



## Online Korrosionsmonitoring mit der Korrosionssonde der Firma Cormoran

B. Waldmann<sup>1</sup>, S. Maisch<sup>2</sup>, R. Warnecke<sup>3</sup>, V. Müller<sup>3</sup>, F. Haider<sup>2</sup>, S. Horn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Cormoran GmbH,  
Am Mittleren Moos 48, 86167 Augsburg

<sup>2</sup>Universität Augsburg, Institut für Physik,  
Universitätsstraße 1, 86135 Augsburg

<sup>3</sup>Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,  
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen

VDI – Fachkonferenz

Stuttgart, 23.-24.06.2009

### Inhalt

Der Korrosion auf der Spur .....	2
Korrosionsmonitoring – Korrosionsmessung in Echtzeit .....	2
Wie funktioniert die Messung? .....	4
Wo kann gemessen werden?.....	5
Welche Informationen liefert die Messung? .....	6
Korrosion auf einen Blick .....	14
Zusammenfassung .....	15
Danksagung.....	15
Literatur.....	16

## Der Korrosion auf der Spur

Korrosion ist allgegenwärtig und verursacht in annähernd allen Industriezweigen immense Schäden. Vor allem dort wo hohe Temperaturen und korrosive Medien zusammentreffen, ist Korrosion unvermeidlich. So kämpfen etwa Großfeuerungsanlagen mit erheblicher Korrosionsbelastung, besonders wenn problematische Brennstoffe, wie Müll und Reststoffe oder Ersatzbrennstoffe verbrannt werden.

Grundlage einer effektiven Korrosionsbekämpfung ist es, problematische Zustände schnell zu erkennen. Bisher erfolgt die Beurteilung der Korrosion vor allem über sekundäre Merkmale wie Wandstärkemessungen während eines Stillstands. Die Auswirkungen aller zwischen den Stillständen liegenden ungünstigen Betriebszustände können so nur integral erfasst werden. Eine Reaktion auf einzelne Vorkommnisse bzw. die Beurteilung einzelner Optimierungsbemühungen ist so nicht möglich.

Dieser Mangel an Information war der Anlass, an der Universität Augsburg eine Sonde zu entwickeln, mit der diese Lücke geschlossen werden konnte. Die Sonde sollte zu jeder Zeit in guter zeitlicher Auflösung die aktuelle Korrosionsrate im Abgas einer Müllverbrennungsanlage messen können. Die während dieses Projekts entstandene Sonde und die damit verbundenen Möglichkeiten stießen auf so großes Interesse, dass die Firma Cormoran als ein spin-off der Universität gegründet wurde, um die Messungen zu vermarkten. Das online Korrosionsmonitoring der Firma Cormoran bietet die Möglichkeit, die Korrosion in Echtzeit zu beobachten. Inzwischen wurde die Sonde so weiterentwickelt, dass das Einsatzgebiet der Sonde auf sämtliche Arten von Großfeuerungsanlagen erweitert werden konnte.

## Korrosionsmonitoring – Korrosionsmessung in Echtzeit

Für die zuverlässige Bewertung eines Brennstoffes bzw. der Betriebsweise einer Anlage und damit für eine effiziente Korrosionsbekämpfung ist es unerlässlich, ständig über den aktuellen Korrosionsangriff informiert zu sein. Nur so können ungünstige Betriebszustände sofort identifiziert werden. Ein hierfür geeignetes Instrument stellt die von uns entwickelte elektrochemische Korrosionssonde dar. Über den Einsatz der Sonde



Abbildung 1): einem wassergekühlten Trägerrohr von normalerweise ca. 2m Länge, um weit genug ins Rauchgas vordringen zu können, zum anderen aus einem luftgekühlten

Sondenkopf, auf dem die eigentliche Messung stattfindet. Er setzt sich zusammen aus drei Elektroden und einem sogenannten Massenverlustring. Zwei von den drei Elektroden sind aus dem Werkstoff dessen Korrosionsverhalten untersucht werden soll. Die dritte

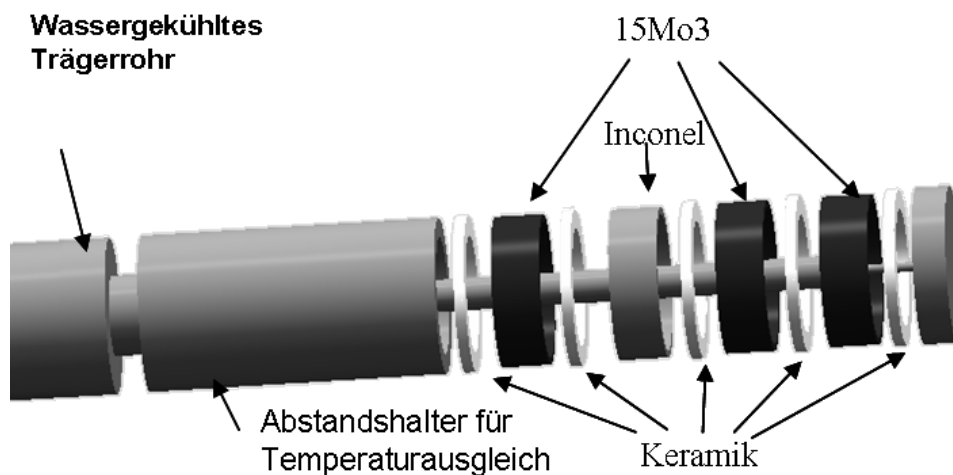


**Abbildung 1:** schematische Darstellung der Korrosionssonde

Elektrode dient als Referenzelektrode und ist normalerweise aus Inconel.

Die Luftkühlung ermöglicht eine sehr genaue Temperaturregelung mit einer Schwankung von ca.  $\pm 5K$ , so dass die Temperatur entsprechend der Überhitzertemperatur eingestellt werden kann, um auf der Sonde die gleichen Verhältnisse wie auf den Überhitzern herzustellen.

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen werden die Metallringe elektrisch kontaktiert.

