

Belagkennwerte in Müllverbrennungsanlagen

Teil 4:

**Bisherige Erkenntnisse zur Bildung von
korrosions- und verschmutzungsgefährdenden chemischen Komponenten
im Feuerraum und ihren Umwandlungen im Rauchgasweg,
sowie ihre Auswirkungen auf Korrosionsraten an Überhitzern**

Prof. Dr. Karl Kautz, Martinsheim
Dr. Ragnar Warnecke, GKS Schweinfurt

VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen
(Seminar 430505),
Hannover, 14.-15. Juni 2005

Inhalt:

1. Einleitung	3
2. Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen und Diskussionen.....	3
3. Betrachtungen auf der Basis der chemischen Belaganalysen	4
3.1 Allgemeine Betrachtungen.....	4
3.2 Zur primären Bildung von Rauchgaskomponenten.....	5
3.2.1 Beläge von der Mitte des 1. Zuges	5
3.2.2. Beläge von Economizer	6
3.3 Zur Umwandlung der primär gebildeten Rauchgaskomponenten im Rauchgasweg	6
4. Zu thermodynamischen und kinetischen Berechnungen	7
5. Auswirkungen auf Korrosionsraten an Überhitzern.....	7
6. Diskussion der Problematik	8
7. Aussagen	10
Literatur	11

1. Einleitung

In den vergangenen Jahren wurden von den Autoren über 25 Müllheizkraftwerke bezüglich:

- der chemischen Zusammensetzung der rauchgasseitigen Beläge auf Wärmetauschern entlang des Rauchgasweges,
- der Festlegung von Belag-Kennzahlen und Belag-Kennlinien für die unterschiedlichen Anlagen,
- der Festlegung von Belaggrenzwerten,
- der Zusammenhänge zwischen Belag-Kennzahlen und –Kennlinien und Korrosions- und Verschmutzungsgefährdung und Anlagenkonzepten,
- und der Einflüsse von Feuerraum- und Kesselgestaltung auf Beläge und Korrosion

untersucht ([1], [2], und [3]).

Es konnten belastbare Aussagen gemacht werden, auf deren Basis im Folgenden die chemischen und physikalischen Bildungsprozesse im Feuerraum und im Verlauf des Rauchgasweges bzw. die Umbildungsvorgänge chemisch analytisch und physikalisch betrachtet werden.

2. Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen und Diskussionen

Als wesentliche Ergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen, Analysen und Diskussionen liegen vor:

1. Auf der Basis sorgfältiger Probenahmen und chemischer Analysen von rauchgasseitigen Belägen können für Müllverbrennungsanlagen Belagkennlinien für die wichtigen Leitkomponenten Chlorid, Sulfat und SiO_2 erstellt werden.
2. Die ermittelten Belagwerte und Belagkennlinien erlauben einen Hinweis auf (mögliche) Gefährdungen auf der Rauchgasseite - Verschmutzung und Korrosion -, sowie Hinweise auf evtl. erforderliche Umbaumaßnahmen, Korrektur der Fahrweise und den Sinn des Einsatzes von rauchgasseitig wirksamen Additiven, sowie von Herstellern zu garantierende Belaggrenzwerte.
3. Auf die Korrosions- und Verschmutzungsgefährdung von Wärmetauschern hat (bei etwa gleichem verfeuerten Abfall) die Art der Auslegung der Feuerung einen deutlichen Einfluss;
Schwächen in der Auslegung der Feuerung können nur dann durch die Auslegung des Dampferzeugers „korrigiert“ werden, wenn:
 - der Primär-Chlorid-Gehalt im Rauchgas nicht zu hoch ist, d.h. nicht größer als ca. 5 Mas.-% im Belag von der Mitte des 1. Zuges;
 - die Sulfatisierung der Alkali- und Metall-Chloride im Rauchgas vor Erreichen der korrosionsgefährdeten Überhitzer weitgehend abgeschlossen ist und hier die Rauchgastemperatur kleiner 650 °C ist.
4. Bezüglich einer „optimalen“ Feuerung sind „primäre“ Verbrennungsverhältnisse anzustreben, wie sie zum Teil in Gleichstromfeuerungen mit „richtiger“ Sekundärlufteindüsung vorliegen.

5. Hilfreich bei der Reduktion der Mengen an verschmutzungs- und korrosionsgefährdenden Chloriden im Rauchgas vor Erreichen der gefährdeten Wärmetauscher ist neben dem erforderlichen ausreichenden Abbau der Rauchgastemperatur eine genügend groß ausgelegte Wärmefalle mit optimaler Reinigungsanordnung.

3. Betrachtungen auf der Basis der chemischen Belaganalysen

3.1 Allgemeine Betrachtungen

Da bisher noch keine (belastbaren) Analysen der in der Feuerung primär gebildeten und noch nicht im Rauchgasweg sekundär umgewandelten chemischen Verbindungen vorliegen bzw. durchgeführt werden konnten {siehe aber Seminarbeitrag: Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nord-sieck, H.; Warnecke, R.: Gas- und Aerosol-Dynamik in Leerzügen von MVA}, konnten bisher nur erste angenäherte Aussagen über primäre Bildungsvorgänge über die chemischen Analysen von Belägen getroffen werden:

- aus der Mitte des 1. Zuges oberhalb einer keramischen Auskleidung, vor Beginn der „sekundären“ Sulfatbildung,
- von den 1. Berührungsheizflächen, d. h., dem 1. waagrecht im Rauchgasstrom liegenden Wärmetauscher; vorzugsweise dem Überhitzer; und hier der Anströmseite (der 1. Rohrreihe), im Bereich der „sekundären“ Sulfatbildung (Sulfatisierung von Chloriden),
- vom 1. Economizer-Bündel (Rohranströmseite), bezüglich „spät“ desublimierender, nicht sulfatisierbarer Verbindungen.

Nur hier können sicher die absolute Menge an primären Chloriden bzw. Chlor-Verbindungen und Sulfaten und damit auch das Chlorid-Sulfat-Verhältnis erfasst werden, bevor durch gute Verwirbelung in/an Berührungsheizflächen/-bündeln (im richtigen Rauchgastemperaturbereich) Chloride (sekundär) sulfatisiert werden, wobei hierdurch auch der Grund der Umwandlungen ermittelt werden kann.

Phasenanalysen geben nur das Bild wieder, das durch „sekundäre“ Reaktionen der auf einer Wärmetauscherfläche abgelagerten „primären“ Komponenten miteinander entstanden ist ([4] und [5]).

In den Jahren 1970/72 genommene und analysierte Sondenproben aus dem oberen Teil des 1. Zuges von Zweizug-Kesseln mit Walzenrost-Feuerungen (Sondentemperatur 550°C) (4) können heute nur noch als Hinweis auf mögliche in der Feuerung gebildete Phasen genommen werden: die Müllzusammensetzung und die Verhältnisse in den Feuerungen haben sich zu stark verändert.

Eindeutig nachgewiesen werden konnten damals die Verbindungen (Beprobungszeit: 15 min):

- Quarz, Fe_2O_3 , Fe_2ZnO_4 , Al, Al_2O_3 , CaSO_4 , $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$, KCl, NaCl_2 sowie Alumosilikatglas.

Die beim Verlassen des Feuerraums gasförmigen und nicht bei Rohrwandtemperaturen von 550° C desublimierenden Verbindungen konnten nicht erfasst werden. Analysen von Stäuben (Rohgasstäuben und Elektrofilter-Stäuben vom „kalten“ Ende des Kessels haben gezeigt (6):

- dass durch die ablaufenden chemischen Umwandlungs-/Reaktionsprozesse und Abscheidungs-Vorgänge im Rauchgasweg keine Rückschlüsse aus den hier gefundenen Phasen auf die in der Feuerung „primär“ gebildeten Verbindungen/Komponenten möglich sind.

3.2 Zur primären Bildung von Rauchgaskomponenten

Um einleitend auf die mögliche Vielfalt von Einflüssen der Feuerung auf die Bildung der relevanten Komponenten hinzuweisen, soll das Verhältnis von Chlorid zu Sulfat in den Belägen aus der Mitte des 1. Zuges (d.h., feuerungsnah) dargestellt werden.

Betrachtet man (**Tabelle 1**) die Chlorid- und Sulfatwerte einiger Beläge in ihrer Bandbreite von 0,1 – 11,7 Mas.-% Chlorid und 10,7 – 30,1 Mas.-% Sulfat, bzw. die noch größere Bandbreite in **Abb. 1** (höhere Anlagenzahl), so sind folgende Aussagen erlaubt:

- zwar sind die höchsten Chloridwerte verbunden mit den niedrigsten Sulfat-Werten und umgekehrt,
- jedoch ist die Streubreite so groß, dass keine eindeutigen/einfachen Aussagen direkt auf Vorgänge in der Feuerung bezüglich der Einflüsse auf die Bildung von „kritischen“ Komponenten gemacht werden dürfen;
- dieses widerspricht nicht der Festlegung einer Kennzahl für Chloride in den Belägen des 1. Zuges bezüglich einer möglichen Korrosions-Gefährdung, da durch diesen Wert auch die Höhe der Chloridgehalte an z.B. End-Überhitzern mitbestimmt wird.

