

Unterschied korrosionsrelevanter Frachten in den Zügen korrosionsarmer und korrosionsreicher Kessel

Hermann Nordsieck¹, Christian Deuerling²
Ragnar Warnecke³

¹BIfA-Umweltinstitut, 86167 Augsburg

²Institut für Ökologische Chemie, Helmholtzzentrum München, 85764 Neuherberg

³GKS Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, 97424 Schweinfurt

VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in
Großfeuerungsanlagen - 2008

Oberhausen, 12.-13-Juni 2008



Korrosion in „Abfall“-verbrennungsanlagen

- Korrosion, insbesondere im Bereich der Überhitzer, ist ein typisches Problem von Kesseln, die mit
 - Abfall,
 - Biomasse oder
 - Ersatzbrennstoffbefeuert werden.
- Zusammenhänge bestehen z.B. zur Brennstoffqualität, Belagsbildung, Temperaturen im Kessel
- Überhitzer- Korrosionsraten können extrem unterschiedlich sein: die Standzeit von End-Überhitzern liegt an verschiedenen Anlagen zwischen 1-2 Jahren und über 10 Jahren
- Aber: Absenken der Dampfparameter ist kein Allheilmittel

Korrosionsrelevante Agenzien

Wodurch werden die großen Unterschiede in den Korrosionsraten verschiedener Verbrennungsanlagen verursacht?

- Brennstoffzusammensetzung?
- Bauweise?
- Betriebsweise?

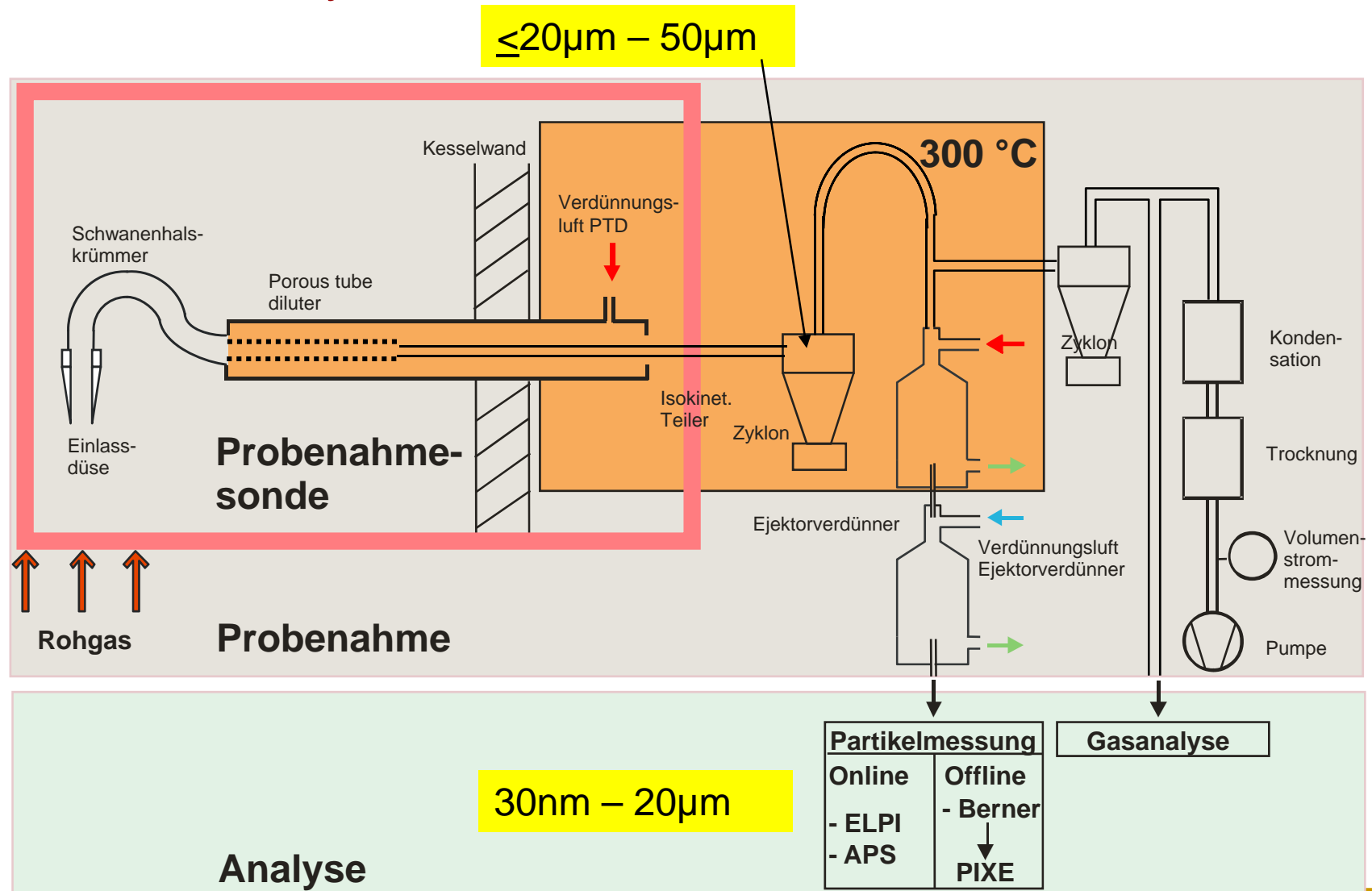
- Gase: HCl, SO₂, CO
- Staubfracht
- Einfluss der Partikelgrößenverteilung
- Unterschiede in der Staubzusammensetzung
- Unterschiede in der Partikelhaftung

Ansatz

- Probenahme von Gas- und Partikelphase
- Minimieren von Probenahmeartefakten
(Verdünnung des Aerosols, schnelles Abkühlen, ,
Vermeiden von Kondensation)
- Abbild über den gesamten Rauchgasweg vom
1. bis 4. Zug
- Untersuchung verschiedener Betriebszustände
- Vergleich verschiedener Anlagen

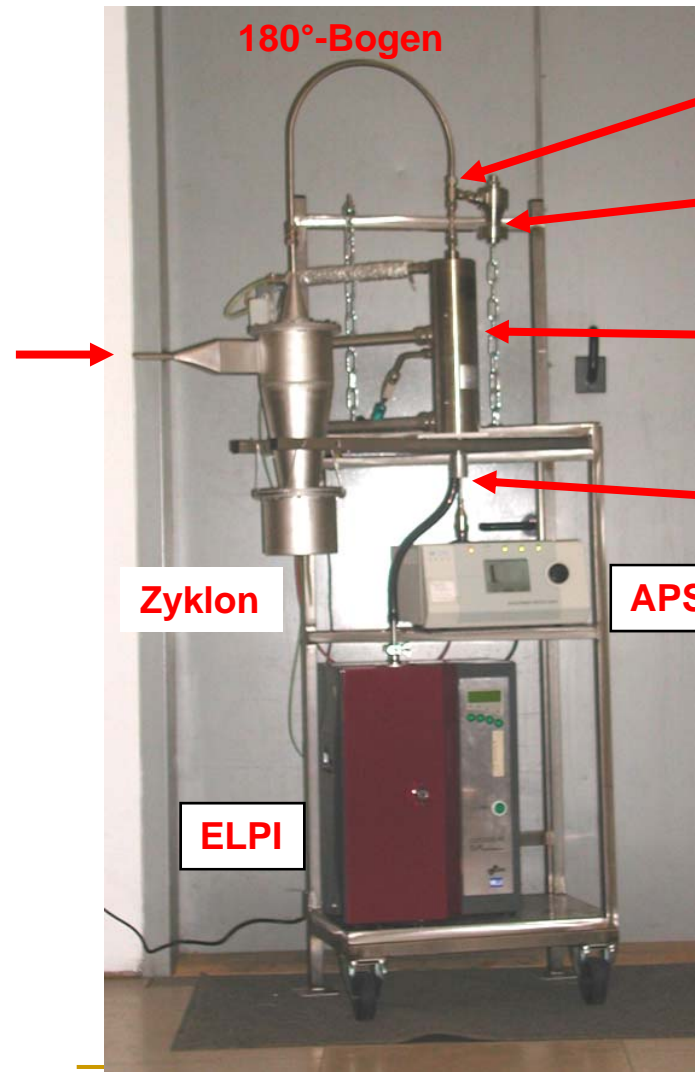
- Datenquelle:
Anlage B, Partikel und Gas im Kesselverlauf: 2-wöchige Messkampagne im
Dezember 2007, Gaszusammensetzung nach Kessel: Betriebsmessungen
Anlage J, Partikel und Gas im Kesselverlauf: mehrere mehrwöchige
Messkampagnen seit 2005, Gaszusammensetzung Kesselaustritt:
zusätzliche „Langzeitmessungen“ Mitte 2007

Probenahmesystem



Aufbau der Analysegeräte (ohne Heizung/Isolierung)