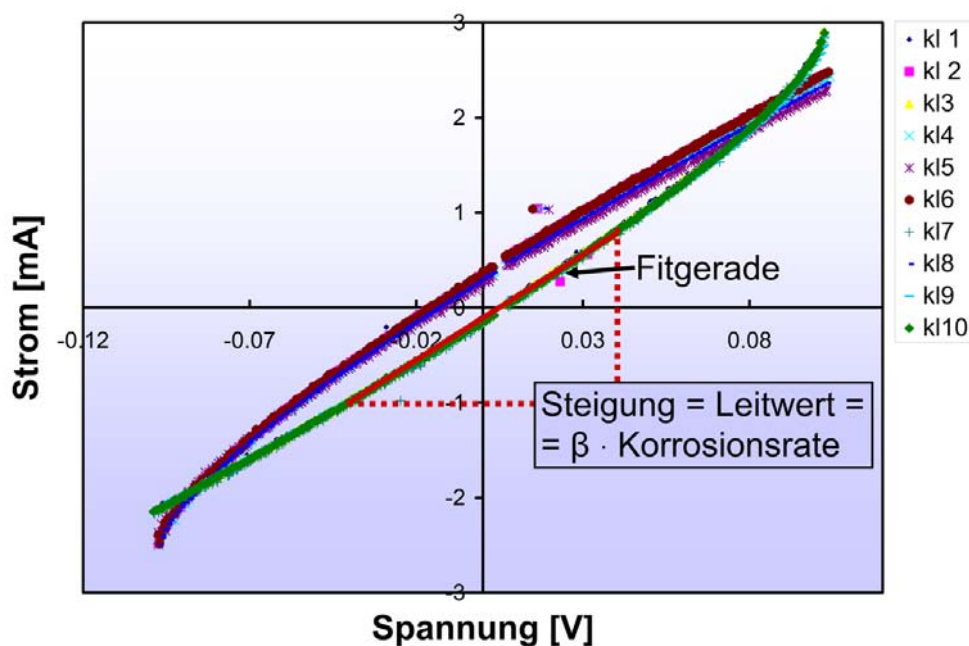


**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Sondenkopfes

## Wie funktioniert die Messung?

Es gibt einige unterschiedliche Verfahren, um elektrochemische Korrosionsprozesse in guter zeitlicher Auflösung zu messen. Für eine praktische Anwendung ist nur ein Verfahren geeignet, das auch unter den ungünstigen Bedingungen, wie sie in Großfeuerungsanlagen herrschen, robust und zuverlässig ist. Die Messung des Polarisationswiderstandes hat sich hier bewährt. Außerdem passt die Dauer eines einzelnen Messzyklus sehr gut zur Dynamik der Korrosionsvorgänge in einer Müllverbrennungsanlage.

Die Messung besteht in der Aufnahme des Korrosionsstroms als Funktion der angelegten Spannung



(

Abbildung 3). Außerdem wird noch das sogenannte freie Korrosionspotential aufgenommen. Beide Größen werden mit Hilfe eines kommerziellen Potentiostaten gemessen, das freie Korrosionspotential mit einer hochohmigen Spannungsmessung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode und der Leitwert bzw. Polarisationswiderstand, indem zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eine sog. Überspannung gelegt wird. Erfasst wird der dadurch hervorgerufene Strom als Funktion der Überspannung. Aus Korrosionsstrom und Spannung wird der Leitwert berechnet. Dieser ist proportional zum momentanen Korrosionsabtrag. Die Kalibration des elektrischen Messsignals erfolgt über eine Bestimmung des Gewichtsverlusts nach Ende der Messung.

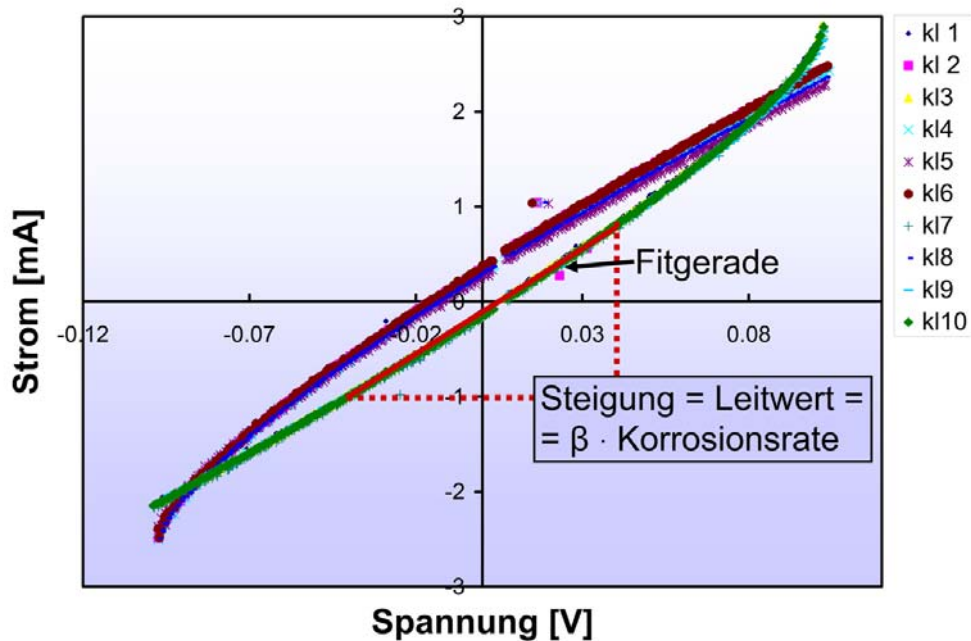


Abbildung 3: gemessene Strom-Spannungskennlinien

## Wo kann gemessen werden?

Die Korrosionssonde kann grundsätzlich im Abgas von Großfeuerungsanlagen eingesetzt werden, da die Messmethode zur Erfassung der elektrochemischen Korrosionsprozesse in gasförmigen Umgebungen geeignet ist. Voraussetzung ist allerdings, dass sich eine hinreichend ionenleitfähige Verbindung etwa durch abgelagerte Beläge oder Korrosionsprodukte zwischen den Messelektroden ausbildet. Durch die Modulbauweise des Sondenkopfes ist eine flexible Bestückung möglich. Außerdem kann das Elektrodenmaterial frei gewählt werden. Der Einbau der Sonde ist überall dort im Kessel