3.2.1 Beläge von der Mitte des 1. Zuges

Parallel zur Bandbreite der o. a. Werte für Chlorid und Sulfat in den Belägen von der Mitte des 1. Zuges (oberhalb feuerfest) sind auch, wie aus **Tabelle 1** zu ersehen, die Streubereiche für die hauptsächlich relevanten Komponenten K_2O , Na_2O , PbO , ZnO und CaO groß:

K_2O :	1,7 – 9,0	Mas.-%
Na_2O :	1,1 – 6,8	Mas.-%
PbO :	0,5 – 20,2	Mas.-%
ZnO :	1,2 – 6,8	Mas.-%
CaO :	12,8 – 32,8	Mas.-%

Eine Analyse der Gewichtsverhältnisse (unter Berücksichtigung der Molekulargewichte) der einzelnen relevanten Komponenten in den jeweiligen Belägen weist auf die Bildung folgender Verbindungen und damit auf Bildungsvorgänge in den Feuerungen hin:

KCl , $NaCl$ (oder Mischchlorid)
 K_2SO_4 , Na_2SO_4 (oder Mischsulfat)
 $CaSO_4$, $CaCl_2$, CaO
 $PbCl_2$, $PbSO_4$, PbO
 $ZnCl_2$, $ZnSO_4$.

Hierbei ist die Höhe der Gehalte an Calciumverbindungen weitgehend Müll abhängig, da hier die Art der Verbindung über den physikalischen Zustand bestimmt. D.h.: Calciumverbindungen liegen im Gegensatz zu den anderen Stoffen stets im festen Zustand vor (bereits in der

Feuerung). Die Höhe des Gehaltes der anderen Stoffe sowohl von der Art der Verbindungen als auch vom Verhältnis Rauchgastemperatur zu Rohrwandtemperatur (Desublimationsvorgänge = Temperaturgefälle). Ein weiterer Zusammenhang zwischen den Gehalten an Alkalien, Schwermetallen und Calcium und der Art der Feuerung im Gegensatz zu den Gehalten an Chlorid und Sulfat (3) ist derzeit nicht abzuleiten, zumindest nicht aus o. a. Analysen.

Noch nicht betrachtet worden ist bisher in Hausmüll-Feuerungen die Rolle von Kupfer und Brom aus z.B. Elektronik-Schrott und Shredderleicht-Fraktion.

3.2.2. Beläge von Economizer

Weitere Hinweise auf primär in der Feuerung gebildete Rauchgaskomponenten sind aus der Zusammensetzung der Economizer-Beläge (**Tabelle 2**) abzuleiten (**Abb. 3**):

- in einigen Anlagen steigen die SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte im Eco-Belag gegenüber denen im Belag der 1. Berührungsheizflächen an.

Dieses deutet auf die primäre Bildung in der Feuerung von flüchtigen Silizium- (Si-H-(Cl (3)) und Aluminium-Verbindungen hin, welche sich erst im Rauchgas-Temperatur-Bereich / Rohrwand-Temperaturbereich der Economizer abscheiden können. Dass es sich um „getrennt“ transportierte Si- und Al-Verbindungen handelt, ist aus den jeweiligen Gewichtsverhältnissen zu erkennen. Aluminosilikate haben ein Verhältnis von 1 (Al) : 3 (Si). Der messtechnische Beweis dieser Spezies konnte bisher noch nicht geführt werden.

3.3 Zur Umwandlung der primär gebildeten Rauchgaskomponenten im Rauchgasweg

Im Folgenden soll der Frage nachgegangen werden, wie weit auf dem Weg von der Feuerung bis zum Eintritt der Rauchgase in die ersten Berührungsheizflächen primär gebildete Chloride sulfatisiert werden.

Bei Betrachtung der Tabelle 3 und einem Vergleich der Werte untereinander muss berücksichtigt werden, dass:

- durch die Abnahme der u. a. SiO_2 -Gehalte (**Abb. 2 und 3**) die Sulfatgehalte nur „relativ“ ansteigen können, nicht absolut.

CaO aus/in der Feuerung wird in CaSO_4 oder CaCl_2 umgewandelt. „Absolute“ Abnahmen der Chloridgehalte durch Sulfatisierung der Alkali- und Metallchloride sind in den Anlagen „C“, „J“, „P“ und „Q“ zu erkennen, sowie bei der mit dem oxidierenden Additiv „POLARCHEM“ behandelten Anlage „L“ (L + Polar. (**Tabelle 3**)). Bei den Anlagen „C“ und „J“ dürften im 2. Zug eingebaute Schotten Sulfatisierungsreaktionen gefördert haben, bei den Anlagen „P“ und „Q“ der lange Rauchgasweg über zwei Querzüge nach dem 1. Zug.

Primär gebildetes CaCl_2 scheint nicht (mehr) sulfatisiert zu werden. Wie **Abb. 4 und 5** zeigen, sind aber 4-Zug-Tailend-Konstruktionen mit mehreren Leerzügen keine Garantie für einen genügenden Chloridabbau.

Auch eine genügend große vorhandene Wärmefalle kann, wie **Abb. 6** zeigt, „Schwächen“ in der Auslegung der Feuerung nicht immer „rechtzeitig“ kompensieren:

- die wesentliche Sulfatisierung erfolgt hier erst im 2. Berührungsbündel, d.h., dem Endüberhitzer.

4. Zu thermodynamischen und kinetischen Berechnungen

Die bisher vorliegenden thermodynamischen und kinetischen Berechnungen ((7) und (8)) basieren einerseits auf den bisher in Belägen (Rauchgaskomponenten) nachgewiesenen Verbindungen, andererseits beschäftigen sie sich hauptsächlich mit den zu Korrosionen führenden Reaktionen am Wärmetauscher.

Weiterhin wird im Wesentlichen versucht, mögliche Reaktionen aus der Schadstoffbelastung im verfeuerten Abfall abzuleiten, anstatt die wechselnden chemischen und physikalischen Einflüsse aus den unterschiedlichen Feuerungstypen mit in die Überlegungen/Berechnungen einzubeziehen.

Allerdings wird das auch wohl erst möglich sein, wenn mehr über die tatsächlich in der Feuerung gebildeten Komponenten bekannt ist, bzw. zumindest die den Feuerraum verlassenden Verbindungen erfasst sind {siehe Seminarbeitrag: Weghaus, M.; Warnecke, R.: Beschreibung von Aerosolverhalten in MVA mittels CFD-Simulation }.

So fehlen derzeit jegliche belastbaren Kenntnisse über die gebildeten Si-Verbindungen (3) sowie über mögliche „Zwischenstufen“ für Metallverbindungen (z.B. Oxichloride?).

Das soll nicht bedeuten, dass die bisherigen Berechnungen nicht hilfreich auf dem Weg zur Problemlösung waren; es müssen aber noch wesentliche weitere Informationen über die Rauchgaszusammensetzung vorliegen, bevor endgültige Aussagen getroffen werden können.

Das umfasst die dringende Notwendigkeit einerseits Stoffdaten von Chloriden und deren Mischungen und andererseits Informationen über die jeweilige Kinetik der insbesondere Sulfatisierungs-Reaktionen zu ermitteln {siehe Seminarbeitrag: Horn, S.; Haider, F.; Waldmann, B.; Warnecke, R.: Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten }.

5. Auswirkungen auf Korrosionsraten an Überhitzern

Wie bereits des Öfteren dargestellt ((1) – (3)), wird derzeit die Korrosionsgefährdung eines Dampferzeugers in Zusammenhang gebracht u. a. mit den Chloridgehalten in den rauchgasseitigen Belägen von der Mitte des 1. Zuges. Wie **Abb. 7 und 8** zeigen, zeichnen sich hierzu Abhängigkeiten von der Art/Auslegung der Feuerung ab:

- Walzenroste mit Gleichstromfeuerung und Sekundärluft-Eindüsung von „vorn und hinten“ haben im Allgemeinen die niedrigsten Gehalte, Gegenstromfeuerungen statistisch gesehen ungünstigere;

Aus **Abb. 9** ist zu erkennen, dass bei Sekundärluft-Eindüsung von den Seitenwänden der Feuerung auch Walzenroste mit Gleichstromfeuerung hohe Chloridgehalte in den Belägen erzeugen können. Das impliziert, dass herausgefunden werden muss, welche Kombination von konstruktiven und verfahrenstechnischen Elementen zur der (Korrosions-bezogen) optimalen Feuerung führt. Im Umkehrschluss bedeutet dies folglich, dass auch andere Rost- und Feuerungs-Systeme möglicherweise bei Anwendung der Erkenntnisse zu optimalen Verhältnissen

führen können. Dadurch können diese Elemente für die anderen Feuerungen, die andere Vor-
teile gegenüber der Gleichstromfeuerung besitzen, ebenfalls genutzt werden.

Zur Frage des Einflusses der Menge an Unterwind sagt **Abb. 10** aus, dass kein direkter Zu-
sammenhang mit dem Chloridgehalt in den Belägen des 1. Zuges zu erkennen ist.

