

**Müller, W.; Kaiser, M.; Schneider, D.; Herzog, T.;
Magel, G.; Spiegel, W. (2013)**

Korrosion durch Altholzeinsatz in Biomassekraftwerken.

In: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2013, Freiberg:
SAXONIA Standortentwicklungs- und –verwaltungsgesellschaft mbH, 2013,
S. 177-195

KORROSION DURCH ALTHOLZEINSATZ IN BIOMASSEKRAFTWERKEN

AUTOREN:

DIPL.-MIN. WOLFGANG MÜLLER

DIPL.-ING. (FH) MARIE KAISER

DIPL.-ING. (FH) DOMINIK SCHNEIDER

DR. THOMAS HERZOG

DR. GABRIELE MAGEL

DR. WOLFGANG SPIEGEL

CHEMIN GMBH, AUGSBURG

Einführung

Mit der Verordnung zur Förderung der Erzeugung von Strom aus Biomasse im Rahmen des EEG im Jahr 2001 kam es ungefähr ab dem Jahr 2000 zu einem Boom im Bau von altholzbefeuerten Kesseln zur Energieerzeugung, sowohl mit Rostfeuerung als auch mit Wirbelschichtfeuerung [1]. Die Inbetriebnahmen waren entsprechend eng hintereinander getaktet.

Mittlerweile liegen etwa 10 Jahre, auch schmerzliche Betriebserfahrungen, sowie umfangreiche Begehungsbefunde und Sachverständigengutachten vor. Die Brennstoff- und Feuerungsfolgen wurden in der Planung und ersten Betriebsphase häufig unterschätzt. Unerwartete Schäden aufgrund der komplexen Brennstoffzusammensetzung und der spezifischen korrosiven Belagsausbildung unter Beteiligung von Alkali-Blei-Chloriden waren die Folge.

Inzwischen ließen sich besonders häufige und gravierende Probleme lösen, z.B. durch Korrosionsabhilfe mittels Cladding-Maßnahmen oder Anpassungen von Rauchgas- und Werkstofftemperaturen. Aber im zunehmend schwierigen Markt besteht weiterhin der Wunsch nach einem Erkennen und Bewerten von Optimierungsmöglichkeiten zur Wirtschaftlichkeitssteigerung.

Der vorliegende Artikel wurde in ähnlicher Form in „Korrosion in altholzgefeuerten Biomasseanlage, Energie aus Abfall, Bd. 10, TK-Verlag“ [0] veröffentlicht.

Der Beitrag stellt Erfahrungen aus altholzgefeuerten Biomasseheizkraftwerken (BMHKW) dar und soll deren Betreibern sowie Errichtern die im Rahmen von Gutachten gewonnenen methodischen Diagnosehilfsmittel zur Schadensvermeidung und Prozessoptimierung an die Hand geben.

1. Altholz als zunächst unterschätzter „schwieriger“ Brennstoff

Der Begriff „Altholz“ beinhaltet ein weites Spektrum an chemischem und physikalischem Inventar des Brennstoffs, das sich nur bedingt über die Kategorisierung A-1 bis A-IV charakterisieren lässt.

Bereits der Aufbereitungsschritt von der Anlieferung zum förder- und dosierbaren Brennstoff kann eine Herausforderung darstellen, z.B. im Hinblick auf den Verschleiß der mechanischen Zerkleinerungs- und Förderkomponenten (z.B. stieg der Verschleiß der Schnecken bei Umstellung von Sägewerksabfällen auf Altholz

erheblich an), die unterschiedliche Stückigkeit bei variabler Konsistenz mit der Folge von Verstopfungsproblemen in den Förderaggregaten oder auch Entmischungen, sowie die Staubentwicklung.

Stellt schon Naturholz, aufgrund des Mixes aus Hackschnitzeln, Rinde, Wurzelwerk und Grünschnitt bzw. Straßenrandpflegematerial, keinen wirklich homogenen Brennstoff dar, beinhaltet Altholz neben visuell erkennbaren Inhaltsstoffen, die eindeutig nicht biogenen Ursprungs sind (Metalle, Kunststoffe, Farben...) auch ein breites Band an chemischen Komponenten, die sich visuell nicht einschätzen lassen.

Neben Chlor und den übrigen Halogenen wie Fluor und Brom hat sich das Schwermetall Blei (aus Farben), kombiniert mit Alkalien und Chlor, im Hinblick auf Korrosion als besonders schädlich erwiesen, mit entsprechenden Folgen für die Wirtschaftlichkeit der Energieerzeugung der Standorte [2].

Aber auch die Bindungsformen der Elemente und ihre Proportionen zueinander können sowohl im Brennstoff als auch in den resultierenden Stäuben und im Besonderen nach Anreicherung in den Belägen eine wichtige Rolle im Hinblick auf das Korrosionspotential darstellen und lassen sich auf Basis von üblichen Brennstoffanalysen meist nicht bewerten. Hinzu kommen bereits in der Feuerung Probleme durch Schmelzebildung aufgrund von Buntmetallen, aber auch durch Glasanteile im Abbruchmaterial. In der Summe ist der Brennstoff „Altholz“, was die Herausforderung der Korrosionsbekämpfung im Hinblick auf die Verfügbarkeit betrifft, näher am Brennstoff „Müll“ beheimatet als am klassischen Brennstoff „Holz“. Als erschwerend kommt hinzu, dass die Dampfparameter gegenüber typischen Werten von MVA angehoben sein sollen.

2. Korrosion als Wechselwirkung von Brennstoff und Feuerung

Korrosion in altholzbefeuerten Kesselanlagen ist nicht auf bestimmte Feuerungskonzepte beschränkt. Betroffen sind Standorte mit konventioneller Rostfeuerung, Kessel mit Wanderrost, aber auch Wirbelschichtfeuerungen, sowohl mit stationärem als auch mit zirkulierendem Wirbelbett.

In Anlagen mit klassischer Rostfeuerung beginnt eine erste Weichenstellung für die korrosive Belastung der Heizflächen bereits mit der Dosierung auf den Rost und den dortigen Verbrennungsbedingungen. Hier sind asymmetrische Zuteilung zu nennen, oft nur bedingt regelbare Luftverteilungen, wie auch durch den Brennstoff verursachte Rostschäden. Folgen sind Strahlenbildung im Rauchgas und eine unterschiedliche thermische Belastung der Wände. Hinzu kommt ein verändertes Freisetzungspotential der chemischen Inhaltsstoffe des Brennstoffs in Abhängigkeit der Sauerstoff- und Chlorproportionen im und unmittelbar nach dem Austrag aus dem Gutbett.

Neben einer Charakterisierung des Brennstoffs bereits vor der Feuerung sollte die Vergleichmäßigung der Feuerung ein vordergründiges Ziel sein. Der Blick durch die Schauluken erweckt häufig sowohl bei Betreibern als auch bei den Kesselbauern den Eindruck eines bestehenden Optimierungsbedarfes. Das Einleiten von geeigneten Maßnahmen kann bereits mit der fehlenden Möglichkeit der Quantifizierbarkeit dieser visuellen Befunde scheitern. Aufgrund der Inhomogenität des gelieferten Brennstoffs reichen zur Quantifizierung die standardmäßig erfassten Temperaturen im Feuerraum nicht aus. Aber erst ein gesichertes Erkennen der Auswirkung des Feuerungszustandes auf die Heizflächen erlaubt ein gezieltes Ausloten der technisch gegebenen Optimierungsmöglichkeiten im Hinblick auf die Feuerung.

Stichworte hierzu sind die Brennstoffcharakterisierung mittels Batchreaktor oder Asche-Salz-Proportionen wie auch die Quantifizierung der Heizflächenbelastung über die Ermittlung der Wärmestromdichten [3, 4]. Letztere bietet auch die Möglichkeit, Einflüsse durch Rostschäden (z.B. durch abgeschmolzene oder gebrochene Roststäbe) erkennen zu lassen.