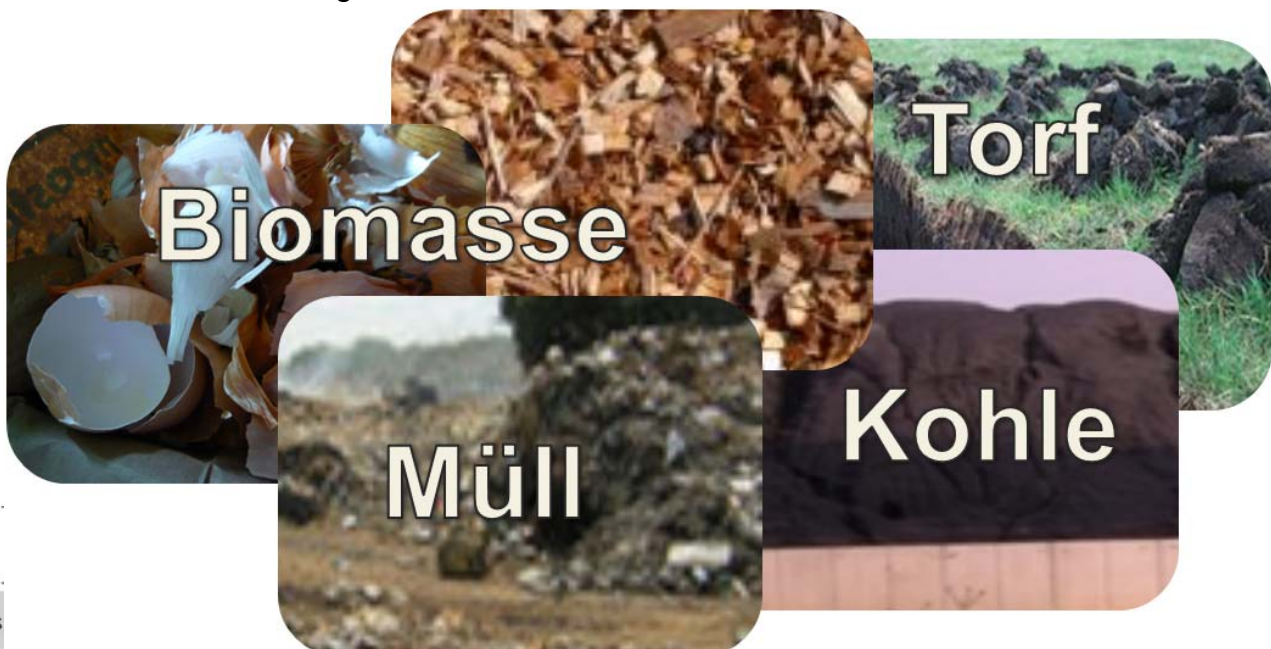


Abbildung 4: Brennstoffe von Anlagen in denen die Sonde bereits erfolgreich eingesetzt wurde

möglich wo sich eine Öffnung mit einem Durchmesser von mindestens 60 mm befindet. Die Sonde wurde so konstruiert, dass ein Einsatz der Sonde, bis hin zum ersten Zug, d.h. bei Rauchgastemperaturen von ca. 900°C im Bereich der direkten Strahlungszone der Feuerung möglich ist. Auch bei diesen Temperaturen können Messungen über mehrere Monate hindurch kontinuierlich durchgeführt werden.

In den letzten paar Jahren konnte sehr viel Erfahrung mit dem Einsatz der Sonde vor allem in einigen europäischen Müllverbrennungsanlagen gesammelt werden. Mittlerweile ist die Sonde in diversen europäischen Anlagen mit den verschiedensten Brennstoffen (siehe Abbildung 4) im Einsatz. Die dabei aus dem jeweiligen Massenverlust berechneten Kalibrationsfaktoren variieren zwischen den einzelnen Anlagen so geringfügig, dass es möglich ist, schon aus dem unkalibrierten Korrosionssignal die Höhe der Korrosionsrate einigermaßen genau abzuschätzen. Die unterschiedliche Korrosionsproblematik der verschiedenen Brennstoffe spiegelt sich auch sehr gut in den gemessenen Leitwerten wieder.

## Welche Informationen liefert die Messung?

### Zeitliche Auflösung

Normalerweise wird alle zehn Minuten eine Strom-Spannungs Kennlinie aufgenommen. Während der Pause zwischen den Kennlinien wird ca. zehn Minuten lang das freie Korrosionspotential gemessen, wobei die Dauer der Messung variiert werden kann. Die Pausen werden gemacht, damit sich im System wieder ein stationärer Zustand einstellen kann, nachdem es durch die Messung aus dem Gleichgewicht gebracht wurde. Auf diese Weise erhält man mindestens sechs Messwerte pro Stunde. Abbildung 5 zeigt die Werte, die in einer Anlage im Laufe eines Tages aufgenommen wurden. Jeder Messwert entspricht dabei einer Strom-Spannungs Kennlinie.