Anschluss der
Probenahme-
Sonde



Isokinetik-Teiler für
Gaszweig - Partikelzweig

Zyklon für Gaszweig

Ejektorkaskade

Isokinetik-Teiler für
APS - ELPI/Berner

Zyklon

APS

ELPI

VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen



bifa
Umweltinstitut



HelmholtzZentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

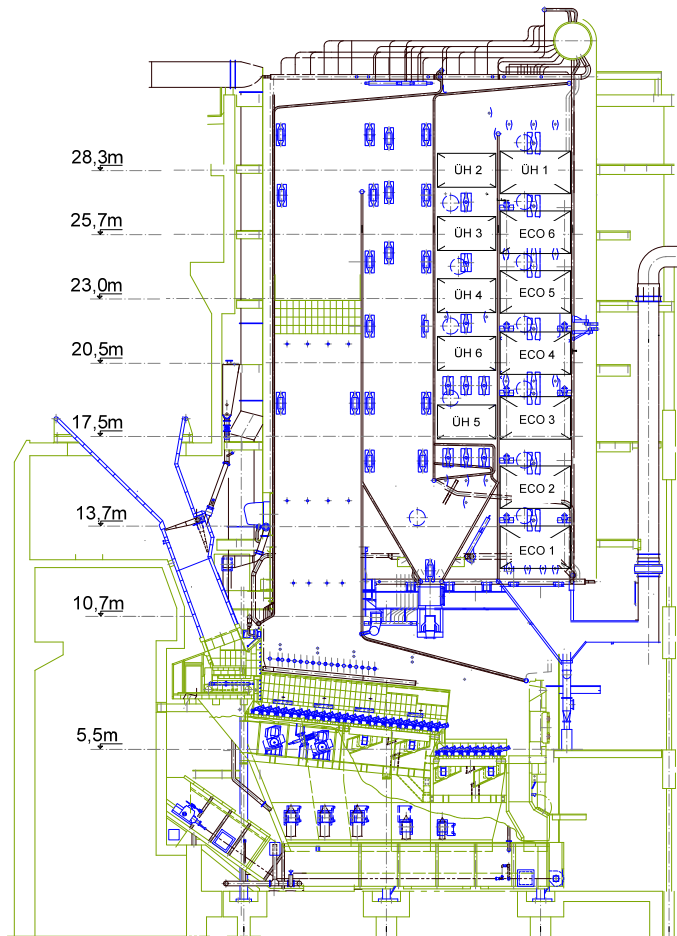


Untersuchte Anlagen

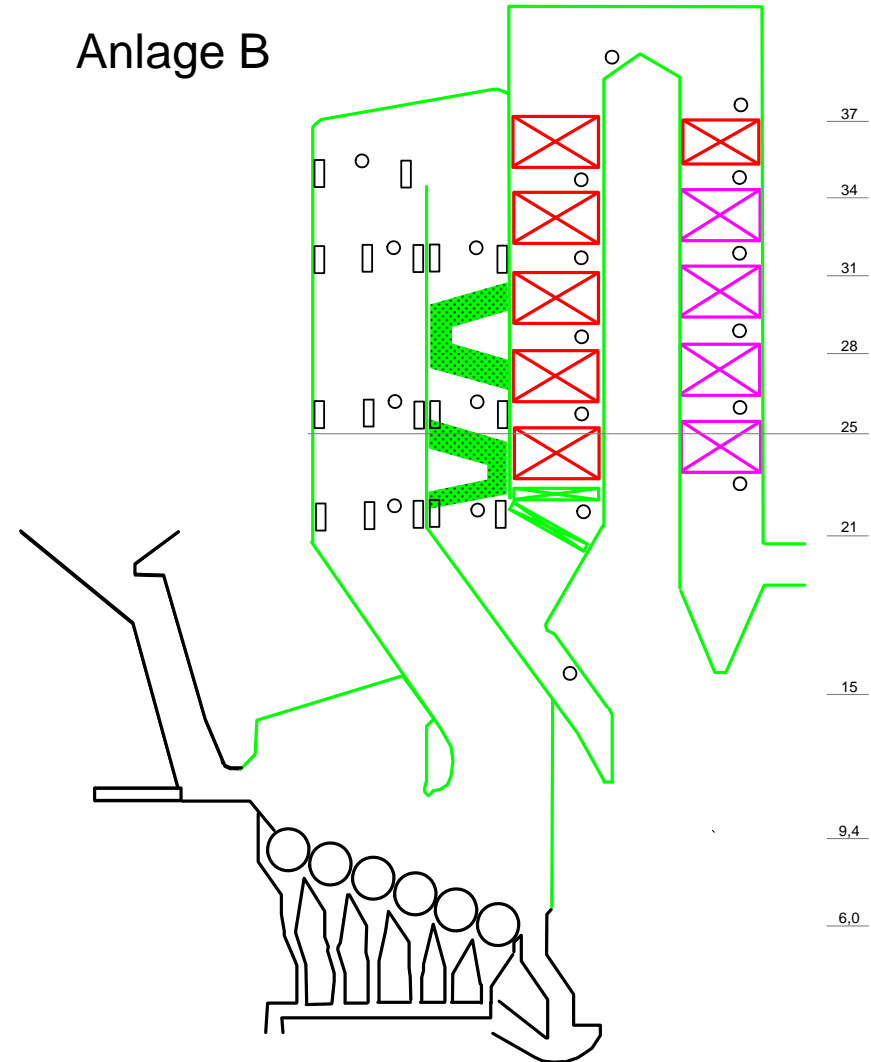
	Anlage B	Anlage J
Brennstoffwärmeleistung	40 MW	20 MW
Dampfparameter	40 bar / 400°C	65 bar / 435 °C
Kesselbauart	4-Zug, vertikal, 1 Leerzug	4-Zug, vertikal 1 Leerzug
Rost, Feuerung	Walzenrost, Gleichstromfeuerung	Vorschubrost, Gegenstromfeuerung
Korrosionsrate der Überhitzer	< 0,05 mm / 1000 h	0,33 mm / 1000 h

Kesselschnitte

Anlage J



Anlage B



VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen



Gase

...können direkt auf das Rohmaterial einwirken oder indirekt durch Reaktionen in Belägen korrosiv wirken.

Chlorwasserstoff (HCl):

Chloridbildung an blankem Metall,
Angriff durch HCl steht in Konkurrenz zur Passivierung durch Oxidschichten
→ was passiert bei Konzentrationsschwankungen?

Gleichgewicht mit Cl₂ (Deacon Gleichgewicht: $2 \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$):
Cl₂ ist deutlich aggressiver als HCl
Lage des Gleichgewichts bei Rohrwandtemperatur (430°C) und höheren Temperaturen weit auf der Seite von HCl

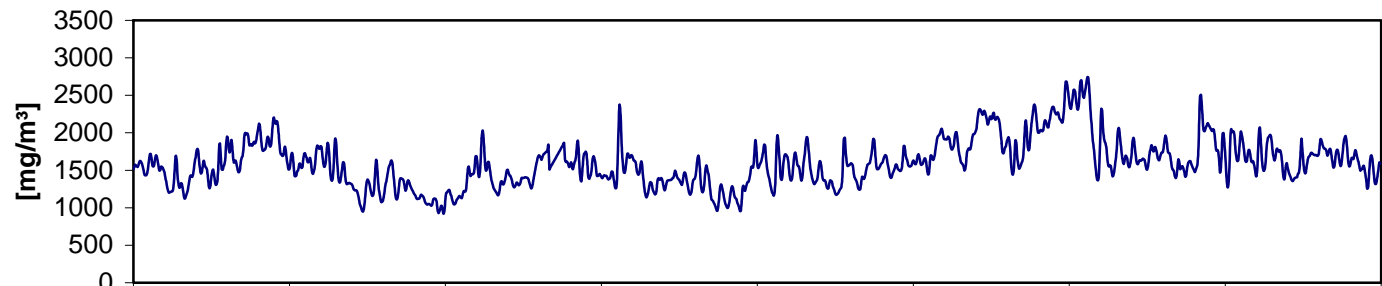
Chlorwasserstoff

typische Rohgaskonz.
aus einem Datensatz
über 6 Wochen
(Basis: 24 h)

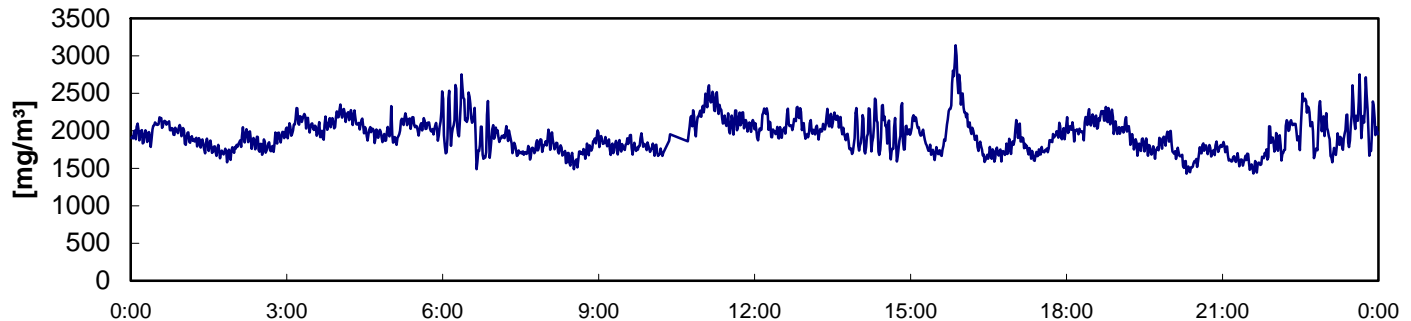
HCl in mg/m ³	Anlage B	Anlage J
Mittelwert	1600	1940
Minimum	920	1430
Höchstwert	2750	3140

Verlauf:

