

Stand der Forschungs- und Praxiser- kenntnisse für die HT-Chlor-Korrosion (und brennende Fragen)

Von:

Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt
Dipl. Phys. Christian Deuerling, GKS, Schweinfurt
Prof. Dr. Ferdinand Haider, Univ. Augsburg, Augsburg
Prof. Dr. Siegfried Horn, Univ. Augsburg, Augsburg
Dr. Jürgen Maguhn, GSF, Neuherberg
Dipl. Chem. Hermann Nordsieck, BfA, Augsburg
Dipl. Phys. Barbara Waldmann, Univ. Augsburg, Augsburg
Prof. Dr. Ralf Zimmermann, GSF, Neuherberg

im
Seminar des VDI-Wissensforums
„Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“
25.-26. April 2006
in Würzburg



Inhalt

1	Definition und Grundsätzliche Überlegungen.....	3
2	Haupteinfluss-Größe: Chlor	4
3	Ansatzmöglichkeiten für die Problemlösung der HT-Chlor-Korrosion	6
4	Brennstoff, Feuerung und Kessel	8
5	Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront.....	14
6	Auswertung der Beobachtungen - Zusammenfassung.....	21
7	Literatur.....	22



1 Definition und Grundsätzliche Überlegungen

Das Wort „Korrosion“ ist abgeleitet von dem lateinischen Wort „corrodere“ = zernagen. Gemäß [DIN 50 900 Teil 1, 1975] wird die metallische Korrosion, die auch hier im Focus steht, definiert als:

„Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann.“

Diese Definition ist auf das Ergebnis der Korrosion abgestellt und hilft im mechanistischen Verständnis nicht weiter. [Schröter et al., 1981] beschreibt die Korrosion als elektro-chemischen Prozess eines galvanischen Elementes:

„Bei einem galvanischen Element fließen die Elektronen vom Minuspol zum Pluspol. Der Minuspol ist das unedlere Metall, an dem ein Überschuss an Elektronen herrscht. Der Pluspol ist das edlere Metall, an dem ein Mangel an Elektronen herrscht.“

Diese Definition setzt voraus, dass freie Elektronen verfügbar sind. Da der Kesselkörper und seine Bestandteile geerdet sind, dürfte zunächst keine Spannung anliegen und damit die Elektronen makroskopisch keine Arbeit verrichten. Somit konzentriert sich die Suche nach Elektronen-Verschiebungen auf die Bereiche außerhalb des Rohrstahls. Dies ist zum einen die Wasser-/Dampf-Seite und zum anderen die Rauchgas-Seite. Die Wasser-/Dampf-Seite hat ein Potential, dem jedoch im Allgemeinen durch die entsprechende Wasseraufbereitung entgegengewirkt wird. Ziel ist es auf der Innenseite der Rohre eine stabile Magnetit-Schicht zu bilden, die die Korrosion vom Rohr fernhält.

Die Bildung einer korrosions-stabilen Schicht auf der Rauchgasseite ist für Überhitzer noch nicht gelungen. Systematisch betrachtet kann dies zwei Ursachen haben:

1. Die rauchgasseitige Schicht ist nicht korrosionsstabil genug
2. Der Angriff durch die Elektronen bzw. Anionen und Kationen ist zu stark.

Selbstverständlich ist die tatsächliche Ursache eine Kombination aus beiden Einzelursachen. Wenn es noch nicht gelungen ist, die rauchgasseitige Schicht zu stabilisieren, so ergibt sich sofort die Frage, in welcher Form der elektrolytische Angriff erfolgt. Dazu ist die Kenntnis der angreifenden Spezies nicht nur nach den Aggregatzuständen:

- fest
- flüssig
- gasförmig

zu definieren, sondern auch ihre detaillierte Zusammensetzung. Diese ergibt sich aus der Vorgeschichte der Stoffe, die über den Bunker in die Feuerung und danach in den Kessel gelangen.

Im Folgenden sollen die bisherigen Erkenntnisse zur Ursachenkette vom Brennstoff bis zur Korrosionsfront dargestellt werden. Dazu sollen einerseits bekannte aber auch neueste Untersuchungen, insbesondere des vom Bayerischen Staatsministeri-



um und der EU geförderten Projektes „EFRE-Korr“ in Zusammenarbeit mit der Universität Augsburg, der GSF in München-Neuherberg und des BIfA in Augsburg, herangezogen werden.

2 Haupteinfluss-Größe: Chlor

Betrachtet man beispielsweise Anlagen mit fossilen Brennstoffen, so kann bei richtig eingestellten Feuerungen mit Lebensdauern der Wärmeübertrager selbst bei Frischdampf-Temperaturen von 550 °C und Frischdampf-Drücken bis 120 bar im Bereich von Jahrzehnten gerechnet werden. Dies gilt auch für erhöhte Brennstoff-Schwefelgehalte bis über 1 %. Vergrößert sich allerdings der Anteil des Chlor-Gehaltes, so können Kessel in atemberaubend kurzen Zeiträumen zerstört werden. Gerade im Jahr 1966, also vor exakt 40 Jahren, wurden erste Arbeiten veröffentlicht ([Huch, 1966], [Köhle, 1966], [Nowak, 1966]; siehe auch [Warnecke, 2004a], die den ursächlichen Zusammenhang der Korrosion in Verbrennungsanlagen für nicht-fossile Brennstoffe in der Anwesenheit des Chlors suchten.

Sehr anschaulich wurde dieser Zusammenhang von [Haider, 2005] dargestellt (**Abb. 1**). Die klare Strukturierung der Korrosionsschicht springt geradezu ins Auge: An der Grenzschicht zum Rohr liegen nahezu keine anderen Elemente als die des Rohrwerkstoffes und Chlor vor. Diese Aussage ist statistisch über zahlreiche Analysen belegt, womit die **Chlor-Signifikanz** für die entsprechenden Brennstoffe für den Temperaturbereich um 400 °C (± 150 K) genügend nachhaltig glaubhaft ist.

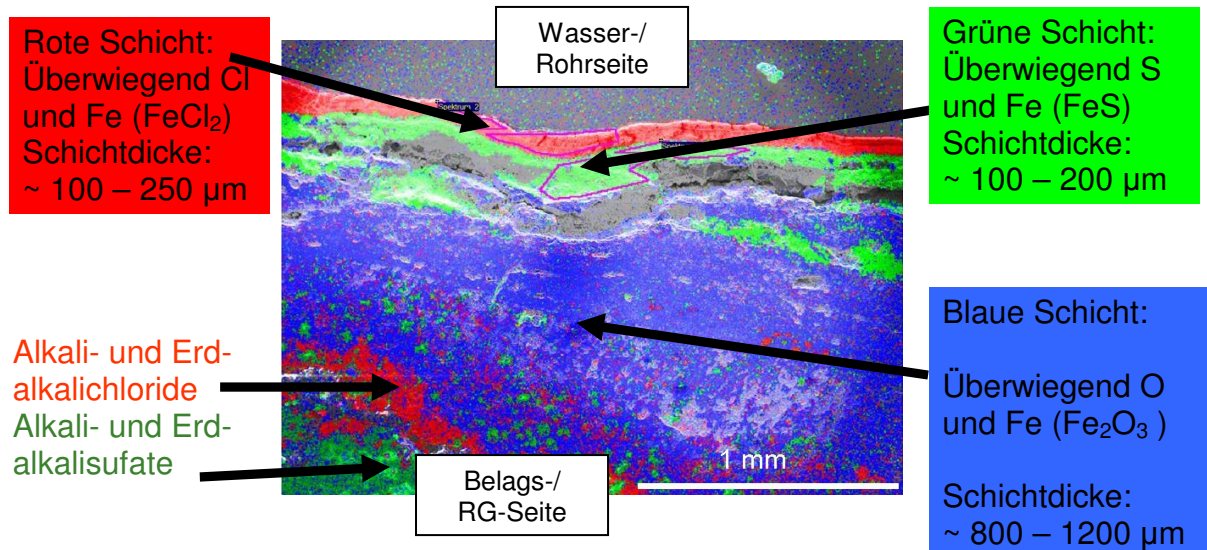


Abb. 1: Schichtstruktur im rohrwandnahen Bereich [Haider, 2005]

Das mit dem Brennstoff in die Anlage beförderte Chlor wird zu rund 90 Mas.-% aus dem Brennstoff ausgetrieben (**Tab. 1**). Chlor kommt selbstverständlich nicht als Element mit dem Brennstoff, sondern wird über organische oder anorganische Verbindungen eingetragen. **Abb. 2** zeigt mögliche Chlor-Quellen aus der Chlor-Industrie. Nicht enthalten sind hier Chloride in / für Nahrungsmittel (z.B. Speise-Salz) und direkt verbrauchte Chloride (z.B. Streusalz), die insbesondere den Anteil der „Anorganika“ deutlich erhöhen dürften. Chlor wird folglich in unterschiedlichen Bindungsfor-



men im Brennstoff vorliegen und durch die Einwirkungen der Verbrennung auf unterschiedliche Arten freigesetzt. Es ist anzunehmen, dass nicht alle in der Verbrennung entstehenden Chlor-Verbindungen gleich wirksam für die HT-Chlor-Korrosion sind. Vermutlich sind gerade die Verbindungen von Chlor mit Minoritätskomponenten, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallen, Träger von hohem Korrosionspotential.

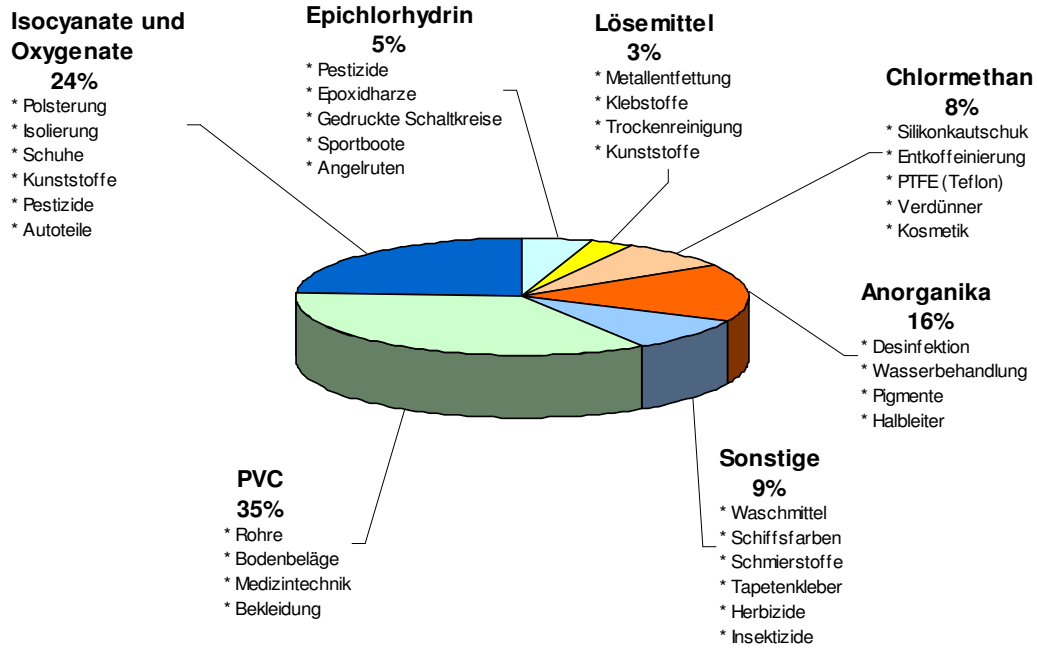


Abb. 2: Chlorproduktion in Westeuropa in 2000 (gesamt: 9,7 Mio. t/a) (ohne Nahrungsmittel, Direkt-Verbrauch und Sonstige) [CIT Plus, 2002]

Tab. 1: Verteilung der Minoritätskomponenten aus dem Brennstoff [Vehlow, 1997]

	Waste	Bottom ash	Boiler ash	Fly ash	Scrub. Res.	Emissions
GKS	1.000,000	250,000	7,000	7,000	20,000	0,010
Vehlow	1.000,000	250,000	3,000	12,000	11,000	0,050
Element	transfer factor (to residue)					
	Waste	Bottom ash	Boiler ash	Fly ash	Scrub. Res.	Emissions
Concentration in [kg element / kg element waste content]						
S	1,000	0,350	0,020	0,250	0,350	0,030
Cl	1,000	0,100	0,003	0,100	0,800	0,005
Pb	1,000	0,670	0,010	0,300	0,010	0,010
Zn	1,000	0,615	0,017	0,392	0,000	0,000
K	1,000	0,750	0,024	0,120	0,000	0,001
Na	1,000	0,938	0,008	0,030	0,000	0,000
Ca	1,000	0,942	0,011	0,044	0,000	0,000



Zur Verdeutlichung der **Tab. 1** zeigt **Abbildung 3** die Bilanz von Chlor für die Systemgrenze einer Anlage.