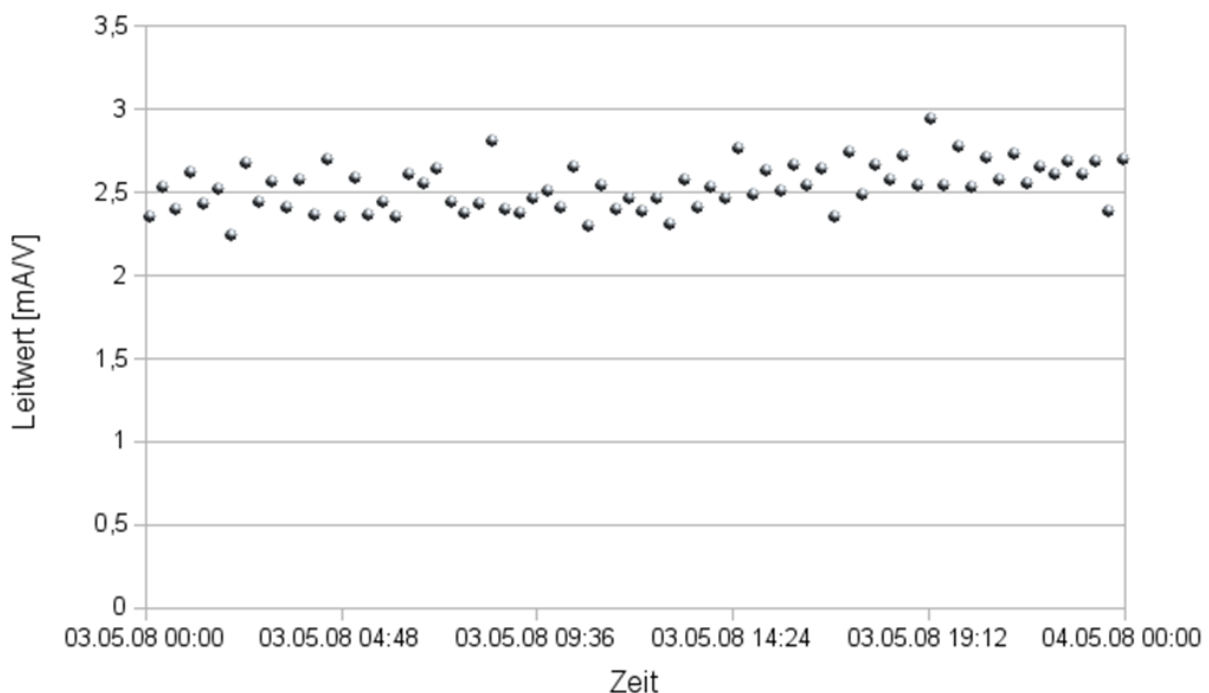


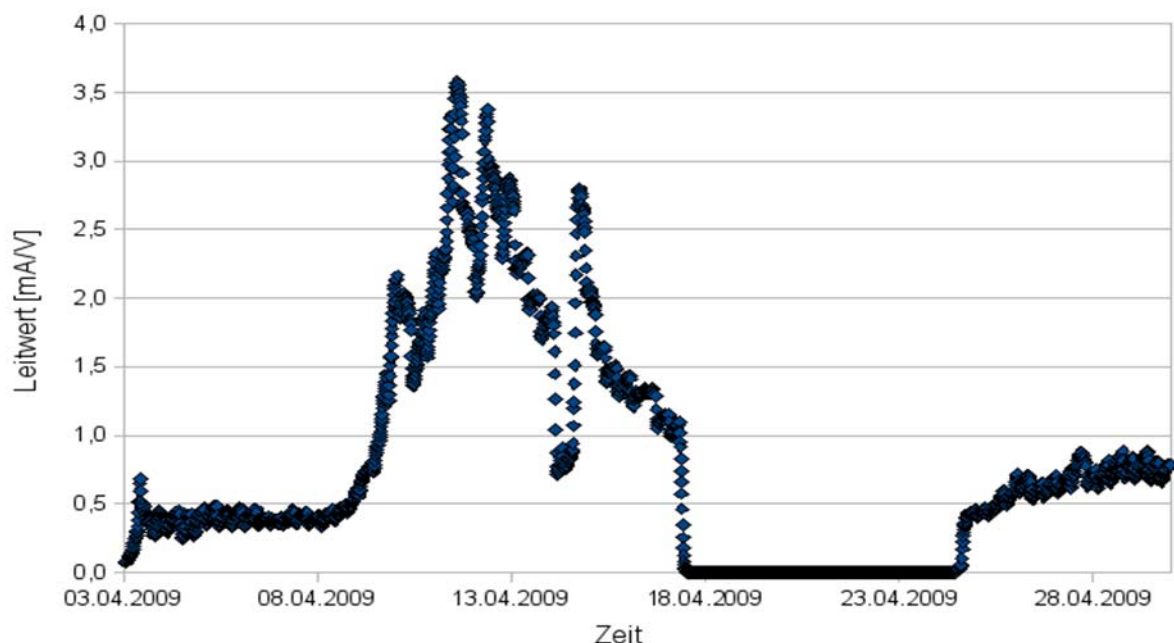
Abbildung 5: Verlauf des Korrosionsleitwerts über einen Tag

## Langzeitverhalten des Korrosionssignals

Im Folgenden ist beispielhaft eine Messung über mehrere Wochen dargestellt. Der hier gezeigte Verlauf des Korrosionsleitwerts ist typisch und bei sämtlichen Messungen in ähnlicher Form zu sehen.

Nach einer Anfangsphase, in der sich der Elektrolyt ausbildet und sich ein Gleichgewichtszustand an der Korrosionsfront einstellt, bewegt sich das Korrosionssignal auf einem annähernd konstanten Niveau. Es sind im Signal jedoch auch immer wieder sprunghafte Erhöhungen des Leitwerts, und somit der Korrosionsrate, zu sehen. Das entspricht Phasen ungünstiger Betriebszustände oder kann auf besondere Ereignisse wie z.B. Rohrreisser oder schlechte Bedingungen bei der Verbrennung zurückgeführt werden. Während dieser Zeiträume steigt die Korrosion dann sprunghaft an. Danach kehrt der Leitwert, d.h. die Korrosionsrate meist wieder auf das „normale“ Niveau zurück.

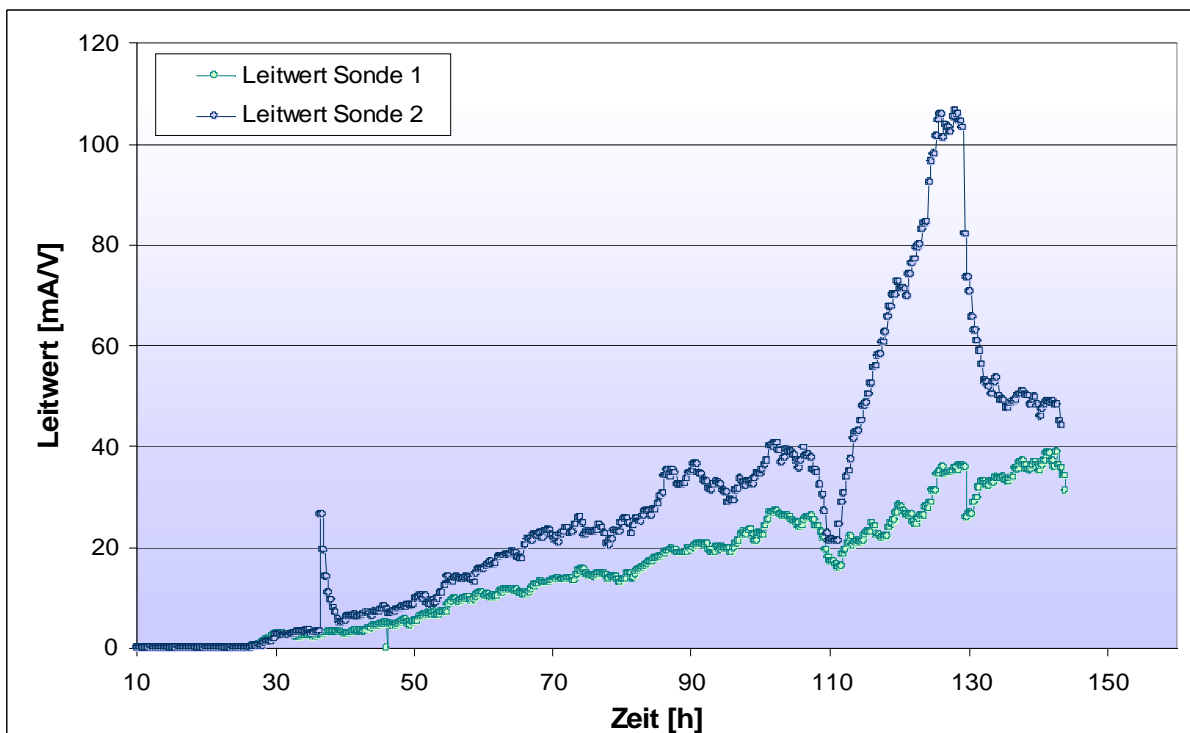
Der Korrosionsleitwert in Abbildung 6 liegt über einen großen Bereich der Messzeit bei einem Wert von unter 1 mA/V, d.h. die Korrosionsrate ist über weite Zeiträume sehr niedrig. Trotzdem ist im zeitlichen Verlauf eine Anomalie zu sehen, in der der Korrosionsleitwert und damit die Korrosion stark erhöht sind. In der Periode vom 18. bis 24.4.2009 war der Kessel aufgrund eines Rohrreißers abgeschaltet. Das ist auch am Nullwert des Korrosionssignals in diesem Zeitraum zu erkennen. Nach dem Stillstand kehrt das Signal wieder in etwa auf das vorherige Niveau zurück.



**Abbildung 6:** Korrosionsleitwert in einer Anlage mit sehr niedriger Korrosionsrate

## Relative Schwankungen des Korrosionssignals

Die nächste Abbildung zeigt das gemessene Korrosionssignal von zwei gleichzeitig an verschiedenen Positionen in einem Müllkessel eingebauten Korrosionssonden. Das von Sonde 1 (grün,  $T=750^{\circ}\text{C}$ ) gemessene Korrosionssignal ist zwar deutlich niedriger als das von Sonde 2 (blau,  $T=850^{\circ}\text{C}$ ), folgt aber in seinem Verlauf den Schwankungen der heißeren Sonde. Diese Schwankungen sind bei höherer Temperatur stärker. Alle Schwankungen treten parallel auf beiden Sonden auf. Die Korrelation der Messsignale zeigt, dass relative Änderungen der Korrosionsrate sicher erfasst werden und das Messsignal einer Sonde bereits repräsentativ für den Verlauf in anderen Teilen der Anlage sein kann.