Anlage B



Anlage J



VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen



bifa
Umweltinstitut



HelmholtzZentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

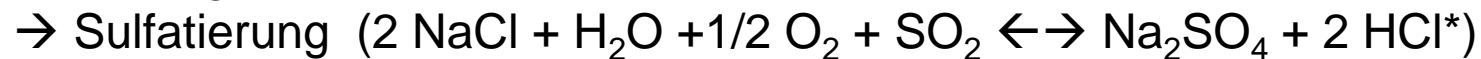


Gase: SO₂

Schwefeldioxid (SO₂):

kein direkter Angriff zu erwarten (Kohlekraftwerk, Heizöl S)

Umsetzung mit partikulären Chloriden:



Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung ist bei Rohrwandtemperatur (430°C) ziemlich langsam, Gleichgewicht liegt aber ganz auf der Produktseite

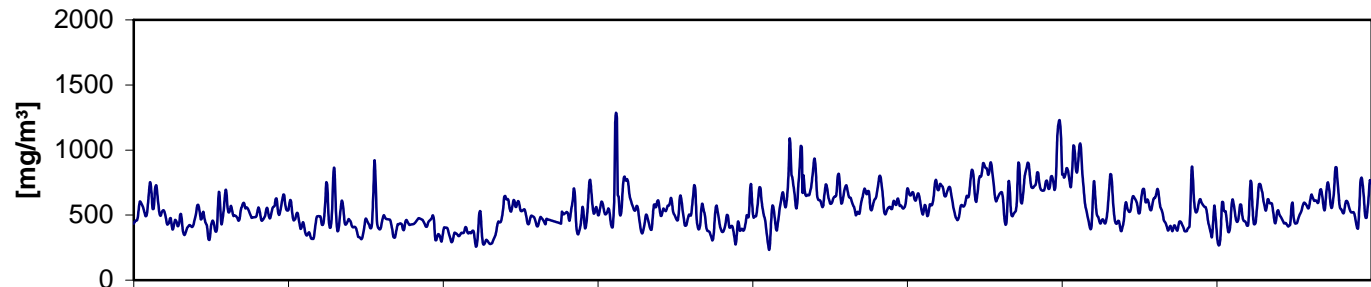
Schwefeldioxid (vor Wäscher bzw. Kesselaustritt)

Typ. Beispiel:
Tagesmittel,
Minimum und
Maximum

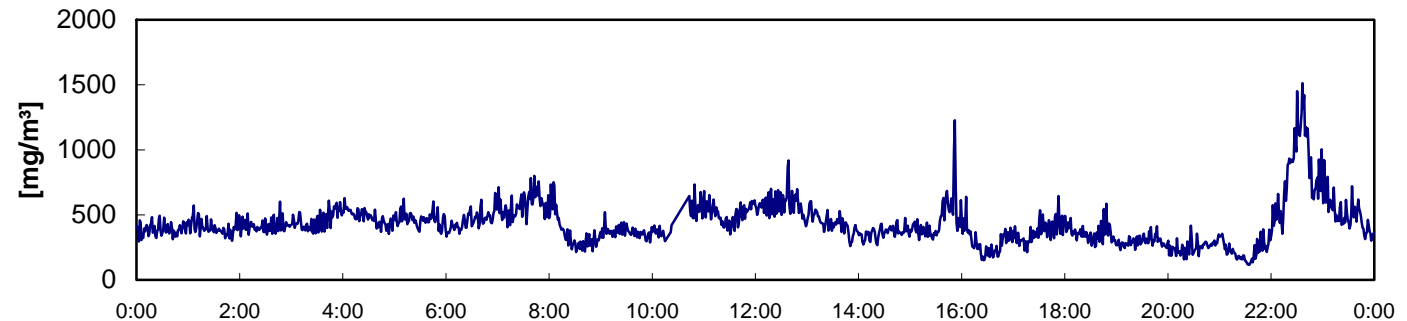
SO ₂ in mg/m ³	Anlage B	Anlage J
Mittelwert	550	430
Minimum	230	120
Höchstwert	1290	1510

Verlauf:

Anlage B



Anlage J



VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen

Gase: CO

Kohlenmonoxid (CO):

Indikator unvollständiger Verbrennung.

CO ist bei hinreichender Temperatur ein gutes Reduktionsmittel für Eisenoxide.

Es kann dadurch passivierende Oxidschichten zerstören und indirekt die Korrosion fördern



bifa

Umweltinstitut



HelmholtzZentrum münchen

Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen



13

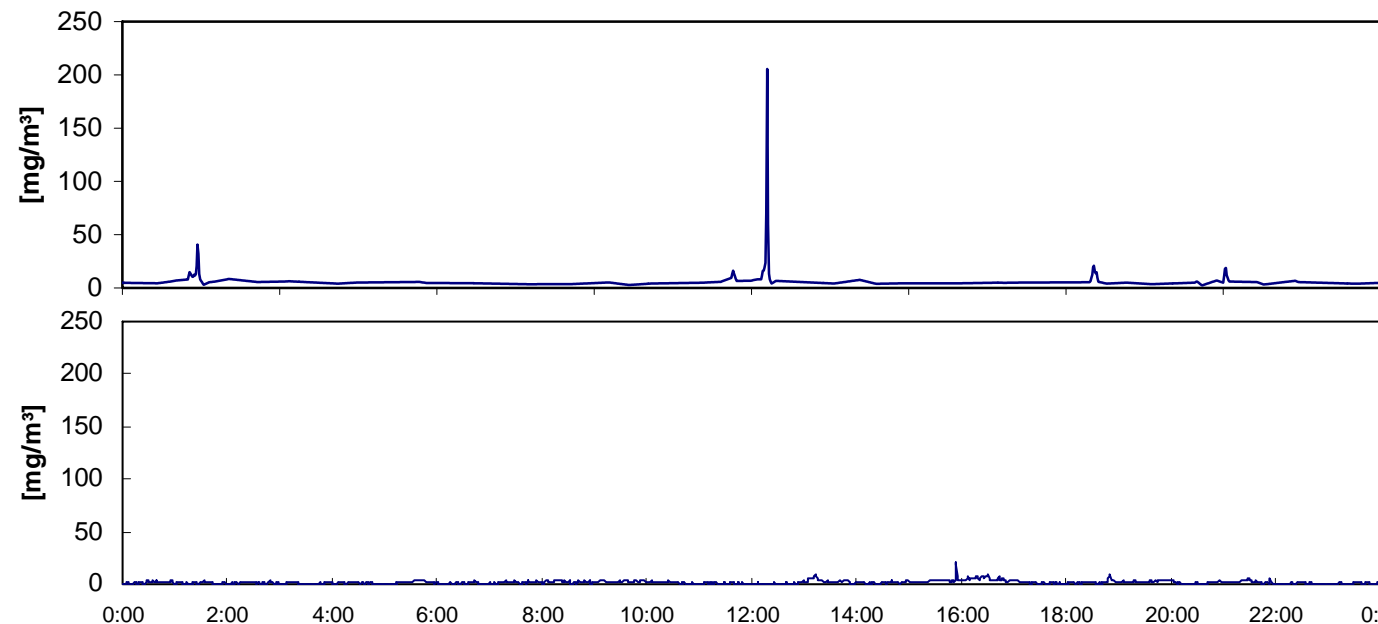
Kohlenmonoxid

Typ. Beispiel:
Tagesmittel,
Minimum und
Maximum

CO in mg/m ³	Anlage B	Anlage J
Mittelwert	5,5	1,5
Minimum	2,5	n.n.
Höchstwert	205	21

Verlauf:

Anlage B



Anlage J

VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen



Helmholtz Zentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt



Fazit Gasanalyse

HCl:

In den Untersuchungszeiträumen lagen die HCl-Konzentrationen an Anlage B etwas niedriger als an Anlage J. Der geringe Unterschied von rund 15% kann aber kaum den großen Unterschied der Korrosionsrate erklären. Von Anlage J sind aus Untersuchungen in 2005-2006 auch deutlich geringere HCl-Konzentrationen bekannt (Bereich bis max 2000 mg/m³)

SO₂:

Die SO₂-Konzentrationen an Anlage B lagen dagegen in den Untersuchungszeiträumen um rund 20% höher als an Anlage J. Auffällig ist, dass die Spreizung zwischen höchstem und niedrigstem Wert an Anlage J deutlich größer ist als bei Anlage B.

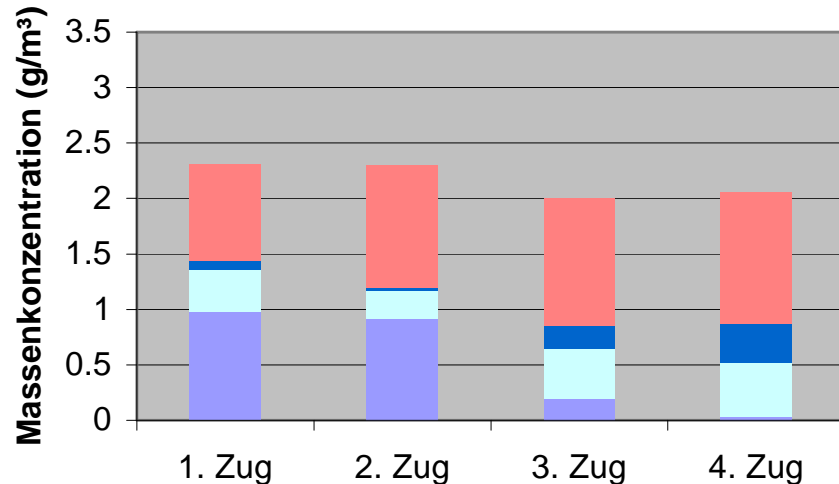
CO:

Anlage B läuft merklich unruhiger als Anlage J. Es traten mehrmals täglich CO-Spitzen auf, die viel höher sind als an Anlage J. Angesichts der niedrigen Korrosionsraten scheinen diese Spitzen aber nicht korrosionsrelevant zu sein.

