

Abschlussbericht FZK 2698

Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Untersuchung der Partikel- und Gasphase im Rauchgas

Ein Hauptkostenfaktor beim Betrieb einer Müllverbrennungsanlage (MVA) ist die Hochtemperatur (HT)-Korrosion, die vor allem die in Kesselbereichen bei Temperaturen über 400 C eingebauten Überhitzer-Pakete (ÜH) stark abzehrt. Hauptursache für die HT-Korrosion sind Chloride (Hochtemperatur-Chlor-Korrosion), die aus dem Brenngut gasförmig oder als Partikel ins Rauchgas übergehen und abhängig von ihrer Größe durch Thermophorese, Diffusion oder Impaktion an den Oberflächen im Kessel abgeschieden werden. Als Quelle des zum Fortschreiten der Korrosion erforderlichen Chlors wird die Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel und damit einher gehende Freisetzung des Chlors im Belag vermutet. Kann diese Sulfatierung in die Flugphase des Rohgases vorverlegt werden, entsteht beim Einbinden des Schwefels (als SO₂ oder SO₃ vorliegend) aufgrund des hohen Wasserdampfgehalts im Rohgas HCl-Gas, das nur gering korrosiv wirkt. Die genauen Mechanismen der HT-Chlor-Korrosion sind allerdings noch immer nicht sicher aufgeklärt, was sich in stark unterschiedlichen Korrosionsraten ähnlicher Kessel widerspiegelt.

Von 2004 bis 2008 fanden im Rahmen eines von der EU geförderten Verbundprojektes bei zwei MVA (Anlage A mit hoher Korrosionsrate der ÜH, Anlage B mit niedriger Korrosionsrate der ÜH) Messungen zur Erforschung der Korrosionsursachen in MVA statt. Im hier vorgestellten Teilprojekt wurden die Zusammensetzung der Partikel- und Gasphase des Rauchgases und seine Veränderungen über den Kesselverlauf untersucht. In weiteren Teilprojekten wurden die Beläge der Überhitzerrohre bezüglich ihres Schichtaufbaus und im Hinblick auf die potenziell im Belag stattfindenden chemischen Reaktionen untersucht.

Methodik

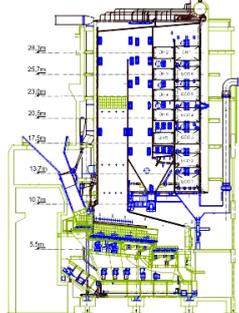
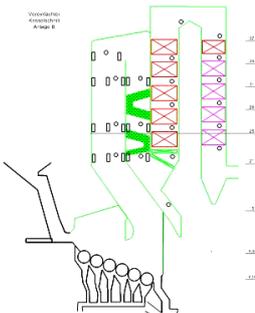
| | Anlage A | Anlage B |
|----------------------------|---|--|
| Wärmeleistung | 20 MW | 40 MW |
| Dampfparameter | 65 bar / 435 °C | 40 bar / 400°C |
| Kesselbauart |  <p style="text-align: center;">4-Zug, vertikal, 1 Leerzug</p> |  <p style="text-align: center;">4-Zug, vertikal, 1 Leerzug</p> |
| Rost, Feuerung | Vorschubrost, Gegenstromfeuerung | Walzenrost, Gleichstromfeuerung |
| Korrosionsrate (ÜH) | 0,33 mm / 1000 h | < 0,05 mm / 1000 h |

Abbildung 1: Technische Daten der beiden MVA und Schema des Kesselquerschnittes

Die Anlagen wiesen eine vergleichbare Bauart auf, mit Kesseln mit 4 vertikalen Zügen aufweisen (s. Abb. 1). Die Veränderung der Zusammensetzung des Rohgases wurde mit je einer Messstelle in jedem Zug abgebildet. Die Messungen fanden jeweils im 1. Zug auf einer Höhe 15 m über dem Brennbett bei etwa 850°C statt, im 2. Zug (bei etwa 650°C) und im 3. Zug (bei ca. 400°C) direkt hinter den beiden am stärksten von der Korrosion betroffenen ÜH. Als vierte Messstelle wurde im 4. Zug hinter den

Einbauten gemessen, so dass eine Bilanz der auf den ÜH und Economizern abgeschiedenen Komponenten des Rohgases ermöglicht wurde.