**Abbildung 1:** zeitlicher Verlauf des Leitwerts auf zwei gleichzeitig in einem Kessel eingebauten Sonden, wobei sich Sonde 2 in einem Bereich höherer Rauchgastemperatur befindet als Sonde 1

## Anlagen im Vergleich

Es werden momentan Messungen in diversen Anlagen mit unterschiedlichen Brennstoffen durchgeführt. Aus dem Einsatz verschiedener Brennstoffe, die mehr oder weniger problematisch im Hinblick auf die Korrosion sind, ergeben sich auch teilweise sehr unterschiedliche Korrosionsraten. Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhaft ausgewählte Messungen des Korrosionssignals aus verschiedenen Anlagen. Man sieht sehr deutlich schon an der Höhe des Korrosionssignals die unterschiedliche Stärke der Korrosion in diesen Anlagen. Wobei diese Kurven auch deutlich machen wie groß die Unterschiede auch zwischen den verschiedenen Müllverbrennungsanlagen sein können.



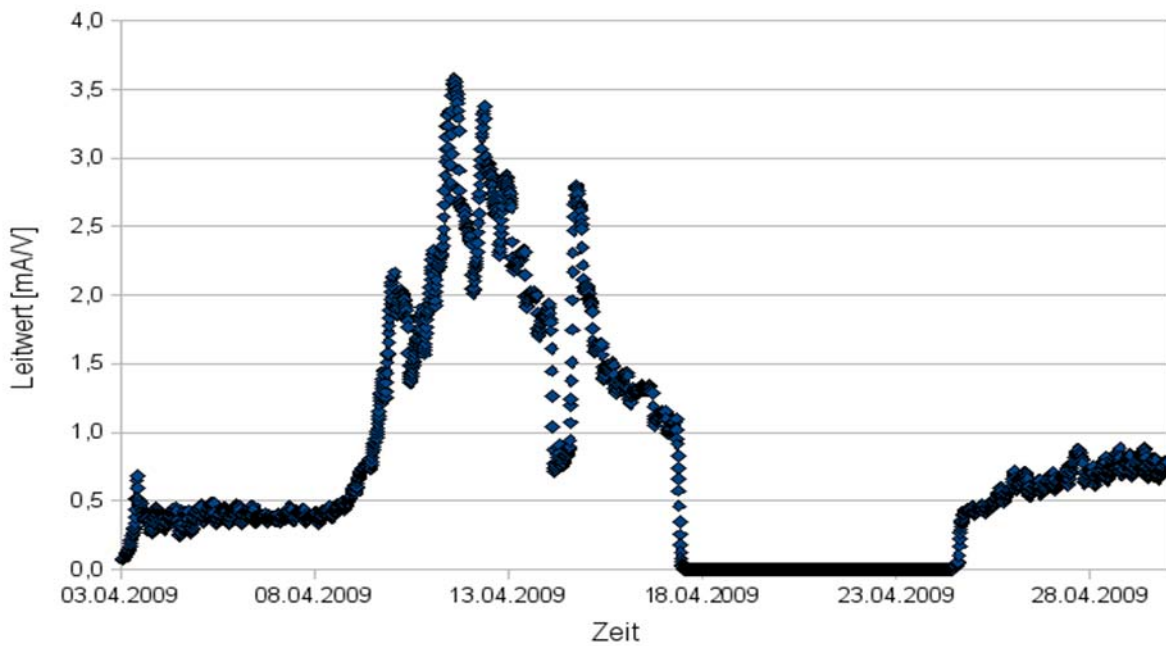
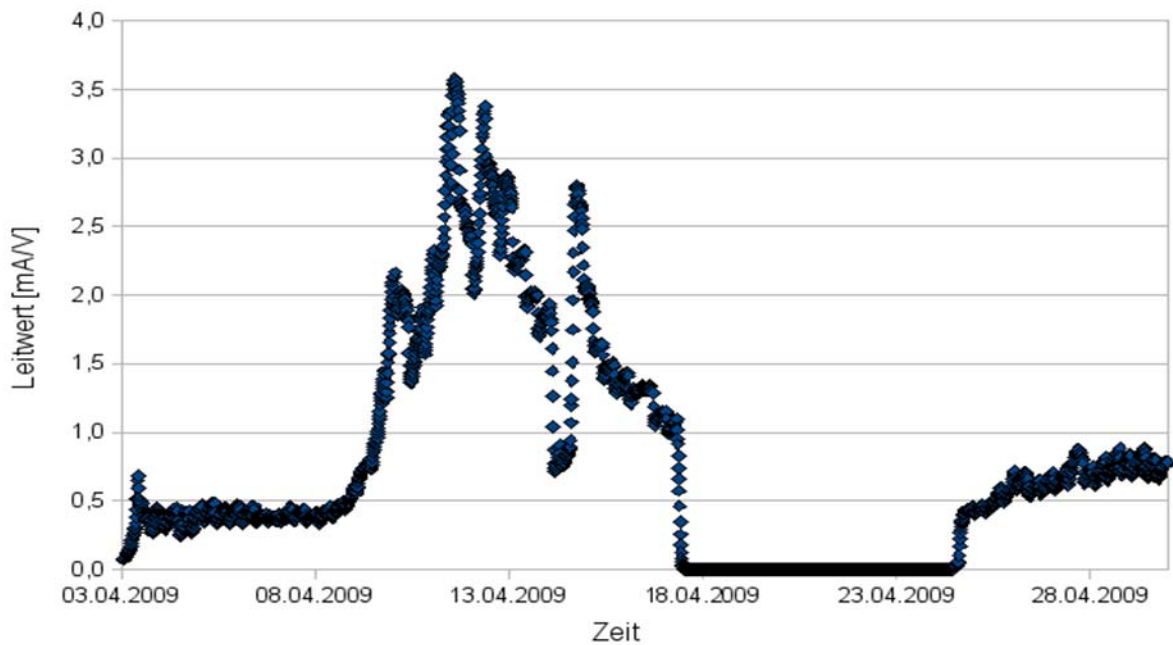


Abbildung 7 zeigt den Verlauf des Korrosionssignals, der über mehrere Wochen in einer Biomasseanlage mit unkritischem Brennstoff gemessen wurde. Im Vergleich mit Abbildung 8 bleibt das Korrosionssignal aus der Biomasseanlage deutlich unter dem der MVA.



