

ChlorOut und Temperaturmessungen am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt

Hermann Nordsieck, Stefan Langer, Volker Müller, Ragnar Warnecke

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zu Korrosionsfragen und zur Wirksamkeit von Additiven wurde im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS) die Zuverlässigkeit der Temperaturmessungen im Kessel hinterfragt. Die Modellierung des Kessels z.B. mit dem Programm Boiler Dynamics (KED) gibt nach der Kesselreinigung gute Übereinstimmung mit den Betriebsmessungen, bei verunreinigtem Kessel müssen aber unrealistisch hohe Verschmutzungsgrade angesetzt werden, um Übereinstimmung zu erzielen. Hinweise auf z.T. fehlerbehaftete Messungen ergaben sich auch aus der atypischen Verschiebung der Temperaturen einzelner Messstellen mit zunehmender Kessellaufzeit. Als Beispiel ist in Abbildung 1 der Verlauf der vor und hinter dem Endüberhitzer gemessenen Rauchgastemperatur gezeigt: während die Temperatur nach Endüberhitzer mit zunehmender Verschmutzung des Kessels zunimmt, scheint sie vor dem Endüberhitzer weitgehend konstant zu bleiben. Dies führt zu dem Paradoxon, dass gegen Ende der Reisezeit die Rauchgastemperatur nach Endüberhitzer höher zu sein scheint als die Temperatur vor Endüberhitzer.

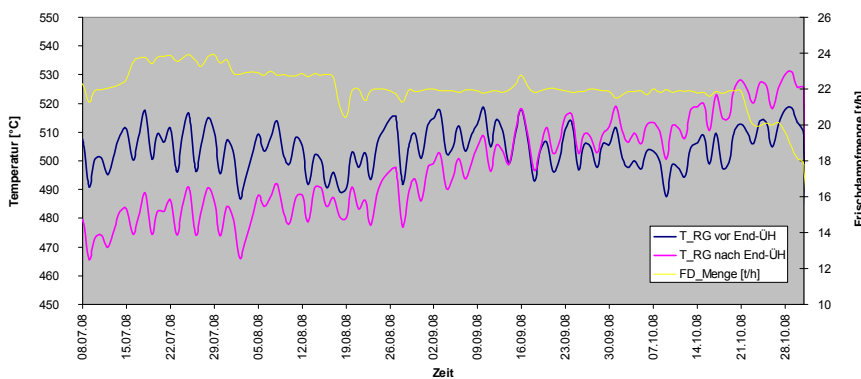


Abbildung 1: Verlauf der Betriebsmessungen der Rauchgastemperaturen vor und nach Endüberhitzer

1 Temperaturmessungen

1.1 Temperaturmessverfahren und systematische Fehler der Verfahren

Temperaturen können einerseits gemessen werden durch Fühler, die mit dem Messobjekt in Berührung stehen („berührende Messung“) und idealerweise die Temperatur des Messobjekts annehmen, oder aber „berührungsfrei“, indem die vom Messobjekt ausgehende Wärmestrahlung gemessen wird oder physikalische Veränderungen des Messobjekts verfolgt werden.

In die erste Gruppe gehören die im Haushalt gebräuchlichen Flüssigkeitsthermometer ebenso wie die für Betriebsmessungen vielfach eingesetzten Thermoelemente und Widerstandsthermometer.

In die Gruppe der berührungslosen Temperaturmessverfahren gehören einerseits Strahlungs-pyrometer, andererseits z.B. akustische Verfahren, die wie das AGAM die Veränderung der Schallgeschwindigkeit mit der Dichte des Mediums messen. Eine Übersicht über verschiedene Messverfahren ist in Abbildung 2 dargestellt.