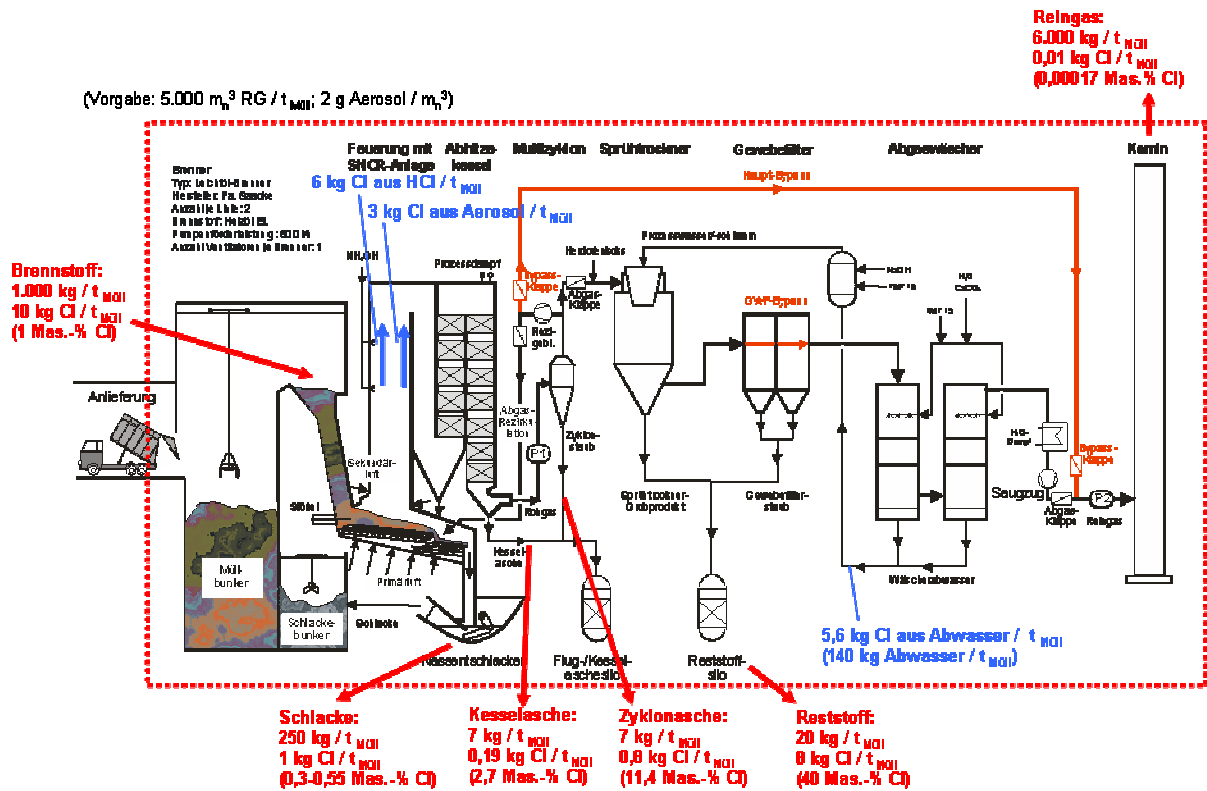


Abb. 3: Makro-Chlorbilanz einer Müllverbrennungsanlage

Es ist erkennbar: **Es werden rund 90 Mas.-% des Chlors aus dem Brennstoff in den Feuerraum entlassen**; der Rest verbleibt in der Rostschlacke und spielt für die Kesselkorrosion keine Rolle mehr. Diese Aussage ist in zahlreichen Untersuchungen bestätigt worden [Warnecke, 2005], so dass dies als Grundlage für die weiteren Überlegungen verwendet werden kann.

3 Ansatzmöglichkeiten für die Problemlösung der HT-Chlor-Korrosion

Die rauchgasseitige Zerstörung von Wärmeübertrager-Rohren in thermischen Anlagen durch Chlor ist zweifelsfrei ein Problem, da sie die Wirtschaftlichkeit dieser Anlagen massiv beeinflusst.

Die Korrosion läuft an einer Grenzschicht ab, auf deren einen Seite die mehr oder weniger ursprüngliche Rohrwand vorliegt und auf deren anderer Seite die aggressiven Medien sitzen. Die Grenzschicht wird im Verlauf der Korrosion nicht unendlich dünn sein, sondern kann sich durch Infiltration der Schadstoffe und Veränderung der Rohrwand durchaus über eine gewisse Dicke erstrecken. Zumindest zu Beginn der Korrosion dürfte sie relativ scharf verlaufen.

Die Vermeidung schon der anfänglichen Korrosionsangriffe kann einerseits die Rohrseite gestärkt werden („Werkstoff-Lösung“) oder andererseits die Schadstoffseite geschwächt werden („Schadstoff-Lösung“) oder beides. Ferner gibt es natürlich



noch die Möglichkeit, sich mit der Situation zu arrangieren und durch organisatorisches Revisionsmanagement die Reparaturintervalle zu optimieren [Müller, 2006] (**Abb. 4**).

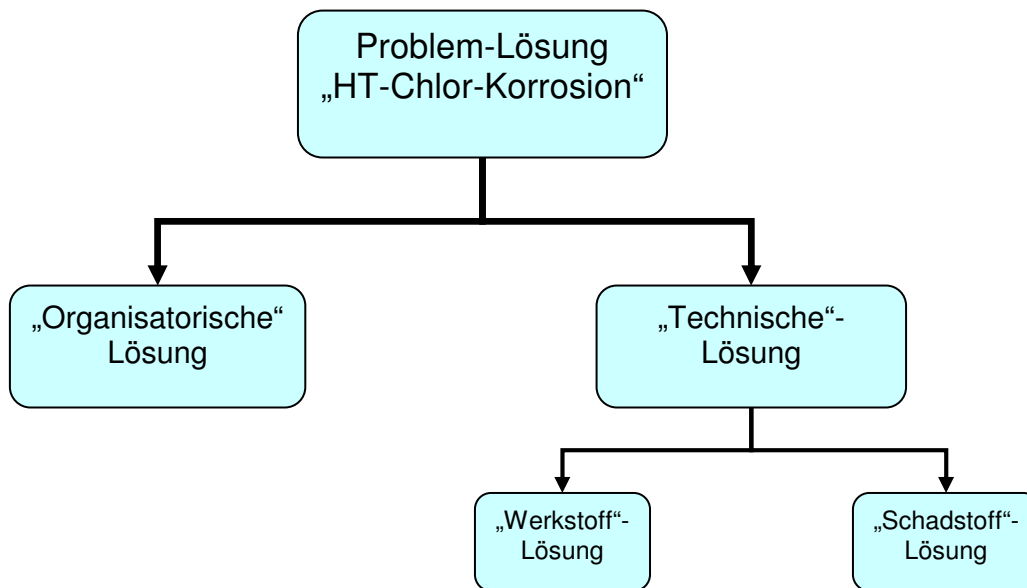


Abb. 4: Problemlösungs-Strategien

An der „Werkstoff-Lösung“ wird über die Verbesserung der Legierung sowie der Grundwerkstoffe als auch von Beschichtungen gearbeitet. Für letztere finden zudem Erfolg versprechende Optimierungen hinsichtlich der Applikation statt, bis hin zu thermischen Nachbehandlungen der Beschichtungen. Intensive Untersuchungen dazu werden von verschiedenen Arbeitsgruppen unternommen (z.B.: [Spiegel, 2006], [Bossmann, 2006], [Weber, 2006], [Born, 2006], [Lüdenbach, 2006]).

Die „Schadstoff-Lösung“ versucht zu verstehen, welche Chlor-Form der eigentliche „Schadstoff“ ist, wie er entsteht bzw. sich auf dem Rauchgasweg „entwickelt“ und welche Gegenmaßnahmen gegen seine Bildung, für seine Rückbildung und/oder für sein Abfangen (vor den gefährdeten Flächen) getroffen werden können.

Die Form, in der das Chlor den Brennstoff verlässt, und der Ort, an dem das Chlor aus dem Brennstoff austritt, sollten ebenso einen Einfluss auf das weitere Geschehen haben, wie die Beeinflussung der Umwandlung der Chlor-Verbindungen auf dem Rauchgasweg durch den Kessel. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, sich nicht nur mit dem Brennstoff, sondern auch mit den Vorgängen in Feuerung und Kessel zu befassen. Die wesentlichen Einflussparameter zeigt **Abbildung 5**.



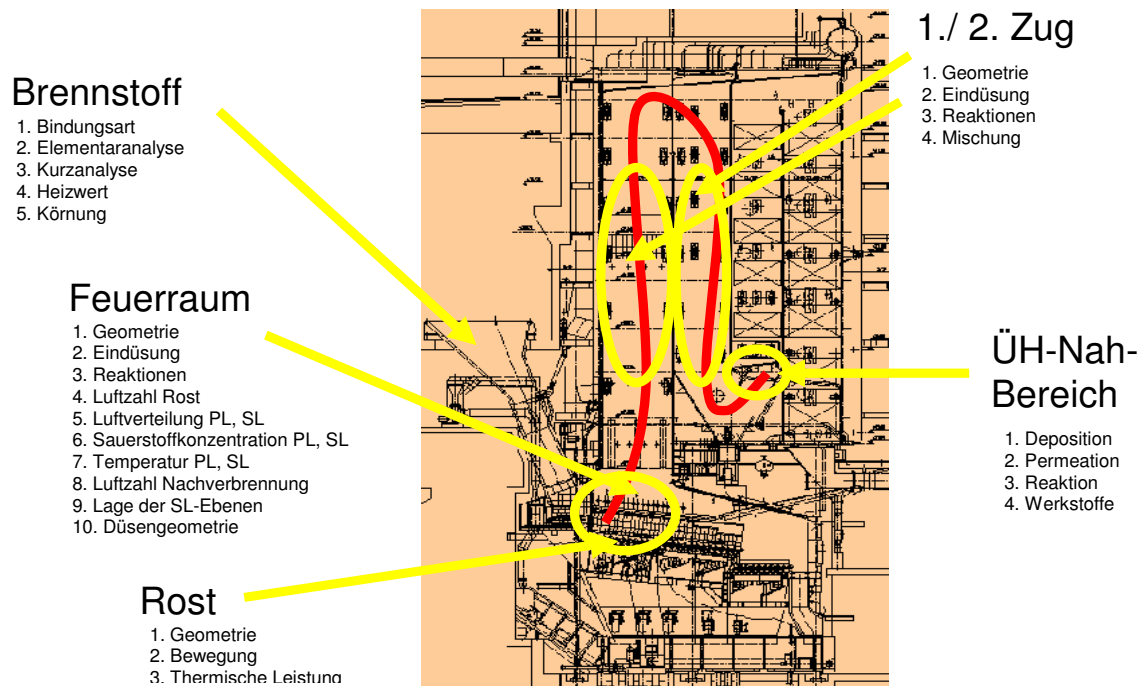


Abb. 5: Einflussparameter auf die Chlor-Spezies Veränderung in Feuerung und Kessel [Warnecke, 2003]

4 Brennstoff, Feuerung und Kessel

Zur Charakterisierung von Brennstoffen werden im Wesentlichen untersucht:

1. Zusammensetzung
 - a. Fraktionen
 - b. Kurzanalyse
 - c. Elementaranalyse
2. Chemisch-physikalische Eigenschaften
 - a. Heizwert
 - b. Stückigkeit.

