BMWi-Forschungsvorhaben im Rahmen von COORETEC
Förderkennzeichen 03ET7023

„Weiterentwicklung einer Online-Korrosionssonde und numerischer Modelle zur Messung bzw. Vorhersage der Hochtemperaturkorrosion an Heizflächen“

Schlussbericht

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Ausführende Stellen: TU Darmstadt, Institut für Energiesysteme und Energietechnik
Otto-Berndt-Str. 2, 64287 Darmstadt

Autoren: M.Sc. Josef Langen
M.Sc. Maximilian von Bohnstein
Dr.-Ing. Jochen Ströhle
Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple

Projektlaufzeit: 01.10.2013 – 30.09.2016

Darmstadt, 30.03.2017

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 2

Symbolverzeichnis 3

1 Kurze Darstellung 5

1.1 Aufgabenstellung 5

1.2 Voraussetzungen 5

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 6

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand 8

1.4.1 Korrosionsmechanismen 8

1.4.2 Korrosionsmessung mit elektrochemischen Messverfahren 8

1.4.3 Messmethoden zur Bestimmung des LPR/ der Austauschstromdichte 11

1.4.4 Technischer Stand von Online-Korrosionssonden 12

1.4.5 Numerische Modelle 13

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 13

2 Eingehende Darstellung 15

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen 15

2.1.1 Entwicklung der Online-Korrosionssonden 15

2.1.2 Aufbau und Betrieb experimenteller Einrichtungen 17

2.1.3 Erprobung der Korrosionssonden in einer 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer 28

2.1.4 Erprobung der Korrosionssonden in Großanlagen 33

2.1.5 Diskussion zur Erprobung der Korrosionssonden 41

2.1.6 Messung korrosiver Gase und Partikel in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer 44

2.1.7 Messung korrosiver Gase und Partikel in Großanlagen 51

2.1.8 Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der Korrosionsrate 60

2.1.9 Zusammenfassung und Ausblick 96

2.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit 98

2.3 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses 99

3 Literaturverzeichnis 100

4 Anhang 102

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Fläche	[m^2]
B	Stern-Geary Konstante	[V]
C	Kapazität	[F]
CR	Abzehrrate	[mm/a]
d	Durchmesser	[m]
D	Diffusionskoeffizient	
E	Spannung/ Potential	[V]
E_{corr}	Korrosionspotential	[V]
E	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
i	Stromdichte	[A/m^2]
i_{corr}	Austauschstromdichte	[A/m^2]
I	Strom	[A]
I_a	anodischer Teilstrom	[A]
I_c	kathodischer Teilstrom	[A]
I_{res}	Summenstrom	[A]
K	Umwandlungskonstante	[-]
M	molare Masse	[kg/kmol]
m	Masse	[kg]
p	Druck	[bar]
Q	elektrische Ladung	[A s]
q_{corr}	Ladungsdichte	[$A\ s/m^2$]
R_P	linearer Polarisationswiderstand	[Ω]
R_S	Elektrolytwiederstand	[Ω]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
V	Volumenanteil	[-]
Z	Impedanz	[Ω]

Griechische Buchstaben

α	Reaktionsfortschritt	[-]
β	Aufheizrate	[K/s]
η	Überpotential	[V]
λ	Luftzahl	[-]
λ_{AlN}	Wärmeleitfähigkeit AlN	[W/(m K)]
ρ	Dichte	[kg/m^3]
ρ_{AlN}	spezifischer Widerstand AlN	[Ω m]
ω	Kreisfrequenz	[1/s]

Abkürzungen

Me	Metallatom
Ox	Oxidationsmittel
AlN	Aluminiumnitrid
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
ECN	elektrochemische Rauschmessung
MWS	Membranwandsensor
SHS	Überhitzersonde
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
FEM	Finite Elemente Methode

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt werden Korrosionsmesssysteme für die Online-Messung der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerksanlagen entwickelt. Anhand der Korrosionsmessungen lassen sich Zeiträume mit erhöhten Abzehrraten bestimmen, was eine zielgerichtete Untersuchung der Ursachen für erhöhte Korrosionsbelastungen erlaubt. Dementsprechend können gezielte Gegenmaßnahmen zum Schutz der Dampferzeuger eingeleitet werden.

Ziel des Vorhabens ist die Weiterentwicklung von Korrosionsmesssonden für den Einsatz im Verdampferbereich von Dampferzeugern. Hierbei sollen neuartige Membranwandsensoren entwickelt werden, welche passiv über die Membranwände gekühlt werden. Die Membranwandsensoren sollen hierbei flexibel an jeder beliebigen Stelle der Membranwände installiert werden können. Außerdem soll eine Korrosionsmesssonde für den Einsatz im Überhitzerbereich entwickelt und getestet werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung von Hochtemperaturkorrosion ist eine Vorhersage von korrosionsgefährdeten Bereichen mit Hilfe der numerischen Simulation. Im Rahmen des Vorhabens sollen geeignete Modelle für die Freisetzung und Umwandlung korrosiver Gase und Partikel während der Kohleverbrennung weiterentwickelt und umfassend validiert werden. Basierend auf den berechneten Wandatmosphären bzw. Belägen soll die lokale Korrosionsrate ermittelt werden. Neue Anlagen oder geplante Änderungen der Betriebsweise bestehender Anlagen können dann im Hinblick auf eine mögliche Korrosionsgefahr untersucht bzw. optimiert werden.

Durch die Kombination der Berechnung und Messung korrosiver Gase sowie der Online-Erfassung der Korrosionsrate können verbesserte Aussagen über die ursächlichen Zusammenhänge zwischen Gasatmosphäre und Korrosion getroffen, korrosionsgefährdete Bereiche lokalisiert und entsprechende Gegenmaßnahmen beurteilt bzw. überprüft werden. Darüber hinaus kann eine Prognose hinsichtlich der Lebensdauer korrodierender Heizflächen getroffen werden.

1.2 Voraussetzungen

Voraussetzung für die Entwicklung der Korrosionsmesssonden sind umfangreiche Tests in Technikums- und Großanlagen. Weiterhin ist eine Validierung der numerischen Berechnungen mit Hilfe der gewonnenen Messergebnisse erforderlich.

Für den Test der Korrosionsmesssonden ist zunächst der Bau eines elektrisch beheizten Versuchsofens vorgesehen. In den Ofen kann ein synthetisches Rauchgas eingeleitet werden, mit dem oxidierende oder reduzierende Rauchgasatmosphären erzeugt werden können. Zudem können dem synthetischen Rauchgas korrosive Gase beigemengt werden. Die Korrosionsmesssonden werden für den Versuchsbetrieb mit Belägen aus Kraftwerksanlagen bedeckt. Es lassen sich somit Korrosionsvorgänge, hervorgerufen aus der Gasphase sowie aus der festen (Belags-) Phase untersuchen. Mit Hilfe des Versuchsofens lassen sich somit

umfangreiche Korrosionsmessungen durchführen, bei denen gezielt die Auswirkung verschiedener Parameter auf das Korrosionsverhalten untersucht werden können.

Weiterhin ist ein Test der Korrosionsmesssonde in einer 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer vorgesehen. Die Versuchsbrennkammer ist am EST vorhanden und wird mit einem Drallbrenner als Deckenfeuerung betrieben. Die Korrosionsmesssonden können an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer im semiindustriellen Maßstab bei der Verbrennung verschiedener fester Brennstoffe getestet werden.

Beim Test der Korrosionsmesssonden in Großanlagen werden verschiedene Elektrodenwerkstoffe getestet. Weiterhin werden die Korrosionsmessungen mit den Betriebsdaten der Kraftwerksanlagen verglichen, um mögliche Korrelationen zwischen Anlagenbetrieb und Korrosionsbelastung zu finden. Der Test der Sonden ist in einem stein- und einem braunkohlegefeuerten Kraftwerk vorgesehen.

Bei den Test an der 1 MWth Versuchsbrennkammer und in den Kraftwerksanlagen sind Messungen der Rauchgasatmosphären vorgesehen. Die Ergebnisse der Gasmessungen werden zur Validierung der Ergebnisse der numerischen Berechnungen verwendet.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung des Vorhabens gliedert sich in folgende Arbeitspakete (AP):

AP1: Entwicklung der Online-Korrosionssonden

- AP1.1 Konstruktion der Korrosionssonden:
  - Auslegung/Dimensionierung der Sonden für Verdampfer und Überhitzer
  - Anfertigen von Konstruktionszeichnungen, Beschaffung, Fertigung, Montage
  - Integration der Mess- und Regelungstechnik
  - Funktionstest im Laborofen und evtl. Optimierung der Sonden
- AP1.2 Erprobung der Korrosionssonden in einer 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer
  - Fertigung von Vorrichtungen zur Befestigung der Sonden
  - Kalibrierung der Sonden
  - Installation der Sonden und Durchführung der Versuche
  - Wiegen, mikroskopische Untersuchungen und EDX-Linescan der Elektroden
  - Auswertung der Messergebnisse
- AP1.3 Erprobung der Korrosionssonden in Großanlagen
  - Inspektion der Großanlagen
  - Fertigung von Vorrichtungen zur Befestigung der Sonden
  - Kalibrierung der Sonden
  - Installation der Sonden in den Großanlagen
  - Durchführung der Messkampagnen
  - Wiegen, mikroskopische Untersuchungen und EDX-Linescan der Elektroden
  - Auswertung der Messergebnisse

AP2: Aufbau und Betrieb experimenteller Einrichtungen

- AP2.1 Aufbau eines elektrisch beheizten Laborofens
  - Auslegung und Dimensionierung des Ofens mit gekühlter Membranwand

- Anfertigen von Konstruktionszeichnungen, Beschaffung, Fertigung, Montage
- Integration der Mess- und Regelungstechnik
- Funktionstest des Ofens

- AP2.2 Messung korrosiver Gase und Partikel in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer
  - Konstruktion und Fertigung einer Entnahmesonde für Gase und Partikel
  - Beschaffung der Kohle/Biomasse für die Versuche
  - Brennstoffanalyse
  - Festlegung einer Testmatrix und Bestimmung der Betriebsparameter
  - Zeit- und Personalplanung für die Versuche
  - Kalibrierung des Gaschromatographen und der Gasanalyse
  - Durchführung der Versuche
  - Entsorgung der Asche
  - Elementar- und Mineralphasenanalyse der Partikelproben
  - Auswertung der Messergebnisse
- AP2.3 Messungen korrosiver Gase und Partikel in Großanlagen
  - Inspektion der Großanlagen
  - Fertigung der Flansche für die Befestigung der Gasanalyse
  - Zeit- und Personalplanung für die Versuche
  - Kalibrierung des Gaschromatographen und der Gasanalyse
  - Installation der Gasanalyse in den Großanlagen
  - Durchführung der Messkampagnen
  - Auswertung der Messergebnisse
  - Bereitstellung der Betriebsdaten durch die Betreiber

AP3: Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der Korrosionsrate

- AP3.1 Modellbildung zur Berechnung der Korrosionsrate
  - Literaturrecherche zur Berechnung der Korrosionsrate
  - Entwicklung eines Modells zur Berechnung der Korrosionsrate
  - Implementierung des Modells in den Programmcode ESTOS
  - Überprüfung der Implementierung/Plausibilität an bestehendem Testfall
  - Durchführung von Simulationen des Flugstromreaktors für vorhandene Versuchsreihen mit dem neu entwickelten Modell
  - Vergleich der Ergebnisse mit Messwerten des Flugstromreaktors
  - Bei Bedarf Optimierung der Modellparameter
- AP3.2 Validierung an Messungen in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer
  - Erstellung eines numerischen Gitters für die Brennkammer
  - Durchführung von Simulationen für die Versuchsreihen mit dem neu entwickelten und optimierten Modell
  - Vergleich der Ergebnisse mit Messwerten
- AP3.3 Validierung an Messungen in Großanlagen
  - Erstellung der numerischen Gitter für die Großanlagen
  - Bestimmung der Randbedingungen gemäß den Betriebsdaten
  - Durchführung von Simulationen für die Großanlagen mit dem neu entwickelten und optimierten Modell

- Vergleich der Ergebnisse

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

1.4.1 Korrosionsmechanismen

Brennstoffe mit hohen der Schwefel- und Chlorgehalten bergen hohe Korrosionspotentiale. In braunkohlegefeuerten Anlagen konnten in der Vergangenheit gravierende Schäden im Verdampferbereich auf erhöhte H_2S-Konzentrationen zurückgeführt werden [1]. Dagegen erfolgt in Müllheizkraftwerken oder steinkohlegefeuerte Anlagen die Schädigung der Anlagenteile häufig durch chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion infolge hoher Chloranteile im Brennstoff [2, 3]. In reduzierenden Atmosphären, wie sie im Verdampferbereich vorherrschen, erfolgt eine Freisetzung korrosiver Gase wie Schwefelwasserstoff (H_2S) [4] bzw. Chlorwasserstoff (HCl) und molekulares Chlor (Cl_2) [5]. H_2S reagiert mit den Metallatomen der Rohrwerkstoffe zu Metallsulfiden (z.B. FeS) und molekularem Wasserstoff. Die Sulfidbildung unterliegt dabei ähnlich der Oxidschichtbildung einem parabolischen Schichtwachstum. Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Sulfitschicht ist jedoch gegenüber der einer Oxidschicht bei gleichen Temperaturen um mehrere Größenordnungen höher [4]. HCl und Cl_2 reagieren mit den Metallatomen zu Metallchloriden (z.B. FeCl) deren Schichtdickenwachstum bei niedrigen Temperaturen (<500°C) ebenfalls parabolisch erfolgt. Bei hohen Temperaturen (>500°C) bilden sich zunehmend volatile Metallchloride mit einem linearen Massenverlust des Grundwerkstoffes als Folge [6]. Im Überhitzerbereich erfolgt die Schädigung häufig ebenfalls durch Chlorkorrosion. Das Chlor stammt jedoch nicht unmittelbar aus der Gasphase, sondern aus Chloriden in den Belägen auf den Rohroberflächen. In kohle- und biomassegefeuerten Anlagen sind dies meist Alkali- und Erdalkalichloride. Durch Sulfatisierung und/oder durch Reaktion der Belagschloride mit der Oxidschicht wird Chlorwasserstoff und/oder molekulares Chlor freigesetzt, welche wiederum mit Metallatomen der Rohrwerkstoffe reagieren [3, 5]. Mitunter können sich auch Beläge mit niedrigschmelzenden Sulfaten ausbilden. Aufgrund des besseren Kontaktes mit der Werkstoffoberfläche führen diese zu starker Korrosion durch Aufschluss schützender Oxidschichten oder direkten Metallangriff bei fehlerhaften oder nicht vorhandenen Oxidschichten [7].

1.4.2 Korrosionsmessung mit elektrochemischen Messverfahren

Die beschriebenen Korrosionsmechanismen sind meist elektrochemischer Natur, was den Einsatz elektrochemischer Messverfahren zur Bestimmung der Korrosionsrate erlaubt. Bei der elektrochemischen Korrosion erfolgt der Korrosionsangriff durch ein Medium mit einer elektrolytischen Leitfähigkeit, welches im festen, flüssigen oder gelösten Zustand vorliegen kann [8]. Charakteristisch für elektrochemische Reaktionen bei der Hochtemperaturkorrosion ist die Abwesenheit eines wässrigen Elektrolyten. In feststoffgefeuerten Dampferzeugern wirken hier Beläge als Feststoffelektrolyte, welche sich durch Ascheablagerungen, Kondensation und/ oder Resublimation auf den Feuerraumwänden ausbilden. Beim Kontakt eines Metalls mit einem Elektrolyten treten anodische und kathodische Teilreaktionen auf, bei denen Ladungsträger (Elektronen und Ionen) über der Phasengrenze ausgetauscht werden. Infolge des Ladungstransfers der Redoxreaktionen bildet sich ein Potential aus, welches als Korrosionspotential E_{corr} bezeichnet wird. Der Ladungstransfer an der Phasengrenze durch

ein- und austretende Metallionen und/oder Elektronen werden als anodischer Teilstrom I_a für austretende Ladungsträger, kathodischer Teilstrom I_c für eintretende Ladungsträger und deren Summe als Summenstrom I bezeichnet (Gl. (1)). Bezogen auf die Oberfläche werden die Ströme als Stromdichten i, i_a und i_c bezeichnet.

$$I = I_a + I_c \tag{1}$$

Im Korrosionspotential fließen anodische und kathodische Teilströme, die vom Betrag her gleich sind, sodass für den Summenstrom $I = 0$ gilt. Wird das Korrosionspotential durch das Anlegen einer Spannung verschoben ist der Summenstrom $I \neq 0$. Die Verschiebung des Korrosionspotentials wird als Polarisation und die angelegte Spannung als Überpotential η bezeichnet. In Abbildung 1 ist der qualitative Verlauf einer Stromdichte-Überpotentialkurve dargestellt. In der Nähe des Korrosionspotentials ist der Verlauf der Stromdichte-Überpotentialkurve nahezu linear. Der Quotient aus Überpotential und Summenstrom wird in diesem Bereich als linearer Polarisationswiederstand R_p (kurz: LPR) bezeichnet (Gl. (2)).

$$R_P = \frac{\eta}{I} \tag{2}$$

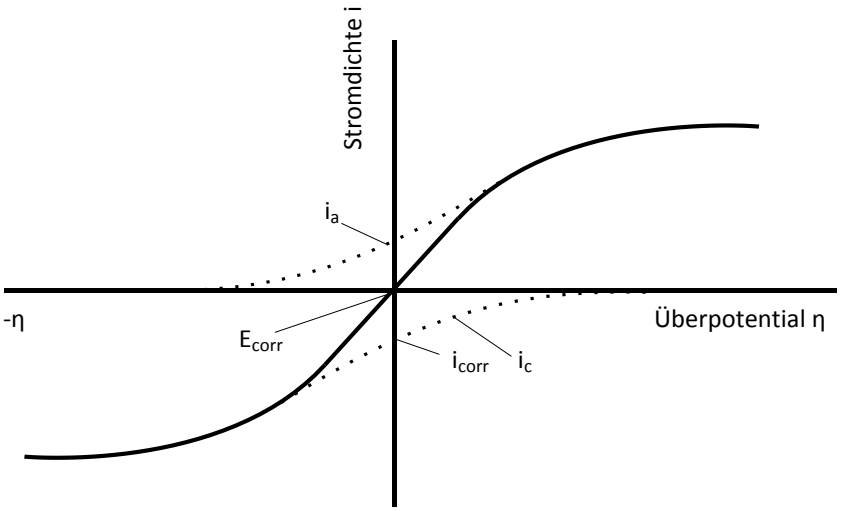


Abbildung 1: Stromdichte Überpotentialkurve nach [9]

Bei großen Überpotentialen ist der Strom limitiert durch den diffusionsgesteuerten Massentransfer der Metallionen von der Phasengrenze in den Elektrolyten. Wird dieser Effekt vernachlässigt, kann die Stromdichte-Überpotentialkurve mit der Butler-Vollmer-Gleichung als Funktion von η beschrieben werden (Gl. (3)). Hierin sind i_{corr} der Betrag der Teilstromdichten im Korrosionspotential E_{corr}, α der Ladungsdurchtrittsfaktor, z die Oxidationszahl, F die Faraday-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

$$i = i_{corr}\left[e^{\frac{\alpha\, z\, F\, \eta}{R\, T}} - e^{\frac{-(\alpha-1)\, z\, F\, \eta}{R\, T}}\right] \tag{3}$$

Die Teilstromdichte i_{corr} gibt den Ladungstransfer an der Phasengrenze und somit den Übergang der Metallionen in den Elektrolyten wieder. Die Höhe der Teilstromdichte gilt daher als Maß für die Korrosion und wird als Korrosionsstromdichte oder Austauschstromdichte

bezeichnet. Mit Hilfe der Stern-Geary-Beziehung kann die Austauschstromdichte als Funktion des linearen Polarisationswiderstandes ermittelt werden (Gl. (4)) [10].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_P\, A} = \frac{b_a\, b_c}{2{,}303\ (b_a + b_c)}\ \frac{1}{R_P\, A} \tag{4}$$

Der B-Wert (oder Stern-Geary-Konstante) wird nach den Tafelkoeffizienten b_a und b_c berechnet und beschreibt die linearen Abschnitte (Tafelgeraden) der Stromdichte-Überpotentialkurve nach Butler-Vollmer in der halblogarithmischen Darstellung. Die Austauschstromdichte wird demnach als Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate im Korrosionspotential E_{corr} ermittelt [9].

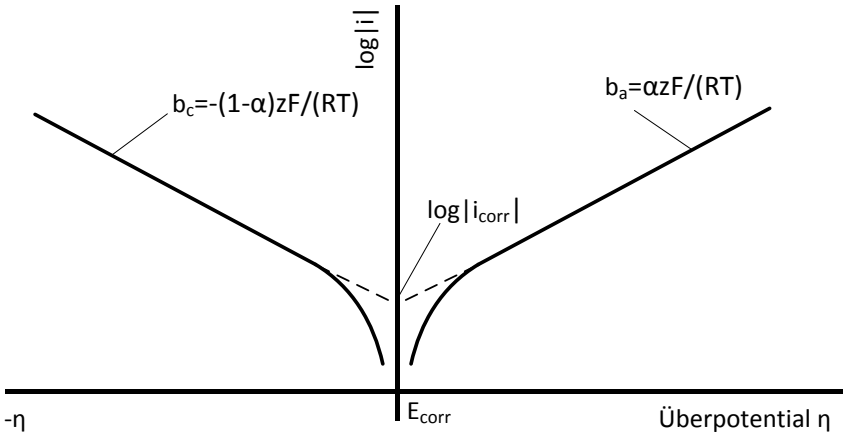


Abbildung 2: Stromdichte-Überpotentialkurve in halblogarithmischer Darstellung nach [9]

Der Zusammenhang zwischen Austauschstromdichte und Abzehrrate CR kann mit dem Faraday´schen Gesetz gezeigt werden. Das Faraday´sche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Umsetzung einer Stoffmenge n und der elektrischen Ladung Q bei elektrochemischen Reaktionen:

$$Q = n\, z\, F \tag{5}$$

Die elektrische Ladung kann hierbei als integrale Größe der Stromstärke über der Zeit $\int I\ dt$ beschrieben werden. Die umgesetzte Stoffmenge beschreibt die Abzehrung des Metalls infolge von Korrosion, sodass der Massenverlust Δm proportional zum Integral der Austauschstromdichte bzw. zur Ladungsdichte q_{corr} ist:

$$\Delta m \sim \int i_{corr}\, dt = q_{corr} \tag{6}$$

Die Korrosionsgeschwindigkeit ist hierbei die Ableitung des Massenverlustes (bezogen auf die korrodierende Oberfläche), sodass die Abzehrrate proportional zur Austauschstromdichte ist:

$$CR \sim i_{corr} = \frac{dq_{corr}}{dt} \tag{7}$$

1.4.3 Messmethoden zur Bestimmung des LPR/ der Austauschstromdichte

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

Zur Bestimmung des linearen Polarisationswiderstandes hat sich die Impedanzspektroskopie als geeignetes Messverfahren herausgestellt. Bei der Impedanzspektroskopie wird die Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt zunächst mit einem Ersatzschaubild beschrieben, in dem C die Doppelschichtkapazität, R_p den linearen Polarisationswiderstand und R_s den Elektrolytwiderstand beschreiben (Abbildung 3). Die Impedanz Z dieser Anordnung wird mathematisch nach Gleichung (8) beschrieben, mit der Erregerfrequenz ω und der imaginären Einheit j. Die Grenzfälle sind in Gleichung (9) und (10) gegeben. Der lineare Polarisationswiderstand ist demnach die Differenz der Impedanzen bei niedrigen und hohen Erregerfrequenzen [11].