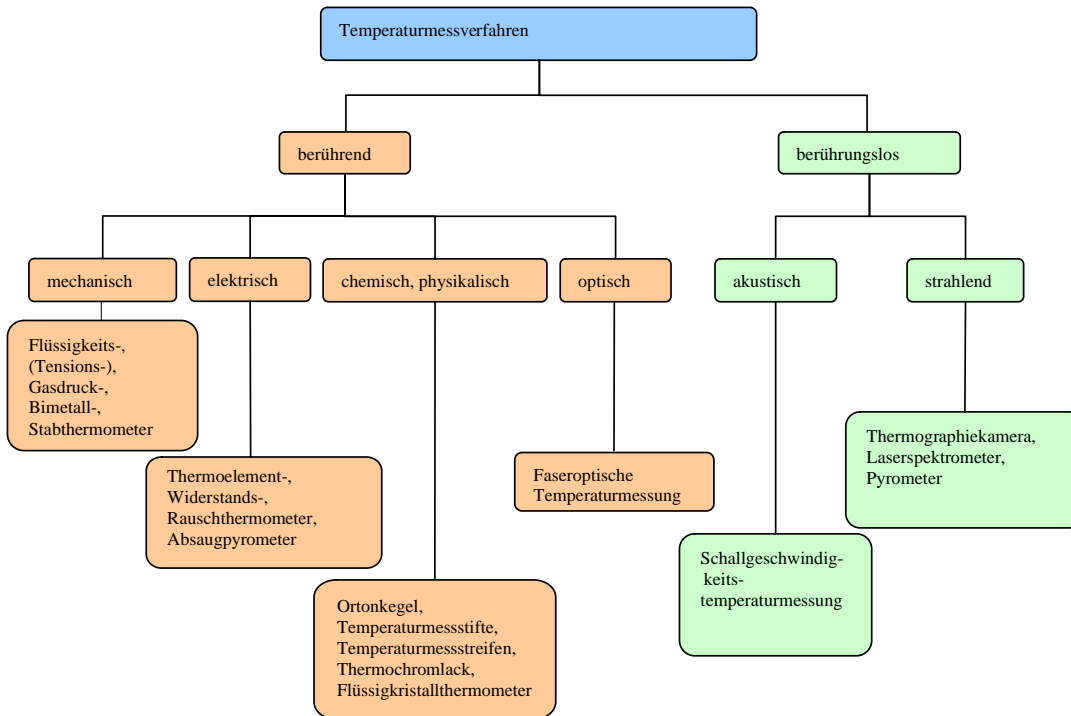


Abbildung 2: Übersicht über Temperaturmessverfahren

Systematische Fehler bei der Temperaturmessung treten bei allen Messsystemen auf, wenn beispielsweise durch Alterung Kalibrierfehler bestehen. Weitere systematische Fehler beruhen auf Eigenheiten der berührenden bzw. der berührungslosen Messverfahren.

Bei den das Messobjekt berührenden Verfahren beruhen typische systematische Fehler auf unzureichendem Kontakt mit dem Messobjekt, auf Wärmeverlusten durch Strahlung oder Wärmeleitung oder auf Einstrahlung von Wärme. Diesen Fehler wird bei Absaugpyrometern durch den Schutz vor Energieaustausch durch Strahlung und durch den intensivierten Kontakt zum Medium entgegengewirkt, weshalb die Messung mit Absaugpyrometern bei hohen Temperaturen als Referenzmethode gilt. Systematische Fehler bei den berührungslosen Messverfahren beruhen beispielsweise darauf, dass die Emissivität und die Dichte des Mediums von der veränderlichen Zusammensetzung abhängen.

In das Medium berührenden und für Betriebsmessungen hinreichend robust gebauten Temperatursonden ist der Fühler in ein Hüllrohr eingebaut, das sowohl als Stütze dient als auch als Schutz vor korrosivem und abrasivem Angriff bietet. Nachteilig an dieser Konstruktion ist sowohl die Trägheit durch die erhöhte Masse als auch die Wärmeleitung

durch das Hüllrohr. Wenn zusätzlich der Kontakt zum Medium durch Beläge eingeschränkt ist, kann dies zu Fehlmessungen führen.