Wird versucht, einen Zusammenhang herzustellen zwischen dem Chloridgehalt der Beläge 1.
Zug und den gemessenen Korrosionsraten an den entsprechenden End-Überhitzern (**Abb. 11**),
so kann auch hier keine Korrelation festgestellt werden, d.h.:

- die Auslegung des Dampferzeugers ist hier von Bedeutung bezüglich der Verminderung
der Korrosionsgefährdung.

Auch bei einer Betrachtung der Zusammenhänge der Chloridgehalte in den Belägen der End-
Überhitzer und den entsprechenden Korrosionsraten (**Abb. 12**) zeichnet sich kein klares Bild
ab, auch nicht unter Berücksichtigung der jeweiligen Dampfparameter (**Abb. 13**).

Aus **Abb. 14** hingegen ist deutlich zu erkennen, dass neben der Art/Auslegung der Feuerung
weitere Parameter einen Einfluss auf die Korrosionsraten an End-Überhitzern haben, wie z.B.:

Auslegung der Dampferzeuger:

- Höhe 1. Zug,
- Zahl der Züge vor End-Überhitzer,
- in den Zügen eingebaute Wärmetauscher,
- Vorhandensein und Größe einer Wärmefalle,
- Rauchgasgeschwindigkeiten (9),
- Rauchgastemperaturen vor Eintritt in den End-Überhitzer.

Bei den Rauchgasgeschwindigkeiten sind von besonderer Bedeutung auch die lokalen, d. h.
die Geschwindigkeiten innerhalb der Wärmetauscher und die mögliche Wirbelbildung (hier
die Problematik der Gassenteilung). Zu beachten sind auch die Einflüsse von Reinigungsan-
lagen mit der Folge von Erosionskorrosion {siehe Seminarbeitrag: Harpeng, J.; Vodegel, S.;
Warnecke, R.: Beurteilung der Online-Belags-Abreinigung durch Rußbläser und Klopfer}.

Ferner dürfte in diesem Zusammenhang der Abscheide-Mechanismus der Rauchgas-Spezies,
Gase und Aerosole, an den konvektiven Wärmeübertragern eine wichtige Rolle spielen {siehe
Seminarbeitrag: Benker, B.; Harpeng, J.; Warnecke, R.: Deposition und Permeation an und in
Belägen}.

6. Diskussion der Problematik

Die Ermittlung der primär in der Feuerung gebildeten für Verschmutzung- und Korrosions-
vorgänge kritischen Verbindungen/Phasen muss in Zusammenhang mit der Frage der Ausle-
gung einer optimalen Feuerung gesehen und diskutiert werden.

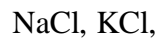
Hierbei sollten zunächst analysiert werden:

- die Art der gebildeten Chloride „sekundär“ und chloridisierbaren Komponenten,
- deren Menge und
- ihr mögliches Verhalten im Rauchgasweg.

In einem weiteren Schritt müssen die Ergebnisse dieser Analyse in Zusammenhang gebracht werden mit der:

- Auslegung der Feuerung und
- der Auslegung des Dampferzeugers.

Sicher ist die primäre Bildung folgender Chloride:



möglich die von:



und von:

Si-H-Cl-Verbindungen

{siehe Seminarbeitrag: Horn, S.; Haider, F.; Waldmann, B.; Warnecke, R.: Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten }.

An sekundär chloridisierbaren, d.h. aus Oxiden im Bereich (direkt) oberhalb der Feuerung in Chloride umwandelbaren Verbindungen sind möglich bzw. wahrscheinlich:



Dabei muss es sich nicht um die o. a. Oxide handeln, es können in der Feuerung auch andere, z. B. metallorganische Verbindungen gebildet werden, worauf die Streubreite der Werte für die Beläge von der Mitte des 1. Zuges hinweist.

Bezüglich der Menge der in einer Feuerung gebildeten „kritischen“ Komponenten kann derzeit „nur“ der Chloridgehalt der Beläge von:

- der Mitte des 1. Zuges,
- der Anströmseite der 1. Rohrreihe der 1. Berührungsheizfläche und
- der Beläge von der Anströmseite der 1. Rohrreihe des 1. Economizer-Bündels

Auskunft geben (**Abb. 2 – 6**), wobei möglicherweise CaCl_2 weniger „korrosionskritisch“ ist (hoher Schmelzpunkt).

Für die Beläge Mitte 1. Zug und 1. Berührungsheizflächen zeigt Tabelle 3 eine Bandbreite von Werten:

- Mitte 1. Zug: 0,1 – 11,7 Mas.-% Cl
- 1 Berührungsheizfläche: 0,1 – 11,4 Mas.-% Cl.

Es ist weiterhin erkennbar, dass diese Werte deutlich von der Art der Feuerungsauslegung abhängig sind.

Dabei zeichnen sich hierzu drei wesentliche Einflussfaktoren ab:

- die Intensität der Rauchgasmischung bei genügend hohem Sauerstoffgehalt ($\lambda > 1$) in der Flammenzone über dem Müllbett,
- möglichst geringe, erforderlich werdende „Nachverbrennung“ von Pyrolysegas,
- optimale Nachdurchmischung der „primären“ Rauchgase durch die Sekundärlufteindüsung und gegebenenfalls Rauchgas-Rezirkulation (örtlich richtig eingedüst).

Bezüglich der „sekundären“ Umwandlung von schädlichen Chloriden im Rauchgasweg kann auf der Basis der vorliegenden Daten gesagt werden:

- sie kann in ausreichendem Maß nur in einem bestimmten, begrenzten Rauchgas Temperaturbereich bei zusätzlicher Durchmischung der Rauchgase erfolgen, wie z.B. innerhalb von Berührungsheizflächen-Bündeln.
- Offen ist hierbei noch der Ort der Haupt-Sulfatierung: noch im RG-Strom oder in den Belägen und ihre Wirkung im Belag.

Wichtig sind auch die Rauchgasgeschwindigkeiten, welche genügende Verweilzeiten für Umwandlungen ermöglichen müssen.

Hilfreich ist in jedem „kritischen“ Fall die richtig angesetzte Zudosierung eines oxidierend wirkenden Additivs zu den Rauchgasen, allerdings mit begrenzter Wirksamkeit bei zu ungünstigen Rauchgaskonditionen (**Tabelle 3**).

7. Aussagen

Auf der Basis der durchgeführten Analysen, Datenerfassungen und Diskussionen können folgende technische Aussagen getroffen werden:

1. Der besonders wichtigste Faktor bei der Auslegung einer möglichst störungsarmen Anlage ist die „Feuerung“;
2. die Auslegung des Dampferzeugers scheint Mängel in der Feuerung bezüglich Überhitzer-Korrosion nur dann kompensieren zu können, wenn diese nicht zu „groß“ sind und auch nur dann, wenn:
 - genügend lange Rauchgaswege mit „moderaten“ Rauchgas-Geschwindigkeiten und / oder „sekundären“ Abreaktionszonen (Wärmefallen) vor Erreichen der Endüberhitzer vorhanden sind;
3. in Bezug auf Korrosion an Wärmetauscher-Wänden im 1. und 2. Zug kann Abhilfe nur über die richtige Auslegung der Feuerung, d.h. inklusive SL-Verteilung, gefunden werden.

Was die Rauchgaschemie betrifft, ist es wichtig, ihre „primäre“ Bildung von Chloriden so niedrig wie möglich zu halten:

- besonders auch wegen der Gefahr von Korrosion im 1. und 2. Zug,

und die „sekundäre“ Umwandlung in „unschädliche“ Sulfate vor Erreichen der gefährdeten Wärmetauscher so zu optimieren, dass zumindest chloridische Schmelzen-Korrosion vermieden wird.

Fazit:

Die Forderung nach dem Finden einer optimalen Feuerung bzgl. Minimierung von rauchgasseitigen Problemen entlang des gesamten Weges ab Müllaufgabe greift weder Anlagenbauer noch Betreiber an. Die Vorgänge in der Feuerung sind extrem komplex und derzeit noch nicht, u.a. wegen fehlender Daten, erschlossen. Das Verstehen der Zusammenhänge dürfte die Korrosion unabhängiger von der Art der Feuerung (Gleich-, Mittel-, Gegenstrom) machen.