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_P}{1 + \omega^2 C^2 R_P^2} - \frac{\omega\ C\ R_P^2}{1 + \omega^2 C^2 R_P^2}\ j \tag{8}$$

$$Z(0) = R_s + R_P \tag{9}$$

$$Z(\infty) = R_s \tag{10}$$

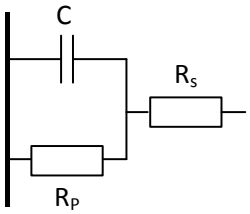


Abbildung 3: Ersatzschaubild der Phasengrenzfläche

Elektrochemische Rauschmessung (Electrochemical Noise; ECN)

Bei der elektrochemischen Rauschmessung werden Schwankungen des Korrosionspotentials (electrochemical potential noise) und des Summenstromes (electrochemical current noise) gemessen. Die Schwankungen bzw. das Rauschen wird durch ein kurzzeitiges Ungleichgewicht zwischen anodischen und kathodischen Teilreaktionen hervorgerufen [12]. Die Strom und Potentialschwankungen können mittels Zero-Resistance-Ammetry bzw. mit hochohmigen Spannungsmessgeräten gemessen werden, aus denen wiederum die Standardstrom- und Standardpotentialabweichungen σ_I und σ_U berechnet werden können. Der Quotient der Standardabweichungen hat den Charakter eines Widerstandes welcher als Rauschwiderstand (electrochemical noise resistance) R_{ECN} bezeichnet wird. In [13] wird in einer theoretischen Herleitung gezeigt, dass der Rauschwiderstand dem linearer Polarisationswiderstand entspricht. Der lineare Polarisationswiderstand kann demnach anhand der Rauschmessungen nach Gleichung (11) bestimmt werden.

$$R_P = R_{ECN} = \frac{\sigma_U}{\sigma_I} \tag{11}$$

Harmonische Verzerrungsanalyse (Harmonic Distortion Analysis; HDA)

Bei der harmonischen Verzerrungsanalyse wird das Korrosionssystem mit einer sinusförmigen und niederfrequenten Spannung polarisiert. Die resultierende Stromdichte wird neben der aufgeprägten Spannung durch das Korrosionspotential beeinflusst. Zudem wird die Wellenform der resultierenden Stromdichte durch die Nichtlinearität der Stromdichte-Überspannungscharakteristik beeinflusst, sodass das Stromsignal Harmonische der aufgeprägten Frequenz enthält. In [14] wird in einer mathematischen Herleitung eine Korrelation zwischen den Amplituden der Harmonischen und der Austauschstromdichte gefunden. Die Austauschstromdichte lässt sich mit den ersten drei Amplituden $\hat{\imath}_1$ - $\hat{\imath}_3$der Harmonischen wie folgt berechnen:

$$i_{corr} = \frac{\hat{\imath}_1^2}{\sqrt{48}\sqrt{2\,\hat{\imath}_1\,\hat{\imath}_3 - \hat{\imath}_2^2}} \tag{12}$$

Die Herleitung geht mit vielen Annahmen einher, bei denen u.a. der Einfluss des Elektrolytwiderstandes vernachlässigbar gering ist. Da der Elektrolytwiderstand bei festen Belägen sehr hoch und damit nicht vernachlässigbar ist, wären gesonderte Untersuchungen notwendig, um die Anwendbarkeit der HDA auf die Problematik der Hochtemperaturkorrosion zu prüfen.

Voltammetrie

Die Voltammetrie ist der Oberbegriff verschiedener elektrochemischer Methoden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Stoffgemischen bzw. zur Analyse von Reaktionsmechanismen und Bestimmung reaktionskinetischer Parameter. Mit Hilfe der Voltammetrie lassen sich Stromdichte-Spannungskurven von Korrosionssystemen erstellen, mit denen eine vollständige Beschreibung des Systems möglich ist. Aus den Stromdichte-Spannungskurven können Tafel-Diagramme erstellt werden, mit denen Austauschstromdichte und Steigungen der Tafelgeraden (B-Wert) bestimmt werden können. Zudem kann die Gleichgewichtsspannung (relativ zu einer Bezugselektrode) ermittelt werden. Als gängige Methoden sind hier die Linear Sweep Voltammetry (LSV) und die Cyclic Voltammetry (CV) zu nennen [15, 16].

1.4.4 Technischer Stand von Online-Korrosionssonden

An der Universität Augsburg wurde eine Online-Korrosionssonde auf Basis des LPR-Verfahrens entwickelt [17]. Die Korrosionssonde wurde für den Einsatz im Überhitzerbereich mit ringförmigen Elektroden konzipiert. Die Korrosionssonde wurde in der Vergangenheit von der Firma Corrmoran kommerziell vertrieben und umfangreich in Müllverbrennungsanlagen getestet [18-20]. Hier erfolgt die Ermittlung des linearen Polarisationswiderstandes, dessen Kehrwert als Korrosionsleitwert angegeben wird. Mit Hilfe eines Kalibrierungsfaktors, welcher mit Massenverlustbestimmungen ermittelt wird, wird der Korrosionsleitwert in die Abzehrrate (in mm/a) umgerechnet. Die Sonde wird unter anderem an der TU München und der TU Graz zur Korrosionsforschung eingesetzt.

Weitere Online-Korrosionssonden werden von der Firma Coresto (und in der Vergangenheit von der Firma Kema) angeboten. Vergleichende Untersuchungen zeigen, dass qualitative Aussagen hinsichtlich der Korrosionsbelastung getroffen werden können [21].

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt wurden in Vergangenheit Korrosionssonden speziell für den Einsatz im Verdampferbereich konzipiert [22]. Die Elektroden sind flächig und schließen bündig mit der Membranwand ab. Die flächigen Elektroden sind auf einem Sondenkopf fixiert, welcher mit einer Kühllanze in den Feuerungsraum eingebracht wird. Die Sondentemperatur wird über die Variation des Kühlwassermassenstroms durch die Kühllanze geregelt. Die Funktion der Korrosionsmesssonde wurde in zahlreichen Versuchen in braun- und steinkohlegefeuerten Anlagen getestet [22-24].

1.4.5 Numerische Modelle

ESTOS ist ein Kohleverbrennungscode, der am EST in das CFD-Simulationsprogramm ANSYS Fluent implementiert wurde. Dabei handelt es sich um Modelle zur Beschreibung der Kohleverbrennung nach dem Euler-Ansatz, welche als sogenannte „User Defined Functions“ (UDF) an das Softwarepaket ANSYS Fluent gekoppelt werden. Dabei werden die Massenanteile der Feststoffe wie Kohle, Koks und Asche entsprechend den gasförmigen Stoffen mit einer Transportgleichung bilanziert. Für die Kohleverbrennung wird in der standardmäßigen Version ein 5-Schritt- Reaktionsmechanismus verwendet bestehend aus:

Pyrolyse	$RC \rightarrow C_{fix} + CH_4 + CO + H_2O + O_2 + N_2$
Koksabbrand	$C_{fix} + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO$
Boudouard-Reaktion	$C_{fix} + CO_2 \rightarrow 2\ CO$
CO-Oxidation	$CO + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO_2$
Ausbrand der Flüchtigen	$CH_4 + 1{,}5\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2O$

ESTOS wurde in der Vergangenheit zur Berechnung der Kohleverbrennung in unterschiedlichsten Brennkammern und Reaktoren eingesetzt und lieferte gute Ergebnisse [25-27]. Somit stellt es eine sehr gute Basis dar, um aufbauend auf dem bisher vorhandenen Code das Simulationsmodul zur Vorhersage der korrosiven Spezies für dieses Projekt zu entwickeln.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde in Zusammenarbeit folgender Projektpartner durchgeführt:

- Babcock Borsig Steinmüller GmbH
- Engie - Laborelec
- GE Boiler Deutschland GmbH
- Lausitz Energie Kraftwerke AG (ehem. Vattenfall Europe Generation AG)
- Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe GmbH
- RWE Power AG

- Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH
- STEAG GmbH
- Uniper Kraftwerke GmbH
- Vallourec Deutschland GmbH

Die Industriepartner begleiteten das Projekt fachlich und beteiligten sich maßgeblich an der Projektfinanzierung.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

2.1.1 Entwicklung der Online-Korrosionssonden

Im Rahmen des Projektes kommen zwei verschiedene Arten von Korrosionsmesssonden zum Einsatz. Zum einen wurde eine Korrosionsmesssonde für den Verdampferbereich entwickelt, welche in den Stegen von Membranwänden integriert wird. Diese wird passiv durch die Membranwände gekühlt. Zum anderen wurden Korrosionsmesssonden für den Überhitzerbereich entwickelt. Diese werden über bestehende Öffnungen in den Feuerungsinnenraum eingebracht und durch ein externes Kühlsystem temperiert.

Konstruktion der Membranwandsensoren:

Der Membranwandsensor (MWS) besteht im Wesentlichen aus drei Elektroden, einem Coupon und einem keramischen Träger, auf dem Elektroden und Coupon fixiert sind. Die Elektroden und der Coupon sind baugleich und werden aus gängigen Kesselstählen gefertigt. Die bisher verwendeten Stähle sind 13CrMo4-5, 16Mo3 und T24. Die Elektroden (Arbeits-, Hilfs- und Referenzelektrode) werden für das angewandte Messverfahren (LPR-Verfahren) benötigt. Der Coupon kann für nachfolgende Untersuchungen wie Massenverlustbestimmung oder EDX-Analysen genutzt werden.

Der keramische Träger wird aus Aluminiumnitrid (AlN) gefertigt. AlN weist eine hohe Wärmeleitfähigkeit und einen hohen spezifischen Widerstand auf. Die Elektroden werden somit ausreichend gekühlt und gegeneinander elektrisch isoliert. Die Breite des Keramikträgers beträgt 10 mm. Der Membranwandsensor ist somit für den Einbau in Membranwänden mit Stegbreiten >10 mm geeignet. Auf der Rückseite des Keramikträgers sind zwei Bohrungen mit unterschiedlicher Tiefe für Thermoelemente vorgesehen. Mit dem Abstand der Thermoelemente und der Wärmeleitfähigkeit der Keramik kann die Wärmestromdichte ermittelt werden, mit der wiederum auf die Elektrodentemperatur extrapoliert werden kann. Eine Temperaturüberwachung der Elektrodentemperatur während des Betriebes wird somit ermöglicht.

Der Keramikträger wird über ein Langloch, entsprechend der Kontur des Keramikträgers, in den Feuerraum eingebracht, sodass die Elektroden der Feuerung ausgesetzt sind. Auf der Außenseite der Membranwand wird der Keramikträger mit einem Halter an der Membranwand befestigt. Die Kontur des Halters ist an die Geometrie der Membranwand angepasst, sodass ein möglichst großer Flächenkontakt zur optimalen Warmeübertragung zwischen Halter und Membranwand besteht. Der Halter kann wahlweise auf die Membranwand aufgeschweißt oder mit einer Schraubverbindung auf die Membranwand gespannt werden. Zur gasdichten Abdichtung wird der Spalt zwischen Halter und Membranwand mit einer Keramikpaste abgedichtet. Die elektrischen Anschlüsse werden mit einem Bügel gegen Beschädigungen geschützt. Der Bügel fixiert zudem die Thermoelemente im Keramikträger. In Abbildung 4 ist die Konstruktion der Membranwandsensoren dargestellt.

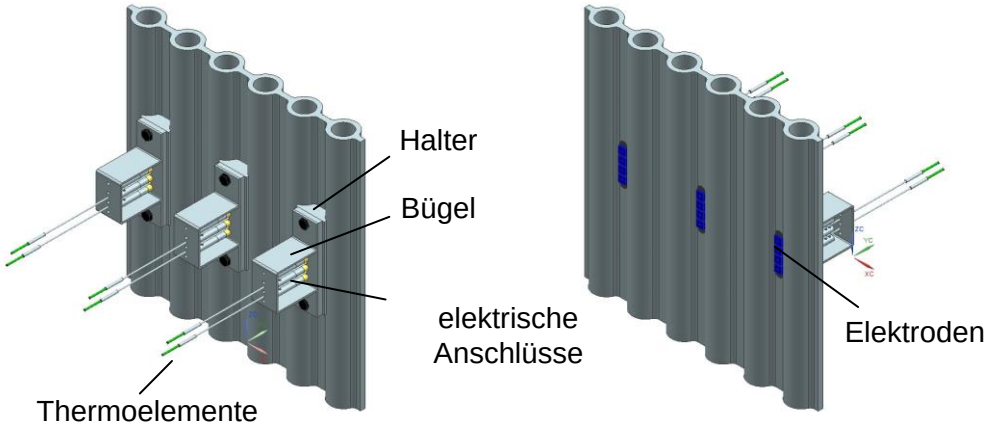


Abbildung 4: links - Montage der Membranwandsensoren auf der Außenseite, rechts - Elektroden der Membranwandsensoren auf der Feuerrauminnenseite

Konstruktion der Überhitzersonde:

Die Überhitzersonde besteht aus einer luftgekühlten Sondenspitze, welche über eine wassergekühlte Kühllanze in den Feuerungsraum eingebracht wird. Die Kühlung der Überhitzersonde erfolgt über ein autark arbeitendes Kühlsystem.

Die Sondenspitze besteht aus drei ringförmigen Elektroden und einem zusätzlichen ringförmigen Coupon. Die Elektroden und Coupons sind aus gängigen Überhitzerwerkstoffen gefertigt. Hier werden die Werkstoffe 10CrMo9-10, T92 und Super304H verwendet. Die Elektroden sind mit ringförmigen Keramikisolatoren aus Aluminiumnitrid elektrisch gegeneinander isoliert. Die Elektroden, der Coupon und die Keramikisolatoren werden mit einer Zugstange gegeneinander verspannt. Die Zugstande wird dazu durch das Innere der Kühllanze nach außen geführt und am Ende der Kühllanze mit einer Spannvorrichtung verspannt. Durch die Zugstange wird zudem die Kühlluft zur Sondenspitze geleitet und über einen Düsenkörper auf der Innenseite der ringförmigen Elemente verteilt. Die Kühlluft wird durch das Innere der Kühllanze wieder nach außen geleitet. Zur Temperaturüberwachung der Sondenspitze ist ein Thermoelement an der Außenseite des Coupons fixiert, mit dem die Oberflächentemperatur der Sondenspitze direkt gemessen werden kann. Die Kühllanze wird über bestehende Öffnungen in den Feuerraum eingebracht und mit einer Stopfbuchsenkonstruktion am Kessel fixiert. In Abbildung 5 ist die Konstruktion der Überhitzersonde dargestellt.

Abbildung 5: Konstruktion der Überhitzersonde

Für die Überhitzersonden wurde ein autark arbeitendes Kühlsystem errichtet, welches im Wesentlichen aus einer Umwälzpumpe, Proportionalventilen und einem Rückkühlaggregat besteht. Das Kühlsystem wurde nach „VDI 2035“ zur Vermeidung wasserseitiger Korrosion und Kesselsteinbildung ausgelegt. Die Automatisierung der einzelnen Komponenten des Kühlsystems erfolgt mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung. Mit der Steuerung werden ebenfalls die Messdaten der Korrosionssonden erfasst und gespeichert. In Abbildung 6 ist der Aufbau des Korrosionsmesssystems dargestellt.

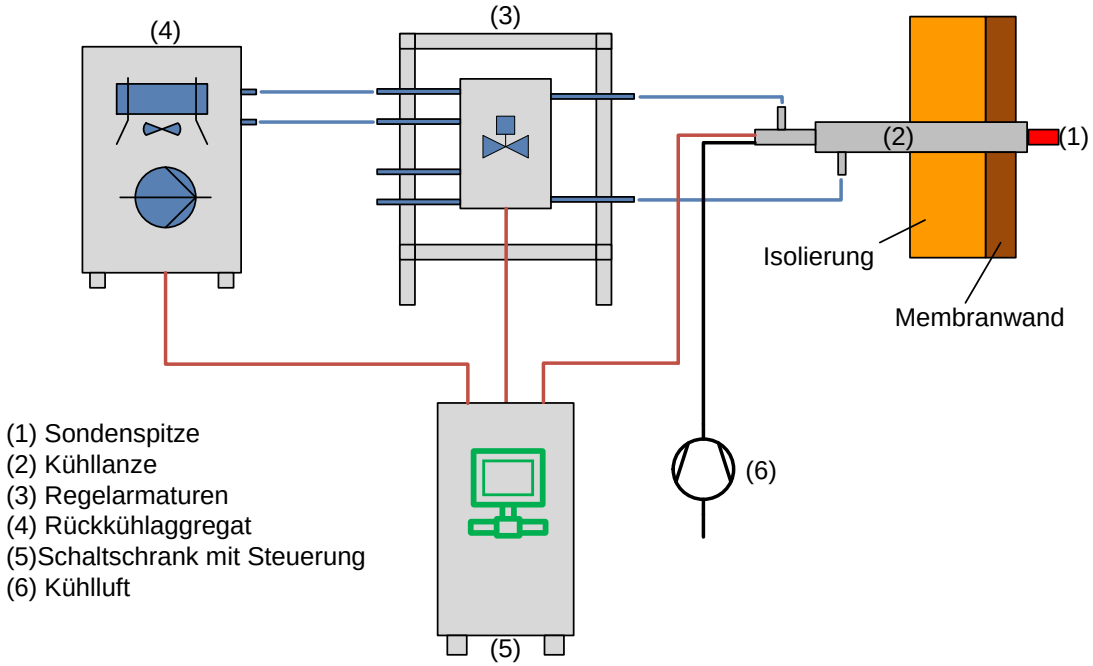


Abbildung 6: Aufbau des Korrosionsmesssystem für den Überhitzerbereich

2.1.2 Aufbau und Betrieb experimenteller Einrichtungen

Aufbau eines elektrisch beheizten Laborofens

Zu Beginn des Vorhabens wurde ein elektrisch beheizter Laborofen geplant und errichtet. Der Laborofen hat eine Heizleistung von 12 kW und kann bis zu einer maximalen Ofentemperatur von 1320°C betrieben werden (Abbildung 7). Über eine Gasregelstrecke kann ein synthetisches Rauchgas in den Ofen eingeleitet werden, um Rauchgasatmosphären ähnlich wie in stein- oder braunkohlegefeuerten Großanlagen zu simulieren. Das synthetische Rauchgas wird aus Flaschengasen gemischt und über eine Vorheizstrecke in den Ofen eingeleitet. Das synthetische Rauchgas wird aus den Gasen CO_2, CO, N_2, Luft, SO_2 (in N_2), H_2S (in N_2) und HCl (in N_2) gemischt. Weiterhin wird mit einer Dosierpumpe Wasser in einen Verdampfer gepumpt, wodurch Wasserdampf entsprechend der gewünschten Konzentration dem synthetischen Rauchgas beigemengt wird. Die Dosierung der Flaschengase erfolgt über Schwebekörperdurchflussmesser (Abbildung 7). Um die Heizelemente vor reduzierenden Rauchgasatmosphären zu schützen, sind diese mit Keramikrohren gegen die Ofenatmosphäre geschützt. Um das Austreten des Rauchgases in die Laborräume zu verhindern

ist im Abgastrakt ein Saugzug angeordnet, mit dem ein geringer Unterdruck im Ofen erzeugt werden kann.

Abbildung 7: Links: Versuchsofen, Rechts: Gasregelstrecke

An der Unterseite des Ofens befindet sich ein rechteckiger Zugang zum Ofeninnenraum, durch den ein wassergekühlter Einsatz in den Ofen eingebracht werden kann. In dem Einsatz sind vier Membranwandsensoren vorgesehen, die der Ofenatmosphäre ausgesetzt werden können (Abbildung 8). Die Membranwandsensoren sind im Versuchsbetrieb mit einer Ascheschicht bedeckt, welche vor Versuchsbeginn auf die Elektroden aufgetragen wird. Weiterhin sind Flanschöffnungen an dem Ofen angebracht, durch die eine Kühllanze mit einer Überhitzersonde in den Ofen eingebracht werden kann.

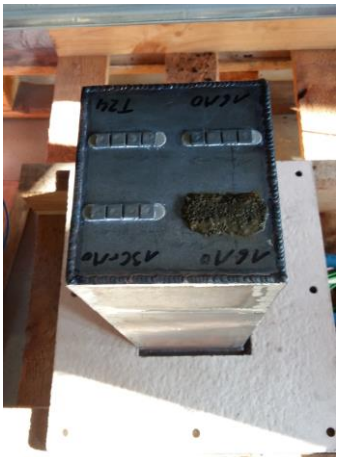


Abbildung 8: Links: Ofeneinsatz mit Membranwandsensoren, Rechts: montierter Ofeneinsatz an der Ofenunterseite

Mit dem synthetischen Rauchgas werden im Ofen Rauchgasatmosphären entsprechend einer Stein- und Braunkohlefeuerung simuliert. Zudem sollen für die Erprobung der Überhitzersonden überstöchiometrische Bedingungen mit einer Luftzahl von λ=1,2 und für die Erprobung der Membranwandsonden unterstöchiometrische Bedingungen mit einer Luftzahl von λ=0,8 im Ofen vorherrschen. Die Zusammensetzungen der synthetischen Rauchgase sind in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt. Weiterhin werden den Rauchgasen korrosive Gase beigemengt. Die überstöchiometrischen Rauchgase beinhalten 600 ppm SO_2. Die unterstöchiometrischen Rauchgase beinhalten wahlweise 600 ppm H_2S oder 100 ppm HCl.

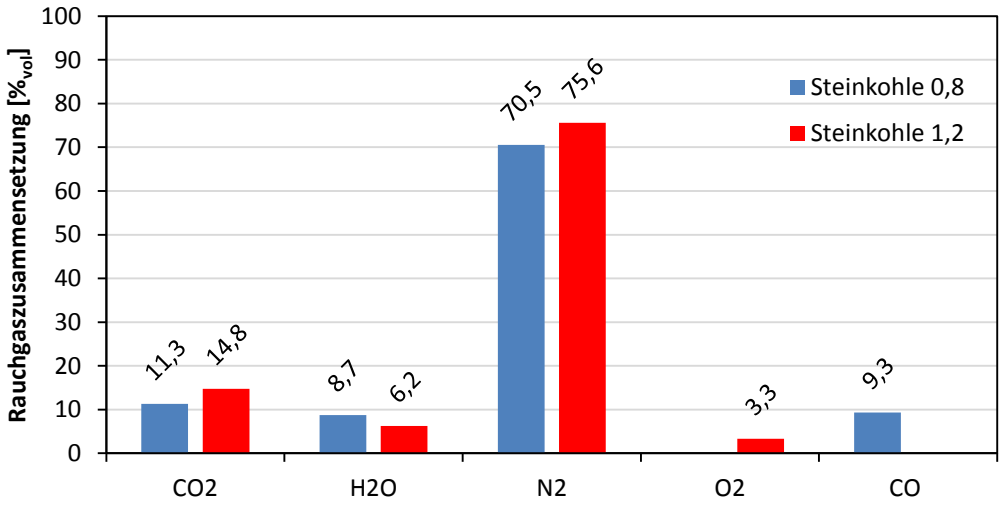


Abbildung 9: Zusammensetzungen des synthetischen Rauchgases (Steinkohle)

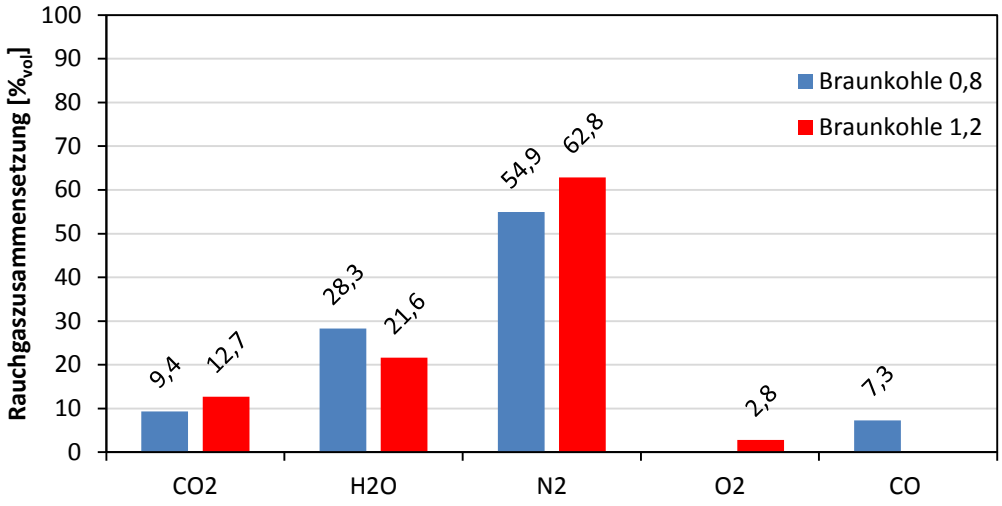


Abbildung 10: Zusammensetzungen des synthetischen Rauchgases (Braunkohle)

Die für das Messprinzip erforderlichen Beläge werden vor dem Versuchsbeginn auf die Elektroden der Membranwandsensoren aufgebracht. Es stehen vier verschiedene Beläge aus verschiedenen Kraftwerksanlagen zur Verfügung. Die verwendeten Beläge sind mit deren Ursprungsort und Ausgangsbrennstoffen in Tabelle 1 angegeben. Zur Charakterisierung der Beläge wurde die elementare Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszensanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse sind als Oxide für die Hauptspezies (Tabelle 2) und elementar für Spurenelemente (Tabelle 3) angegeben. Hierbei sei auf einen hohen CO_2-Anteil in den Belägen aus dem Verdampferbereich der braunkohle- und biomassegefeuerten Anlagen (BK EW und BM EW) hingewiesen, welcher mit der Röntgenfluareszensanalyse nicht bestimmt werden kann. Die Summe der nachgewiesenen Oxide für die jeweiligen Beläge ist daher deutlich geringer als 100% (80,79 % für BK EW und 81,09 % für BM EW). Ausgehend von den hohen CaO-Gehalten, liegt CO_2 wahrscheinlich gebunden als $CaCO_3$ vor.