Um der eingangs erwähnten Fehlmessung vor dem Endüberhitzer nachzugehen, wurde eine Finite-Elemente-Simulation zweier Temperatursonden unter zunehmender Belagsstärke durchgeführt. Abbildung 3 zeigt, dass bei geringer Eintauchtiefe bereits bei einer Belagsstärke von 1 cm zu gravierenden Messfehlern führen kann. In Abhängigkeit von der Stärke und Wärmeleitfähigkeit des Hüllrohrs führen bei ausreichender Eintauchtiefe auch starke Beläge bei stabilen Temperaturverhältnissen nicht zu Fehlmessungen. Allerdings ist die Ansprechgeschwindigkeit eines solchen Temperaturfühlers selbstverständlich sehr viel geringer als die eines Fühlers ohne Belag.

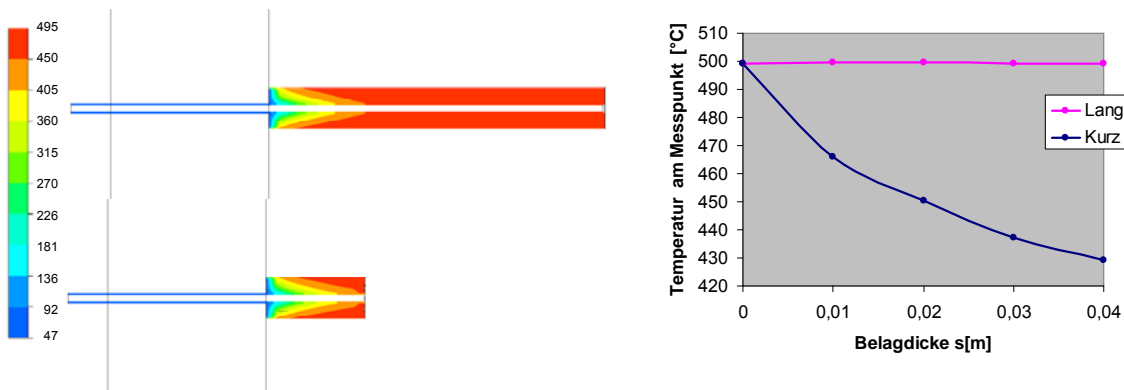


Abbildung 3: Temperatur von Thermoelementen in starkwandigem Hüllrohr in Abhängigkeit von der Belagsdicke bei Eintauchtiefen von 0,85 m („Lang“) und 0,25 m („Kurz“), Ergebnisse einer Finite-Elemente-Simulation (λ_{FA} des Belags: 0,1 W/ m *K)

1.2 Vergleich von Temperaturmessverfahren in der Praxis

In einer Versuchsreihe wurden am GKS an verschiedenen Stellen im Kesselverlauf Temperaturmessungen mit Thermoelementen in starkwandigem Hüllrohr (20 x 5 mm) und, soweit sinnvoll, mit einem Strahlungs-pyrometer als typischen im Betrieb eingesetzten Temperaturmessgeräten durchgeführt und Messungen mit Absaugpyrometer und dünnwandigem Mantelthermoelementen gegenübergestellt.

Abbildung 4 zeigt die Lage der Messstellen im Kessel bzw. im Feuerraum und die zugehörigen Temperaturbereiche. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