In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass auch in rostgefeuerten Müllverbrennungsanlagen Rostschäden bei hoher Dosierung von Sperrmüll beobachtet wurden, also auch diese Anlagen nicht vor den Folgen des Altholzes gefeit sind.

Stoker-Feuerungen mit Wanderrosten zur Altholzverbrennung haben mit ähnlichen Problemen in der Feuerung zu kämpfen, vor allem die Korngrößenverteilungen sind hier hervorzuheben.

Das Erscheinungsbild der Korrosion auf den Membranwänden kann bei sehr hoher Korrosionsdynamik zu einer eher flächigen Abzehrung mit Raten bis 1 mm / 1.000 Betriebsstunden führen [2], deren Ausmaß sich zunächst visuell kaum erkennen lässt und umfangreiche Wanddickenmessungen im Hinblick auf die räumliche Verteilung erforderlich macht. Weiterhin sind rippelartig wellige Oberflächenmorphologien dokumentiert, wie sie aus MVA und EBS-Kraftwerken bei hohen Wärmestromdichten bekannt sind. Die klassischen narbigen Abzehrungsphänomene unter Belägen sind für die oberen Zonen der Brennkammer als typisch zu erachten (Beispiel Bild 1).

Im weiteren Verlauf des Rauchgasweges erlangt das Thema Verschmutzung eine korrosionsrelevante Bedeutung. So kann Schlackefluss in rostgefeuerten Kesseln neben Schäden und ungleichmäßigen Verbrennungsbedingungen am Rost auch die Luftführung der Sekundärluftdüsen beeinflussen und so zu Schäden an den Wänden führen. Auf die Beeinflussung der Feuerfestauskleidung durch Schmelzeangriff, die letztlich auch eine Art der Korrosion darstellt, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Die Verschmutzungsneigung in den Strahlungszügen erfordert häufig geeignete Reinigungsmaßnahmen, um eine gleichmäßigere Wärmeauskoppelung zu ermöglichen [5, 6]. Zudem läuft die Verschmutzung der Strahlungszüge dem Ziel entgegen, die Rauchgastemperatur am Eintritt in den Berührungsteil niedrig zu halten, um dort Korrosion und auch Verschmutzung zu verringern. Dieses Verschmutzungspotential kann bereits in der Feuerung angelegt sein. Die zur Temperaturführung notwendigen Reinigungsmaßnahmen werden derzeit noch häufig ohne konkreten Ortsbezug der Maßnahme durchgeführt, allein auf Basis von Temperaturmessungen weit entfernt vom Ort des Belagswachstums.

Zielführend ist eine Optimierung der Reinigungsprozedur im Hinblick auf

- den Ort der Verschmutzung,
- das dort notwendige zeitliche Intervall entsprechend dem Fortschritt des Belagswachstums und dem Grad der Abreinigung des jeweiligen Belagstyps.
- Ein „Zuwenig“ an Reinigung lässt sich mit gegebenen betrieblichen Mitteln eher erkennen als ein „Zuviel“, das sich dann als erhebliche, oft unerwartete Schäden manifestieren kann, wenn die schützenden Oxidschichten des Rohres periodisch zerrüttet werden.

In diesem Zusammenhang ist darüber hinaus auch zu erwähnen, dass im Zuge von Stillständen vermieden werden sollte, nur Teilbereiche entlang des Rauchgasstromes abzureinigen, die davor liegenden Zonen aber ungereinigt zu belassen. Im weiteren Betrieb bilden diese gereinigten Bereiche, im Anschluss an belagsseitig thermisch isolierte Strecken, unter Umständen extreme Kältefalleneffekte aus, was zu Salzabscheidungen und verstärkter Korrosion führen kann.

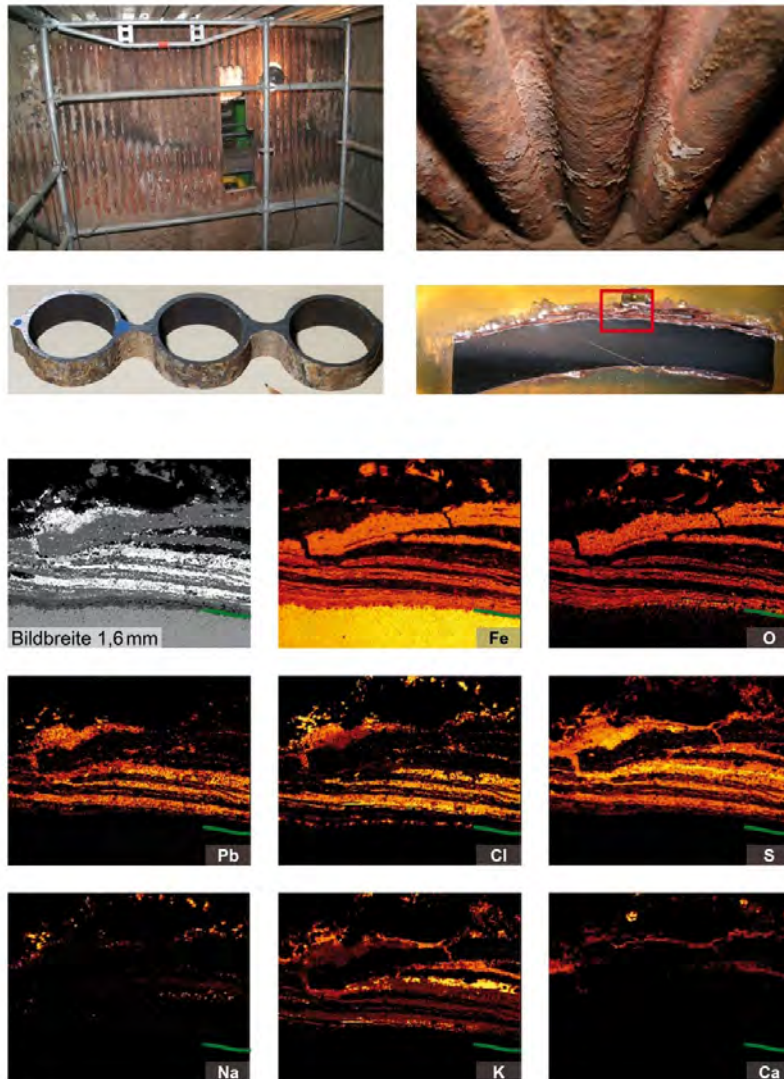


Bild 1: Korrosionsbedingte Wandabzehrung mit Rohrreißer ca. 0,5 m über der Feuerfestkante im Feuerraum eines BMHKW (Altholz, Rostfeuerung). Die mikroanalytische Untersuchung der Beläge (trocken präparierter Schliff, Elementverteilungsbilder von schwarz über rot bis hellgelb steigende Elementkonzentration) zeigt die Lagen aus Bleisalzen in den Korrosionsschichten. Die grüne Hilfslinie kennzeichnet die Rohroberfläche (mit Chlorangriff).

In Wirbelschichtanlagen ist Schmelzefluss an den Wänden der Brennkammer eher selten, aber Korrosion der Düsen durch Buntmetallangriff oder eine Beeinflussung der Feuerung durch Versinterungen im Bett können auch hier zur Erhöhung des Korrosionspotentials beitragen und sich mit Inhomogenitäten in der Brennstoffstückigkeit (z.B. Feinkornanteil) hochschaukeln. In Stäuben und Belägen stationärer Wirbelschichtanlagen kommt neben den korrosionsfördernden Schwermetallen in ihrer chloridischen Bindung auch dem reaktiven Calcium eine besondere Bedeutung im Hinblick auf Korrosion und Verschmutzung zu, wenn es als Calciumchlorid vorliegt [7].