Diese Charakterisierungen enthalten Angaben zum Chlor:

- in der Elementaranalyse sehr konkret und
- in den Fraktionen (z.B. Abfallfraktionen) eher sehr grob.

Eine Aussage über die Bindungsform gibt es in der Regel nicht, ebenso wenig über die Freisetzungsform. Erste, Teilaspekte berührende Arbeiten zu dieser Thematik sind im Bereich der Biomasse-Verbrennung, teilweise auch für Abfälle, durchgeführt worden (u.a. [Bachhiesl, 2001], [Schirmer, 2005]). Eine grundlegende Untersuchung wird derzeit von [Marzi, 2006] im Rahmen eines von GKS finanzierten Projekt, mit Teilfinanzierung aus dem EU-Projekt „NextGenBioWaste“, durchgeführt. Erste Ergebnisse mit Modellsubstanzen lieferten bereits Anhaltspunkte, bei welchen Temperaturen kritische Chlor-Träger aus einem Brennstoff entweichen (**Abb. 6**).

Eine Abschätzung auf die Verhältnisse eines Rostes liefern die lokalen Zusammenhänge der Freisetzung (**Abb. 7**). Die Anwendung auf Abfallfraktionen, die dankenswerterweise vom LfU-Bayern im Rahmen einer aktuellen Abfallsortierung zur Verfügung gestellt werden, sollen praxisnahe Ergebnisse liefern. Diese Ergebnisse wer-



den in das bei GKS in Zusammenarbeit mit Cutec-Clausthal und LEAT-Bochum weiterentwickelte dynamische Rostmodell integriert, wodurch Verbesserungen gegenüber dem bestehenden Modell erwartet werden.

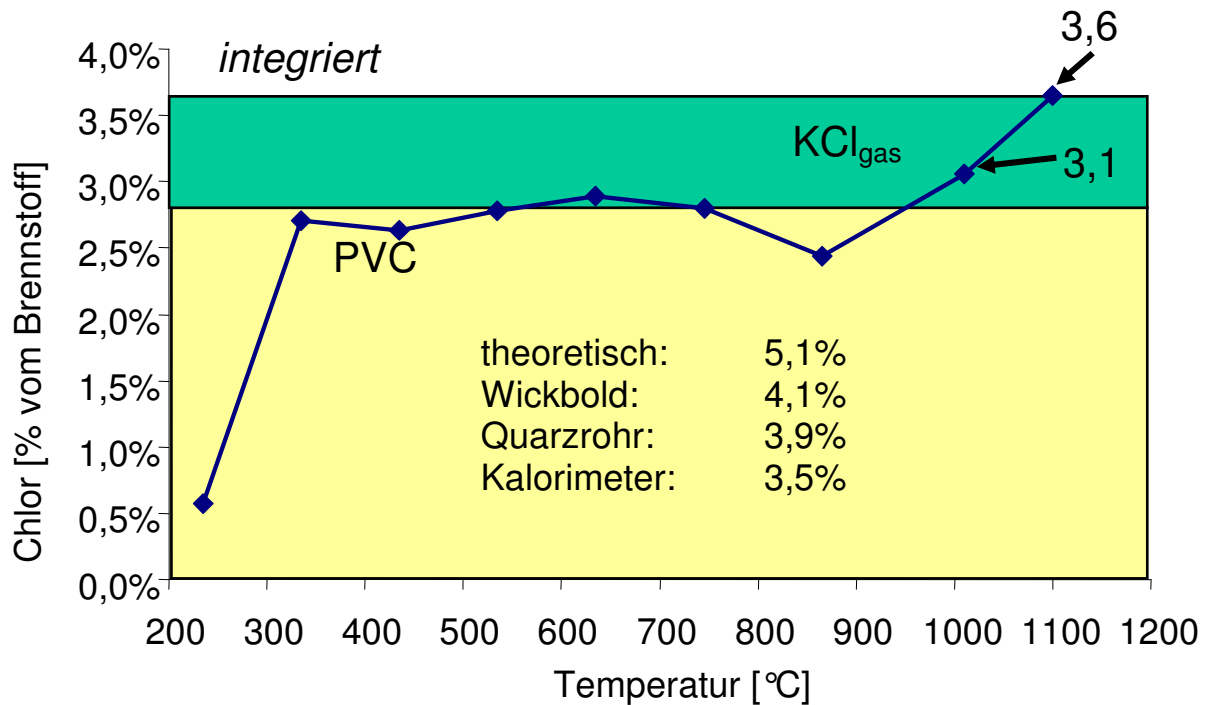


Abb. 6: Freisetungsverhalten unterschiedlicher Chlor-Träger (hier PVC und KCl) [Marzi, 2006]

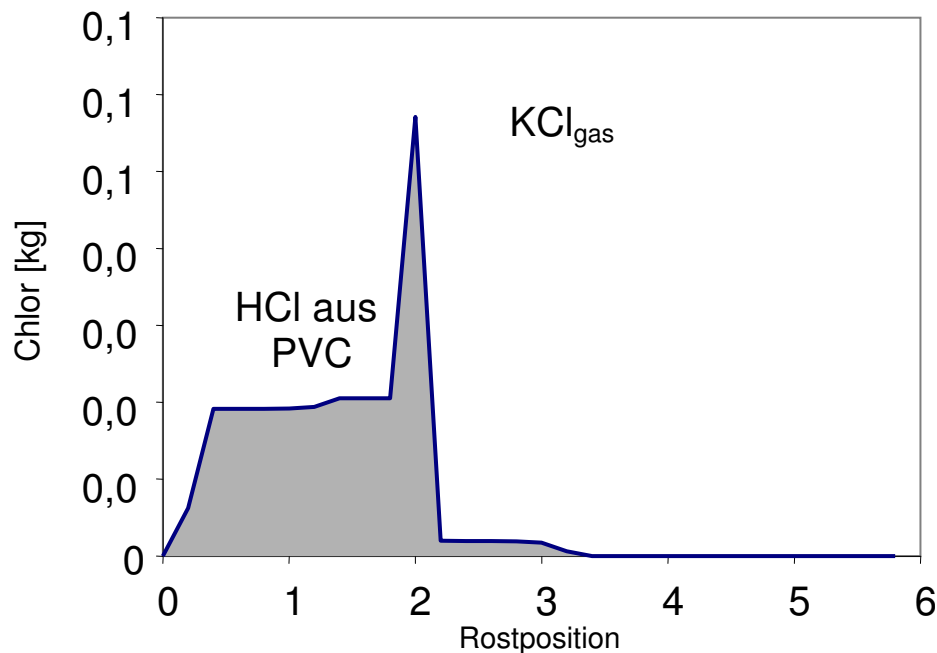


Abb. 7: Freisetzung von Chlorverbindungen auf dem Rost [Marzi, 2006]

Damit können die CFD-Simulationen für die Majoritätskomponenten ggf. auch im Bereich der Minoritätskomponenten (**Abb. 8**) präzisere Aussagen über die Verhältnisse in realen Anlagen liefern. Derzeit passen jedoch die Ergebnisse dieser Berechnungen aus der Kopplung mit Gleichgewichtsprogrammen noch nicht mit ge-



messenen Daten [Deuring, 2006] zusammen [Warnecke, 2005], [Weghaus, 2006] (Abb. 9 und 10). Für eine realitätsnahe Aussage sind somit noch erhebliche Anstrengungen hinsichtlich Stoffdaten-Gewinnung und Bewertung der Einflüsse der Kinetik zur Beschreibung der flugfähigen Aerosole zu unternehmen.

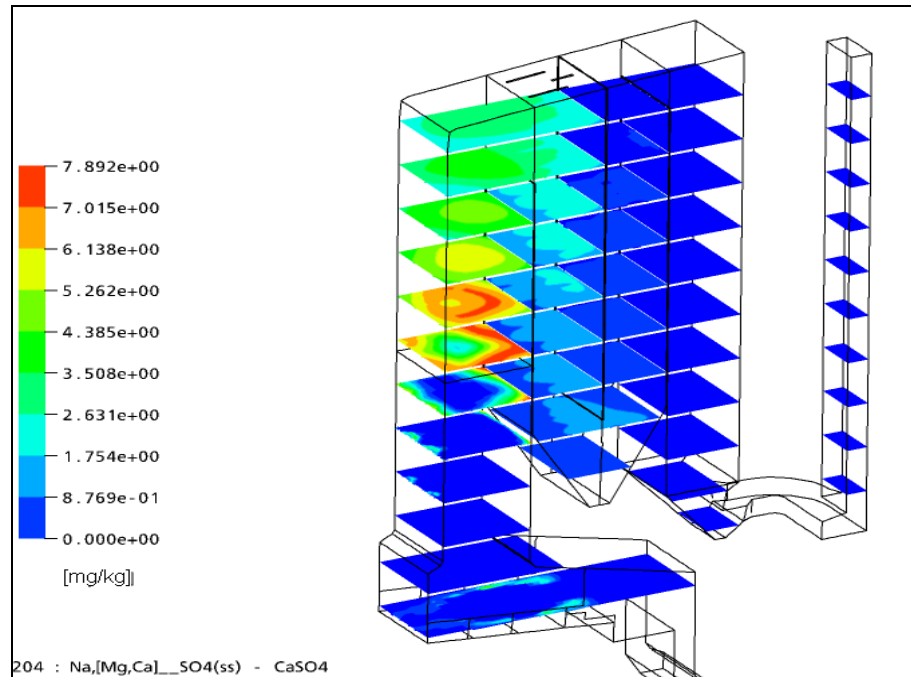


Abb. 8: Berechnung von Minoritätskomponenten am Beispiel von Na,(Mg,Ca)-SO4 (ss) – CaSO4 mittels CFX-ChemApp(FactSage)-Kopplung [Weghaus, 2006]