**Abbildung 7:** Leitwert gemessen in einer Anlage, die unproblematische Biomasse verbrennt

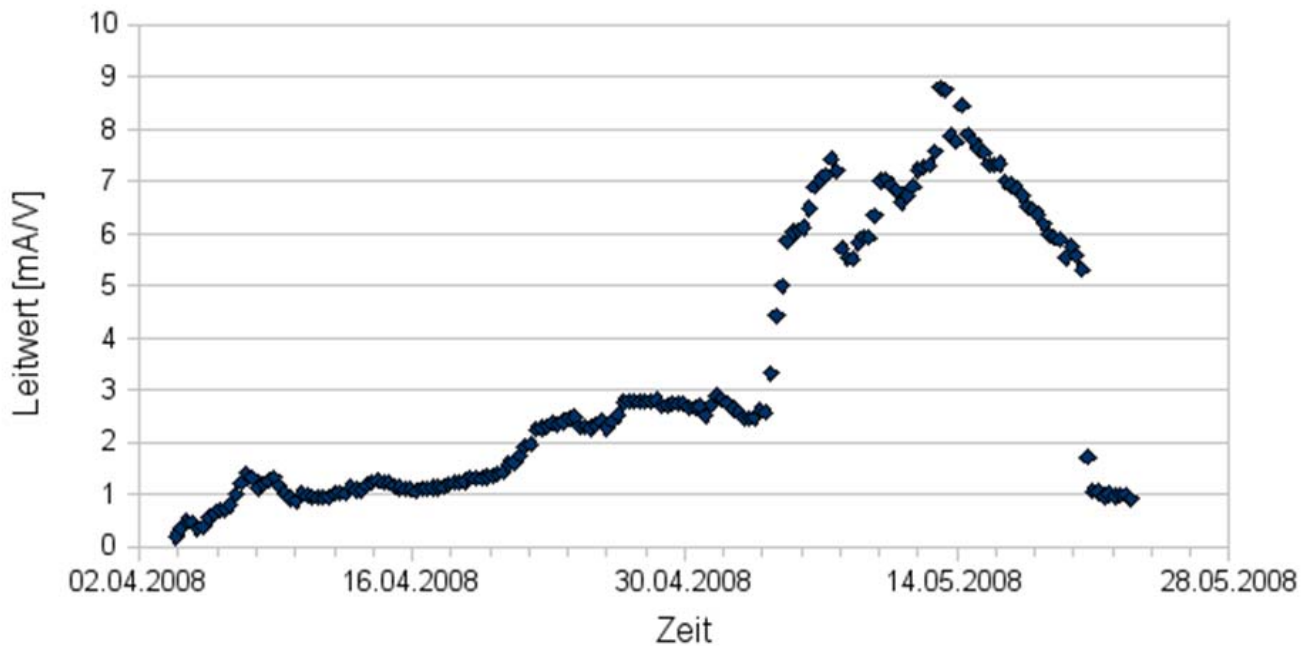


Abbildung 8: Müllverbrennungsanlage mit sehr niedriger Korrosionsrate

**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt den Leitwert einer Müllverbrennungsanlage mit mittlerer bis hoher Korrosion. Dieser Leitwert erreicht Werte, die fast hundertmal so hoch sind wie die aus

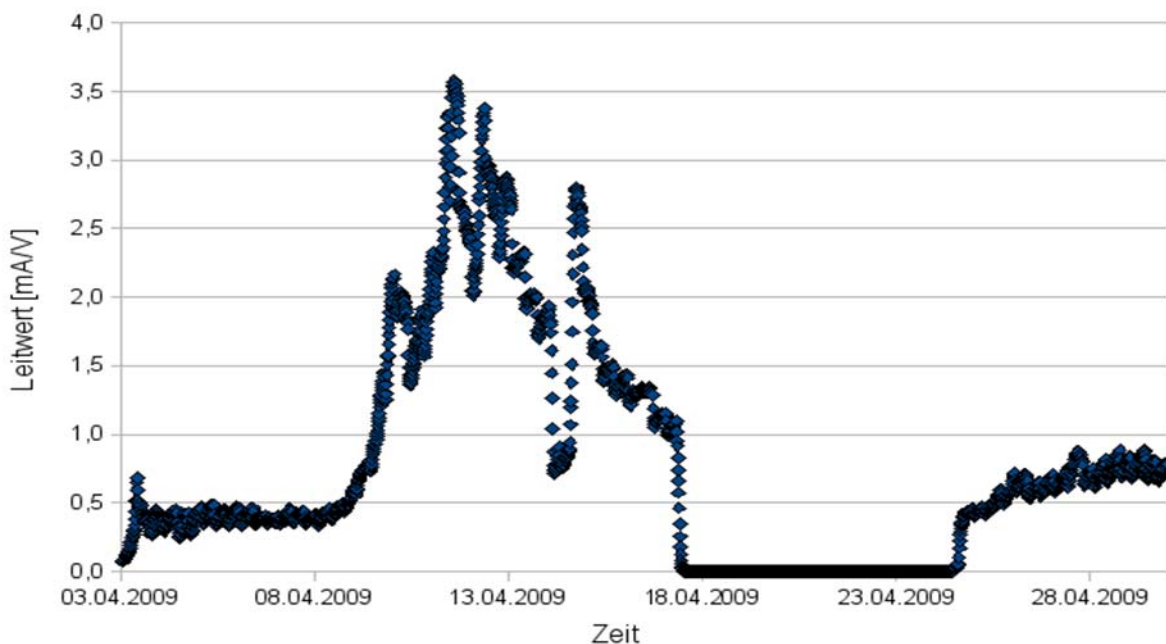


Abbildung 7. Da die Kalibrationsfaktoren sich nicht wesentlich unterscheiden und die Kalibration linear ist, kann dieser Unterschied auch direkt auf die Korrosionsrate übertragen werden. Das heißt unterschiedliche Leitwerte bedeuten entsprechend unterschiedliche Abzehraten. Aus diesem Grunde kann schon zu Anfang der Messung die Korrosionsrate anhand der Höhe des Korrosionssignals einigermaßen genau abgeschätzt werden.