Aufgrund der Schwankungen im Betrieb eines MVA-Kessels, u. a. hervorgerufen durch wechselnde Feuerlänge oder Zusammensetzung des Brennguts, wurde jede Messung synchron mit zwei identischen Messaufbauten an zwei verschiedenen Messstellen durchgeführt, zum einen an einer wechselnden Messstelle, zum anderen am als Referenz gewählten Messpunkt im 2. Zug (s. Abb. 4), über den ein Vergleich und Abgleich der verschiedenen Messungen erfolgte.

Für eine möglichst artefaktfreie Probenahme wurde eine luftgekühlte PTD-Sonde (PTD: Porous tube diluter) für den Einsatz im Temperaturbereich von 200-900 °C entwickelt (s. Abb. 2). Sie hat eine Gesamtlänge von 150 cm und einen Außen-Durchmesser von 55 mm. Über einen Quarzglas-Krümmter wird das Rauchgas isokinetisch aus dem vertikal an der Messstelle vorbeiströmenden Rauchgas abgesaugt. Nach der 90°-Umlenkung im Krümmer wird das Rauchgas durch den PTD, ein 50 cm langes Rohr geführt, das aus einer porösen Keramik besteht und über dessen Poren partikelfreie Verdünnungsluft über die gesamte Innenfläche des Rohres einströmt, wodurch das Rauchgas homogen um den Faktor 5 verdünnt wird.



Abb 2: Foto der zerlegten Probenahme-Sonde mit keramischem Porous Tube Diluter

Das Verdünnungsgas ist – so wie der folgende Probenahmeaufbau – auf 300 °C temperiert, um Kondensationen vor der endgültigen Verdünnung des Probegases zu vermeiden. Die Verdünnung vermindert zudem eine Agglomeration der Partikel und chemische Reaktionen.

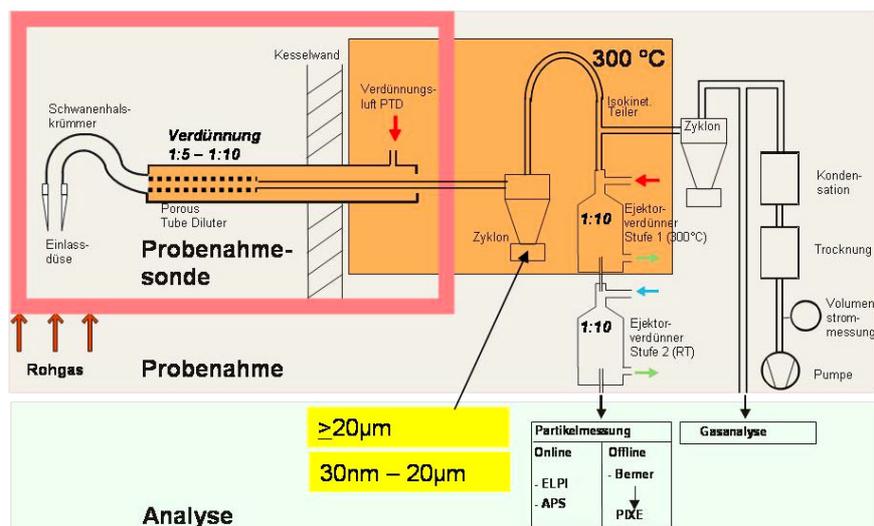


Abb. 3: Schema des Probenahmesystems

Das so vorkonditionierte Probenaaerosol passiert einen Zyklon mit einer Trenngrenze von ca. 25 µm (Die gesammelten Partikel werden über eine 5-stufige Siebung in die Größenfraktionen >1 mm, >0,5 mm, >0,25 mm, >125 µm und >63 µm getrennt und chemisch analysiert). Ein Teilstrom des vom

Grobstaub getrennten Probenaeosols wird anschließend über einen isokinetischen Teiler für die Analyse der Gasphase und Feinabstimmung der Absaugleistung und Verdünnung in der Sonde abgesaugt.

Der verbleibende Teilstrom wird in einer zweistufigen Ejektor-Verdünnerkaskade mit Reinluft im Verhältnis von jeweils 1:10 verdünnt, also insgesamt im Verhältnis von 1:100. Bereits nach der ersten Stufe ist eine ausreichende Verdünnung erreicht, um die zweite Stufe mit ungeheizter Reinluft zu betreiben, ohne dass es noch zu Kondensationen kommen kann, so dass das Probegas mit Raumtemperatur in die Analysegeräte eintritt.

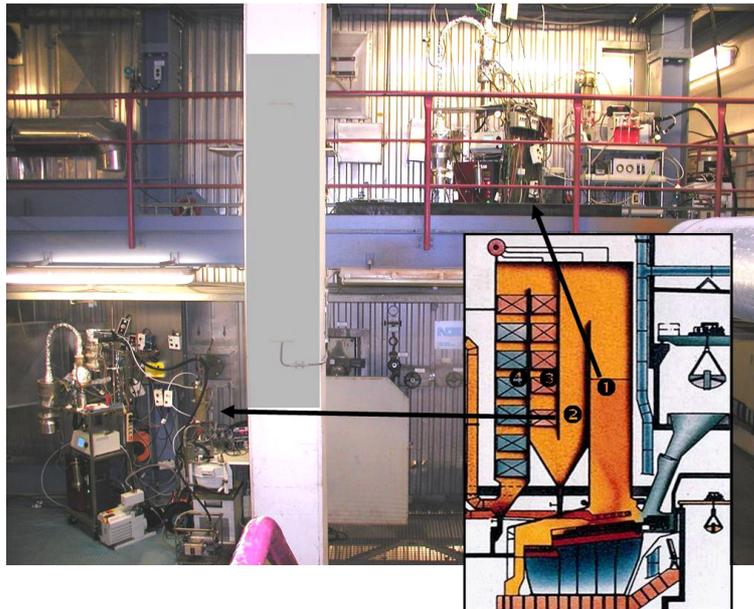


Abb. 4: Blick auf den synchronen Probenahmeaufbau während einer Messung im ersten (rechts oben) und zweiten (links unten) Zug bei Anlage A. Die Messstellen sind in der Skizze markiert.

Neben dem Zyklon wurden ein ELPI-Niederdruck-Impaktoren (ELPI: Electrical Low Pressure Impactor, Dekati Oy, Finnland), ein Berner-Niederdruckimpaktor und ein APS (Aerodynamic Particle Sizer, TSI, USA) als weitere Messgeräte eingesetzt.

Der Belag des Einlasskrümmers erreicht gerade beim ersten und zweiten Zug einen relativ hohen Anteil an der Massenkonzentration, weswegen bei jeder Messung neue Einlasskrümmer eingesetzt und die Inhalte quantitativ ausgewertet wurden.

Die Partikel konnten über die Kopplung der jeweiligen Messbereiche der Messgeräte in einem Bereich von 30 nm bis etwa 3 mm größenfraktioniert hinsichtlich der Massenkonzentration und der chemischen Bestandteile analysiert werden (s. Abb. 5).