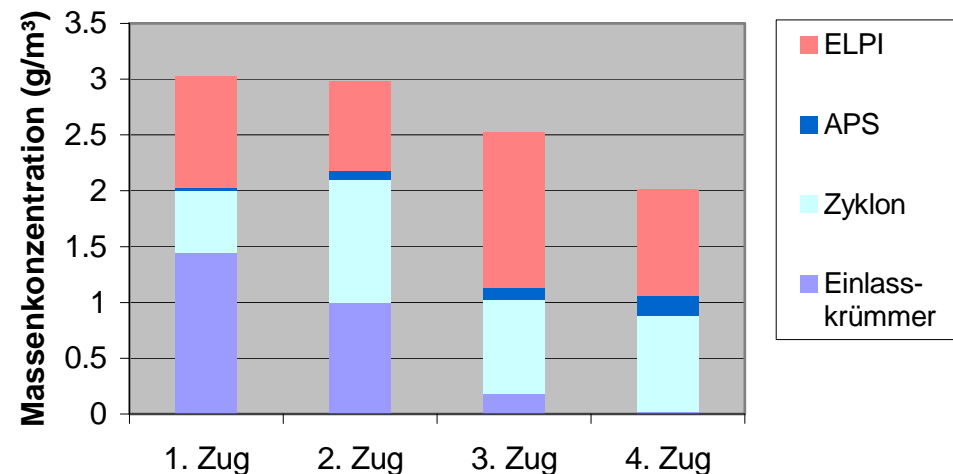
Partikelanalyse

- Gesamtfracht Staub
→ war bei den Messungen an Anlage B deutlich geringer.
→ gleichzeitig Hinweis auf geringere Abnahme im Kesselverlauf
(korrespondiert mit geringerer Verschmutzungsneigung)

Anlage B



Anlage J



Partikelanalyse

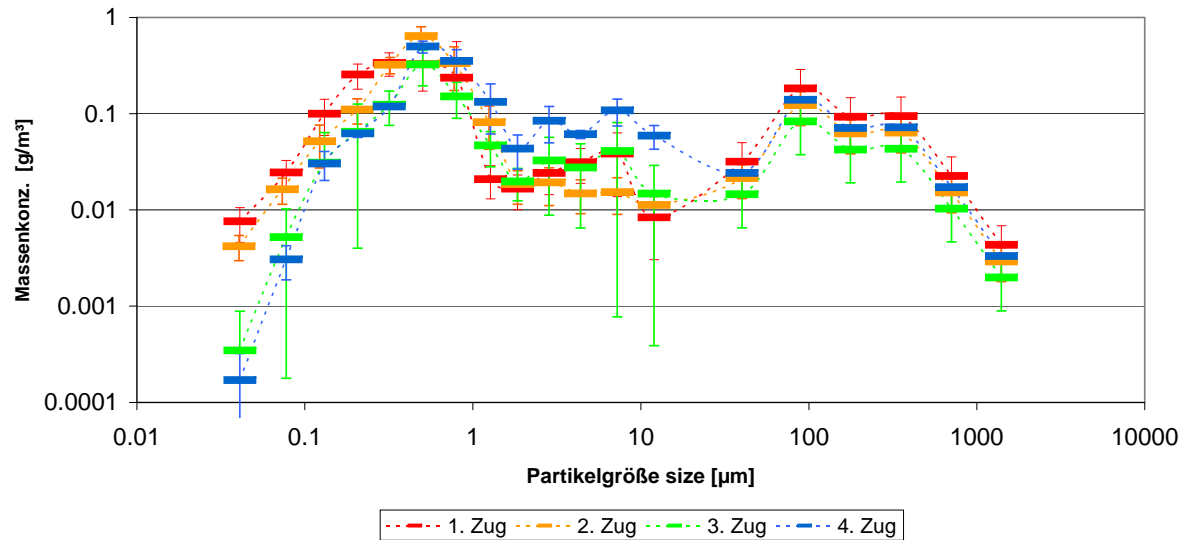
- Korngrößenverteilung Staub

→ Feinstaubfraktion $< 1 \mu\text{m}$ ist weitgehend gleich

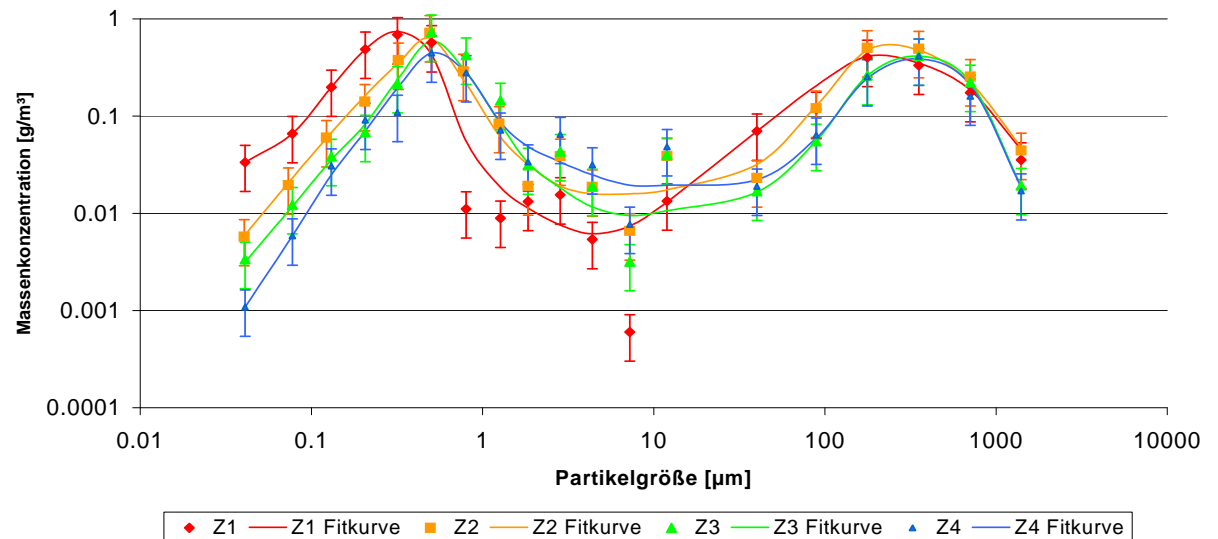
→ Anteil Grobstaub $> 20 \mu\text{m}$ an der Gesamtmasse ist bei Anlage B geringer

→ Unterschied: Fraktion $1-20 \mu\text{m}$ ist bei Anlage B relativ stärker!
(Unterschied in den Hafteigenschaften?)

Anlage B Massenkonzentration, 1. bis 4. Zug (Mittelwerte)