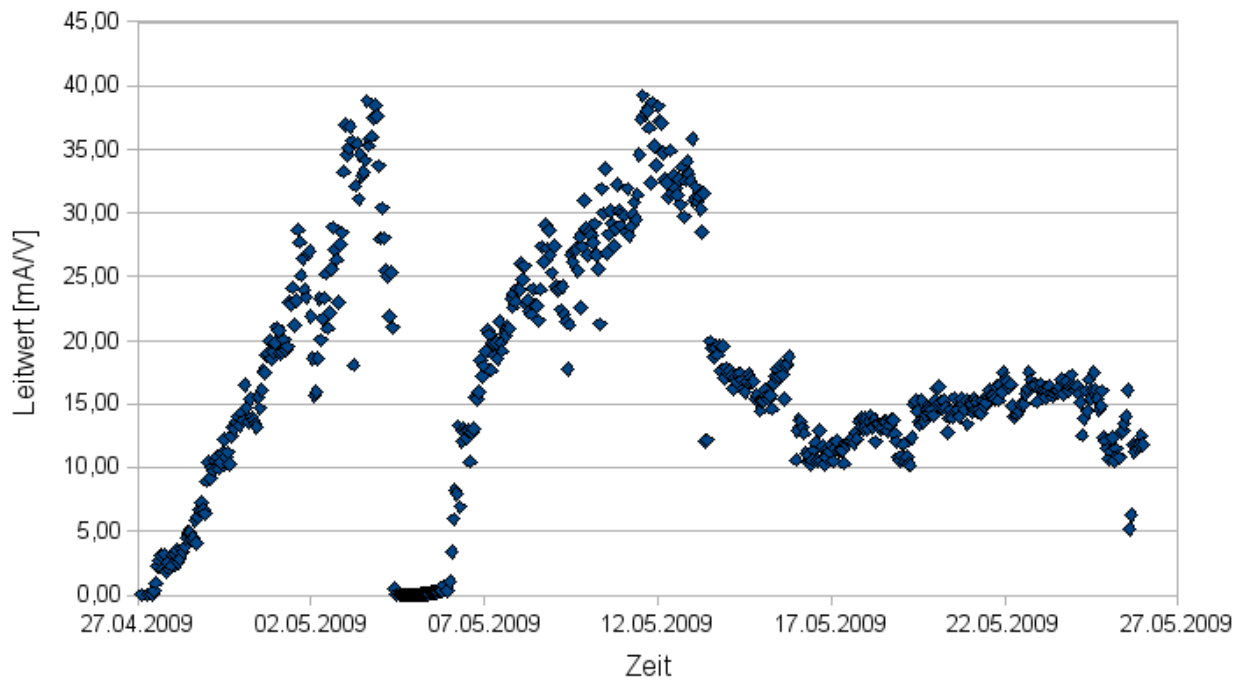
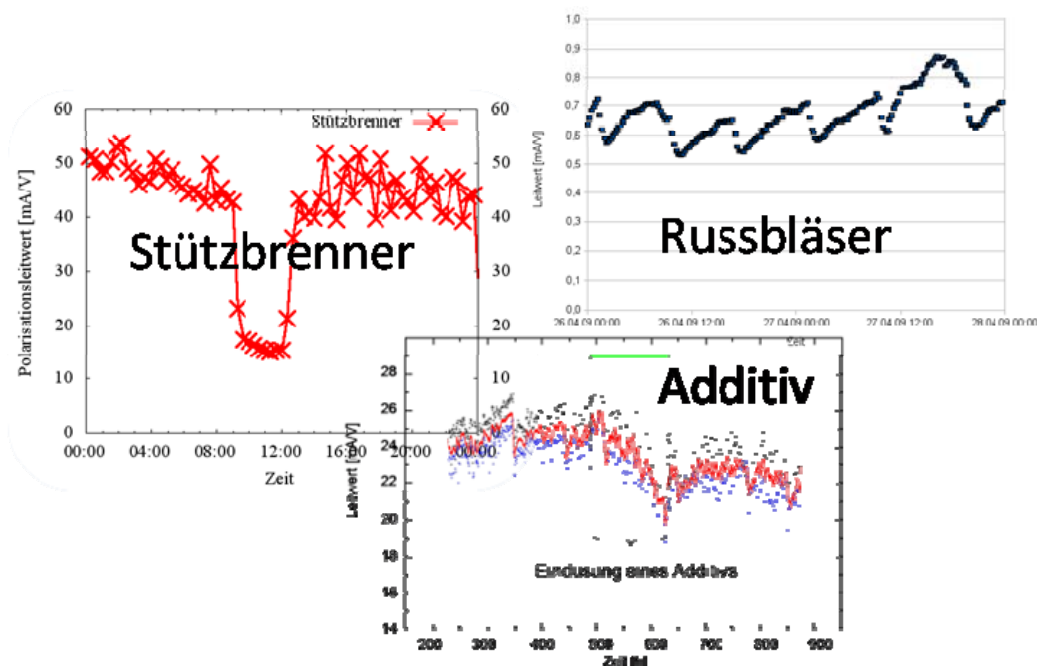


Abbildung 9: Korrosionssignal einer Anlage mit mittlerer bis hoher Korrosion

### **Ansprechzeit des Korrosionssignals**

Die drei Bilder unten zeigen die Reaktion des Korrosionssignals auf mehr oder weniger starke Veränderungen im Rauchgas. Bei massiven Eingriffen wie Stützbrennerbetrieb (Bild links oben) reagiert das Signal innerhalb von einer Stunde. Das Signal fällt mit Einsatz des Stützbrenners auf einen sehr niedrigen Wert ab. Der Wert bleibt auf diesem Niveau bis zur Wiederaufnahme der Müllverbrennung, nach der das Signal auf den dem Stützbrennerbetrieb vorangegangenen Wert ansteigt. Auch der Einfluss des Russbläses ist deutlich im Verlauf des Korrosionssignals zu sehen (Bild rechts oben).

Das kleine Bild in der Mitte unten zeigt den Einfluss eines Additivs auf das Korrosionssignal. Dort ist das gemessene Korrosionssignal vor, während und nach der Eindüsung eines Additivs dargestellt.

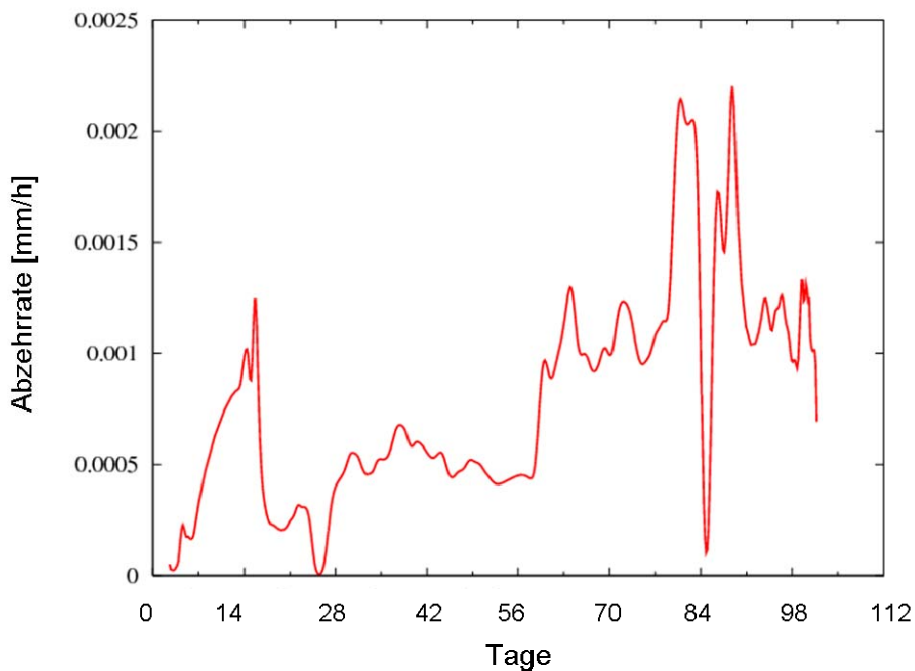


**Abbildung 10:** zeitlicher Verlauf des Korrosionssignals während massiver Veränderungen im Rauchgas

### **Absolute Korrosionsrate**

Integriert man den Leitwert über der Zeit, erhält man eine Größe, die der Gesamtabzehrung proportional ist. Wird die Abzehrung nach Abschluss der Messung bestimmt, indem entweder die verbleibende Wanddicke der Messringe oder deren Gewichtsverlust bestimmt wird, kann ein Kalibrationsfaktor ermittelt werden, mit dem der Leitwert in eine Abzehrrate umgerechnet werden kann.