Literatur

- (1) Warnecke, R., Kautz, K.: Belagskennwerte zu Müllverbrennungsanlagen – Teil I: Belagskennlinien und Empfehlungen zu Belag-Grenz- bzw. – Garantiewerten, in Ersatzbrennstoff-Aufbereitung, Müllverbrennung und Monoverbrennung von festen Siedlungsabfällen, Springer-Verlag (2002)
- (2) Kautz, K., Warnecke, R.: Belagskennwerte zu Müllverbrennungsanlagen – Teil II: Zusammenhänge zwischen Belagskennzahlen für Verschmutzungs- und Korrosionsgefährdung und Anlagenkonzepten, VDI-Wissensforum 430503 - Tagung Göttingen 23./24.06.2003
- (3) Kautz, K., Warnecke, R.: Belagskennwerte in Müllverbrennungsanlagen – Teil III: Einflüsse von Feuerraum- und Kesselgestaltung auf Beläge und Korrosionen, VDI-Wissensforum 430504 – Tagung Göttingen 04./05.05.2004
- (4) Kautz, K.: Kristallchemische Untersuchungen zu den Ursachen der Korrosionen an Wärmetauscherrohren in Hausmüllverbrennungsanlagen, Habilitationsschrift, TU Clausthal, (1974)
- (5) Kautz, K.: Korrosionsursachen in Hausmüllverbrennungsanlagen, Mitt. VGB, 57, (1971)
- (6) Singh Dev., R., Kautz, K. u. Kirsch, H.: Einbindung von Spurenelementen, insbesondere des Fluors in Aschen und Stäuben von Müllverbrennungsanlagen, Mitt. der VGB, 53 (1973)
- (7) Born, M., Bachkiesl, M.: Thermodynamische Grundlagen und Mechanismen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion an Dampferzeugern bei der Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen, in: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003) (ISBN 3-934409-20-2)
- (8) Hohmann, U.: Kinetische Betrachtungen zur Chlor induzierten Hochtemperatur-Korrosion, in: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003) (ISBN 3-934409-20-2)
- (9) Warnecke, R.: Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen, VGB POWER TECH, 9 (2004)

Tab. 1: Das Verhältnis der Chloridgehalte in den Belägen aus der Mitte des 1. Zuges zu den Alkali- und Schwermetallgehalten sowie dem CaO- und dem SO₃-Wert

Anlage	Cl	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	ZuO	CaO	SO ₃
B	0,1	9,0	1,6	19,4	6,8	12,8	28,2
C	2,2	5,9	3,2	2,1	4,0	28,2	30,1
D	7,0	2,2	2,2	0,3	1,2	34,3	18,3
F	4,4	5,5	3,9	2,9	4,3	24,7	26,9
J	11,7	6,7	2,2	20,2	5,3	14,2	12,3
L	9,8	1,7	1,2	0,5	2,3	32,8	11,6
P	7,3	4,5	4,5	3,5	4,2	29,0	26,8
Q	7,2	6,0	5,9	7,0	4,3	24,5	29,6
S	6,0	7,7	4,3	0,7	2,3	26,0	28,6
T	11,4	5,4	6,8	n.b.	2,0	16,5	20,8
L+Polar	6,4	1,5	1,1	0,1	1,2	40,6	10,7

Tab. 2: Entwicklung der SiO₂- und Al₂O₃-Gehalte im Rauchgasweg unterschiedlicher, ausgewählter Anlagen von der Mitte des 1. Zuges bis zum Eintritt in den Economizer

Anlage	Mitte 1. Zug		1. Berührungsheizfläche		Economizer	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
B	15,7	6,9	9,1	4,2	6,0	1,6
C	10,9	4,0	2,9	1,4	5,0	2,1
D	16,4	9,5	14,5	5,4	3,7	0,7
F	9,0	5,7	5,1	2,7	8,1	5,3
J	4,8	1,7	9,7	1,9	5,4	2,0
L	14,9	7,7	12,7	6,4	9,8	3,1
P	9,4	4,0	7,8	3,6	7,6	1,5
Q	6,0	2,5	4,1	1,4	8,2	1,4
S	8,9	3,7	5,8	2,8	5,9	1,9
T	10,7	6,7	7,1	4,6	5,2	1,2
L+Polar	15,1	8,9	10,7	5,1	12,2	5,2

Tab. 3: Entwicklung der Chlorid- und Sulfatgehalte von Belägen unterschiedlicher, ausgewählter Anlagen von der Mitte des 1. Zuges bis zum Eintritt in die 1. Berührungsheizflächen

Anlage	Mitte 1. Zug		1. Rohrr. Berühr.heizfl.		Feuerung	Kessel
	Chlorid	Sulfat	Chlorid	Sulfat		
B	0,1	28,2	0,1	36,1	Gleichstr.-Walzv.v.	4-Zug vertik.
C	2,2	30,1	0,1	47,1	Mittelstr.-Vorsch.r.+ Rezi	4-Zug vertik.
D	7,0	18,3	5,7	24,6	Mittelstr.-Vorsch.r.	2-Zug-Teilend
F	4,4	26,9	6,9	35,1	Mittelstr.-Vorsch.r.+ Rezi	4-Zug vertik.
J	11,7	12,3	3,4	32,8	Gegenstr.-Vorsch.r.+Rezi	4-Zug vertik.
L	9,8	11,6	8,5	17,9	Gegenstr.-Rücksch.	4-Zug vertik.
P	7,3	26,8	4,0	37,1	Mittelstr.-Rücksch.	4-Zug-Teilend
Q	7,2	29,6	3,1	36,1	Mittelstr.-Rücksch.	4-Zug-Teilend
S	6,0	28,6	11,4	29,6	Mittelstr.-Rücksch.	4-Zug-Teilend
L+Polar	6,4	10,7	4,0	28,3	s.o. + oxid. Addit.	s.o. + oxi. Addit.

Zusammenhänge zwischen Chlorid- und Sulfatgehalten in Belägen des 1. Zuges (Mitte)

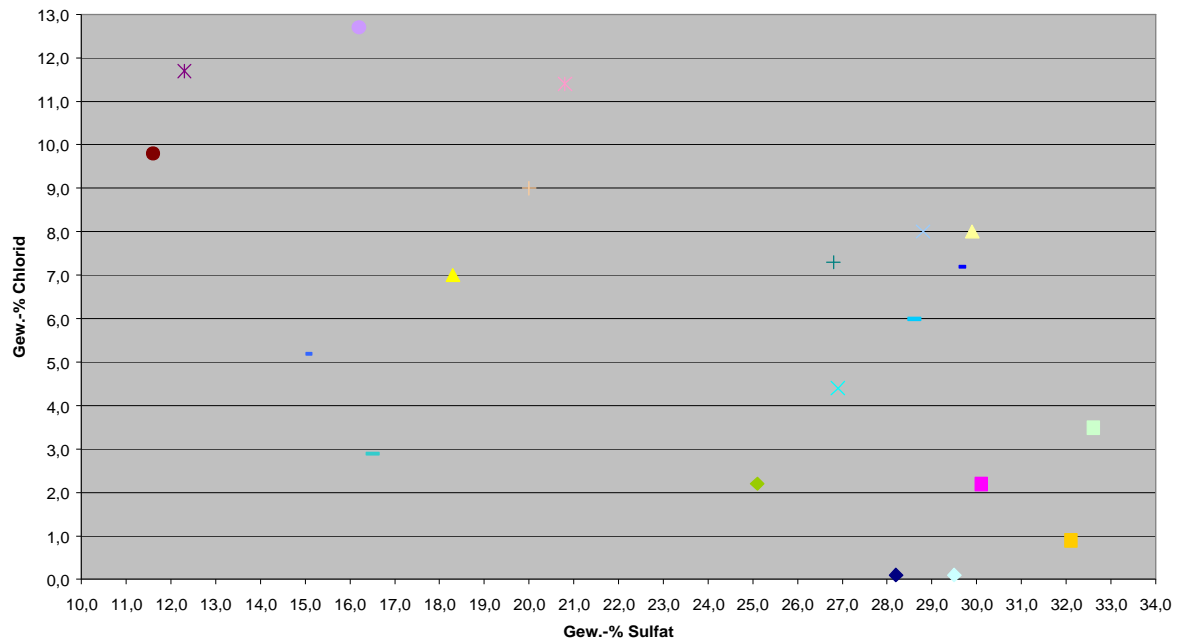


Abb. 1: Zusammenhänge zwischen Chlorid- und Sulfat-Gehalten in Belägen des 1. Zuges (Mitte)

Verlauf der Belagkomponenten Chlorid, Sulfat und SiO₂ im Rauchgasweg der MVA "B" (Walzenrost - Gleichstromfeuerung - 4-Zug-Vertikal-Kessel)