Insbesondere in zirkulierenden Wirbelschichtkesseln steigt zudem das Potential für Erosion bzw. Erosionskorrosion an. Auslöser können scharfkantige Aschepartikel sein, Zonen erhöhter Rauchgasgeschwindigkeit bzw. nach Umlenkungen, aber auch nach unten entlang der Wände abfließendes Zirkulat.

Tauchheizflächen mit ihrer meist kompakten Bauweise stellen im Hinblick auf die Abschätzung der Restnutzungskapazität eine besondere Herausforderung dar. Während die Oberseite meist gut zugänglich ist, und die früher beobachtete rauchgasseitige Abzehrung dort nicht mehr so sehr im Vordergrund steht, kann im Inneren des Bauteils visuell schwer erkennbare Erosionskorrosion auftreten. Mögliche Ursachen sind Wirbelbildung beispielsweise bei Teilverstopfungen sowie ein Scheuern eingeklemmter Gesteins- oder Feuerfestbrocken an der Rohroberfläche. Für Wanddickenmessungen sind diese Zonen kaum zugänglich. Erste Anzeichen für sich anbahnende Schäden können beispielsweise Ausschleifungen in Randbereichen sein. Dennoch sind Reisezeiten von 50.000 Betriebsstunden (Bh) durchaus möglich.

Für die Berührungsheizflächen im Rauchgasstrom ist, unabhängig vom Feuerungskonzept, eine niedrige Rauchgaseintrittstemperatur anzustreben, um den kondensierenden Partikeln mit ihren korrosionsrelevanten Inhaltsstoffen aus Brennstoff- und Feuerung weniger Spielraum zur Anreicherung und Salzschmelzendifferenzierung zu erlauben, sondern sie möglichst weit entfernt von der Werkstoffoberfläche „einzufrieren“. Dies reduziert das Wirkungspotential der Hochtemperatur-Chlorkorrosion, die ansonsten im Mikromilieu nahe der Rohroberfläche zu verstärktem interkristallinen Korrosionsangriff führt, ein Abdampfen von Eisenchlorid ermöglicht und sich aufgrund der dann eintretenden Belagsverdichtung selbst dynamisiert. Die Folgen sind tiefe Korrosionsmulden und -wannen mit vorauseilendem Wanddickenverlust mit Abzehraten in der Größenordnung von 0,5 mm / 1.000 Bh. Davon sind nicht nur die Überhitzer mit Dampftemperaturen über 400 °C betroffen, auch Vorüberhitzer mit Dampftemperaturen unter 400°C leiden unter diesem Abzehrungsverhalten.

Niedrige Rauchgaseintrittstemperaturen mildern auch die Geschwindigkeit des Belagswachstums, wodurch Reinigungsstillstände seltener durchgeführt werden müssen, was die Verfügbarkeit erhöht. Gleichzeitig sinkt das Risiko, dass infolge von Zuwachungen das gesamte Rauchgas durch wenige offen verbliebene Gassen strömt und in Verbindung mit der lokal erhöhten Geschwindigkeit sowie der erhöhten Energiedichte zu beschleunigter Korrosion einzelner Rohre führt, und dies zudem bevorzugt an schlecht zugänglichen Position im Inneren des Bauteils.

3. Werkstoffliche Maßnahmen zur Korrosionsminderung

Als werkstoffliche Maßnahmen zur Korrosionsbeherrschung eingesetzt oder getestet werden beispielsweise:

- Cladding
- Thermische Spritzschichten
- Einsatz höher legierter Stähle
- Schutzschalen

Nach unerwarteten massiven Abzehrungsproblemen im Feuerraum, insbesondere im Bereich oberhalb des Rostes, und der gleichzeitigen Verschlackungsneigung von Feuerfestauskleidungen als Ausschlusskriterium für Rohrschutzmaßnahmen, wurde bereits frühzeitig mit Cladding auf Basis von Nickellegierungen („Inconel“, meist Alloy 625) reagiert. Dadurch konnten die katastrophalen Abzehrungen bis zu 1 mm / 1.000 Bh des schwarzen Rohres verhindert werden. Nach Claddingmaßnahmen im unteren Teil des Feuerraumes muss das Cladding häufig sukzessive nach oben erweitert werden, oft bis in den zweiten Zug hinein. Unter Beachtung von Qualitätsanforderungen bei der Applikation hat sich das Cladding im Verdampferteil von rostgefeuerten Altholzverbrennungen bewährt. Gezielte Inspektionen nach schonender Abreinigung (kein abrasives Strahlen) sind zum frühen Erkennen von Orten mit einsetzender Salzsäurekorrosion zu empfehlen.

Auch in stationären Wirbelschichtanlagen hat sich das Cladding bereits bewährt.

In zirkulierenden Wirbelschichtanlagen ist den Claddingmaßnahmen dagegen nicht immer der gewünschte Erfolg beschied. Begehungsbefunde ließen einen frühzeitigen Verschleiß durch Erosionskorrosion erkennen (Bild 2, Mitte links).

Thermische Spritzschichten kommen in altholzgefeuerten BMHKW ebenfalls zum Einsatz. Im Hinblick auf den Korrosionsschutz lassen sich durchaus positive Entwicklungen festhalten. Problematisch sind thermische Spritzschichten allerdings immer dann, wenn Schweißarbeiten z.B. bei Tauschmaßnahmen von Rohren anstehen. Die Beschichtungen sind vor dem Schweißen vollständig zu entfernen. Diese Prozedur erfordert hohe Sorgfalt, ansonsten treten Probleme beim Schweißen auf.

In zirkulierenden Wirbelschichtanlagen mit Erosionsproblemen führte der Einsatz von thermischen Beschichtungen durchaus zu positiven Ergebnissen. Speziell an Sonderpositionen ließ sich der Erosionsfortschritt stoppen. Im Hinblick auf die Korrosionsvermeidung konnte auch die Lebensdauer von vorgeschädigten Rohrwänden wesentlich verlängert werden. Dabei zeigte sich allerdings speziell die Durchwanderung von Bleisalzen bis unter die Spritzschicht als limitierend für die Haltbarkeit erster Testanwendungen. Die Schichten begannen abzulösen.

An Abplatzungskanten wurde zudem auch vorauseilende Erosion beobachtet, die sich hier stärker auf den Wanddickenverlust auswirkte als die Erosionskorrosion auf der Abplatzungsfläche (Bild 2, oben rechts). Neue Werkstoffentwicklungen von thermischen Spritzschichten mit höherer Verdichtung sollten einen besseren Schutz gegen eine Durchwanderung von Bleisalzen bieten.

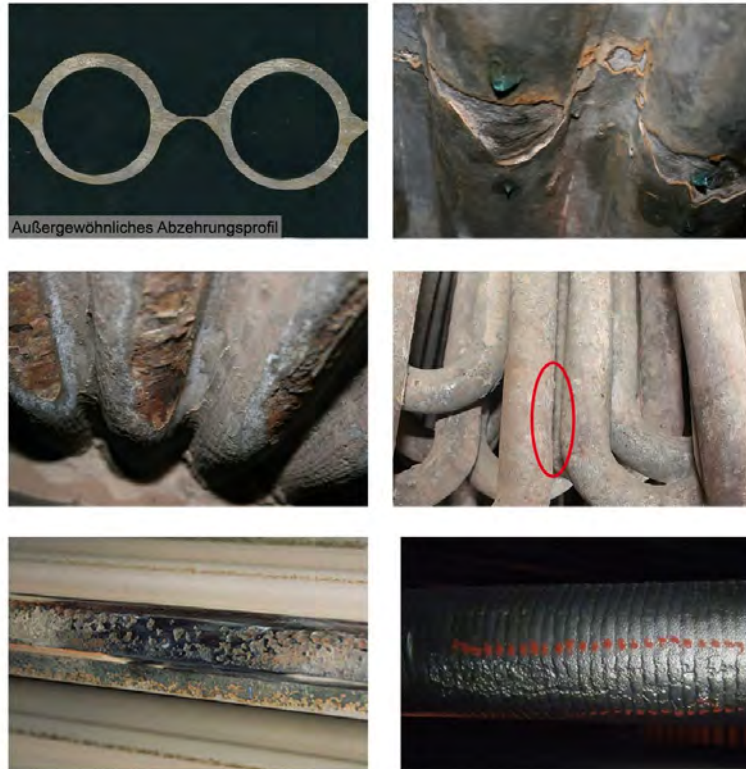


Bild 2: Beispiele für Korrosion und Erosion in BMHKW (Altholz, zirkulierende und stationäre Wirbelschicht sowie Rostfeuerung).