So wurde auch die in der nächsten Abbildung gezeigte Abzehrrate einer Anlage mit hoher Korrosion bestimmt. Während der Messung traten hier Spitzenwerte auf, die einer Abzehrung von mehr als 16 mm/a entsprechen. Der Gesamtabtrag zu einem bestimmten Zeitpunkt kann durch Integration der Abzehrrate festgestellt werden.



**Abbildung 2:** In eine Abzehrung umgerechneter Leitwert aus einer Anlage mit hoher Korrosion aufgetragen über der Zeit

Unten stehend (Abbildung 11) sind einige der aus den Gewichtsverlusten bestimmten Kalibrationsfaktoren aufgelistet. Diese Faktoren stammen aus verschiedenen Anlagen und von Messungen bei verschiedenen Rauchgastemperaturen. Trotzdem schwanken die Werte nicht nennenswert.

	<i>Kalibrationsfaktor</i>	<i>Abzehrung pro Jahr</i>
Anlage 0 (3. Zug, 2006)	$0.75 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	3 mm/a
Anlage 1 (2. Zug, 2007)	$1.39 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	5.4 mm/a
Anlage 1 (3. Zug, 2007)	$1.05 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	2 mm/a
Anlage 1 (3. Zug, 2006)	$1.32 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	2 mm/a
Anlage 2 (3. Zug, 2008)	$1,36 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	1.5 mm/a
Anlage 2 (4. Zug, 2008)	$0.78 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	0.5 mm/a
Anlage 3 (2. Zug, 2007)	$0.56 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	8 mm/a
Anlage 3 (2. Zug, 2008)	$0.61 \cdot 10^{-8} \text{ Vm/As}$	8 mm/a

**Abbildung 11:** Kalibrationsfaktoren verschiedener Messungen aus unterschiedlichen Anlagen und Rauchgastemperaturen

## Korrosion auf einen Blick

Die Daten der Korrosionsmessung werden auf zwei Arten an den Auftraggeber weitergegeben. Zum einen als Analogsignal (10V oder 20mA) an die Leitwarte, zum anderen als Grafik bzw. csv-files zum download von einer passwortgeschützten Internetseite. So ist die Information immer unmittelbar verfügbar.

### Corrosion Monitoring

Demo, Somewhere

24h overview

probe #1




total overview

probe #1




download raw data

Filename	Filesize	Last modified
 all_korrosion_so1.csv	546278	2009/05/29 00:11
 day_korrosion_so1.csv	8181	2009/05/29 11:40

download graphs

Filename	Filesize	Last modified
 all_klw_so1.png	169427	2009/05/29 12:30
 all_temperatur_eu1.png	163911	2009/05/29 12:30
 day_klw_so1.png	150547	2009/05/29 12:30
 day_temperatur_eu1.png	155773	2009/05/29 12:30

feedback

**If you have any questions, don't hesitate to contact us**

phone +49 821 7472525

fax +49 821 7472531

eMail [info@cormoran.de](mailto:info@cormoran.de)

www <http://www.cormoran.de>

**Table of Contents**

- Corrosion Monitoring
- Demo, Somewhere
- 24h overview
- total overview
- download raw data
- download graphs
- feedback
- Discussion

Logged in as: Barbara Waldmann (barbara) demo/graphs.txt · Last modified: 2009/05/26 14:34 by admin

[Show page](#)  Back to top

[CORRHORAN.DE](#)
[GET FIREFOX](#)
[DOKUWIKI](#)
[BRÄUCLHE](#)

## Zusammenfassung

Die Messungen in verschiedenen Anlagen haben gezeigt, dass über einen längeren Zeitraum das Korrosionsgeschehen in einer Anlage zuverlässig verfolgt werden kann und auch kurzfristige Schwankungen verlässlich abgebildet werden.

Durch Kalibrierung anhand eines Gewichtsverlustringes kann die Abzehrung absolut bestimmt werden. Auf diese Weise ist es möglich, Maßnahmen zur Korrosionsbekämpfung gezielt zu erproben und Zeiten ungünstiger Betriebszustände zu identifizieren und idealerweise zu vermeiden.

Die Sonde hat sich auch in verschiedenen europäischen Biomasseverbrennungsanlagen bewährt.

Es liegen mittlerweile auch positive Ergebnisse von Messungen mit anderen Elektrodenmaterialien vor, d.h. es ist möglich beliebige Materialien als Elektroden einzusetzen.

Ein Korrosionsmonitoring kann für den Kraftwerksbetreiber Entscheidungshilfen geben, einen Brennstoff oder auch ein Additiv einzusetzen oder nicht. Bisher war eine Bewertung unter Rücksichtnahme auf eventuelle Langzeitwirkungen nicht möglich. Mit Hilfe der Korrosionsmessungen kann der Brennstoffpreis in Relation zu den möglicherweise durch diesen Brennstoff verursachten Schäden gesetzt werden und so eine Kosten Nutzen Abschätzung gemacht werden. Ebenso mit dem Einsatz von Additiven.

Insgesamt ist es eine gute Möglichkeit die Reaktion des Kessels bezüglich der Korrosion

## Danksagung

Ein Teil dieser Arbeiten entstand im Rahmen des Projektes Efreccorr II – EU46. Die Autoren danken dem bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz und der Europäischen Union für die Unterstützung. Des weiteren danken wir den Betreibern der hier aufgeführten Anlagen für die Möglichkeit, die beschriebenen Messungen durchzuführen.

## Literatur

[Bossmann, 1995] Bossmann, H.; Singheiser: Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in MVA. Vortrag 11 VGB-Konferenz „Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik 29.-30.11.1995

[Haider,2005] Haider F., Horn S., Waldmann B.; Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten; VDI-Wissensforum, Seminar 430505; Hannover 2005

[Haider,2006] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R.; Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände; Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg

[Haider,2007] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R.; Korrosionssonden-Ergebnisse zu Messungen in verschiedenen Anlagen; Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430507; 2007 Frankfurt

[Horn, 2004] Horn S., Warnecke R.; Beeinflusst Kohlenstoff in den Belägen die Korrosion; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2004 Göttingen

[Horn, 2005] Horn S., Haider F., Warnecke R., Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten, Seminar VDI - Wissensforum: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Seminar 430505; Hannover (2005)

[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? Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg

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

[Warnecke, 2004] Warnecke R., Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. VGB PowerTech 9(4): 52-59.

[Warnecke,2006] Warnecke R., et al.; Stand der Forschungs- und Praxiserkenntnisse für die HT-Chlor-Korrosion (und brennende Fragen); Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg