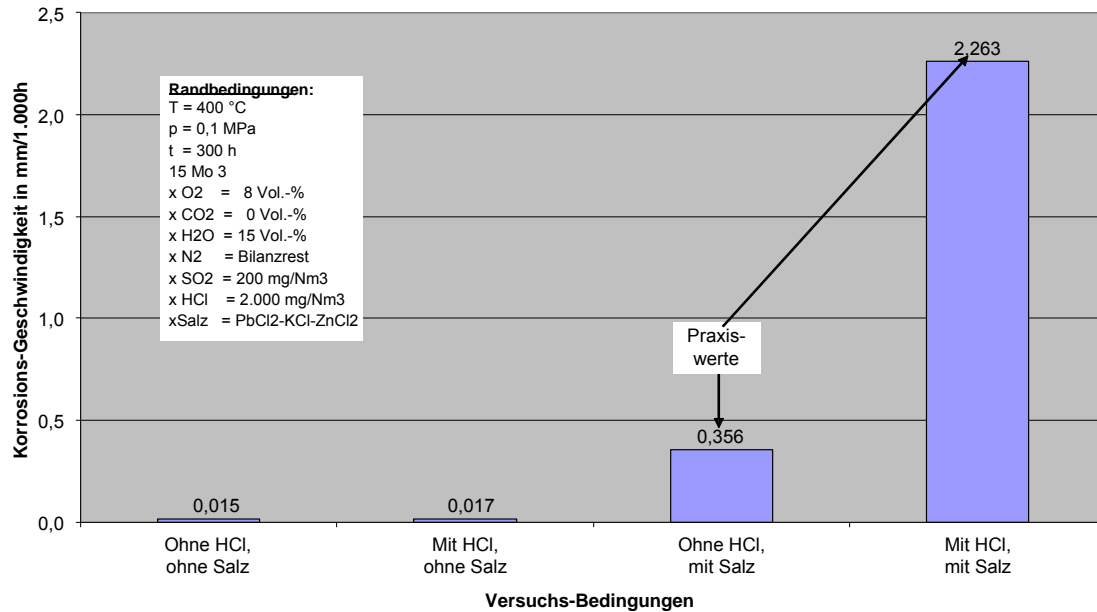


Abbildung 2: Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten von Kesselstahl 15Mo3 ohne Chlorzusatz, mit HCl, ohne HCl mit Salz sowie mit HCl und Salz (Untersuchungen von M. Spiegel, MPIE Düsseldorf, präsentiert von [Warnecke, 2005])

Mechanismus II ist relevant, wenn eine oxidierende Atmosphäre nicht zuverlässig aufrechterhalten werden kann. Dies kann der Fall sein beim Auftreten von Kohlenstoffmonoxid (CO)-Konzentrationsspitzen im Bereich einiger Vol.-% aufgrund inhomogenen Brennstoffs, unzureichender Feuerregelung oder bei der Bildung von Strähnen mit reduzierender Atmosphäre. Letztere können auftreten bei unzureichender dynamischer Mischung oder strömungstechnisch ungünstiger Auslegung von Feuerraum und erstem Kesselzug. Wechsel zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen verhindern die Ausbildung dichter und damit vor Korrosionsangriff schützender Oxidschichten. Abhilfe schafft die Feuerfestauskleidung im ersten Zug, eine optimierte Feuerführung und eine strömungstechnisch günstige Ausführung von Feuerraum und erstem Kesselzug [Kassebohm, 1989]. Weil in richtig ausgelegten und ordnungsgemäß betriebenen thermischen Abfallbehandlungsanlagen der Ausbrand so gut ist, dass keine Strähnen mit sauerstoffarmer Abgasatmosphäre auftreten sollten, sollte Mechanismus II für die Verhältnisse bei Normalbetrieb in modernen Anlagen nicht relevant sein. Mit Hilfe von aufwändigen Netz-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass im MVA-Teil des GKS keine CO-Strähnen bzw. vor dem ÜH nur sehr geringe Mengen an CO auftreten (s. Abbildung 3). Dennoch sind hier sehr hohe Korrosionsraten am Überhitzer zu verzeichnen. Daraus lässt sich schließen, dass Mechanismus II im vorliegenden Fall nicht relevant für den Korrosionsmechanismus ist.

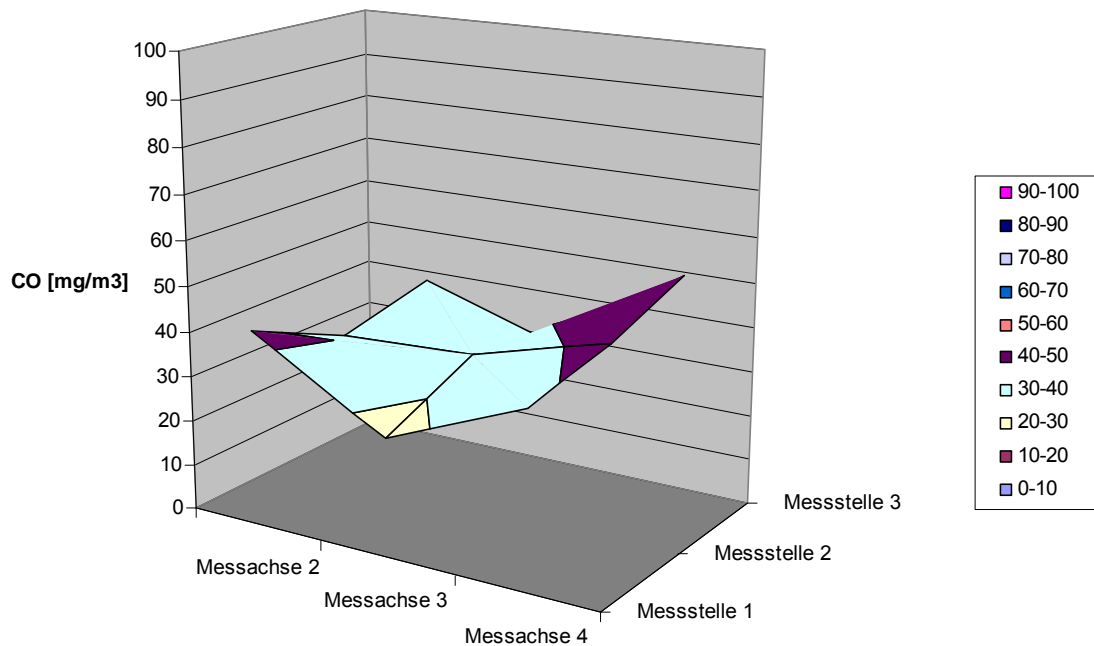


Abbildung 3: Ergebnis von Netzmessungen von CO vor den Überhitzern am GKS [Kross, 1998]

Als Korrosionsursache viel diskutiert werden niedrig schmelzende Salzmischungen (**Mechanismus III**), die sich an der Rohroberfläche anreichern können. In der Regel sind Alkalichloride und Zink- oder Bleichlorid beteiligt. Letztere bilden mit Natrium- bzw. Kaliumchlorid Eutektika, die bereits ab Temperaturen von rund 200 °C schmelzen. Die Schmelze soll Eisenoxide unter Bildung von eisenhaltigen Mischchloriden und elementarem Chlor angreifen, wobei das Chlor auch direkt mit dem Metall reagieren kann. Die Diffusion von Eisenchlorid an die Außenseite der Schmelze und die Zersetzung zu Eisenoxid und Chlor unter dem Einfluss von Sauerstoff und Rückdiffusion des Chlors wird als der Mechanismus angesehen, der eine Transportreaktion bewirkt [Spiegel, 1999; Spiegel, 2003]. Wichtig ist dieser Korrosionsmechanismus im Bereich von Verdampfer-Membranwänden hinter und oberhalb der Feuerfestauskleidung, weil hier wegen des hohen Temperaturgradienten zwischen Abgas und Rohroberfläche die Kondensation von Schwermetallchloriden begünstigt ist.

Mechanismus IV, die Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen ist bei Abfallverbrennungsanlagen nur im Bereich von Überhitzerflächen, die bei ausreichend hohen Temperaturen (> 550 °C) betrieben werden, zu erwarten. Er beruht auf dem Aufschluss von oxidischen Schutzschichten von Eisen bzw. Chrom und Nickel durch Alkalisulfate bzw. -pyrosulfate. Die gebildeten Eisensulfate zersetzen sich in Rohnähe unter Bildung von Eisenoxid und Eisensulfid bzw. bei ausreichendem Sauerstoff-Partialdruck zu Eisenoxid und Schwefeltrioxid (SO₃). Neueren Untersuchungen zufolge sind entsprechende Aufschlussreaktionen bei etwas geringeren Temperaturen auch unter gemischten Chlorid/Sulfatschmelzen möglich [Spiegel, 2003]. Wegen der erforderlichen hohen Temperaturen an der Rohroberfläche tritt Korrosion durch Sulfatschmelzen bei den bei Abfallverbrennungsanlagen üblichen Dampfparametern auch an den Überhitzern nicht auf. Wie Abbildung 4 zeigt, liegen die

Schmelztemperaturen der Sulfate über der Rohrwandtemperatur der End-Überhitzer. Lediglich das Natriumpyrosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) schmilzt im kritischen Bereich. Da die Pyrosulfate erst bei Temperaturen oberhalb von $500\text{ }^\circ\text{C}$ das eigentlich korrosive Agens SO_3 freisetzen [Spiegel, 2003], können sie allein den korrodierenden Kreislaufprozess nicht in Gang halten.

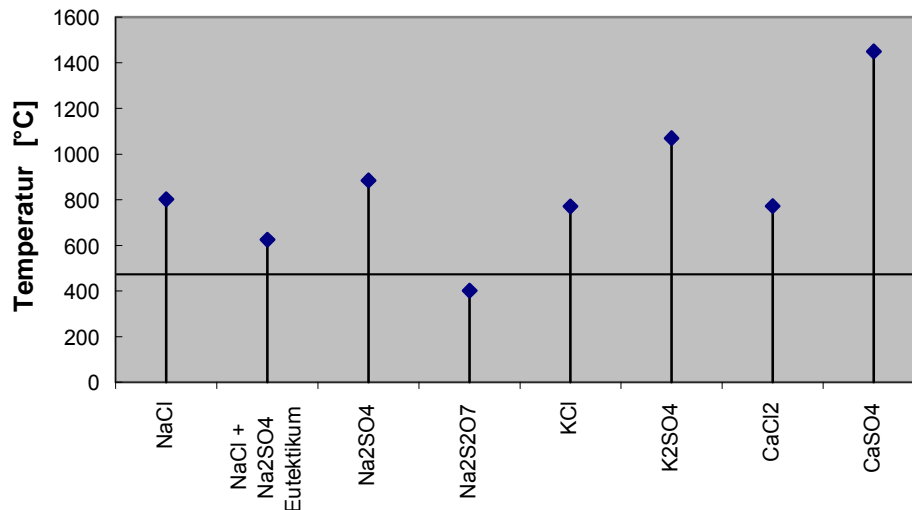


Abbildung 4: Schmelztemperaturen der Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Calcium
Horizontale Linie: Oberflächentemperatur der Überhitzerrohre

Bei **Mechanismus V** wird angenommen, dass unter Belägen aufgrund sauerstoffzehrender Reaktionen der Sauerstoffpartialdruck so gering ist, dass an der Rohroberfläche Eisen(II)chlorid stabil ist. Bei ausreichenden Temperaturen ist der Partialdruck des Eisenchlorids hoch genug, dass merkliche Mengen abdampfen und in äußeren Bereichen des Belags bei dort höherem Sauerstoffpartialdruck zu Eisenoxid und elementarem Chlor oxidiert werden. Der bisherigen Modellvorstellung zufolge soll das dabei freigesetzte Chlor wieder an die Rohroberfläche diffundieren und erneut mit dem Metall reagieren. Solange ausreichend Chlor zur Verfügung steht, bewirkt diese Transportreaktion wegen der vergleichsweise hohen Durchlässigkeit der äußeren Schicht von Korrosionsprodukten hohe Korrosionsraten (sog. chlorkatalysierte „aktivierte Oxidation“) [Grabke, 1995]. Das bei der Oxidation von Eisenchlorid an der Oberfläche des Eisenoxids freigesetzte Chlor kann natürlich auch nach außen diffundieren und so für den Kreislauf verloren gehen. Um den Korrosionsprozess aufrecht zu erhalten, müssen diese Verluste an Chlor ausgeglichen werden.

Für diesen Ausgleich kommt im Abgas einerseits gasförmig antransportiertes Chlor (HCl , Cl_2 , ggf. auch kondensierbare Alkali- oder Schwermetallchloride) in Frage, andererseits partikulär antransportiertes Chlorid, das im Belag unter dem Einfluss von Schwefeloxiden umgesetzt wird. Es ist derzeit nicht klar, über welchen Mechanismus der Ausgleich von Chlorverlusten tatsächlich erfolgt.

Die Schadensbefunde an Überhitzerrohren weisen übereinstimmend darauf hin, dass der Bereich des Rohres am stärksten angegriffen wird, an dem die größte Partikelfracht an-

kommt. Dies spricht dafür, dass dem Mechanismus V für die Korrosion an Überhitzerrohren eine besondere Bedeutung zukommt.

Damit das bisherige Modell der aktivierten Oxidation stimmig ist, müssen aus Sicht der Projektbearbeiter mehrere Bedingungen erfüllt sein:

- Die Rohraußenwandtemperatur muss so hoch sein, dass der Partialdruck von FeCl_2 für die Transportreaktion durch Gasdiffusion ausreicht ($> 400^\circ\text{C}$).
- Weil FeCl_2 nur bei sehr geringem Sauerstoffgehalt thermodynamisch stabil ist, müssen die Beläge eine so geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff aufweisen, dass der Sauerstoffverbrauch durch die Korrosionsvorgänge zu entsprechend niedrigen Partialdrücken führt.
- Verluste an Chlor durch Diffusion nach außen müssen ausgeglichen werden können, weil die Reaktion sonst zum Erliegen kommt. Für den Ausgleich der Chlorverluste kommt einerseits das im Abgas vorhandene HCl in Frage, andererseits gasförmig (Cl_2 , gasförmige Metallchloride) oder in Partikeln als Chlorid transportiertes Chlor.

3.1.2 Korrosion durch Sulfatierung chloridhaltiger Beläge – Modelle

Als Quelle zum Ausgleich des durch Diffusion verloren gegangenen Chlors wird die Sulfatierung von chloridhaltigen Partikeln auf den Belägen der Überhitzerrohre vermutet. Die Geschwindigkeit der Sulfatierung hängt nach den Untersuchungen von [Fielder, 1984] neben der Temperatur von den Konzentrationen an Schwefeloxiden (SO_2 und SO_3) im Abgas ab. Damit ist die Kinetik der Sulfatierungsreaktion von eben so hoher Bedeutung für die Korrosionsgeschwindigkeit wie die Depositionsrates chloridhaltiger Partikel.

Im Temperaturbereich oberhalb von 1000°C , der im Feuerraum erreicht wird, liegen sowohl Schwermetalle wie Zink, Blei und Zinn als auch Alkalimetalle im Abgas zu einem großen Teil als verdampftes Chlorid, teilweise auch als Hydroxid oder elementar dampfförmig vor. Aus der Verteilung zwischen Bodenkörper (Schlacke im Brennbett) und Abgas ergeben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Transferfaktoren.

Tabelle 2: Transferfaktoren für die Freisetzung einiger Abfallinhaltsstoffe in der Feuerung [Warnecke, 2005]

Substanz	Schlacken-Mittelwert aus 6 Messungen	Standard-abweichung	Schwankungsbreite (n. Belevi u. Morf)	Freisetzung (=Transfer in das Abgas)
	[% vom Input]		[%-Punkte vom Mittelwert]	
SiO ₂	94,9%	3,08%	1%	5,1%
TiO ₂	91,3%	7,92%	3%	8,7%
Al ₂ O ₃	89,8%	5,75%	2%	10,2%
Fe ₂ O ₃	92,0%	8,22%	0,3%	8,0%
CaO	83,6%	5,27%	3%	16,4%
MgO	92,4%	1,18%	1,5%	7,6%
K ₂ O	65,1%	3,41%	5%	34,9%
Na ₂ O	72,3%	13,0%	3%	27,7%
SO ₃	45,8%	13,6%	n.b.	54,2%
Cl	12,9%	10,1%	2%	87,1%
ZnO	45,5%	25,5%	8,5%	54,5%
PbO	47,0%	21,9%	8,5%	53,0%
P ₂ O ₅	90,2%	3,40%	2%	9,8%
F	66,1%	12,2%	10%	33,9%
Br	13,6%	3,77%	4%	86,4%

Untersuchungen zu den Freisetzungstemperaturen und Transferfaktoren für die Freisetzung in die Gasphase wurden u. a. von [Marzi, 2006] vorgestellt.

Entsprechend der Dampfdruckkurven und der im Abgas vorhandenen Konzentrationen kondensieren beim Abkühlen in der HCl-haltigen Atmosphäre zunächst die Alkalielemente als Chloride, beim weiteren Abkühlen kondensieren auch die Schwermetalle als Chloride, teilweise unter Ausbildung von Mischphasen [Spiegel, 1994].

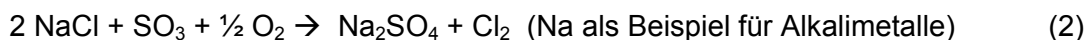
Sulfate sind bei hohen Temperaturen wegen des zum SO₂ verschobenen Gleichgewichts zwischen SO₂ und SO₃ in der Regel nicht stabil. Bei den niedrigeren Temperaturen im Bereich der Überhitzer sind jedoch von den meisten Metallen die Sulfate thermodynamisch stabiler als die Chloride. Die Grenztemperatur der Stabilitätsbereiche ist bei Metallen unterschiedlich und auch von der Abgaszusammensetzung, speziell dem Verhältnis von SO₂ zu HCl, abhängig.

Im Bereich der Überhitzer abgelagerte Salze bestehen daher zu einem großen Teil aus Chloriden, die in den Belägen mit Schwefeloxiden zu Sulfaten reagieren. Die Gesamtreaktion wurde von [Vaughan, 1978] für Kalium beispielhaft beschrieben als:



Andere Autoren (z. B. [Kautz, 1972]) sehen elementares Chlor (Cl₂) als ein Produkt der Sulfatierung an, das direkt korrosiv wirken kann. Nach Untersuchungen von Brown er-

reicht unter nicht kondensierenden Bedingungen der direkte Angriff von HCl auf Stahl erst bei Temperaturen oberhalb von 480°C dieselben Korrosionsraten wie der Angriff von Cl₂ bei 200°C [Brown, 1947] (zitiert bei [Vaughan, 1978]):



Letztere Reaktion ist zumindest für trockenes Gas vorherrschend, sie wurde von [Fielder 1984] eingehend untersucht. In feuchtem Gas ist die Bildung von elementarem Chlor thermodynamisch ungünstig, das Gleichgewicht (sog. Deacon-Gleichgewicht) zwischen HCl und Cl₂ in feuchten, sauerstoffhaltigen Gasgemischen



liegt bei den relevanten Temperaturen weit auf der Produktseite. Der Wassergehalt der Atmosphäre im Kessel beträgt typischerweise zwischen 15% und 20% (Vol.), der O₂-Gehalt 5% bis 9% (Vol.). Bei dieser Gaszusammensetzung und einer Temperatur von 600°C beträgt nach Berechnungen der Gleichgewichtslage mit Factsage[®] der Cl₂-Anteil ca. 1% der HCl-Konzentration [Nordsieck, 2007]. Damit kann die Freisetzung von gasförmigem elementarem Chlor bei der Sulfatierung im Kessel zwar nicht ausgeschlossen werden (Stufenregel nach Ostwald¹), sie ist aber nicht sehr wahrscheinlich und wurde von mehreren Autoren in Laborversuchen (z.B. [Fielder, 1984]) nicht beobachtet.

Die Einstellung des Sulfatierungsgleichgewichts erfolgt zumindest zwischen Gasphase und Feststoffpartikel nicht spontan, weil der Umsatz von Gas-Feststoff-Reaktionen von den niedrigen Diffusionsraten im Feststoff abhängig ist. Eine mögliche Teilreaktion ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen O₂, SO₂ und SO₃, die ohne Katalyse nur langsam erfolgt. Die Sulfatierung von partikelförmig abgelagerten Chloriden kann somit lokal zu erhöhten Konzentrationen an elementarem Chlor führen, entweder direkt oder indirekt wegen der lokal erhöhten HCl-Konzentration über das Gleichgewicht von HCl mit O₂, Cl₂ und H₂O.

Nach dem in der Literatur diskutierten Modell diffundieren flüchtige Anteile des primär gebildeten Eisen(II)chlorids durch die Schicht der Korrosionsprodukte nach außen und werden bei höherem Sauerstoffpartialdruck oxidiert:



Durch diese Reaktion wird der durch den Belag eindiffundierende Sauerstoff gezehrt, was erst dazu führt, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Rohroberfläche für das stabile Auftreten von Eisen(II)chlorid ausreichend gering ist. Zur Metalloberfläche zurück diffundierendes Chlor hält einen Kreislaufprozess in Gang, der so lange aktiv bleibt, wie die Chlor-

¹ Die Ostwaldsche Stufenregel besagt, dass ein System chemischer Gleichgewichte nicht unmittelbar in den energetisch günstigsten Zustand übergeht, sondern in der Regel zunächst metastabile Zwischenstufen einnimmt.

verluste durch Diffusion nach außen durch Gewinne über die Sulfatierung partikulär antransportierter Chloride ausgeglichen werden können [Grabke, 1995].

Literaturangaben zufolge ist die Sulfatierung durch SO_2 eine eher langsame Reaktion, deren Geschwindigkeit proportional zu der zugänglichen Oberfläche des Salzes und dem SO_2 -Partialdruck ist. Die Reaktionsraten liegen für Natriumchlorid (NaCl) bei 500 °C in der Größenordnung von $1,2 \cdot 10^{-3}\text{ Mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$ [Fielder, 1984; Matsuda, 2005]. Die Autoren berücksichtigten von den an der Reaktion beteiligten Gasen nur den SO_2 -Partialdruck, die Konzentrationen von Sauerstoff und Wasser wurden in dem für Verbrennungsanlagen typischen Konzentrationsbereich festgelegt und nicht variiert.

Eine weitgehende Sulfatierung des Flugstaubs durch SO_2 im Verlauf der Leerzüge ist angesichts der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu erreichen, auch wenn sich die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht. Die Umsetzungsgeschwindigkeit von NaCl mit SO_3 verläuft dagegen etwa 1000-fach schneller [Fielder, 1984]. Für die Sulfatierung im Flugstrom zur Vermeidung chloridhaltiger Beläge kommt damit dem SO_3 eine sehr viel höhere Bedeutung zu als dem SO_2 .

Das oben vorgestellte Modell der aktivierten Oxidation wurde im Rahmen des Projekts EU 16 verfeinert [Horn, 2007]:

Nach dieser Vorstellung besteht der eigentliche Korrosionsprozess in einem quasi-zyklisch ablaufenden Prozess in einer Eisenchloridschicht auf der Rohroberfläche, bei dem der Werkstoff von Eisen(III)chlorid bzw. „aktivem Chlor“ als Elektronenakzeptor unter Bildung von Eisen(II)chlorid angegriffen wird. Am abgaszugewandten Rand der Eisenchloridschicht wird ein Teil des Eisen(II)chlorids zu Eisenoxid und zu aktivem Chlor (elementares Chlor oder Eisen(III)chlorid) oxidiert. Letzteres beteiligt sich nach Diffusion an die Rohroberfläche wieder am Korrosionsvorgang. Durch die Berücksichtigung von Eisen(III)chlorid als Elektronenakzeptor an der Rohroberfläche konnte erklärt werden, warum das bei der Oxidation des Eisen(II)chlorids gebildete „aktive“ Chlor gezielt zur Rohroberfläche und nur in geringem Maß nach außen diffundiert.

Die Sulfatierung von auf den Wärmetauscherrohren einmal abgelagerten Chloriden lässt sich nicht unterdrücken, weshalb Ansätze entwickelt werden müssen, die eine Ablagerung chloridischer Partikel am Überhitzer vermeiden. Abbildung 5 zeigt die grundsätzlichen Möglichkeiten dazu.

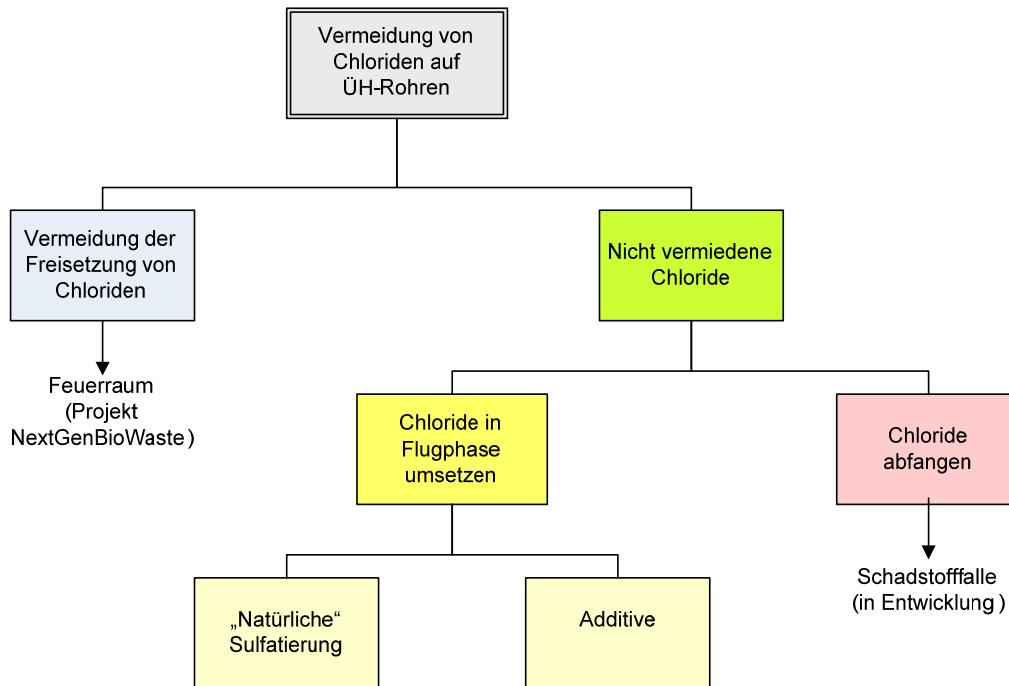


Abbildung 5: Wege zur Vermeidung der Ablagerung chloridhaltiger Partikel auf den - Überhitzerflächen

3.2 Arrays zur multivariaten Datenauswertung

3.2.1 Multivariate Statistik zur Auswertung und zur Array-Bildung

Um Zusammenhänge innerhalb der vorliegenden Datensätze (Messdaten der Korrosionssonde und Anlagenmessungen bzw. Korrosionsverhalten unterschiedlicher Anlagen und konstruktive Merkmale der Anlagen) aufzudecken, können unterschiedliche Verfahren der multivariaten Statistik eingesetzt.

Je nach Art der vorliegenden Daten und der Fragestellung kommen dabei unterschiedliche Verfahren in Frage.

Strukturen entdeckende Verfahren dienen der Entdeckung von Zusammenhängen zwischen Variablen oder zwischen Objekten. Dieses sind z.B. Clusteranalyse, Faktoren- und Hauptkomponentenanalyse.

Strukturen prüfende Verfahren dienen der Überprüfung von Zusammenhängen zwischen Variablen. Hierzu zählen u.a. die Regressionsanalyse, Korrelationsanalyse und die Varianz- und Kovarianzanalyse.

Die Grundzüge der eingesetzten Verfahren sind in Folgenden kurz dargestellt.

Bei der Auswahl der unterschiedlichen statistischen Analyseverfahren müssen die unterschiedlichen Charakteristika der vorliegenden Daten (vgl. Tabelle 3) berücksichtigt werden.

Tabelle 3: Klassifizierung von Merkmalen (Daten)

Merkmal	Skala	Beispiel
Quantitativ	metrisch	Signal der Korrosionssonde Konzentration an HCl im Abgas Temperatur
Rangskaliert	ordinalskaliert	Korrosionsrate - hoch, mittel, gering Konzentrationsbereich an HCl im Abgas
Qualitativ	nominalskaliert	Rosttyp – Vorschubrost, Rückschubrost, Walzenrost Feuerung – Gleichstrom, Mittelstrom, Gegenstrom

Regressions- bzw. Korrelationsanalyse

Die Beziehung zwischen zwei Merkmalen bzw. Variablen (z.B. Korrosionsrate, Gaszusammensetzung, Dampfparameter) werden mit der Korrelationsanalyse untersucht. Die Maßzahl zur Beurteilung der Stärke und der Richtung des Zusammenhangs ist der Korrelationskoeffizient. Grundsätzlich muss zwischen der Pearson Korrelation, die einen linearen Zusammenhang zwischen den Merkmalen voraussetzt, und den Rangkorrelationen unterschieden werden.