Anlage J

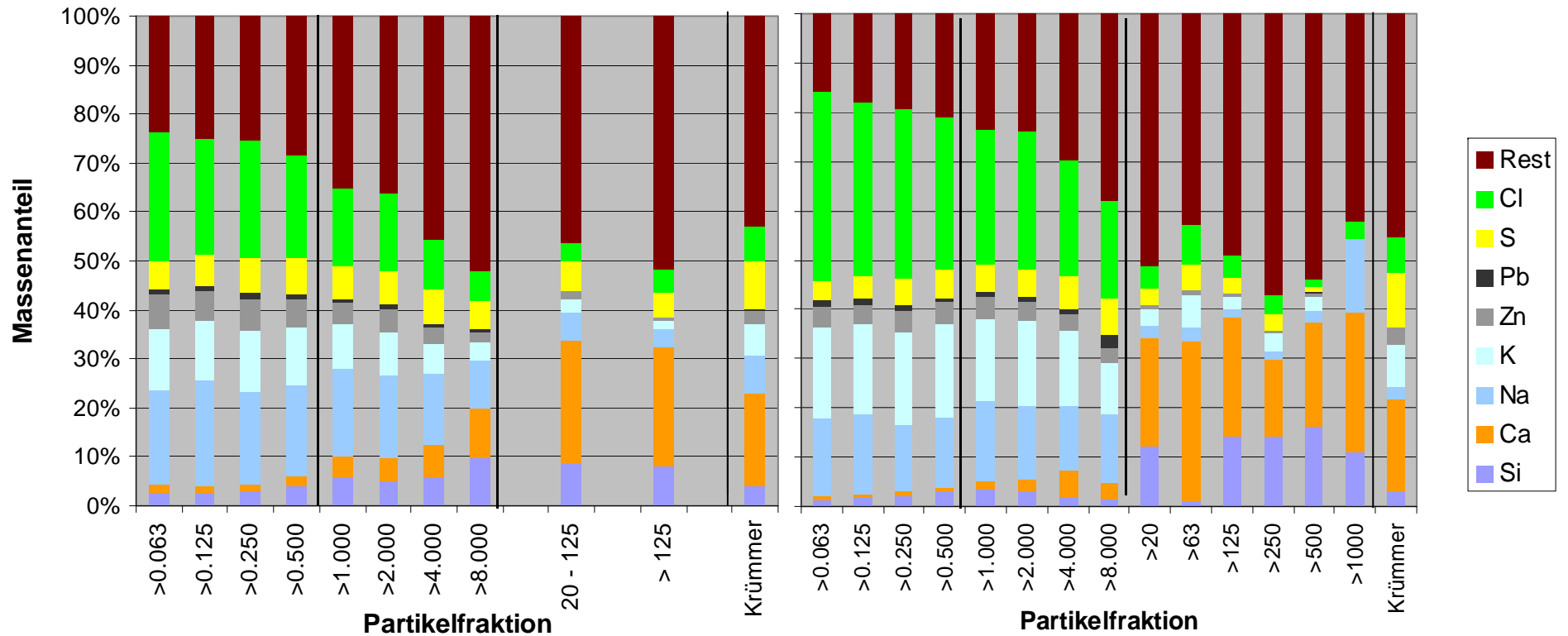


Partikelzusammensetzung

Beispiel: Zug 2

Anlage B

Anlage J



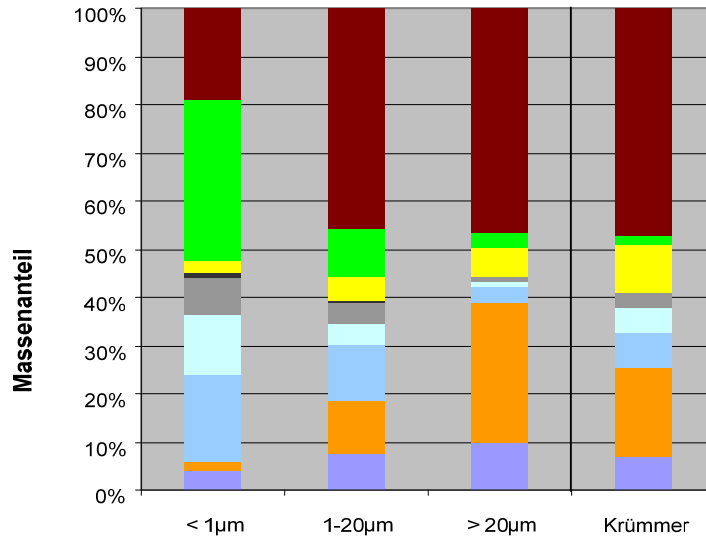
Helmholtz Zentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen