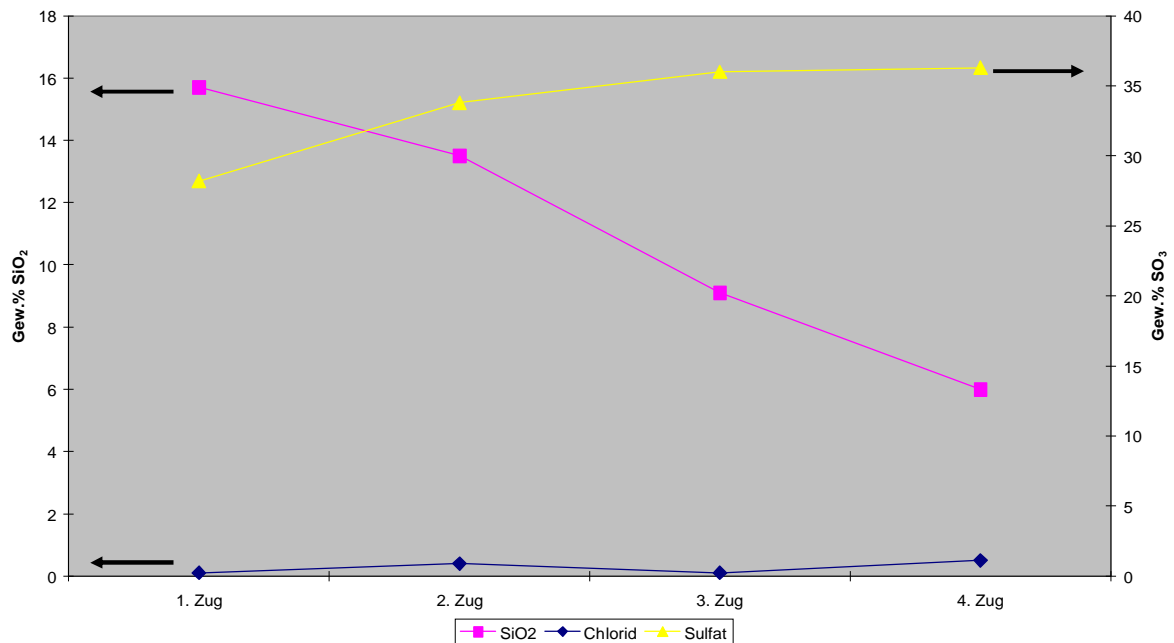


Abb. 2: Verlauf der Belagkomponenten Chlorid, Sulfat und SiO₂ im Rauchgasweg der MVA „B“ (Walzenrost-Gleichstromfeuerung-4 Zug-Vertikal-Kessel)

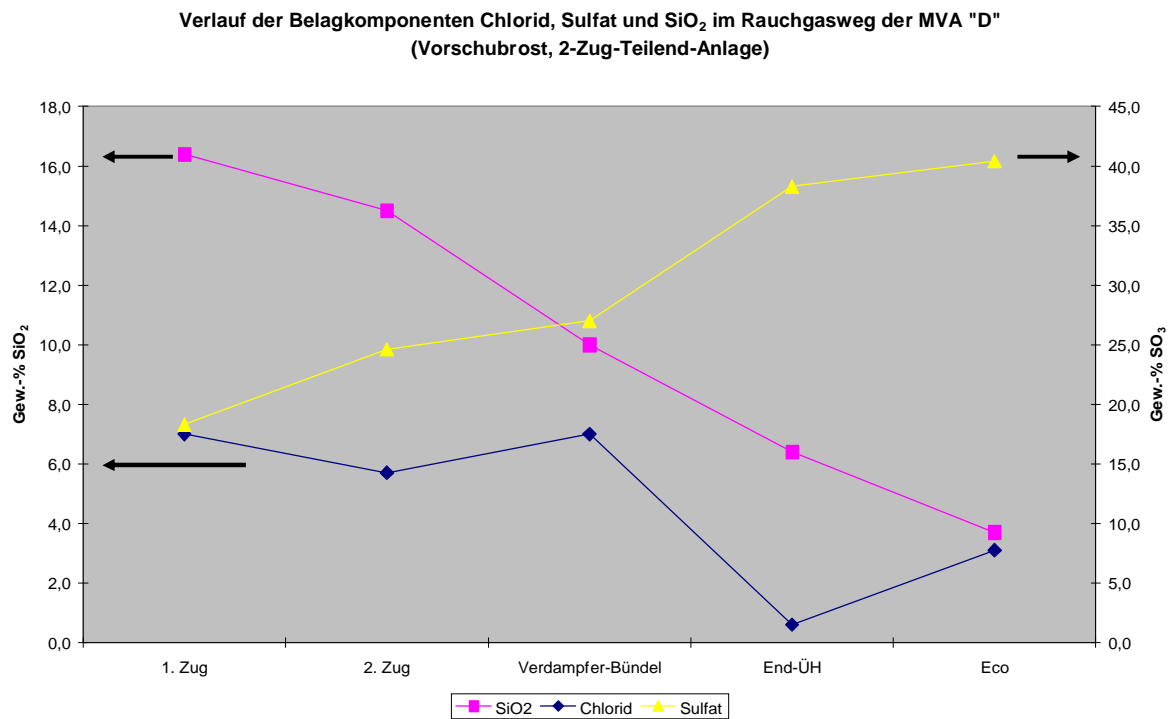


Abb. 3: Verlauf der Belagskomponenten Chlorid, Sulfat und SiO₂ im Rauchgasweg der MVA „D“ (Vorschubrost, 2 Zug-Teilend-Anlage)

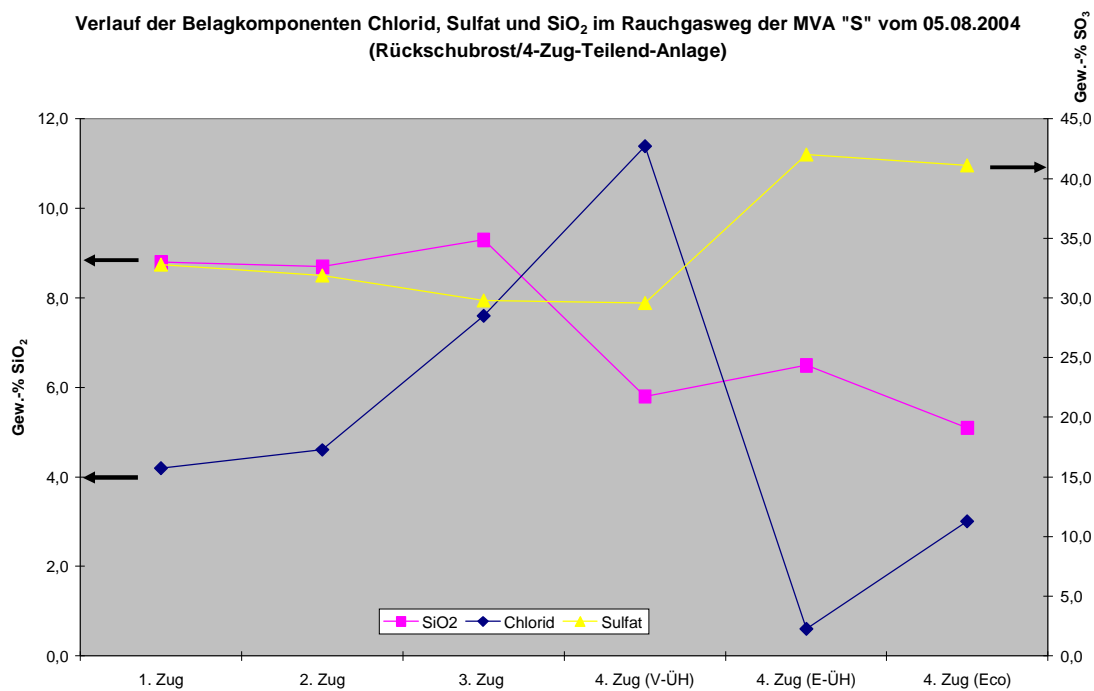


Abb. 4: Verlauf der Belagskomponenten Chlorid, Sulfat und SiO₂ im Rauchgasweg der MVA „S“ (Rückschubrost, 4 Zug-Teilend-Kessel)

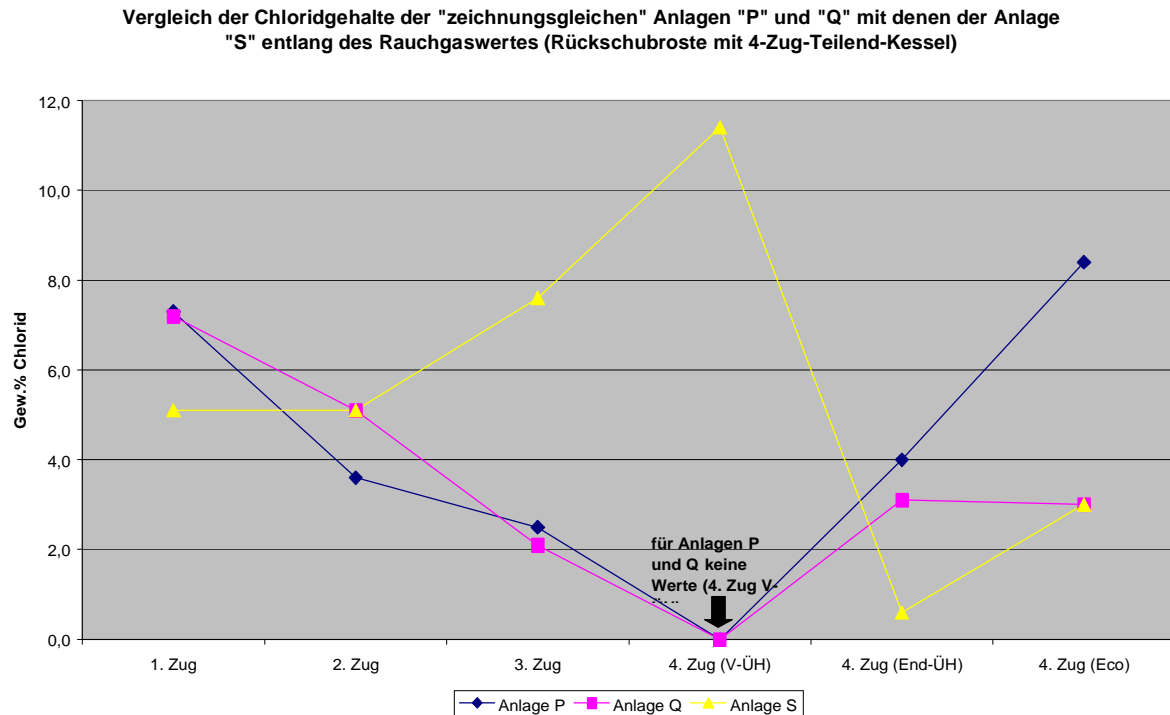


Abb. 5: Vergleich der Chloridgehalte der „zeichnungsgleichen“ Anlagen „P“ und „Q“ mit denen der Anlage „S“ entlang des Rauchgasweges (Rückschubroste mit 4 Zug-Tailend-Kessel)