Oben: Außergewöhnliche Abzehrung durch Erosionskorrosion am Steg sowie Erosion und Erosionskorrosion nach Teilabplatzung einer thermischen Beschichtung.

Mitte: Erosionskorrosion von Cladding sowie Abzehrung eines Edelstahls beschleunigt durch Scheuern.

Unten: Rußblärschaden am schwarzen Rohr sowie Belastungstest von Cladding im Rußbläseinfluss.

An den Berührungsheizflächen sind im Einflussbereich der Rußbläser Schutzschalen im Einsatz. Der Verschleiß ist oft hoch. Testanwendungen neuer Schutzschalenwerkstoffe sollten immer vergleichend und unter besonderer Berücksichtigung der Befestigungsart erfolgen. Im Fall einer Spaltbildung zwischen Rohr und Schutzschale kann es zu Korrosion kommen, die von außen zunächst kaum erkennbar ist. Auch eine Wirbelbildung mit Korrosion auf der ungeschützten Rückseite zeichnete sich unter ungünstigen Randbedingungen ab (Bild 2 unten sowie Bild 4).

Gerade bei Verwendung von Gusswerkstoffen empfiehlt sich die Gefügebewertung von Rückstellmustern vor dem Einbau.

In den Überhitzern im Rauchgasstrom neigen unlegierte bzw. niedrig legierte Stähle zu starkem Korrosionsangriff (Bild 3, a und d). In Korrosionsmulden und -wannen führt die Hochtemperatur-Chlorkorrosion zu vorseilendem Angriff mit Abzehraten bis in die Größenordnung jenseits 0,5 mm / 1.000 Bh. Beschichtungen, Cladding, wie auch hochlegierte Edelstähle als Testanwendungen waren oder sind an verschiedenen Standorten im Einsatz. Dabei zeigt sich, analog zu MVA, dass generelle Aussagen zur Korrosionsbeständigkeit alternativer Werkstoffe nicht zulässig sind. Ein Werkstoff, der sich an Standort A bewährt hat, kann an Standort B eine ähnliche Abzehrung wie ein unlegierter Stahl aufweisen. Ein Beispiel dafür ist der Werkstoff AC66 (Bild 3, b).

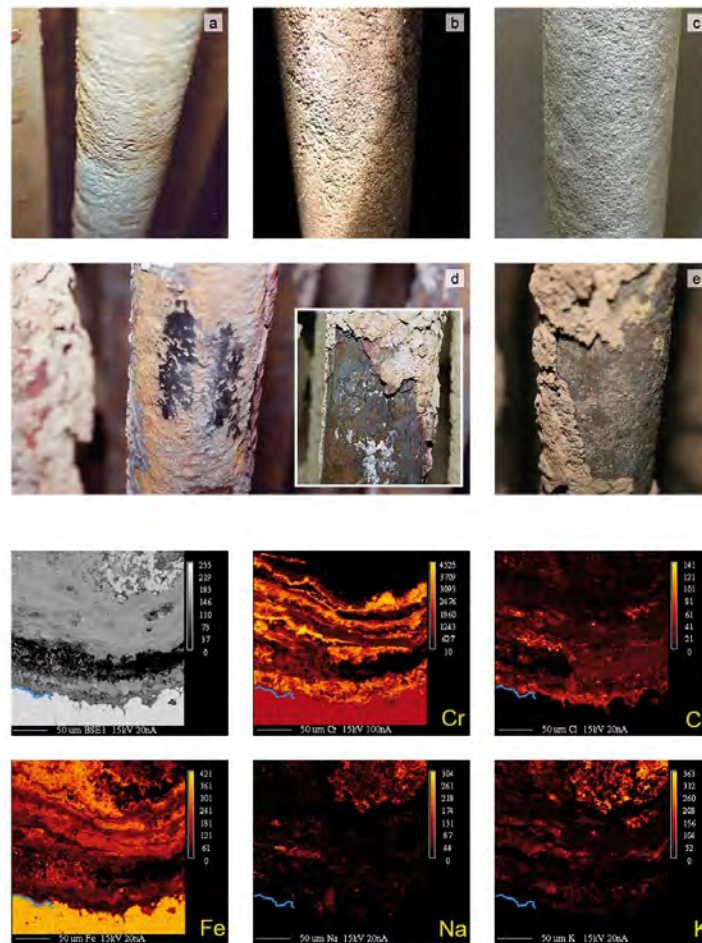


Bild 3: Werkstoffvergleich schwarzes Rohr (a), AC66 (b) und TP 347 HFG, „hart gestrahlt“ (c) nach wenigen tausend Betriebsstunden im Überhitzer (Altholz, Dampftemperatur ca. 400 °C). Abzehrungsmorphologie des schwarzen Rohres (d) im Vergleich zu TP 347 HFG (e) nach längerer Reisezeit im Überhitzer. Unten: Elementverteilungsbild des Belages auf TP 347 HFG zur Darstellung des Korngefüges an der Korrosionsfront und der Chromverteilung in den Korrosionsprodukten (trocken präparierter Schliff).

Langjährige Erfahrungen mit Edelstahl-Überhitzerwerkstoffen, die sich in vorhergegangenen Testanwendungen als geeignet herauskristallisiert hatten (z.B. AISI 347, TP 347 HFG, der auch im skandinavischen Raum oft positiv bewertet wird [8]), führten hinsichtlich Standzeit und Wirtschaftlichkeit zu positiven Resultaten. Die Lebensdauer erreicht circa das Dreifache der Lebensdauer des zuvor eingesetzten unlegierten Stahles. Die Abzehrungsmorphologie der Rohroberflächen ist dabei glatter und gleichmäßiger als am schwarzen Rohr, die Korrosionsbeläge blättern eher sukzessive in dünnen Lagen ab, anstatt sich zu kompakten Lagen mit massiver muldenförmiger Unterkorrosion zu verdichten, was zudem die Abschätzung der Restnutzungskapazität des Bauteils erleichtert (Bild 3, c und e).

Zu beachten ist allerdings, dass ein Scheuern von Edelstahlrohren an anderen Rohren (vgl. Bild 2 Mitte rechts) oder an Halterungen die Oxidschichten destabilisieren und zu lokal vorseilender Abzehrung führen kann.

Die Schweißnähte von hochlegierten Stählen können zu Rissbildung neigen. Dennoch ist es durchaus möglich, auch Reparaturschweißungen im Kessel erfolgreich durchzuführen.

In die Bewertung von Überhitzerwerkstoffen und ihrer Abzehraten sollten immer die Betriebsparameter einbezogen werden, neben Rauchgastemperaturen auch die Werkstoffoberflächentemperaturen (unter Berücksichtigung der Einspritzmengen) sowie die Brennstoffqualität anhand der Zusammensetzung der Stäube, der Beläge und der Korrosionsprodukte. Die Archivierung von Rückstellmustern ohne Betriebsbeeinflussung zur späteren vergleichenden Gefügebewertung empfiehlt sich nicht nur bei Einsatz von neuen Werkstoffen.