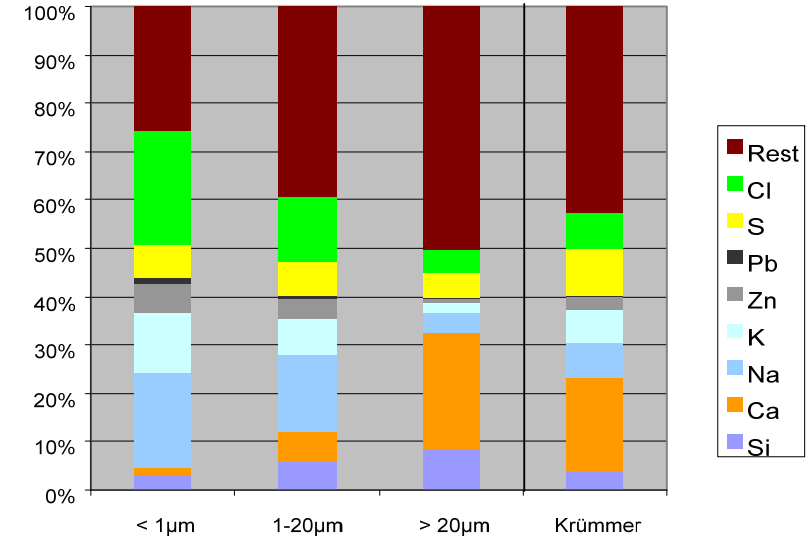


Anlage B

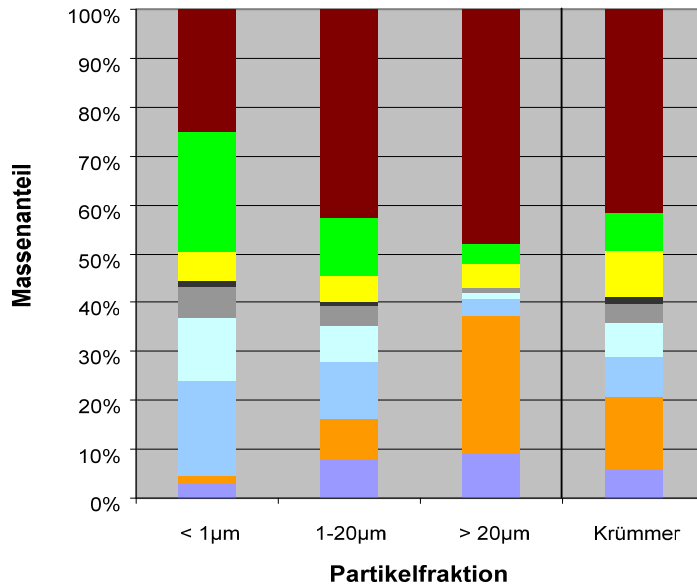
Mittlere Zusammensetzung Zug 1



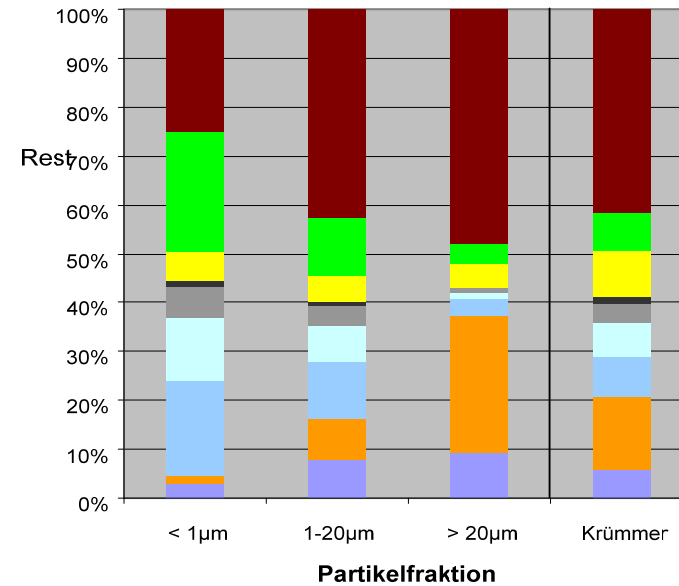
Mittlere Zusammensetzung Zug 2



Mittlere Zusammensetzung Zug 3

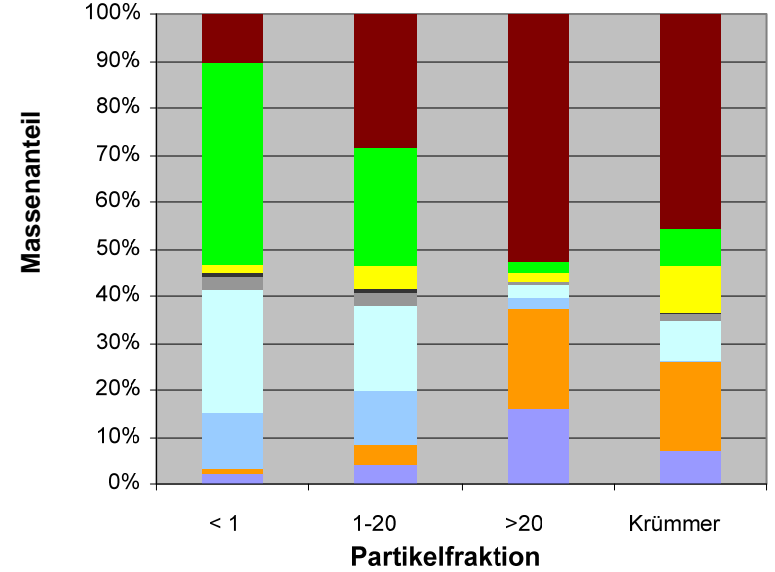


Mittlere Zusammensetzung Zug 3

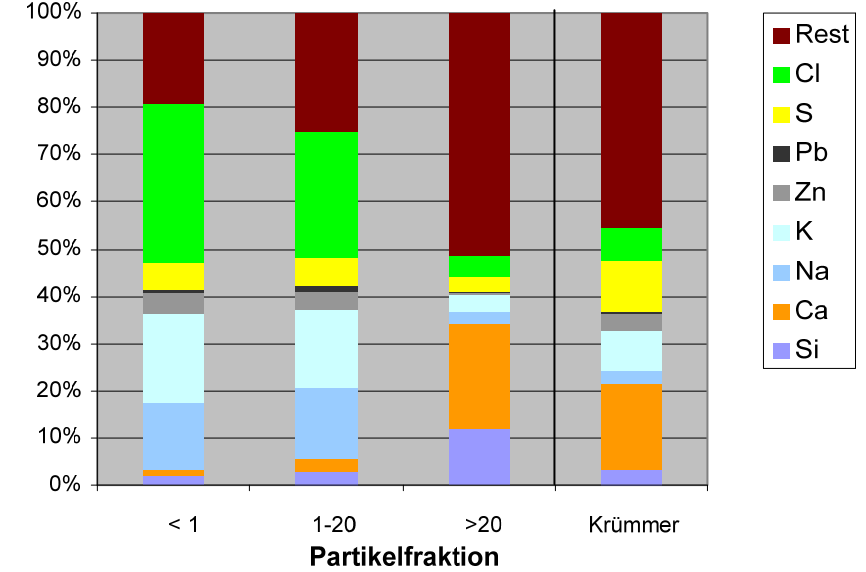


Anlage J

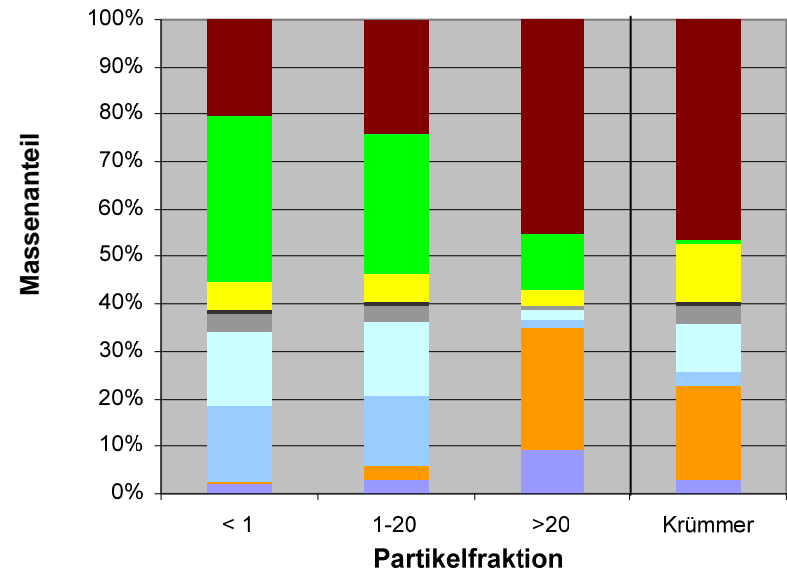
Mittlere Zusammensetzung Zug 1



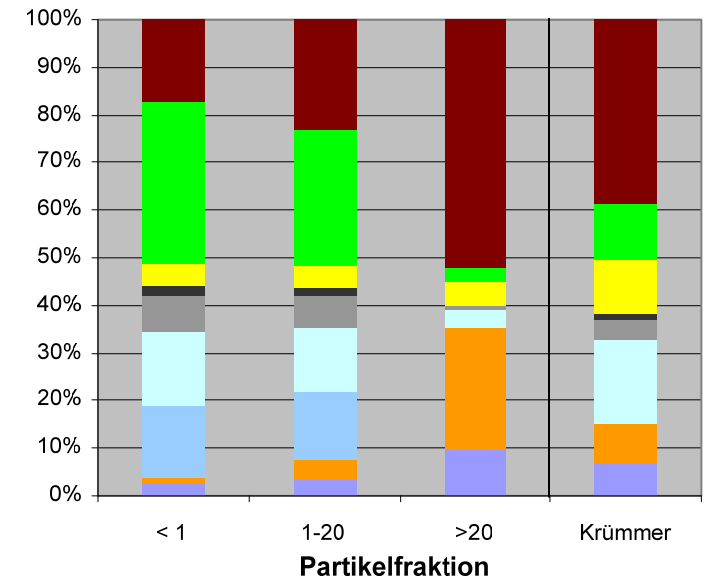
Mittlere Zusammensetzung Zug 2



Mittlere Zusammensetzung Zug 3



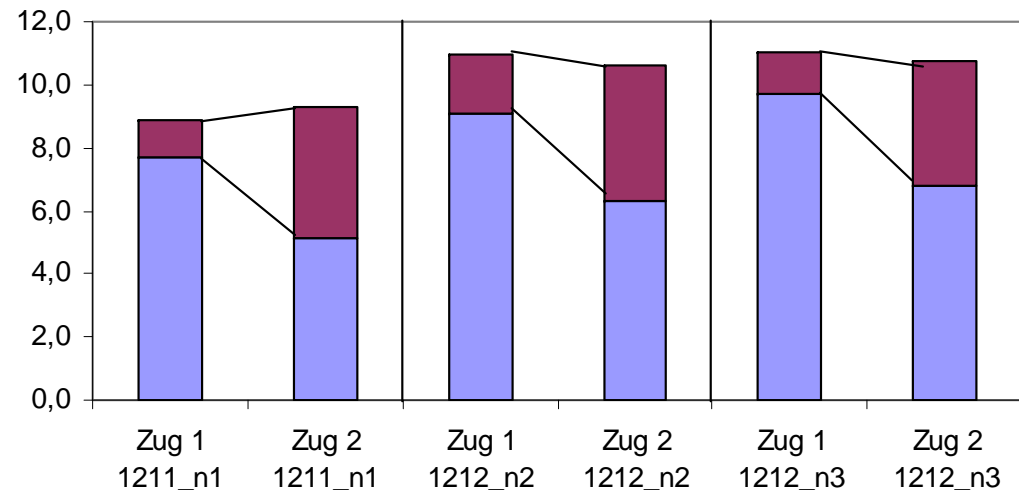
Mittlere Zusammensetzung Zug 4



Anlage B:

Veränderung des Chlor- und Schwefelanteils im Feinstaub (< 10µm, 1. - 2. Zug)

	Chlor		Schwefel	
	Massen- anteil	Mol/kg	Massen- anteil	Äq/kg (= Mol/kg * 2)
Zug 1 1211_n1	27%	7,7	2%	1,2
Zug 2 1211_n1	18%	5,2	7%	4,2
Zug 1 1212_n2	32%	9,1	3%	1,9
Zug 2 1212_n2	22%	6,3	7%	4,3
Zug 1 1212_n3	35%	9,7	2%	1,3
Zug 2 1212_n3	24%	6,8	6%	4,0

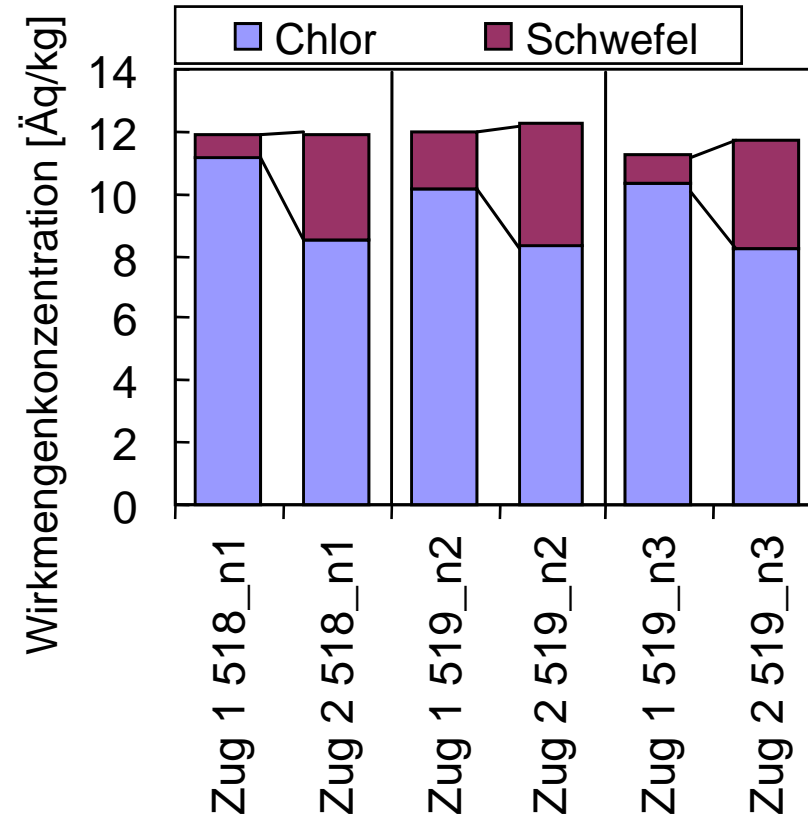


→ Anlage B: Sulfatierung von ca. 30% der Chloride im Flugstrom vor den ÜH

Anlage J:

Veränderung des Chlor- und Schwefelanteils im Feinstaub (< 10µm, 1. - 2. Zug)

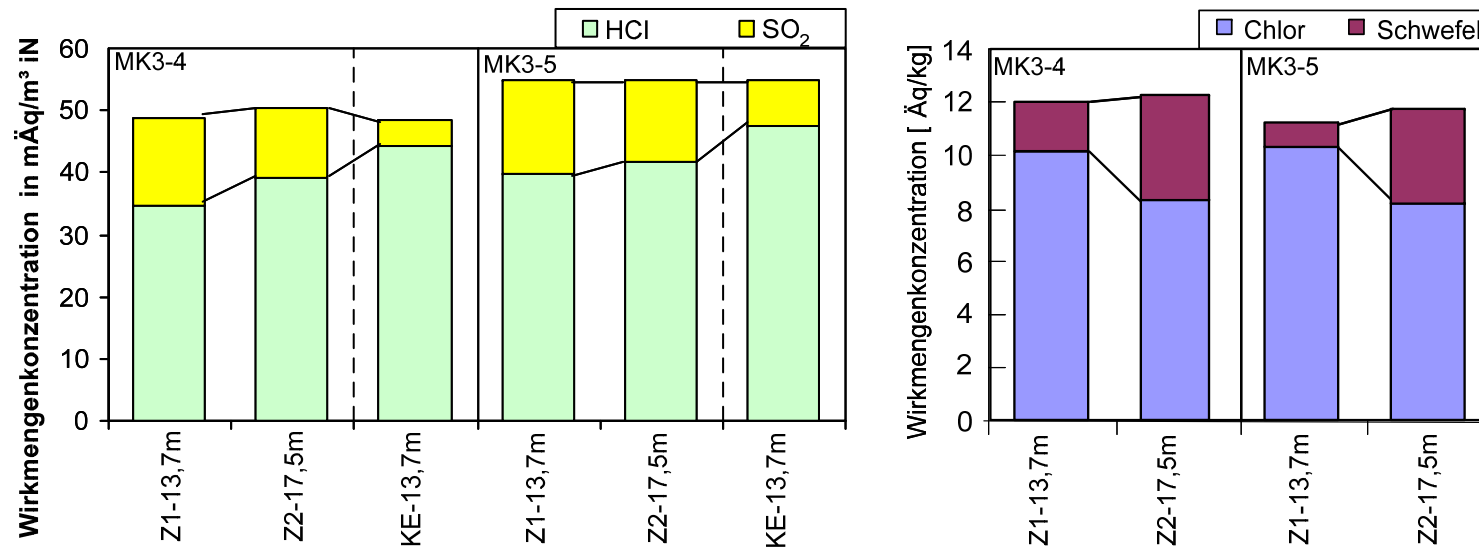
	Chlor		Schwefel	
	Massen- anteil	Mol/kg	Massen- anteil	Äq/kg (2* Mol/kg)
Zug 1 518_n1	40%	11,1	1,2%	0,7
Zug 2 518_n1	30%	8,5	5,5%	3,5
Zug 1 519_n2	36%	10,2	2,9%	1,8
Zug 2 519_n2	29%	8,3	6,3%	3,9
Zug 1 519_n3	37%	10,3	1,5%	0,9
Zug 2 519_n3	29%	8,3	5,6%	3,5