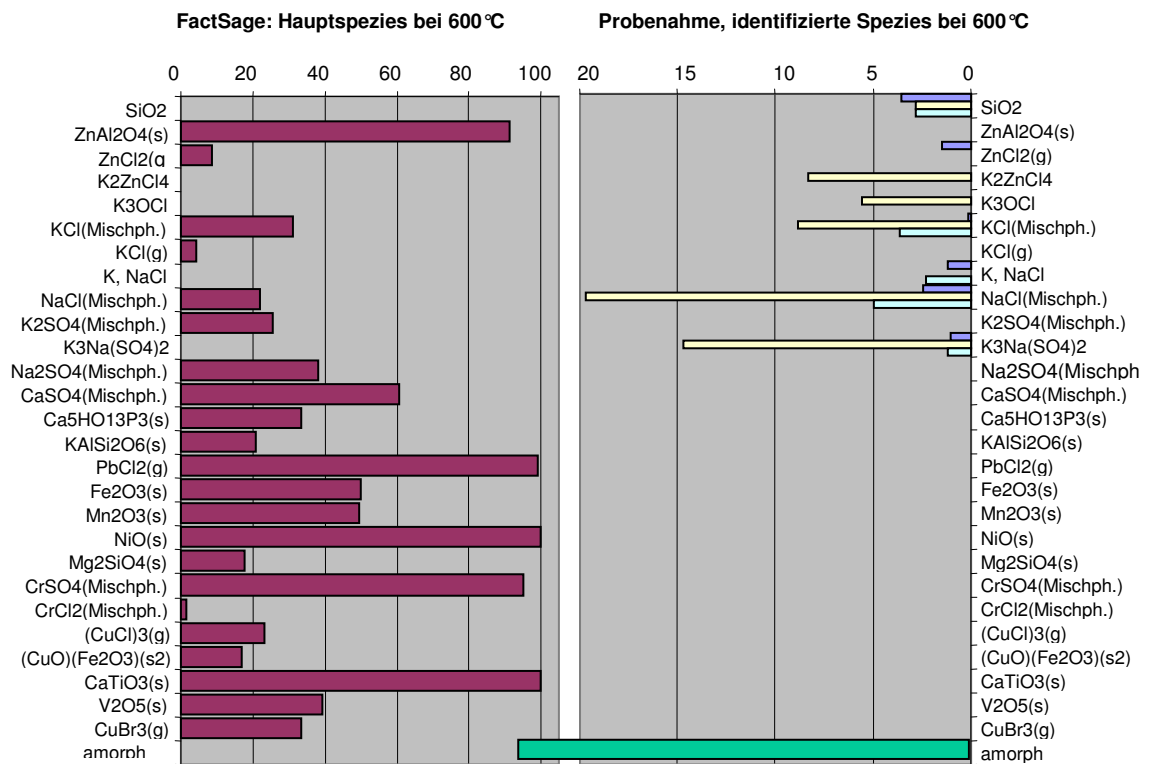


Abb. 9: Vergleich von berechneten (links) und gemessenen (rechts – Dank an Frau PD Dr. Heuss-Aßbichler, Univ. München) Spezies [Weghaus, 2006]



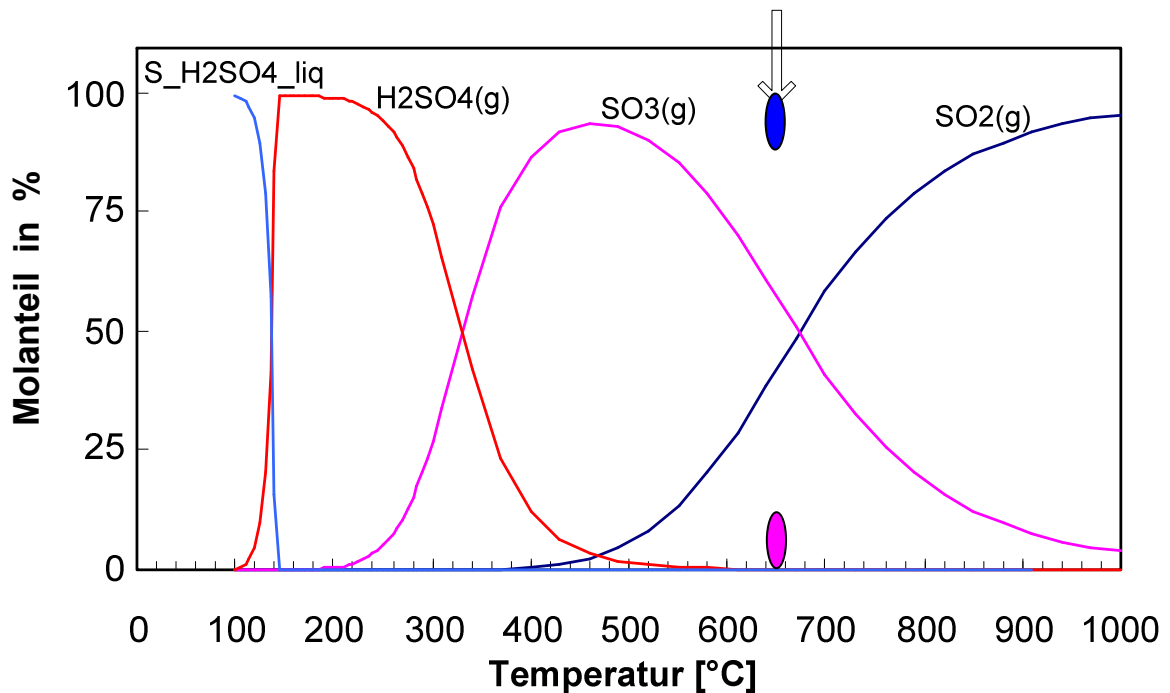


Abb. 10: Vergleich von im Projekt „EFRE-Korr“ berechneten (Kurven) und gemessenen (Ovale) H₂SO₄/SO₂/SO₃-Werten – EFRE-Korr-Projektergebnisse von H. Nordsieck [Warnecke, 2005]

Andererseits folgen die Messungen grundsätzlich in der richtigen Tendenz den Gleichgewichtsberechnungen, die beispielsweise eine weitgehende Sulfatierung der Partikel vorher sagen (**Abb. 11**).

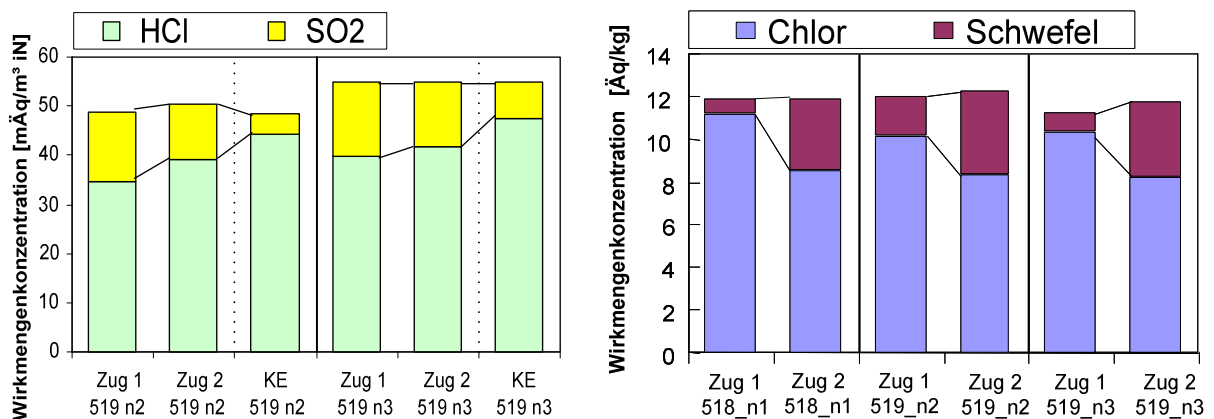


Abb. 11: „Desulfatierung“ der Gasphase (links) und Sulfatierung der Fein-Partikelphase (rechts) – EFRE-Korr-Projektergebnisse von H. Nordsieck [Warnecke, 2005]

Diese Aussage ist für die kleineren Partikel (< 1 µm) zutreffend. Bei vielen größeren Partikeln wirkt ein erhöhter Stofftransport-Widerstand innerhalb des Partikels bei den vergleichsweise geringen Verweilzeiten (**Abb. 12**) der Gleichgewichtseinstellung entgegen.



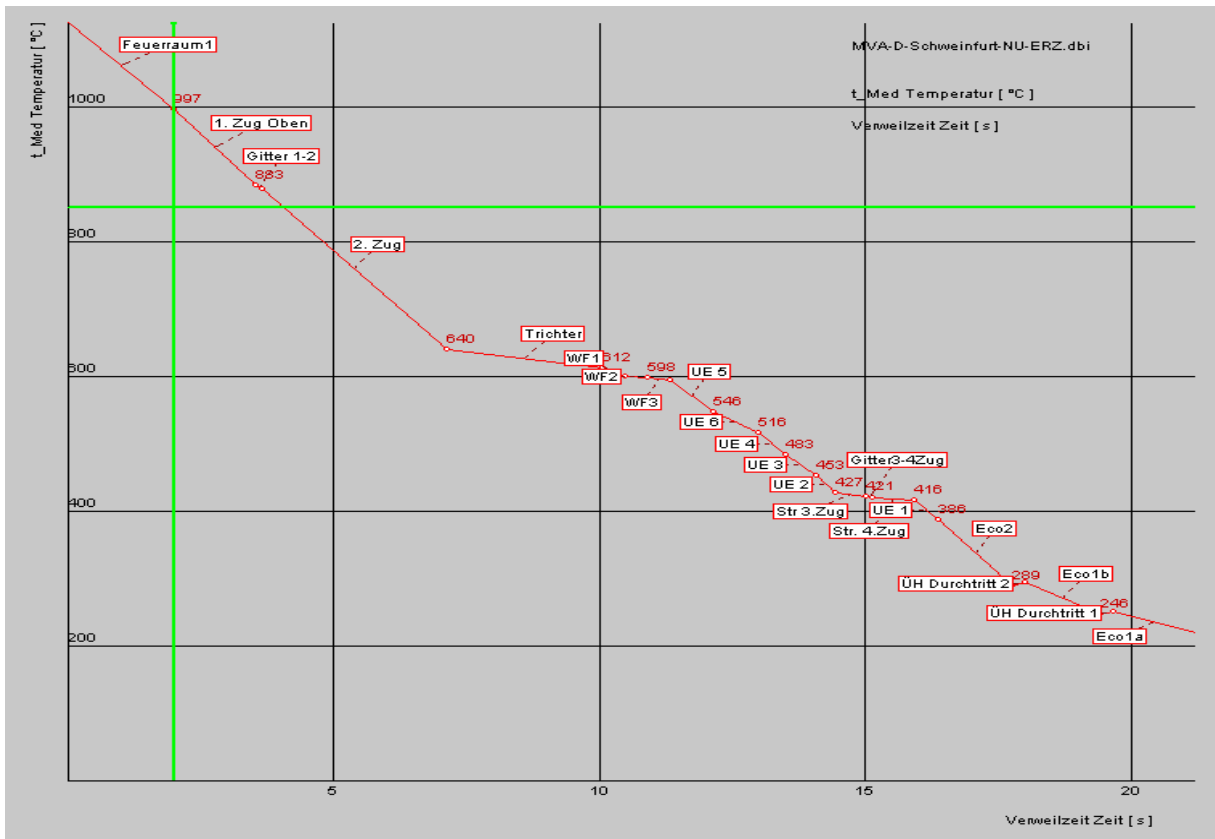


Abb. 12: Mittels des Programms „Boiler Designer“ der Fa. KED berechnete Temperaturen und Verweilzeiten im Kessel einer MVA

Insbesondere bei der Verschiebung in den hinteren Teil des Kessels nimmt die Partikelgröße (**Abb. 13**) zu (damit der Stofftransportwiderstand) und wirkt zusammen mit der Temperaturabsenkung (**Abb. 12**) (und damit der Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit) einer Reaktion in der Flugphase entgegen (**Abb. 14**).