Tabelle 1: Verwendete Beläge für Korrosionsversuche

Belag (Abk.)	Anlagentyp	Brennstoff
SK	1 MW_{th} Versuchsbrenn-kammer EST	Steinkohle: Calenturitas und El Cerrejón, geringe Anteile torref. Holzhackschnitzel
BK EW	Braunkohlekraftwerk, Ablagerungen aus dem Verdampferbereich	Rheinische Braunkohle
BK SH	Braunkohlekraftwerk, Ablagerungen aus dem Überhitzerbereich	Rheinische Braunkohle
BM EW	Biomassekraftwerk, Ablagerungen aus dem Verdampferbereich	Alt- und Restholz

Tabelle 2: Oxidanalyse der Beläge

	SK [$\%_{wt}$]	BK EW [$\%_{wt}$]	BK SH [$\%_{wt}$]	BM EW [$\%_{wt}$]
SiO_2	51,24	40,72	11,41	40,73
TiO_2	1,02	0,32	0,34	0,51
Al_2O_3	22,62	2,47	2,63	2,76
Fe_2O_3	9,49	9,04	12,35	8,85
MnO	0,06	0,15	0,17	0,17
MgO	1,16	3,31	4,11	2,80
CaO	5,27	23,89	28,87	23,40
Na_2O	0,82	0,63	1,98	0,69
K_2O	2,33	0,19	0,41	0,65
P_2O_5	0,55	0,02	<0,01	0,24
SO_3	5,00	0,05	37,40	0,29
Σ	99,56	80,79	99,67	81,09

Tabelle 3: Spurenelemente der Beläge

	SK [ppm]	BK EW [ppm]	BK SH [ppm]	BM EW [ppm]
Cl	132	<45	94	192
V	314	16	23	28
Cr	174	33	51	127
Co	32	14	24	17
Ni	106	30	20	28
Cu	96	20	36	117
Zn	160	31	43	522
As	132	35	<12	17
Rb	86	17	6	11
Zr	680	108	218	209
Ba	1484	931	1735	2003
Pb	173	45	17	53

Korrosionsversuche mit synthetischen Rauchgasen

Die Elektroden der Korrosionsmesssonde wurden aus 13CrMo4-5 gefertigt und wurden bei einer Sondentemperatur von 450°C betrieben. Die Elektroden wurden mit dem Belag aus dem Verdampferbereich der Braunkohlefeuerung (BK EW) bedeckt. Die Ofentemperatur betrug 1060°C. Das synthetische Rauchgas entspricht hierbei der Rauchgaszusammensetzung nach Abbildung 10 (Braunkohle 0,8). Als korrosiver Gasbestandteil wurde 600 ppm H_2S zugegeben. Der Versuchsofen wurde intermittierend mit synthetischem Rauchgas oder Stickstoff beaufschlagt.

In Abbildung 11 ist die gemessene Austauschstromdichte, sowie der Volumenstrom des synthetischen Rauchgases über der Zeit dargestellt. Nach dem Wechsel der Atmosphäre von Stickstoff zum synthetischen Rauchgas folgt zunächst eine Übergangsphase mit einem kontinuierlichen Anstieg des Korrosionssignals. Die Übergangsphase beruht auf die Zeit, die für einen kompletten Wechsel der Atmosphäre, sowie für die Diffusion des Rauchgases durch die Belagsschicht benötigt wird. Nach der Übergansphase ist die Korrosionsmesssonde stationären Bedingungen ausgesetzt, mit unterschiedlichen Korrosionsintensitäten in den vier dargestellten Phasen. Die erste Phase weist hierbei die höchste, und in der letzten Phase die niedrigste Korrosionsintensität auf. Dies ist mit der Formierung eines Belags aus Korrosionsprodukten zu begründen, welcher die Diffusion des korrosiven Gases zur Metalloberfläche verlangsamt. Nach dem Wechsel der Atmosphäre vom synthetischen Rauchgas zu Stickstoff nimmt die Korrosionsintensität ab, wobei die Austauschstromdichte gegen das Grundsignal konvergiert. Das Grundsignal beträgt zwischen 7 und 8 mA/m^2, zu dem die Kor-

rosionsintensität relativ gemessen wird. In weiteren Versuchen wurden Messungen mit dem synthetischen Rauchgas ohne H_2S durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde kein Anstieg der Korrosionsaktivität gemessen, sodass die dargestellten Messergebnisse dem Einfluss von H_2S auf das Korrosionsverhalten zugeordnet werden können.

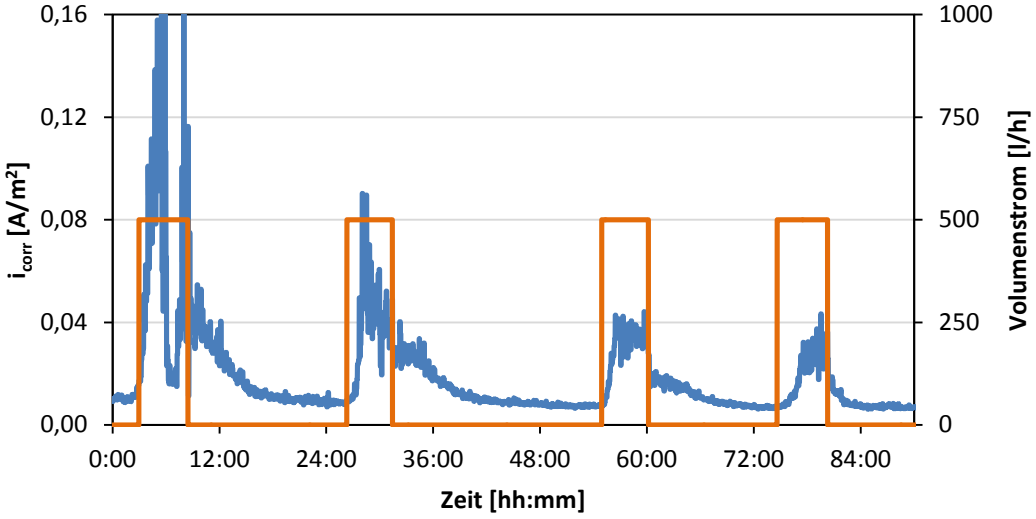


Abbildung 11: Gemessene Austauschstromdichte und Volumenstrom des synthetischen Rauchgases (Material: 13CrMo4-5)

Wie eingangs beschrieben, wurde im Versuchsbetrieb mit vier Korrosionsmesssonden gleichzeitig gemessen. Hierbei wiesen die vier Sonden unterschiedliche Temperaturen auf, sodass die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsintensität während des stationären Versuchsbetriebes untersucht werden kann. In der Regel gilt für die Hochtemperaturkorrosion eine exponentielle Zunahme der Korrosionsintensität mit steigender Materialtemperatur. Allerdings werden die Korrosionsmessungen im Versuchsofen durch weitere Parameter wie Belagsdicke und Belagsstruktur beeinflusst, sodass die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsintensität bisher noch nicht vermessen werden konnte. Hier wiesen kältere Messsonden mitunter höhere Korrosionssignale auf als wärmere Sonden. Als einer der Einflussparameter konnte die Belagsstruktur näher untersucht werden. Die anfänglichen Korrosionsmessungen mit synthetischen Rauchgasen wurden mit Belägen durchgeführt, welche aufgemahlen und auf die Elektroden aufgebracht wurden. Hierbei wurden sämtliche Partikelgrößen von <10-400 µm auf die Sonden aufgebracht. Im weiteren Verlauf wurden die Beläge in verschiedene Partikelklassen eingeteilt, mit Partikelgrößen 50-150 µm und 150-250 µm. Durch die Einteilung der Beläge in verschiedene Partikelklassen kann die Korrosionsintensität deutlich beeinflusst werden. Allerdings kommen noch weitere bisher unbekannte Einflussparameter zum Tragen, sodass auch mit verschiedenen Partikelklassen die Temperaturabhängigkeit bisher nicht vermessen werden konnte. Im Folgenden sind daher Mittelwerte mehrerer Versuchsreihen mit unterschiedlichen Sondentemperaturen angegeben.

In Abbildung 12 sind die gemittelte Austauschstromdichten und in Abbildung 13 die Intergrale der gemittelten Austauschstromdichten für ungesiebte Beläge und Beläge mit Partikelgrößen 150-250 µm dargestellt. Hierbei wurde der Belag aus dem Verdampferbereich der Biomassefeuerung (BM EW) verwendet. Als Rauchgas wurde eine Zusammensetzung gemäß Abbildung 10 (Braunkohle 0,8) mit 600 ppm H_2S verwendet. Der Volumenstrom betrug je-

weils 500 l/h. Als Elektrodenwerkstoff wurde 13CrMo4-5 verwendet. Die Mittelwerte der Korrosionsmessungen wurden für die ungesiebten Beläge aus sechs Messreihen und für die Partikelgröße 150-250 µm aus vier Messreihen gebildet. Die Korrosionsmesssonden wiesen hierbei Temperaturen zwischen 450°C und 490°C auf.

Aufgrund der breitbandigen Partikelgrößen der ungesiebten Beläge ergibt sich für die Belagsstruktur eine geringere Diffusivität als bei den Partikelgrößen 150-250 µm. Dementsprechend zeigt das Integral der gemittelten Austauschstromdichten eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei ungesiebten Belägen als bei Belägen mit Partikelgrößen von 150-250 µm. Zudem kommt es bei schnellerer Diffusion zu einem früheren Kontakt mit der Metalloberfläche. Bei den Partikelgrößen 150-250 µm sind ca. 30 min nach Aufschalten des Rauchgases erste Korrosionsaktivitäten zu messen, wogegen bei den ungesieben Belägen erst nach 110 min die Korrosionsaktivität ansteigt. In weiteren Versuchsreihen wurden Beläge mit Partikelgrößen 50-150 µm getestet. Hierbei ist die Diffusionsgeschwindigkeit derart gering, dass bis 9 h nach Aufschalten des Rauchgases kein Anstieg der Korrosionsaktivität gemessen wurde.

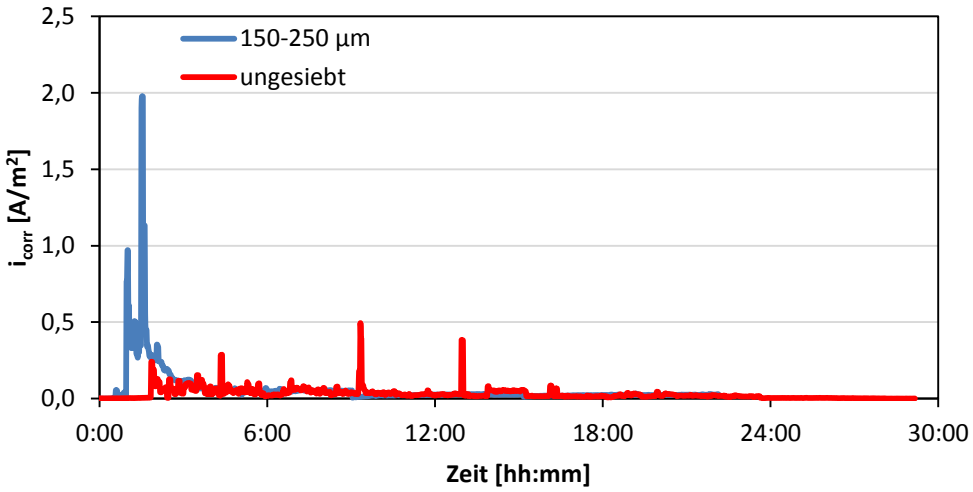


Abbildung 12: Gemittelte Austauschstromdichten bei unterschiedlichen Partikelklassen

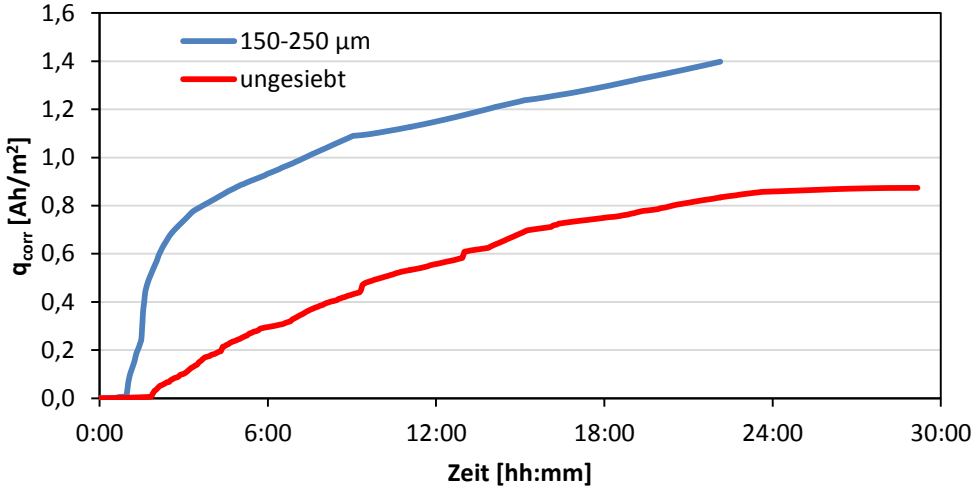


Abbildung 13:Integrale der gemittelten Austauschstromdichten bei unterschiedlichen Partikelklassen

Korrosionsversuche mit festen Belägen

Wie eingangs beschrieben sind im Rahmen des Projektes Korrosionsmessungen mit verschiedenen Belägen vorgesehen, um deren Einfluss auf die Hochtemperaturkorrosion zu untersuchen. Die durch die Beläge hervorgerufene Hochtemperaturkorrosion ist jedoch als gering zu beurteilen, da sowohl unter reduzierenden Atmosphären (ohne H_2S) als auch oxidierenden Atmosphären keine nennenswerten Korrosionsaktivitäten gemessen wurden. Zur weiteren Beurteilung von Reaktionen aus der festen (Belags-) Phase, wurde der Belag aus dem Verdampferbereich der Biomassefeuerung (Tabelle 1: BM EW) mit NaCl oder KCl angereichert um einen gewissen Grad an Hochtemperaturkorrosion aus der festen Phase zu erzielen. Hierbei wurden vier verschiedene Belagszusammensetzungen gewählt, mit 0,5 $\%_{wt}$ oder 1,0 $\%_{wt}$ Cl. Die Na, K und Cl Konzentrationen der vier Beläge sind in Tabelle 4 angegeben. Die Partikelgrößen der Beläge betrugen 150-250 µm.

Tabelle 4: Na-, K- und Cl-Gehalt der angereicherten Beläge

	Na [$\%_{wt}$]	K [$\%_{wt}$]	Cl [$\%_{wt}$]
NaCl (0,5 % Cl)	0,84	0,54	0,5
NaCl (1,0 % Cl)	1,16	0,53	1,0
KCl (0,5 % Cl)	0,51	1,09	0,5
KCl (1,0 % Cl)	0,50	1,64	1,0

In Abbildung 14 ist die gemessene Austauschstromdichte und die Sensortemperatur über der Zeit dargestellt. Hierbei wurde 13CrMo4-5 als Elektrodenwerkstoff und der mit KCl (0,5 % Cl) angereicherte Belag verwendet. Mit dem angereicherten Belag zeigt sich eine deutlich erhöhte Korrosionsaktivität, welche über der Zeit abnimmt. Die Abnahme der Korrosionsintensität ist mit der Formierung von Korrosionsprodukten zu erklären, welche die Reaktionsgeschwindigkeit reduzieren.

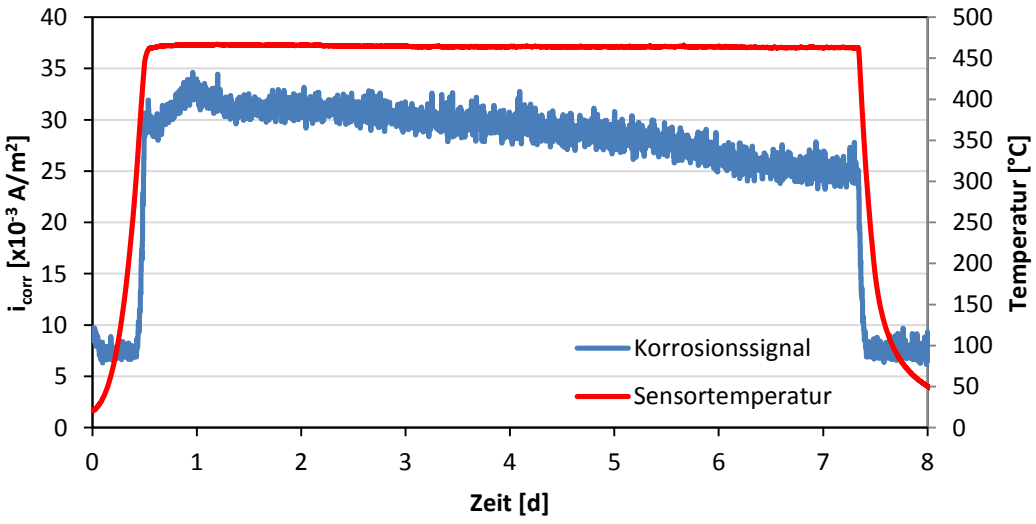


Abbildung 14: Gemessene Austauschstromdichte und Sensortemperatur (13CrMo4-5; KCl (0,5 % Cl))

Zur weiteren Beurteilung der Korrosionsmessungen mit festen Belägen sind in Abbildung 15 die Aufheizphasen mehrerer Versuchsreihen mit 13CrMo4-5 als Elektrodenwerkstoff und mit KCl (0,5% Cl) angereichertem Belag dargestellt. Hierbei zeigt sich zum einen die exponentielle Zunahme der Korrosionsaktivität mit steigender Temperatur. Zum anderen zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

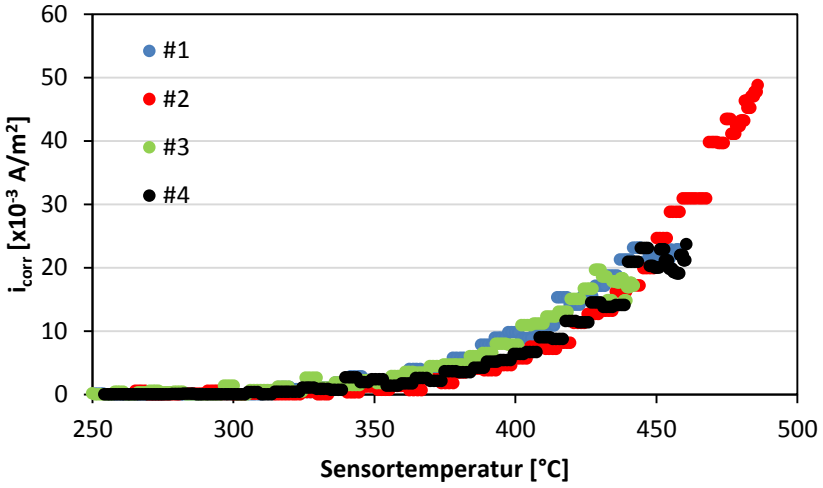


Abbildung 15: Austauschstromdichte über der Sensortemperatur (13CrMo4-5, KCl (0,5 % Cl))

In Abbildung 16 sind die Integrale der Austauschstromdichte bei unterschiedlichen Sensortemperaturen über der Zeit dargestellt. Hierbei zeigt sich eine Abnahme der Korrosionsintensität über die Versuchsdauer. Dies kann, wie bei den Versuchen mit synthetischen Rauchgasen, mit der Formierung von Korrosionsprodukten begründet werden, welche die Korrosionsintensität mindern.

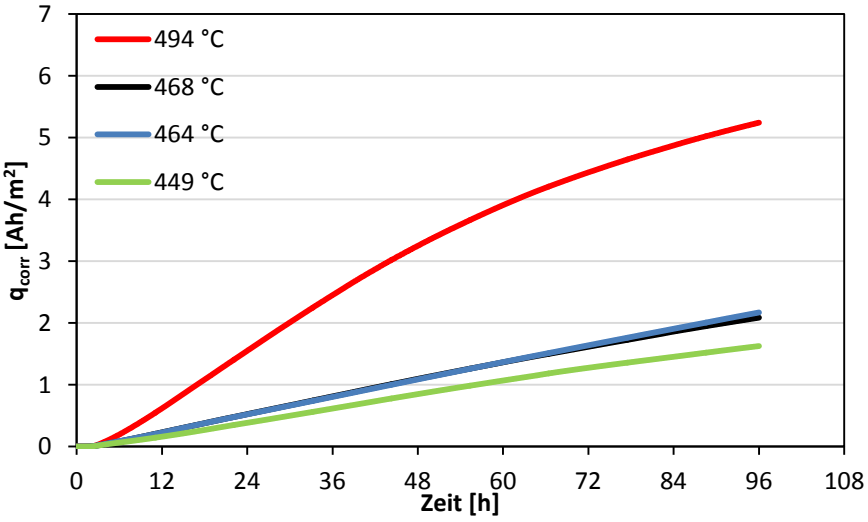


Abbildung 16: Integral der Austauschstromdichte (13CrMo4-5, KCl (0,5 % Cl))

In Abbildung 17 ist das Integral der Austauschstromdichten nach 96 h Versuchsdauer über der Sensortemperatur dargestellt. Hier zeigt sich, wie bei den Aufheizvorgängen; die exponentielle Zunahme der Korrosionsintensität mit steigender Materialtemperatur.