→ Anlage J: Sulfatierung von ca. 20% der Chloride im Flugstrom vor den ÜH

Interaktion von Gas mit Partikeln

- Anlage J: Nachweis der Sulfatierung chlorid-haltiger Partikel anhand der Veränderung der HCl- und SO₂-Konzentration im Kesselverlauf

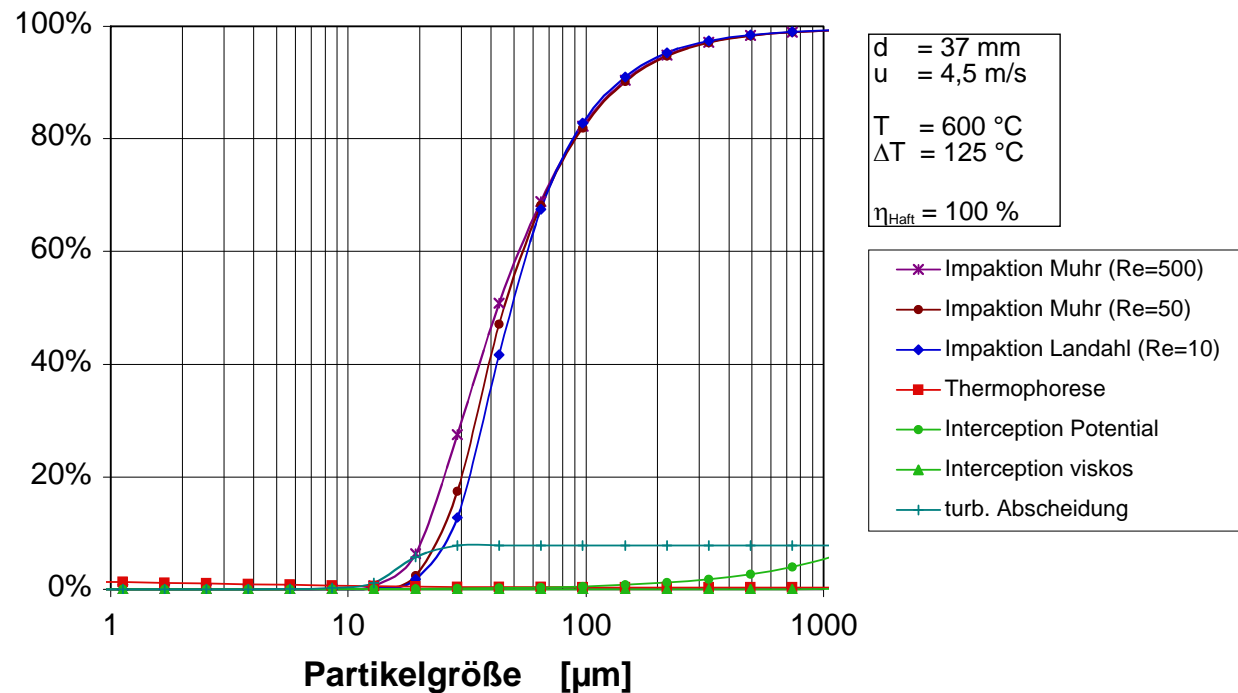


- Anlage B: eine entsprechende Veränderung der HCl- und SO₂-Konzentrationen im Kesselverlauf ist zu erkennen

Haft Eigenschaften

- Impaktion ist der wichtigste Abscheidemechanismus für Staubpartikel an ÜH-Rohren

Abscheidegrad für ein Rohr



Benker, 2006

VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008, Oberhausen



bifa
Umweltinstitut



Helmholtz Zentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt



24

Hafteneigenschaften

- **Impaktion führt nur dann zur Ablagerung, wenn**
 - **das Partikel (oder die Oberfläche) plastisch ist**
oder
 - **Partikel und/oder Oberfläche ausreichend klebrig sind**
- die kinetische Energie des Partikels muss umgesetzt werden, sonst bleibt der Stoß elastisch

Plastizität:

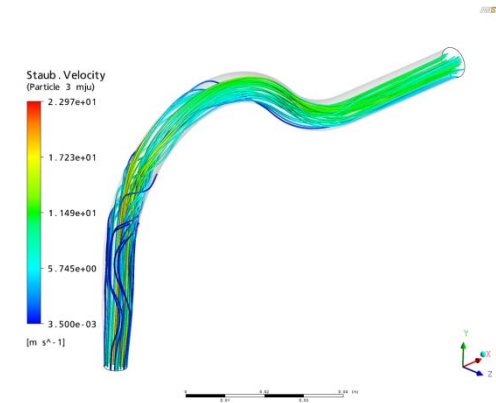
Ascheerweichungstemperatur (nicht gemessen)

Klebrigkeit:

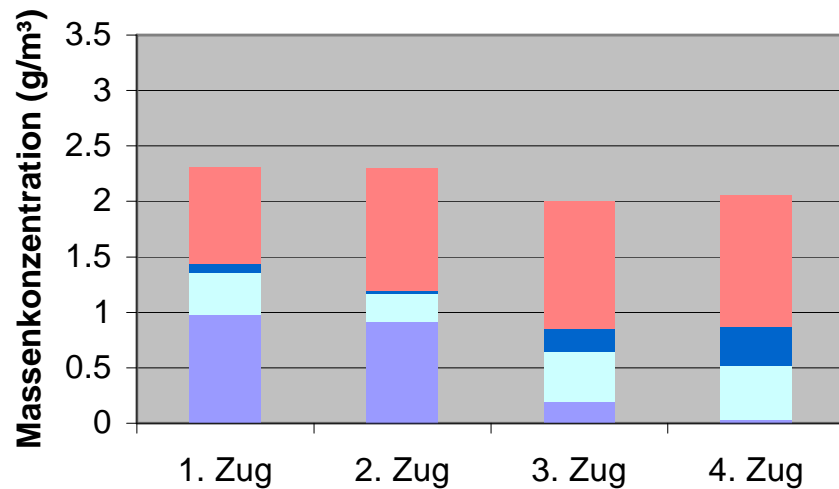
niedrig schmelzende Salzmischungen („Eutektika“) im Partikel oder an der Oberfläche

Hafteneigenschaften

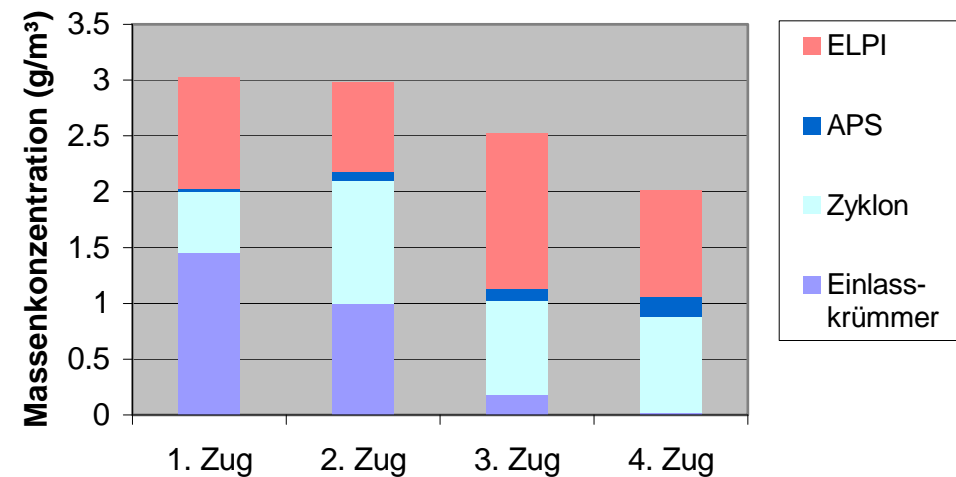
- Krümmer als Sammler für haftende Partikel
zwangsläufig Impaktion für Partikel > 30 µm