Die Korrelation nach Pearson (Pearson r) setzt voraus, dass für beide Variablen mindestens eine Intervallskala vorliegt. Sie bestimmt das Ausmaß, in dem die Werte in beiden Variablen in gewisser Weise "proportional" zueinander sind.

Spearman's R kann als der übliche Pearsonsche Produkt-Moment-Korrelationskoeffizient (Pearson r) angesehen werden, d. h. als Anteil an erklärter Veränderlichkeit, mit dem Unterschied, dass Spearman's R über Ränge berechnet wird. Spearman's R setzt voraus, dass die betrachteten Variablen mindestens ordinalskaliert sind, d. h., dass die Beobachtungen jeder Variablen in eine Rangfolge gebracht (die Ränge gebildet) werden können.

Varianzanalyse

Über die Varianzanalyse (ANOVA, Analysis of Variance) wird der Einfluss eines oder mehrerer unabhängiger Merkmale (deren Ausprägung) auf ein bzw. mehrere abhängige Merkmale geprüft (s. Abbildung 6). Für die unabhängige Variable wird dabei nur Nominalskalierung verlangt. Es wird von einem Zusammenhang zwischen den Merkmalen ausgegangen. Liegt mehr als eine unabhängige Variable vor, wird von einer mehrdimensionalen Varianzanalyse gesprochen.

Die Varianzanalyse ist ein strukturprüfendes Verfahren. Das bedeutet, dass die Frage, die durch die Varianzanalyse beantwortet werden soll, sich nicht erst aus den Daten ergeben darf. Von den Daten des unabhängigen sowie des abhängigen Merkmals und der Hypothese hängt die inhaltliche Relevanz der Aussage ab. Es wird keine Aussage über die Stärke des Zusammenhangs gemacht.

Natürlich müssen sich die Faktoren unterscheiden, sonst lässt sich die Varianz bezüglich der abhängigen Variable nicht eindeutig auf die Faktoren zurückführen. Das hat auch zur Folge, dass die unabhängigen Variablen sich additiv (linearer Modellansatz) verhalten müssen. Dies ist eine der Voraussetzungen zur Varianzanalyse und wird mit dem Begriff Additivität der unabhängigen Variablen bezeichnet. Für die einfaktorielle Varianzanalyse bedeutet dies, dass auch die zufällige Streuung keinen Einfluss auf die unabhängige Variable ausübt.

Eine weitere Voraussetzung zur Varianzanalyse ist die Normalverteilung der Grundgesamtheit. Das bedeutet dann natürlich auch, dass die Stichprobe (die Beobachtungen) genügend groß ist und nicht durch systematische Effekte bezüglich der Grundgesamtheit nicht mehr repräsentativ ist.

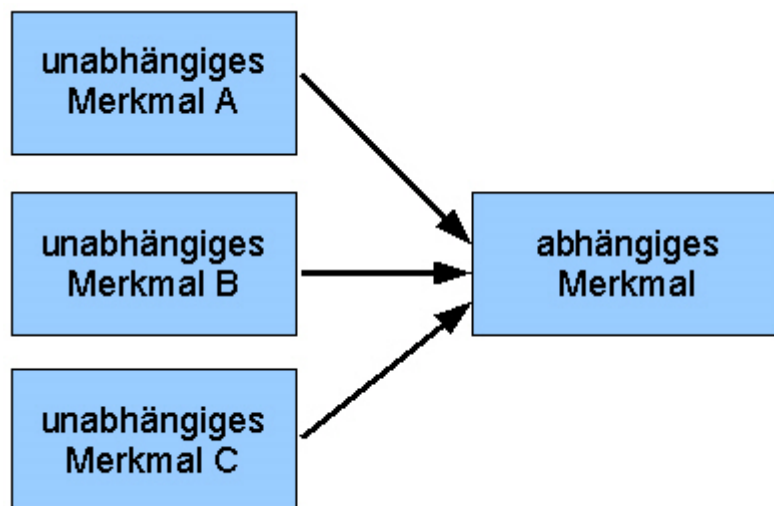


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Varianzanalyse

Die Kovarianzanalyse kann als Mischung von Varianzanalyse und Regressionsanalyse aufgefasst werden. Eine (metrische) Variable wird als lineare Funktion von q nominalskalierten Variablen (Faktoren) und p metrischen Variablen (Kovariablen) modelliert. Primär interessiert der Einfluss der Faktoren auf die abhängige Variable.

Clusteranalyse

Unter dem Begriff Clusteranalyse werden unterschiedliche Methoden zur Gruppierung zusammengefasst. Die Clusteranalyse ist somit ein struktur entdeckendes Analyseverfahren zur Ermittlung von Gruppen (Clustern) von Objekten, deren Eigenschaften oder ihre Ausprägungen bestimmte Ähnlichkeiten oder Unähnlichkeiten aufweisen.

Faktorenanalyse

Allgemein ausgedrückt ist es das Ziel einer Faktorenanalyse, die Struktur einer Korrelationsmatrix (oder auch einer Kovarianzmatrix) zu "erklären" - d.h. latente Variablen (Fakto-

ren) zu generieren, deren Zusammenspiel ein möglichst genaues Abbild der Ausgangsmatrix erzeugt (s. Abbildung 7). Bei der explorativen Faktorenanalyse wird es dem mathematischen Algorithmus überlassen, wie viele interpretierbare Faktoren sich aus einer Korrelationsmatrix generieren lassen. Annahmen über die Struktur der Faktorladungen werden nicht gemacht.

Die Faktorenanalyse findet dann Anwendung, wenn eine Verhaltensweise oder ein Phänomen im Allgemeinen von einer hohen Zahl von Einflussfaktoren abhängig sein kann. Bei einer hohen Zahl von Einflussfaktoren besteht die Möglichkeit, dass sich Faktoren gegenseitig bedingen, d. h., die Unabhängigkeit der Einflussfaktoren ist nicht gesichert.

Über die Faktorenanalyse wird versucht, die wesentlichen untereinander unabhängigen Einflussfaktoren (Erklärungsvariablen) zu ermitteln.

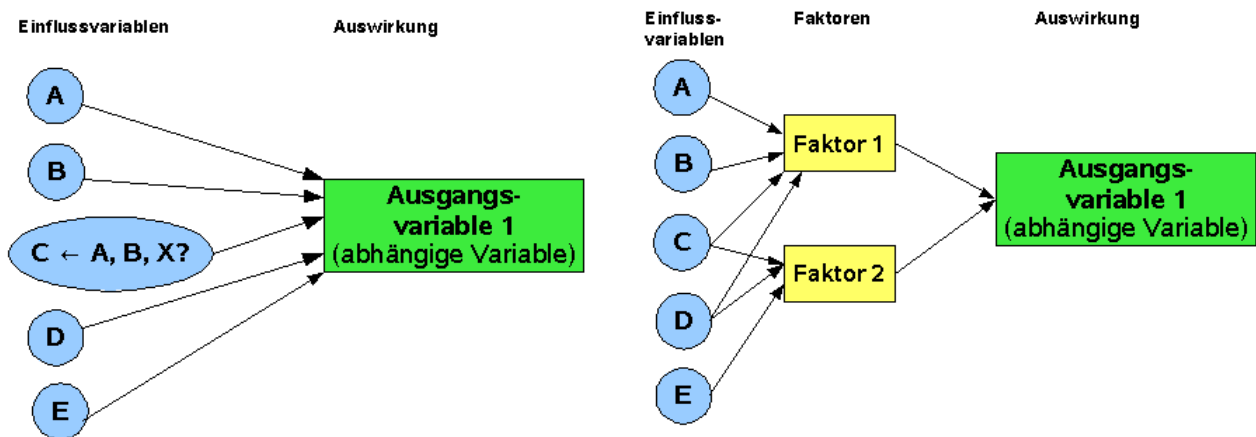


Abbildung 7 Schematische Darstellung einer Faktorenanalyse

Hauptkomponentenanalyse

Die so genannte Hauptkomponentenanalyse (HKA), verfolgt im Wesentlichen zwei Ziele: Aufzeigen von Beziehungen innerhalb der untersuchten Variablen und Konzentrierung der im Datensatz enthaltenen Information durch die erzeugten Hauptkomponenten.

Faktoren- und Hauptkomponentenanalyse sollten nicht miteinander verwechselt werden. Die Hauptkomponentenanalyse besteht aus einer orthogonalen Transformation der Originalvariablen in eine Menge neuer, unkorrelierter Variablen, die so genannten Hauptkomponenten. Diese sind Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen. Ziel ist es, mit möglichst wenigen Hauptkomponenten auszukommen und dabei die Variation der Originalvariablen zu reproduzieren.

Primärer Zweck ist die Datenreduktion.

In Abbildung 8 ist das Verfahren der HKA schematisch dargestellt.

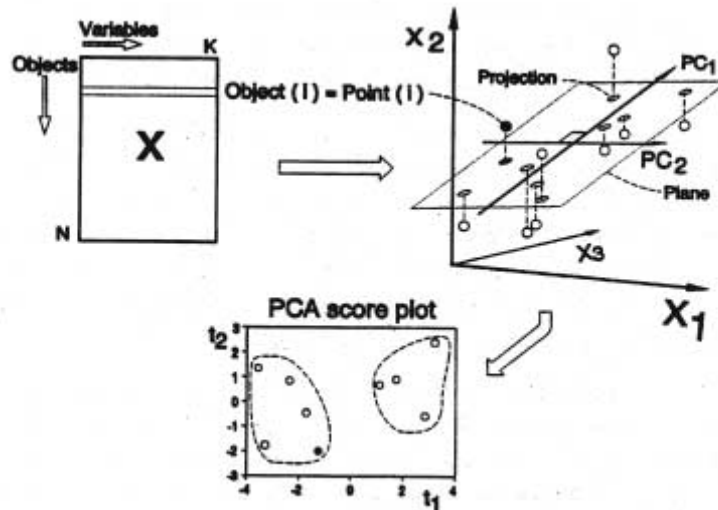


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse

Die in Abbildung 8 dargestellte Datenmatrix (X) besteht aus N Objekten (z.B. verschiedene Messungen) und K Variablen (z.B. Messwerte). Mit einem Algorithmus wird nun im nächsten Schritt der Vektor (1. Hauptkomponente) bestimmt, der den größten Anteil der Varianz des Datensatzes erklären kann. Im zweiten Schritt wird orthogonal dazu ein Vektor bestimmt, der den größtmöglichen Anteil der verbleibenden Varianz des Datensatzes beschreibt. Durch die Anzahl der Variablen (K) ist die maximale Anzahl der Vektoren vorgegeben, welche die Gesamtvarianz des untersuchten Datensatzes erklären. Je einheitlicher das Verhalten der Variablen ist, desto größer wird der Anteil der Varianz des Datensatzes, der mit wenigen Hauptkomponenten beschrieben werden kann.

Im so genannten *loading plot* werden die *loads* der Variablen auf die mit dem oben beschriebenen Verfahren extrahierten Hauptkomponenten abgebildet. Der *score plot* gibt Auskunft darüber, welche Ereignisse (Messungen) für das Verhalten der Variablen verantwortlich sind. Die Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse setzt die Normalverteilung der analysierten Daten voraus. Um eine Normalverteilung der Daten zu erzielen, gibt es eine Reihe von Normierungsmöglichkeiten. Die einfachste Methode, einen normalverteilten Datensatz zu erhalten, stellt die Logarithmierung der Werte dar.

3.2.2 Bisher durchgeführte Ansätze zur Auswertung hinsichtlich Korrosion

Bisherige Ansätze zur Erfassung der Korrosionsvorgänge in Abfallverbrennungsanlagen lassen sich unterscheiden in deskriptive Methoden, bei denen eine kleine Auswahl an Parametern oder technischen Anlagen untersucht wurden und analytischen Methoden, bei denen auf Unterschiede in Bau- und Betriebsweise der Anlagen eingegangen wurde.

Deskriptive Ansätze

Zu diesen gehört beispielsweise der Ansatz von Asche-Salz-Proportionen (ASP) von W. Spiegel [Spiegel, 2004]. Systematisch, aber ebenfalls nur deskriptiv wurde von den Stadtwerken Düsseldorf vor dem Bau eines neuen Kessels in der Abfallverbrennungsanlage Düsseldorf-Flingern der Zusammenhang von Abgas- und Werkstoff-Oberflächentemperatur untersucht. Das Ergebnis wurde später als sogenanntes „Flingern“-Diagramm bzw. Korrosionsdiagramm veröffentlicht [Kümmel, 1998]. In **Abbildung 9** ist beispielhaft das Korrosionsdiagramm für einen der Restabfall-befeuerten Kessel des GKS dargestellt.

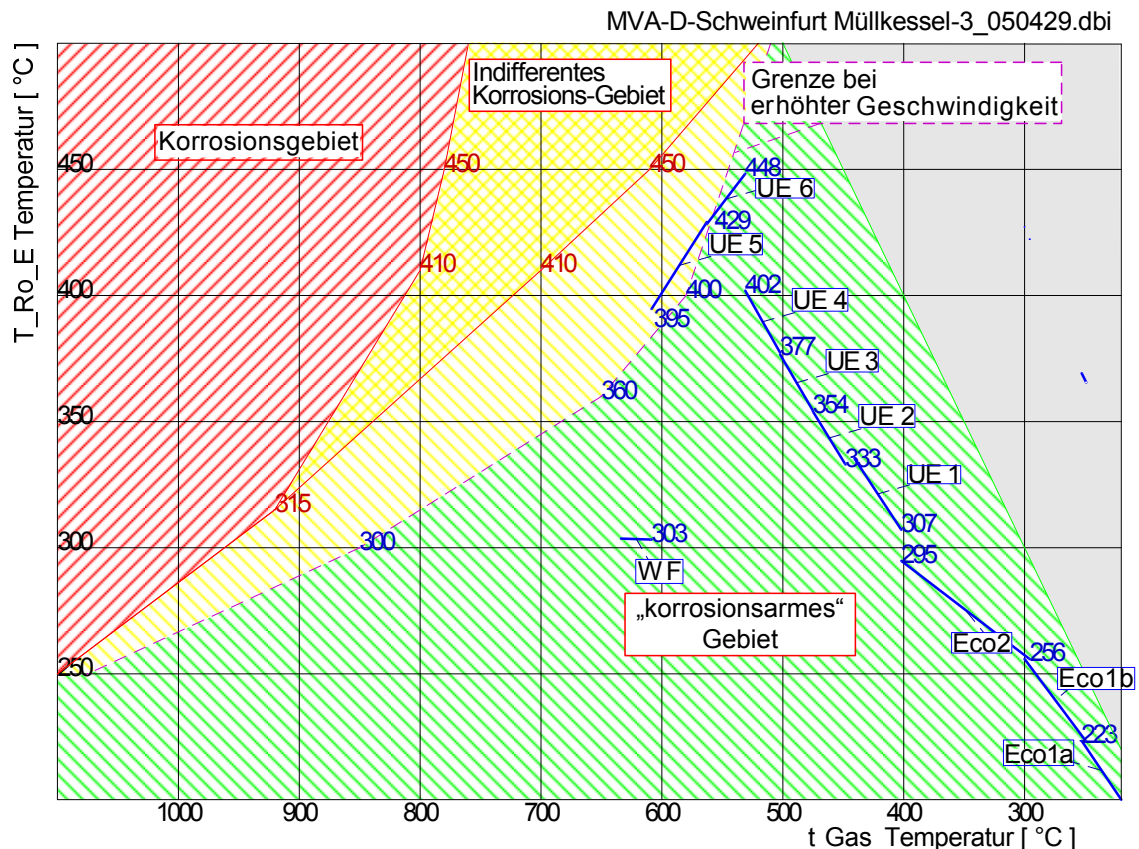


Abbildung 9: Korrosionsdiagramm für Linie 11 des GKS

Ebenfalls rein deskriptiven Charakter haben für die Auslegung von Restabfall-befeuerten Kesseln bekannte Faustregeln wie:

- die Frischdampftemperatur sollte nicht höher als 400°C liegen
- der Frischdampfdruck sollte nicht höher als 40 bar liegen
- die Abgastemperatur sollte beim Eintritt in den Überhitzer weniger als 650°C betragen
- die Abgasgeschwindigkeit im Rohrbündel sollte nicht höher als 5 m/s liegen,

die sich teilweise aus dem Korrosionsdiagramm ableiten lassen.

Analytische Ansätze

Eine systematische Auswertung der 1998 bei dem Anlagenbauer Noell vorliegenden Informationen zur Bauweise verschiedener abfallbefeuerter Kessel mit Befragung der Anlagenbetreibern wurde in einem internen Forschungsbericht vorgenommen [Milutin, 1998]. Dabei wurden 16 Anlagen ausgewertet. Weitere analytisch orientierte Arbeiten stammen von [Kautz, 2004] und [Harpeng, 2006], die systematisch die Unterschiede der an Überhitzerrohren abgeschiedenen Beläge untersuchten und mit Kesselkonstruktion und Korrosionserscheinungen in Bezug setzten.

4 Durchführung

4.1 Planung und Ablauf der Arbeiten

Der ursprüngliche Zeitplan sah einen Beginn des Vorhabens zum 1.12.2003 mit 3-jähriger Laufzeit vor.

Da Informationen aus anderen im GKS durchgeführten Forschungsvorhaben erst im Lauf des Jahres 2004 erwartet wurden, sollten bis Mitte 2004 vorhandene Anlagendaten ausgewertet werden und die Auswertung aktueller Daten dann bis Februar 2006 erfolgen.

Es zeichneten sich frühzeitig Verzögerungen bei der Beschaffung der erforderlichen Daten ab, die teilweise dadurch zustande kamen, dass an der untersuchten Ofenlinie des GKS unerwartete Probleme mit Belagsbildung und korrosionsbedingte Stillstände auftraten. Aufgrund der Verzögerungen wurde die Bearbeitungszeit bis zum 4. Quartal 2008 verlängert.

4.2 Datengrundlage und Methoden

4.2.1 Datengrundlage

4.2.1.1 Korrosionssonde vs. Betriebsdaten

Um die Betriebsdaten und Informationen zur Abgaszusammensetzung zusammenfassend hinsichtlich ihres Einflusses auf die Korrosionsraten auszuwerten, ist ein online-Signal für die aktuelle Korrosionsrate erforderlich. Ein solches Signal stellt die von der Universität Augsburg entwickelte Korrosionssonde dar. Informationen zur Abgaszusammensetzung im Kessel bzw. am Kesselaustritt wurden im Rahmen des Vorhabens EU12 gewonnen. Weil die Entwicklung der Korrosionssonde sich länger hinzog, als ursprünglich geplant war und wegen Problemen bei der Abstimmung der Messkampagnen gelang es nur in der Messkampagne 5 des Projekts EU12 Probenahmen zeitgleich zum Betrieb der Korrosionssonde durchzuführen, so dass nur aus einem Zeitraum von etwa 2 Wochen vollständige Datensätze (online-Korrosionsdaten, Betriebsdaten und Informationen zur Abgaszusammensetzung) vorlagen. Aus diesem Grund wurden während Langzeitversuchen mit der Korrosionssonde im Mai-Juli 2007 zusätzliche Messungen der Abgaszusammensetzung am Kesselende vorgenommen und in die Auswertung einbezogen.

Insgesamt stehen damit über einen Zeitraum von rund 6 Wochen vollständige Datensätze zur Verfügung. Die Messperioden verteilen sich auf insgesamt 4 Monate, vor und nach

der jährlichen Revision und vor und nach einer Zwischenreinigung, so dass die Werte den gesamten Betrieb der Anlage gut wiedergeben.

4.2.1.2 Korrosion und Konstruktion

Für den Bereich der Auswertung der Zusammenhänge zwischen Konstruktion und Korrosion konnten von 40 abfallbefeuerten Kesseln Korrosionsdaten mit Informationen zu Konstruktion und Betriebsparametern verglichen werden. Wärmetechnische Rechnungen lagen zu 20 dieser Kessel vor, diese wurden ausgewertet.

4.2.2 Methoden

4.2.2.1 Auswertemethoden

Die Betriebsdaten und Messwerte der Abgaszusammensetzung und die der Korrosionssonde wurden zunächst auf dieselbe Zeitachse gebracht und einander grafisch gegenübergestellt. Dazu wurden gleitende Mittel über jeweils 2 Stunden der Daten der Korrosionssonde gebildet (in der Regel 3 Werte) zusammen mit den zeitlich korrespondierenden Werten der Betriebsdaten und den Messungen zur Abgaszusammensetzung über die Zeit aufgetragen.

Für die weitergehende Datenauswertung wurde das Programmpaket „Statistica“ (Statsoft, Tulsa USA) in der Version 7 eingesetzt.

Die Daten zur Abgaszusammensetzung (O_2 , CO_2 , H_2O , CO , HCl , SO_2 , NO) und die Ergebnisse der Betriebsmessungen lagen annähernd normalverteilt vor, so dass auf eine Transformation der Daten zur Annäherung einer Normalverteilung verzichtet werden konnte. Die Daten der Korrosionssonde waren insgesamt ebenfalls annähernd normalverteilt. Bei Betrachtung kurzer Zeiträume war dies aber nicht in allen Fällen gegeben, hier lagen mehrfach bimodale Verteilungen vor.

Die verschiedenen Größen haben z.T. sehr unterschiedliche Wertebereiche, beispielsweise war der Primärluftvolumenstrom mit rund $20000 \text{ m}^3/\text{h}$ um 5 Größenordnungen höher als das freie Korrosionspotential, das Werte zwischen $-0,2$ und $0,2 \text{ V}$ annahm. Um eine gleichmäßige Gewichtung der Parameter zu erhalten, wurden für Korrelationsrechnungen für die Clusteranalyse und für die Hauptkomponentenanalyse die Werte der einzelnen Parameter auf den jeweiligen Mittelwert normiert.

Die nominalskalierten Informationen zur Anlagenbauweise wurden in Zahlenwerte umgesetzt, so dass, abgesehen von der nicht erfüllbaren Forderung nach Normalverteilung der Werte, auch diese Informationen in die Datenauswertung einbezogen werden konnten. Diese Vorgehensweise entspricht dem in dem Statistik-Programmpaket „Statistica“ für nominalskalierte Werte implementierten Vorgehen [Statsoft, 2006]. Die Zuordnung von Werten zu den Bauvarianten ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Umsetzung nominalskalierter Parameter in Zahlenwerte

Parameter	Wert	Zugeordnete Zahl
Rosttyp	Walzenrost	1
	Vorschubrost	2
	Gegenlauf-Überschubrost	3
	Rückschubrost	4
Gestaltung Feuerraum	Gegenstrom	1
	Mittelstrom	2
	Gleichstrom	3
Bauweise Kessel	Vertikalkessel	1
	Tail-End-Kessel	2
Bauweise Kessel	Vertikalkessel	1
	Tail-End-Kessel	2
Schotten (parallel angeströmte flächige Wärmeaustauscher) Rauchgasrezirkulation	nicht vorhanden	0
	vorhanden	1

4.3 Sonstige Methoden

Wärmetechnische Berechnungen

Die als Grundlage zur Auswertung herangezogenen Wärmetechnischen Berechnungen waren mit dem Programm Boiler Designer der Fa. KED durchgeführt worden. Dieses Programm modelliert den Kessel beginnend mit bei einer Verbrennungsrechnung, um den Abgasstrom und die freigesetzte Enthalpie zu ermitteln. Anhand der Dimension und Verschaltung der Wärmeaustauscher werden für jeden Teil des Kessels die auf Gas- und Wasserseite umgesetzten Wärmeströme berechnet. Iterativ werden die Teilschritte auf einander abgestimmt, so dass am Ende Temperatur- und Verweilzeitprofile bekannt sind. Teillast und unterschiedliche Verschmutzung können durch entsprechende Eingaben berücksichtigt werden. Die Berechnungen wurden für Nennlast bei „durchschnittlich“ verschmutztem Kessel durchgeführt. Abhängig vom Kesselverschmutzungsgrad und Fehlern bei der Betriebsmessung können Betriebsdaten vom Ergebnis der Wärmetechnischen Berechnung um bis zu etwa 15% abweichen.

Auswertung von Kesselkonstruktion und Korrosionsdaten

Zur Auswertung von Konstruktionsdaten wurde auf Schnittzeichnungen der Anlagen zurückgegriffen und die benötigten Abgaben herausgemessen. Als Ergänzung wurden beispielsweise in Anlagenbroschüren oder auf den Webseiten des Anlagenbetreibers zurückgegriffen.

Zur Ermittlung der Korrosionsdaten wurde versucht, so weit wie möglich auf Wandstärkenmessungen zurückzugreifen und daraus mittlere Korrosionsraten abzuleiten. Dies war nur in wenigen Fällen möglich, meist musste auf Angaben zum Austauschintervall der

Überhitzer zurückgegriffen werden. Dies ist insofern weniger genau, als dass der Zustand der Überhitzer beim Austausch nicht erfasst wird und der Zeitpunkt des Überhitzertausches nicht nur vom Zustand des Überhitzers abhängt, sondern auch von geplanten Revisionszeiten. Die Restwandstärke kann somit um etwa 1 mm variieren, entsprechend einer Unsicherheit der abgeleiteten Korrosionsrate von rund 25%.

5 Ergebnisse

Entsprechend der Aufgabenstellung ergeben sich zwei Blöcke mit Ergebnissen, einerseits die zusammenfassende Auswertung der am GKS durchgeführten Messungen und andererseits der Vergleich der verschiedenen Anlagen untereinander anhand von Konstruktionsmerkmalen und Kennzahlen.

5.1 Messungen am GKS

Im Rahmen des Forschungsvorhabens EU 14 wurden am GKS in mehreren Messkampagnen kontinuierliche Messungen mit einer elektrochemischen „online“-Korrosionssonde zur Bestimmung der Korrosionsraten durchgeführt. Als elektrochemische Signale wurden einerseits das freie Korrosionspotential von Opferelektroden aus dem Kesselstahl 15Mo3 gegen eine Inconel-Elektrode gemessen, andererseits wurde periodisch eine Sägezahnspannung aufgeprägt und aus dem resultierenden Strom der sog. Korrosionsleitwert bestimmt. Weil die Zeitrampe der angelegten Spannung abwechselnd sowohl auf- als auch absteigend durchlaufen wurde, ergaben sich insgesamt drei Korrosionssignale, nämlich

- das freie Korrosionspotential
- ein Korrosionsleitwert 1 (aufsteigend)
- ein Korrosionsleitwert 2 (absteigend).

Im Idealfall sind Korrosionsleitwert 1 und Korrosionsleitwert 2 gleich, real ergaben sich häufig Unterschiede, die z.B. auf Polarisierungseffekten beruhen können. Wenn die beiden Korrosionsleitwerte sehr unterschiedlich verlaufen, spricht das für eine Störung der Messung. Insofern lässt der Vergleich der Korrosionsleitwerte miteinander eine Plausibilitätsprüfung zu.

Die Korrosionssonde war im Zug 3 zwischen dem Vorüberhitzer (ÜH5 und dem Endüberhitzer (ÜH6) eingebaut.

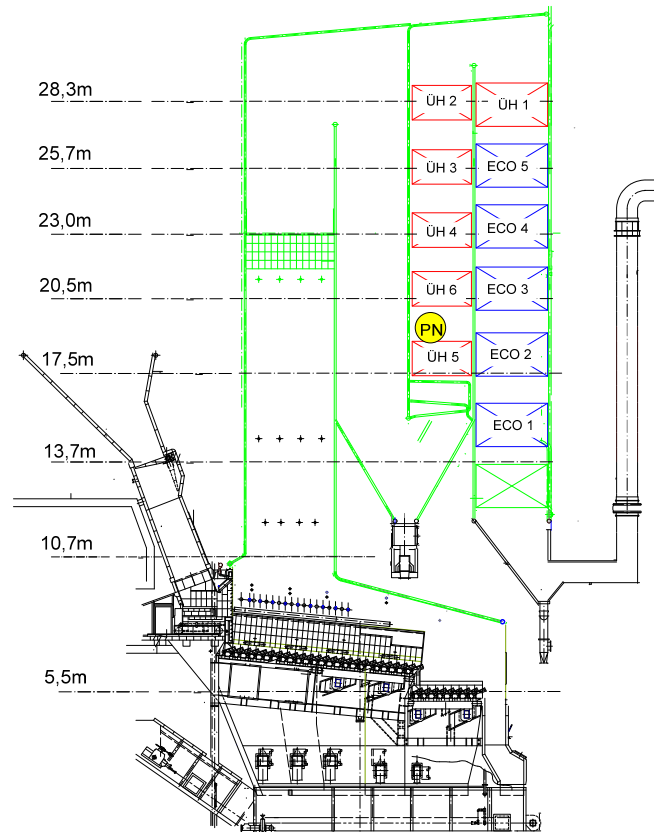


Abbildung 10: Position der Korrosionssonde im Kessel

Für die zusammenfassende Auswertung standen Datensätze aus fünf in Tabelle 5 beschriebenen Messperioden zur Verfügung. Während anderer Messzeiten der online-Korrosionssonde dominierte teilweise die 2-wöchige Einlaufphase, teilweise wurden Versuche zur Charakterisierung der Sonde durchgeführt, die hier nicht auszuwerten sind.