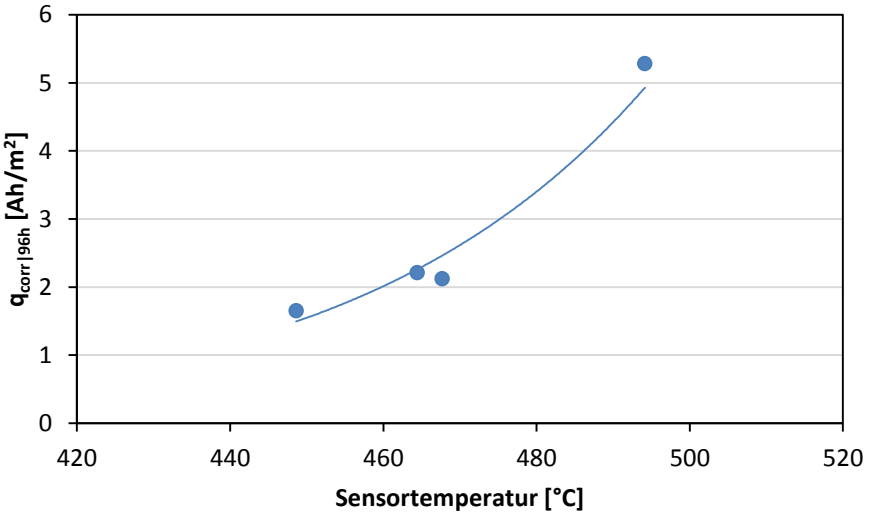


Abbildung 17: Integral der Austauschstromdichten nach 96 h Versuchsdauer (13CrMo4-5, KCl (0,5 % Cl))

Die in Abbildung 15 -Abbildung 17 dargestellten Korrosionsversuche wurden mit verschiedenen Belägen (Tabelle 4) und mit verschiedenen Elektrodenwerkstoffen (Tabelle 5) durchgeführt. Eine Korrelation zwischen den Korrosionssignalen und den verschiedenen Belagszusammensetzungen konnte anhand der durchgeführten Versuche nicht gefunden werden. Dennoch ist davon auszugehen, dass unterschiedliche korrosive Medien (NaCl und KCl), sowie unterschiedliche Chlorgehalte zu unterschiedlichen Korrosionsintensitäten und damit zu unterschiedlichen Korrosionssignalen führen. Unterschiede in den Werkstoffqualitäten können dagegen mit den Korrosionsmessungen tendenziell wiedergegeben werden. Die Werkstoffqualitäten hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit werden anhand des PREN-Index (Pitting Resistance Equivalent Number) beurteilt. Dieser gilt als Richtwert für die Korrosionsbeständigkeit von Stählen. Der PREN-Index wird aus den Cr-, Mo-, W- und N-Gehalten der Stähle wie folgt berechnet:

$$PREN = (\%\, Cr) + 3{,}3[(\%\, Mo) + 0{,}5(\%\, W)] + 16\ (\%\, N) \tag{13}$$

Demnach weist 16Mo3 die geringste und 7CrMoVTiB10-10 die höchste Korrosionsbeständigkeit auf (Tabelle 5). Die unterschiedlichen Korrosionsbeständigkeiten wurden tendenziell in den durchgeführten Korrosionsmessungen reproduziert. In Abbildung 18 sind die Ergebnisse der Korrosionsmessungen mit den verschiedenen Sondenmaterialien (und verschiedenen Belägen) dargestellt. Hierbei sind die Integrale nach 96 h Versuchsdauer über der Sensortemperatur dargestellt. Zudem sind die exponentiellen Regressionen der Messergebnisse dargestellt. Hier zeigen sich ebenfalls die Unterschiede in den Werkstoffqualitäten, mit der geringsten Korrosionsbeständigkeit für 16Mo3 und der höchsten Korrosionsbeständigkeit für 7CrMiVTiB10-10.

Tabelle 5: Verwendete Elektrodenwerkstoffe

Kurzname	Werkstoff-Nr.	ASTM	Cr [%]	Mo [%]	PREN
16Mo3	1.5415	-	-	0,25-0,35	0,8-1,2
13CrMo4-5	1.7335	T12	0,7-1,15	0,4-0,6	2,0-3,1
7CrMoVTiB10-10	1.7378	T24	2,2-2,6	0,9-1,1	5,2-6,2

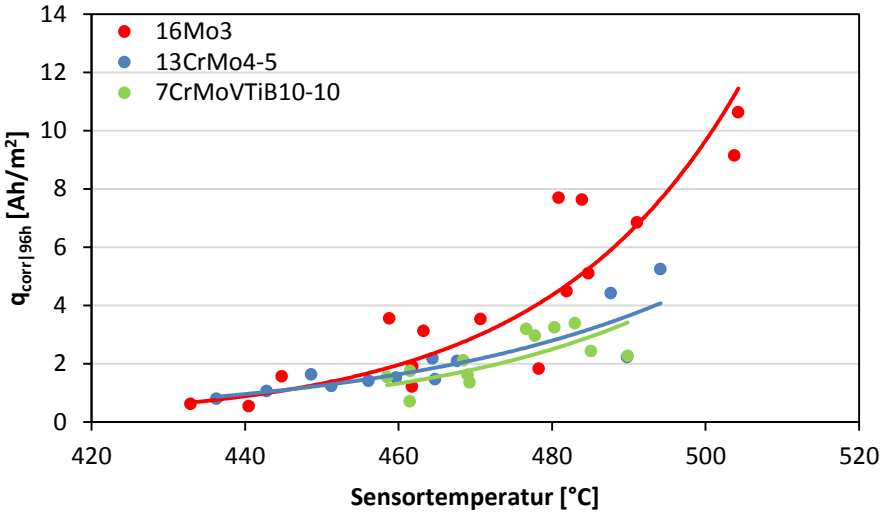


Abbildung 18: Integral der Austauschstromdichten der jeweiligen Versuchsreihen nach 96 h Versuchsdauer

Nach dem Faraday´schen Gesetz gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der Austauschstromdichte und der Korrosionsgeschwindigkeit, bzw. zwischen dem Integral der Austauschstromdichte und dem Massenverlust. Dies kann mit dem Vergleich des Korrosionssignals mit dem Massenverlust der Elektroden durch Korrosion gezeigt werden. Die Massenverlustbestimmungen wurde im Rahmen der Versuchsreihen mit dem Elektrodenwerkstoff 16Mo3 durchgeführt. In Abbildung 19 sind die Intergrale der Austauschstromdichte $q_{corr|total}$ sowie der Massenverlust der Elektroden Δm über der jeweiligen mittleren Sondentemperatur dargestellt. Die Integrale der Austauschstromdichten wurden über die gesamte Versuchsdauer für vier verschiedene Sonden berechnet. Die gesamte Versuchsdauer der Sonden betrug 520 h. Die Elektroden der Sonden wurden vor und nach den Korrosionsversuchen gewogen, sodass die Differenz den Massenverlust wiedergibt. In Abbildung 19 ist der Mittelwert des Massenverlustes der 4 Elektroden pro Sonde dargestellt. Wie in den vorherig diskutierten Ergebnissen ist ebenfalls die exponentielle Zunahme der Korrosion mit steigender Temperatur zu erkennen.

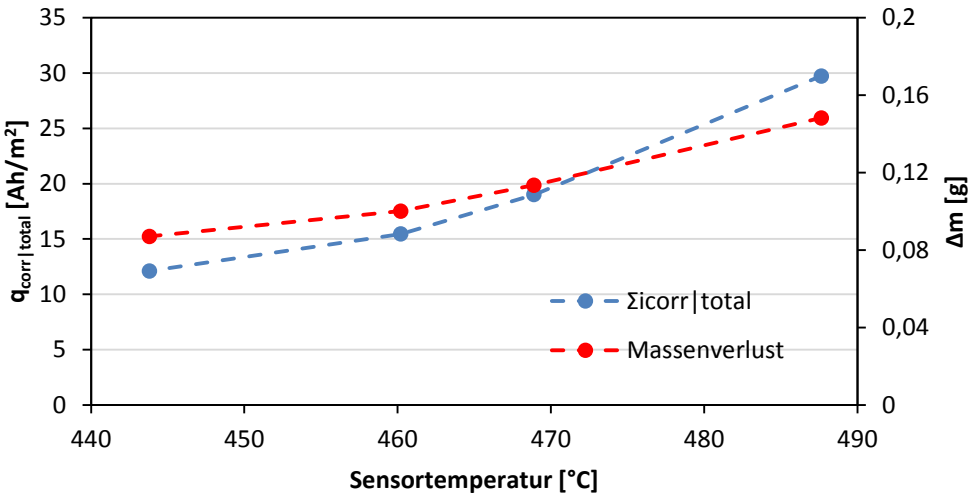


Abbildung 19: Integrale der Korrosionssignale und Massenverluste der Korrosionsmessungen mit 16Mo3

In Abbildung 20 sind die gemessenen Integrale der Austauschstromdichten über den Massenverlusten der Sondenelektroden aufgetragen. Hier zeigt sich der lineare Zusammenhang zwischen dem Korrosionssignal und dem realen Massenverlust.

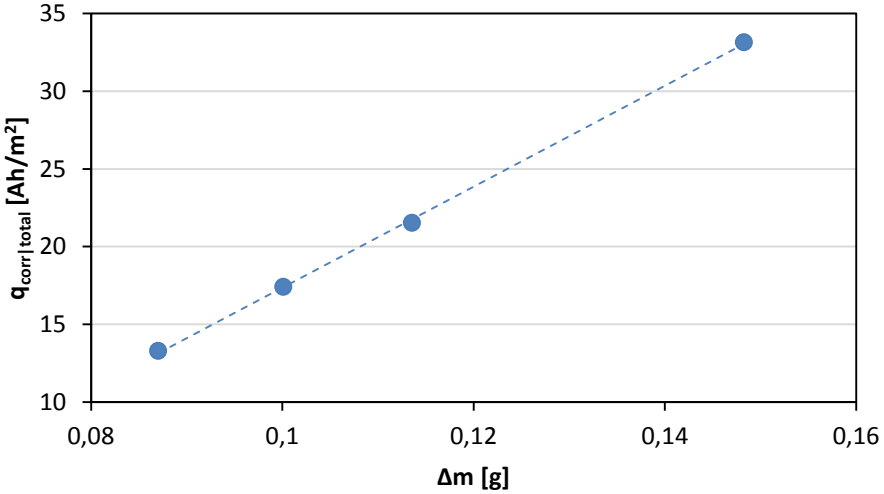


Abbildung 20: Vergleich der Korrosionssignale mit den Massenverlusten für 16Mo3

2.1.3 Erprobung der Korrosionssonden in einer 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer

Am EST steht eine 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer mit Deckenfeuerung für Versuche im semi-industriellen Maßstab zur Verfügung. In Abbildung 21 und Abbildung 22 ist die Brennkammer schematisch dargestellt. Die Brennkammer ist ca. 7 m hoch und hat einen inneren Durchmesser von ca. 1 m. Unterhalb des Deckenbrenners befindet sich der Strahlungsteil, welcher als sechseckige Membranwandkonstruktion ausgeführt ist. An den Ecken des Strahlungsteils sind 3“-Rohrstutzen angeschweißt, über die verschiedene Messtechnik in die Brennkammer eingeführt werden kann. Unterhalb des Strahlungsteils befindet sich ein ausgemauerter Sockel, in dem das Rauchgas um 180° umgelenkt wird. Im 2. Zug sind wassergekühlte Rohrbündel zur Abkühlung des Rauchgases angeordnet. Nach dem 2. Zug erfolgt

eine Staubabscheidung mit Gewebefilter. Hinter dem Filter ist ein Saugzug angeordnet, welcher einen leichten Unterdruck in der Brennkammer erzeugt. Die Brennkammer kann mit verschiedenen festen Brennstoffen (i.d.R. Stein- oder Braunkohle) betrieben werden, welche in einer Prallsichtermühle staubförmig aufgemahlen werden. Zum Anfahren der Brennkammer wird der Brenner zunächst mit bis zu 500 kW_{th} Erdgas befeuert. Anschließend erfolgt eine Umlastung auf Kohle bis zur maximalen Feuerungsleistung von 1 MW_{th}. Primär- und Sekundärluft werden von Luftgebläsen bereitgestellt.

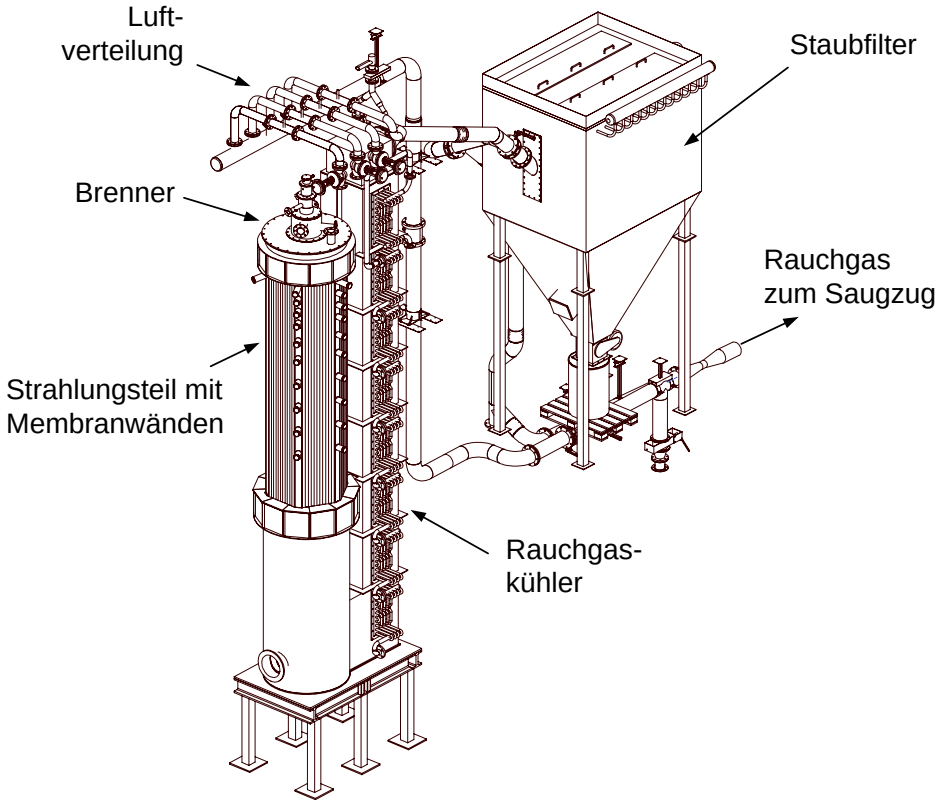


Abbildung 21: 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer des EST

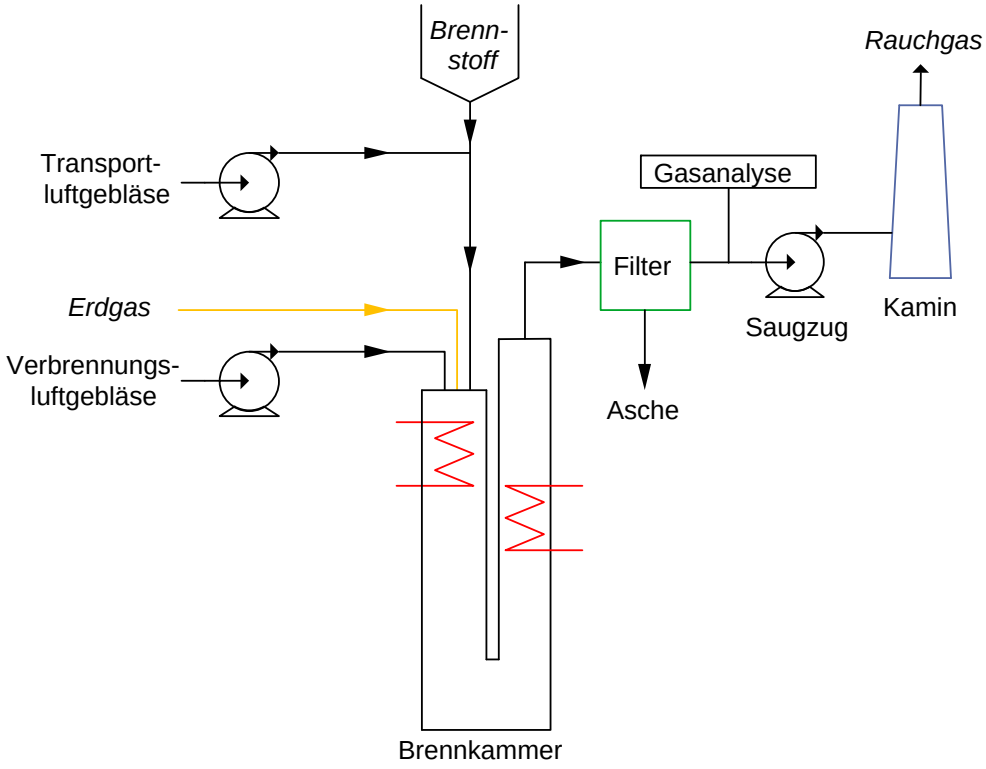


Abbildung 22: Schematische Darstellung der 1MW$_{th}$ Versuchsbrennkammer

Die Membranwandsensoren wurden im Strahlungsteil, 600 mm unterhalb der Brenneröffnung, in den Stegen der Membranwand eingebaut. Dazu wurden Langlöcher in die Stege gearbeitet durch die die Keramikträger mit den Elektroden in den Innenraum der Brennkammer eingebracht wurden. Ober- und unterhalb der Langlöcher wurden Anschweißbuchsen angebracht, mit denen die Membranwandsensoren gegen die Stege der Membranwand gespannt wurden. Der Einbau der Membranwandsensoren ist in Abbildung 23 dargestellt.

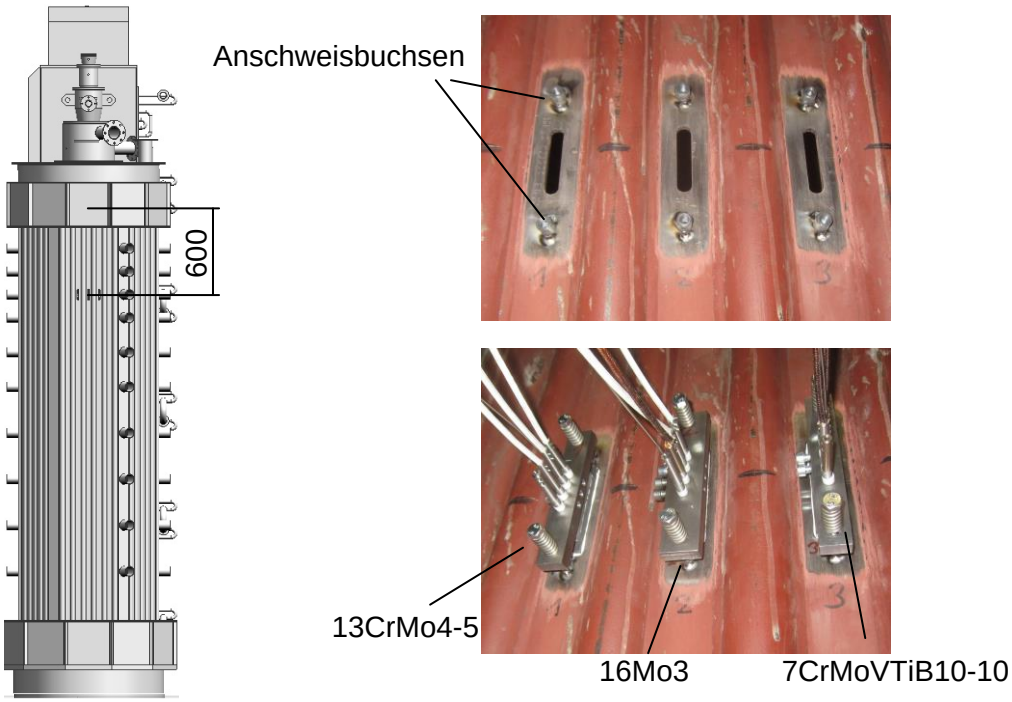


Abbildung 23: Einbau der Membranwandsensoren

Die Überhitzersonden wurden 2600 mm unterhalb der Brenneröffnung über die 3“-Stutzen in die Brennkammer eingebracht. Jeder Stutzen wurden dazu mit einer Stopfbuchsenkonstruktion ausgestattet, welche die Position der Kühllanzen fixiert und einen gasdichten Abschluss der Brennkammer gewährleistet. Der Einbau der Überhitzersonden ist in Abbildung 24 dargestellt.

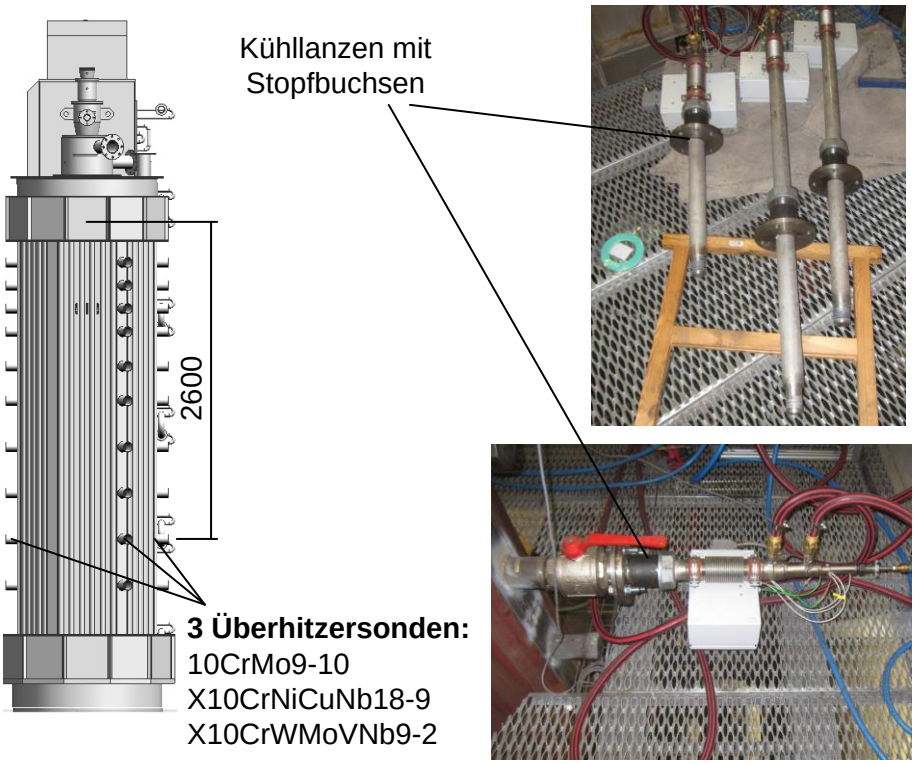


Abbildung 24: Einbau der Überhitzersonden

Die Korrosionssonden wurden in zwei Versuchskampagnen getestet, mit einer kolumbianischen Steinkohle und einer rheinischen Trockenbraunkohle. Die Charakterisierung der verwendeten Brennstoffe ist in Kap. 0 gegeben. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Korrosionsmessungen diskutiert.

<u>Korrosionsmessungen mit den Membranwandsensoren:</u>

In Abbildung 25 ist das Korrosionssignal der 13CrMo4-5 Elektroden bei der Verbrennung der Steinkohle über der Zeit dargestellt. Zudem ist in dem Diagramm der Brennkammerbetrieb angegeben. Zu Beginn der Messung wurden erhöhte Korrosionssignale bis 22,0 mA/m^2 gemessen. Dies wird mit der fehlenden Passivschicht begründet, da die Elektroden „metallisch blank“ in die Brennkammer eingebracht wurden. Im weiteren Verlauf der Messung bildete sich auf der Elektrodenoberfläche eine passivierende Oxidschicht, sodass sich im weiteren Verlauf ein konstantes Korrosionssignal mit einer mittleren Austauschstromdichte von 7,23 mA/m^2 einstellte.

In Abbildung 26 sind die Korrosionssignale der verschiedenen Elektrodenwerkstoffe bei der Verbrennung der Trockenbraunkohle über der Zeit dargestellt. Vor Beginn der Versuche wurde die sich auf der Elektrodenoberfläche abgelagerte Ascheschicht der Steinkohle ent-

fernt, ohne die schützende Oxidschicht zu entfernen. Daher stellten sich schon zu Beginn der Versuche niedrige Korrosionssignale ein und blieben während der gesamten Versuchsdauer nahezu konstant. Die mittleren Austauschstromdichten sowie die mittleren Sondentemperaturen sind in Tabelle 6 angegeben. Die gemessenen Korrosionssignale sind hierbei als Grundsignale zu betrachten, welche sich ohne Korrosionsaktivität an den Elektroden einstellen. Aufgrund der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der Ablagerungen auf den Elektroden sowie der Keramikisolatoren ist das Grundsignal ebenfalls temperaturabhängig, sodass sich bei dem Elektrodenwerkstoff 7CrMoVTiB10-10 mit 212,6°C Sondentemperatur das höchste und bei dem Elektrodenwerkstoff 13CrMo4-5 mit 156,2°C Sondentemperatur das niedrigste Grundsignal einstellt.