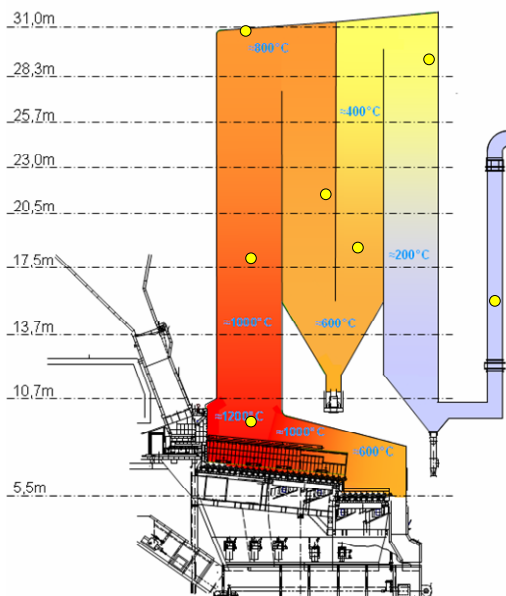


Abbildung 4: Messstellen

Tabelle 1: Ergebnisse vergleichender Temperaturmessungen

Messstelle	Thermofühler in Hüllrohr		Mantelthermo- element	Strahlungs- pyrometer	Absaug- pyrometer
	Kurz	Lang			
Feuerraum	-	-	1170	(1220)*	1174
Mitte Zug 1	-	-	935	978	978
Kesseldecke	-	770	785	900	793
Mitte Zug 2		644	702	659	711
nach End-ÜH	480	491	n.e.	494	499
vor ECO	-	359	357	-	358
Kesselende	225	234	235	-	-

n.e.: nicht eingesetzt

*: gegenüberliegende Kesselwand

Als Fazit der vergleichenden Temperaturmessungen lässt sich festhalten, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Absaugpyrometer und Strahlungs-pyrometer dann festzustellen war, wenn die Wärmestrahlung von Feststoffoberflächen entweder eine untergeordnete Rolle spielte (Messung auf horizontaler Achse im ersten Zug) oder zum Messobjekt gehörte (Messung im Feuerraum). Sobald aber relevante Wärmestrahler, die nicht zum Messobjekt gehören, im Blickfeld des Strahlungs-pyrometers sind, werden deutlich zu hohe Temperaturen gemessen. Deutlich wird das beispielsweise bei dem Messungen an der Kesseldecke, bei denen das Pyrometer die Flammen im Feuerraum erfasste. Umgekehrt werden zu geringe Temperaturen ermittelt, wenn das Strahlungs-pyrometer „kalte“ Wände sieht wie in Zug 2 und Zug 3.

Die Betriebsmessungen mit Thermoelementen in Hüllrohren ergeben je nach Eintauchtiefe, Anströmung und Verschmutzung teilweise relevant zu geringe Ergebnisse. Bei der Messung an der Kesseldecke zur Überwachung der Feuerraumtemperatur ist das insofern unkritisch, als dass die Abweichung des Messwerts von der Temperatur bei der Umrechnung auf die 2-Sekunden-Ebene berücksichtigt werden kann. Bei ausreichender Eintauchtiefe und im Temperaturbereich unter 500°C sind die Betriebsmessungen durch mindestens 0,8 m eintauchende Thermofühler in starkem Hüllrohr als zuverlässig anzusehen.

2 Versuche mit ChlorOut

Neben anderen Ansätzen die Sulfatierung chloridhaltiger Partikel im Flugstrom zu fördern, wurde auch das von Vattenfall entwickelte Additiv ChlorOut versuchsweise eingesetzt. ChlorOut besteht im Wesentlichen aus Ammoniumsulfat, das bei ähnlichen Temperaturen wie Ammoniakwasser und Harnstoff zur SNCR in den ersten Zug eingedüst wird. Nach Eindüsung zersetzt sich das Ammoniumsulfat zu Ammoniak, Wasser und Schwefeltrioxid. Während der freigesetzte Ammoniak zur selektiven nichtkatalytischen Stickoxidreduktion beiträgt, reagiert das Schwefeltrioxid einerseits mit Alkalisalzen und andererseits zerfällt es zu Schwefeldioxid und Sauerstoff. Die Dosierung von ChlorOut führt zu einer messbaren Absenkung der Konzentration gasförmiger Alkalichloride, wie Versuche an anderen Anlagen, u.a. Hamburg Borsigstraße gezeigt

Referent: Hermann Nordsieck bifa Umweltinstitut | Vortrag: ChlorOut und

haben. Mit der im Rahmen der EfreKorr-Projekte entwickelten Messtechnik zur größenfraktionierten Erfassung der Staubpartikelzusammensetzung und der Begleitung durch die mittlerweile von der Fa. Corrmoran kommerziell angebotenen Korrosionssonde.