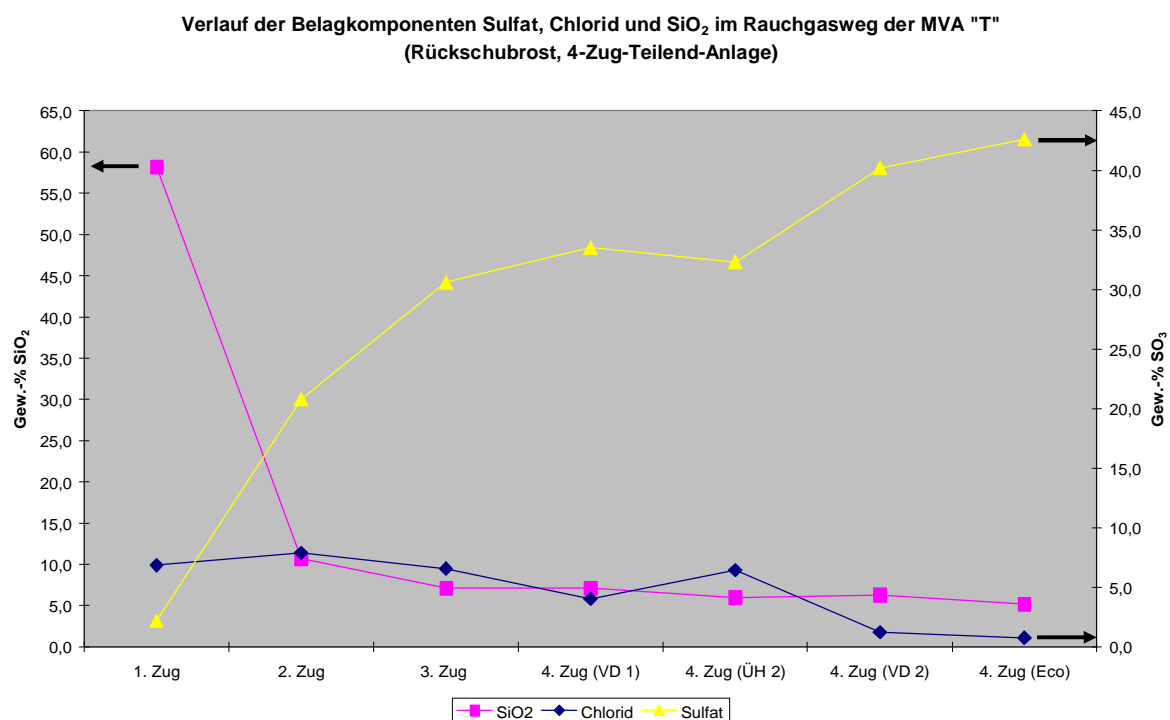


Abb. 6: Verlauf der Belagskomponenten Chlorid, Sulfat und SiO_2 im Rauchgasweg der MVA „T“ (Rückschubroste, 4 Zug-Tailend-Kessel)

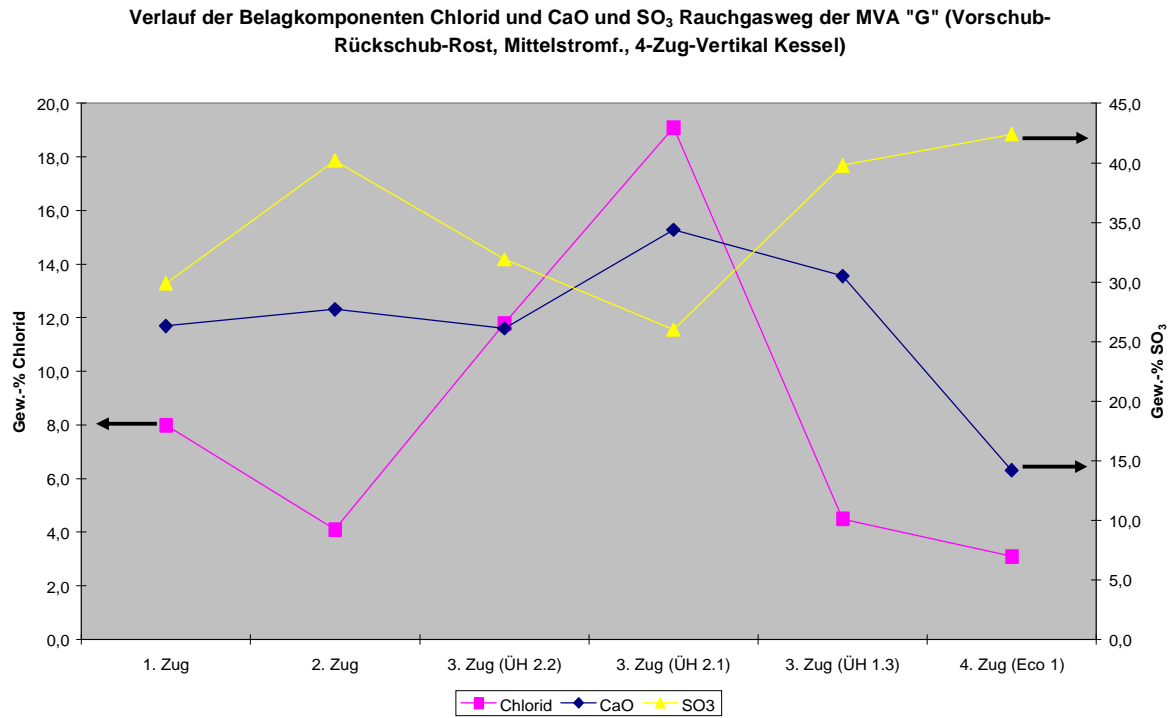


Abb. 7: Verlauf der Belagskomponenten Chlorid, Sulfat und SiO₂ im Rauchgasweg der MVA „G“ (Vorschub-Rückschub-Rost, Mittelstromfeuerung, 4 Zug-Vertikal-Kessel)

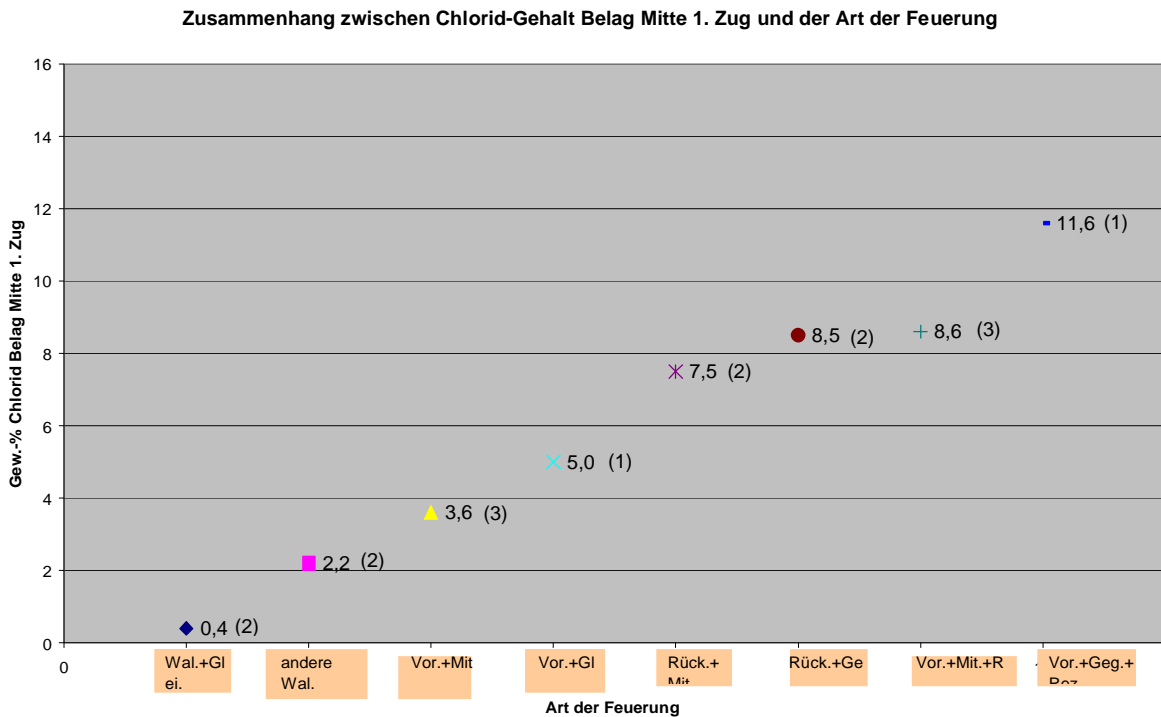


Abb. 8: Zusammenhang zwischen Chlorid-Gehalt Belag Mitte 1. Zug und der Art der Feuerung