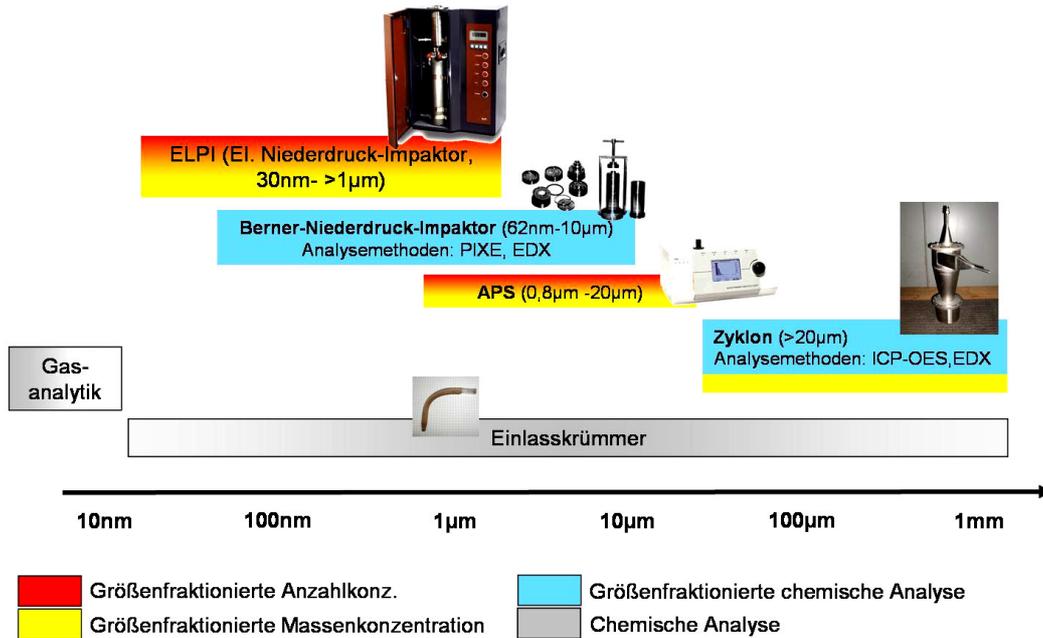


Abb. 5: Eingesetzte Analyseverfahren und ihre jeweiligen Messbereiche hinsichtlich des aerodynamischen Partikeldurchmessers. Die Gasanalytik deckt den Grenzbereich zur Partikelphase ab. Der Einlasskrümmer kann keinem Partikelgrößenbereich zugeordnet werden.

Ergebnisse

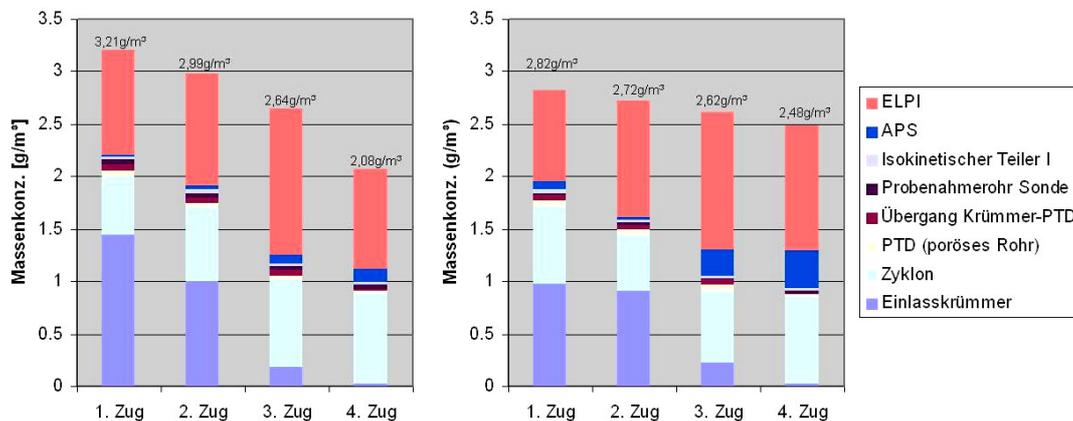


Abb. 6: Gesamt-Massenkonzentration der Partikel in den vier Zügen. Vergleich der beiden Anlagen (links: Anlage A, rechts: Anlage B)

Die ermittelte Gesamt-Massenkonzentration des Rohgases der beiden MVA ist in Abb. 6 dargestellt. Der Hauptanteil der Massenkonzentration wird von den 3 Komponenten Einlasskrümmer, Zyklon und ELPI gesammelt. Der Inhalt des Einlasskrümmers ist dabei die Massenkonzentrations-Komponente mit der größten Änderung über die Züge, von ca. 45 % im ersten Zug bis zu einem Anteil von unter 1 % im 4. Zug.

Die chemische Analyse lieferte für beide Anlagen grundsätzlich zwei Gruppen von Partikeln: Zum einen die Feinfraktion (< 1 µm) mit einem hohen Anteil salzbildender Elemente (Na, K, Cl), die den Feuerraum gasförmig verlassen und innerhalb der ersten beiden Züge als Sekundärpartikel

kondensieren. Zum anderen die Grobfraction mit einem höheren Anteil oxidbildender Elemente (Ca, Si), die größtenteils aus Primärpartikeln besteht, die aus dem Brennbett ausgetragen wurden. Die jeweilige Dominanz der Elemente, v. a. des Chlors in der Feinfraction, ist allerdings bei Anlage B etwa 20 % geringer als bei der Anlage A. Aber auch der Chlor- und Alkalienanteil der mittleren Größenfraktionen zwischen 1 und 20 μm ist etwa 25 % geringer als bei Anlage A.