2.1 ChlorOut-Einsatz am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt

ChlorOut wurde in der Mitte des ersten Zugs (Ebene 20,5 m, Rauchgastemperatur ca. 950°C) intermittierend über insgesamt 6 Tage durchgehend dosiert. Das bedeutete, dass einerseits eine Verfolgung der Veränderung der Konzentration gasförmiger Alkalielemente über Relativmessungen mit dem IACM (Vattenfall) möglich war, andererseits auch verzögerte Auswirkungen auf das Korrosionsgeschehen am Signal der Korrosionssonde erkennbar sein sollten.

2.2 Veränderung der Zusammensetzung des Abgases

Während der Dosierung von ChlorOut war die im Zug 2 gemessene Konzentration der Alkalichloride im Abgas um ca. 30% gegenüber dem normalen Wert rund 70 mg/m³ abgesenkt. Die Staubmassenkonzentration blieb im Rahmen ihrer Schwankungsbreite von 1500-3000 mg/m³ konstant, die Zusammensetzung änderte sich aber deutlich (vgl. Abbildung 5):

- Sowohl bei den Partikeln aus Zug 2 als auch bei den Partikeln aus Zug 3 nahm der Chlor-Gehalt bei allen Korngrößenfraktionen ab. Dies war bei den Partikeln < 1 µm, die normalerweise überwiegend aus Alkalichloriden bestehen, besonders ausgeprägt. Ähnlich deutlich war die Veränderung bei den Partikeln, die im Einlass des Probenahmesystems („Krümmer“) abgeschieden wurden.
- Eine Sulfatierung der Partikel im Sinn einer Zunahme des (Sulfat-)Schwefel-Gehaltes war bei den Partikeln aus Zug 2 nicht eindeutig festzustellen, wohl aber bei den Partikeln aus Zug 3. Insbesondere war eine deutliche Zunahme der Sulfatierung der im Einlass des Probenahmesystems abgeschiedenen Partikel zu beobachten.
- Der Chlor-Gehalt der Partikel blieb mit insgesamt rund 10 % (Masse) auch während der Dosierung von ChlorOut hoch.

Anhand der Veränderungen der Partikelzusammensetzung kann eindeutig belegt werden, dass das Additiv sich auf die im Bereich der Überhitzer abzuscheidenden Partikel auswirkt.

Die über die Deposition chlorhaltiger Partikel an den Überhitzerrohren abgeschiedene Chlorfracht ist nicht nur abhängig vom Chlorgehalt der Partikel insgesamt, sondern auch von der Abscheideeffizienz der Partikel. Bei den Partikeln > 10 µm, die aufgrund ihrer Größe leicht auf den Überhitzerrohren impaktieren, war die Veränderung des Chlorgehalts geringer als bei den feinen Partikeln. Im Einlass des Probenahmesystems muss systembedingt eine Umlenkung um 90° erfolgen. Dabei treffen alle Partikel > 30 µm mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Wand des Krümmers. Die klebrigen dieser groben Partikel haben eine große Chance nach der Impaktion auf den Überhitzern haften zu bleiben und zum Belagsaufbau beizutragen, während nicht klebrige Partikel sowohl von der Krümmerwand als auch vom Überhitzerrohr leichter wieder abprallen. Die im Einlass

Referent: Hermann Nordsieck bifa Umweltinstitut | Vortrag: ChlorOut und

abgeschiedenen Partikel zeigen einen höheren Sulfatierungsgrad als bei normalem Betrieb. Höchstwahrscheinlich werden diese Partikel werden aufgrund ihrer relativ langen Aufenthaltszeit im Probenahmesystem erst nach der Abscheidung sulfatiert. Dies ist daher als Hinweis auf verstärkte Sulfatierung abgeschiedener Partikel während der Dosierung von ChlorOut zu werten. Weil der Chlor-Gehalt dieser Partikel sich zwar verringert, die antransportierte Chlorfracht aber insgesamt hoch bleibt, ist fraglich, ob die Veränderung der Partikelzusammensetzung ausreicht, um die Korrosionsraten signifikant zu verringern.