Tabelle 5: Ausgewertete Messperioden der online-Korrosionssonde

Beginn	Ende	Daten Korrosionssonde	Betriebsdaten	Abgaszusammensetzung	Anlagenzustand
28.6.05	12.10.05	vorhanden	vorhanden	nicht gemessen	Vor Zwischenreinigung
22.2.06	31.5.06	vorhanden	vorhanden	nicht gemessen	nach Revision
7.6.06	13.9.06	vorhanden	vorhanden	zeitweise	Vor und nach Zwischenreinigung
30.10.06	31.12.06	vorhanden	vorhanden	nicht gemessen	Nach Zwischenreinigung
19.6.07	11.7.07	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vor Zwischenreinigung

5.1.1 Wertebereiche

Korrosionssonde

Das mit der elektrochemischen Korrosionssonde ermittelte freie Korrosionspotential kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Die Beträge des Korrosionspotentials lagen in der Regel zwischen -0,2 und 0,1 Volt. Die Messung des freien Korrosionspotentials ist hochohmig und damit empfindlich gegen eingestreute Spannungen. Dadurch ist die Gefahr einer Störung durch äußere Einflüsse vergleichsweise hoch.

Die Messung des beim Durchfahren eines angelegten Spannungsgradienten fließenden Stroms und daraus abgeleitet des Korrosionsleitwerts ist weit weniger empfindlich gegenüber eingestreuten Spannungen, weil es sich um eine niederohmige Messung handelt. Die Werte des Korrosionsleitwerts lagen zwischen 1,5 und 25 mS (mA/V). Während das freie Korrosionspotential als Maß für die Triebkraft des Korrosionsprozesses angesehen werden kann, ist der Korrosionsleitwert ein Maß für den aktuellen Stoffmengenumsatz. Er hängt daher eng mit der tatsächlichen Korrosionsrate zusammen.

Betriebsparameter

Zur Beschreibung des Anlagenbetriebs wurde eine Vielzahl von Parameter aus dem Datensystem der Anlage übernommen.

Diese gliedern sich einerseits in Massen- bzw. Volumenströme von Brennstoff, Primär- und Sekundärluft, Frischdampf und Rezirkulationsgas als Input und Output der Anlage und andererseits die Temperaturen im Feuerraum und im Kessel. Die Temperaturen im Feuerraum sind interessant zur Charakterisierung der Verbrennungsbedingungen und der Feuerlage; die Temperaturmessungen im Kessel ermöglichen eine Abschätzung der Verunreinigung durch Beläge. Zusätzlich wurden Informationen zu den Gehalten an Sauerstoff, Wasser und CO im ungereinigten Abgas am Kesselende übernommen sowie als Anhaltspunkt für den Eintrag saurer Abgasbestandteile der pH-Wert der ersten und der zweiten Wäscherstufe. Die Temperatur der Rußbläser ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Zeitpunkte der mehrfach täglich erfolgenden online-Kesselreinigung.

Die Minimalwerte, Maxima und die Mittelwerte sind zusammen mit den übrigen ausgewerteten Parametern in Tabelle 6 wiedergegeben.

Einige Messwerte der Feuerraumtemperatur sind zeitweilig fehlerbehaftet dadurch, dass die Messöffnungen der Infrarotpyrometer von an der Wand herabfließender Schlacke abgedeckt werden können. In diesem Fall wird naturgemäß nicht die Feuerraumtemperatur, sondern die Temperatur des Schlackevorhangs gemessen. Dies verursacht die auffallend niedrigen Minima der Temperaturmesswerte im Feuerraum.

Abgaszusammensetzung

Teilweise konnte am Kesselaustritt die Abgasqualität detaillierter als es mit den Betriebsmessungen möglich ist, durch kontinuierliche Messungen mit einem FTIR-Gasanalysator

untersucht werden. Dabei wurden zusätzlich die Konzentrationen von Kohlenstoffdioxid, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid sowie zeitlich besser aufgelöst als über die Betriebsmessung der Wassergehalt des Abgases ermittelt.

Tabelle 6: Wertebereiche der für die zusammenfassende Auswertung herangezogenen Parameter

	Korrosions-	Korrosions-	Korrosions-	Temperaturen in °C					O2 % tr	H2O %
	potential	Leitwert 1	Leitwert 2	FR Zone 1	FR Zone 2	FR Zone 3	FR Zone 4	FR Zone 5		
Mittelwert	-0,03	15,09	14,91	1051,64	1037,56	1181,56	983,88	753,23		
Median	-0,03	16,40	16,04	1051,77	1089,56	1218,86	988,86	746,68		
Min.	-0,18	1,46	1,68	712,03	425,04	515,06	701,88	553,26		
Max.	0,06	25,10	24,95	1237,88	1245,55	1376,78	1240,97	1023,67		

	Temperaturen in °C					Kesselaustritt	O2 % tr	H2O %
	FR 13,7 m	Kesseldecke	vor ÜH 5	vor ÜH 6	vor ÜH 4			
Mittelwert	1064	797	595	563	535	225	6,4	16
Median	1066	798	596	563	535	226	6,3	16
Min.	1009	741	538	512	491	218	(-1,5)	12
Max.	1092	827	618	588	554	231	9,4	23

	Temperatur	Massenstrom	Vorschub	Rost Z1 %	Volumenstrom in m³/h			Massenstr. Dampf in t/h
	Rußbläser	Müll t/h	Stößel %		Primärluft	Sekundärluft	Rezigas	
Mittelwert	232	7,9	4,7	28,1	5920	20072	6099	23,4
Median	224	8,4	4,6	27,1	5978	20108	6162	23,8
Min.	108	0,0	1,2	1,1	4794	14455	3170	17,9
Max.	378	16,1	8,6	65,2	6602	23681	7806	24,6

	pH_W1	pH_W2	H2O %	CO2 %	CO	NO	SO2	HCl
					mg/m³ iN, tr	mg/m³ iN, tr	mg/m³ iN, tr	mg/m³ iN, tr
Mittelwert	4,1	6,1	19	11	9	44	467	2202
Median	4,3	6,1	18	11	8	39	520	2203
Min.	1,1	6,1	13	7	0	7	159	957
Max.	5,2	6,3	29	12	49	168	816	6976

5.1.2 Agglomerative Verfahren

Als agglomerative Verfahren zur Datenauswertung wurden Cluster- und Hauptkomponentenanalysen herangezogen.

Beide Verfahren geben einen ersten Anhaltspunkt dazu, welche Parameter in gleicher Weise zur Variabilität eines Datensatzes beitragen. Wegen der sehr großen Unterschiede der Zahlenwerte der einzelnen Parameter wurden die Werte vor Durchführung der Analysen auf den jeweiligen Mittelwert normiert. Nur so war es möglich zu vermeiden, dass die Parameter mit hohen Beträgen wie Primär- und Sekundärluftvolumenstrom oder die Feuerraumtemperatur die Variabilität des Datensatzes dominierten.

Das Baumdiagramm der Clusteranalyse zeigt das Korrosionspotential weit isoliert von den anderen Parametern am oberen Rand. Der einzige Begleiter in diesem Bereich ist die Betriebs-CO-Messung. Auch die beiden Messwerte für den Korrosionsleitwert finden sich auf großem Abstand zu den übrigen Parametern, so dass nicht zu erwarten ist, dass eine enge Korrelation zwischen Korrosionsrate und den untersuchten Parametern besteht.

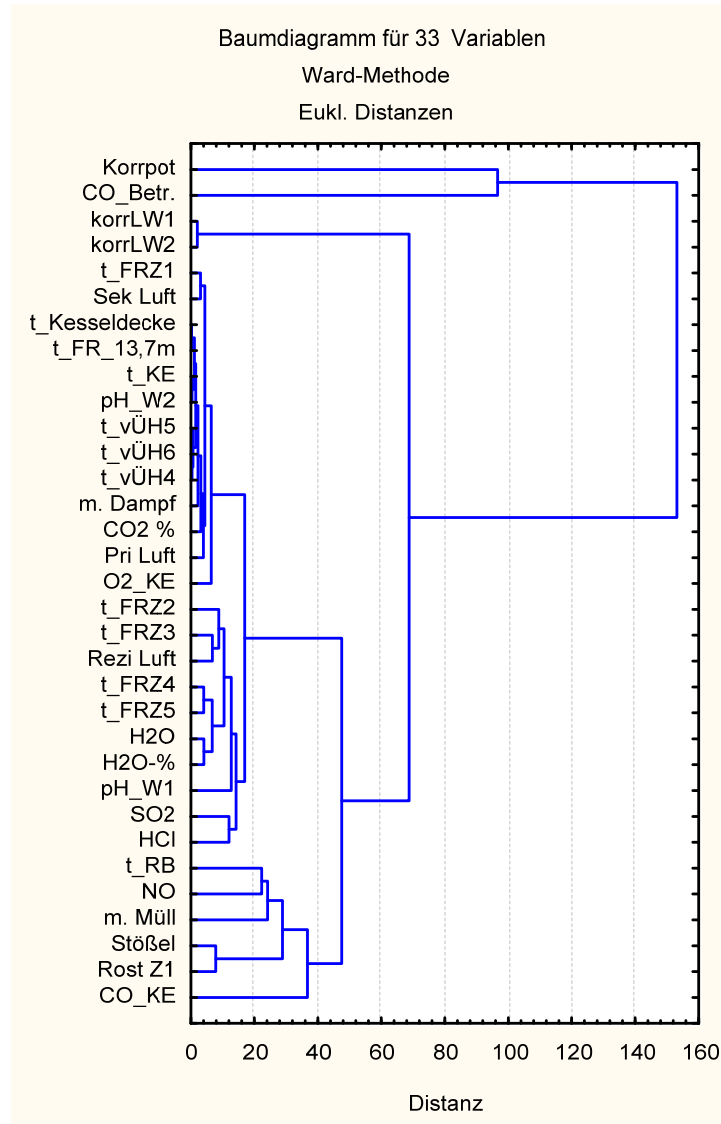


Abbildung 11: Auswertung von Betriebsdaten: Clusteranalyse des normierten Datensatzes. Verknüpfung der Daten nach Ward, einfache euklidische Distanzen

Die Hauptkomponentenanalyse zeigt als Auffälligkeit, dass sich die Parameter nicht zu einer geringen Zahl von Faktoren zusammenfassen lassen. Um die optimale Anzahl von Faktoren, welche die Variabilität des Datensatzes hinreichend beschreiben, zu ermitteln wird der sog. Scree-Test durchgeführt. Einen Scree-Test durchzuführen, bedeutet die Stelle zu finden, an der im Scree-Plot (Abbildung 12) das gleichmäßige Abnehmen der Eigenwerte "abknickt". Im vorliegenden Fall ist kein "Abknicken" der Eigenwerte zu identifizieren. Um die Variabilität des Datensatzes abzudecken sind mehr als 6 Hauptkomponenten zu extrahieren. Diese Zahl ist zu groß, um die extrahierten Faktoren noch sinnvoll interpretieren zu können, weil zu wenige Parameter Kovarianzen zeigen.

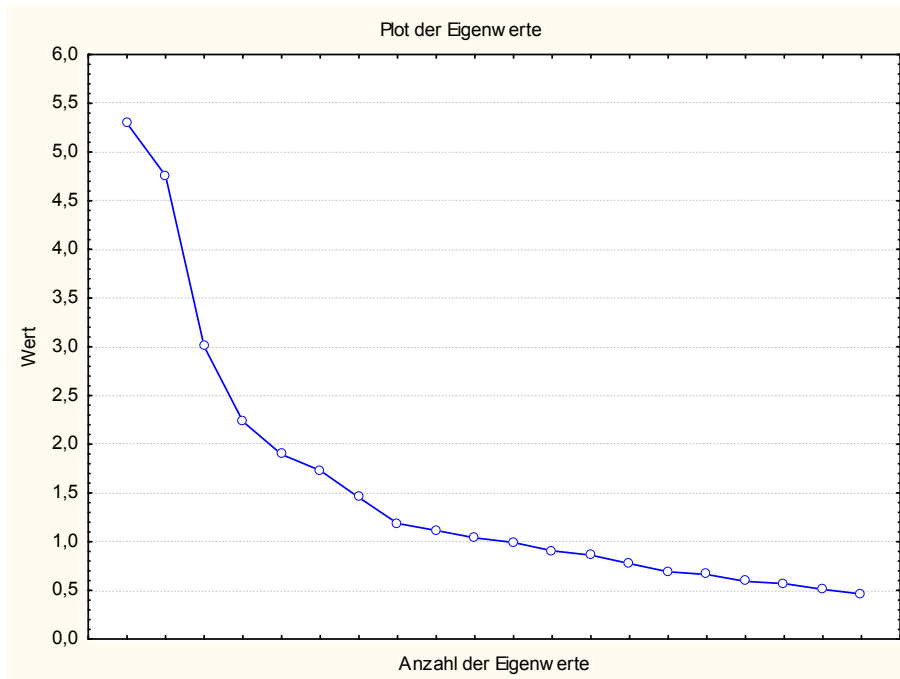


Abbildung 12: Scree-Plot der Eigenwerte der Hauptkomponentenanalyse

Ein Ladungs-Plot der beiden ersten Hauptkomponenten zeigt aber wieder die Sonderstellung der Korrosionsleitwerte, die zusammen mit SO_2 als einzige Parameter entscheidend einen Beitrag zum negativen Teil von zur Hauptkomponente 2 beitragen (Mitte unten in Abbildung 13)

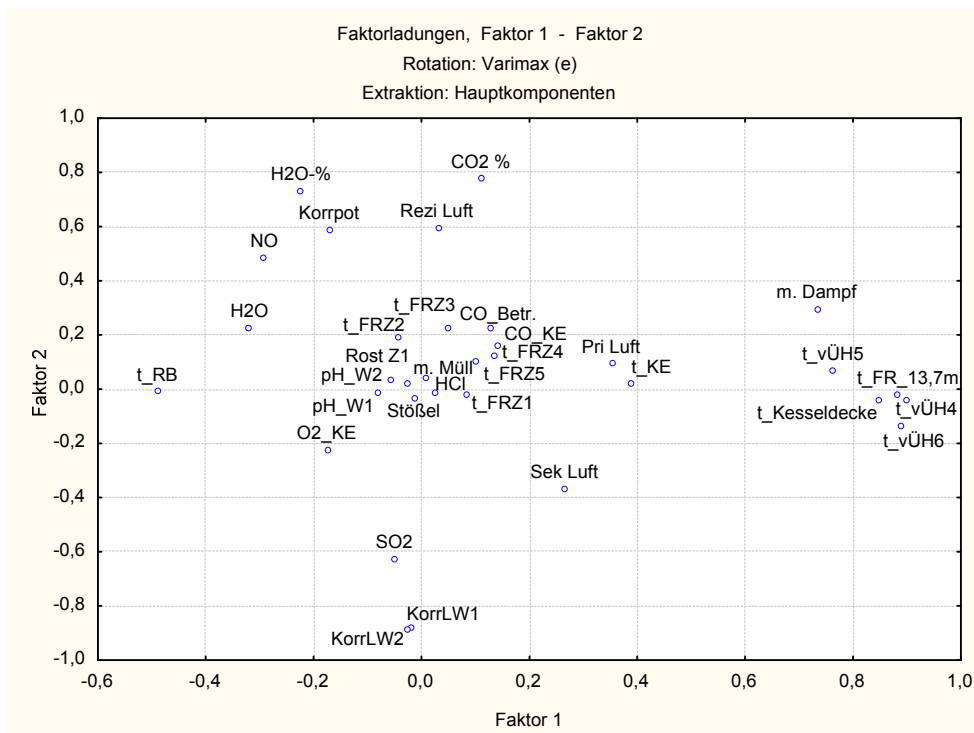


Abbildung 13: Ladungsplot der Hauptkomponenten 1 und 2 (normierte Daten)

5.1.3 Korrelationen

Eine einfache Korrelationsanalyse des gesamten Datensatzes ohne Berücksichtigung von Trends ergab wie erwartet enge Zusammenhänge zwischen den Parametern, die aus technischen Gründen miteinander korrelieren, wie z.B. die beiden Messwerte des Korrosionsleitwerts oder die Temperaturen im Verlauf des Kessels.

Klare Korrelationen des Korrosionsleitwerts mit einzelnen Betriebsparametern lassen sich nicht erkennen, es zeichnet sich ein negativer Trend zum Volumenstrom der Sekundärluft und zum Durchsatz an Rezirkulationsgas ab. Ebenfalls zeigte sich ein negativer Trend zu den Gehalten an Kohlenstoffdioxid und Wasser im Abgas.

Ein positiver Trend besteht zur Konzentration von Schwefeldioxid, während sich keinerlei Korrelation zum Chlorwasserstoff-Gehalt abzeichnete.

**Tabelle 7: Korrelationskoeffizienten nach Pearson für die untersuchten Datenauswahl
Grün unterlegt: $|r| > 0,5$, gelb unterlegt: $|r| > 0,3$**

	Korropot	korrLW	korrLW2	t_FRZ1	t_FRZ2	t_FRZ3	t_FRZ4	t_FRZ5	t_Kesseldecke	t_FR_13,7m	t_vÜH5	t_vÜH6	t_vÜH4
Korropot	1,00	0,37	0,40	-0,13	-0,18	-0,03	-0,10	-0,08	0,20	0,17	0,10	0,20	0,24
korrLW	0,37	1,00	1,00	0,18	-0,06	-0,17	-0,12	-0,16	0,01	-0,03	-0,05	0,17	0,01
korrLW2	0,40	1,00	1,00	0,16	-0,07	-0,16	-0,12	-0,15	0,00	-0,04	-0,06	0,16	0,02
t_FRZ1	-0,13	0,18	0,16	1,00	0,20	-0,02	0,06	0,06	0,14	0,11	0,00	0,09	-0,01
t_FRZ2	-0,18	-0,06	-0,07	0,20	1,00	0,21	0,07	0,05	-0,07	-0,07	0,04	-0,07	-0,04
t_FRZ3	-0,03	-0,17	-0,16	-0,02	0,21	1,00	0,09	-0,08	-0,01	0,01	0,00	0,01	-0,02
t_FRZ4	-0,10	-0,12	-0,12	0,06	0,07	0,09	1,00	0,74	0,06	0,12	-0,03	0,15	0,11
t_FRZ5	-0,08	-0,16	-0,15	-0,04	0,05	-0,08	0,74	1,00	0,05	0,10	-0,03	0,12	0,14
t_Kesseldecke	0,20	0,01	0,00	0,14	-0,07	-0,01	0,06	0,05	1,00	0,97	0,59	0,71	0,69
t_FR_13,7m	0,17	-0,03	-0,04	0,11	-0,07	0,01	0,12	0,10	0,97	1,00	0,59	0,75	0,72
t_vÜH5	0,10	-0,05	-0,06	0,00	0,04	0,00	-0,03	-0,03	0,59	0,59	1,00	0,74	0,84
t_vÜH6	0,20	0,17	0,16	0,09	-0,07	0,01	0,15	0,12	0,71	0,75	0,74	1,00	0,92
t_vÜH4	0,24	0,01	0,02	-0,01	-0,04	-0,02	0,11	0,14	0,69	0,72	0,84	0,92	1,00
O2_KE	0,12	0,20	0,20	0,04	-0,09	-0,01	-0,31	-0,31	-0,18	-0,18	-0,03	0,01	-0,05
t_KE	0,04	0,01	0,01	-0,09	-0,09	0,01	0,03	-0,01	0,19	0,21	0,24	0,30	0,32
t_RB	-0,03	0,00	-0,01	0,01	0,08	0,06	0,03	0,04	-0,30	-0,31	-0,33	-0,35	-0,42
m_Müll	-0,02	-0,04	-0,04	-0,03	-0,05	-0,01	0,15	0,11	-0,01	0,00	-0,02	0,02	0,02
Stößel	0,07	0,04	0,04	-0,04	-0,14	-0,04	-0,18	-0,16	-0,04	-0,01	-0,01	0,08	0,03
Rost Z1	0,03	-0,02	-0,02	-0,05	-0,10	-0,01	-0,14	-0,09	-0,06	-0,04	-0,05	0,01	-0,02
Sek Luft	0,10	0,40	0,38	0,23	-0,05	-0,03	0,02	-0,09	0,20	0,20	0,12	0,27	0,17
Pri Luft	0,01	-0,08	-0,09	-0,11	-0,03	0,01	0,01	0,08	0,18	0,21	0,23	0,27	0,34
H2O_Betr.	-0,17	-0,21	-0,20	-0,08	-0,02	-0,06	0,42	0,49	-0,20	-0,20	-0,24	-0,18	-0,19
Rezi Luft	-0,38	-0,43	-0,43	0,19	0,15	0,22	0,11	-0,05	-0,08	-0,03	-0,02	0,06	-0,05
CO_Betr.	-0,05	-0,15	-0,15	0,01	0,00	0,08	0,08	0,05	0,01	0,04	0,01	0,11	0,10
pH_W1	-0,03	0,08	0,09	0,05	0,05	-0,05	-0,08	-0,11	-0,03	-0,06	0,02	-0,05	0,00
pH_W2	0,03	0,09	0,09	0,24	-0,01	0,00	-0,28	-0,31	0,09	0,01	0,11	0,05	0,03
m_Dampf	-0,07	-0,30	-0,31	0,04	-0,03	0,13	0,25	0,23	0,57	0,66	0,30	0,55	0,53
H2O-%	-0,44	-0,55	-0,56	-0,09	0,09	0,03	0,17	0,19	-0,18	-0,19	-0,04	-0,24	-0,15
CO2 %	-0,39	-0,65	-0,66	-0,03	0,10	0,11	0,12	0,10	0,05	0,06	0,11	-0,06	0,02
CO_KE	-0,21	-0,11	-0,11	0,00	0,12	0,14	0,04	-0,04	-0,05	-0,01	0,15	0,08	0,10
NO_KE	-0,23	-0,35	-0,34	0,01	0,02	-0,07	0,03	0,10	-0,15	-0,18	-0,11	-0,22	-0,17
SO2_KE	0,26	0,51	0,51	0,05	-0,01	-0,07	0,00	-0,02	0,00	0,01	-0,12	0,03	-0,05
HCl_KE	0,22	-0,12	-0,10	-0,11	-0,05	0,03	0,00	0,04	0,05	0,05	-0,01	-0,05	-0,02

Insgesamt sind diese Trends aber zu schwach, um aus Betriebsdaten auf die Korrosionsraten schließen zu können.

Ausgenommen von den Korrelationsanalysen war die Frischdampf Temperatur, weil erwartet wurde, dass bei der Korrelationsrechnung irreführende Ergebnisse erzielt worden wären. Es ist zwar zu erwarten und hat sich in entsprechenden Versuchen auch bestätigt, dass Korrosionsraten stark von der Frischdampf Temperatur bzw. der Rohrwand Temperatur abhängen, die Korrosionssonde ist aber thermisch von der Frischdampf Temperatur entkoppelt, weil sie eine eigene Temperaturregelung besitzt, die nicht der Frischdampf Temperatur nachgeführt wird. Mit der Korrosionssonde wurden im Rahmen des Projekts EU 16 gezielt Versuche zur Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt, die es erlaubten, den Zusammenhang quantitativ zu beschreiben.

5.1.4 Trendanalysen

Bei allen untersuchten Messperioden zeigte sich ein zeitlicher Zusammenhang zwischen dem Korrosionssignal und dem Rußblasen als Maßnahme zur Reinigung der Konvektionsheizflächen: mit jedem Rußblasevorgang war ein Ansteigen des Korrosionsleitwerts verbunden. Zwischen den Rußblasevorgängen folgte dann ein langsames Absinken des Korrosionsleitwerts.

Das Rußblasen ist mit einer Absenkung der Temperatur verbunden. Bei der Auswertung der Betriebsdaten war auffällig, dass nicht nur die zwischen den Rohrbündeln der Konvektionsheizflächen gemessenen Temperaturen während des Rußblasens absanken, sondern auch die im Feuerraum bei 13,7 m und die an der Kesseldecke des 1. Zugs gemessenen Temperaturen. Dies erklärt sich daraus, dass während des Rußblasens die Leistung der Feuerung um etwa 10% abgesenkt wird, damit auch während des Einblasens von Dampf durch die Rußbläser der Feuerraum sicher mit Unterdruck betrieben wird und so der unkontrollierte Austritt von ungereinigtem Abgas vermieden werden kann. Die Leistungsabsenkung führt zu einer geringen Verringerung der Temperaturen im gesamten Kessel. Als Beispiel sind in Abbildung 14 die Daten aus einem Zeitraum von rund 3 Wochen im Juni 2007 dargestellt.

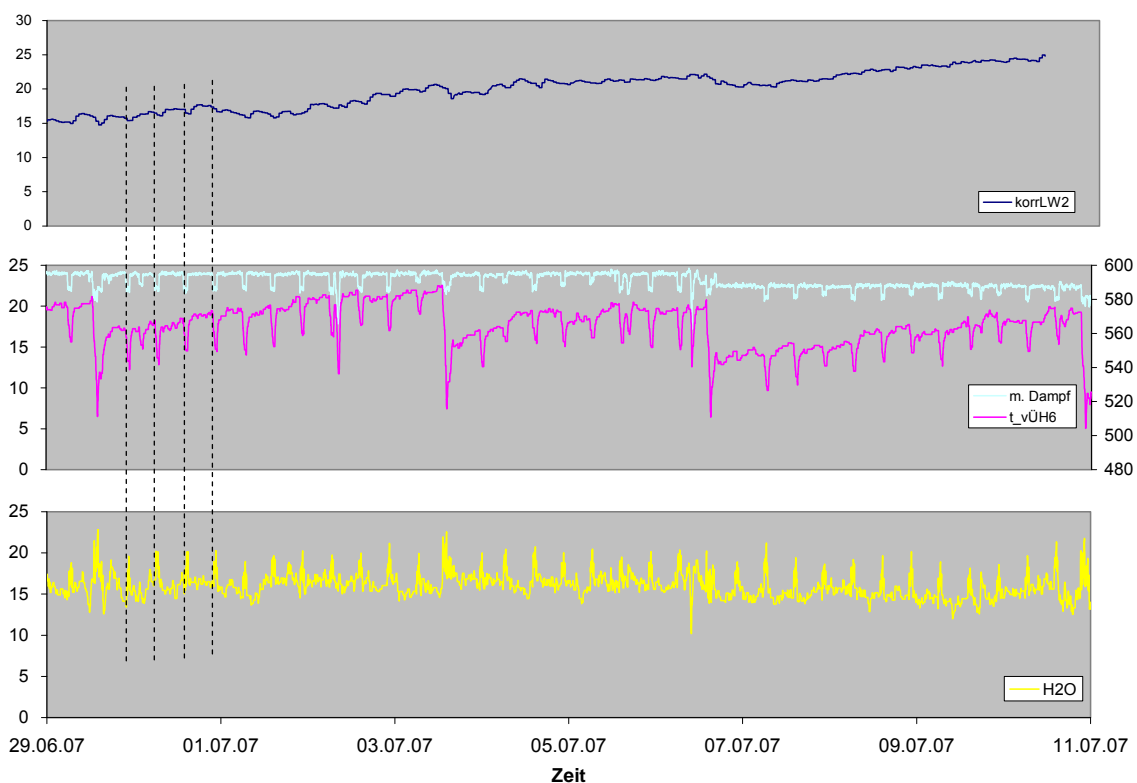


Abbildung 14: Korrosionsleitwertmessungen bei verschmutztem Kessel. Zum Vergleich Dampfmenge [t/h], Temperatur vor Überhitzer 6 [°C] und Abgasfeuchte [% Vol.]. Beispielhaft sind 3 Rußblasezyklen mit Hilfslinien markiert

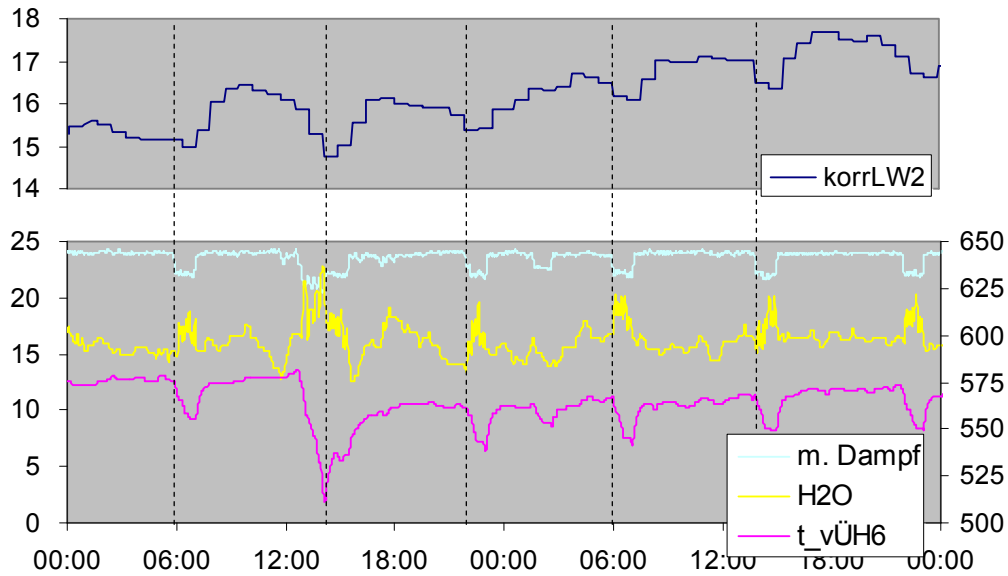


Abbildung 15: Ausschnitt der Daten von Abbildung 14.
Der erste der markierten Rußblasezyklen ist mit der online-Reinigung im Zug 2 (SCS) verbunden.