Tabelle 6: Mittlere Austauschstromdichten bei der Verbrennung der Trockenbraunkohle

Elektrodenwerkstoff	mittlere Austauschstromdichte	mittlere Sondentemperatur
13CrMo4-5	7,02 mA/m^2	156,2°C
16Mo3	7,89 mA/m^2	172,8°C
7CrMoVTiB10-10	7,93 mA/m^2	212,6°C

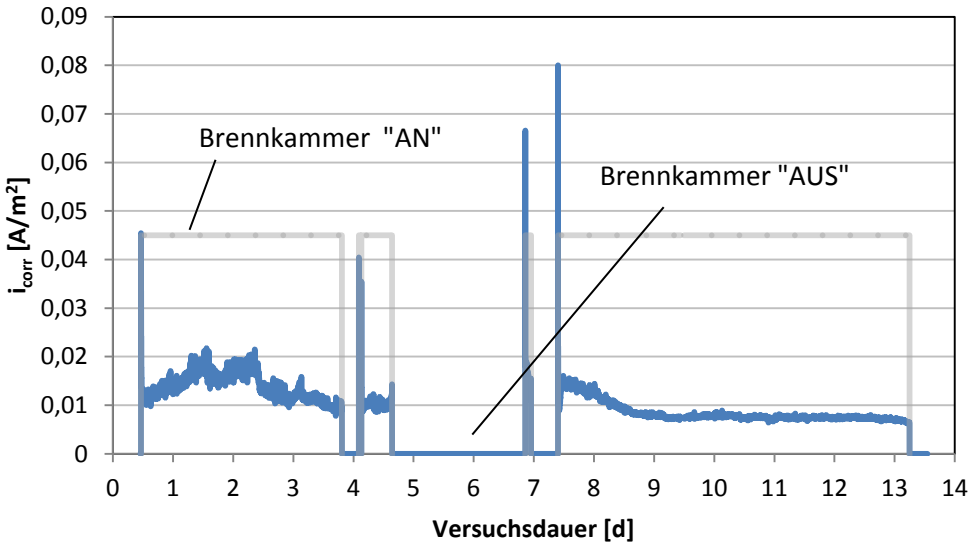


Abbildung 25: Korrosionssignal bei der Verbrennung von Steinkohle (Elektrodenwerkstoff: 13CrMo4-5)

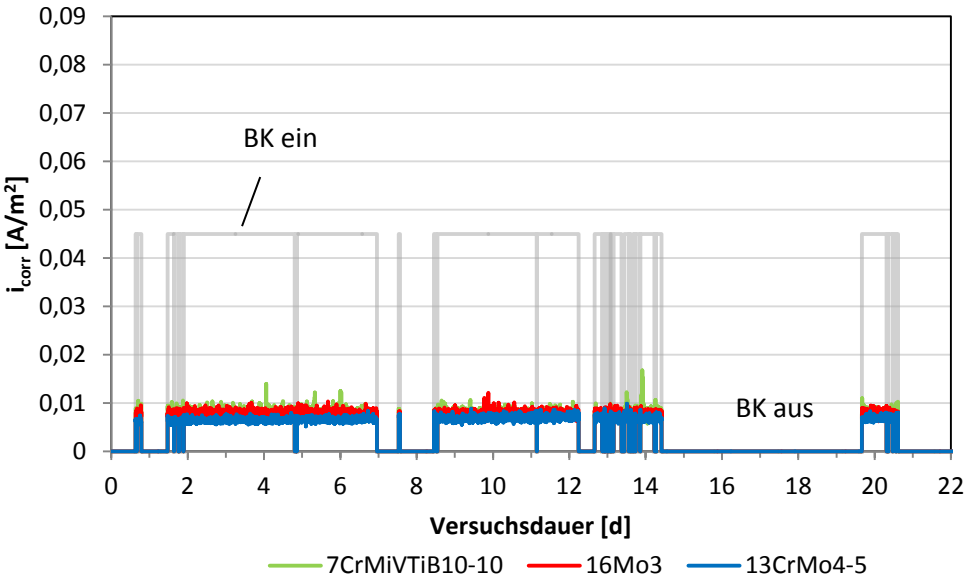


Abbildung 26: Korrosionssignale bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle

2.1.4 Erprobung der Korrosionssonden in Großanlagen

Die Erprobung der Korrosionsmesssonden wurde in zwei Kraftwerksanlagen durchgeführt. Die Membranwandsensoren wurden in einen 500 MW_{el}-Zweizugkessel (im weiteren Block A genannt) und in einem 510 MW_{el}-Einzugkessel (im weiteren Block B genannt) getestet. Hierbei handelt es sich bei Block A um eine braunkohlegefeuerte Anlage und bei Block B um eine steinkohlegefeuerte Anlage.

Korrosionsmessungen im Verdampferbereich; Block A:

Block A hat eine Nennleistung von 500 MW_{el} und wird mit Braunkohle aus dem Lausitzer Braunkohlerevier gefeuert. Die Dampfparameter betragen für den Frischdampf 535°C/ 169 bar und nach der Zwischenüberhitzung 540°C/ 32 bar. Die Membranwandsensoren sind in einer Ebene auf 16,7 m Höhe zwischen den Brennern e und f in der Nähe eines Gasentnahmeports installiert. Der Einbauort ist in Abbildung 27 und Abbildung 28 dargestellt.

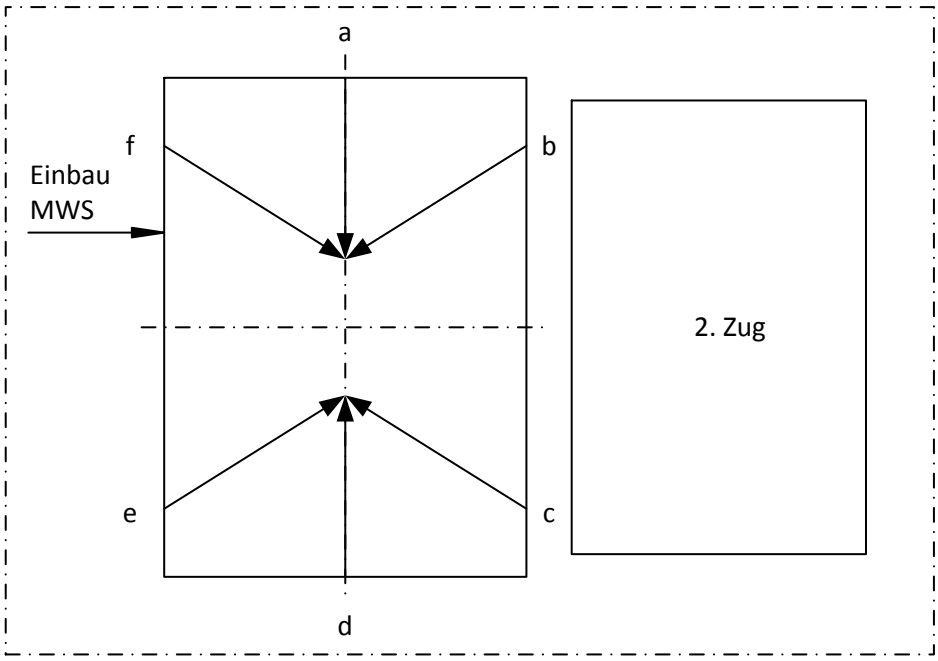


Abbildung 27: Einbauort der Membranwandsensoren in der Draufsicht mit Brennerkonfiguration (Block A)

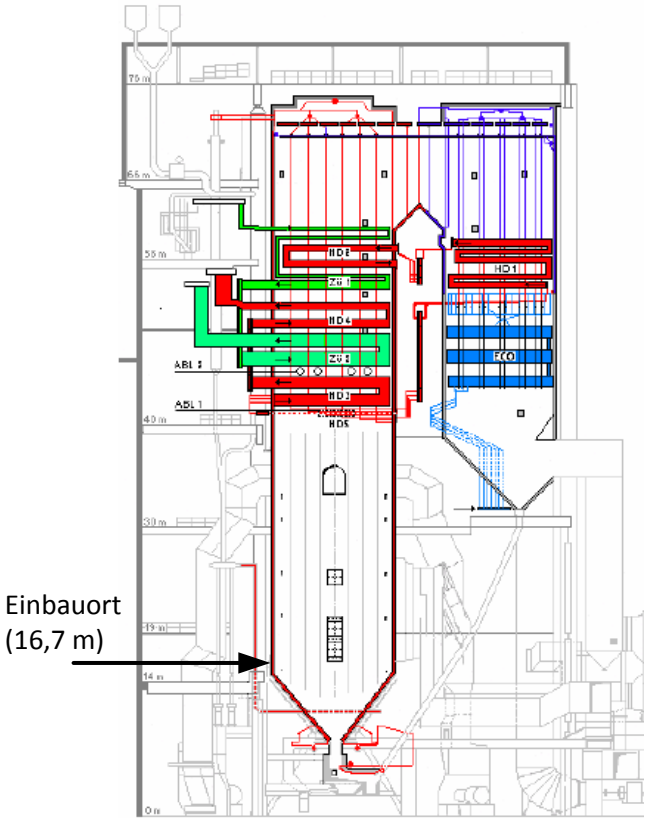


Abbildung 28: Einbauort der Membranwandsensoren in der Seitenansicht (Block A)

Die Membranwandsensoren wurden während eines Kraftwerksstillstandes eingebaut. Dazu wurden die Stege für die Montage der Membranwandsensoren geschlitzt, sodass die Kera-

mikisolatoren mit den Elektroden in den Feuerraum eingebracht werden konnten. Der Halter für die Keramikisolatoren wurde umlaufend mit der Membranwand verschweißt. Der Einbau der Membranwandsensoren ist in Abbildung 29 dargestellt.

Abbildung 29: Einbau der Membranwandsensoren (Block A); links: Außenseite; rechts: Feuerraumseite

In den folgenden Abbildungen sind die gemessenen Korrosionssignale für die Elektroden aus 13CrMo4-5 (Abbildung 30) und aus 16Mo3 (Abbildung 31) über der Zeit dargestellt. Hier sind deutlich Perioden mit erhöhten Korrosionssignalen zu erkennen, wogegen in anderen Zeiträumen quasistationäre Korrosionssignale mit niedrigen Austauschstromdichten zu erkennen sind. Zur weiteren Beurteilung der Korrosionssignale sind die gemessenen Austauschstromdichten über einen Zeitraum von 12 h gemittelt. Dieser Zeitraum wird als sinnvoll erachtet, um das Korrosionssignal gegebenenfalls mit weiteren Betriebsdaten wie Luft/-Brennstoffmassenströme, O_2-Messungen oder Abreinigungszyklen zu vergleichen.

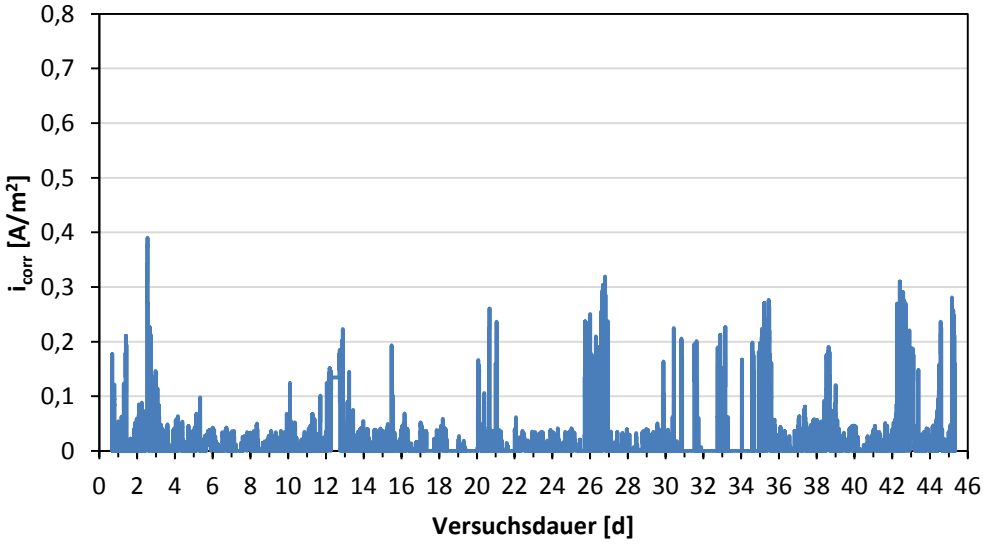


Abbildung 30: Korrosionssignal; Elektrodenwerkstoff:13CrMo4-5 (Block A)

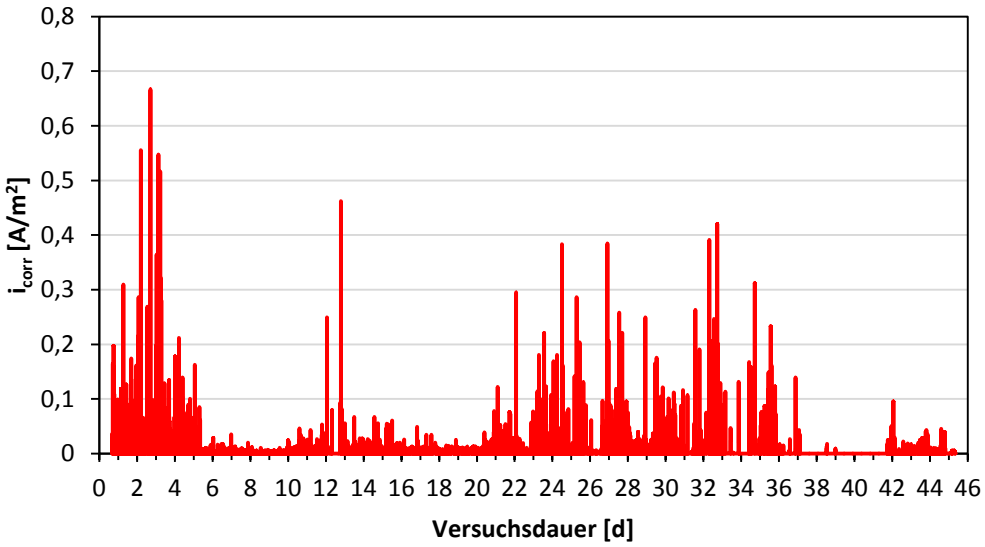


Abbildung 31: Korrosionssignal; Elektrodenwerkstoff: 16Mo3 (Block A)

In Abbildung 32 sind die 12h-Mittelwerte über der Zeit dargestellt. Aufgrund der räumlichen Nähe zueinander sind die Korrosionssonden etwa gleichen Bedingungen ausgesetzt. Dies zeigt sich in einer qualitativ guten Übereinstimmung der gemittelten Korrosionssignale. Dennoch werden mit den Elektroden aus 13CrMo4-5 höhere Austauschstromdichten als mit den Elektroden aus 16Mo3 gemessen.

Zu Beginn der Messungen stellen sich erhöhte Korrosionssignale ein. Dies kann mit der fehlenden Oxidschicht auf den Elektroden begründet werden. Die Elektroden wurden metallisch blank montiert und in den Kessel eingebaut.

Am 12. Versuchstag kam es zu einem kurzzeitigen Kesselstillstand (Abbildung 33). Mit Anfahren des Kessels sind kurzzeitig erhöhte Korrosionssignale zu erkennen.

Im Zeitraum vom 25.-29. und 32.-36. Versuchstag wurden erhöhte Korrosionssignale gemessen. Dies deutet auf eine ungünstige Betriebsweise des Kessels hinsichtlich der Korrosionsbelastung hin. Die gemessenen Korrosionssignale wurden mit weiteren Betriebsdaten wie Luft- und Brennstoffmassenströme O_2- und SO_2-Messungen am Brennkammerende oder die derzeitige Brennstoffzusammensetzung verglichen. Eine Ursache für erhöhte Abzehrraten konnte jedoch aus den bereitgestellten Betriebsaden bisher nicht gefunden werden.

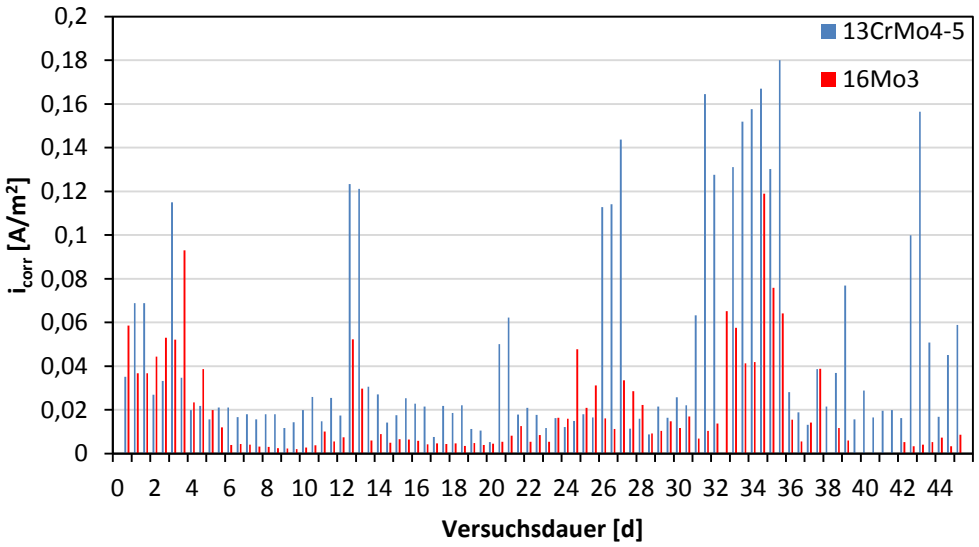


Abbildung 32: 12h-Mittelwerte des Korrosionssignals (Block A)

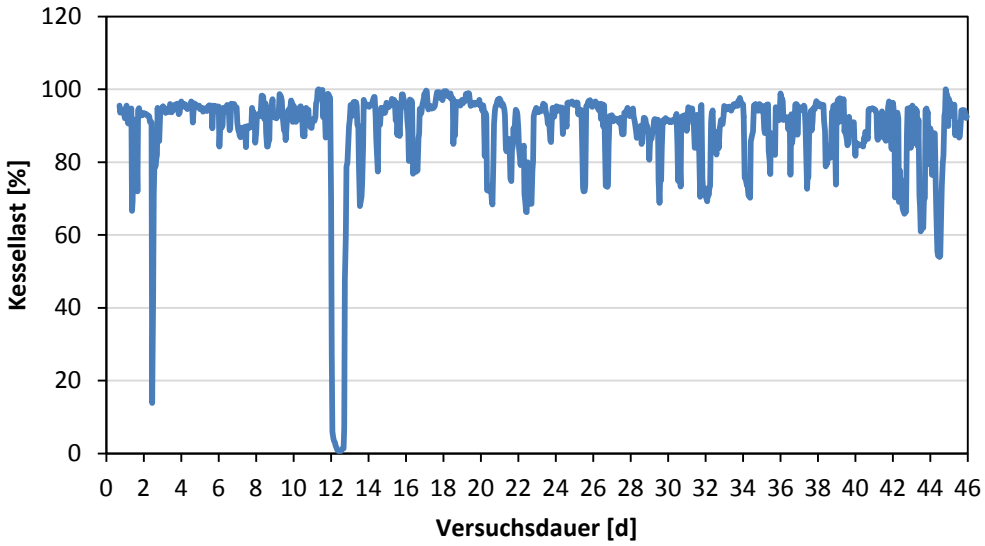


Abbildung 33: Kessellast Block A (bezogen auf Maximalwert)

In Tabelle 7 sind die mittleren Austauschstromdichten angegeben. Im Vergleich zu den Messungen an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer (vergl. AP 1.2) und an Block B (im Folgenden) wurden an Block A deutlich höhere Korrosionssignale gemessen. Dies entspricht den Angaben des Kraftwerksbetreibers, wonach die Korrosionsbelastung des Verdampferbereiches als „hoch“ zu bewerten ist. An der Sonde mit 13CrMo4-5 als Elektrodenwerkstoff wurden höhere Korrosionssignale als an der Sonde mit 16Mo3 als Elektrodenwerkstoff. Vermutlich treten hier unterschiedliche Leitfähigkeiten in den Isolatoren oder Belägen auf, wodurch bei der Sonde aus 13CrMo4-5 ein höheres Grundsignal gemessen wird. Hier wäre ein Austausch des Keramikisolators sinnvoll, um eine möglichst gleichmäßige Isolierung der Elektroden zu gewährleisten.

Tabelle 7: Mittlere Austauschstromdichten (Block A)

Elektrodenwerkstoff	mittlere Austauschstromdichte	mittlere Sondentemperatur
13CrMo4-5	41,3 mA/m^2	396,4 °C
16Mo3	11,2 mA/m^2	393,8 °C

Korrosionsmessungen im Verdampferbereich; Block B:

Block B hat eine Nennleistung von 510 MW_{el} und wird mit Steinkohle gefeuert. Die Dampfparameter betragen für den Frischdampf 545°C/ 262 bar und nach der Zwischenüberhitzung 562°C/ 55,4 bar. Bei der Feuerung handelt es sich um eine Boxerfeuerung. Die Membranwandsensoren sind zwischen der obersten Brennerebene unterhalb der Ausbrandluft auf 38 m Höhe installiert und befinden sich in der Seitenwand in der Nähe eines Gasentnahmeports. Der Einbau ist in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt.

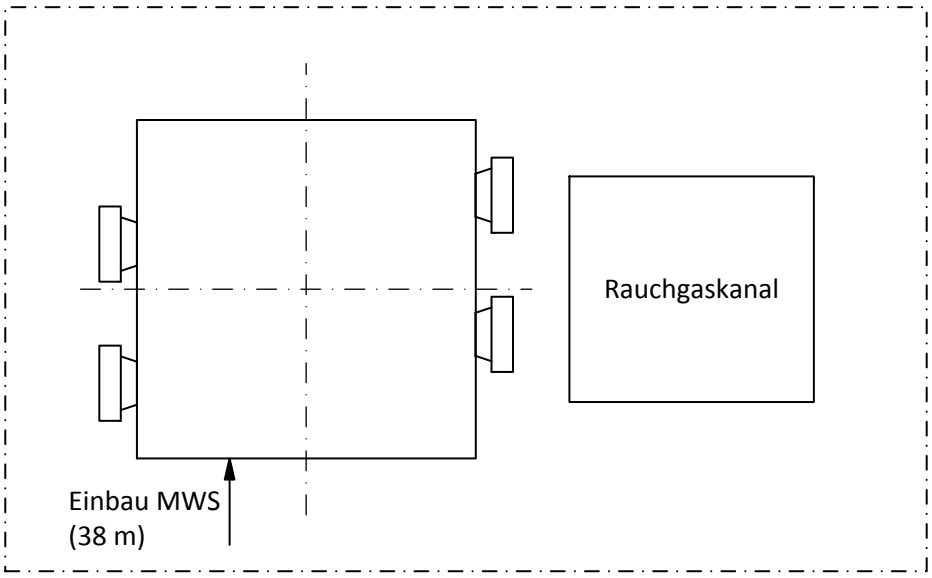


Abbildung 34: Einbau der Membranwandsensoren in der Draufsicht (Block B)

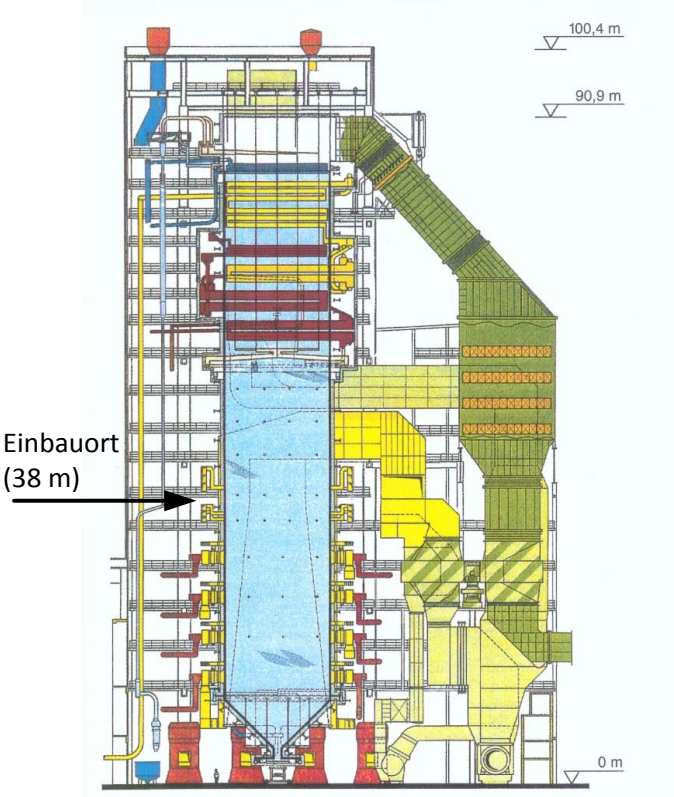


Abbildung 35: Einbau der Membranwandsensoren in der Seitenansicht (Block B)

Die Korrosionsmesssonden wurden während eines Kraftwerksstillstandes eingebaut. Die Halter für die Keramikisolatoren wurden in diesem Fall mit einer Schraubverbindung auf die Membranwand gespannt. Dazu wurden zunächst die Schlitze in die Membranwand gearbeitet, durch die die Elektroden in den Feuerraum eingebracht werden. Seitlich der Schlitze wurden die für die Schraubverbindung erforderlichen Gewindebuchsen auf die Stege der Membranwand geschweißt. Der Einbau der Membranwandsensoren ist in Abbildung 36 dargestellt.