Im Kesselverlauf ist ein starker Rückgang des Chloranteils der Feinfraction vom 1. in den 2. Zug zu beobachten. Die gleichzeitige Zunahme des Schwefelgehaltes in ähnlicher Höhe (bzgl. der Wirkmengenäquivalente) lässt auf eine Sulfatierung von etwa 30 % der Chloride in der weniger korrodierenden Anlage B schließen, was den Sulfatierungsgrad der Anlage A (etwa 20 %) um ca. 50 % übertrifft (siehe Abb. 7).

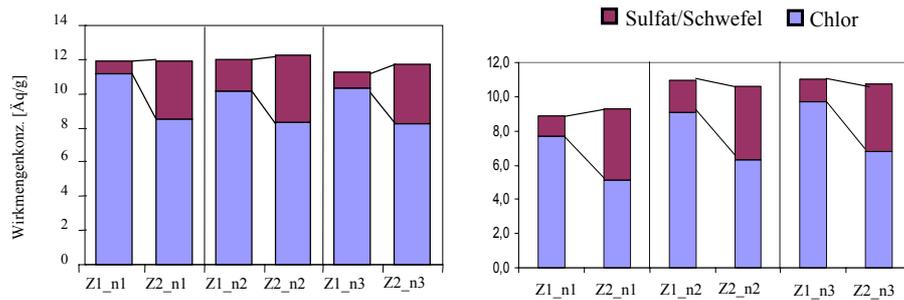


Abbildung 7: Sulfatierung der Partikel (bis 10 μm) bei Anlage A (links) und Anlage B (rechts).

Die größenfraktionierte Massenkonzentrationsverteilung der Partikel ist in beiden Anlagen bimodal, die beiden Maxima liegen an nahezu der gleichen Stelle bei etwa 350 nm und etwa 300 μm und weisen überdies vergleichbare Massenkonzentrationswerte auf (s. Abb. 6).

Signifikante Unterschiede ergeben sich allerdings in der mittleren Fraktion: Anlage B weist im Bereich 1 – 20 μm eine signifikant höhere Massenkonzentration im 1. Zug auf und diese steigt bis zum 4. Zug auf Werte, die etwa eine Größenordnung über der der Anlage A liegen. Das über den Kesselverlauf durch Agglomeration und Kondensatbeschichtungen der Feinfraction fortschreitende Auffüllen der Lücke zwischen den beiden Moden und ist bei Anlage B signifikant ausgeprägter als bei der Anlage A. Die Partikel dieses Größenbereiches haben eine hohe Impaktionswahrscheinlichkeit auf den ÜH-Rohren. Das Wachsen dieser Fraktion über die Züge in Anlage B weist auf eine geringere Haftwahrscheinlichkeit und damit geringere Korrosivität hin als bei Anlage A.

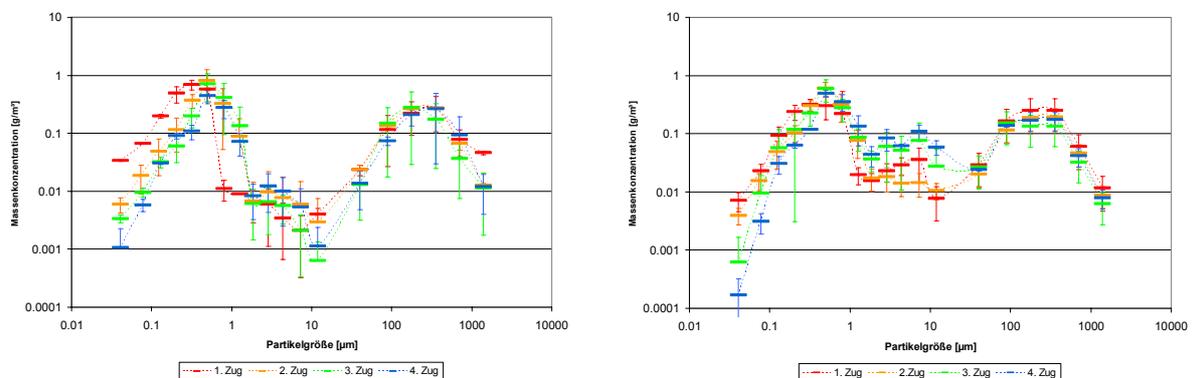


Abb. 6: Massenkonzentration der einzelnen Partikelgrößenfraktionen in den 4 Zügen (links: Anlage A, rechts: Anlage B).