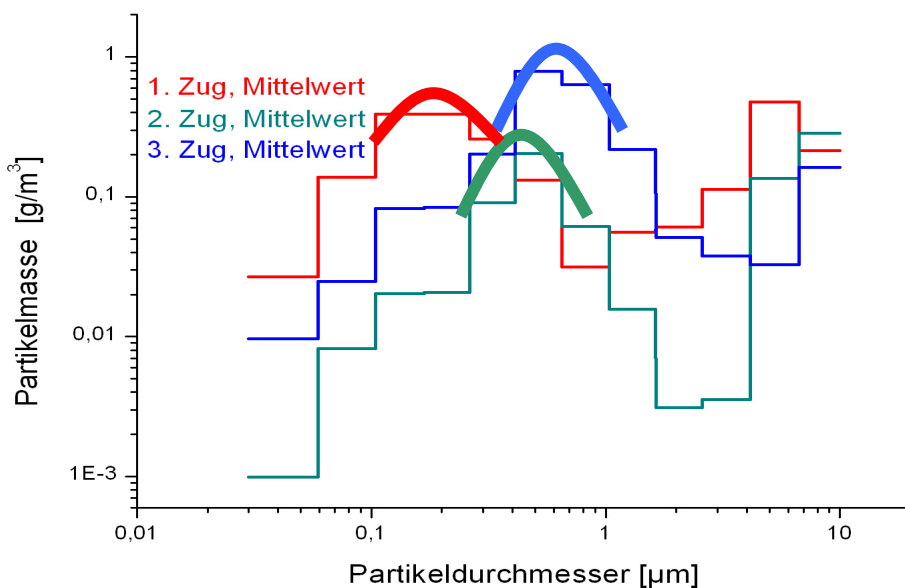


Abb. 13: Veränderung der Partikelgröße über dem Rauchgasweg [Deurling, 2006]



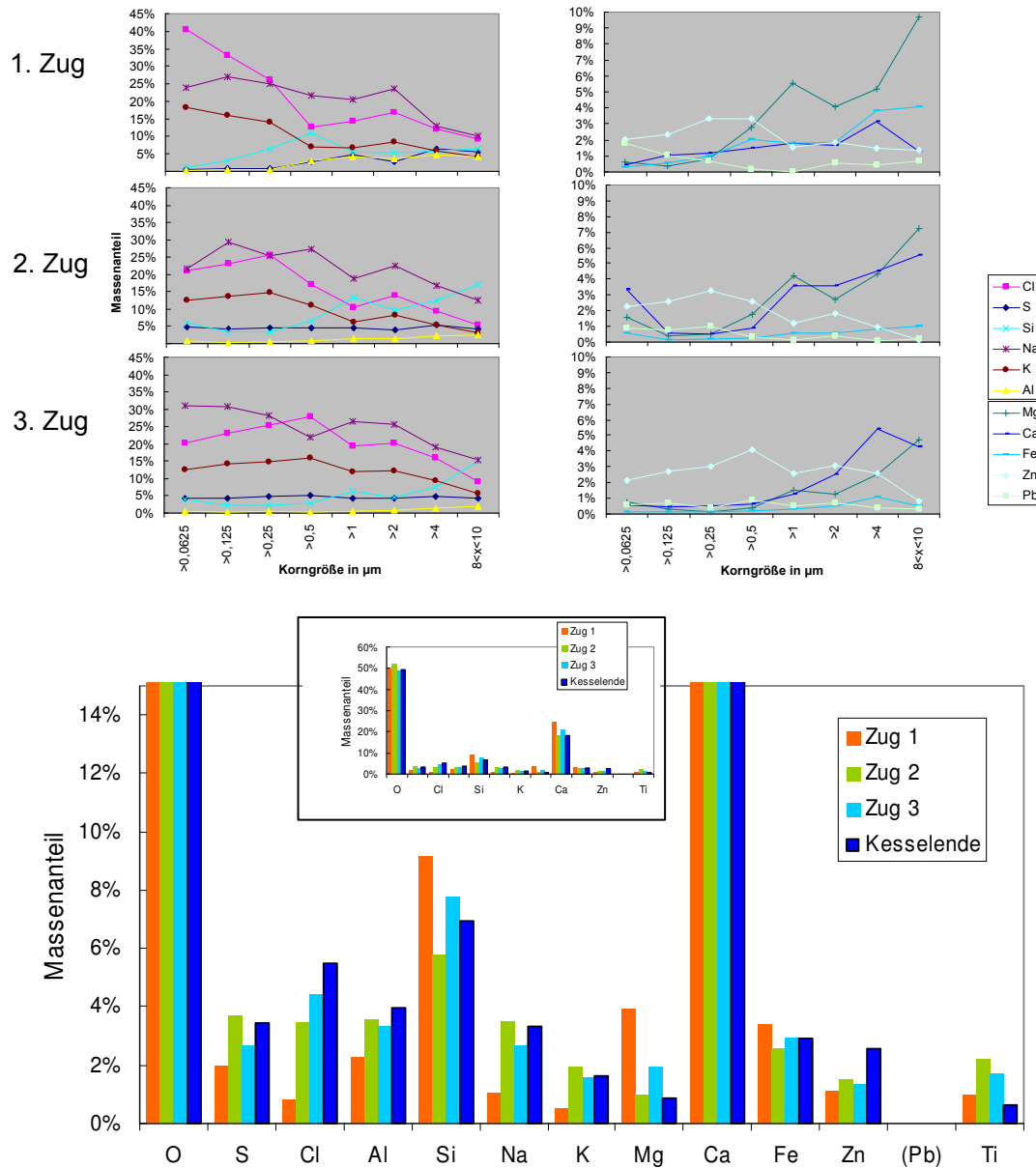


Abb. 14: Feinstaubzusammensetzung (<10 µm) und Grobstaubbzusammensetzung (>10 µm) über dem Rauchgasweg [Deuring, 2006]

Diese Abbildungen geben ein gutes und zuverlässiges (weil statistisch weitgehend abgesichert - allerdings nur für eine MVA) Bild von den Verhältnissen in einem Kessel im „Normalbetrieb“.

Somit liegen erstmals verlässliche Daten über das Geschehen in den Kesselzügen einer Anlage mit hochbelasteten Brennstoffen vor.



Selbstverständlich liegt es nun nahe Variationen zu untersuchen, damit das Verständnis der Vorgänge verbessert werden kann. Weitere Untersuchungen werden bereits durchgeführt. Einen Überblick über neueste Ergebnisse zeigt **Abb. 15.**, die den Einfluss von verschiedenen Betriebszuständen darlegt:

- 1.) Verminderung des Rezi-Volumenstromes
- 2.) Erhöhung der Primärluft in den vorderen Zonen („kurzes Feuer“).

Diese Ergebnisse werden bei [Deuerling, 2006] diskutiert.

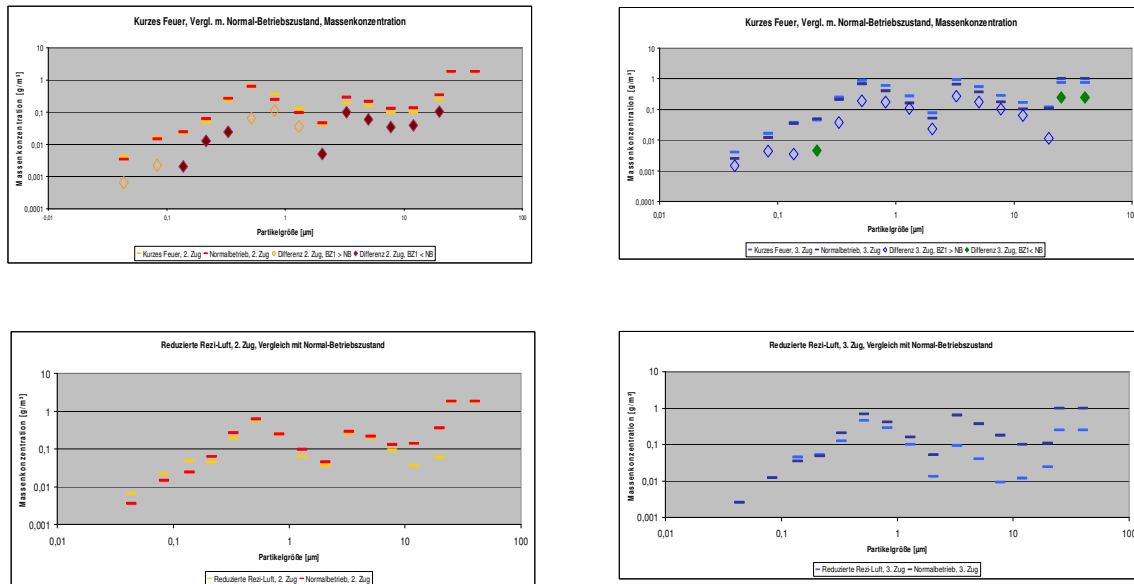


Abb. 15: Variationen in den Betriebszuständen für „kurzes Feuer“ (oben) und „reduzierte Rezi“ (unten) [Deuerling, 2006]

All diese Ergebnisse liefern Informationen für die Vorgänge, die dann als korrosionsrelevant im Belag und der Rohroberfläche angesehen werden.

5 Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront

Während die vorstehenden Untersuchungen relativ weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht liegen, liefern die gemessenen Belags- und Korrosionsprodukt-Zusammensetzungen weitaus bessere Übereinstimmungen mit den Gleichgewichtsberechnungen als die Flugphase [Horn, 2006]. Hier kommen vor allem die Verweilzeiten der Beläge mit mehreren tausend Stunden der thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung entgegen, die zu typischen Belagszusammensetzungen führen (**Tab. 2**). Für den größten Teil der Beläge gilt diese lange Verweilzeit im Kessel. Die Arbeiten von [Harpeng, 2005b] dokumentieren, dass der Belagsaufbau weitgehend kontinuierlich ist, zumindest ohne merkliche Zerstörung eines einmal gebildeten Belages ist, was zu einer „Netto-Belags-Bildung“ führt (**Abb. 16**). Eine einfache Überschlag-Rechnung zeigt, dass die Netto-Belagbildung bei einer Belagdicke von 2 cm am Überhitzer nach 4.000 h ein stündliches Wachstum von etwa 5 µm haben muss. Dies entspricht etwa 5 Netto-Lagen von Partikeln (s.o.). [Deuerling, 2006] konnte zeigen, dass im Rußblase-Zyklus die Abreinigung zu einem erheblichen Anstieg der



Partikelfracht führt. **Abb. 17** illustriert die Veränderung der Partikelmengen beim Rußblasen in Relation zum Normalbetrieb. Offensichtlich werden die Partikel der Größenklasse 1 - 5 µm bevorzugt beim Rußblasen abgereinigt und in die hinteren Kesselzüge transportiert. **Tab. 3** stellt die Ergebnisse einer Betrachtung der Brutto-, Netto- und Tara-Belagsmengen dar. Dabei bleibt die Nettomenge am Ende eines Reinigungszyklusses am Rohr haften, die Taramenge hat gehaftet, wird aber durch Online-Reinigung abgereinigt (findet sich sowohl am Kesselende, als auch im Trichter 2./3. Zug) und die Bruttomenge ist die gesamte am Belag innerhalb eines Rußblase-Zyklusses (allgemein 8 h) anhaftende Aerosolmenge bestehend aus Netto- und Tara-Menge.