4. Korrosionsmechanismen als Folge der Brennstoff-Feuerungs-Wechselwirkungen

Zur chemischen Charakterisierung des Korrosionspotentials des Brennstoffs sind Brennstoffanalysen nur bedingt geeignet. Beispielsweise ist es im Hinblick auf Chlor von entscheidender Bedeutung, ob Chlor den Rauchgasweg als HCl durchläuft, oder ob es sich in Form von klebrigen Salzen aus dem Rauchgas auf die Wärmetauscheroberflächen niederschlägt und dort anreichert. Je nach Zusammensetzung dieser Salze bilden sie bei bestimmten Temperaturen ihr höchstes Korrosionspotential aus. Hinzu kommen Umwandlungsreaktionen im Belag nach der Ablagerung, welche das Korrosionspotential nochmals anheben können (speziell bei Gefügeverdichtung) [9].

Ähnlich wie in MVA tritt in altholzgefeuerten Kesseln Hochtemperatur-Chlorkorrosion auf, wobei auch hier unter gefügeverdichteten Belägen neben Eisenchlorid das Eisensulfid nachgewiesen ist, als Indikator eines starken Sauerstoffabschlusses unter dem Belag mit gleichzeitiger Dynamisierung der Chlorkorrosion (Bild 4).

Als besonders korrosionsrelevant hat sich in altholzbefeuerten Kraftwerken das Blei-Kalium-Chlorid herauskristallisiert, das sich auf den Wärmetauscherflächen durch Kältefalleneffekte bevorzugt anreichert [2, 9]. Das Blei stammt aus Farbanstrichen des Abbruchholzes und wird mittlerweile auch in Lieferverträgen berücksichtigt. Aktuelle Untersuchungen von Rauchgaspartikeln im Vergleich mit Beprobungen vor mehreren Jahren zeigen, dass der Bleigehalt im Brennstoff nach wie vor hoch ist, also noch nicht durch andere Farbpigmente verdrängt ist. Das Kalium stammt aus dem Holz und ist als typischer Inhaltsstoff der Holzasche unvermeidbar, kritisch ist allerdings seine Bindung an Blei und Chlor aus dem Altholz. Der niedrigste eutektische Schmelzpunkt dieses Alkali-Blei-Chlor-Salzes liegt bei ca. 410 °C, Korrosionsförderer ist dann der Chlorpartialdruck im Belag nahe der Werkstoffoberfläche, also die Hochtemperatur-Chlorkorrosion, insbesondere bei steilem Temperaturgradienten im Belag in Folge hoher Wärmestromdichten [10]. Der Korrosionsmechanismus ist interkristalline Korrosion. Ein unmittelbarer Salzschmelzenangriff auf das schwarze Rohr ist dagegen selten, dieser kann eher bei Cladding auftreten [9], belegt auch anhand von Gefügebewertungen an wasserfrei präparierten Schlifften der Rohrsegmente mit ihren anhaftenden Belägen aus Schadensuntersuchungen.

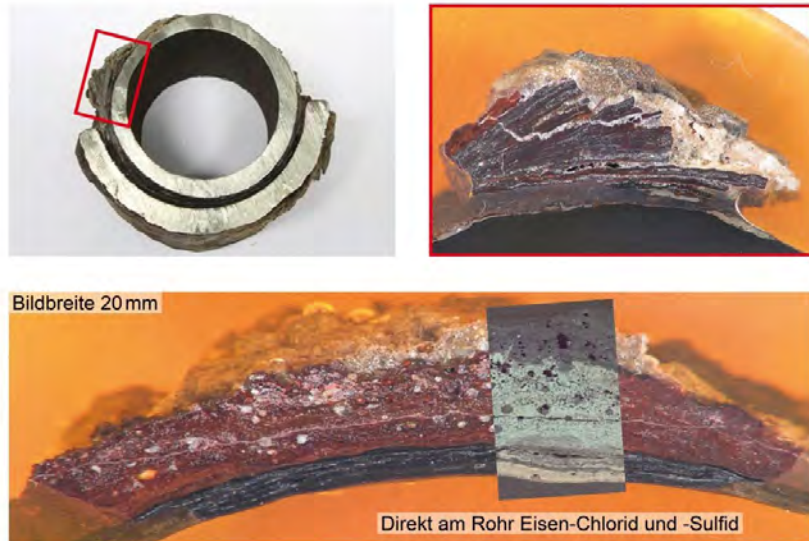


Bild 4: Oben: Korrosion am Überhitzer (Altholz, Rostfeuerung, $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit Abzehrung der Schutzschale und zusätzlich Unterkorrosion. Detail oben rechts: Zerrüttete salzreiche Lagen aus Korrosionsprodukten an der Rohrflanke. Unten: Zum Vergleich Schliffbild des Belages einer Nachbarposition mit stark verdichtetem Gefüge der Korrosionsprodukte (rot) und direkt am Rohr auch eine dünne Schicht aus Eisensulfid neben Eisenchlorid und Magnetit.

Weitere korrosionsrelevante Inhaltsstoffe sind Zink, sofern es nicht im inerten Staub gebunden ist, sondern ähnlich wie das Blei salzförmig als Zink-Kalium-Chlorid gebunden ist. Der Schmelzpunkt liegt bei $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zusätzlich können beispielsweise Kupfer und Cadmium Schmelzpunkte der Salze erniedrigen. Auf Basis vergleichender Belagsuntersuchungen überwiegt in altholzbefeuerten Kesseln die Korrosionsrelevanz von Bleisalzen stärker gegenüber den Zinksalzen, als es in Müll- und EBS-Kraftwerken beobachtet wird.

Eine besondere Rolle hat das Calcium, wenn es nicht in inerte Form (z.B. silikatisch gebunden oder bereits als Gips im Brennstoff), sondern in reaktiver Form vorliegt bzw. aktiv zugegeben wird (z.B. als Calciumoxid oder als Calciumcarbonat, welches in der Feuerung bei entsprechender Temperatur zu Calciumoxid gebrannt wird). Einerseits kann es dann schnell als „Schwefelfänger“ wirken und eine spätere Sulfatierung der chloridischen Salze behindern, andererseits kann es selbst Korrosion verursachen, wenn es durch Chloraufnahme zu Calciumchlorid reagiert. Die Reaktivität des Calcium und seiner Folgeprodukte wird somit oft bereits in der Feuerung geprägt. Calciumchlorid ist bei $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ klebrig, in Mischung mit Alkalichloriden sinkt der Schmelzpunkt auf knapp über 500°C . Nach der Ablagerung stabilisiert es Eisenchloride, fördert also Korrosion unter den Belägen [7].

Weiterhin bildet das hygroskopische Calciumchlorid bei niedrigeren Temperaturen auf Grund seiner Deliqueszenzeigenschaften einen Elektrolyten, der hinsichtlich Korrosion am Ende dieses Kapitels nochmals hervorgehoben wird.

Wie eingangs erwähnt, ist Kalium ein typischer Inhaltsstoff der Holzasche. In Naturholz dominiert das Kalium, das chemisch verwandte Natrium spielt nur eine untergeordnete Rolle. In den Flugstaubpartikeln von Altholz dagegen

liegen brennstoffbedingt Kalium und Natrium in etwa in gleichen Anteilen vor (ähnlicher Trend wie im Hausmüll, Diagramme Bild 5, jedoch nach ASP-Befunden meist bei niedrigeren Elementfrachten im Rauchgas als in MVA).

Auffälligerweise ist das Natrium kaum in die Schwermetall-Chloride eingebunden, hier dominiert weiter das Kalium (welches im Naturholz keine Schwermetalle als korrosive Begleiter findet). Das Natrium fungiert bei der Altholzverbrennung möglicherweise, aber nicht zwingend, als bevorzugter Schwefelfänger aus dem Rauchgas (Befunde Korrosionsmonitoring, Bild 6, Erläuterungen nächstes Kapitel), noch bevor das Kalium aus der Gasphase ausgeschieden wird.