Auch der insgesamt ansteigende Trend des Korrosionsleitwerts zeigt, dass der Einfluss des Rußblasens nicht allein ein Temperatureffekt sein kann, sonst müssten sich auch die 6 Temperaturabsenkungen, die durch die online-Reinigung im vorgeschalteten Zug 2 erreicht wurden, an der Korrosionssonde bemerkbar machen. Bei der online-Reinigung im Zug 2 wird Wasser auf die Beläge an den vertikalen Wänden gespritzt (sog. „Shower Cleaning System“, SCS). Die Verdampfung des Wassers bewirkt eine kurzzeitige Abkühlung und ein Abplatzen der Beläge. Dadurch ergibt sich zunächst ein scharfer Abfall der Abgastemperatur. Der Wiederanstieg erfolgt in 2 Phasen, zunächst schnell durch Aufwärmen der abgekühlten Bauteile und darauf folgend ein langsamer Anstieg durch Belagsbildung.

Eine mögliche Ursache für den Anstieg des Signals der Korrosionssonde während des Rußblasens ist die Abreinigung durch Sulfatierung abreagierter Schichten von der Oberfläche, so dass für eine begrenzte Zeit bessere Bedingungen für den Angriff neu aufgetroffener sulfatierender Partikel bestehen. Eine andere Hypothese geht davon aus, dass die Korrosionsprodukt-Schichten im Überhitzer-Belag das Rohr zwar nicht schützen, wohl aber die Korrosionsrate verringern. Wenn die Durchlässigkeit dieser Schichten durch die thermische und ggf. mechanische Beanspruchung während des Rußblasens beispielsweise durch Mikrorisse verbessert wird, erklärt das einen Anstieg der Korrosionsrate. Ein Ausheilen würde dann das Absinken im Verlauf des Rußblasezyklus erklären.

Die hier gezeigten Daten wurden bei einer Sondenbetriebszeit von 250 bis 600 h aufgenommen. Während der gesamten Messzeit zeigte der Korrosionsleitwert einen ansteigenden Trend, der mit keinem der anderen untersuchten Parameter parallel verlief. Dieser Trend überdeckt mögliche kürzerfristige Zusammenhänge. Um den Trend zu eliminieren, wurden gleitende Tagesmittelwerte des Korrosionsleitwerts von den Messwerten subtra-

hiert. In Abbildung 16 wurde der trendbereinigte Korrosionsleitwert dem Temperaturverlauf gegenübergestellt.

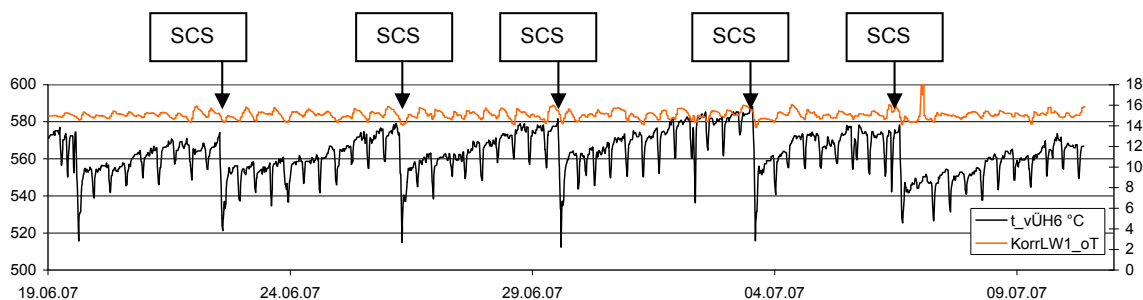


Abbildung 16: Korrosionsleitwert trendbereinigt und Temperatur vor Überhitzer 6

Nach Bereinigen des zeitlichen Trends kommt ein Zusammenhang zwischen der Abgastemperatur am Einbauort der Korrosionssonde und dem Korrosionsleitwert mit einem Korrelationskoeffizienten von $r=0,37$ klarer hervor, wenngleich keine enge Korrelation besteht.

5.1.5 Fazit der Messungen am GKS

Die zusammenfassende Auswertung der Signale der Korrosionssonde mit Betriebsdaten und Messungen der Abgaszusammensetzung hat gezeigt, dass lose Zusammenhänge beispielsweise zwischen der Abgastemperatur und dem Korrosionsleitwert bestehen.

Diese Zusammenhänge beschreiben weder direkt noch bei Zusammenfassung gleichartig wirkender Parameter in Hauptfaktoren das Korrosionsgeschehen auch nur annähernd so genau, dass sich allein auf der Auswertung von Betriebsparametern ein Anhaltspunkt für das aktuelle Korrosionsgeschehen im Kessel ableiten ließe.

Es ist zu beachten, dass der Einfluss zeitlich deutlich verzögerter Effekte (z.B. eine um 8 h verspätete Wirkung der Freisetzung von Chloriden) auf die Korrosion) mit den hier angewandten Methoden nicht ermittelt werden kann.

5.2 Vergleich verschiedener Anlagen

Die teilweise schon vor Projektbeginn vorhandenen, teilweise in Verlauf der Arbeiten akquirierten Informationen zu Korrosionsraten und wärmetechnische Berechnungen repräsentieren 58 Ofenlinien. Dadurch, dass viele Anlagen über mehrere und vielfach baugleiche Ofenlinien verfügen, ist die Zahl der Anlagen geringer, sie beträgt 35.

Die Standorte sind überwiegend in Deutschland, einige der Anlagen stehen in der Schweiz und in den Niederlanden.

5.2.1 Bandbreite realisierter Anlagen

Bezogen auf den Abfalldurchsatz ist die Größe der untersuchten Anlagen sehr unterschiedlich (vgl. **Tabelle 8**). Die Brennstoffmassendurchsätze (bei Nennlast und Auslegungsheizwert) variieren zwischen 4,5 und 28,5 t/h. Die Auslegungsheizwerte liegen zwischen 8.000 und 12.500 kJ/kg.

Die Brennstoffwärmeleistung der einzelnen Ofenlinien variiert zwischen 13,8 und 81 MW.

Auch wenn es wegen der nicht-Normalverteilung der Daten statistisch nicht korrekt ist, wird in den folgenden Tabellen in der Regel als Mittelwert das arithmetische Mittel neben Minimal- (min) und Maximalwert (max) und der einfachen Standardabweichung (Stabw) aufgeführt.

Tabelle 8: Bandbreite der Auslegungsleistungen

	Brennstoff- wärme- leistung [MW]	Brennstoff- durchsatz- leistung [t/h]	Auslegungs- heizwert [kJ/kg]
min	13,8	4,5	8000
max	81	28,5	12500
Mittelwert	40,4	14	10233
Stabw	18,8	6,2	1077

In dem Datensatz sind Anlagen mit Walzenrost, mit Vor- und Rückschubrost enthalten (s. **Tabelle 9**). Entsprechend ihrer weiten Verbreitung sind Vorschubroste in höherer Anzahl als Walzen- und Rückschubroste vertreten. Aus der allgemeinen Gruppe der Vorschubroste wurden die Gegenlauf-Überschubroste herausgelöst, weil diese eine andere Schürbewegung ausführen und in der Regel eine geringere Rostneigung aufweisen.

Die Feuerräume sind überwiegend als Mittelstromfeuerung ausgeführt. Gegenstromfeuerungen finden sich sowohl an Vorschub- als auch an Rückschub- und Walzenrosten. Alle untersuchten Gleichstromfeuerungen sind mit einem Walzenrost gekoppelt.

Tabelle 9: Rostkonstruktion und Gestaltung des Feuerraums (jeweils Anzahl)

Rost	Walze	Vorschub	Gegenlauf- Überschub	Rückschub
	9	30	7	12
Feuerung	Gegenstrom	Mittelstrom	Gleichstrom	
	10	42	6	

An den untersuchten Anlagen sind Vertikal- und Horizontalkessel („Tail-end“) etwa gleich stark vertreten (vgl. Tabelle 10). Diese sind weit überwiegend als 4-Zug-Kessel ausgeführt. Insbesondere bei Vertikalkesseln sind im 2. Zug häufig Verdampfer- und/oder Überhitzerschotte eingezogen, so dass Kessel mit einem Leerzug und solche mit 3 Leerzügen ähnlich oft vertreten sind. An einer Ofenlinie sind bereits am Ende des ersten Zugs Schotte eingebaut, so dass dieser Kessel keinen vollständig leeren Zug hat.

Der Frischdampfdruck der Kessel variiert zwischen 19 und 100 bar, die Frischdampf-temperatur zwischen 280 und 505°C. Die meisten Kessel sind für Frischdampf-temperaturen von 400 ± 1 °C ausgelegt, höhere Temperaturen sind aber häufig. Ähnlich ist die Situation beim Frischdampfdruck, bei dem der Wert von ca. 40 ± 1 bar dominiert. Die Kombination 40 bar / 400°C ist bei 50% der Kessel realisiert.

Tabelle 10: Kesselaufbau

Kesselbauart	horizontal	vertikal		
	n	29	29	
Züge	4	3	2	
	n	43	7	8
Leerzüge	3	2	(0-) 1	
	n	17	13	28
Dampfparameter	Druck [bar]	Temperatur [°C]		
	min	19	min	280
	max	100	max	505
	Mittelwert	46	Mittelwert	406
	Stabw	16,7	Stabw	38,0
	< 400 °C	4	< 40 bar	2
	400 °C	41	40 bar	53
	>400 °C	13	>40 bar	3
Anzahl der Kessel mit 40 bar / 400°C: 40				

Wie Abbildung 17 zeigt, besteht kein Zusammenhang zwischen der Nennleistung der Anlagen und den gewählten Dampfparametern

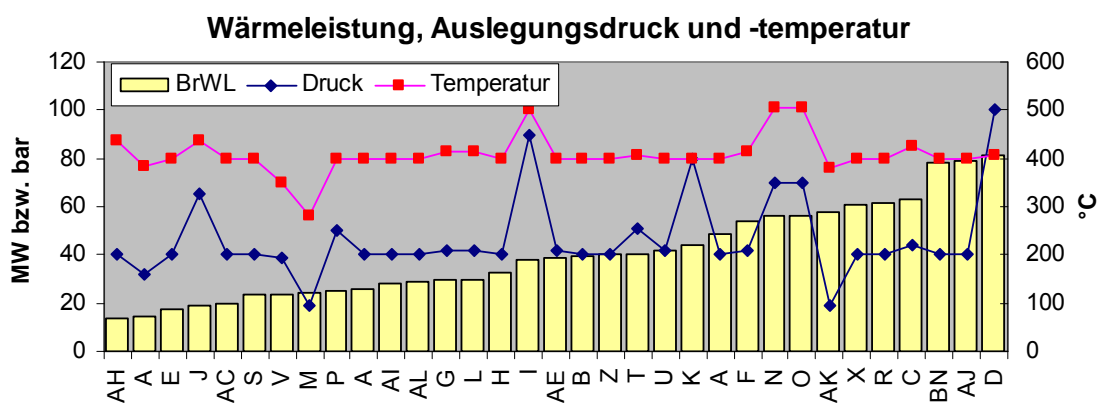


Abbildung 17: Zusammenhang zwischen Anlagenleistung und Frischdampfparametern. (Auslegungsdaten, BrWL: Brennstoffwärmeleistung [MW], Rubrikenbeschriftung: Codes der einzelnen Anlagen)

5.2.2 Kennzahlen

5.2.2.1 Rost

Nach Festlegung des Rostsystems, welches in der Regel auch den Neigungswinkel des Rostes definiert, wird die Rostgröße bestimmt durch den geforderten Brennstoffmassendurchsatz und Eigenschaften des Brennstoffs wie Heizwertbereich und Abbrandverhalten. Die Rostlänge bestimmt in Verbindung mit der Vorschubbewegung (Geschwindigkeit, Hublänge, Haltezeiten etc.) die Aufenthaltszeit auf dem Rost und hat damit Einfluss auf den Ausbrand der Schlacke. Abhängig von der für die gewünschte Feuerlage erforderlichen Vorschubbewegung ist bei gegebener Rostlänge die Rostbreite eine Funktion des gewünschten Brennstoffmassendurchsatzes. Die Rostbreite bestimmt wiederum in der Regel die Breite des vertikal gebauten 1. Kesselzuges. Erst der bei Horizontalkesseln an den vertikal gebauten Teil des Kessels anschließende Horizontalzug ist vielfach schmaler ausgeführt.

In Abhängigkeit des Heizwerts, des Aschegehaltes und der Höhe des Brennbetts hat die Rost-Flächenbelastung Einfluss auf die Rost-Temperatur bzw. auf die erforderliche Rost-Kühlleistung und damit indirekt auf den Verschleiß der Roststäbe.

Weitere Parameter sind die Breitenbelastung (masse- oder energiebezogen) und die von der Rostgröße und der Geometrie des Feuerraumes mitbestimmte Feuerraumbelastung.

Nicht zuletzt hat die Strömungsgeschwindigkeit der Primärluft durch das Brennbett Einfluss auf den Staubaustrag und damit auf Verschmutzungen im Kessel.

In Tabelle 11 sind Kenndaten der Rostkonstruktionen der vorliegenden Datenbasis aufgeführt. Bei den überwiegend durch die Unterschiede in der Anlagengröße bedingten Variationen in der Größe der Rostfläche zeichnen sich auch deutliche Unterschiede im Verhältnis von Rostlänge zur Breite ab und damit in den auf die Rostbreite bezogenen Kennzahlen Breitenmassendurchsatz und Breitenwärmeleistung (Wärmeleistung/Rostbreite) ab. Die auf die Brennstoffwärmeleistung bezogene Flächenbelastung liegt bei den meisten Anlagen zwischen $0,7 \text{ MW/m}^2$ und $1,1 \text{ MW/m}^2$. Zwei kleine Anlagen (5 t/h) haben deutlich geringere Rostflächenbelastungen bis herunter zu $0,5 \text{ MW/m}^2$.

Tabelle 11: Kenndaten Rost

	Länge [m]	Länge/ Breite --	Breiten- Durchsatz (bei 10 MJ/kg) [t/m]	Breiten- leistung [MW/m]	Flächen- belastung (BrWL) [MW/m ²]
Min.	6,8	1,2	1,6	4,5	0,5
Max.	13,2	3,2	4,0	11,1	1,1
Mittelwert	9,7	2,1	2,8	7,8	0,8
Stabw	1,4	0,7	0,7	1,9	0,1

Mittelwerte	Mittlere Länge [m]	Länge/ Breite --	Breiten- Durchsatz (bei 10 MJ/kg) [t/(h*m)]	Breiten- leistung [MW/m]	Flächen- belastung (BrWL) [MW/m ²]
Walzenrost	10,7	2,2	3,6	10,1	0,9
Vorschub	9,9	2,3	2,7	7,7	0,8
Gegenl.-Übersch.	9,5	2,1	2,5	6,9	0,7
Rückschub	8,2	1,5	2,4	6,6	0,8

Bei den untersuchten Anlagen mit Walzenrosten erscheinen im Mittel die Rostlängen größer als bei den Anlagen mit anderen Rostsystemen. Wie Abbildung 18 a) zeigt, besteht ein positiver Trend zwischen Rostlänge und der Anlagengröße. Da die mit Walzenrosten ausgestatteten Anlagen mit einer mittleren Brennstoffwärmeleistung von 50,8 MW größer sind als der Mittelwert aller Anlagen (40,4 MW, vgl. Tabelle 8), ist der Unterschied der Rostlänge von Walzenrosten zu anderen Rostsystemen nicht wirklich signifikant.

Signifikant kürzer als die übrigen Rostkonstruktionen sind dagegen die Rückschubroste: im Mittel beträgt der Unterschied mehr als 1 m Rostlänge, entsprechend etwa 10 %. Dabei ist im Mittel die Brennstoffwärmeleistung der Anlagen mit Rückschubrost in etwa gleich wie die Leistung der Anlagen mit Vorschubrosten. Die kürzere Bauweise drückt sich auch aus im kleineren Verhältnis von Rostlänge zur Breite.

Während die Rostlänge nur schwach mit der Anlagengröße korreliert ist, zeigt sich eine klar positive Korrelation zwischen der Rostbreite und der Anlagengröße (Abbildung 18 b). Zur Vergrößerung der Rostfläche wird bevorzugt die Breite vergrößert, weil es dadurch möglich ist, die Tiefe des Feuerraums zu begrenzen.

Tendenziell sind bei großen Anlagen die Breitenwärmeleistung (=Brennstoffwärmeleistung/Breite) und die Rostflächenbelastungen (Brennstoffwärmeleistung/Fläche) größer als bei kleinen Anlagen. Wie Abbildung 18 c) zeigt, liegen die Breitenwärmeleistungen der Anlagen mit Walzenrost etwas höher als die der anderen Anlagen ähnlicher Leistung mit anderen Rostsystemen. Abbildung 18 d) zeigt die Walzenroste zwar am oberen Rand des Streubereichs der Rostflächenleistungen, sie heben sich aber nicht deutlich ab. Damit ist der in Tabelle 11 aufgezeigte Unterschied in der Breitenwärmeleistung als signifikant anzusehen, während die bei Walzenrosten meist größere Rostlänge diesen Unterschied kompensiert und damit nur zu einem nicht signifikanten Unterschied in der Rostflächenbelastung führt.

Einige wenige Anlagen haben Rostflächenbelastungen oberhalb von 3 GJ/(m²*h) (0,8 MW/m²), des als konstruktiv günstig angesehenen Bereichs der Rostflächenbelastung [Thomé-Kozsmienny (Hrsg.), 1994].

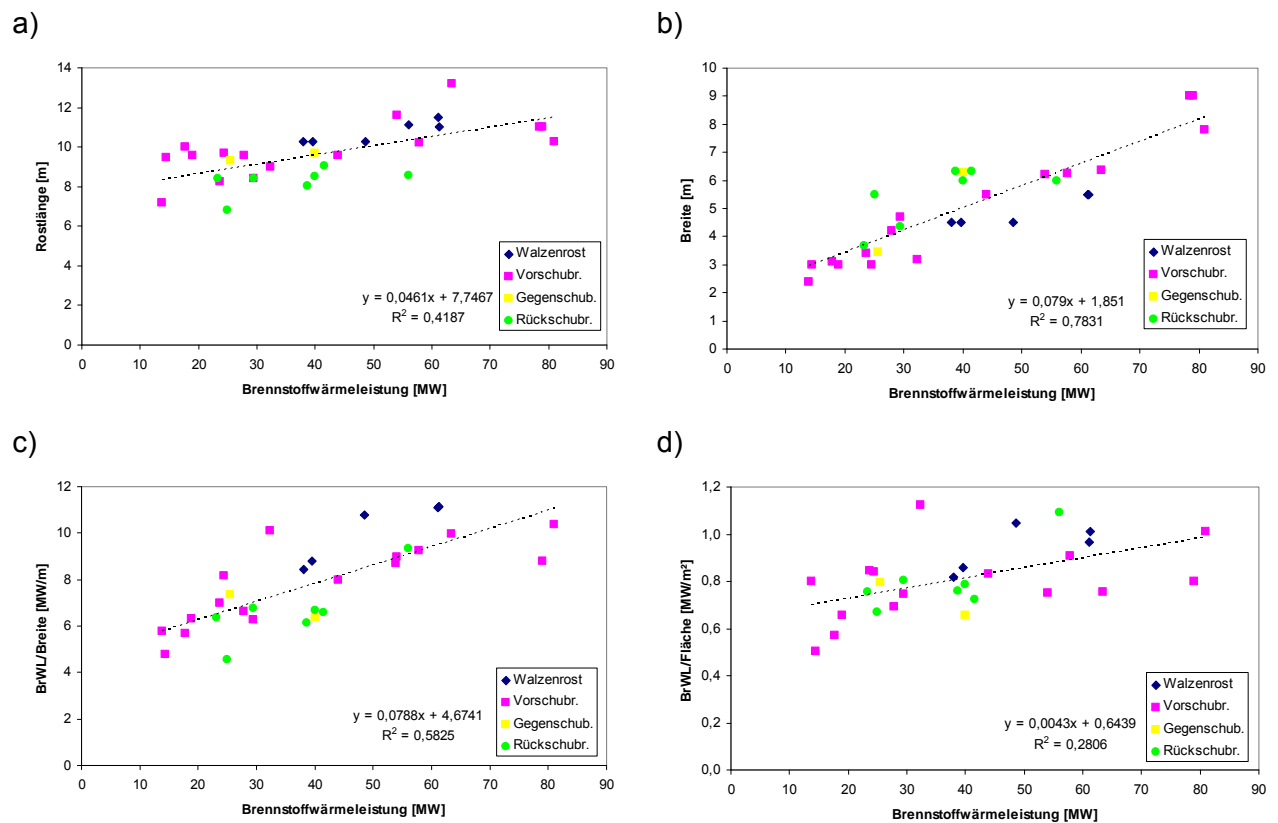


Abbildung 18: Zusammenhang zwischen Wärmeleistung und Abmessungen der untersuchten Kessel

5.2.2.2 Feuerraum und erster Zug

Um einen guten Ausbrand von Gas- und Partikelphase des Abgases zu erzielen, ist eine ausreichende Aufenthaltszeit bei hinreichend hohen Temperaturen erforderlich. Gleichzeitig muss durch Turbulenz das Gas gemischt werden, um kalte oder sauerstoffarme Strahlen, in denen der Ausbrand gehindert ist, zu vermeiden. („t t t – Ansatz“: time, temperature, turbulence).

Die Optimierung ist nicht einfach, weil sich (bei gegebener Geometrie) insbesondere Aufenthaltszeit und durch Strömungsgeschwindigkeit induzierte Turbulenz diametral entgegenstehen. Maßnahmen zur Erhöhung der Turbulenz mit geringem Einfluss auf die Aufenthaltszeit sind das dynamische Mischen durch geeignete Sekundärluft- und Rezirkulationsluftführung sowie bei je nach Bauform mehr oder weniger starker Veränderung der Aufenthaltszeit das statische Mischen beispielsweise durch eine Einschnürung im ersten Zug. Als statische Mischer kommen in letzter Zeit auch Einbauten wie das von Keppel Seghers angebotene „Prisma“ oder sogenannte „Tetratubes“ (NEM Boilers, NL) zum Einsatz.

Die Aufenthaltszeit bei hohen Temperaturen kann bei nur geringem Einfluss auf die Strömungsgeschwindigkeit durch Beschränkung der Wärmeabfuhr durch Auskleiden von Teilen des ersten Zugs vergrößert werden. Abgesehen von Einbauten als Mischer gilt die Umsetzung der genannten Maßnahmen seit einigen Jahren als Standard.

Die Abgrenzung zwischen Feuerraum und erstem Kesselzug ist nicht eindeutig festgelegt: Von der Kesselbauweise her gesehen beginnt der erste Kesselzug ab der letzten Düsenreihe zur Sekundärluftzufuhr. Der Anfang des von der Geometrie definierten ersten Zuges ist jedoch noch Reaktionsraum der Verbrennung, müsste somit dem Feuerraum zugerechnet werden. Der VGB unterscheidet im Merkblatt H215 [VGB 1999], zwischen der Feuerung (Feuerraum) als dem Raum vor der letzten Sekundärluftzufuhr und einem Nachbrennraum, dessen Größe abhängig vom Betriebszustand ist.

Im Sinn einer Arbeitsdefinition wird im Folgenden als „erweiterter Feuerraum“ der Teil von Feuerung und erstem Kesselzug angesehen, der aktiv an der Energiefreisetzung aus dem Brennstoff beteiligt ist. Das Ende des erweiterten Feuerraums im ersten Kesselzug wird nicht durch konstruktive Merkmale wie z.B. das Ende der Auskleidung festgelegt. Daher wird als Länge des erweiterten Feuerraums ab der letzten Sekundärluftdüsenreihe der Betrag der Tiefe des ersten Zuges angesetzt. Dies entspricht in der Regel der Zone, innerhalb derer die Umsetzung der Flüchtigen abgeschlossen ist. Nicht aktive Räume („Toträume“) vor der Sekundärluftzufuhr wie z.B. der Raum zwischen der Ausbrandzone des Rosts und der Hängedecke wurden nicht zum Feuerraum gezählt. Abbildung 19 zeigt beispielhaft die Festlegung des erweiterten Feuerraums eines der Restabfallöfen des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt in einer Darstellung der mit Hilfe von ChemApp modellierten Konzentration der OH-Radikale als Verbrennungszwischenprodukt. Am Ende des erweiterten Feuerraums ist mit weitgehend abgeschlossener Verbrennung die berechnete OH-Radikalkonzentration wieder nahezu Null.

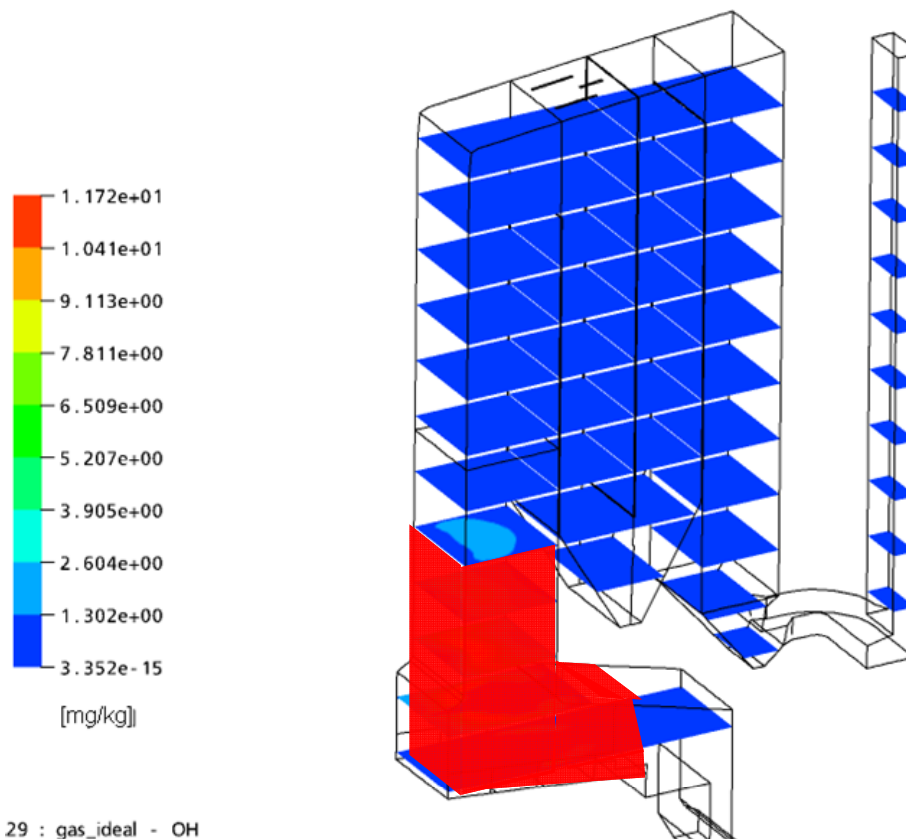


Abbildung 19: Lage und Größe des erweiterten Feuerraums am Beispiel des GKS Schweinfurt.
 (Zugrunde liegendes Bild aus [Weghaus et al., 2006])

Tabelle 12: Spezifische Leistung der erweiterten Feuerräume der untersuchten Anlagen

a) Übersicht	spezif. Leistung erw. Feuerraum MW / m ³	b) bauartbezogen	spezif. Leistung erw. Feuerraum MW / m ³
Min.	0,10	Mittelwerte	
Max.	0,32	Gegenstrom	0,15
Mittelwert	0,16	Mittelstrom	0,16
Stabw	0,05	Gleichstrom	0,13

Bei den erweiterten Feuerräumen (s. Tabelle 12) liegt die spezifische Leistung zwischen 0,1 und 0,32 MW/m³. Der Mittelwert der Feuerraumleistungen der als Gleichstromfeuerung gebauten Anlagen ist ein wenig geringer als der der Mittel- bzw. Gegenstromfeuerungen. Hier kommt vermutlich zum Tragen, dass bei den Gleichstromfeuerungen keine Toträume angesetzt werden müssen. Zwischen Gegen- und Mittelstromfeuerungen ist kein signifikanter Unterschied auszumachen.