Anlage B



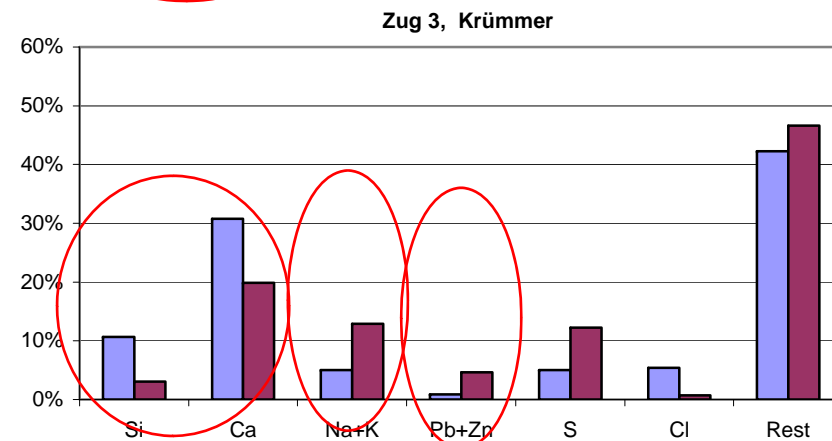
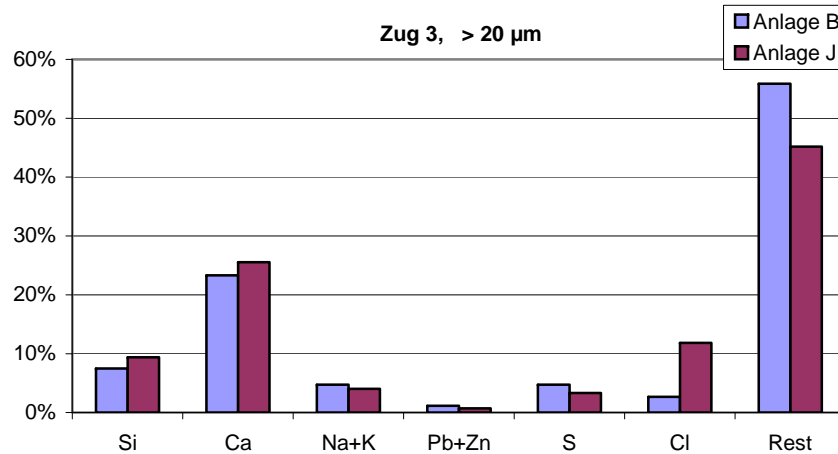
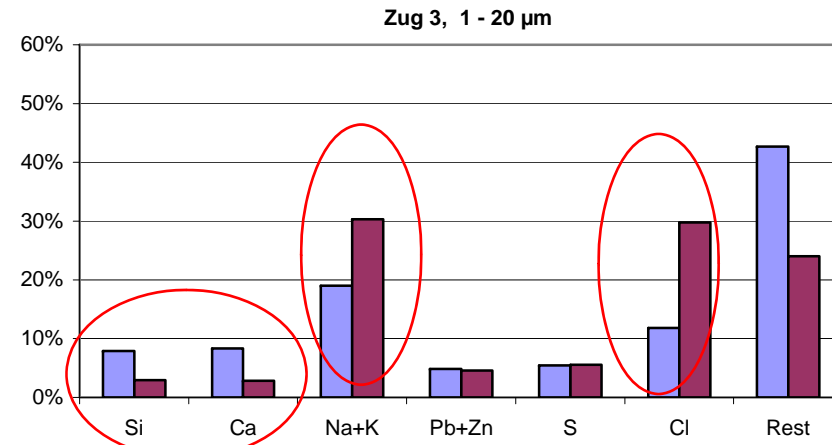
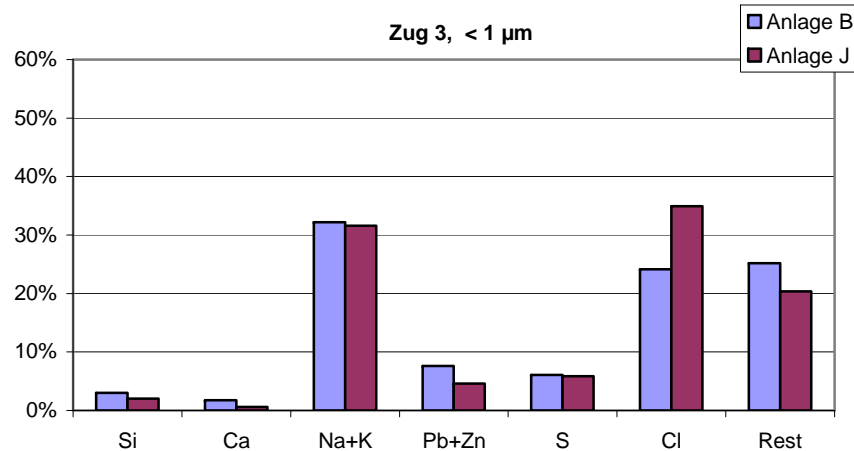
Anlage J



→ Wenig Unterschied zwischen den Messungen an den beiden Anlagen

Haftigenschaften

■ Detailanalyse Zusammensetzung



Resumé

- Kaum relevante Unterschiede in der Gaskomposition
- In Anlage B war die Gesamtstaubkonzentration etwas geringer, insbesondere der Anteil an Grobstaub
- Ähnliche Zusammensetzung der meisten Staubfraktionen

Aber:

- Stärkere Sulfatierung im Flugstrom bei Anlage B
- Vermutlich deutlich geringere Klebrigkeit der Partikel 1 – 20 μm
(andere Zusammensetzung, größerer Anteil im 4 Zug)



bifa
Umweltinstitut



Helmholtz Zentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen



28

Danksagung

- Dank dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz für Kofinanzierung des zugrundeliegenden Forschungsprojekts im Rahmen der EU-Strukturförderung für Regionale Entwicklung (EFRE).
- Danke für Ihre Aufmerksamkeit



bifa
Umweltinstitut



HelmholtzZentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

VDI-Wissensforum Beläge und Korrosion, 12.-13. Juni 2008,
Oberhausen



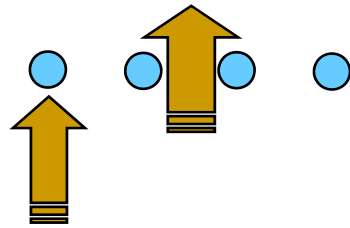
29

Beobachtungen

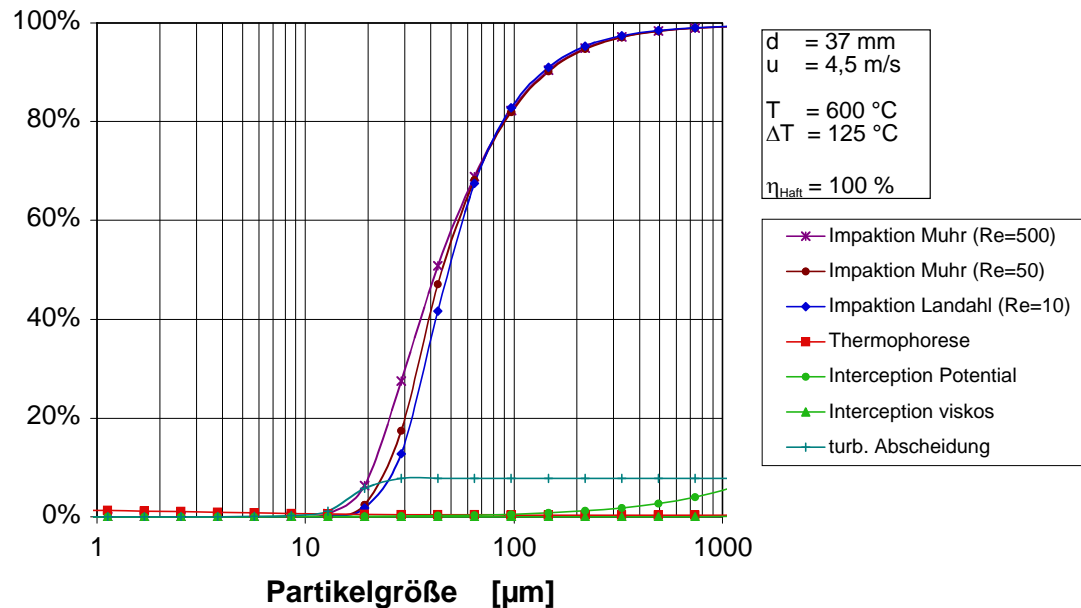
- Zusammenhänge mit Temperaturen von Rauchgas und Rohroberfläche (→ Flingern-Diagramm)
- Zusammenhänge mit Belagsbildung
- Zusammenhänge mit der Zusammensetzung der Gasphase?
- Betriebsweise?

Deposition auf den Überhitzern

Abschätzung des Einflusses einzelner Mechanismen



Abscheidegrad für ein Rohr



	Feinfraktion ($< 4 \mu\text{m}$)	Grobfraktion ($> 4 \mu\text{m}$)
Betroffener Anteil	ca. 100%	ca. 46% WF: 22% von 100% = 22% ÜH5: 17% von 78% = 13% ÜH6: 17% von 65% = 11%
Oberflächen-Kontakt	ca. 3% (Thermophorese, Turbophorese ein Rohr: ca. 0,8%, 3 Pakete)	ca. 84% (Trägheits-Impaktion)
Haften	? ($> 90\%$)	? ($< 50\%$)

$\leq 3\%$

$\leq 20\%$

(erwarteter, abgeschiedener Anteil an der Gesamtfracht)