Dies heißt aber auch, dass bei gemeinsamem Vorhandensein der Alkali-Elemente Natrium und Kalium in Verbindung mit Chlor und Schwefel ein häufig vorliegendes Salzschnmelzeneutektikum mit dem niedrigsten Schmelzpunkt bei knapp 520 °C zur Wirkung kommen kann (Bild 5 unten). Insbesondere metallische Halterungen liegen unmittelbar in diesem Temperaturfenster der Korrosion, auf Berührungsheizflächen entstehen gefügeverdichtende Schmelzen im Belag (vgl. Bild 7 unten).

Bei Verwendung von Edelstählen kann die Bildung von Alkali-Chromaten korrosionsrelevant werden [8], da sie zu einer Destabilisierung der Deckschichten beitragen können. Diese Chromate sind wasserlöslich und deshalb an nass präparierten metallografischen Schliffen nicht nachweisbar. Die lagenweisen Anreicherungen von Chrom-Phasen in den Belägen (vgl. Bild 3 unten) verdienen somit besondere Beachtung, vorzugsweise mittels geeigneter Online-Sensorik („gekühlte Belagssonden“, Werkstofftest [11]).

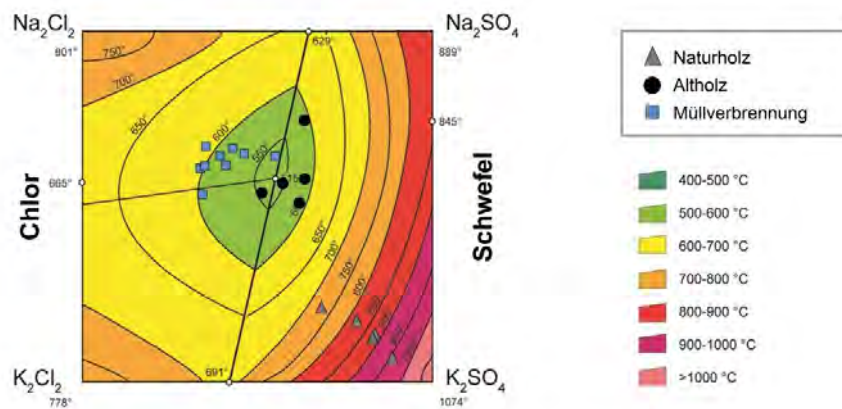
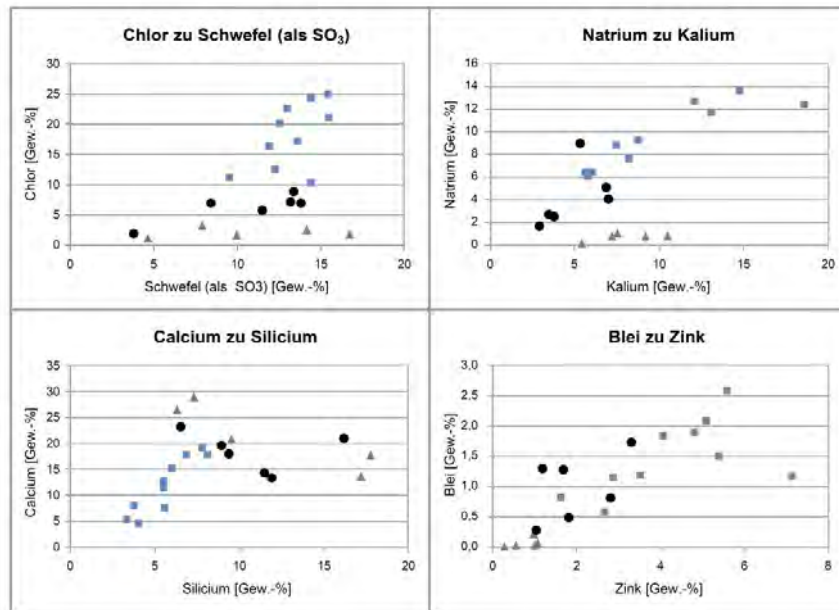


Bild 5: Oben: Variationsdiagramme der chemischen Zusammensetzung von Flugstäuben (jeweils Mittelwert mehrerer Proben des Standorts, isokinetisch abgesaugt, ASP-Methode) aus altholzgefeuerten BMHKW (Rost und Wirbelschicht, die Probe einer A2-Verbrennung liegt dabei im Spektrum der A4-Hölzer) im Vergleich zu naturholzgefeuerten BMHKW und MVA.

Unten: Lagepunkte im thermodynamischen Phasendiagramm der Schmelzpunkte für das System Natrium – Kalium – Chlorid – Sulfat (überarbeitet aus Akopov, E. K.; Bergman, A. G.: Decomposition of the solid solutions in the reciprocal system of the chlorides and sulfates of sodium and potassium. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 4 No. 7 1959, S. 745-747).

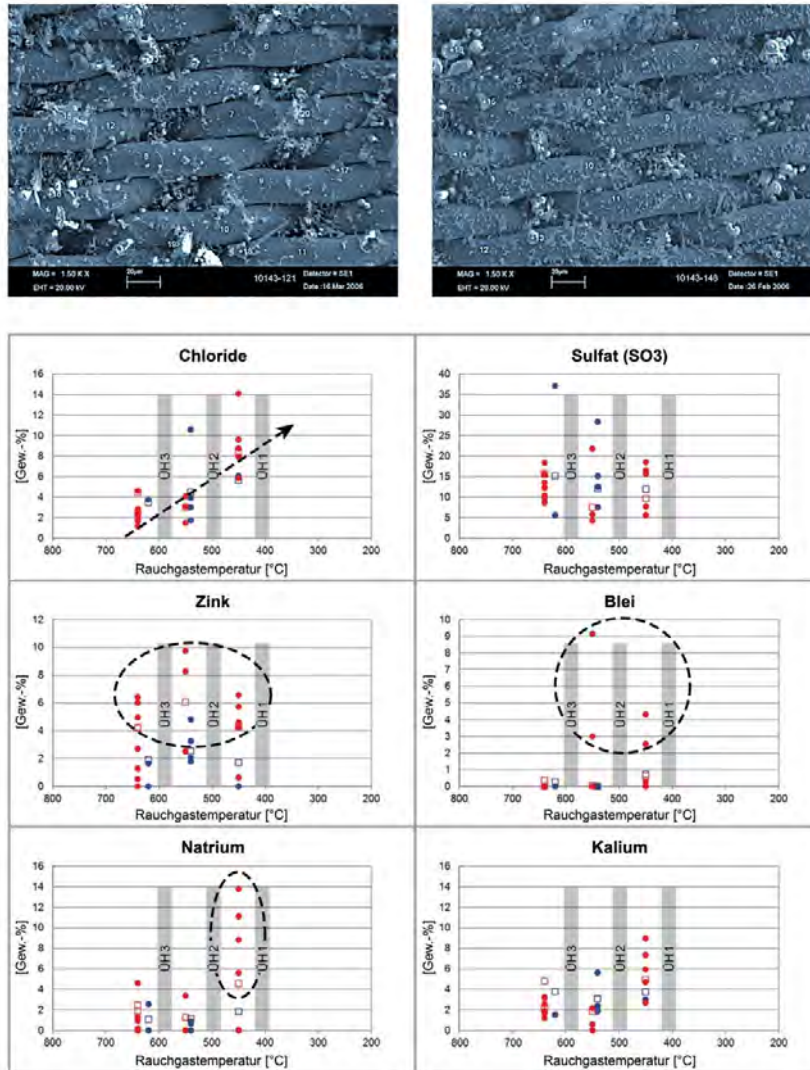


Bild 6: Gittersonde (Rasterelektronenmikroskopie) und Darstellung der Abscheidung klebriger Salzschnmelzen auf der Sonde in Abhängigkeit ihrer Sättigungstemperatur im Rauchgas (klebrige Schnmelzen vermehrt bei ca. 450°C). Farbsymbolik: Vergleich von zwei Betriebsparametern der stationären Wirbelschichtanlage.