Um ein vorgegebenes Volumen des ersten Kesselzuges zu realisieren, ist es möglich, sowohl den Querschnitt als auch die Länge zu verändern. Damit ergeben sich Unterschiede im Schlankheitsgrad und der Strömungsgeschwindigkeit. In Tabelle 13 sind die Wertebereiche des Verhältnisses des Quadrats der Länge zum Querschnitt (Schlankheitsgrad), das Ausmaß der Einschnürung, der (rechnerischen) Strömungsgeschwindigkeit und der Aufenthaltszeit im ersten Kesselzug der untersuchten Anlagen aufgeführt.

Tabelle 13: Kennzahlen zum 1. Zug der untersuchten Anlagen

	Länge ² / Querschnitt	Ein-schnürung	Strömungs-geschwindigkeit	Verweilzeit Zug 1
	--	%	m/s	s
Min.	4	0%	3,1	2,2
Max.	43	44%	8,5	8,0
Mittelwert	18	14%	5,3	5,2
Stabw	11	14%	1,5	1,5

Auffällig ist, dass der Schlankheitsgrad in weit höherem Maß variiert als die Strömungsgeschwindigkeit. Aus Abbildung 20 ist zu erkennen, dass der Schlankheitsgrad des ersten Zugs bei Vertikalkesseln mit Gleichstromfeuerung am höchsten ist, während die geringsten Schlankheitsgrade des ersten Zugs bei Horizontalkesseln auftreten. Im Bereich von Schlankheitsgraden zwischen 10 und 27 sind sowohl Vertikal- als auch Horizontalkessel vertreten.

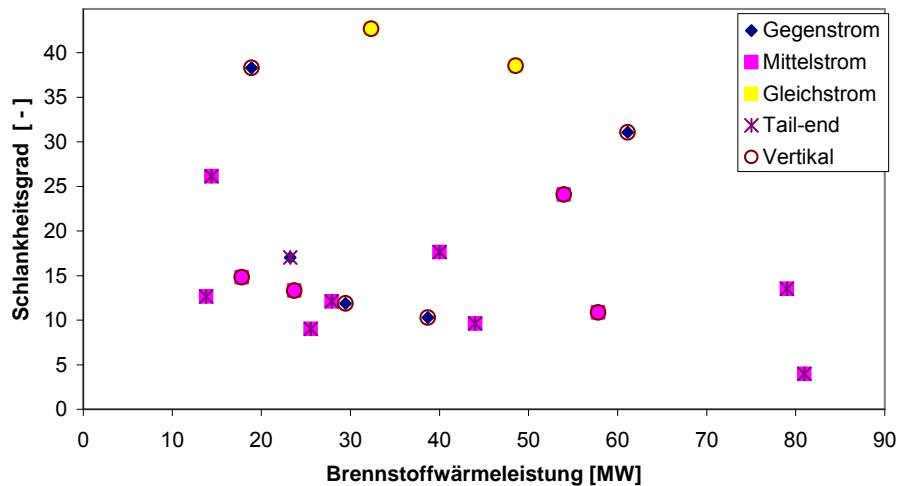


Abbildung 20: Verhältnis des Schlankheitsgrads (Quadrat der Länge zum Querschnitt) des ersten Kesselzugs in Abhängigkeit von der Anlagengröße

5.2.2.3 Kessel

Im Kesselverlauf kühlen die Abgase durch Wärmestrahlung und durch Konvektion ab. Ein Ziel der Kesselauslegung ist es, bei wirtschaftlicher Größe des Kessels die Abgase vor Erreichen der Überhitzer-Rohrbündel so weit abzukühlen, dass im Endüberhitzer zwar die geforderte Frischdampf­temperatur noch zuverlässig erreicht wird, Abgas- und Rohrwandtemperatur aber nicht unnötig hoch sind. Hierzu ist es bei der Auslegung des Kessels möglich, die Schaltungsart der Überhitzer-Rohrbündel zu optimieren oder beispielsweise die Strahlungsheizflächen durch Verdampfer- oder Überhitzerschotte zu vergrößern oder Verdampfer-Rohrbündeln vor die Überhitzer als sogenannte Schutzverdampfer („Wärmefalle“) zu schalten.

Zur Charakterisierung der Kessel wurden die Parameter herangezogen, die einen Einfluss auf die Abgaseigenschaften an der Oberfläche der Endüberhitzer haben können, wie zum Beispiel die Anteile der Strahlungsheizflächen, die Größe eventuell vorhandener Wärmefallen und die rechnerische Aufenthaltszeit der Abgase bis zu den Überhitzern. Daneben wurden die Rohrwandtemperaturen und die Strömungsgeschwindigkeit im Rohrbündel erfasst. Nicht direkt aus Kesselschnitten oder Betriebsdaten zu entnehmende Parameter wurden aus wärmetechnische Berechnungen, die mit dem Programm „Boiler Dynamic“ der Fa. KED [KED, 2005] erstellt worden waren, entnommen. Bei den wärmetechnischen Berechnungen wurde von einem einheitlichen Verschmutzungsgrad ausgegangen. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die Wertebereiche eines Teils der ausgewählten Parameter. Mit „Endüberhitzer“ ist im Folgenden durchgehend das Überhitzer-Rohrbündel gemeint, in dem die höchste Frischdampf­temperatur erreicht wird. Das gilt auch dann, wenn der eigentliche Endüberhitzer als Schottenüberhitzer ausgeführt ist.

Tabelle 14: Bereiche beispielhaft ausgewählter Kennzahlen der Kessel

	Heizflächen- belastung	Anteil Strahlungs- heizflächen	Größe der Wärmefalle	Temp. vor Überhitzer	Verweilzeit bis End- Überhitzer	Gasge- schwindigkeit im Überhitzer
	kW/m ²		Anteil Leistung	°C	s	m/s
Min.	4,91	8%	0%	442	3,4	2,5
Max.	12,36	53%	10%	717	14,6	7,2
Mittelwert	7,50	22%	3%	596	9,6	4,3
Stabw	1,96	10%	3%	76	2,6	1,2

Entsprechend der Unterschiede in der Anzahl der Züge und der Größe von Schottenheizflächen ist der Anteil von Strahlungsheizflächen an der gesamten Heizfläche sehr unterschiedlich. Ebenso stark unterschiedlich ist die Größe der Wärmefalle.

Interessanterweise ist die Abgastemperatur vor Überhitzer nicht signifikant abhängig von der Frischdampf Temperatur: bei geschickter Schaltung der Rohrbündel und geeigneter Dimensionierung der Strahlungsheizflächen lassen sich Frischdampf Temperaturen über 400°C auch bei mäßiger Abgastemperatur erreichen (vgl. Abbildung 21)

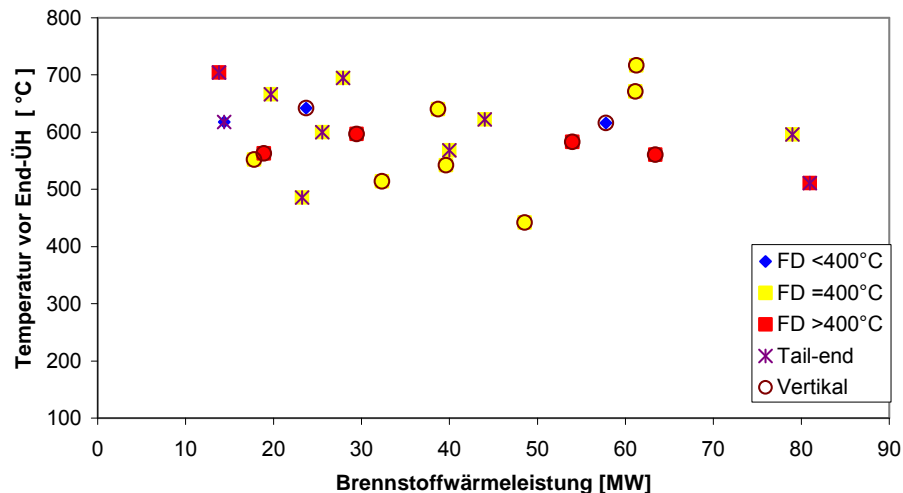


Abbildung 21: Abgastemperatur vor Endüberhitzer der untersuchten Anlagen

5.2.3 Zusammenhang der Anlagenbauweise mit den Korrosionsraten - Korrelationsanalyse

Von den oben genannten 35 Anlagen liegen konkrete Daten zur Standzeit der Überhitzer bzw. von Wandstärkenmessungen vor. Hinzu kommen zwei Datensätze, die den Zustand vor einem Umbau beschreiben.

Soweit Daten verfügbar waren, wurden zur Ermittlung der Korrosionsraten Wandstärkenmessungen ausgewertet. Ansonsten wurde angenommen, dass die Überhitzer ausgetauscht werden, wenn die Rohrwand flächig bis unter eine Minimalwandstärke von 2 mm abgezehrt ist, und die Tauschintervalle der Überhitzer zur Abschätzung der Korrosionsraten herangezogen.

In der folgenden Darstellung werden zunächst anhand des vollständigen Datensatzes die Zusammenhänge der Korrosionsraten mit der Feuerung und der Kesselbauweise beschrieben, nachfolgend wird auf einzelne Besonderheiten eingegangen. Die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnungen sind in Tabelle 15 dargestellt. Bei negativer Steigung der Regressionsgeraden wurde dem Korrelationskoeffizienten ein negatives Vorzeichen gegeben. Eine „negative“ Korrelation bedeutet in der Praxis, dass hohe Werte des Parameters korreliert sind mit niedrigen Korrosionsraten, dies stellt also letztlich eine wünschenswerte Kombination dar.

Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit p von kleiner 0,1 kann von einer (ggf. schwachen) Korrelation gesprochen werden, bei Irrtumswahrscheinlichkeiten zwischen 0,1 und 0,3 ist noch ein Trend zwischen den Daten zu erkennen.

Tabelle 15: Ergebnisse der Korrelationsrechnung mit dem gesamten Datenbestand (ein Datensatz wurde ausgeschlossen, s.u.)

alle Datensätze	Korrelationskoeffizient r	Anzahl Werte n	Irrtumswahrscheinlichkeit p
Typ Rost (1; 2; 3; 4)	-0,004	34	0,98
Bauart Kessel (1; 2)	-0,166	34	0,35
Typ Feuerraum (1; 2; 3)	-0,221	34	0,21
Brennstoffwärmeleistung [MW]	-0,079	32	0,67
Rostbreiten-Leistung (bei 10 MJ/kg) [MW/m]	-0,004	28	0,99
Rostflächenbelastung (BrWL) [MW/m ²]	-0,195	27	0,33
Rauchgasrezirkulation (0; 1)	0,401	34	0,02
Spezif. Leistung FR [MW/m ³]	-0,110	28	0,58
statische Mischung (% Einschnürg. Zug 1)	-0,289	15	0,30
Druck Dampf [bar]	0,105	32	0,57
Temperatur Dampf [°C]	0,231	32	0,20
Anteil Strahlungsheizflächen [% Fläche]	-0,016	23	0,94
Größe Wärmefalle [% Wärmeleistung]	-0,232	22	0,30
Heizflächenbelastung [kW/m ²]	-0,318	21	0,16
Zug 1 Schlankheitsgrad [-]	0,177	20	0,46
Verweilzeit bis 850°C [s]	0,052	22	0,82
Verweilzeit 850 bis 700°C [s]	-0,367	23	0,09
Verweilzeit 850°C bis 1. Konvektions-ÜH [s]	-0,085	21	0,71
Verweilzeit bis bis 1. Konvektions-ÜH [s]	-0,072	25	0,73
RG-Temperatur vor End- ÜH [°C]	0,001	26	1,00
ÜH-Temperaturdifferenz RG-FD [K]	-0,062	26	0,77
u Rohrbündel End- ÜH [m/s]	0,029	25	0,89
VD Schotten (0; 1)	-0,086	25	0,68
ÜH Schotten (0; 1)	-0,234	22	0,30
Chlorid im Belag End-ÜH (% Masse)	0,014	17	0,96

Die Korrelationsrechnungen mit dem gesamten Datenbestand zeigen bei den Parametern Rauchgasrezirkulation und Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 850°C und 700°C eine schwache Korrelation zu den Korrosionsraten. Ein positiver Trend ist bei den Parametern Rauchgasrezirkulation und Frischdampftemperatur zu erkennen, eine negativer Trend ist bei der Gestaltung des Feuerraums („Typ Feuerraum“, bei der statischen Mischung, der Größe der Wärmefalle, der Heizflächenbelastung, der Anwesenheit von Über-

hitzerschotten und der Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 850°C und 700°C festzustellen.

Verschiedene Einflussgrößen können sich bei unterschiedlich gebauten Anlagen unterschiedlich auswirken, u.a. deshalb, weil sie entgegengesetzt wirken. Beispielsweise gilt als allgemein anerkannt, dass hohe Abgastemperaturen und hohe Mediumtemperaturen zu hohen Korrosionsraten an senkrecht angeströmten Oberflächen führen. Der Einfluss der hohen Abgastemperatur kann aber kompensiert sein, wenn die Wärmeaustauscher relativ kalt sind: dem Korrosionsdiagramm und der betrieblichen Praxis zufolge können im Übertritt zwischen erstem und zweitem Kesselzug auch bei hohen Abgastemperaturen sog. Gitter zum Ableiten des Wasser-Dampfgemisches aus der Trennwand zwischen den Zügen eingesetzt werden, weil die geringe Mediumtemperatur der Verdampfer die Korrosionsrate senkt. Dasselbe gilt für den Überhitzern als Wärmefalle vorgeschaltete Verdampfer.

Als ein anderes Beispiel sei der bekannt korrosionsfördernde Einfluss hoher Fließgeschwindigkeiten des Abgases genannt [Warnecke, 2004]. Die Abgasgeschwindigkeit ist im Konvektionsteil von Tail-End-Kesseln normalerweise wesentlich geringer als in Vertikalkesseln. Dementsprechend sind bei ansonsten gleichen Bedingungen geringere Korrosionsraten zu erwarten.

Ein Ansatz, derartige Einflüsse einzuschränken, ist es, einander ähnliche Datensätze aus der Gesamtheit zu selektieren und damit verschiedene Einflüsse auszuschalten oder zu vermindern. Der Selektion sind insofern Grenzen gesetzt, als dass die Zahl ausgewählter Anlagen nicht zu klein werden darf.

Für die in Tabelle 16 dargestellten Korrelationsrechnungen wurden Mittelstromfeuerungen und Gleichstromfeuerungen herangezogen. Weil Gleichstromfeuerungen fast ausschließlich mit Walzenrosten ausgestattet wurden, und diese wiederum überwiegend mit Gleichstromfeuerungen, wurde auch für die Auswahl der Mittelstromfeuerungen nur eine Rostbauform, nämlich Vorschubroste einschließlich der Spezialform Gegenlauf-Überwurfroste selektiert.

Tabelle 16: Ergebnisse der Korrelationsrechnung ausgewählter Daten (Ausschlüsse: Anlage E)

	Vorschubrost Mittelstromfeuerung			Vorschubrost Mittelstromfeuerung FD-Temp. 380 - 420°C			Walzenrost Gleichstromfeuerung		
	r	n	p	r	n	p	r	n	p
Typ Rost (1; 2; 3; 4)	0,078	17	0,77	0,305	8	0,46	--	4	--
Bauart Kessel (1; 2)	0,058	17	0,83	-0,057	8	0,89	--	4	--
Typ Feuerraum (1; 2; 3)	--	17	--	--	8	--	--	4	--
Brennstoffwärmeleistung [MW]	0,016	17	0,95	0,229	8	0,59	-0,202	4	0,80
Rostbreiten-Leistung (bei 10 MJ/kg) [MW/m]	0,035	14	0,91	0,031	7	0,95	0,036	4	0,96
Rostflächenbelastung (BrWL) [MW/m ²]	-0,361	13	0,23	0,268	7	0,56	-0,371	4	0,63
Rauchgasrezirkulation (0; 1)	0,439	17	0,08	0,405	8	0,32	--	4	--
Spezif. Leistung FR [MW/m ³]	-0,290	16	0,28	0,080	7	0,86	0,705	3	0,50
statische Mischung (% Einschnürg. Zug 1)	-0,582	6	0,23	0,985	3	0,11	--	2	--
Druck Dampf [bar]	0,023	15	0,94	0,124	8	0,77	0,919	4	0,08
Temperatur Dampf [°C]	0,178	15	0,53	0,079	8	0,85	0,924	4	0,08
Anteil Strahlungsheizflächen [% Fläche]	-0,097	13	0,75	0,133	7	0,78	0,602	3	0,59
Größe Wärmefalle [% Wärmeleistung]	-0,138	13	0,65	-0,029	7	0,95	0,337	3	0,78
Heizflächenbelastung [kW/m ²]	-0,411	12	0,19	-0,214	7	0,64	-0,200	3	0,87
Zug 1 Schlankheitsgrad [-]	-0,031	12	0,92	-0,229	7	0,62	--	2	--
Verweilzeit bis 850°C [s]	-0,048	12	0,88	0,181	6	0,73	-0,305	3	0,80
Verweilzeit 850 bis 700°C [s]	-0,172	12	0,59	-0,334	6	0,52	-0,988	3	0,10
Verweilzeit 850°C bis 1. Konvektions-ÜH [s]	0,105	11	0,76	0,171	6	0,75	-0,490	3	0,67
Verweilzeit bis bis 1. Konvektions-ÜH [s]	-0,023	14	0,94	0,138	8	0,75	-0,689	3	0,52
RG-Temperatur vor End- ÜH [°C]	-0,011	14	0,97	-0,535	8	0,17	-0,924	3	0,25
ÜH-Temperaturdifferenz RG-FD [K]	-0,047	14	0,87	-0,530	8	0,18	-0,892	3	0,30
u Rohrbündel End- ÜH [m/s]	-0,008	14	0,98	0,012	8	0,98	-0,693	3	0,51
VD Schotten (0; 1)	0,037	14	0,90	0,066	6	0,90	-0,305	3	0,80
ÜH Schotten (0; 1)	-0,326	12	0,30	-0,149	7	0,75	0,672	3	0,53
Chlorid im Belag End-ÜH (% Masse)	-0,525	6	0,28	-0,979	3	0,13	0,939	3	0,22

Auf einige Punkte der Ergebnisse der Korrelationsrechnung wird im Folgenden detaillierter eingegangen

5.2.3.1 Gestaltung des Feuerraums

Je nach Anordnung des 1. Zuges über dem Brennbett wird zwischen „Gegenstromfeuerung“, „Mittelstrom-“ und „Gleichstromfeuerung“ unterschieden. Bei der Gegenstromfeuerung ist der 1. Zug über dem Anfang des Brennbetts angeordnet, dadurch strömen die Verbrennungsgase dem Brennstoff quasi entgegen. Bei der Gleichstromfeuerung dagegen werden die Verbrennungsgase über dem Rost in die gleiche Richtung wie das Brenngut, also zum Rostende hin geleitet. Gegenstromfeuerungen zeigen ein gutes Zündverhalten des Brennstoffs, allerdings ist es schwierig, die Verbrennungsgase aus den verschiedenen Rostzonen gut miteinander zu mischen. Bei der Gleichstromfeuerung ist die Durchmischung des Gases kein Problem, dafür steht aber zum Trocknen und Zünden des frischen Brennstoffs weniger Strahlungswärme zur Verfügung, so dass in den Ofen eingebrachter Brennstoff weniger leicht zündet. Dadurch kann es vorkommen, dass Gleichstromfeuerungen weniger stabil als Gegenstromfeuerungen arbeiten. Mit den Mittelstromfeuerungen wird versucht, die Vorteile beider Systeme zu kombinieren. In Tabelle 17 und Abbildung 22 sind die Korrosionsraten aller Anlagen untergliedert nach dem Feuerungstyp

und der Rostbauweise dargestellt. Als zusätzliche Information wurde die Kesselbauart markiert.

Tabelle 17: Korrosionsraten der Anlagentypen [mm/1000h]

	Gegenstrom- Feuerung	Mittelstrom- Feuerung	Gleichstrom- Feuerung	
Min	0,076	0,017	0,050	
Max	2,13	0,50	0,27	
Median	0,27	0,11	0,10	
	Walzenrost	Vorschub- rost	Gegenlauf- überschubrost	Rückschub- rost
Min	0,050	0,017	0,067	0,076
Max	0,18	0,50	0,27	2,13
Median	0,14	0,12	0,17	0,13
	Vertikal- kessel	Tail-End- Kessel		
Min	0,017	0,050		
Max	2,13	0,27		
Median	0,18	0,11		

Zu erkennen ist, dass im Rahmen der gegebenen Datenbasis

- die Überhitzer-Korrosionsrate an den Anlagen mit Gegenstromfeuerung höher war als bei denen mit Gleichstromfeuerung
- bei Gleichstromfeuerungen und bei Mittelstromfeuerungen ähnlich niedrige Korrosionsraten erreicht wurden
- horizontal gebaute Kessel (Tail-End-Kessel) im Mittel (Median) geringere Korrosionsraten aufwiesen
- kein signifikanter Unterschied zwischen den unterschiedenen Rosttypen bestand.

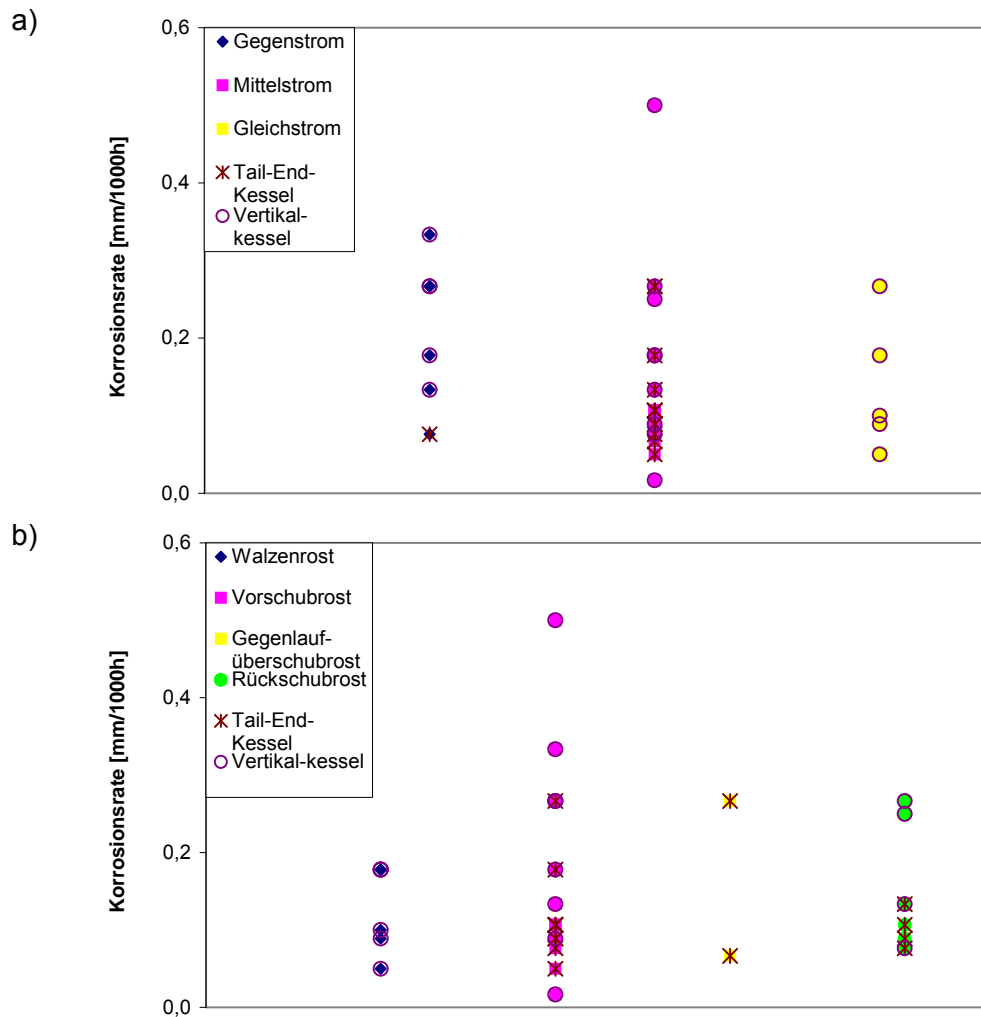


Abbildung 22: Korrosionsraten der Anlagen, untergliedert nach a) Feuerungsart, b) Rosttyp und Kesselbauweise (ein Ausreißer ist nicht dargestellt, s.u.)

Trotz der Unterschiede zwischen den Rostsystemen ist kein Zusammenhang zwischen der Rostflächenbelastung und den Korrosionsraten (s. Abbildung 23) zu erkennen. Die Korrosionsrate der Anlage O reißt mit einem Wert von 2,13 mm / 1000 h aus dem Datenkollektiv aus. Diese Anlage war ein Zweizug-Kessel, bei dem der Endüberhitzer am Anfang des zweiten Zugs bei Abgastemperaturen um 850°C angebracht war. Gleichzeitig war die Frischdampf Temperatur mit 505°C sehr hoch. Diese Anlage wurde bei der weiteren Auswertung ausgeschlossen, um eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden.

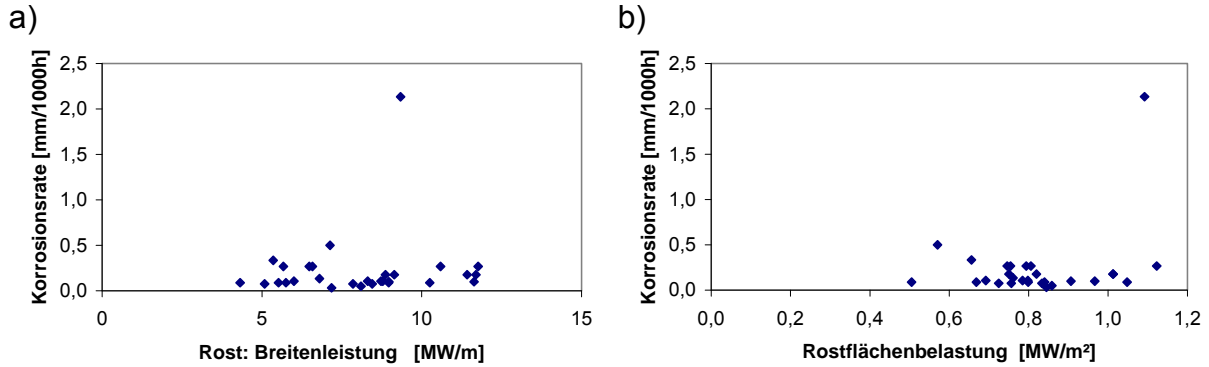


Abbildung 23: Überhitzer-Korrosionsraten im Verhältnis zur Rostbelastung als a) Breitenleistung und b) Rostflächenbelastung

Bei Betrachtung des gesamten Datenkollektivs ist eine Korrelation zwischen der Größe des erweiterten Feuerraums und den Korrosionsraten nicht zu erkennen (Abbildung 24 a). Die Ursache dafür ist die unterschiedliche Gestaltung des Feuerraums bei den verschiedenen Feuerungstypen: Nach Selektion der Anlagen mit Mittelstromfeuerung und Vorschubrost ergibt sich ein klar positiver Trend. Bei Gleich- bzw. Gegenstromfeuerungen ist kein Trend im Verhältnis zwischen Korrosionsrate und Feuerraumgröße zu erkennen ($r = -0,13$ bzw. $r = 0,025$).