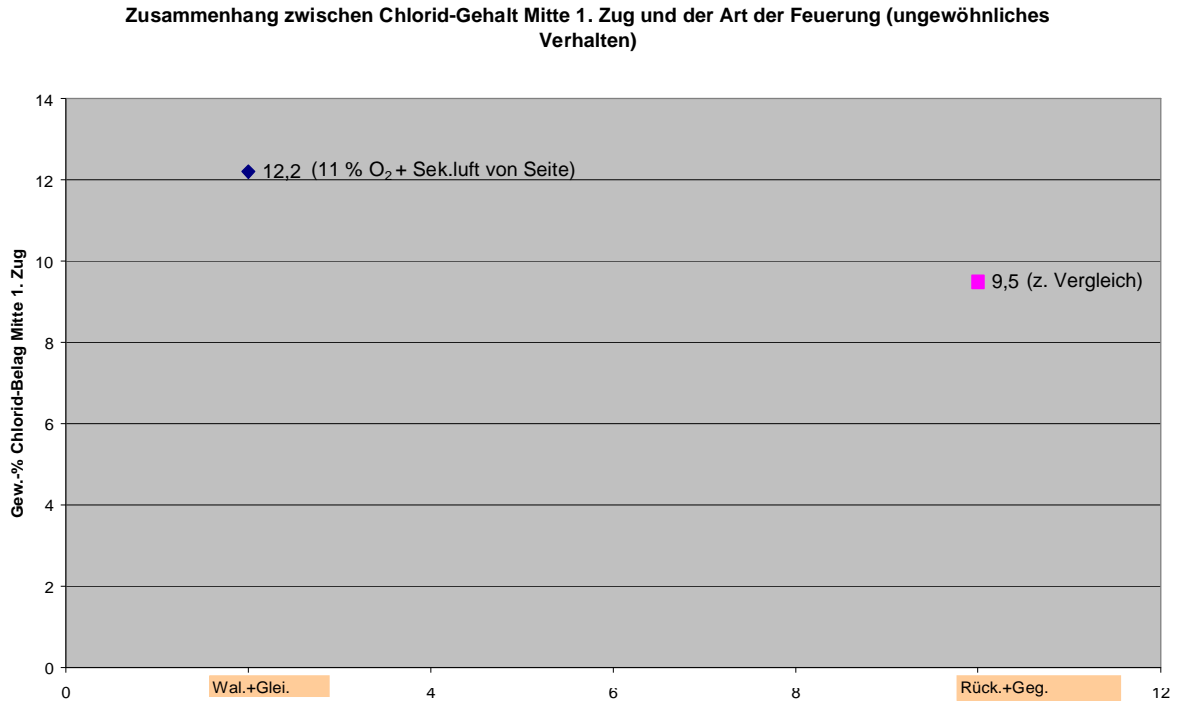


Abb. 9: Zusammenhang zwischen Chlorid-Gehalt Belag Mitte 1. Zug und der Art der Feuerung (ungewöhnliches Verhalten)

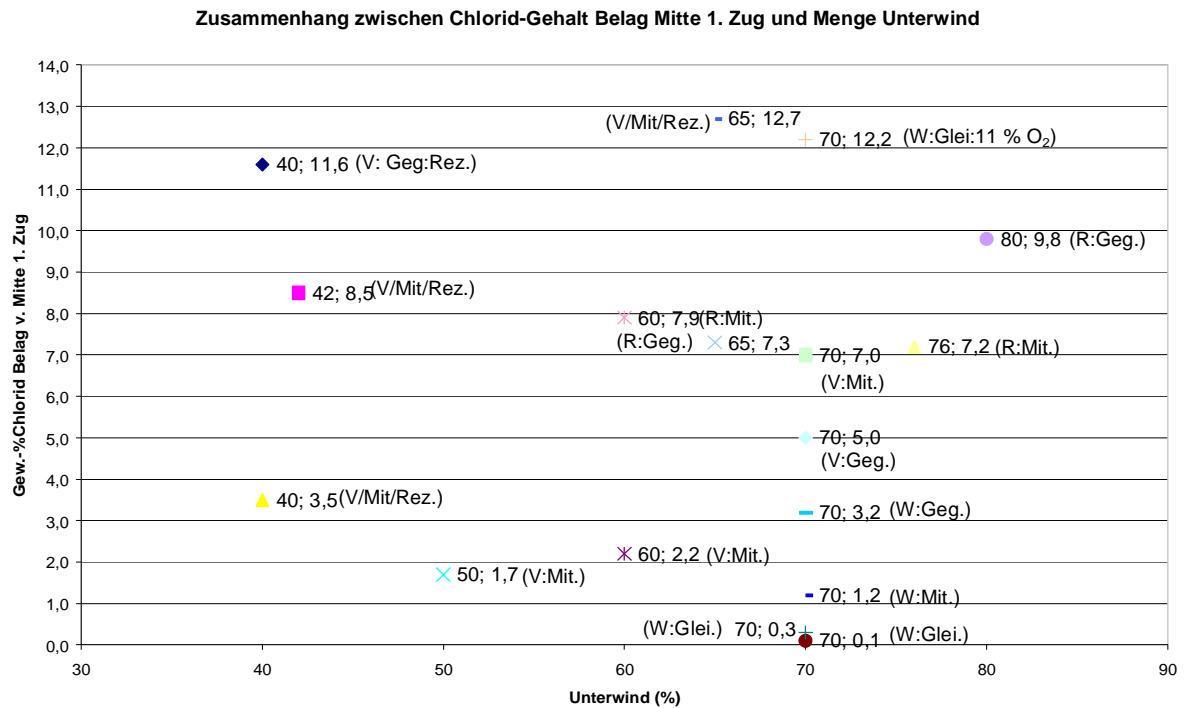


Abb. 10: Zusammenhang zwischen Chlorid-Gehalt Belag Mitte 1. Zug und Menge Unterwind

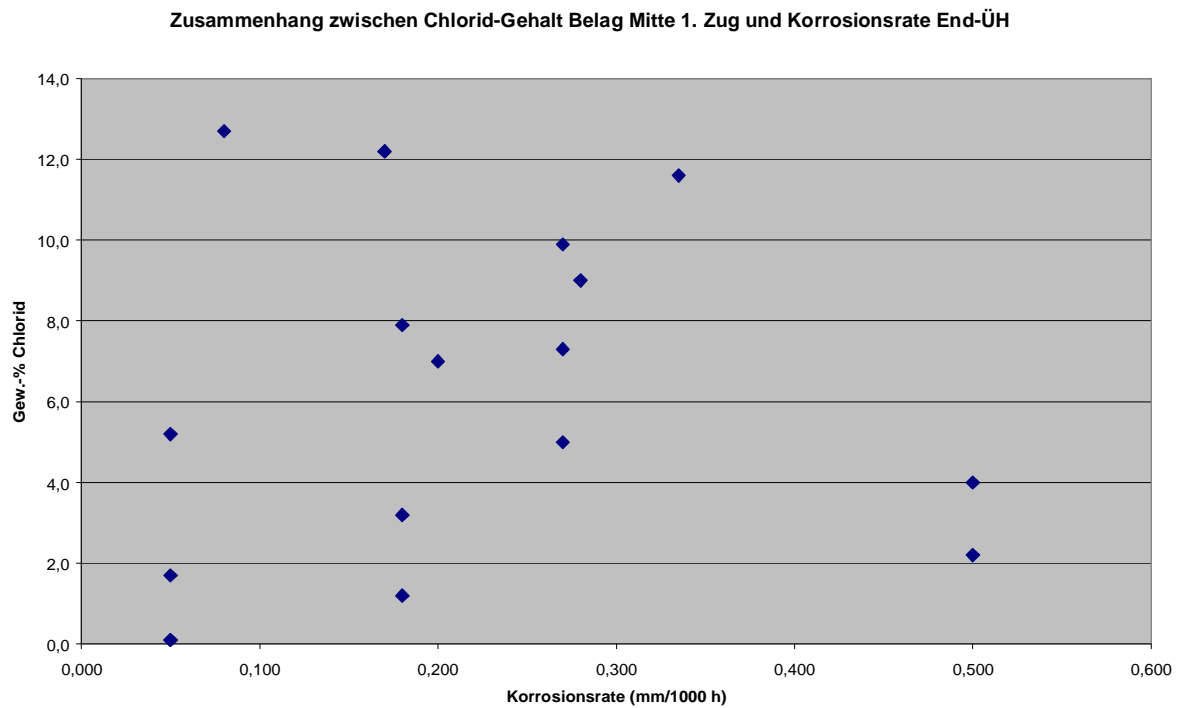


Abb. 11: Zusammenhang zwischen Chlorid-Gehalt der Beläge Mitte 1. Zug und Korrosionsrate End-ÜH