Die Korrosion in altholzgefeuerten Kesseln ist nicht auf den Hochtemperaturbereich beschränkt. Auch das „kalte Ende“ ist gefährdet. Gegenüber Naturholzfeuerungen liegen die Arbeitstemperaturen am Eco oder Luvo meist höher, wodurch sich deliqueszente Salze weniger aggressiv auswirken. Dennoch kommt es immer wieder zu Korrosion beispielsweise an Kältebrücken [11], die zunächst als „Unterschreitung des Schwefelsäure-Taupunkts“ eingestuft wird (meist ohne Kenntnis des Schwefelsäure-Gehalts im Rauchgas), die sich bei genauerer chemisch-mineralogischer Betrachtung des Belagsinventars jedoch häufig als Chlorkorrosion herausstellt (Beispiel zur Präparation in Bild 7, Beispiel Schaden in Bild 8).

Als Partner für das Chlor steht neben Calcium auch Ammonium zur Verfügung. Sowohl Calciumchlorid als auch Ammoniumchlorid sind deliqueszent, zerlaufen also auch weit oberhalb des Wassertaupunktes in ihrem eigenen Kristallwasser und bilden dadurch einen chloridhaltigen Elektrolyten, mit entsprechenden korrosiven Eigenschaften. Schwankungen in der Rauchgasfeuchte wirken sich hier nochmals dynamisierend auf die Korrosion aus. Im Fall von geplanten Änderungen der Betriebsparameter am kalten Ende sind diese Effekte besonders zu berücksichtigen.

Im Zuge von An- und Abfahrprozessen bzw. im Stillstand kann zudem auch gegebenenfalls vorhandenes Kaliumcarbonat (als selten quantifizierter Bestandteil von Holzaschen) zerfließen und Salzmobilisierungen bewirken. Kaliumcarbonat verhält sich hinsichtlich des Schmelzpunkts bei hohen Temperaturen und hinsichtlich seiner Deliqueszenz bei niedrigen Temperaturen (Laborversuche) signifikant anders als Calciumcarbonat. Eine Durchfeuchtung von Belägen sollte bei Stillständen generell vermieden werden.

5. Korrosionsmonitoring

Zur Bewertung korrosionsrelevanter Zustände vor, während und nach der Befeuerung mit Altholz steht eine Reihe sensorischer Methoden zur Verfügung, die dem vorausschauenden Ansatz einer „Korrosions-Früherkennung“ dienen [4, 12, 14].

Zur Charakterisierung des Brennstoffs vor der Befeuerung sei auf den Batch-Reaktor der TU Dresden und die dort laufenden Forschungen verwiesen [3, 13].

Die ortsbezogene Überwachung der korrosiven Belastung der Wärmetauscher im Strahlungsteil als Folge von Feuerung und Verschmutzung lässt sich mittels Messung der Wärmestromdichte realisieren und aufgrund des bekannten Zusammenhangs von Wärmestromdichte und Korrosionsrate betriebsseitig für Optimierungsmaßnahmen nutzen [z.B. 3, 10].

In diesem Zusammenhang sind auch Auswirkungen von Rauchgasfeuchte auf die Wärmestrahlung und der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Energiedichte des Rauchgases als Einflussgrößen auf die Korrosion hervorzuheben, welche mittels Detektion der Wärmestromdichte indirekt bereits am Ort des Interesses ermittelt werden können, und nicht integral ohne Ortsbezug am Kesselende bzw. über die EMI-Rechner.

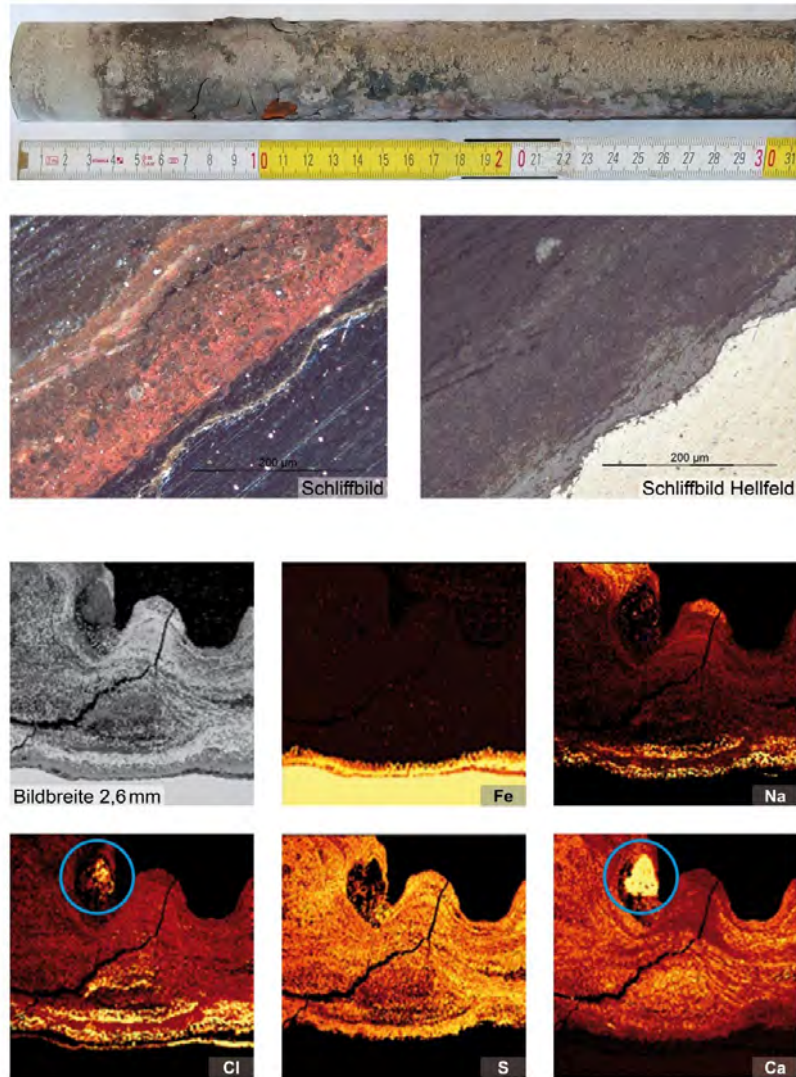


Bild 7: Gekühlter Korrosionsmonitor (hier Oberflächentemperatur auf 390°C bis 440° eingestellt) nach Einsatz im Überhitzerbereich eines BMHKW im Rahmen einer aktuellen Forschungsarbeit zur Brennstoffbewertung. Darunter die lichtmikroskopischen Schliffbilder des Belagsaufbaus.

Unten (anderer Standort): Elementverteilung von Calcium, Chlor, Schwefel und Alkalielenenten im Belag nach Kalkzugabe im Feuerraum (Partikel aus Calciumchlorid, rohrnah auch Natriumchlorid).



*Bild 8: Korrosionsdurchtritt am LUVO kurz nach Eintritt der Luft. Dicke Beläge mit Calciumchlorid unmittelbar am Eintritt (einsetzende Korrosion im Schliffbild dargestellt), in etwas weiterem Abstand der korrosive Durchtritt, im weiteren Abstand keine Abzehrung mehr.
Für das Bewerten und Entschärfen von Situationen dieser Art bietet sich ein Korrosionsmonitoring an.*

Das chemische Inventar der Brennstoff-Folgeprodukte kann zusätzlich zur bekannten ASP-Klassierung (Asche-Salz-Proportionen und Elementfrachten) mittels sogenannter Online-Sensorik („passiv gekühlter Belagsbolzen“, „Gittersonde“ und „gekühlter Korrosionsmonitor“) bewertet werden [4, 14, 15]. Bild 9 gibt eine Übersicht.