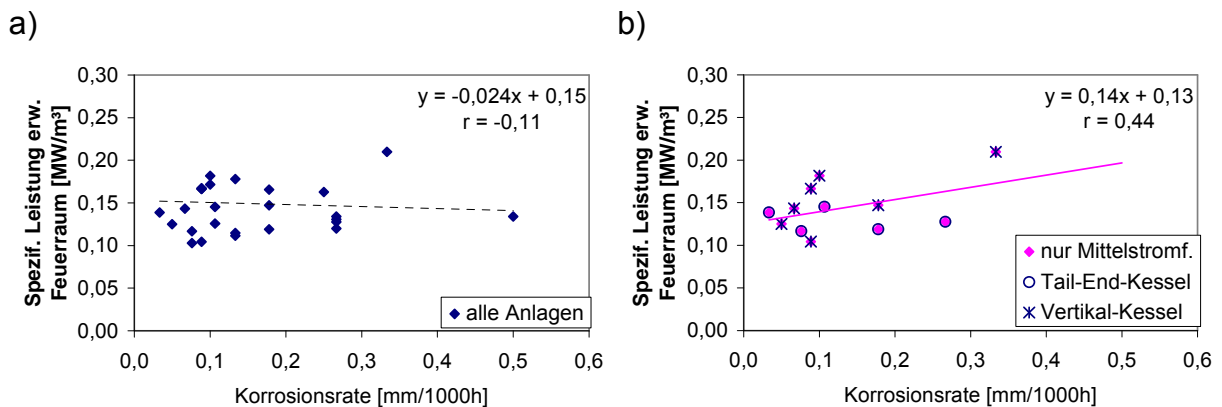


Abbildung 24: Überhitzer-Korrosionsraten im Verhältnis zum Volumen des erweiterten Feuerraums: a) alle Daten (ausreißerbereinigt), b) nur Mittelstromfeuerungen mit Vorschubrost (Ausschlüsse: Anlage O)

5.2.3.2 Temperaturen und Dampfparameter

Im Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] wird ein positiver Zusammenhang zwischen der Dampf- bzw. Wassertemperatur, die die Rohrwandtemperatur bestimmt, und der Korrosionsrate beschrieben. Die der Veröffentlichung zugrunde liegenden Daten waren an einer einzigen Anlage mit Gleichstromfeuerung und Vertikalkessel ermittelt worden. Während die dem Korrosionsdiagramm zugrunde liegende Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Abgastemperatur am Überhitzer an der Gesamtheit der Daten nicht zu erkennen war (s. Abbildung 25), ergab sich für das Verhältnis zwischen Frischdampftempe-

ratur und Korrosionsrate ein schwacher positiver Trend. (Korrelationskoeffizient $r = 0,23$ bei $n=34$).

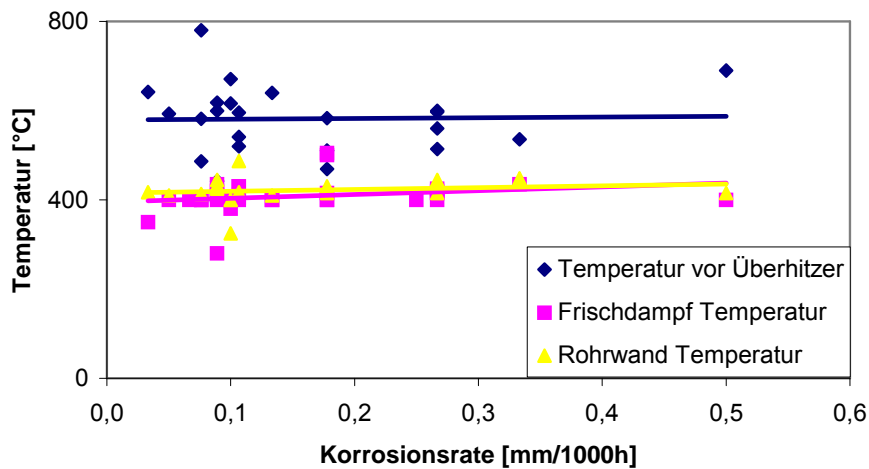


Abbildung 25: Korrelation der Korrosionsraten zu Abgas-, Rohrwand- und Frischdampf-temperaturen (Ausschlüsse: Anlage O)

Die Abgastemperatur beim Eintritt in den Überhitzer ergibt sich aus der Temperaturabsenkung des Abgases durch Wärmeabgabe über die Strahlungsheizflächen in den ersten Kesselzügen und aus der Temperaturabsenkung in Konvektionheizflächen, die dem Überhitzer vorgeschaltet sind. Strahlungsheizflächen sind die Wände der ersten Kesselzüge. Zur Vergrößerung der Strahlungsheizflächen werden häufig sogenannte Schotten eingebaut, längs angeströmte flächige Wärmeaustauscher, die vielfach im zweiten Kesselzug, teilweise auch am Ende des ersten Zugs oder im dritten Zug angeordnet sein können. Um die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche der Überhitzerrohre und dem Abgas gering zu halten, wird den Überhitzern vielfach ein Verdampfer-Rohrbündel als „Schutzverdampfer“ bzw. „Wärmefalle“ vorgeschaltet.

Der Anteil an Strahlungsheizflächen an der Gesamtheizfläche ergab einen schwachen negativen Trend zu den Korrosionsraten, ebenso wie die Größe der Wärmefalle (vgl. Abbildung 26). Ein Kessel mit großzügig dimensioniertem Strahlraum sollte demnach weniger zu Überhitzerkorrosion neigen als ein knapp dimensionierter Kessel. Wärmefallen erscheinen ebenfalls geeignet, um die Korrosionsneigung zu verringern.

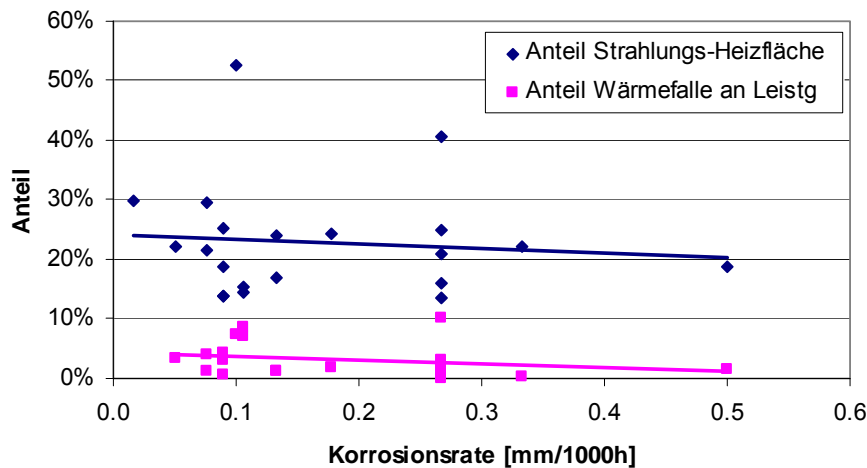


Abbildung 26: Korrelation zwischen der Korrosionsrate und dem Anteil an Strahlungsheizfläche an der Gesamtheizfläche bzw. der Größe der Wärmefalle als Anteil an der Kesselleistung (Ausschlüsse: Anlage O)

Von der Dimensionierung des Strahlraums ist auch die Verweilzeit des Abgases vor den Konvektionsheizflächen abhängig. Eine lange Verweilzeit ermöglicht eine bessere Annäherung an chemische Gleichgewichte bei relativ langsam verlaufenden Reaktionen, wie beispielsweise die Sulfatierung chloridhaltiger Partikel. Die Verweilzeiten im Strahlungsraum der untersuchten Anlagen waren mit einem Bereich zwischen knapp 4 s und 18 s sehr unterschiedlich. Im Verhältnis zwischen der Verweilzeit im Strahlungsteil des Kessels und der Korrosionsrate zeichnete sich ein schwacher negativer Trend ab (Abbildung 27.a). Enger ist die Korrelation zwischen den Korrosionsraten und der Verweilzeit zwischen 850°C und 700°C ($r=-0,49$, s. Abbildung 27.b) Dieses Temperaturfenster war ausgesucht worden, weil es nach thermodynamischen und reaktionskinetischen Betrachtungen günstig für eine Sulfatierung chloridhaltiger Partikel im Flugstrom ist [Nordsieck, 2007]. Für die Verweilzeit im ersten Teil des Kessels bis zur Abkühlung auf 850°C ergab sich ein schwacher positiver Trend ($r= 0,32$) zur Korrosionsrate.

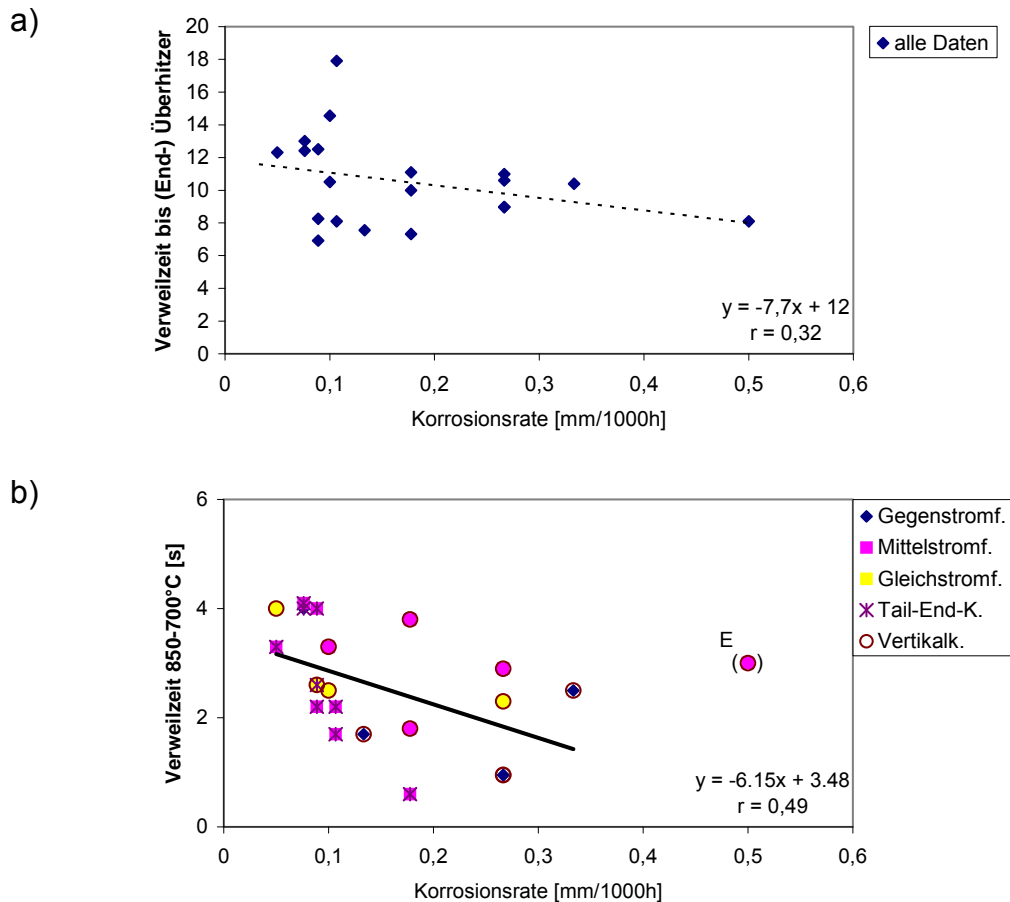


Abbildung 27: Korrosionsraten im Verhältnis zu Verweilzeiten im Kessel
a) Gesamt-Verweilzeit bis zum 1. Konvektionsüberhitzer
b) Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 850°C und 700°C
 (Ausschlüsse: a) Anlage O: b) Anlagen O und E)

5.2.4 Zusammenhang der Anlagenbauweise mit den Korrosionsraten – multivariate Ansätze

Mit den oben vorgestellten Daten wurden nach Normierung auf den Mittelwert der Werte der einzelnen Parameter eine Clusteranalyse und eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Ziel dieser Analysen war es, Hinweise auf Parameter zu bekommen, die in einer multivariaten Korrelationsrechnung ein Modell für die Korrosionsrate ergeben könnten. Der Grundgedanke dabei ist, dass die Residuen einer univariaten Korrelation nicht rein zufallsbedingt sein müssen, sondern häufig durch die Korrelation mit weiteren Parametern, die im Idealfall orthogonal zudem ersten stehen, erklärt werden können. Die Cluster- und die Hauptkomponentenanalyse liefern Hinweise darauf welche Parameter eher parallel verlaufen und welche (weitgehend) orthogonal zueinander stehen.

5.2.4.1 Clusteranalyse

Die Clusteranalyse der normierten Daten wurde nach der Ward-Methode durchgeführt. Fehlende Einzelwerte wurden durch den Mittelwert des jeweiligen Parameters ersetzt.

Ohne den Ersatz fehlender Daten durch den jeweiligen Mittelwert der vorhandenen Daten wäre eine Analyse nicht möglich gewesen, weil dann die Zahl der gültigen Fälle kleiner als die Zahl der zu untersuchenden Parameter gewesen wäre. Binäre Parameter, die nur zwei Zustände annehmen können, wie beispielsweise das Vorhandensein von Schotten im Strahlungsteil des Kessels, wurden nicht berücksichtigt. Unter diesen Voraussetzungen ergab sich das in Abbildung 28 dargestellte Baumdiagramm als Ergebnis der Clusteranalyse.

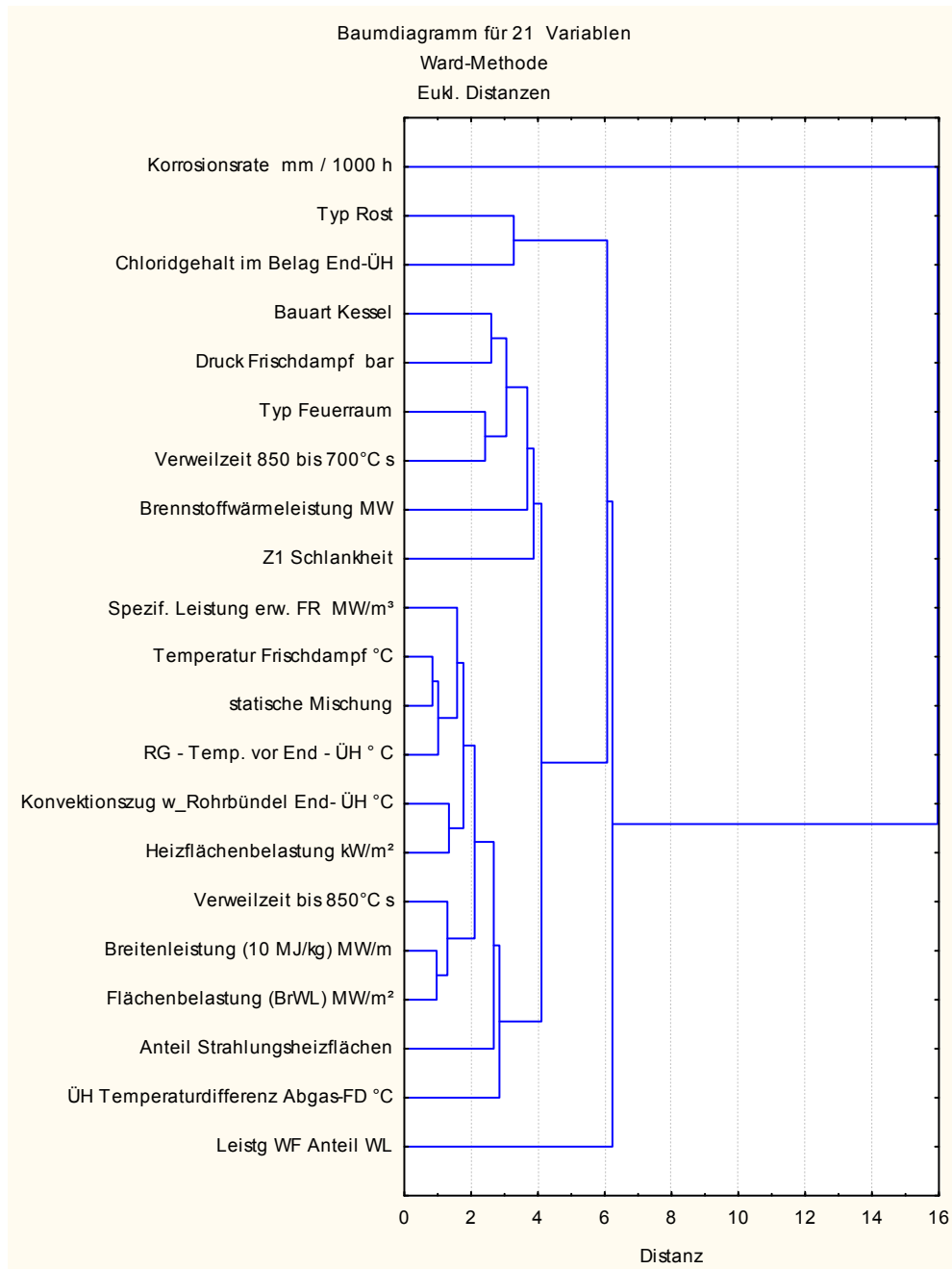


Abbildung 28: Clusteranalyse der Daten zu bestehenden Anlagen (Anlage O ausgeschlossen)

Neben der Korrosionsrate und der Leistung der Wärmefälle als einzeln stehende Parameter sind im Baumdiagramm drei Hauptcluster zu erkennen:

Der erste dieser Cluster umfasst den Rost-Typ und den Gehalt an Chlor in Belagsproben der End-Überhitzer der verschiedenen Anlagen. Beide Parameter sind nicht signifikant mit der Korrosionsrate assoziiert. Nach [Harpeng, 2006] sind bei der Analyse von systematisch entnommenen Belägen Unterschiede zwischen Überhitzerbelägen aus Anlagen mit verschiedenem Rost-Typ bzw. unterschiedlicher Gestaltung des Feuerraums festzustellen. Das kann die Ursache für diese Clusterbildung darstellen.

Der zweite Hauptcluster umfasst Parameter, die die Bauform von Kessel und Feuerraum beschreiben, den Frischdampfdruck und die Anlagengröße als thermische Leistung. Von diesen Parametern zeigt der Frischdampfdruck einen positiven Trend zu den Korrosionsraten, die Verweilzeit im Temperaturfenster 850°C-700°C einen negativen Trend. Allen Parametern ist gemeinsam, dass sie mit der Wärmeabfuhr im Strahlungsteil des Kessels verbunden sind, beispielsweise beeinflussen sowohl die Schlankheit des ersten Zugs wie auch die Anlagengröße das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Strahlungsteils. Der Frischdampfdruck bestimmt die Siedetemperatur des Wassers in den Wänden des Strahlungsteils und damit die Wärmeabfuhr.

Im dritten Hauptcluster finden sich die übrigen Parameter. Darunter sind einige, die mit dem Ausbrand und der Durchmischung im erweiterten Feuerraum und der Nachbrennzone in Verbindung stehen; wie die spezifische Leistung des erweiterten Feuerraums, die Einschnürung am Anfang des ersten Zugs als statischem Mischer die Belastung des Rostes und die Verweilzeit bis zur Abkühlung auf 850°C. Weitere Parameter sind die Abgasgeschwindigkeit in den Überhitzer-Rohrbündeln, der Anteil der Strahlungsheizflächen an der Gesamt-Heizfläche und die Temperaturdifferenz zwischen Abgas und Frischdampf am Überhitzer. Von den im dritten Hauptcluster zusammengefassten Parametern zeigten die spezifische Leistung des erweiterten Feuerraums, die Frischdampf Temperatur und die Heizflächenbelastung in univariaten Korrelationsrechnungen Trends zur Korrosionsrate.

5.2.4.2 Hauptkomponentenanalyse

Um die verschiedenen Parameter gleich zu gewichten, wurden die Daten vor der Analyse auf den Mittelwert jeden Parameters normiert. Fehlende Einzelwerte wurden wie bei der Clusteranalyse durch den Mittelwert des jeweiligen Parameters ersetzt. Zur Maximierung der Varianzen wurden die Faktoren nach der „Varimax-Standard-Methode“ gedreht [Statsoft, 2006].

Abbildung 29 zeigt den Verlauf der Eigenwerte der extrahierbaren Faktoren. Dieser sogenannte Scree-Plot stellt anschaulich dar, wie gut die Varianzen des Datensatzes durch die extrahierten Faktoren wiedergegeben werden und ist eine Hilfe beim Bestimmen der Anzahl zu extrahierenden Faktoren. Im vorliegenden Fall nimmt der Betrag der Eigenwerte nur langsam ab. Das zeigt, dass sich die Varianz des Datensatzes nicht gut durch eine begrenzte Zahl zu extrahierender Faktoren wiedergeben lässt. Für eine sinnvolle Interpretation sollten nicht mehr als 4 Faktoren extrahiert werden [Statsoft, 2006]. Die maximale Zahl von Faktoren wurde daher auf 4 begrenzt. Mit diesen Faktoren kann 56% der Gesamtvarianz wiedergegeben werden.

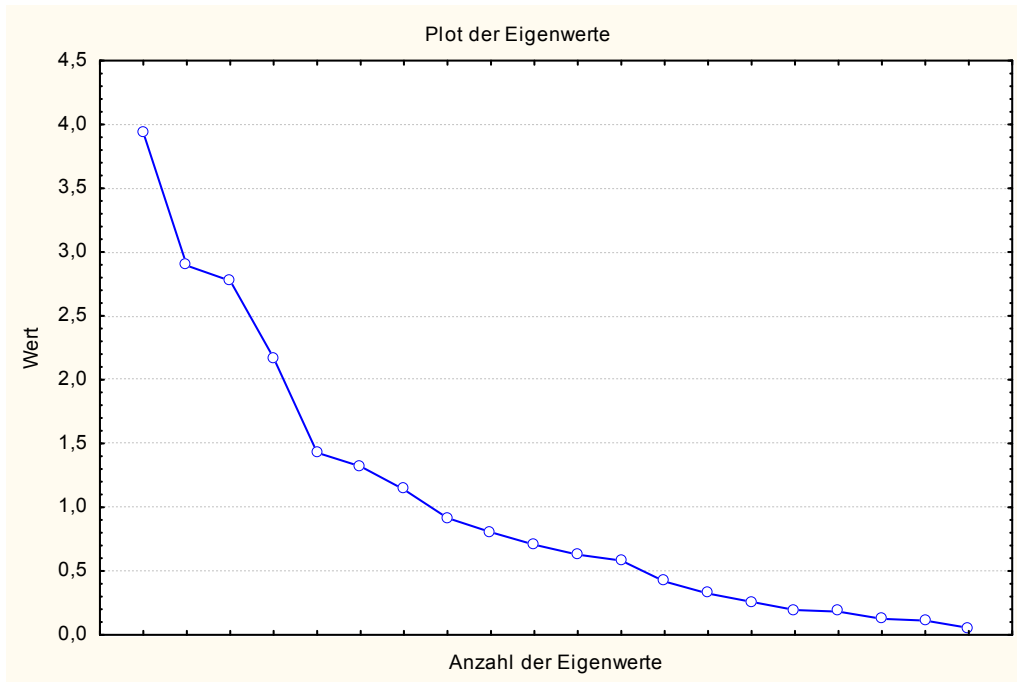


Abbildung 29: Darstellung der Eigenwerte der Hauptkomponentenanalyse („Screeplot“)

Die Faktorladungen sind in Tabelle 18 dargestellt.

Zu Faktor 1 tragen überwiegend die Parameter Brennstoffwärmeleistung der Anlage, das Maß der Einschnürung des ersten Zugs als statischem Mischer und die Verweilzeit bis 850°C bei. Faktor 2 wird von dem Typ Feuerraum, der Abgastemperatur vor End-Überhitzer und dem Chlorid-Gehalt in Überhitzerbelägen bestimmt. Für Faktor 3 sind die Bauart des Kessels und die Abgasgeschwindigkeit im Überhitzer-Rohrbündel entscheidend. Faktor 4 ist bereits ein Konglomerat schwächerer Ladungen, von denen die Frischdampf-temperatur mit 0,68 nur wenig unter dem als Signifikanzgrenze angesehenen Wert von 0,7 liegt. Weitere Beiträge zu Faktor 4 stellen die Temperaturdifferenz zwischen Abgas und Frischdampf am Überhitzer dar sowie die Korrosionsrate und die Heizflächenbelastung.

Tabelle 18: Faktorladungen der Hauptkomponentenanalyse (Ausschluss der Anlage O)

Faktorladungen (Varimax (s)) Extraktion: Hauptkomponenten (Markierte Ladungen >0,7) Ausschlussbedingung: V0="O"				
Parameter (Variable)	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
Korrosionsrate mm / 1000 h	0,187	-0,591	0,225	-0,570
Typ Rost	-0,169	-0,655	-0,119	0,088
Bauart Kessel	-0,065	-0,037	-0,847	0,082
Typ Feuerraum	0,043	0,706	0,084	-0,048
Brennstoffwärmeleistung MW	0,785	0,196	0,140	-0,205
Spezif. Leistung erw. FR MW/m ³	-0,100	-0,053	0,056	0,517
Druck Frischdampf bar	0,470	-0,075	-0,298	-0,490
Temperatur Frischdampf °C	0,181	-0,287	-0,049	-0,680
Anteil Strahlungsheizflächen	-0,120	0,029	0,596	0,152
Leistg WF Anteil WL	0,616	0,157	-0,479	0,004
RG - Temp. vor End - ÜH °C	0,029	-0,700	0,045	0,127
Verweilzeit bis 850°C s	0,647	0,107	0,027	-0,127
Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,327	0,160	-0,055	-0,232
u Rohrbündel End- ÜH °C	0,141	0,007	0,698	0,171
Breitenleistung (10 MJ/kg) MW/m	0,659	0,485	0,366	-0,184
Flächenbelastung (BrWL) MW/m ²	0,498	0,210	0,487	-0,342
Heizflächenbelastung kW/m ²	0,077	-0,254	0,505	0,557
statische Mischung	0,694	-0,101	-0,024	0,086
Chloridgehalt im Belag End-ÜH	-0,134	-0,713	0,078	-0,168
Z1 Schlankheit	-0,411	0,419	0,360	-0,470
ÜH Temperaturdifferenz Abgas-FD °C	0,232	-0,392	0,103	0,599
Erklärte Varianz	3,301	3,151	2,754	2,567
Anteil Gesamtvarianz.	15,7%	15,0%	13,1%	12,2%

Weder die Clusteranalyse noch die Hauptkomponentenanalyse lieferten Hinweise auf Parameterkombinationen, die eng mit den Korrosionsraten verknüpft waren.

Für die Multivariate Korrelationsrechnung wurden daher konsequent die Parameter durchgearbeitet, die als einzelne Parameter bereits mit den Korrosionsraten zumindest schwach korreliert waren.

5.2.4.3 Multivariate Korrelationsrechnungen

Aus der Hauptkomponentenanalyse folgt, dass der Datensatz ein hohes Maß an Varianz aufweist, was einerseits auf die Überlagerung verschiedener Einflussgrößen, nicht zuletzt aber auch auf die oben erwähnte Unsicherheit der Eingangsdaten zurückgeht.

Um die Überlagerung verschiedener Einflussgrößen aufzulösen, können einerseits Datensätzen so selektiert werden, dass einzelne Parameter in der zu analysierenden Auswahl konstant gehalten werden. Dies wurde in Abschnitt 5.2.3 dargestellt. Andererseits kann versucht werden, durch Regressionsanalysen unter Berücksichtigung mehrerer Parameter (sog. Multivariate Regressionsrechnung), die Zusammenhänge der einzelnen Parameter mit der Zielgröße gleichzeitig zu erfassen.

Die Aussagekraft multivariater Regressionsrechnungen ist optimal, wenn die Zusammenhänge zwischen den Parametern linear sind und die Daten annähernd normalverteilt sind.