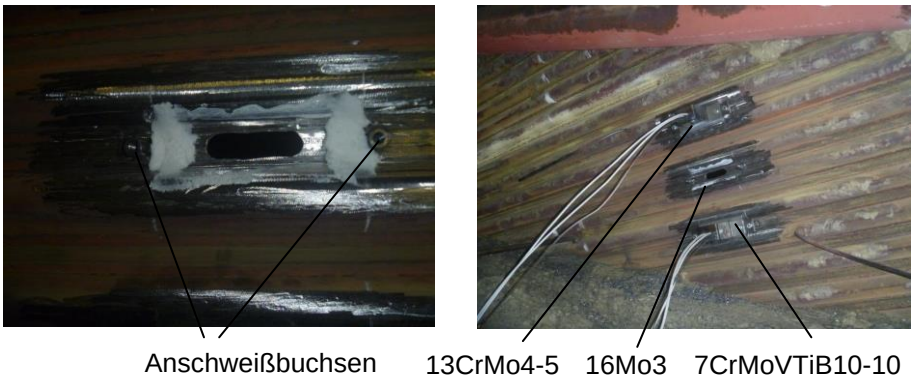


Abbildung 36: Einbau der Membranwandsensoren (Block B)

In Abbildung 37 sind die gemessenen Austauschstromdichten der jeweiligen Elektrodenwerkstoffe über der Zeit dargestellt. Während der gesamten Versuchsdauer werden geringe Austauschstromdichten gemessen. Lediglich vereinzelte Messwerte weisen erhöhte Korrosi-

onssignale auf. Die Messungen wurden zeitweise durch kurzzeitige Kraftwerksstillstände unterbrochen. Zur weiteren Beurteilung werden die Korrosionssignale über einen Zeitraum von 12 h gemittelt.

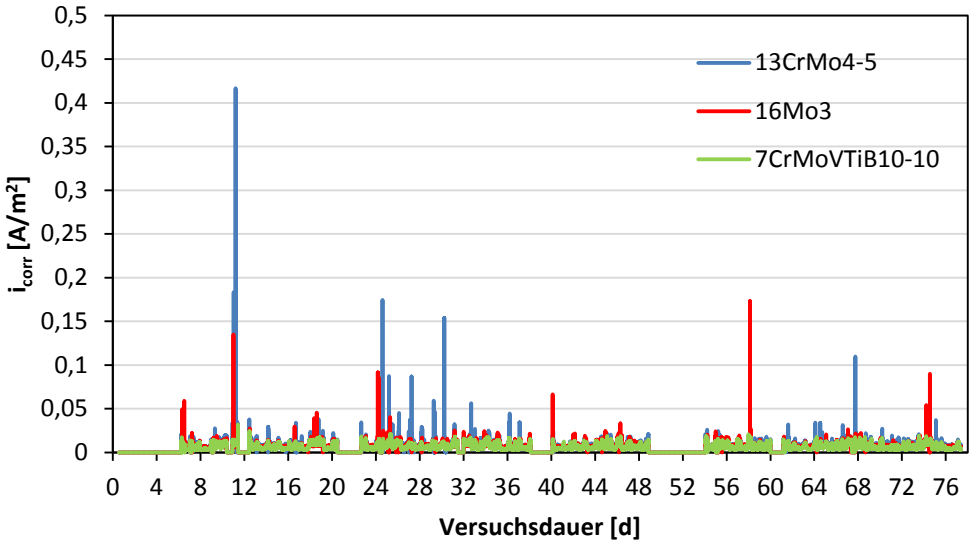


Abbildung 37: Gemessene Korrosionssignale (Block B)

In Abbildung 38 sind die 12h-Mittelwerte der Korrosionsmessungen über der Zeit dargestellt. Hier zeigt sich eine sehr gute qualitative Übereinstimmung im Verlauf der jeweiligen Elektrodenwerkstoffe zueinander. Dies wird mit den annähernd gleichen Bedingungen aufgrund der räumlichen Nähe der Membranwandsensoren zueinander begründet.

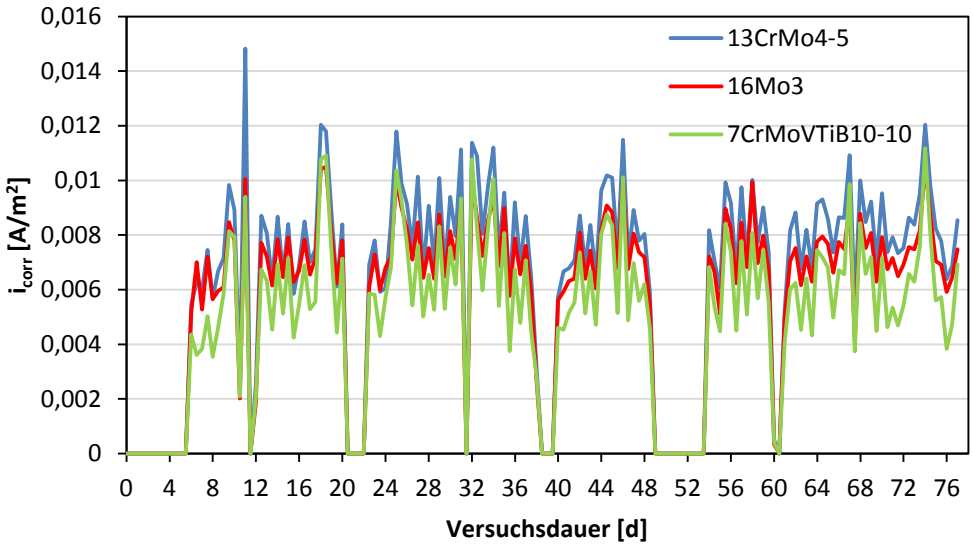


Abbildung 38: 12h-Mittelwerte des Korrosionssignals (Block B)

Die mittleren Austauschstromdichten der jeweiligen Elektrodenwerkstoffe sind in Tabelle 8 angegeben. Die gemessenen Austauschstromdichten an Block B sind in der gleichen Größenordnung wie die gemessenen Austauschstromdichten an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer. Hier wurden mittleren Austauschstromdichten 7-8 mA/m^2 gemessen (vergl. AP1.2). Die gemessenen Korrosionssignale an Block B entsprechen somit in ihrer Größenordnung

den Messungen an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer. In beiden Anlagen entsprechen die gemessenen Austauschstromdichten hauptsächlich dem Grundsignal bei geringer Korrosionsaktivität, sodass die Korrosionsbelastung an Block B als „gering“ bewertet werden kann. Die Messungen an Block B zeigen ebenfalls die Temperaturabhängigkeit des Grundsignals aufgrund der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der Beläge und Isolatoren, sodass mit dem Elektrodenwerkstoff 13CrMo4-5 bei 444,4°C Sondentemperatur die höchsten und mit dem Elektrodenwerkstoff 7CrMoVTiB10-10 bei 412,9°C Sondentemperatur die geringsten Austauschstromdichten gemessen wurden.

Tabelle 8: Mittlere Austauschstromdichten (Block B)

Elektrodenwerkstoff	mittlere Austauschstromdichte	mittlere Sondentemperatur
13CrMo4-5	8,58 mA/m^2	444,4°C
16Mo3	7,68 mA/m^2	421,9°C
7CrMoVTiB10-10	6,67 mA/m^2	412,9°C

2.1.5 Diskussion zur Erprobung der Korrosionssonden

Die in den vorherigen Kapiteln dargestellten Ergebnisse der Korrosionsmessungen wurden alle mit den Membranwandsensoren gewonnen. Die Ergebnisse konnten mit den Überhitzersonden bisher noch nicht in zufriedenstellender Qualität reproduziert werden, da sich im Laufe der Versuchsdurchführung eine Abhängigkeit des Korrosionssignals von der Sondengeometrie zeigte. Bei gleicher Korrosionsintensität wurden mit den ringförmigen Elektroden der Überhitzersonden höhere Korrosionssignale als mit den quadratischen Elektroden der Membranwandsensoren gemessen. Dies kann mit der geringen Leitfähigkeit der Beläge, welche als Elektrolyt fungieren, begründet werden. Die Leitfähigkeit eines Mediums ist neben dem spezifischen Widerstand vom Querschnitt und von der Länge des Leiters Abhängig. Bei hohen Leitfähigkeiten, wie etwa bei flüssigen Elektrolyten, ist der spezifische Widerstand der bestimmende Faktor, wobei Querschnitt und Länge vernachlässigbar gering sind. Bei geringen Leitfähigkeiten haben Querschnitt und Länge dagegen einen maßgeblichen Einfluss, und können nicht mehr vernachlässigt werden. Bezogen auf die Problematik der Korrosionsmesssonden mit festen Elektrolyten, haben Abstand der Elektroden und Größe der Elektrodenoberflächen einen maßgeblichen Einfluss auf das Korrosionssignal. Mit geringen Elektrodenabstand und großen Elektrodenoberflächen werden bei gleicher Korrosionsintensität höhere Korrosionssignale als bei großem Elektrodenabstand und kleiner Elektrodenoberfläche gemessen. Die Abhängigkeit des Korrosionssignals von der Sondengeometrie wurde bei der Entwicklung der Überhitzersonde berücksichtigt, deren Entwicklungsschritte in Abbildung 39 dargestellt sind. Zunächst war ein Konzept mit einer keramischen Beschichtung als Isolator vorgesehen. Dies wurde frühzeitig aufgrund der unzureichenden Isolierung keramischer Beschichtungen verworfen. Die Überhitzersonde wurde im Weiteren mit keramischen Isolatoren ausgeführt. Dabei wiesen die Isolatoren zunächst denselben Außendurchmesser wie die Elektroden auf, wodurch sich im Vergleich zu den Membranwandsensoren ein deutlich größerer Elektrodenabstand ergab. Um einen gleichen Elektrodenabstand zu gewährleisten,

wurden Keramikisolatoren mit kleinerem Außendurchmesser als der Außendurchmesser der Elektroden gewählt, sodass der Elektrodenabstand verringert werden konnte. Der Elektrodenabstand der aktuellen Überhitzersonden beträgt wie bei den Membranwandsensoren 1 mm. Ein identischer Elektrodenabstand bei unterschiedlichen Sondenkonstruktionen wurde als wichtige Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Korrosionssignale erachtet. Vergleichende Korrosionsmessungen konnten jedoch bis zum Ende des Bewilligungszeitraumes nicht durchgeführt werden.

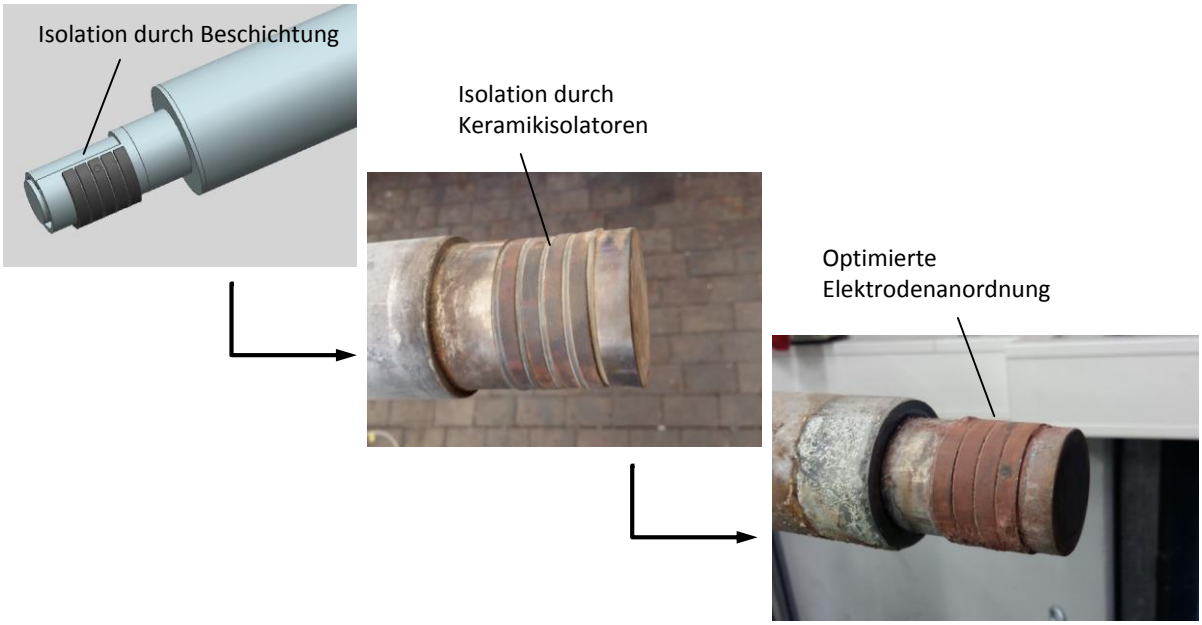


Abbildung 39: Entwicklungsschritte der Überhitzersonde

Weiterhin muss zur Vergleichbarkeit der Korrosionssignale verschiedener Sondengeometrien die effektive Elektrodenoberfläche A_{eff} bestimmt werden. In Abbildung 40 ist die Stromdichte qualitativ über die Elektrodenoberfläche aufgetragen. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Beläge wird der Strom nur im vorderen Bereich der Elektroden gemessen, wogegen im hinteren Bereich der Strom unter der unteren Messbereichsgrenze der Messelektronik liegt und somit nicht erfasst werden kann. Die bisher durchgeführten Messungen wurden auf die gesamte Elektrodenoberfläche der Membranwandsensoren bezogen, da die effektive Elektrodenoberfläche nicht bekannt ist. Zur Vergleichbarkeit der Korrosionssignale wird der Bezug der Stromdichte auf die effektive Oberfläche als erforderlich erachtet, jedoch konnte die effektive Oberfläche im Rahmen des Forschungsvorhabens nicht bestimmt werden. Aus dem in Abbildung 40 dargestellten Sachverhalt zeigt sich jedoch, dass eine Vergrößerung der Elektroden in y-Richtung die effektive Fläche vergrößert, und somit ein größerer Strom bei gleichbleibender Korrosionsintensität gemessen werden kann. Die Auflösung des Korrosionssignals wird somit verbessert, was bei den ringförmigen Elektroden der Überhitzersonden im Vergleich zu den Membranwandsensoren der Fall ist. Eine Vergrößerung der Elektroden in x-Richtung trägt dagegen nicht zu einer Verbesserung der Auflösung des Korrosionssignals bei.

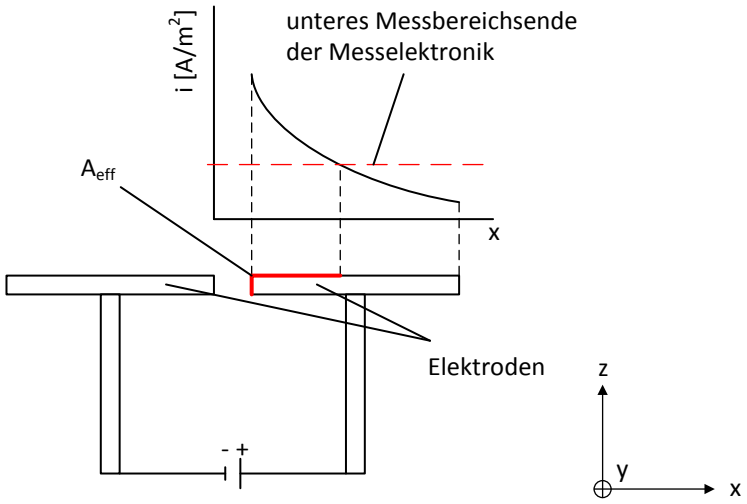


Abbildung 40: Qualitativer Verlauf der Stromdichte über der Elektrodenoberfläche

Hieraus ergibt sich ein Optimierungspotential der Membranwandsensoren. Durch eine Vergrößerung der gegenüberstehenden Kantenlängen würde die Auflösung des Korrosionssignals verbessert. Hierfür wird eine neue Anordnung der Elektroden nach Abbildung 41 als sinnvoll erachtet.

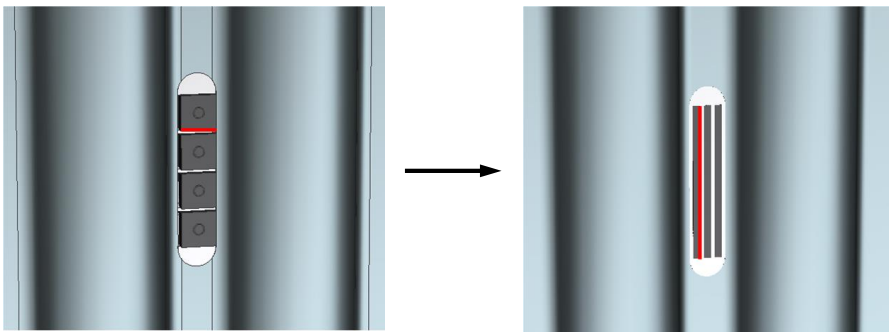


Abbildung 41: links: derzeitige Ausführung des Membranwandsensors; rechts: Membranwandsensor mit optimierter Elektrodenanordnung

Zur quantitativen Bestimmung der Korrosionsintensität muss die Korrosionsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Kalibrationsfaktors und der Austauschstromdichte berechnet werden. Der in den vorherigen Kapiteln dargestellte Zusammenhang zwischen Korrosionssignal und Massenverlust wurde anhand von Korrosionsversuchen mit trockenen Belägen ermittelt und stellt für diesen Spezialfall eine Kalibrationskurve dar. Im Falle von schmelzflüssigen Belägen sind jedoch höhere Elektrolytleitfähigkeiten zu erwarten, wodurch größere Ströme auftreten. Die Elektrolytleitfähigkeit wird nach der Theorie der Impedanzspektroskopie bei der Bestimmung des Polarisationswiderstandes berücksichtigt, dennoch können höhere Korrosionssignale infolge höherer Elektrolytleitfähigkeiten nicht ausgeschlossen werden. Zudem ist die effektive Elektrodenoberfläche bei höheren Strömen größer, sodass aus diesem Grund ebenfalls höhere Korrosionssignale bei gleicher Korrosionsintensität zu erwarten sind. Die bisher gefundene Kalibriergrade wurde speziell für die Elektrodengeometrie der Membranwandsensoren gefunden und deckt die bisher durchgeführten Korrosionsmessungen ab, bei denen ausschließlich trockene Beläge aufgetreten sind.

2.1.6 Messung korrosiver Gase und Partikel in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer

Messsysteme

Zur Bestimmung der Rauchgaszusammensetzung stehen eine kontinuierliche Gasanalyse und ein Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer (kurz: GC/MS) zur Verfügung. Die Geräte kommen sowohl bei den Messungen an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer als auch bei den Messungen in den Großkraftwerken (Kap. 2.1.7) zum Einsatz. Die Anordnung der Analysatoren ist in Abbildung 42 dargestellt. Zunächst werden Aschepartikel in einem Keramikfilter abgeschieden. Das staubfreie Rauchgas wird durch eine beheizte Messgasleitung zu der kontinuierlichen Gasanalyse und zum GC/MS geführt. In der kontinuierlichen Gasanalyse werden die Hauptspezies CO, CO_2 und SO_2 nach dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie (NDIR) bestimmt. Zudem wird O_2 nach dem magnetomechanischen Messprinzip erfasst. Entsprechende Messbereiche sind in Tabelle 9 aufgeführt. Der kontinuierlichen Gasanalyse ist eine Messgasaufbereitung mit Messgaskühler, Flüssigkeitsfilter und Partikelfilter vorgeschaltet. Es wird somit das trockene Rauchgas analysiert.

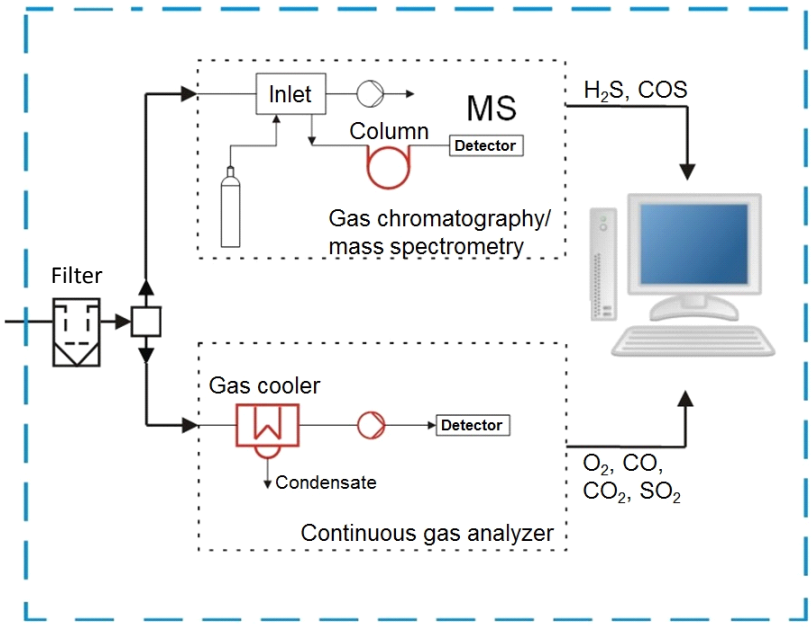


Abbildung 42: Anordnung der kontinuierlichen Gasanalyse und des GC/MS

Tabelle 9: Messbereiche der kontinuierlichen Gasanalyse

Komponente	Messbereich
CO_2	0..100 $\%_{vol}$
CO	0..30 $\%_{vol}$
CO	0..10000 ppm
SO_2	0..1 $\%_{vol}$
O_2	0..100 $\%_{vol}$

Parallel zu der kontinuierlichen Gasanalyse ist eine Kombination aus Gaschromatograph und Massenspektrometer (kurz: GC/MS) geschaltet. Dem GC/MS ist keine weitere Messgasaufbereitung vorgeschaltet, sodass das feuchte Rauchgas analysiert wird. Im MS erfolgt die Ionisation der Analyten durch Elektronenstoßionisation. Die Selektierung der Ionen entsprechend der jeweiligen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse erfolgt durch ein Quadrupol-Massenspektrometer. Die Kapillarsäule des GC ist für die Trennung schwefelhaltiger Komponenten ausgelegt. Als Trägergas wird Helium verwendet. Zur quantitativen Bestimmung der Gaskomponenten stehen die Prüfgase nach Tabelle 10 zur Kalibrierung des GC/MS zur Verfügung.

Tabelle 10: Verwendete Prüfgase zur Kalibrierung des GC/MS

Prüfgas	Konzentration
H_2S	91,6 ppm in N_2
H_2S	10000 ppm in N_2
COS	116 ppm in He
COS	2600 ppm in N_2
SO_2	719 ppm in N_2
CO_2	10 $\%_{vol}$ in Ar

Messung korrosiver Gase in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer

An der Versuchsbrennkammer wurden Gasmessungen während der Verbrennung verschiedener Brennstoffe durchgeführt. Aufbau und Funktion der Brennkammer sind in AP1.2 beschrieben. Die Versuche wurden mit einer kolumbianischen Steinkohle (SK) und einer rheinischen Trockenbraunkohle (TBK) durchgeführt, deren Brennstoffanalysen in Abbildung 43 angegeben sind. Zudem ist eine Oxidanalyse der jeweiligen Asche in Tabelle 11 angegeben. Der untere Heizwert beträgt für die Steinkohle 24,3 MJ/kg und für die Trockenbraunkohle 22,2 MJ/kg.