Tab. 2: Typische Belag-Element-Zusammensetzungen, angegeben als Oxide, aus 25 Analysen aus [Harpeng, 2006]

	FR- RSW	Z1-Mi- FF	Z1-Mi- Ro	Z2-Mi	VK- VK-ÜH	VK- ECO	HK-Z3- Mi	HK- HK-ÜH	HK- ECO	Mittel
% nach RFA (Mittelwerte)										
SiO ₂	31,1	16,1	10,8	7,2	5,9	8,5	7,5	6,2	6,5	11,1
TiO ₂	2,4	1,9	1,3	1,0	0,9	1,1	1,0	0,9	0,5	1,2
Al ₂ O ₃	9,7	6,2	4,4	2,9	2,6	3,4	3,0	2,7	1,7	4,1
Fe ₂ O ₃	8,3	5,3	3,8	2,8	3,4	3,3	1,9	4,9	2,2	4,0
CaO	32,5	28,2	25,7	18,1	23,8	18,8	20,9	23,2	9,7	22,3
MgO	2,6	1,9	1,4	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	0,7	1,3
K ₂ O	1,3	4,6	6,1	9,5	7,2	9,6	7,7	6,5	13,3	7,3
Na ₂ O	1,8	4,5	4,4	6,0	5,9	7,5	5,8	5,1	11,3	5,8
SO ₃	3,1	21,2	25,4	35,6	38,3	29,3	33,6	35,1	36,5	28,7
Cl	1,0	2,9	5,5	3,6	3,4	5,7	5,5	5,5	5,0	4,2
ZnO	1,3	3,0	3,3	5,4	3,7	5,6	5,6	3,9	7,0	4,3
PbO	0,1	0,3	4,7	4,5	1,3	2,4	4,5	3,1	2,7	2,6
P ₂ O ₅	2,5	2,1	1,5	0,9	1,0	1,1	0,9	0,8	0,7	1,3
Summe	97,7	98,4	98,2	98,4	98,4	97,4	98,9	99,1	97,9	98,3

	FR- RSW	Z1-Mi- FF	Z1-Mi- Ro	Z2-Mi	VK- VK-ÜH	VK- ECO	HK-Z3- Mi	HK- HK-ÜH	HK- ECO	Mittel
Standardabweichung der Messwerte vom Mittelwert										
SiO ₂	7,5	7,8	5,2	3,3	2,7	3,5	1,9	2,2	2,7	4,1
TiO ₂	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,7	0,5	0,3	0,2	0,5
Al ₂ O ₃	2,3	2,6	2,1	1,7	1,3	2,1	1,7	0,9	1,1	1,7
Fe ₂ O ₃	4,5	2,7	1,9	1,4	2,0	1,9	0,6	6,5	1,9	2,6
CaO	7,2	6,7	8,3	7,5	7,3	9,5	8,0	7,2	4,1	7,3
MgO	0,8	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,6	0,5
K ₂ O	0,6	2,2	2,7	3,6	3,3	4,8	2,9	2,4	3,7	2,9
Na ₂ O	1,0	2,2	1,7	1,9	3,6	3,8	2,3	2,0	3,4	2,4
SO ₃	2,7	10,9	9,6	7,1	6,9	9,1	5,3	6,8	5,9	7,1
Cl	0,8	2,9	3,9	5,5	3,4	4,5	4,8	4,6	4,1	3,8
ZnO	0,7	1,0	1,6	2,6	2,0	3,2	3,4	1,9	2,2	2,1
PbO	0,1	0,6	7,2	5,0	1,7	2,2	3,8	4,0	1,2	2,9
P ₂ O ₅	2,2	1,9	1,2	0,6	0,6	0,5	0,3	0,2	0,2	0,9
Mittel	2,4	3,3	3,6	3,2	2,7	3,6	2,8	3,0	2,4	

(FR = Feuerraum, RSW = rechte Seitenwand, Z = Zug, FF = Feuerfest, Mi = Mitte, Ro = Rost, ÜH = Überhitzer, Eco = Economizer, VK = Vertikalkessel, HK = Horizontalkessel)



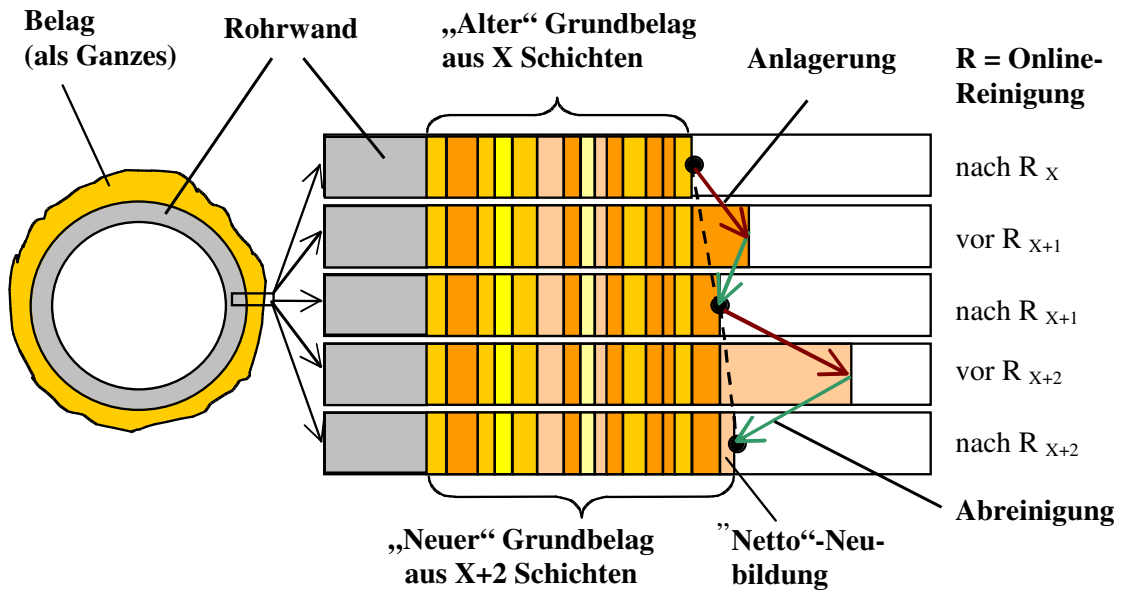


Abb. 16: Netto-Belags-Bildungs-Modell [Harpeng, 2005b]

Tab. 3: Gerundete Belagsmassen und -dicken vor und nach dem Reinigungszyklus – EFRE-Korr-Projektarbeit von H. Nordsieck und R. Warnecke (Randbedingungen: mittlere Porosität = 0,5; Dichte = 2 kg/dm³; Belagsdicke nach 4.000 Bh = 20 mm; Heizfläche = 150 m²; Verfügbarkeit = 7.600 Bh; RB-Zyklen = 8 h; u.a.)

		Belags-Masse	Belags-Dicke
Netto		60 kg	40 µm
Tara	Flugasche	84 kg	56 µm
	Kesselasche 2./3. Zug	84 kg	56 µm
Brutto		228 kg	152 µm

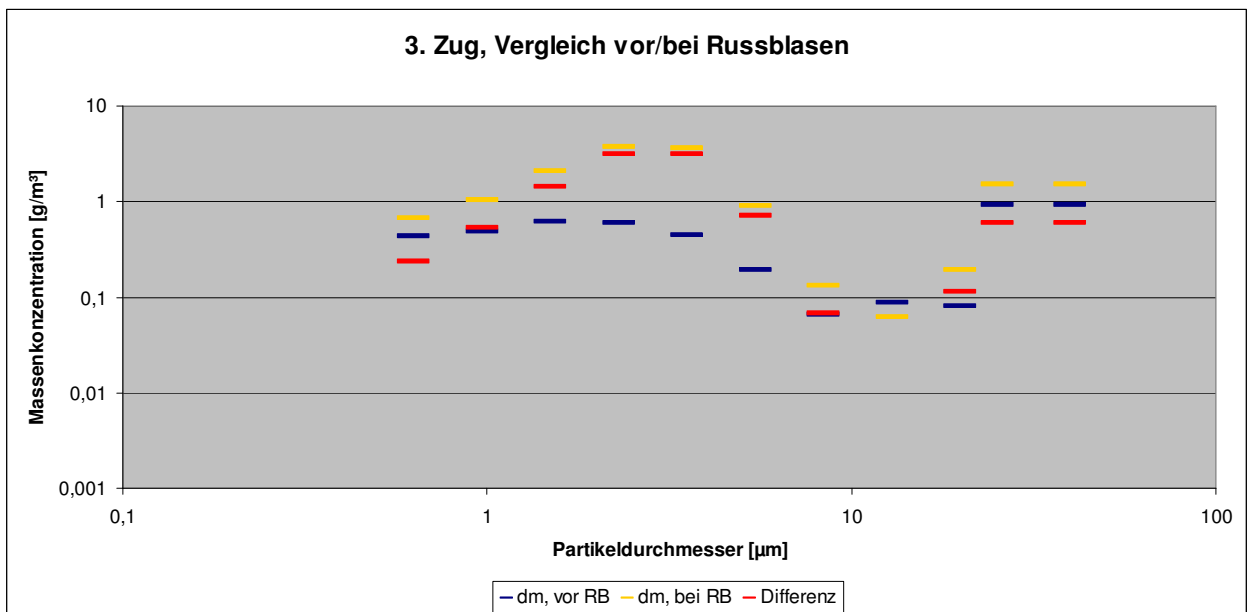


Abb. 17: Veränderung der Partikelmengen beim Rußblasen in Relation zum Normalbetrieb [Deurling, 2006]



Für die Vorgänge im Belag sind besonders die Sulfatierungspotenziale, die aus den Mengen der abgeschiedenen Aerosole resultieren, interessant. Zum einen steht noch aus, die potentielle Wärmefreisetzung durch die exotherme Sulfatierung [Warnecke, 2004b] und zum anderen den Brutto-Belagsaufbau [Harpeng, 2005a] zu quantifizieren, was durch die neuen Messungen von [Deuerling, 2006] nun möglich ist. Die sich aus **Tab. 3** ergebenden Massen und die gemessenen Änderungen im Chlorgehalt zwischen normalem Flugstaub (rund 19 Mas.-%) und Flugstaub beim Rußblasen bzw. im Kesseltrichter 2./3. Zug (rund 8 Mas.-%) [Deuerling, 2006] führen zu den folgenden Zahlen:

- rund 5 kW mittlere Wärmeeinbringung im Bereich der End-ÜH
- rund 1 % Erhöhung der lokalen Wärmeeinbringung am End-ÜH
- rund 0,1 kW/m² lokaler Wärmeleistung am End-ÜH.

Im Rahmen der Ungenauigkeiten der wärmetechnischen Berechnungen, insbesondere bei der Festlegung von s/λ bzw. der Abwertung der Heizflächen, spielt damit die Sulfatierung eine zu vernachlässigende Rolle, obwohl die Wärmemengen nicht unerheblich sind. Wie stark temporäre Schwankungen diese Wärmemengen nach oben und unten verschieben bleibt noch unklar. Da die Partikel nicht homogen verteilt sind, können nichtsdestotrotz lokal erhebliche Temperaturen auftreten.

Abgesehen vom exothermen Beitrag zur wärmetechnischen Betrachtung werden durch die Sulfatierung im Belag dort auch noch die Chlorgehalte erhöht und können einen Beitrag zur Korrosion leisten.

Die hohe Porosität der Beläge (**Abb. 18**) außerhalb der direkten Korrosionsfront zeigen, dass der äußere Belag keine Diffusionssperre für Gase darstellt, allerdings ein Filter für flüssige und feste Aerosole sein muss.