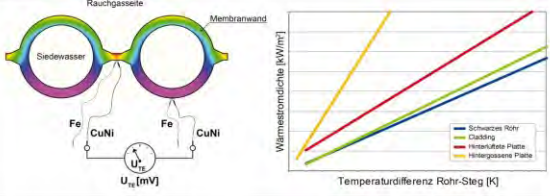

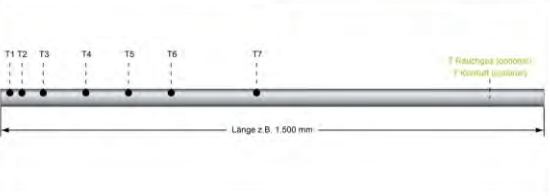
Art der Diagnose	Art der Sensorik	
Thermische Rauchgasdiagnose	Wärmestromsensor	
Chemische Rauchgasdiagnose	Partikelsonde (Gittersonde/ASP)	
Belagsdiagnose	Korrosionsmonitor	
Werkstofftest	Werkstoffsonde	

Bild 9: Die vier Sensorikgruppen mit den unterschiedlichen Zielsetzungen der Diagnose.

Diese Diagnoseinstrumente dienen dem gezielten Erfassen der ablagerungsfähigen Rauchgaspartikel zum Zeitpunkt ihrer Entstehung durch übersättigungsbedingte Ausscheidung aus dem Rauchgas sowie nach ihrer Ablagerung und Wechselwirkung mit den gasförmigen Komponenten des Rauchgases [14].

- Gittersonde:
Kurzzeiteinsatz, entlang Rauchgasweg, Bewertung klebriger Partikel
- Gekühlter Korrosionsmonitor (bzw. Taupunktssonde am kalten Ende):
Kurz- und Langzeiteinsatz, entlang Rauchgasweg, aktiv gekühlte Werkstoffoberfläche (zum Abdecken eines Temperaturbereichs), Bewertung des Belagsaufbaus und des Korrosionsangriffs auf Membranwand und Berührungsheizflächen

Wegen der (meist) niedrigeren Elementfrachten der korrosionsrelevanten Salzkomponenten im Vergleich zu MVA gehen die Salze in BMHKW entsprechend ihrer Sättigungskurven erst bei etwas niedrigeren Rauchgastemperaturen in Sättigung und die Salzproportionen sind gegenüber MVA verschoben. Entsprechend lassen sich Befunde aus MVA nicht direkt auf BMHKW übertragen.

Beispiele für die Anwendung dieser Sensorik in BMHKW geben die Bilder 5 bis 7 zur Kondensation von Rauchgasinhaltsstoffen aus dem abkühlenden Rauchgas und zum Belagsaufbau in Abhängigkeit der Werkstoffoberflächentemperatur.

Diese Methoden erlauben Rückschlüsse auf besonders kritische Temperaturfenster entlang des Rauchgasweges, die an den Berührungsheizflächen bei gegebener Brennstoffzusammensetzung vermieden werden sollten. Dies gilt für den „heißen Teil“ des Kessels wie auch für den „kalten Teil“. Analog können frühzeitig Auswirkungen von Brennstoff- und Feuerungsvariationen im laufenden Betrieb abgeschätzt und bewertet werden (Erkennen von Optimierungspotentialen).

Mittels gekühlter Werkstoffsonden lässt sich weiterhin das Korrosionsverhalten neuer Werkstoffe ohne Risiko eines Rohrreißers unter realistischen Kessel- und Ablagerungsbedingungen prüfen, ohne dass das Belagsbild und das chemische Milieu an der Korrosionsfront durch das Abfahren des Kessels überprägt wird (siehe auch Bild 7 und 8).

Zudem bietet sich die Möglichkeit, Testfahrten mit verschiedenen Additiven zu begleiten und zeitnah zu bewerten [4, 11].

In jedem Fall empfiehlt sich bei Stillständen eine Begehung des Kessels bereits im ungereinigten Zustand, da sich anhand des Belagsbildes oft Schief lagen in der Rauchgasströmung gut erkennen lassen und anhand der Korrosionsprodukte Zonen und Mechanismen der Rohrabzehrung sichtbar werden.

Belagsanalysen im Abgleich mit Restwanddickenmessungen dienen dann unter dem Aspekt einer vorausschauenden Instandhaltung und Optimierung der Vernetzung von Einkauf, Betrieb und Instandhaltung.

Literatur

- [0] Müller, W., Kaiser, M., Schneider, D., Herzog, T., Magel, G., Spiegel, W.: Korrosion in altholzgefeuerten Biomasseanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 10. Neuruppin: TK Verlag, 2013, S. 359-377
- [1] Günther, J.: Umsetzung von Unternehmensstrategien zur optimierten Energieversorgung unter Berücksichtigung des EEG. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 73-99
- [2] Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.: Korrosion in Biomasseverbrennungsanlagen und Strategien zur Minimierung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 413-421
- [3] Beckmann, M.; Krüger, S.; Gebauer, K.; Pohl, M.; Spiegel, W.; Müller, W.: Methoden der Korrosionsdiagnose bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 6. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, S. 443-460
- [4] Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.: Korrosions-Früherkennung bei Abfall-, Biomasse- und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 235-258
- [5] Krüger, J.: Verhalten von Tropfen bei der Online-Kesselreinigung mit Wasser. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010, S. 313-325
- [6] Mueller, Ch., Frach, M., Tirkschleit, M., Mousko, D.: Brennstoffspezifische On-load Reinigungslösungen in Abfallverbrennungsanlagen – Herausforderungen, Konzepte, Erfahrungen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 423-434
- [7] Spiegel, W.; Magel, G.; Müller, W.: Einfluss von Calciumspezies auf Korrosion und Verschmutzung in MVA und EBS-Kraftwerken. Beitrag DEPOTECH, Leoben, 2012
- [8] Enestam, S.: Corrosivity of hot flue gases in the fluidized bed combustion of recovered waste wood. Academic Dissertation, ÅboAkademi University. Åbo, Finnland: Uniprint, 2011
- [9] Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.: Korrosion durch Einsatz von Biomasse- und Ersatzbrennstoffen: Bedarf für belagsgestützte Korrosionskenngrößen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 585-602
- [10] Magel G.; Spiegel W.; Herzog T.; Müller W.; Schmidl W.: Standzeitprognose durch regelmäßige Kontrolle. In: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion. Freiberg, 2011, S. 95-112 [verfügbar unter www.chemin.de]
- [11] Herzog, T.; Müller, W.; Spiegel, W.; Brell, J.; Molitor, D.; Schneider, D.: Korrosion durch Taupunkte und deliqueszente Salze im Dampferzeuger. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 9. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012, S. 429-460
- [12] Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.: Anwendung sensorischer Prozessinformationen am Beispiel der Korrosionsfrüherkennung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 6. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, S. 669-684
- [13] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Beckmann, M.; Spiegel, W.: Brennstoffcharakterisierung zur vorausschauenden Bewertung des Korrosionsrisikos. In: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion. Freiberg, 2011, S. 95-112
- [14] Magel, G., Müller, W., Spiegel, W., Schmidl, W., Herzog, T., Alessio, H.-P.: Korrosivität von Rauchgasen: Online-Sensorik in Dampferzeugern. In: VGB Powertech 6/2013, S. 71-77. [verfügbar unter www.chemin.de]
- [15] Magel G.; Müller, W.; Spiegel, W.: Einschätzung der Korrosivität des Rauchgases durch Online-Sensorik. Beitrag VGB-Fachtagung „Thermische Abfallverwertung 2012“, Hürth [verfügbar unter www.chemin.de]