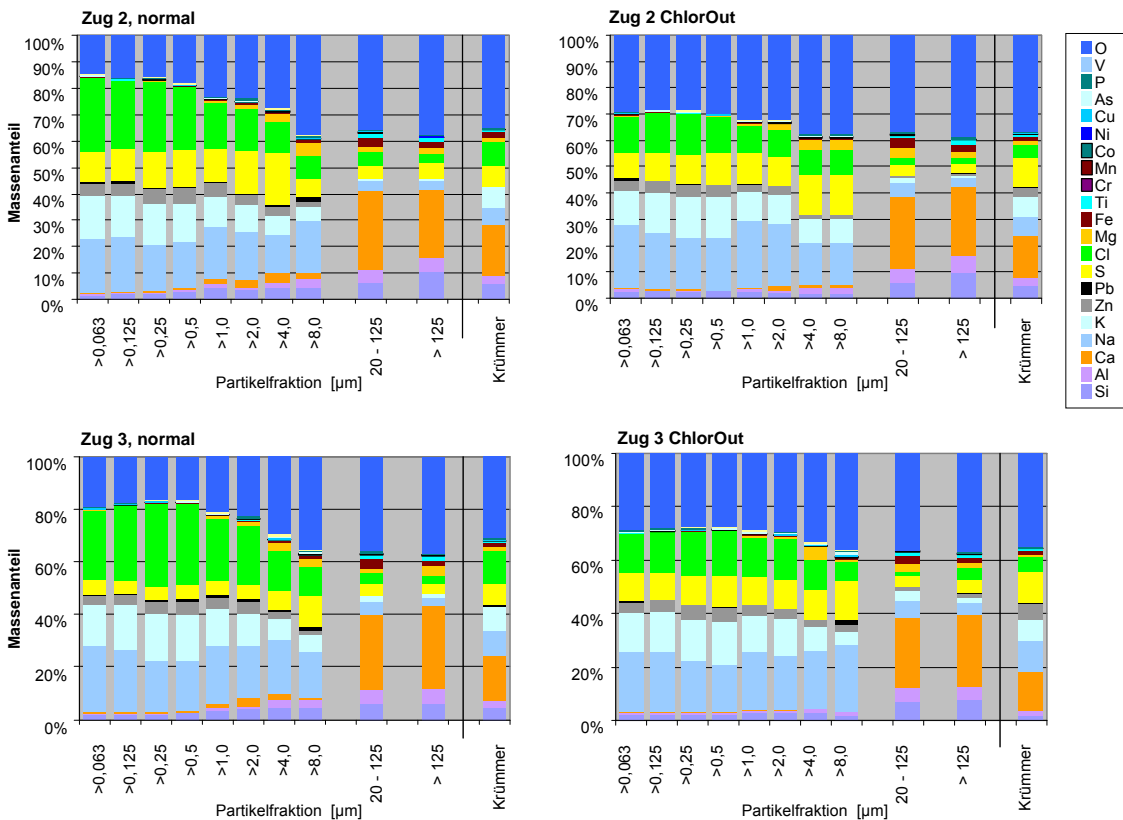


Abbildung 5: Zusammensetzung der Partikel in Zug 2 und Zug 2, Normalbetrieb und Dosierung von ChlorOut

2.3 Auswirkungen auf das Korrosionssignal

Abbildung 6 zeigt das Signal der Korrosionssonde während der Versuche zur ChlorOut-Dosierung. Unabhängig von der Zeit der ChlorOut-Dosierung zeigte das Signal einen ansteigenden Trend. Unter den von der Dosierung unabhängigen Schwankungen trat am deutlichsten der Einfluss des SCS, des zur Online-Reinigung im Zug bedarfsweise angewandten „Shower Cleaning Systems“ hervor. Weiterhin war der Einfluss des Rußblasens (3x täglich) in der Regel zu erkennen.