Tabelle 11: Oxidanalyse der verwendeten Brennstoffe

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
TBK [%]	4,0	12,0	5,0	20,0	36,0	16,0	6,0	1,0	k.A.
SK [%]	42,1	9,7	15,5	0,28	10,6	3,05	0,86	1,6	1,16

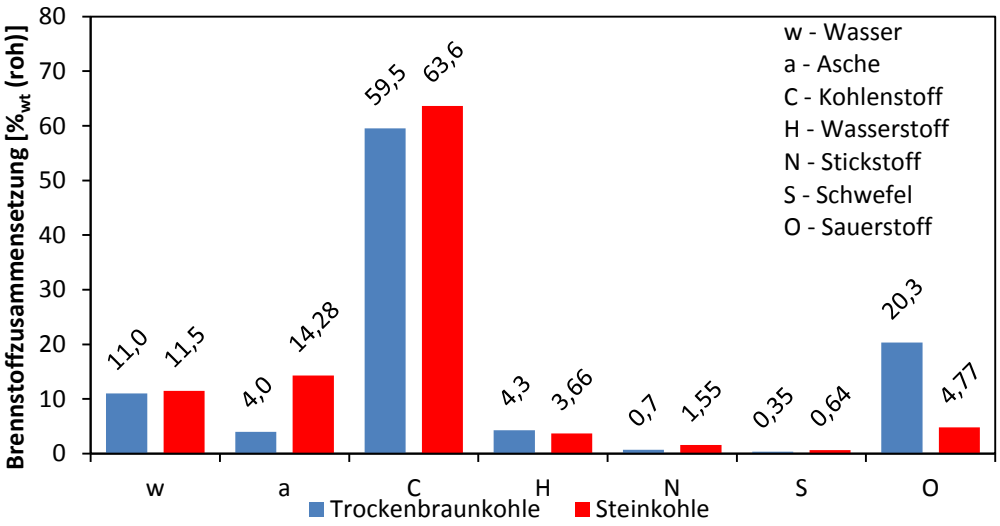


Abbildung 43: Elementaranalyse der verwendeten Brennstoffe

Versuche mit Steinkohle

In Abbildung 44 sind die Brennstoffmengen im Versuchsbetrieb dargestellt. Zum Starten der Brennkammer wird der Brenner zunächst mit Erdgas befeuert. Anschließend erfolgt eine Umlastung auf Steinkohle. Im Mittel wurde die Brennkammer mit 69,3 kg/h Steinkohle betrieben, was einer thermischen Leistung von 467,8 kW_{th} entspricht. Die periodische Reduzierung der Kohledosierung auf <40 kg/h ist mit der automatischen Befüllung des Kohlevorlagebehälters zu begründen. Dieser wird ca. alle 40 min pneumatisch befüllt, was sich auf die Regelung der Brennstoffzufuhr auswirkt.

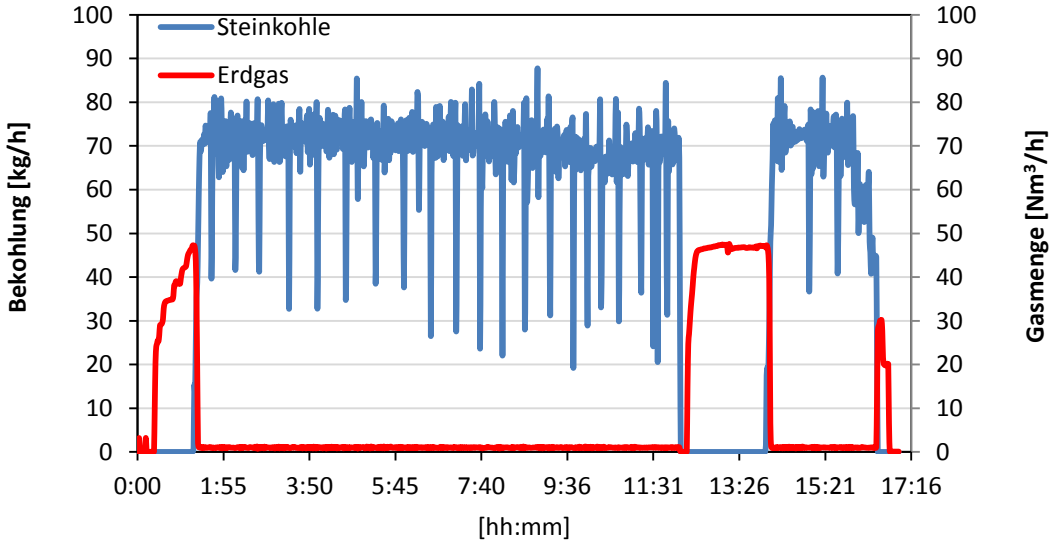


Abbildung 44: Brennstoffmengen im Versuchsbetrieb

In den folgenden Abbildungen sind die im Rauchgas gemessenen O_2- und CO_2-Konzentrationen (Abbildung 45) und die gemessenen CO- und SO_2-Konzentrationen

(Abbildung 46) über der Zeit dargestellt. Zudem sind jeweils die gemessenen Feuerraumtemperaturen angegeben. Die Feuerraumtemperatur wurde hierbei 2200 mm unterhalb der Brenneröffnung gemessen (Abbildung 47). Das Messgas wurde zwischen Filter und Saugzug entnommen. Auch hier sind die periodisch auftretenden Extremwerte mit der pneumatischen Kohleförderung zu begründen. Das Rauchgas weist einen erheblichen Anteil an CO auf, was mit der schnellen Abkühlung des Rauchgases im Strahlungsteil auf <1000°C zu begründet ist. Die Mittelwerte sowie Maximal- und Minimalwerte der Gasmessungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

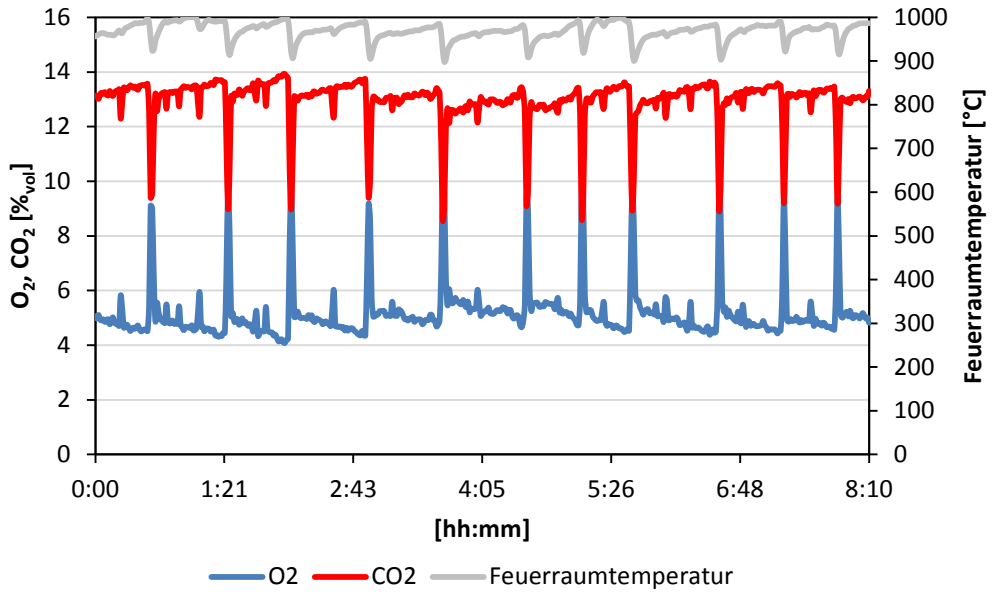


Abbildung 45: Gemessene O_2- und CO_2-Konzentrationen bei der Verbrennung von Steinkohle (gemessen nach Filter)

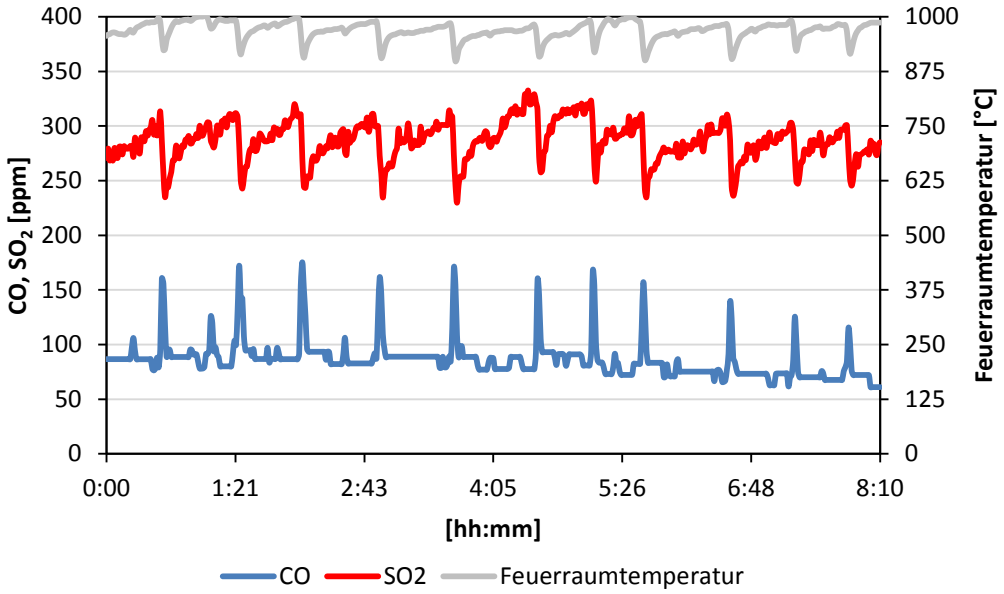


Abbildung 46: Gemessene CO- und SO_2-Konzentrationen bei der Verbrennung von Steinkohle (gemessen nach Filter)

Tabelle 12: Gemessene Gaskonzentrationen bei der Verbrennung von Steinkohle (gemessen nach Filter)

	Temp. [°C]	CO_2 [$\%_{vol}$]	O_2 [$\%_{vol}$]	CO [ppm]	SO_2 [ppm]
Mittelwert	969,0	12,97	5,2	86,2	286,6
Min	898,2	8,6	4,1	61,0	229,8
Max	1001,5	13,9	10,1	175,3	332,5

Im Strahlungsteil der Brennkammer wurden zusätzliche Gasmessungen durchgeführt, bei denen an verschiedenen radialen und axialen Positionen mit einer Gasentnahmesonde Rauchgas entnommen und analysiert wurde. Die Gasproben wurden an drei verschiedenen Abständen zur Brenneröffnung mit 975 mm, 1575 mm und 2775 mm entnommen. An diesen Stellen wurde die Gasentnahmesonde in unterschiedlichen radialen Einbautiefen positioniert (Abbildung 47). An den jeweiligen Stellen wurden die CO_2- und O_2-Konzentrationen bestimmt (trockenes Rauchgas). Zudem wurde mit dem GC/MS die jeweilige SO_2-Konzentration bestimmt (feuchtes Rauchgas). Aufgrund der überstöchiometrischen Bedingungen wurde kein H_2S oder COS detektiert.

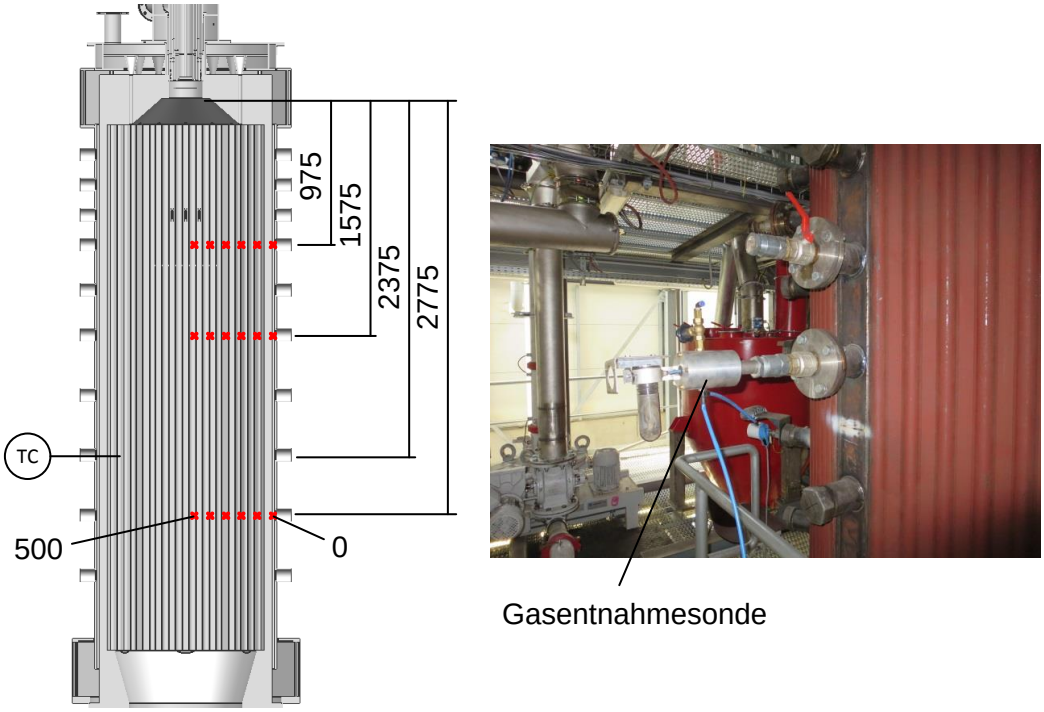


Abbildung 47: Messpunkte im Strahlungsteil

In Abbildung 48 bis Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Gasmessungen im Strahlungsteil der Brennkammer dargestellt. In der oberen Messebene (975 mm) ist die Umsetzung des Brennstoffes noch nicht abgeschlossen. Hier betragen die O_2-Konzentrationen bis zu 10 $\%_{vol}$. Zur Brennkammermitte hin nehmen die O_2-Konzentration ab und die CO_2-Konzentration zu. Dies weist auf eine schnellere Umsetzung des Brennstoffes aufgrund der höheren Verbrennungstemperatur in der Brennkammermitte hin.

In den unteren Messebenen (1575 mm und 2775 mm) betragen die O_2-Konzentrationen zwischen 2,9 $\%_{vol}$ und 5,9 $\%_{vol}$, wogegen am Brennkammerende die O_2-Konzentration im Mittel 5,2 $\%_{vol}$ beträgt (Tabelle 12). Die Umsetzung des Brennstoffes ist somit im unteren Bereich der Brennkammer größtenteils abgeschlossen.

In der unteren Messebene ist in der Brennkammermitte die O_2-Konzentration höher als in der mittleren Messebene. Eine mögliche Ursache könnte in den sich ändernden Betriebsbedingungen begründet sein. Da die Messungen nicht zeitgleich sondern nacheinander durchgeführt wurden, können insbesondere die Wärmeabfuhr im Strahlungsteil durch aufwachsende Aschebeläge auf der Membranwand oder unterschiedliche Kühlmitteltemperatur die Verbrennung beeinflussen. Eine Zufuhr von O_2 durch Falschluft kann im Strahlungsteil ausgeschlossen werden.

Die SO_2-Konzentration nimmt aufgrund der steigenden Verbrennungstemperatur zur Brennkammermitte hin zu. Bei einem Wandabstand von 400 mm sind jedoch in allen Messebenen geringe SO_2-Konzentrationen zu verzeichnen. Möglicherweise wird hier die SO_2-Konzentration durch die Sekundärlufteindüsung beeinflusst. Für genauere Aussagen müssen die Messungen mit den Ergebnissen der numerischen Simulation verglichen werden. Weiterhin sollten zukünftig die Rauchgastemperaturen an den jeweiligen Messstellen bestimmt werden, um einen möglichen Zusammenhang zu finden.

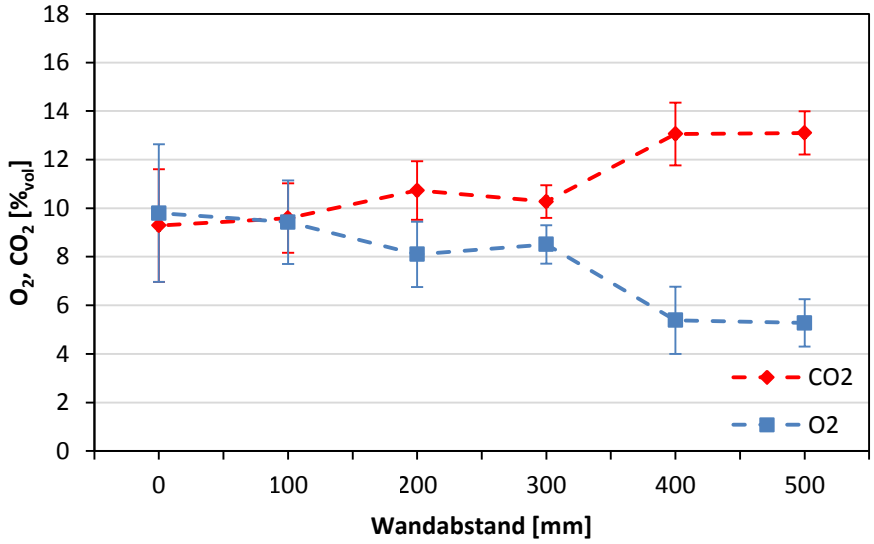


Abbildung 48: Radialer Verlauf der CO_2- und O_2-Konzentrationen, h=975 mm

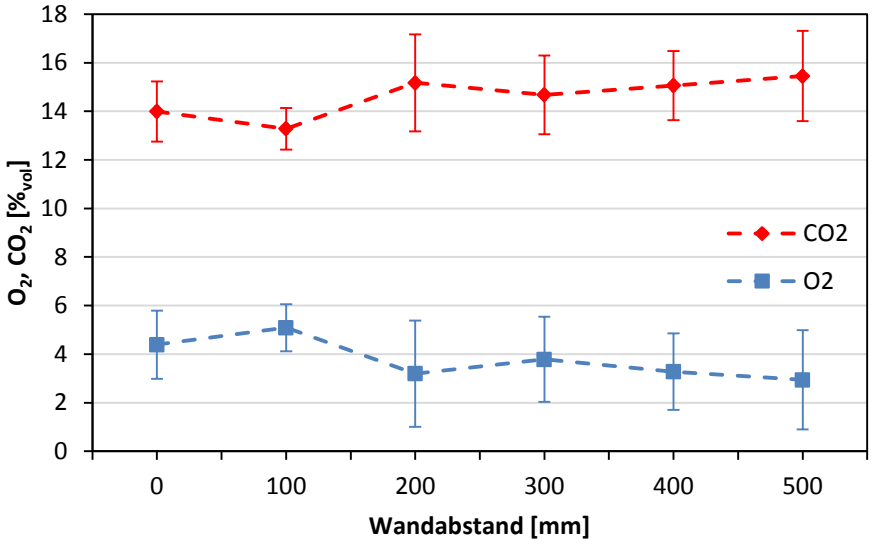


Abbildung 49: Radialer Verlauf der CO_2- und O_2-Konzentrationen, h=1575 mm

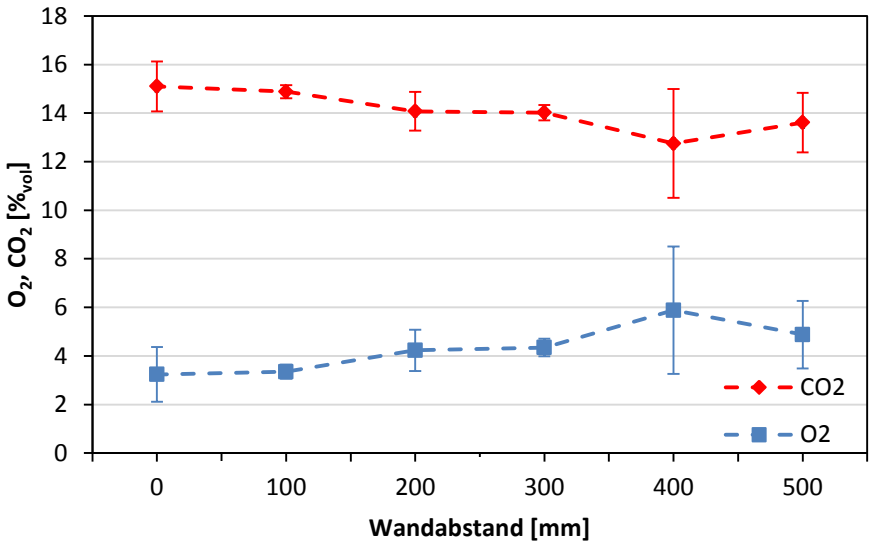


Abbildung 50: Radialer Verlauf der CO_2- und O_2-Konzentrationen, h=2775 mm

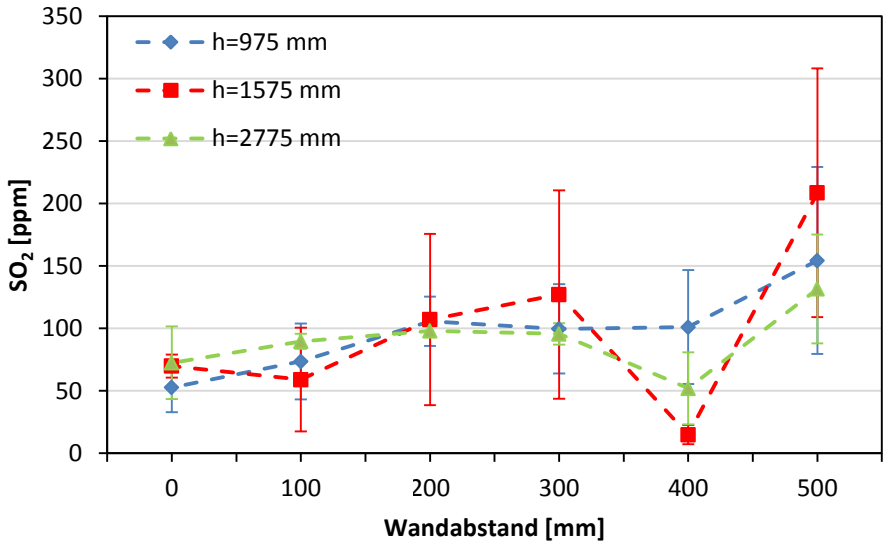


Abbildung 51: Radialer Verlauf der SO_2-Konzentrationen (feuchtes Rauchgas)

Versuche mit Trockenbraunkohle

Bei den Versuchen mit der Trockenbraunkohle wurden im Mittel 84,5 kg/h Trockenbraunkohle verbrannt, was einer thermischen Leistung von 521,1 kW_{th} entspricht. Bei den GC/MS-Messungen wurden keine schwefelhaltigen Gasspezies detektiert. Auch die Gasmessungen zwischen Filter und Saugzug zeigen sehr geringe Anteile an SO_2 (< 15 ppm) im Rauchgas. Als Ursachen der geringen SO_2-Gehalte im Rauchgas sind der geringe Schwefelanteil im Brennstoff sowie eine mögliche Direktentschwefelung aufgrund des hohen CaO-Anteils in der Asche zu nennen. Die Mittel-, Maximal- und Minimalwerte der Gasmessungen zwischen Filter und Saugzug sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13: Gemessene Gaskonzentrationen bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle (gemessen nach Filter)

	Temp. [°C]	CO_2 [$\%_{vol}$]	O_2 [$\%_{vol}$]	CO [ppm]	SO_2 [ppm]
Mittelwert	924,3	13,6	5,0	482,6	6,22
Min	894,1	13,1	4,1	17,7	2,89
Max	946,3	14,2	5,6	k.A.	14,47

2.1.7 Messung korrosiver Gase und Partikel in Großanlagen

Gasmessungen an Block A

Die Gasmessungen an Block A wurden in einem Zeitraum von drei Tagen durchgeführt. Die Gasproben wurden an einem bestehenden Gasentnahmeport auf 16,4 m Höhe in der Nähe der installierten Membranwandsensoren entnommen (vergl. Kap. 2.1.4, Abbildung 27 und Abbildung 28). Für die Gasmessungen kamen die in AP2.2 beschriebenen Messgeräte zum Einsatz.

Die Brennstoffzusammensetzung der Rohbraunkohle ist in Tabelle 14 angegeben. Hier wurden vom Kraftwerksbetreiber Tagesmischproben ermittelt und entsprechende Daten zur Verfügung gestellt. Neben Braunkohle wird in Block A Sekundärbrennstoff eingesetzt, zu dem keine nähere Brennstoffzusammensetzung bekannt ist. Es handelt sich hierbei um mechanisch aufbereiteten Haus- und Gewerbemüll mit der Abfallschlüsselnummer 191210. Während den Messungen betrug der Anteil des Sekundarbrennstoffes im Mittel ca. 2,3 $\%_{wt}$.