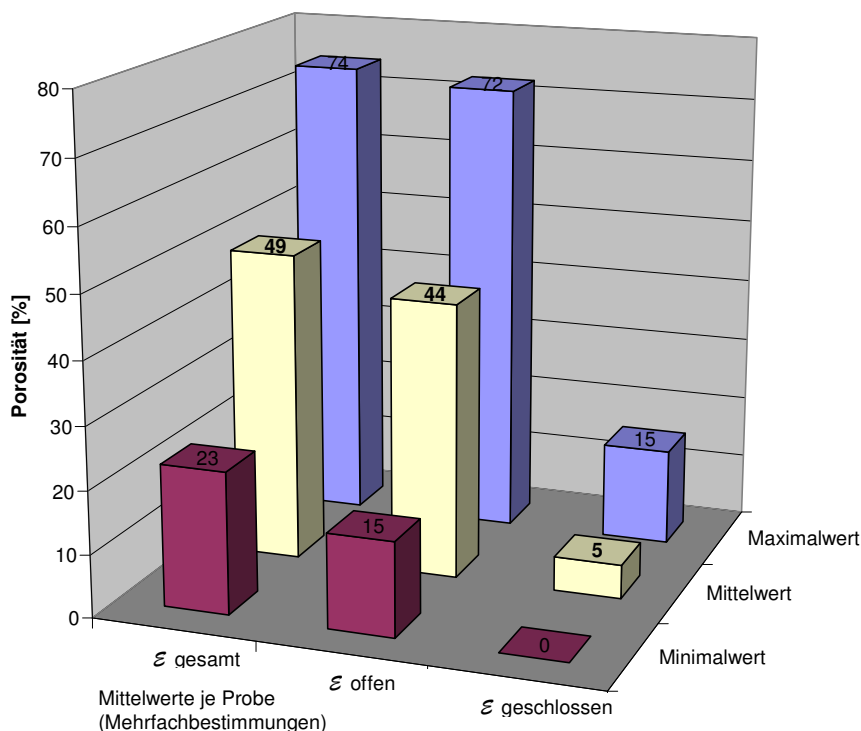


Abb. 18: Porosität von Belägen in MVA [Harpeng, 2005b]



Im rohrwandnahen Bereich findet allerdings offensichtlich eine Stabilisierung und Verdichtung der Strukturen statt. Untersuchungen mit einer Korrosionssonde, die in Langzeitauslagerungen die gleichen Strukturen aufwies wie die in der Anlage verbauten Rohre, zeigte, dass sich die Grenzschicht an der Korrosionsfront statistisch sicher ähnlich aufbaut. **Abbildung 19** zeigt, wie die an Probenringen auf der Sonde bestimmten Eisenchlorid- und Eisenoxid-Schichten nach einer „Inkubationszeit“ eine maximale Schichtdicke erreichen und nicht weiter wachsen, während die Abzehrung weiter voranschreitet [Haider, 2005]. Das bedeutet, dass das Eisenoxid auf der Belagsseite abgebaut werden muss. Die Erhöhung des Anteils von Alkalien (K, Na) auf der der Korrosionsfront zugewandten Seite [Harpeng, 2006] eröffnet die Möglichkeit, dass diese Stoffe dort zu Beginn bevorzugt abgelagert worden sind oder gasförmige Chloride durch den Belag dorthin gelangt sind.

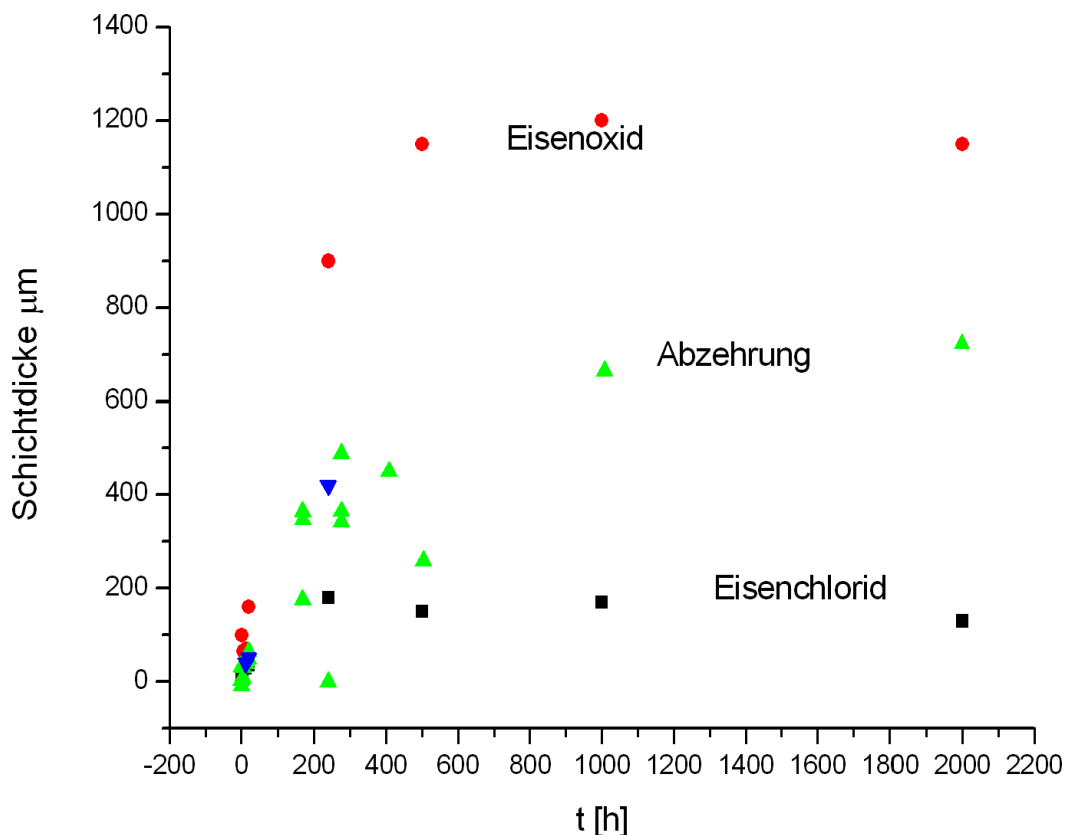


Abb. 19: Korrosions-Schichtdickendiagramm [Haider, 2005]

Mittels Integration einer Messeinrichtung für den Korrosionsstrom konnte die Korrelation des Korrosionsstromes mit der Abzehrung hergestellt werden (**Abb. 20**), die sich vergleichbar zu der Abzehrung verhielt.

Der Korrosionsstrom korrelierte ferner mit Schwankungen der Betriebsdaten der Anlage [Haider, 2005]. Neuere Untersuchungen zeigen die Variabilität der Korrosion mit der Änderung der Rohrwand-Temperatur (**Abb. 21**). Die Reduzierung der Temperatur führt zu einer deutlichen Absenkung des Korrosionsstromes, was den phänomenologischen Beobachtungen aus der Praxis entspricht. **Hierbei wird deutlich, dass mittels der Korrosionssonde die Bewertung von Betriebszuständen und Anlagenparametern möglich wird.**



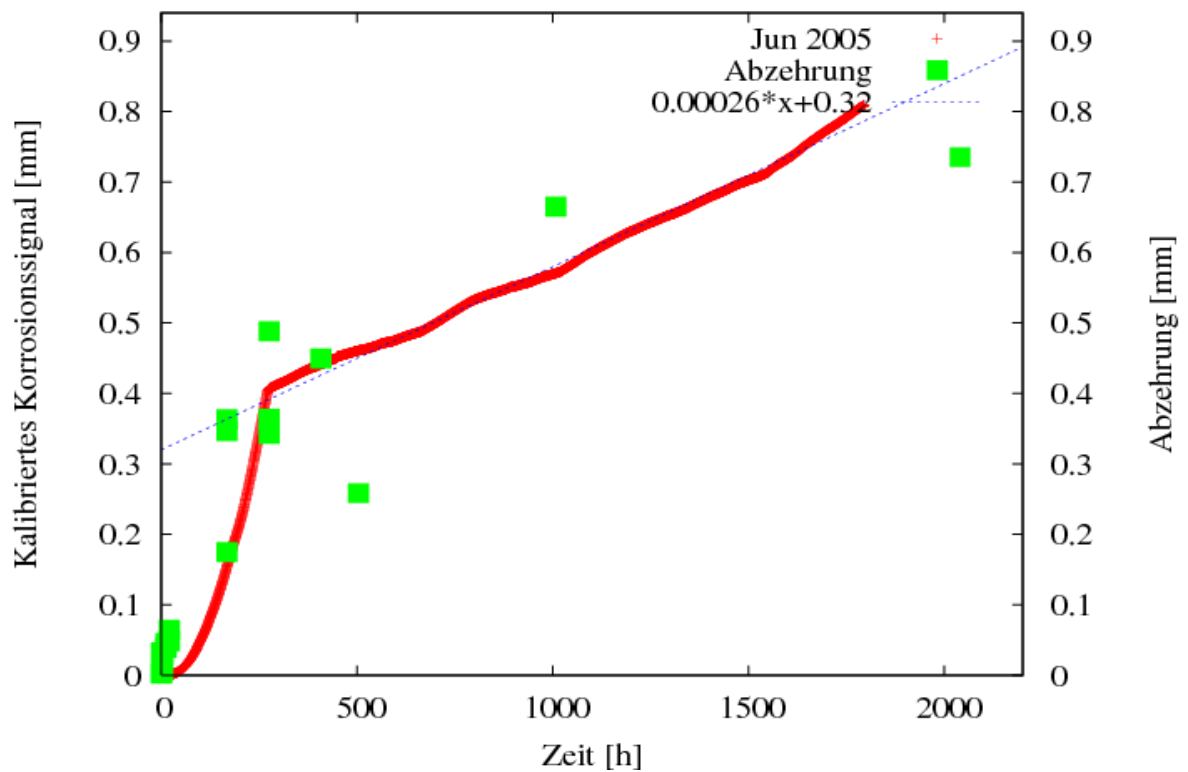


Abb. 20: Korrelation mit des Korrosionsstromes mit der Abzehrung [Haider, 2006]

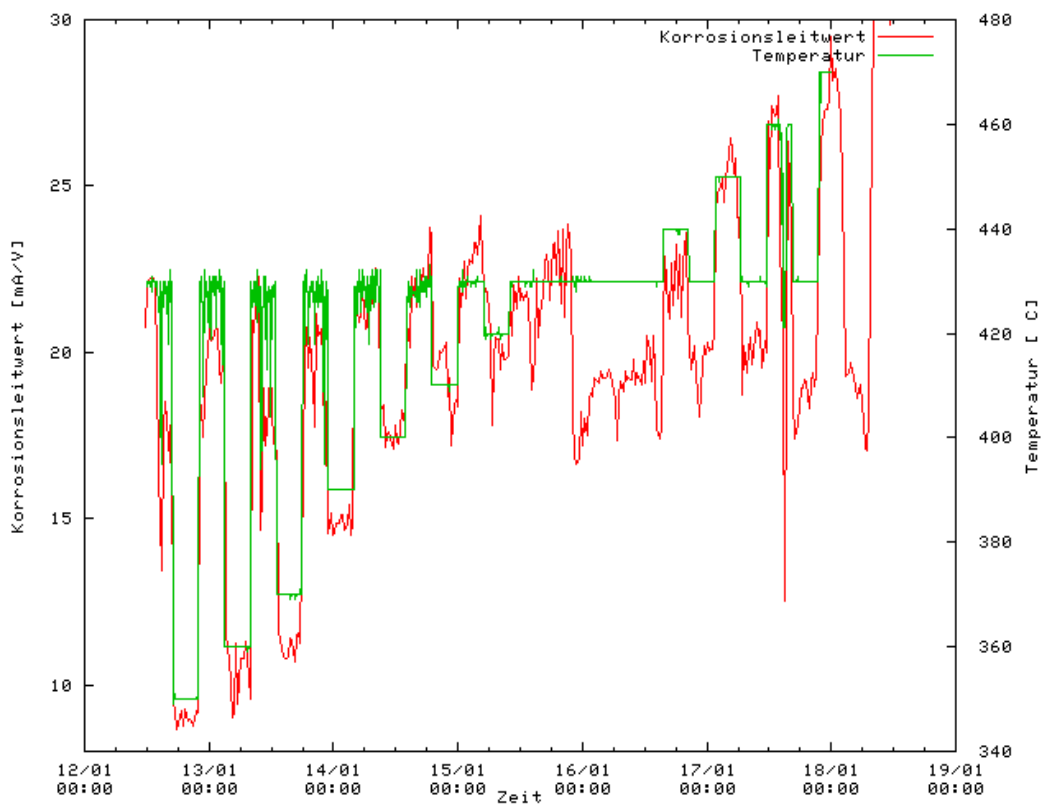


Abb. 21: Korrelation des Korrosionsstromes mit der Änderung der Rohrwandtemperatur [Haider, 2006]



Wie bereits erwähnt ist die Berechnungen mittels Gleichgewichtsprogrammen innerhalb von Belägen bzw. der Korrosionsgrenzschicht sinnvoll und lohnend. Besonders für Überlegungen für ein Korrosions-Modell können Modell-Vorstellungen überprüft werden. Ein Beispiel ist die Untersuchung verschiedener Alkali-/Erdalkali-Spezies auf die Bildung von gemeinsamen Phasen mit dem Grundwerkstoff (**Abb. 22**), um die offene Frage nach:

- den ersten Reaktionsschritten bei der Korrosion und
- der Frage, welchen Einfluss die Rauchgasatmosphäre auf das lokale Korrosionsgeschehen hat.