A priori ergaben sich aus den x-y-Diagrammen der einfachen Korrelationsbetrachtungen keine Hinweise auf nichtlineare Zusammenhänge, allerdings ist klar, dass die ursprünglich nominalskalierten Parameter wie die Gestaltung des Feuerraums oder die Kessel- und Rost-Bauarten nicht normalverteilt sein können. Aufgrund der Ergebnisse der einfachen Korrelationsrechnungen, der Cluster- und der Hauptkomponentenanalyse wurden für die multivariate Korrelationsrechnung folgende Parameter ausgewählt:

Tabelle 19: Parameterauswahl für die multifaktorielle Regressionsanalyse

Parameter	Einzel-trend	Bemerkung
Korrosionsrate		Zielgröße
Verweilzeit im Temperaturfenster 850°C - 700°C	--	
Rauchgasrezirkulation	++	nicht normalverteilt!
Gestaltung Feuerraum		nicht normalverteilt
spezifische Leistung des erweiterten Feuerraums	-	
Einschnürung Zug 1 (statischer Mischer)	-	
Anlagengröße (Brennstoff-wärmeleistung)		Hauptkomponentenanalyse, Cluster-Analyse
Bauart Kessel		nicht normalverteilt
Heizflächenbelastung	-	
Größe der Wärmefalle	-	
Frischdampf-Temperatur	+	
Frischdampf-Druck	+	
RG-Temperatur am ÜH		

+; ++: positiver Trend bzw. positive Korrelation
 -; --: negativer Trend bzw. negative Korrelation

Die Ergebnisse der zweiparametrischen Regressionsrechnung sind in Tabelle 20 zusammengefasst, detailliertere Angaben finden sich im Anhang.

Bei den Korrelationsrechnungen mit der Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 850°C und 700°C als erstem Parameter ergaben sich durchgehend geringe Verbesserungen in der Korrelation. Die Irrtumswahrscheinlichkeiten p lagen in den meisten Fällen aber über 0,1, so dass die Veränderungen kaum signifikant sind. Eine Ausnahme ist die Korrelation zusammen mit der Heizflächenbelastung, hier ergab sich eine signifikante Verbesserung ($R=0,541$ statt $0,367$) und die Irrtumswahrscheinlichkeit p ist mit einem Betrag von 0,05 gering.

Bei den Rechnungen mit den ursprünglich nominalskalierten, also nicht normalverteilten Daten zur Rauchgasrezirkulation ergaben sich in den meisten Fällen stärkere Unterschiede zu der einfachen Korrelationsrechnung. P unterschritt aber nur im Fall der Frischdampf-Temperatur eindeutig die Signifikanzgrenze von $p=0,05$. Nahe der Signifikanzgrenze lagen die Ergebnisse der Korrelationsrechnungen mit der spezifischen Leistung im Feuerraum ($p=0,06$) und den ebenfalls nicht normalverteilten Daten zur Bauart des Kessels.

Tabelle 20: Ergebnis der multifaktoriellen Regressionsanalyse

Parameter 1	Parameter 2	Multipl. R	p	n
Verweilzeit 850 bis 700°C	Rauchgasrezirkulation	0,487	0,067	23
	Typ Feuerraum	0,391	0,189	23
	Spezif. Leistung FR MW/m ³	0,438	0,132	23
	statische Mischung (Einschnürung)	0,463	0,300	15
	Anlagengröße (Brennstoffwärmeleistung)	0,378	0,214	23
	Bauart Kessel	0,384	0,203	23
	Heizflächenbelastung kW/m ²	0,541	0,053	21
	Anteil Wärmefalle an Leistg	0,480	0,123	20
	Frischdampf-Temperatur	0,465	0,099	23
	Frischdampf-Druck	0,370	0,246	23
	RG - Temp. vor End - ÜH (° C)	0,367	0,271	23
Rauchgas- rezirkulation	Typ Feuerraum	0,414	0,054	34
	Spezif. Leistung FR MW/m ³	0,448	0,060	28
	statische Mischung (Einschnürung)	0,475	0,216	15
	Anlagengröße (Brennstoffwärmeleistung)	0,419	0,061	34
	Bauart Kessel	0,422	0,048	34
	Heizflächenbelastung kW/m ²	0,465	0,111	21
	WF Anteil an WL	0,472	0,091	22
	Frischdampf-Temperatur	0,483	0,021	32
	Frischdampf-Druck	0,405	0,075	32
	RG - Temp. vor End - ÜH (° C)	0,405	0,140	25

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Selektion von Datensätzen im vorliegenden Fall sich als das beste Werkzeug zur Separation des Einflusses verschiedener Einflussgrößen erwiesen hat. Unter den untersuchten Parametern ist jedoch keiner, der über die verschiedenen Anlagen und Anlagenbauweisen übergreifend eine starke Korrelation zum Korrosionsgeschehen zeigt.

6 Diskussion und Ausblick

Positive Korrelationen mit den Korrosionsraten bedeuten, dass hohe Werte des untersuchten Parameters mit hoher Korrosion, also geringer Standzeit verknüpft sind. Ein negativer Trend bzw. eine negative Korrelation der Korrosionsrate zu einem Parameter ist dagegen günstig für die Standzeit und kann Hinweise auf günstige Betriebsbedingungen bzw. Bauweisen geben. Voraussetzung dafür ist natürlich, dass nicht nur ein passender Trend, sondern eine Kausalität besteht.

Aus den Untersuchungen am GKS und aus der Analyse von Konstruktionsdaten ergaben sich folgende Aussagen:

- 1) Trends bzw. Korrelationen, die an einer Anlage als klares Ergebnis erhalten wurden, wie der Zusammenhang der Korrosionsraten mit der Frischdampf­temperatur werden im Vergleich unterschiedlich gebauter Anlagen unschärfer
- 2) Abgesehen von der Frischdampf­temperatur (bzw. Sondentemperatur) waren nur schwache Korrelationen zwischen Betriebsparametern und den mit einer Korrosionssonde als Korrosionsleitwerte ermittelten Korrosionsraten zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Überhitzer-Korrosionsraten ebenfalls nur schwach mit den untersuchten Betriebsdaten korreliert sind.
- 3) Die Frischdampf­temperatur zeigt auch beim Vergleich der Konstruktionsdaten unterschiedlicher Anlagen einen deutlich positiven Trend zu den Korrosionsraten, sie scheint zu Recht als Schlüsselparameter bei der Hochtemperaturkorrosion angesehen zu werden.
- 4) Eine negative Korrelation bzw. ein negativer Trend ergab sich beim Vergleich verschiedener Anlagen für die Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 850°C und 700°C.
- 5) Ebenfalls günstig für die Standzeit der Überhitzer wirken sich Maßnahmen aus, die es erlauben niedrige Abgastemperaturen vor den Überhitzer-Rohrbündeln zu erreichen. Dazu gehören (Überhitzer-) Schotten im Strahlungssteil des Kessels und als Verdampfer geschaltete Wärmefallen.
- 6) Aus dem Anlagenvergleich ergaben sich keine Hinweise auf Unterschiede bei den Rostbauweisen. Sowohl unter den Anlagen mit Walzenrost, als auch unter denen mit Vor- oder Rückschubrost gibt es sowohl solche, die hohe Korrosionsraten zeigen, als auch Anlagen mit niedrigen Korrosionsraten.
- 7) Im Gegensatz zu der Rostbauweise zeichnete sich ein Trend bei der Feuer­raumgestaltung ab: die Anlagen mit reiner Gegenstromfeuerung in der Unter-

suchung erreichten geringere Überhitzerstandzeiten als niedrig korrodierende Anlagen mit Mittel- oder Gleichstromfeuerungen.

- 8) Sehr groß dimensionierte Feuerräume wirken sich den Untersuchungsergebnissen zufolge ungünstig auf die Standzeiten der Überhitzer aus: Bei Auswertung der Gesamtheit des Datenkollektivs als auch bei den Mittelstromfeuerungen waren geringe Korrosionsraten tendenziell korreliert mit höheren Rostflächenbelastungen bzw. mit höheren spezifischen Feuerraumleistungen.
- 9) Die Abgastemperatur beim Eintritt in den Überhitzer scheint im Bereich unter etwa 700°C nur eine untergeordnete Rolle zu spielen: Beim Vergleich der verschiedenen Anlagen ergab sich kein Hinweis auf eine korrosionsfördernde Rolle der Abgastemperatur. Aus den Versuchen mit der Korrosionssonde am GKS ergab sich eine schwache positive Korrelation. Bei höheren Temperaturen wurden sehr hohe Korrosionsraten beobachtet, beispielsweise einerseits mit der Korrosionssonde an einer hier nicht beschriebenen Anlage bei Abgastemperaturen von 800°C eine Korrosionsrate von 0,84 mm / 1000 h, andererseits an der Anlage O, die eine Korrosionsrate von 2,1 mm / 1000 h bei 850°C Abgastemperatur aufwies.

Auffällig war, dass beim Vergleich der Anlagen untereinander nicht zu erkennen war, ob die Strömungsgeschwindigkeit des Abgases im Überhitzer, also die Anströmgeschwindigkeit der Überhitzerrohre ($u_{\text{Rohrbündel_End-ÜH}}$) einen Einfluss auf die Korrosionsraten hat, obwohl damit zu rechnen gewesen wäre. Befunde an verschiedenen Anlagen, insbesondere bei ungleichmäßiger Anströmung weisen deutlich darauf hin, dass die Anströmgeschwindigkeit einen starken Einfluss auf die Korrosionsraten hat. Dies wurde von [Warnecke, 2004] für hohe Strömungsgeschwindigkeiten (>10 m/s) als Erweiterung des Flingerschen Korrosionsdiagramms in Relation zu Abgas- und Mediumstemperatur gesetzt. Der scheinbare Widerspruch kann damit erklärt werden, dass die untersuchten Anlagen Strömungsgeschwindigkeiten im Überhitzer von lediglich 3-7 m/s aufwiesen.

Im Folgenden sollen diese Befunde mit der Modellvorstellung zur Hochtemperatur-Chlor-Korrosion abgeglichen werden.

Die in den Projekten EU 16 und EU 19 unter Beteiligung der Projekte EU12 und EU13 [Deuerling, 2007; Haider, 2007; Horn, 2007; Nordsieck, 2007] weiterentwickelte Modellvorstellung zur Hochtemperatur-Chlor-Korrosion geht davon aus, dass sich unter dem Einfluss „aktiver“ Chlorverbindungen, also elementarem Chlor oder bei der Sulfatierung von Chloriden entstehende nicht charakterisierte Zwischenprodukte an der Rohroberfläche eine Schichtstruktur ausbildet, die anstelle von passivierenden Eisenoxidschichten tritt. Diese Struktur weist an der Rohroberfläche im Fall hoher Korrosionsraten eine durchgehende Eisen(II)-Chloridschicht von ca. 0,3 mm Stärke auf, die vom äußeren porösen Belag durch eine relativ dichte Eisenoxid-Schicht getrennt ist. Der Korrosionsprozess beruht nicht, wie früher teilweise angenommen, auf einem Kreislaufprozess unter Beteiligung von elementarem Chlor, vielmehr ist der Elektronenakzeptor und das eigentlich ag-

ressive Agens Eisen(III)chlorid, das an der äußeren Grenzfläche durch Oxidation von Eisen(II)chlorid entsteht und im Eisen(II)chlorid leicht zur Rohrwand diffundieren kann. Dort wird das Eisen(III)chlorid durch metallisches Eisen reduziert und weiteres Eisen(II)chlorid gebildet. Dieser Wechsel zwischen den Oxidationsstufen des Eisens ist der eigentliche an der Rohroberfläche ablaufende Kreisprozess.

An der äußeren Grenzfläche der Eisenchloridschicht bzw. in der angrenzenden Eisenoxidschicht wird Eisen(II)chlorid zu Eisen(III)chlorid und Eisen(III)oxid oxidiert. Dies ist der sauerstoffzehrende Prozess, der erst ermöglicht, dass an der Rohroberfläche Redoxbedingungen herrschen, unter denen Eisen(II)chlorid stabil ist.

Ein Teil des Eisen(III)chlorids geht durch Diffusion nach außen verloren. Das Verhältnis zwischen Verlusten und Diffusion zur Rohroberfläche erklärt die weitgehend konstante Schichtdicke der Eisenchloridschicht. Um den Korrosionsprozess aufrecht zu erhalten, müssen Verluste an Eisenchlorid durch Nachschub an (aktivem) Chlor ausgeglichen werden. Wenn die Chlorverluste nicht ausgeglichen werden, kommt der Korrosionsprozess zum Erliegen, was experimentell nachgewiesen wurde [Haider, 2007].

Chlorwasserstoff ist nicht reaktiv genug, um die hohen Korrosionsraten zu erklären. Elementares Chlor kann zwar durch Oxidation von Chlorwasserstoff entstehen, die Lage des sog. Deacon-Gleichgewichts ist im Bereich der Überhitzer so weit auf der Seite der Ausgangsstoffe HCl und Sauerstoff, dass die im Gleichgewicht erwartete Cl_2 -Konzentration vermutlich zu gering ist, um die Chlor-Verluste auszugleichen.

Die Hypothese der Nachlieferung von aktivem Chlor durch Sulfatierung partikelförmig am Belag abgeschiedener Chloride kann den erforderlichen Chlor-Massenstrom erklären als auch, warum die Anströmseite von Überhitzerrohren regelmäßig weitaus stärker korrodiert als die Abströmseite. Nicht geklärt ist bei dieser Annahme jedoch, in welcher Form aktives Chlor durch den Belag transportiert wird – bei der Sulfatierung sollte sowohl thermodynamischen Überlegungen [Nordsieck, 2007] als auch experimentellen Befunden [Fielder, 1984; Boonsongsup, 1997] zufolge in feuchtem Abgas Chlorwasserstoff als Hauptprodukt auftreten.

Eine quantitative Betrachtung erfordert, dass die partikulär antransportierten Chloridfrachten in Abhängigkeit von der Partikelgröße, eine effektive Sulfatierungsrate und der Transportmechanismus für das aktive Chlor durch den Belag aufgeklärt und quantifiziert sind. Beim derzeitigen Kenntnisstand ist eine halbquantitative Betrachtung bereits möglich:

Der Belagsaufbau ist anhängig von dem zu den Überhitzern transportieren Massenstrom an Partikeln, mithin von der Partikelkonzentration in Abhängigkeit von der Korngröße und der Anströmgeschwindigkeit. Für Partikel verschiedener Korngrößenfraktionen sind unterschiedliche Abscheidemechanismen relevant. Eine Übersicht [Benker, 2005] zeigte, dass auf die Überhitzerrohre überwiegend Partikel mit Durchmessern über 5 μm auftreffen. Für Aufbau eines Belags ist außer dem Auftreffen der Partikel erforderlich, dass sie an der Oberfläche haften und beim Rußblasen nicht abgereinigt werden.

Die Haftung von Partikeln ist wiederum abhängig von der Plastizität der Partikel, der Rauigkeit der Oberfläche und den beim Aufprall entstehenden Haftkräften. Plastizität und

Haftkräfte werden in der Literatur mit einem Mindestanteil von 15% geschmolzener Phase in Zusammenhang gebracht [Tran, 2002; Shenassa, 2003; Theis, 2006].

Damit ergibt sich aus theoretischen Überlegungen, dass sowohl die Anströmgeschwindigkeit als auch die Abgastemperatur aufgrund des Einflusses auf dem Partikelmassenstrom und wegen der Notwendigkeit der Haftung von Partikeln wichtige und alle Anlagen betreffende Parameter sein müssten.

Von den am Anfang des Abschnitts aufgeführten 9 Befunden beziehen sich die ersten beiden Punkte nicht auf das Modell der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion.

Da die Frischdampf Temperatur die Rohrwandtemperatur bestimmt, ist der dritte Punkt in Übereinstimmung mit der Modellvorstellung: aus der Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Rohrwandtemperatur wurde von [Haider, 2007] ansatzweise eine Aktivierungsenergie der Korrosionsreaktion errechnet, die gut zu der im Flingerschen Korrosionsdiagramm enthaltenen Abhängigkeit von der Mediumstemperatur passt. Die Frischdampf Temperatur ist sicherlich ein wichtiger Faktor im Korrosionsgeschehen. Dass sie nicht der einzig entscheidende Faktor ist, geht aus den immer noch sehr unterschiedlichen Korrosionsraten der Anlagen, die bei 400°C Frischdampf Temperatur betrieben werden, hervor.

Die Verweilzeit in einem für chemische Reaktionen der Chloride interessanten Temperaturfenster (Punkt 4) gibt einen Hinweis darauf, dass sich in diesem Temperaturfenster Prozesse abspielen, die für die Größe der Partikel und für die Hafteigenschaften wichtig sind. Einer dieser Prozesse ist die Abscheidung gasförmiger Alkalichloride auf bestehenden Partikeln und die Agglomeration von feinen Partikeln. Ein weiterer Prozess ist die teilweise im Flugstrom ablaufende Sulfatierung von Chloriden [Nordsieck, 2007]. Das genaue Ineinandergreifen verschiedener Vorgänge in diesem Temperaturfenster konnte im Rahmen der Vorhaben EU12 und EU 13 noch nicht geklärt werden.

Punkt 5 beschreibt die korrosionsmindernde Wirkung von Maßnahmen zur Absenkung der Abgastemperatur vor den Konvektionsüberhitzern. Bei mächtigen Belägen bedeutet eine verringerte Abgastemperatur eine geringere Temperatur an der Belagsoberfläche, ein Effekt, der sich nur in relevantem Maß bemerkbar macht, wenn der Belag einen erheblichen Beitrag zum Wärmeübergangswiderstand beiträgt. Bei dünnen, wenig isolierenden Belägen wird die Oberflächentemperatur weitgehend von der Frischdampf Temperatur bestimmt. Eine hohe Oberflächentemperatur bedeutet einerseits eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Sulfatierung abgeschiedener Partikel, andererseits mit hoher Wahrscheinlichkeit besseres Haften impaktierender Partikel, weil bei salzartigen Überhitzerbelägen die heiße Oberfläche höhere Anteile an Schmelzphase enthalten kann und somit die Hafteigenschaften besser sind als an einer kalten Oberfläche. Genauere Abschätzungen würden vertiefte Kenntnis über die Belagszusammensetzung der einzelnen Anlagen, insbesondere hinsichtlich der Beschaffenheit der Belagsoberfläche erfordern.

Die Punkte 6, 7 und 8 beschreiben Faktoren, die die Freisetzung von Partikeln aus dem Glutbett und die Vermischung des Abgases im Feuerraum betreffen. Über diesen Bereich

des Kessels können nach derzeitigem Stand des Wissens noch keine auf experimentellen Befunden aufbauenden Hypothesen aufgestellt werden. Dass die Feuerung für die Kesselkorrosion relevant ist, erscheint aber klar.

Punkt 9, die Abgastemperatur, steht in Bezug zu Punkt 5, Wirkung von Maßnahmen zur Absenkung der Abgastemperatur. Obwohl ein Einfluss aus theoretischen Erwägungen praktisch unabdingbar ist, machte sich die Abgastemperatur im Anlagenvergleich kaum bemerkbar. Beispielsweise haben von den sieben Anlagen mit niedrigen Abgastemperaturen vor End-Überhitzer drei sehr geringe Korrosionsraten, zwei aber hohe, die über 0,25 mm / 1000 h liegen. Der Vergleich der mit Hilfe der WT berechneten Abgastemperaturen vor End-Überhitzer mit Betriebsdaten der Anlagen J und B zeigte, dass je nach Verschmutzungsgrad Abweichungen von 30 K und mehr auftreten können. Dies bedeutet, dass eine Erhebung der Daten vor Ort mit stichprobenartiger Messung einzelner Werte vermutlich aussagekräftigere Ergebnisse erbracht hätte. Die Betriebsmessungen der Temperaturen im Kesselverlauf beruhen meist auf Messungen mit Thermoelementen, die systematischen Fehlern unterliegen. Vor einer Auswertung von Betriebsdaten müssten diese Fehler quantifizierbar sein. Zu dieser Frage werden vom GKS Untersuchungen durchgeführt.

Ein derartiges Vorgehen war für das hier dargestellte Projekt nicht vorgesehen und lag außerhalb der im Vorhaben gegebenen Möglichkeiten.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Das erweiterte Modell der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion ist in Übereinstimmung sowohl mit den Ergebnissen der Auswertung der Daten der Korrosionssonde mit Betriebsdaten als auch mit dem Vergleich von Anlagen sehr verschiedener Bauweise untereinander.

Die erhobenen Daten erwiesen sich teilweise als zu wenig sicher, um zu scharfen Aussagen zu gelangen. Dies betraf insbesondere Temperaturwerte und die Genauigkeit der zugrundeliegenden Korrosionsraten. Die Vorstellung einer Prognose des Korrosionsgeschehens aus leicht erfassbaren Betriebsdaten ließ sich in dieser Form nicht realisieren.

Grenzen der Aussagekraft insbesondere des Vergleichs verschiedener Anlagen ergaben sich zu einem weiteren Teil daraus, dass trotz der vergleichsweise hohen Zahl untersuchter Anlagen es in einigen Fällen nicht möglich war, verschiedene Einflussfaktoren durch geeignete Auswahl aus der Gesamtheit der Anlagen zu betrachten. Angesichts der Vielfalt von Ausführungsvarianten war eine Selektion nur eingeschränkt möglich, weil die selektierten Kollektive schnell zu klein wurden. Hier, und um robuste Daten auswerten zu können, wäre es erforderlich, an einer noch größeren Zahl von unterschiedlichen Ofenlinien (ca. insgesamt 50) Daten neu zu erheben bzw. die vorhandenen Daten abzugleichen.

Zwei Punkte haben sich als wichtig für das Verständnis des Korrosionsgeschehens erwiesen, das ist zum einen der Einfluss der Feuerung, der bislang nicht ansatzweise erfasst ist, und das Erarbeiten einer quantifizierbaren Vorstellung der physikalischen und chemischen Reaktionen der Partikel im Flugstrom.

7 Zusammenfassung

Korrosion im Bereich der Wärmetauscher thermischer Anlagen zur Behandlung belasteter Brennstoffe, insbesondere bei Müllverbrennungsanlagen (MVA), verursacht hohe betriebs- und volkswirtschaftliche Kosten. Während sich im Bereich mäßig hoher Rohrwandtemperaturen (Verdampfer) korrosionsfeste Werkstoffe wirtschaftlich einsetzen lassen, haben sich diese Werkstoffe im Bereich der Überhitzer bei Rohrwandtemperaturen über 400°C nicht ausreichend bewährt. Die Lösungsansätze langjähriger Korrosionsforschung waren insofern unbefriedigend, als dass es nicht möglich ist, an allen betroffenen Anlagen durch gezielte Maßnahmen die Korrosionsraten unter wirtschaftlichen und betrieblichen Randbedingungen drastisch abzusenken.

Die höchsten Korrosionsraten werden regelmäßig an den Anströmseiten der Rohre unter ausgeprägten Belägen angetroffen. Dabei sind an Überhitzerrohren in der Regel keine als korrosiv geltenden Salzschmelzen an der Rohroberfläche nachzuweisen. Laborexperimente zeigten, dass die Einwirkung von HCl allein nicht ausreicht, um die in der Praxis beobachteten hohen Korrosionsraten zu erklären. Damit erscheint von den gängigen Vorstellungen ein verfeinertes Modell der durch Chlor „aktivierten Oxidation“ die Korrosionsursache am besten zu beschreiben [Horn, 2007]. Nach dieser Vorstellung besteht der eigentliche Korrosionsprozess in einem quasi-zyklisch ablaufenden Prozess, bei dem der Werkstoff von Chlor-Verbindungen angegriffen wird. Das primäre Korrosionsprodukt Eisen(II)chlorid bildet eine Schicht, die an der Außenseite durch eindringenden Sauerstoff zu Eisenoxid und Eisen(III)chlorid umgesetzt wird. Ein Großteil des Eisen(III)chlorids diffundiert zur Rohroberfläche und reagiert erneut. Verluste an Chlor bzw. Eisen(III)chlorid werden ausgeglichen durch die sogenannte Sulfatierung chlorid-haltiger Partikel an der Belagsaußenseite, bei der oxidierend aktives Chlor entsteht. Die Natur der aktiven Chlorverbindung ist nicht aufgeklärt. Einige Autoren gehen davon aus, dass es sich um elementares Chlor handelt, obwohl dies aus thermodynamischer Sicht unter den gegebenen Bedingungen nur geringe Konzentrationen erreichen kann. Trotz dieser Unklarheit kann die Vorstellung der aktivierten Oxidation als einziges der bestehenden Modelle sowohl die teilweise hohen Korrosionsgeschwindigkeit als auch den Zusammenhang mit der Belagsbildung erklären.

Vom GKS war im Rahmen anderer Forschungsaktivitäten ein umfassender Datensatz an zeitlich und räumlich aufgelösten Daten zu Abgaszusammensetzung, Zusammensetzung der Abgaspartikel und der Beläge auf den Kesselrohren erstellt worden. Diese Daten sollten in Kombination mit Betriebsparametern und den Daten einer online-Korrosionssonde als Darstellung des Ist-Zustands der Anlage unter physikalisch/chemischen Gesichtspunkten interpretiert und mit statistischen Methoden ausgewertet werden.

Ein Ziel des Vorhabens war es, relevante Messgrößen und Zusammenhänge zu identifizieren und so zusammenzufassen, dass die Auswertung eine direkte oder indirekte Prognose der Korrosionsaktivität in Kesseln von MVA erlaubt.

Das zweite Ziel des Vorhabens bestand darin, aus der Auswertung von Korrosionsdaten verschiedenartig gebauter Restabfallverbrennungsanlagen im Zusammenhang mit der Anlagenkonstruktion Hinweise auf korrosionsarme Bau- und Betriebsweisen zu erarbeiten und zu prüfen, ob diese im Einklang mit der oben vorgestellten Modellvorstellung zum Korrosionsmechanismus stehen.

7.1 Messungen am GKS

Für die Datenauswertung wurden fünf Langzeitmessungen der Korrosionssonde einbezogen, während derer die Sonde vor dem Endüberhitzer positioniert war. Gleichzeitige Messungen der Abgaszusammensetzung waren in zwei dieser Messperioden durchgeführt worden. Die Betriebsdaten während der Messperioden wurden minutenaufgelöst aus der Betriebsdatenerfassung des GKS abgerufen und jedem Messpunkt der Korrosionssonde der zeitgleiche 5-Minuten-Mittelwert für die Auswertung zugeordnet.

Von den Betriebsdaten ging die Frischdampf Temperatur nicht in die Auswertung ein, weil die Temperatur der Sonde nicht der Dampftemperatur nachgefahren wurde, sondern stabil auf 430°C geregelt wurde. Eine Auswertung in Bezug auf die Frischdampf Temperatur hätte daher irreführende Ergebnisse ergeben.

Neben direkten Korrelationsanalysen wurden mit den Datensätzen eine Clusteranalyse als ein Strukturen aufdeckendes Verfahren und eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Die Hauptkomponentenanalyse ist ein Verfahren, mit dem normalerweise sich auf die Variabilität des Datensatzes gleichartig auswirkende Parameter zu wenigen Faktoren zusammengezogen werden können, es dient damit in erster Linie zur Datenreduktion.

In Baumdiagramm als Ergebnis der Clusteranalyse der Daten setzten sich die Messwerte der Korrosionssonde weit von den meisten Betriebsparametern ab, was dafür spricht, dass allenfalls schwache Korrelationen bestanden.

Die Hauptkomponentenanalyse ergab, dass zur Beschreibung der Variabilität der Daten eine große Zahl von Faktoren extrahiert werden müsste, die nicht mehr sinnvoll zu interpretieren ist. Die ersten beiden Hauptkomponenten bzw. Faktoren umfassten einerseits die Korrosionsleitwerte als Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit zusammen mit dem Schwefeldioxid-Gehalt und dem CO₂-Gehalt des Abgases, andererseits Parameter, die mit dem Rußblasen an der Anlage zusammenhängen: die Temperatur der Rußbläser, der Wassergehalt des Abgases, die Dampfmenge und die Abgastemperaturen im Kessel.

Bei den Korrelationsanalysen zeigten sich der Volumenstrom der Sekundärluft und der Schwefeldioxid-Gehalt des Abgases als schwach positiv mit dem Korrosionsleitwert korreliert. Schwache negative Korrelationen, bei denen hohe Werte des korrelierenden Parameters tendenziell mit geringen Korrosionsraten zusammenhängen, ergaben sich für den

Volumenstrom der Rezirkulationsluft, den Wassergehalt und den CO₂-Gehalt des Abgases.

Zum Einfluss der Sondentemperatur waren im Vorhaben EU 19 gezielte Versuche durchgeführt worden, die eine starke Abhängigkeit des Korrosionsleitwerts von der Sondentemperatur ergeben hatten. Bezogen auf die Überhitzer bedeutet das eine starke Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Frischdampfperatur.