Zusammenfassung

Die Vergleichsmessungen von zwei MVA erbrachte wichtige Erkenntnisse bzgl. der realen Unterschiede im Rauchgas von Kesseln mit unterschiedlichen Korrosionsraten. Sowohl die Partikelgrößenverteilung, die chemische Zusammensetzung, als auch die Sulfatierung im Kesselverlauf zeigten signifikante und plausible Differenzen zwischen den beiden MVA auf und ließen erste Folgerungen bzgl. der Korrosionsrelevanz dieser Unterschiede zu.

Die Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel auf dem Rauchgasweg bis zu den ersten Überhitzer-Rohrbündeln im dritten Zug konnte vor allem bei der Feinfraktion der Partikelphase nachvollzogen werden. Bei der Anlage mit geringerer Korrosion wurde eine höhere Sulfatierungsrate gemessen, was dem vermuteten Korrosionsmechanismus bestätigt.

Die Unterschiede in der Korrosionsgeschwindigkeit an den Konvektionsheizflächen einer MVA wird offensichtlich vor allem durch die Partikel $> 1\mu\text{m}$ bestimmt, obwohl die Feinfraktion eine höhere Konzentration korrosiver Bestandteile aufweist, allerdings in nur geringem Anteil auf den ÜH deponiert wird. Der Zusammenhang zwischen deponierter Menge und Korrosionsgeschwindigkeit wird gestützt durch die Beobachtung, dass die stärkste Korrosion an den Stellen mit den größten Belagsdicken stattfindet. Die Depositionswahrscheinlichkeit der Partikel auf den ÜH wird von den größenabhängigen Abscheidemechanismen bestimmt, so dass die groben Partikel den größten Teil der deponierten Rohgas-Fracht auf den Rohren darstellen. Die deponierte Menge ist abhängig von der Wahrscheinlichkeit zur Oberflächenberührung der Partikel und ihrer Hafteigenschaften. Bei den Hafteigenschaften scheinen Unterschiede bei den untersuchten Anlagen zu bestehen, die allerdings bezüglich ihrer Ursachen noch weiter untersucht werden müssen.

Aus den Ergebnissen des Projekt-Clusters wurden Ansätze für ein Korrosionsmodell generiert, das die Rohgas-Zusammensetzung und -entwicklung mit den Vorgängen auf den Überhitzerrohren verknüpft.

Literatur:

- Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H., Zimmermann, R., Warnecke, R.: **Gas- und Aerosoldynamik in Leerzügen von MVA**. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): **Korrosion und Beläge in Großfeuerungsanlagen** – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover. VDI-Verlag, Düsseldorf (2005)
- Kautz, K. und J. Tichatschke: **Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage**. VGB Kraftwerkstechnik 52(3): 249-263. (1972)
- Maguhn, J., Zimmermann, R., Karg, E., Kettrup, A.: **On-line measurement of the particle-size distribution in the stack gas of a waste incineration plant**. *J. Aerosol Science* 31, Suppl. 1, S873-S874 (2000)
- Schroer, C., Konys, J.: **Rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen**. Wissenschaftliche Berichte des FZ Karlsruhe, FZKA 6695
- Vaughan, D. A., H. H. Krause und W. K. Boyd: **Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing. Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gas**. R. W. Bryers (Hrsg), S. 473-493. New York, Hemisphere Publishing Corporation. (1978)
- VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1: **Messen von Partikeln; Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung; Übersicht**. (1975)
- 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. VDI-Verlag, Düsseldorf (2003)
- Zimmermann, R., Maguhn, J., Kettrup, A.: **On-line analysis of combustion aerosols in the state of formation (900-300 °C) at industrial incinerators**. *J. Aerosol Science* 31, Suppl. 1, S622-S623 (2000)