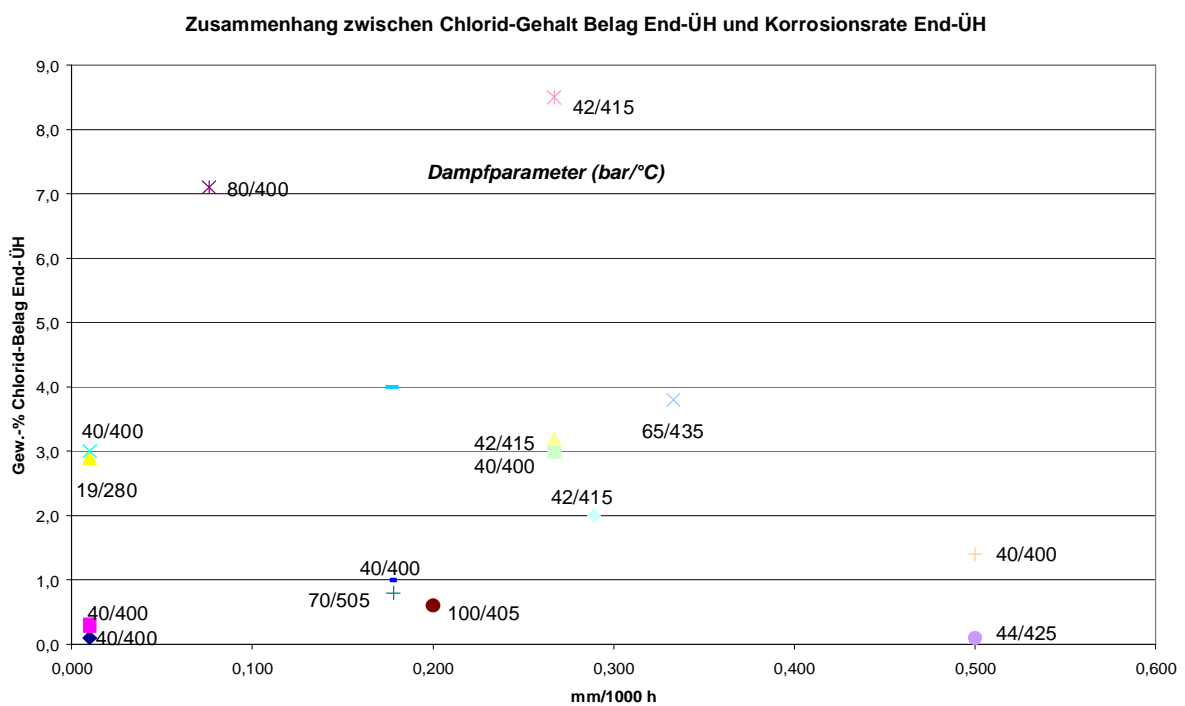


Abb. 12: Zusammenhang zwischen Chlorid-Gehalt der End-ÜH-Beläge und Korrosionsrate End-ÜH

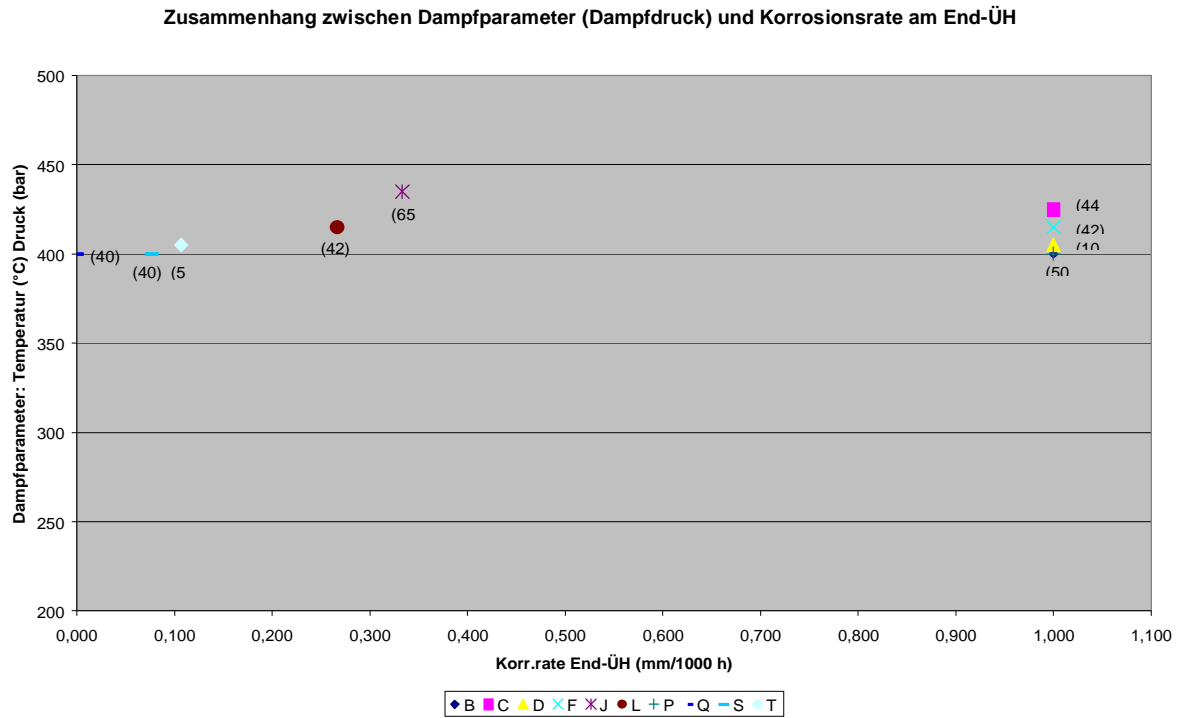


Abb. 13: Zusammenhang zwischen Dampftemperatur / Dampfdruck und Korrosionsrate End-ÜH

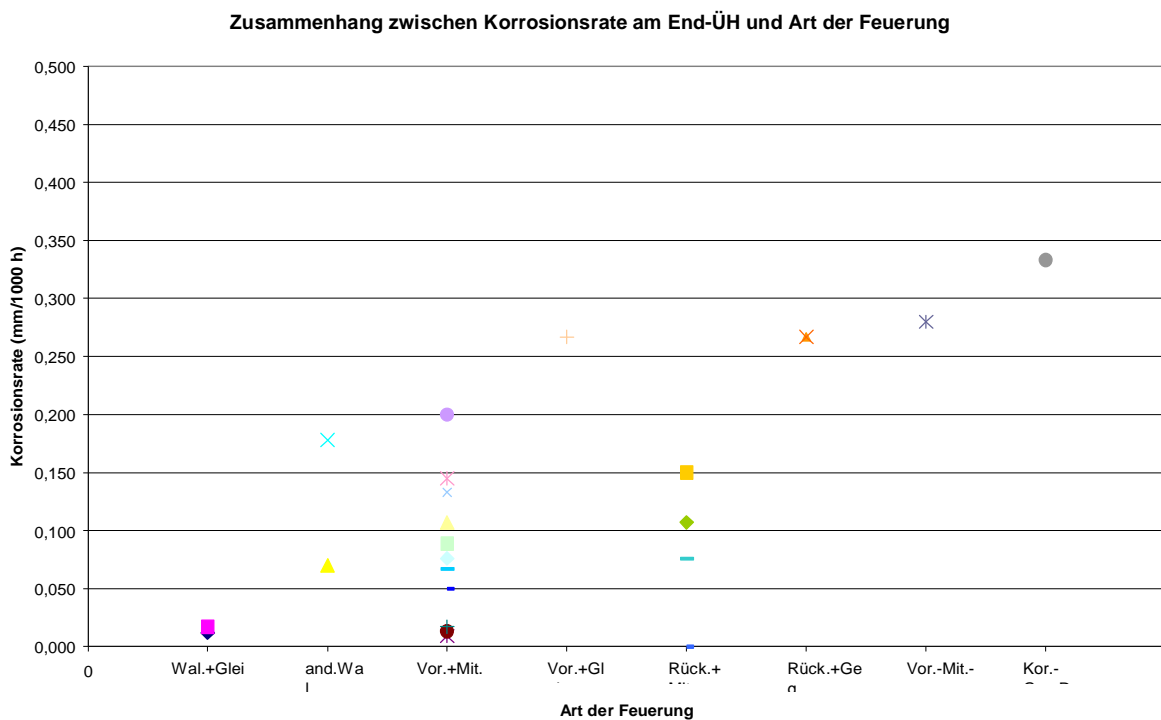


Abb. 14: Zusammenhang zwischen Korrosionsrate End-ÜH und Art der Feuerung