Diese beiden Fragen sind derzeit die drängendsten und müssen für das Verständnis der Korrosion beantwortet werden.

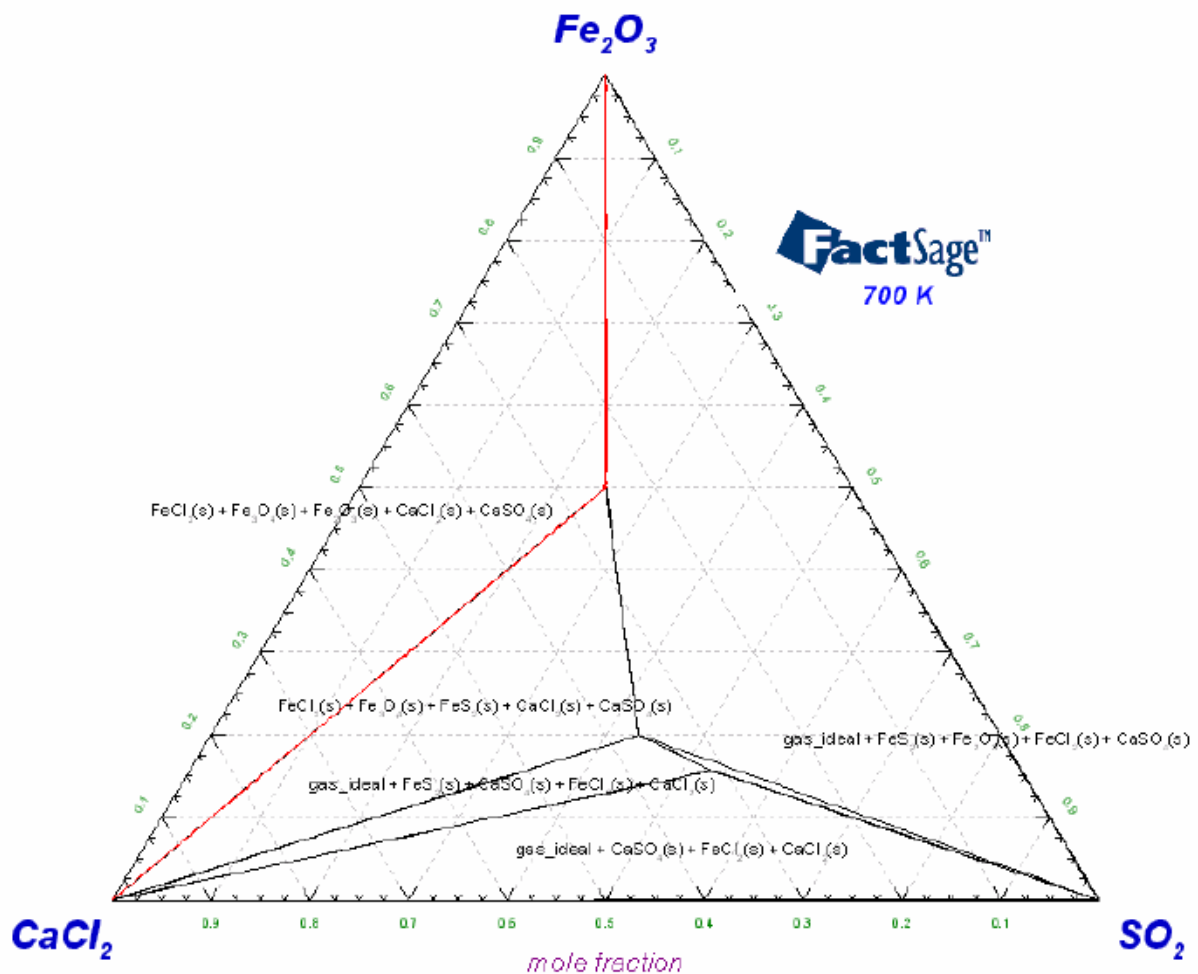


Abb. 22: Phasendiagramm aus der Gleichgewichtsberechnung für das System Fe_2O_3 - CaCl_2 - SO_2 [Horn, 2006]



6 Auswertung der Beobachtungen - Zusammenfassung

Ein Korrosionsmodell ist in Kurzform wie folgt vorstellbar:

1. Umsetzung in der Feuerung entscheidet über die Menge der korrosiv wirkenden Schadstoffe (die „bösen Buben“)
2. Auf dem Rauchgasweg zum Belag findet je nach Kessel mehr oder weniger Veränderung der „bösen Buben“ statt.
3. Die Menge der haftfähigen Stäube kann auf der Außenseite des Belages abgedeckte Schichten (bis 50 Schichten im Rahmen eines Online-Reinigungszyklusses) von Aerosolen bilden, die bei der Sulfatierung Cl abgeben – ferner können gasförmige Chloride (auch Cl₂) durch den äußeren Belag bis zur Korrosionsfront dringen und dort Eisenoxid abbauen.
4. Damit die Eisen-Chloride existieren können, ist offensichtlich die Begrenzung des Sauerstoff-Angebotes notwendig. Dies setzt relativ dichte Schichten vor dem Rohrwerkstoff voraus (oder große Sauerstoffverbraucher in dem Bereich). Für die Schichtveränderung und damit Abschottung von Sauerstoff spricht die „Inkubationszeit“ bei der Messung des Korrosionsstromes.
5. Der Abbau von Eisenoxid spricht für eine Wechselwirkung der Korrosion mit dem umgebenden Rauchgas.

Aus letzterer Aussage leitet sich als mögliche Maßnahme die Abscheidung von „bösen Buben“ aus dem Rauchgas her. Dazu wird angedacht eine Schadstofffalle vorzusehen [Müller, 2006], an der insbesondere die besonders haftfähigen Chloride abgefangen werden (**Abb. 23**). Damit die Schadstofffalle wirksam bleibt ist eine besonders effektive Online-Reinigungseinrichtung vorzusehen.

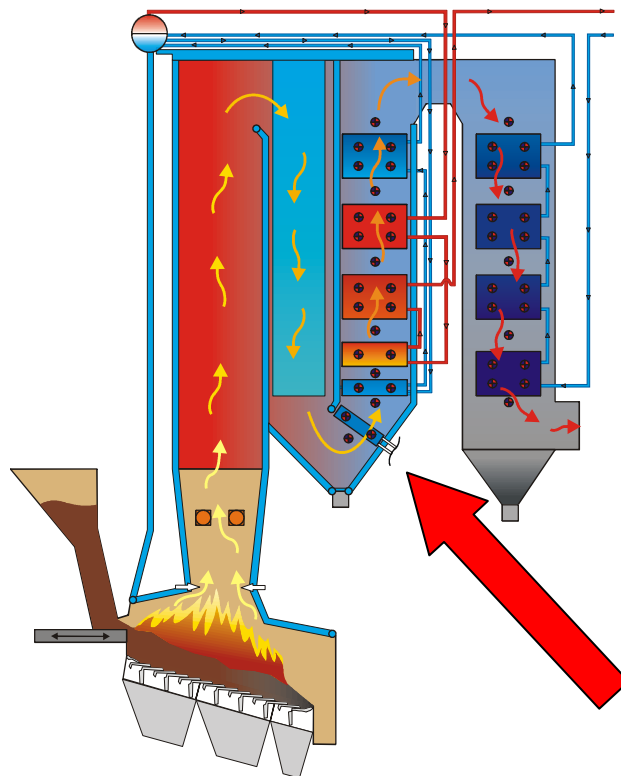


Abb. 23: GKS-Schadstofffalle mit effektiver Online-Reinigung



7 Literatur

[BACHHIESL, 2001] BACHHIESL, M. ET AL., *UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCHEN VERWERTUNG VON BIOMASSE UND HEIZWERTREICHEN ABFALLFRAKTIONEN ALS SEKUNDÄRBRENNSTOFFE IN WÄRMEDIAKTWERKEN*, SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNG IM VERBUND NR. 73, OKTOBER 2001

[BENKER, 2005] BENKER, B.; HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Deposition und Permeation. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[CIT-PLUS, 2002] EURO CHLOR: Anwendungsgebiete für Chlor - Chlorproduktion in Westeuropa in 2000. In: CIT-Plus, 03/2002

[DEUERLING, 2006] DEUERLING, CHR.; MAGUHN, J.; NORDSIECK, H.; ZIMMERMANN, R.; WARNECKE, R.: Einfluss geänderter Betriebszustände auf die Gas- und Partikelphase in Leertügen von MVA. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[HAIDER, 2005] HAIDER, F.; WALDMANN, B.; HORN, S.; WARNECKE, R.: Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[HARPENG, 2005A] HARPENG, J.; VODEGEL, S.; WARNECKE, R.: Beurteilung der Online-Belagsabreinigung durch Rußbläser und Klopfer. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[HARPENG, 2005B] HARPENG, J.: Instationäre Belagsbildung. In: CUTEC (Hrsg.): *Abschlußbericht für gleichnamiges von der VGB-Forschungsstiftung unter Nr. 228 gefördertes Projekt*. Clausthal: CUTEC, 2005

[HARPENG, 2006] HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[HORN, 2006] HORN, S.; HAIDER, F.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront – Sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer-Korrosion erforderlich? In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[HUCH, 1966] HUCH, R.: Chlorwasserstoffkorrosionen in Müllverbrennungsanlagen. Brennstoff – Wärme – Kraft 18, S. 76 – 79 (1966)

[KÖHLE, 1966] KÖHLE, H.: Feuerseitige Ablagerungen und Korrosionen bei Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB, (1966), S. 177 – 179

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

[MÜLLER, 2006] MÜLLER, V.; WARNECKE, R.: Verfügbarkeitssteigerung durch technische und organisatorische Maßnahmen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und*



Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[NOWAK, 1966] NOWAK, F.: Korrosionserscheinungen an Müllkesseln. Mitteilungen der VGB (1966), S. 209 – 210

[Schirmer, 2005] Schirmer, M.: *Freisetzungsverhalten von Chlor unter Berücksichtigung von Schwefel- und Alkaligehalt*, 10. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung, Berlin, 2005, S. 295-306

[Vehlow, 1997] Vehlow; Chandler; Eighmy; Hartlen; Hjelmar; Kosson; Sawell; van der Sloot: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. *Studies in Environmental Science* 67, 1997

[WARNECKE, 2003] WARNECKE, R.: Neue Ansätze zum Verständnis der rauchgasseitigen belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen.* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003

[WARNECKE, 2004A] WARNECKE, R.; KAUTZ, K.: Übersicht über die verschiedenen Korrosions-Modelle zur Hochtemperatur-Korrosion. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 04.-05. Mai 2004 in Göttingen.* Düsseldorf: VDI-Verlag, 2004

[WARNECKE, 2004B] WARNECKE, R.: Einfluss von Strömungen und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. In: *VGB-Power Tech 09/2004.* Essen: VGB Power Tech e.V., 2004

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

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