Während der Dosierung von ChlorOut war der ansteigende Trend des Signals gestoppt. Trendbereinigt ließ sich eine Verringerung der Korrosionsrate um ca. 15 % abschätzen.

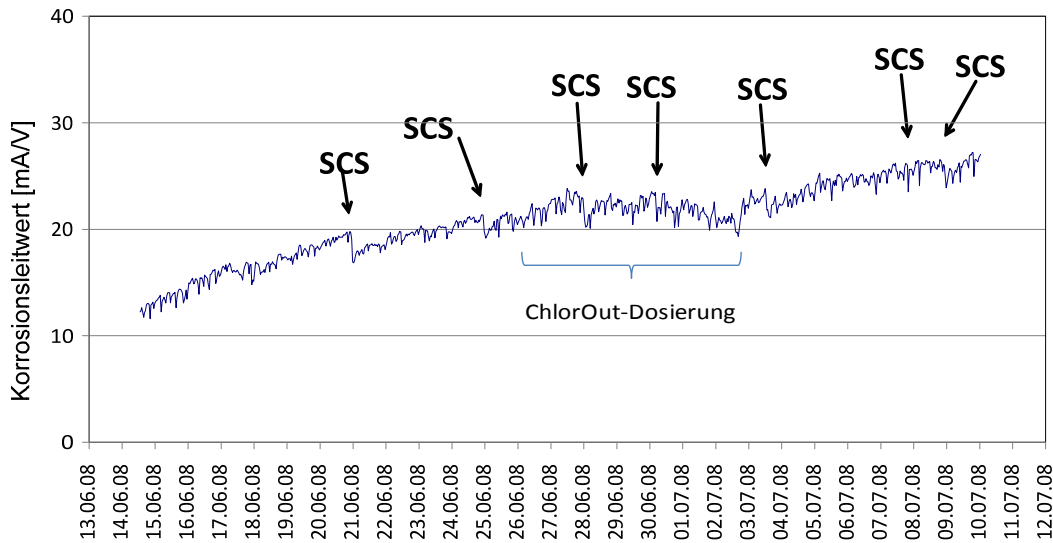


Abbildung 6: Korrosionssignal während der ChlorOut-Versuche (Messungen der Universität Augsburg, S. Maisch, S. Horn, F. Haider)

2.4 Fazit der Versuche

Die eingehende Begleitung des Versuchs zum Einsatz von ChlorOut am GKS konnte zeigen, dass wie auch schon von anderen Anlagen berichtet, einerseits die Konzentration gasförmiger Alkalichloride abnahm. In gleicher Weise nahm der Chlorgehalt der im Rauchgas enthaltenen Partikel ab. Weniger eindeutig war aber das Ergebnis hinsichtlich der Abscheidung chlorhaltiger Partikel an den Überhitzern und der mit diesen Partikeln antransportierten Chlor-Fracht. Der gängigen Vorstellung zur Hochtemperatur-Chlor-Korrosion zufolge ist die Sulfatierung chlorhaltiger Partikel in den Überhitzerbelägen die Schlüsselreaktion der Überhitzerkorrosion. Daher ist es plausibel, dass die Korrosionsraten nicht unbedingt entscheidend sinken müssen, wenn durch Additivzugabe zwar die Chlorfracht teilweise gesenkt wird, aber weder die Ablagerung chlorhaltiger Partikel deutlich verringert wird sondern sogar Anzeichen dafür bestehen, dass die Sulfatierung der abgelagerten Partikel verstärkt wird.

Aus den bislang durchgeführten Versuchen ergab sich jedenfalls nicht, dass am GKS der Einsatz von ChlorOut kurzfristig zu einer Verringerung der Korrosionsrate führt.