Abgesehen von der Sondentemperatur waren die Korrelationen der mit der Korrosionssonde ermittelten Korrosionsraten nur so schwach, dass es nicht möglich war, aus den Betriebsdaten auf die Korrosionsgeschwindigkeit zu schließen.

7.2 Vergleich verschiedener Anlagen

Informationen zu 35 verschiedenen Abfallverbrennungsanlagen, die 58 Ofenlinien repräsentieren, wurden hinsichtlich der Konstruktions- und Verfahrensmerkmale im Zusammenhang mit den Korrosionsraten der Überhitzer ausgewertet. Zur Ermittlung der Konstruktionsdaten wurden Schnittzeichnungen der Kessel herangezogen, die Verfahrensdaten wie Temperaturen und Verweilzeiten wurden so weit möglich mit Hilfe Wärmetechnischer Berechnungen der Kessel (Programm Boiler Dynamic, Fa. KED) errechnet.

Dabei ergaben sich große Bandbreiten hinsichtlich Leistung, Auslegungsheizwert und Dampfparametern. Bei den Rostsystemen überwogen Vorschubroste (30 von 58). Die meisten Feuerungen waren als Mittelstromfeuerung ausgelegt (ca. 70%). Tail-End-Kessel (Horizontal-) und Vertikalkessel waren in gleicher Zahl vertreten, beide meist als 4-Zug-Kessel. Dabei waren im 2. Zug der Vertikalkessel häufig Schotten eingebaut, so dass Vertikalkessel häufig über nur einen Leerzug verfügen. Im Gegensatz dazu haben die meisten der 4-Zug-Tail-End-Kessel 3 Leerzüge. Die Dampfparameter lagen meist im Bereich von 40 bar / 400 °C, genau diese Kombination war bei 2/3 der untersuchten Kessel anzutreffen. Die niedrigste Kombination von Frischdampfdruck und –temperatur lag bei 18 bar / 280°C, die höchsten bei 100 bar / 405°C bzw. 70 bar / 505°C.

Der erste Zug der Kessel war sehr unterschiedlich im Verhältnis von Länge (l) zu Querschnitt (A). Der Schlankheitsgrad (l^2/A) variierte zwischen 4 und 43. Die Verweilzeiten im Zug 1 war mit einem Bereich zwischen 2,2 s und 8 s weit weniger unterschiedlich.

Den Wärmetechnischen Berechnungen zufolge lag die Abgastemperatur vor dem Konvektions(end-)überhitzer teilweise über 650°C, auch bei hoher Frischdampfperatur könnten bei entsprechender Auslegung des Kessels geringere Werte realisiert werden. Die Ergebnisse der Wärmetechnischen Berechnungen sind abhängig von den angesetzten Verschmutzungsfaktoren, sie können daher von den in Realität erreichten Temperaturen abweichen. Die Ergebnisse von Betriebsmessungen sind aber insbesondere im Bereich oberhalb von 600°C nicht zuverlässiger, weil an Thermoelementen als Temperatur-

fühler Strahlungs- und Wärmeleitungsfehler auftreten. Solche Messfehler sind für den normalen Anlagenbetrieb nicht relevant, bei Einzelmessungen lassen sie sich z.B. durch den Einsatz von Absaugpyrometern vermeiden.

Bei der Auswertung der Daten musste ein Datensatz vollständig ausgeschlossen werden, weil diese Anlage bei hohen Werten für Dampfdruck und –Temperatur extrem hohe Korrosionsraten aufwies, die Unterschiede zwischen den anderen Anlagen überdeckt hätten.

Bei der Auswertung der Gesamtheit der übrigen Anlagen zeigten die Frischdampftemperaturen einen positiven Trend zu den Korrosionsraten. Negative Trends oder schwache negative Korrelationen ergaben sich für die Größe von vor den Überhitzern als Wärmefalle angeordneten Verdampfern, für die Heizflächenbelastung, und für die Verweilzeit im Temperaturbereich zwischen 850°C und 700°C. In diesem Temperaturbereich findet sowohl die Kondensation gasförmig aus dem Brennbett ausgetragener Alkalichloride statt als auch die Sulfatierung eines Teil der Staubpartikel.

Die Rostbauart scheint keinen Unterschied bezüglich der Überhitzerkorrosion auszumachen, wohl aber die Gestaltung des Feuerraums und des Übergangs zum ersten Zug des Kessels. Anlagen mit Gleich- und Mittelstromfeuerungen hatten im Mittel geringere Korrosionsraten als Anlagen mit Gegenstromfeuerung. Anlagen, bei denen ein Teil des Abgases nach Kesselende entnommen wird und zum Durchmischen in den Brennraum zurückgeführt wird („Rauchgasrezirkulation“) zeigten im Mittel höhere Korrosionsraten als Anlagen ohne Rauchgasrezirkulation.

Bei Ausschluss der oben genannten Anlage war hinsichtlich der Korrosionsraten kein signifikanter Unterschied zwischen Vertikalkesseln und Tail-End-Kesseln (Horizontalkesseln) festzustellen.

Die verschiedenen Einflussfaktoren wie Frischdampfdruck und –temperatur und Gestaltung des Feuerraums wirkten sich teilweise gegenläufig aus. Soweit eine ausreichende Zahl von Datensätzen verblieb, erwies sich die Selektion ähnlicher Anlagen und die Analyse dieser eingeschränkten Auswahl als günstig: unter den Anlagen mit Mittelstromfeuerung und Dampfparametern von 40 bar / 400°C erwies sich die Größe des Feuerraums als zusätzliche Größe, die einen negativen Trend zur Korrosionsrate zeigte.

Eine Clusteranalyse der Datensätze ergab ähnlich wie bei der Auswertung der am GKS ermittelten Daten eine weitgehende Alleinstellung der Korrosionsraten. In der Hauptkomponentenanalyse ergab sich wiederum das Problem, dass zur Beschreibung des Datensatzes mehr Faktoren extrahiert werden müssten als sinnvoll zu interpretieren sind. Weder Clusteranalyse noch Hauptkomponentenanalyse ergaben Hinweise auf Parameter, die sich zur Beschreibung des Korrosionsgeschehens zusammenfassen lassen.

Angesichts der geringen Korrelation in den einfachen Korrelationsrechnungen wurden multivariate Korrelationsrechnungen nur mit je 2 Parametern durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten erwartungsgemäß höhere Korrelationsraten, meist aber auch deutlich erhöhte

Irrtumswahrscheinlichkeiten. Eine signifikante Verbesserung der Korrelation ($r= 0,541$ statt $0,367$) bei niedriger Irrtumswahrscheinlichkeit ergab die Kombination der Parameter Verweilzeit im Temperaturfenster $850^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$ mit der Heizflächenbelastung. Höher korrelierte Kombinationen wurden nicht erreicht.

Die Selektion von Datensätzen war im vorliegenden Fall das beste Werkzeug zur Separation des Einflusses verschiedener Parameter auf die Korrosionsraten. Unter den untersuchten Parametern war jedoch keiner, der über die verschiedenen Anlagen und Anlagenbauweisen übergreifend eine starke Korrelation zum Korrosionsgeschehen zeigte. Der Selektion von Gruppen ähnlich gebauter Anlagen waren Grenzen gesetzt durch den beschränkten Umfang der Datenbasis, bei einer breiteren Basis ist zu erwarten, dass aussagekräftigere Ergebnisse erzielt werden können.

7.3 Kernaussagen der Ergebnisse und Ausblick

Aus den Untersuchungen am GKS und aus der Analyse von Konstruktionsdaten ergaben sich folgende Aussagen:

- 1) Trends bzw. Korrelationen, die an einer Anlage als klares Ergebnis erhalten wurden, wie der Zusammenhang der Korrosionsraten mit der Frischdampf-temperatur, werden im Vergleich unterschiedlich gebauter Anlagen unschärfer
- 2) Abgesehen von der Frischdampf-temperatur (bzw. Sondentemperatur) waren nur schwache Korrelationen zwischen Betriebsparametern und den mit einer Korrosionssonde als Korrosionsleitwerte ermittelten Korrosionsraten zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Überhitzer-Korrosionsraten ebenfalls nur schwach mit den untersuchten Betriebsdaten korreliert sind.
- 3) Die Frischdampf-temperatur zeigt auch beim Vergleich der Konstruktionsdaten unterschiedlicher Anlagen einen deutlich positiven Trend zu den Korrosionsraten, sie scheint zu Recht als Schlüsselparameter bei der Hochtemperaturkorrosion angesehen zu werden.
- 4) Eine negative Korrelation bzw. ein negativer Trend ergab sich beim Vergleich verschiedener Anlagen für die Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 850°C und 700°C .
- 5) Ebenfalls günstig für die Standzeit der Überhitzer wirken sich Maßnahmen aus, die es erlauben niedrige Abgastemperaturen vor den Überhitzer-Rohrbündeln zu erreichen. Dazu gehören (Überhitzer-) Schotten im Strahlungssteil des Kessels und als Verdampfer geschaltete Wärmefallen.
- 6) Aus dem Anlagenvergleich ergaben sich keine Hinweise auf Unterschiede bei den Rostbauweisen. Sowohl unter den Anlagen mit Walzenrost, als auch

unter denen mit Vor- oder Rückschubrost gibt es sowohl solche, die hohe Korrosionsraten zeigen, als auch Anlagen mit niedrigen Korrosionsraten.

- 7) Im Gegensatz zu der Rostbauweise zeichnete sich ein Trend bei der Feuer-raumgestaltung ab: die Anlagen mit reiner Gegenstromfeuerung in der Untersuchung erreichten geringere Überhitzerstandzeiten als niedrig korrodierende Anlagen mit Mittel- oder Gleichstromfeuerungen.
- 8) Sehr groß dimensionierte Feuerräume wirken sich den Untersuchungsergebnissen zufolge ungünstig auf die Standzeiten der Überhitzer aus: Bei Auswertung der Gesamtheit des Datenkollektivs als auch bei den Mittelstromfeuerungen waren geringe Korrosionsraten tendenziell korreliert mit höheren Rostflächenbelastungen bzw. mit höheren spezifischen Feuerraumleistungen.
- 9) Die Abgastemperatur beim Eintritt in den Überhitzer scheint im Bereich unter etwa 700°C nur eine untergeordnete Rolle zu spielen: Beim Vergleich der verschiedenen Anlagen ergab sich kein Hinweis auf eine korrosionsfördernde Rolle der Abgastemperatur. Aus den Versuchen mit der Korrosionssonde am GKS ergab sich eine schwache positive Korrelation. Bei höheren Temperaturen wurden sehr hohe Korrosionsraten beobachtet.

Insgesamt zeigen sich leichte Tendenzen, die Anhaltspunkte zur Beschreibung kausaler Zusammenhänge bezüglich der Korrosion mit der Betriebstechnik, Verfahrenstechnik und Konstruktion erlauben. Einen Faktor 5 bis 10, den einige Anlagen gegenüber anderen hinsichtlich der Korrosion aufweisen, können auch Kombinationen von mehreren Parametern kaum erklären. Dies heißt offensichtlich, dass entweder die vorliegenden Daten noch nicht vollständig ausreichend waren oder, dass die hier untersuchten Parameter nicht die entscheidenden waren. Da aber zum Einen die Anzahl der untersuchten Daten nahezu sämtliche üblicherweise verfügbaren (Betriebs-, Verfahrenstechnik und Konstruktion) waren, müssen möglicherweise hier nicht berücksichtigte Daten noch fehlen. Dies könnten z.B. die im Allgemeinen nicht verfügbaren Partikeldaten sein. Zum Anderen müssten sich die Eigenschaften dieser zwar nicht bekannten, aber signifikanten Daten aber auch in Betriebs-, Verfahrenstechnik und/oder Konstruktion niederschlagen. An dieser Stelle müssten die Einflüsse der in dieser Untersuchung positiv korrelierenden Daten noch intensiver und mit verlässlicheren Daten betrachtet werden.

Die Ergebnisse erwiesen sich insgesamt als konsistent mit dem Modell der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion, sie geben Hinweise auf zwei wichtige offene Punkte:

- einerseits ist für ein geschlossenes Modell der Einfluss der Feuerung auf die Entstehung korrosionsrelevanter Partikel zu klären und
- andererseits ist eine quantifizierbare Vorstellung der physikalischen und chemischen Reaktionen der Partikel im Flugstrom zu erarbeiten.

Für eine Verbesserung der Aussagekraft der Ergebnisse des Anlagenvergleichs ist es sowohl erforderlich, die Datenbasis auszuweiten als auch die vorhandenen Unsicherheiten beispielsweise der Genauigkeit angegebener Temperaturen zu verringern.

Literaturverzeichnis

- Benker, B., J. Harpeng und R. Warnecke (2005): Deposition und Permeation. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430505, Hannover, 14.-15.6.2005.
- Boonsongsup, L., K. Lisa und W. Frederick (1997): Kinetics of the sulfation of NaCl at combustion conditions. *Industrial Chemical Engineering and Research* **36**: 4212-4216.
- Brown, M. H., W. B. DeLong und J. R. Auld (1947): Corrosion by chlorine and by hydrogen chloride at high temperatures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **39**: 839-844.
- Deuerling, C. und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge - Partikel -. Bericht für das BayStMUGV, EU 13, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Fielder, W. L., C. A. Stearns und F. J. Kohl (1984): Reactions of NaCl with gaseous SO₃, SO₂ and O₂. *Journal of the Electrochemical Society* **131**: 2414-2417.
- Grabke, H. J., E. Reese und M. Spiegel (1995): The effects of chlorides, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. *Corrosion Science* **37**: 1023-1043.
- Haider, F., S. Horn, B. Waldmann und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Entwicklung und Betrieb einer online Korrosionssonde - Sonde. Bericht für das BayStMUGV, EU 19, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Harpeng, J. und R. Warnecke (2006): Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25./26.04.2006.
- Horn, S., F. Haider, B. Waldmann und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Charakterisierung und Analyse der Beläge und des Korrosionsangriffs in MVA - Beläge. Bericht für das BayStMUGV, EU 16, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Kassebohm, B. (1989): Prevention of corrosion by improved incineration quality. *Werkstoffe und Korrosion* **40**: 153-156.
- Kautz, K. und J. Tichatschke (1972): Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. *VGB Kraftwerkstechnik* **52**(3): 249-263.
- Kautz, K. und R. Warnecke (2004): Belagskennwerte in Müllverbrennungsanlagen, Teil 4. Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Hannover, VDI Wissensforum.
- KED (2005): Boiler Dynamic 2.01, KED GmbH, Talstr. 3, D-63517 Rodenbach, Germany: S.
- Kross, S. (1998): Einfluss der Verbrennungsluftverteilung und der Rauchgasdurchmischung auf rauchgasseitige Korrosionen am Beispiel des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt. Diplomarbeit, TU Clausthal, Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik der TU Clausthal, Clausthal.
- Kümmel, J. (1994): Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen. Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, Düsseldorf, 21./22.2.1994, VDI Bildungswerk.
- Marzi, T. und R. Warnecke (2006): Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25.4.2006 - 26.4.2006.

- Matsuda, H., S. Ozawa, K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima und T. Yanase (2005): Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. *Chemical Engineering Science* **60**: 545-552.
- Neumann, J. und H. R. Kautz (1997): Auswertung der internationalen Literatur zur Hochtemperaturkorrosion in Kohle- und Müllkraftwerken. *VGB Kraftwerkstechnik* **77**: 329-334.
- Nordsieck, H. und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge - Gas -. Bericht für das BayStmUGV, EU 12, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Shenassa, R., D. C. S. Kuhn und H. N. Tran (2003): The role of liquid content in carryover deposition in kraft recovery boilers - A fundamental study. *Journal of Pulp and Paper Science* **29**(4): 132-136.
- Spiegel, M. (1999): Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants. *Materials and Corrosion* **50**: 373-393.
- Spiegel, M. (2003): Reaktionen und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallische Rohwerkstoffe. Habilitationsschrift, Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Aachen.
- Statsoft (2006): Handbuch zum Programmpaket "Statistica", Version 7. Tulsa, OK (USA), Statsoft, Inc.
- Theis, M., C. Mueller, B. J. Skrifvars, M. Hupa und H. H. Tran (2006): Deposition behaviour of model biofuel ash in mixtures with quartz sand. Part 1: Experimental data. *Fuel* **85**(14-15): 1970-1978.
- Thomé-Koszmiensky (Hrsg.) (1994): Thermische Abfallbehandlung. Berlin, EF - Verlag für Energie- und Umwelttechnik.
- Tran, H. N., X. Mao, D. C. S. Kuhn, R. Backman und M. Hupa (2002): The sticky temperature of recovery boiler fireside deposits. *Pulp & Paper-Canada* **103**(9): 29-33.
- Vaughan, D. A., H. H. Krause und W. K. Boyd (1978): Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing. In: R. W. Bryers (Hrsg.). *Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gas* S. 473-493. New York, Hemisphere Publishing Corporation.
- Warnecke, R. (2004): Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. *VGB PowerTech* **9**(4): 52-59.
- Warnecke, R. (2005): Diskussion eines geschlossenen Modells für die HT-Chlor-Korrosion in MVA. *VDI Wissensforum Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen*, Hannover, 14.-15.5.2005.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schichtstruktur im rohrwandnahen Bereich bei der Hochtemperatur (HT)-Chlor-Korrosion [Haider, 2005]	6
Abbildung 2: Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten von Kesselstahl 15Mo3 ohne Chlorzusatz, mit HCl, ohne HCl mit Salz sowie mit HCl und Salz	11
Abbildung 3: Ergebnis von Netzmessungen von CO vor den Überhitzern am GKS 12	12
Abbildung 4: Schmelztemperaturen der Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Calcium	13
Abbildung 5: Wege zur Vermeidung der Ablagerung chloridhaltiger Partikel auf den Überhitzerflächen	18
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Varianzanalyse	20
Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Faktorenanalyse	21
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse	22
Abbildung 9: Korrosionsdiagramm für Linie 11 des GKS	23
Abbildung 10: Auswertung von Betriebsdaten: Clusteranalyse des normierten Datensatzes	33
Abbildung 11: Scree-plot der Eigenwerte der Hauptkomponentenanalyse	34
Abbildung 12: Ladungsplot der Hauptkomponenten 1 und 2 (normierte Daten)	34
Abbildung 13: Temperaturen im Feuerraum (13,7m), vor Überhitzer 5 und Korrosionsleitwertmessungen bei verschmutztem Kessel	36
Abbildung 14: Korrosionsleitwert trendbereinigt und Temperatur vor Überhitzer 6	38
Abbildung 15: Zusammenhang zwischen Anlagenleistung und Frischdampfparametern	40
Abbildung 16: Zusammenhang zwischen Wärmeleistung und Abmessungen der untersuchten Kessel	43
Abbildung 17: Lage und Größe des erweiterten Feuerraums am Beispiel des GKS Schweinfurt	44
Abbildung 18: Verhältnis des Schlankheitsgrads (Quadrat der Länge zum Querschnitt) des ersten Kesselzugs in Abhängigkeit von der Anlagengröße	46
Abbildung 19: Abgastemperatur vor Endüberhitzer der untersuchten Anlagen	47
Abbildung 20: Korrosionsraten der Anlagen, untergliedert nach a) Feuerungsart, b) Rosttyp und Kesselbauweise	52
Abbildung 21: Überhitzer-Korrosionsraten im Verhältnis zur Rostbelastung als a) Breitenleistung und b) Rostflächenbelastung	53
Abbildung 22: Überhitzer-Korrosionsraten im Verhältnis zum Volumen des erweiterten Feuerraums: a) alle Daten (ausreißerbereinigt), b) nur Mittelstromfeuerungen mit Vorschubrost	53
Abbildung 23: Korrelation der Korrosionsraten zu Abgas-, Rohrwand- und Frischdampftemperaturen	54
Abbildung 24: Korrelation zwischen der Korrosionsrate und dem Anteil an Strahlungsheizfläche an der Gesamtheizfläche bzw. der Größe der Wärmefälle als Anteil an der Kesselleistung	55
Abbildung 25: Korrosionsraten im Verhältnis zu Verweilzeiten im Kessel	56
Abbildung 26: Clusteranalyse der Daten zu bestehenden Anlagen	57
Abbildung 27: Darstellung der Eigenwerte der Hauptkomponentenanalyse („Screeplot“)	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Derzeit diskutierte Korrosionsmodelle (vgl.[Warnecke, 2005]).....	10
Tabelle 2:	Transferfaktoren für die Freisetzung einiger Abfallinhaltsstoffe in der Feuerung [Warnecke, 2005].....	15
Tabelle 3:	Klassifizierung von Merkmalen (Daten).....	19
Tabelle 4:	Umsetzung nominalskalierter Parameter in Zahlenwerte.....	27
Tabelle 5:	Ausgewertete Messperioden der online-Korrosionssonde.....	30
Tabelle 6:	Wertebereiche der für die zusammenfassende Auswertung herangezogenen Parameter.....	32
Tabelle 7:	Korrelationskoeffizienten nach Pearson für die untersuchten Datenauswahl.....	35
Tabelle 8:	Bandbreite der Auslegungsleistungen.....	39
Tabelle 9:	Rostkonstruktion und Gestaltung des Feuerraums (jeweils Anzahl)	39
Tabelle 10:	Kesselaufbau	40
Tabelle 11:	Kenndaten Rost	42
Tabelle 12:	Spezifische Leistung der erweiterten Feuerräume der untersuchten Anlagen	45
Tabelle 13:	Kennzahlen zum 1. Zug der untersuchten Anlagen	45
Tabelle 14:	Bereiche beispielhaft ausgewählter Kennzahlen der Kessel.....	47
Tabelle 15:	Ergebnisse der Korrelationsrechnung mit dem gesamten Datenbestand	48
Tabelle 16:	Ergebnisse der Korrelationsrechnung ausgewählter Daten	50
Tabelle 17:	Korrosionsraten der Anlagentypen [mm/1000h]	51
Tabelle 18:	Faktorladungen der Hauptkomponentenanalyse (Ausschluss der Anlage O)	60
Tabelle 19:	Parameterauswahl für die multifaktorielle Regressionsanalyse	61
Tabelle 20:	Ergebnis der multifaktoriellen Regressionsanalyse.....	62

Anhang

Detailergebnisse der bifaktoriellen Regressionsrechnungen

		BETA	Stdf. von BETA	B	Stdf. von B	t(29)	p-Niveau	Gültig N	Multipl. R	Multipl. R ²	Korr. R ²	F(2,20)	p	Stdf. der Schätzg.
Verweilzeit 850 bis 700°C	Konstante			0,195	0,053	3,704	0,001		0,487	0,237	0,161	3,107	0,067	0,092
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,285	0,202	-0,026	0,018	-1,413	0,173	23						
	Rauchgasrezirkulation	0,331	0,202	0,071	0,043	1,639	0,117	34						
	Konstante			0,378	0,159	2,381	0,039		0,463	0,214	0,057	1,361	0,300	0,099
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,361	0,280	-0,032	0,025	-1,287	0,227	23						
	statische Mischung (Einschnür)	-0,282	0,280	-0,121	0,120	-1,006	0,338	15						
	Konstante			0,278	0,062	4,524	0,000		0,480	0,230	0,134	2,391	0,123	0,094
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,420	0,223	-0,038	0,020	-1,886	0,078	23						
	Anteil Wärmefalle an Leistg	-0,314	0,223	-1,066	0,756	-1,410	0,178	20						
	Konstante			0,403	0,100	4,032	0,001		0,541	0,292	0,209	3,514	0,053	0,089
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,446	0,208	-0,040	0,019	-2,143	0,047	23						
	Heizflächenbelastung kW/m ²	-0,405	0,208	-0,021	0,011	-1,948	0,068	21						
	Konstante			0,274	0,078	3,493	0,002		0,391	0,153	0,069	1,810	0,189	0,097
	Typ Feuerraum	-0,141	0,212	-0,024	0,037	-0,666	0,513	34						
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,333	0,212	-0,030	0,019	-1,572	0,132	23						
	Konstante			-0,075	0,224	-0,333	0,743		0,465	0,216	0,134	2,620	0,099	0,093
	Temperatur Dampf °C	0,289	0,205	0,001	0,001	1,407	0,176	32						
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,407	0,205	-0,037	0,018	-1,985	0,062	23						
	Konstante			0,263	0,073	3,602	0,002		0,384	0,147	0,062	1,730	0,203	0,097
	Bauart Kessel	-0,115	0,209	-0,023	0,041	-0,551	0,587	34						
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,350	0,209	-0,031	0,019	-1,677	0,109	23						
	Konstante			0,372	0,129	2,887	0,009		0,438	0,192	0,107	2,257	0,132	0,095
	Spezif. Leistung FR MW/m ³	-0,253	0,218	-0,797	0,686	-1,163	0,259	28						
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,448	0,218	-0,040	0,020	-2,057	0,054	23						
	Konstante			0,217	0,084	2,578	0,018		0,370	0,137	0,046	1,511	0,246	0,098
	Druck Dampf bar	0,053	0,215	0,000	0,001	0,246	0,808	32						
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,359	0,215	-0,032	0,019	-1,667	0,112	23						
	Konstante			0,218	0,175	1,242	0,230		0,367	0,135	0,039	1,404	0,271	0,098
	RG - Temp. vor End - ÜH (° C)	0,021	0,221	0,000	0,000	0,094	0,926	25						
	Verweilzeit 850 bis 700°C s	-0,364	0,221	-0,033	0,020	-1,645	0,117	23						

		BETA	Stdf. von BETA	B	Stdf. von B	t(29)	p-Niveau	Gültig N	Multipl. R	Multipl. R ²	Korr. R ²	F(2,20)	p	Stdf. der Schätzg.
Rauchgasrezirkulation	Konstante			0,261	0,137	1,913	0,080		0,475	0,226	0,097	1,749	0,216	0,096
	Rauchgasrezirkulation	0,378	0,255	0,081	0,055	1,483	0,164	34						
	statische Mischung (Einschnür	-0,256	0,255	-0,109	0,109	-1,002	0,336	15						
	Konstante			0,155	0,032	4,820	0,000		0,472	0,223	0,141	2,730	0,091	0,093
	Rauchgasrezirkulation	0,412	0,202	0,089	0,044	2,035	0,056	34						
	WF Anteil an WL	-0,250	0,202	-1,030	0,834	-1,235	0,232	22						
	Konstante			0,222	0,087	2,551	0,020		0,465	0,216	0,129	2,486	0,111	0,094
	Rauchgasrezirkulation	0,348	0,214	0,075	0,046	1,626	0,121	34						
	Heizflächenbelastung kW/m ²	-0,242	0,214	-0,012	0,011	-1,129	0,274	21						
	Konstante			0,166	0,065	2,573	0,015		0,414	0,171	0,118	3,205	0,054	0,093
	Typ Feuerraum	-0,107	0,172	-0,019	0,030	-0,625	0,537	34						
	Rauchgasrezirkulation	0,368	0,172	0,079	0,037	2,142	0,040	34						
	Konstante			-0,171	0,181	-0,941	0,354		0,483	0,233	0,180	4,413	0,021	0,090
	Rauchgasrezirkulation	0,426	0,163	0,092	0,035	2,608	0,014	34						
	Temperatur Dampf °C	0,270	0,163	0,001	0,000	1,655	0,109	32						
Konstante			0,166	0,052	3,208	0,003		0,422	0,178	0,125	3,351	0,048	0,093	
Bauart Kessel	-0,130	0,164	-0,026	0,032	-0,797	0,431	34							
Rauchgasrezirkulation	0,389	0,164	0,084	0,035	2,380	0,024	34							
Konstante			0,223	0,087	2,555	0,017		0,448	0,201	0,137	3,147	0,060	0,093	
Rauchgasrezirkulation	0,445	0,183	0,096	0,039	2,433	0,022	34							
Spezif. Leistung FR MW/m ³	-0,205	0,183	-0,647	0,576	-1,122	0,272	28							
Konstante			0,113	0,050	2,235	0,033		0,405	0,164	0,106	2,843	0,075	0,094	
Rauchgasrezirkulation	0,394	0,171	0,085	0,037	2,303	0,029	34							
Druck Dampf bar	0,056	0,171	0,000	0,001	0,326	0,747	32							
Konstante			0,090	0,143	0,626	0,538		0,405	0,164	0,088	2,153	0,140	0,096	
Rauchgasrezirkulation	0,399	0,195	0,086	0,042	2,044	0,053	34							
RG - Temp. vor End - ÜH (° C)	0,053	0,195	0,000	0,000	0,271	0,789	25							