Tabelle 14: Brennstoffzusammensetzung der Rohbraunkohle (Tagesmischproben, Bezugszustand: roh)

	w [$\%_{wt}$]	a [$\%_{wt}$]	C [$\%_{wt}$]	H [$\%_{wt}$]	N [$\%_{wt}$]	S [$\%_{wt}$]	O [$\%_{wt}$]
Tag 1	54,5	8,20	25,3	2,01	0,28	0,84	8,9
Tag 2	52,9	9,35	25,7	2,06	0,29	0,83	8,8
Tag 3	49,9	13,70	25,0	2,02	0,30	0,88	8,2

Die gemessenen CO- und CO_2-Konzentrationen sind in Abbildung 52 dargestellt. Zudem ist die Kessellast bezogen auf den Maximalwert angegeben. Aufgrund der Luftstufung zur NO_X-Reduzierung wurden reduzierende Rauchgasatmosphären mit einem mittleren CO-Gehalt von 4,3 $\%_{vol}$ und einem mittleren CO_2-Gehalt von 18,3 $\%_{vol}$ gemessen.

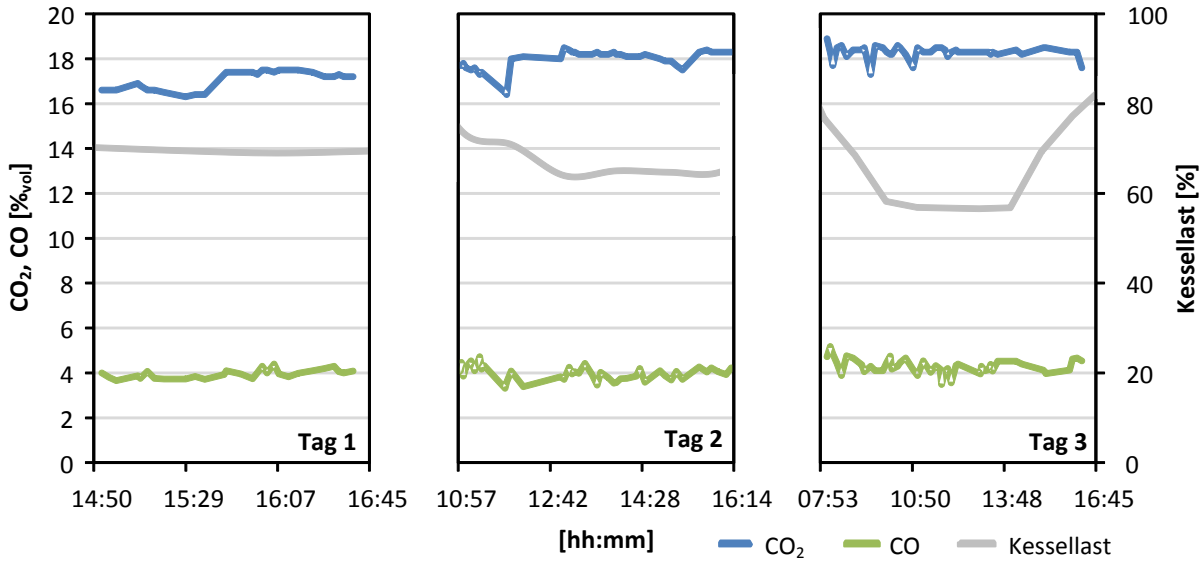


Abbildung 52: Gemessene CO- und CO_2-Konzentration (Block A)

Zur Bestimmung der schwefelhaltigen Gasspezies wurden mit dem GC/MS 27 Messungen durchgeführt. Eine Kalibrierung des GC/MS wurde vor Beginn und nach Ende der Gasmessungen durchgeführt. Die Abweichungen betrugen <3%. In Abbildung 53, Abbildung 54 und Abbildung 55 sind die gemessenen H_2S-, COS- und SO_2-Konzentrationen über der Zeit dargestellt. Zudem ist jeweils die derzeitige Kessellast dargestellt. Obwohl die Luftzahl relativ konstant ist, sind in den Messungen starke Schwankungen der Konzentrationen der Spurengase zu erkennen. Hier kommen weitere Einflussparameter wie Feuerraumtemperatur,

Strahlung sowie Schwankungen in der Brennstoffzusammensetzung zum Tragen, welche im Rahmen des Projektes nicht weiter untersucht wurden.

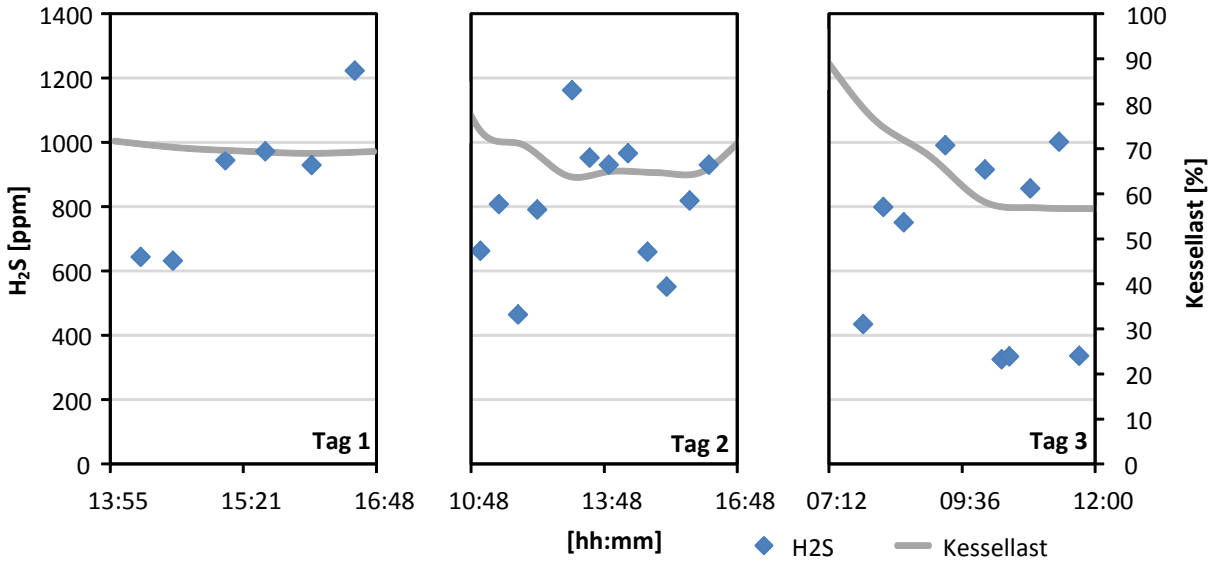


Abbildung 53: Gemessene H_2S-Konzentration (Block A)

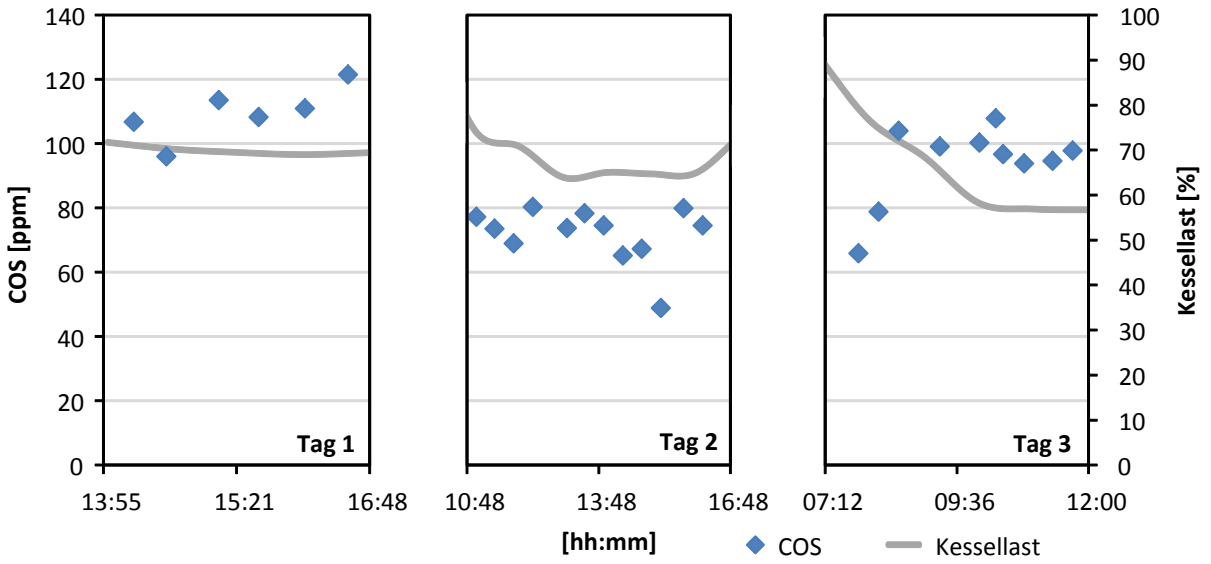


Abbildung 54: Gemessene COS-Konzentration (Block A)

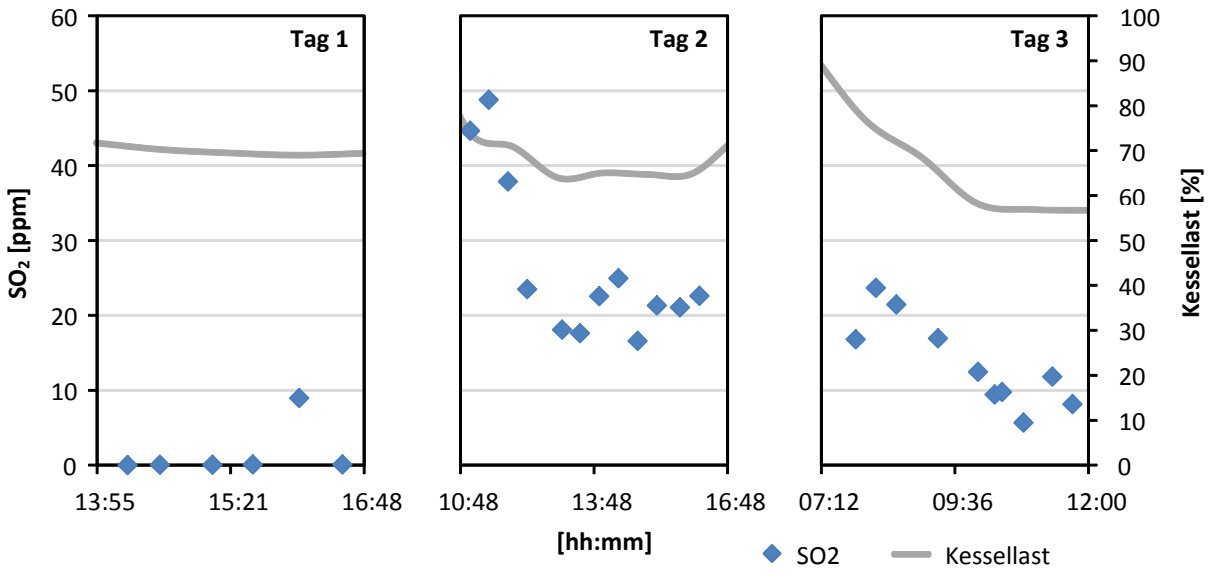


Abbildung 55: Gemessene SO_2-Konzentration (Block A)

Zur weiteren Bewertung sind in Abbildung 56 die Mittelwerte der gemessenen schwefelhaltigen Gasspezies dargestellt. Hier zeigt sich sehr deutlich die Bildung von H_2S infolge der unterstöchiometrischen Bedingungen im Verdampferbereich. COS bildet sich ebenfalls bei unterstöchiometrischer Verbrennung, allerdings in wesentlich geringerer Konzentration als H_2S. SO_2 tritt im Verdampferbereich nur in geringem Maße auf. Die Ergebnisse der Gasmessungen sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die H_2O-Konzentration wurde aus den CO_2-Konzentrationen des feuchten Rauchgases (GC/MS-Messung) und des trockenen Rauchgases (kontinuierliche Gasanalyse) berechnet.

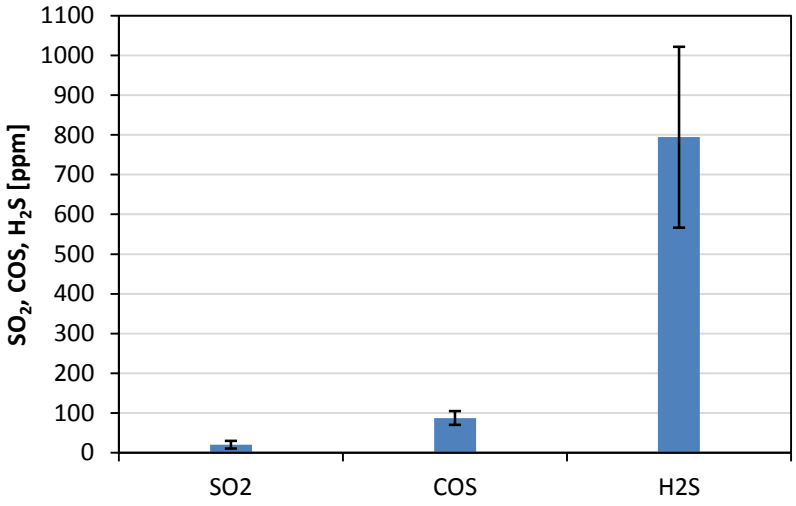


Abbildung 56: Konzentration der schwefelhaltigen Gasspezies (Block A)

Tabelle 15: Ergebnisse der Gasmessung an Block A

	Mittel	Max	Min
CO (trocken) [%vol.]	4,10	5,18	3,32
CO_2 (trocken) [%vol.]	17,84	18,90	16,30
CO_2 (feucht) [%vol.]	14,45	15,72	12,07
H_2O [%vol.]	18,5	k.A.	k.A.
SO_2 (feucht) [ppm]	20,13	48,79	5,67
COS (feucht) [ppm]	87,40	121,42	48,79
H_2S (feucht) [ppm]	794,22	1215,38	368,15

Weiterhin wurden die O_2-Messungen vor dem LuVo und die SO_2-Messungen vor der REA vom Kraftwerksbetreiber zur Verfügung gestellt. In Abbildung 57 und Abbildung 58 sind entsprechende Werte über der Zeit dargestellt. Hier zeigt sich eine deutliche Zunahme der O_2-Konzentration bei abnehmender Kessellast. Bei 100 % Kessellast beträgt die O_2-Konzentration im Mittel 2,7 $\%_{vol}$, wogegen bei einer Kesselast von 75 % die mittlere O_2-Konzentration etwa 3,5 $\%_{vol}$ beträgt. Bei der SO_2-Konzentration ist dagegen keine Abhängigkeit von der Kessellast zu erkennen. Hier beträgt die mittlere SO_2-Konzentration 1363 ppm.

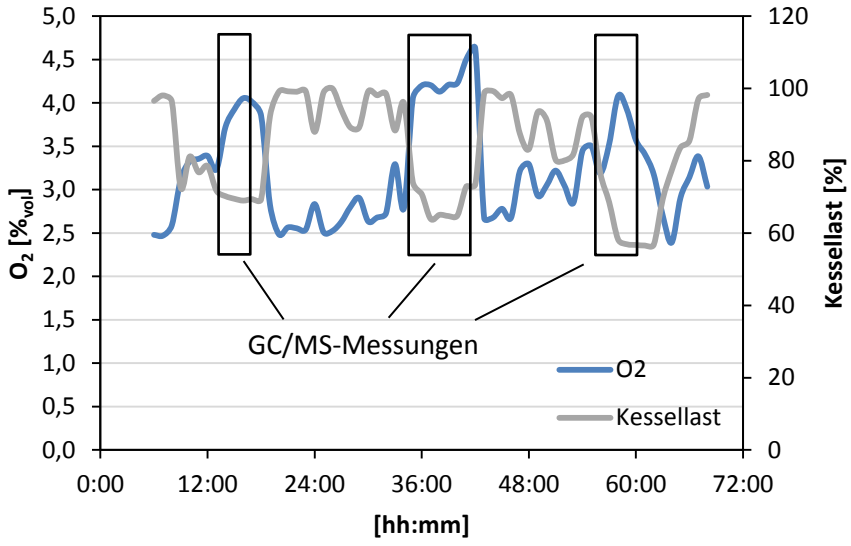


Abbildung 57: O_2-Konzentration vor LuVo

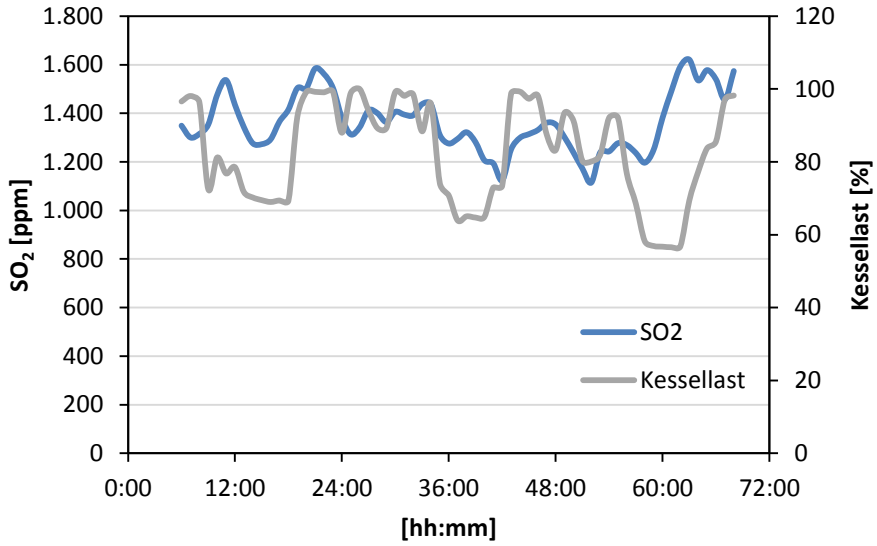


Abbildung 58: SO_2-Konzentration vor REA

Gasmessungen an Block B

Die Gasmessungen an Block B wurden in einem Zeitraum von drei Tagen durchgeführt. Dabei wurden Gasproben aus bestehenden Gasentnahmeports an den Seitenwänden des Dampferzeugers auf 38 m Höhe (vergl. Kap. 2.1.4, Abbildung 35) entnommen. In Abbildung 59 sind die Anordnung der Gasentnahmeports auf den Seitenwänden, sowie die Anordnung der obersten Brennerebene (31 m) schematisch dargestellt. Zudem ist in Abbildung 60 die Anordnung der Brenner und Luftdüsen auf den Kesselwänden dargestellt. Aufgrund des Versatzes der Brenner ergibt sich für die Messebene eine Punktsymmetrie zur Kesselmitte. Dementsprechend erfolgt eine gegenläufige Nummerierung der Gasentnahmeports an den jeweiligen Seitenwänden.

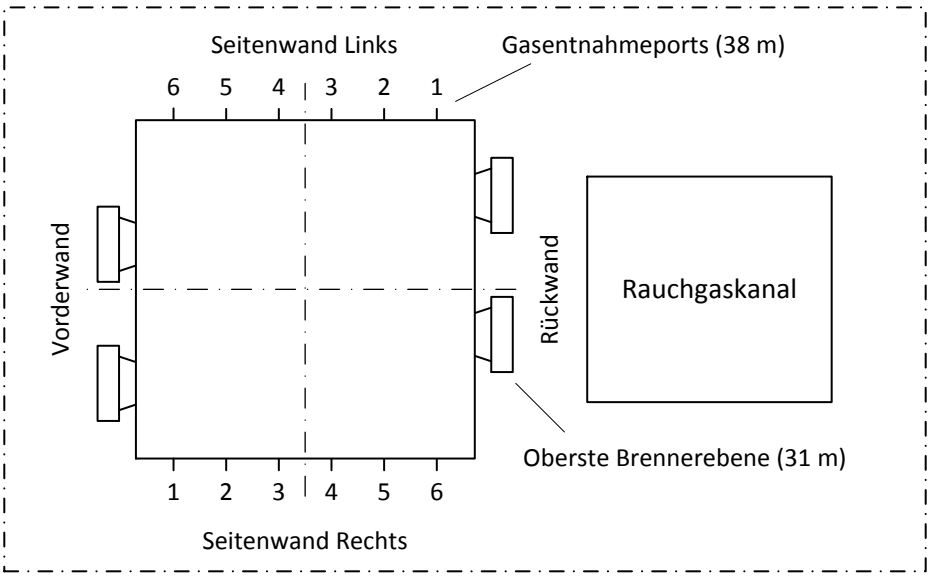


Abbildung 59: Gasentnahmeports und Brenneranordnung der obersten Brennerebene in der Draufsicht (Block B)

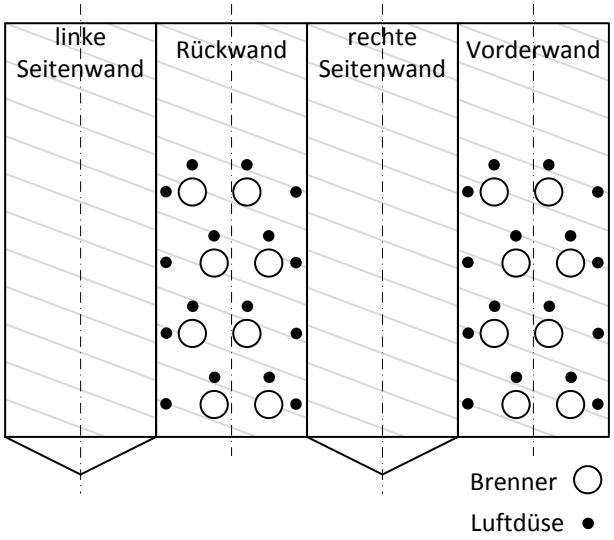


Abbildung 60: Schematische Anordnung der Brenner und Luftdüsen auf der Feuerungsinnenseite (Block B)

Nach Angaben des Kraftwerksbetreibers wird die Feuerung ohne Luftstufung betrieben, sodass überstöchiometrische Wandatmosphären im Kessel vorherrschen. Auf Messungen mit dem GC/MS wurde daher verzichtet, da entsprechende Gasspezies wie H_2S oder COS sich nur in reduzierenden Atmosphären formieren. Die Gasmessungen wurden mit der kontinuierlichen Gasanalyse durchgeführt, bei denen die Hauptkomponenten CO_2 und O_2 sowie SO_2 und CO gemessen wurden (vergl. Kap. 0). Während der Gasmessungen wurde eine kolumbianische Steinkohle mit der Zusammensetzung nach Tabelle 16 verbrannt.

Tabelle 16: Zusammensetzung der Steinkohle (Bezugszustand: roh)

	w	a	C	H	N	S	O
Steinkohle	5,6	9,0	64,1	4,6	1,5	0,9	14,4

In Abbildung 61 bis Abbildung 63 sind die Ergebnisse der Wandatmosphärenmessungen dargestellt. Hier zeigen sich auf der rechten Seitenwand höhere O_2-Konzentrationen bzw. geringere CO_2- und SO_2-Konzentrationen als auf der linken Seitenwand. Die Feuerung weist somit eine Schieflage auf, mit höherem Luftüberschuss auf der rechten Seitenwand. Mögliche Ursache ist eine ungleichmäßige Verteilung des Brennstoffes bzw. der Verbrennungsluft auf die jeweiligen Brenner. Luft- und Brennstoffmassenströme der einzelnen Brenner liegen nicht vor, es werden nur die gesamten Luft- und Brennstoffmassenströme je Brennerebene erfasst.

Weiterhin sind in der Mitte der Seitenwände die geringsten O_2-Konzentrationen zu verzeichnen. Die O_2-Konzentrationen nehmen zu den Randbereichen hin zu, wobei in Brennernähe (Port-Nr.: 1) höhere O_2-Konzentrationen gemessen wurden als auf den gegenüberliegenden Seiten (Gasentnahmeports 6). Dies kann mit der zusätzlichen Seitenlufteindüsung an den Seitenwänden unterhalb der Gasennahmeports 1 (Abbildung 59 und Abbildung 60) begrün-

det werden. Entsprechend des hohen Luftüberschusses an den Randbereichen der Seitenwände ergeben sich niedrige CO_2- und SO_2-Konzentrationen in den Randbereichen.

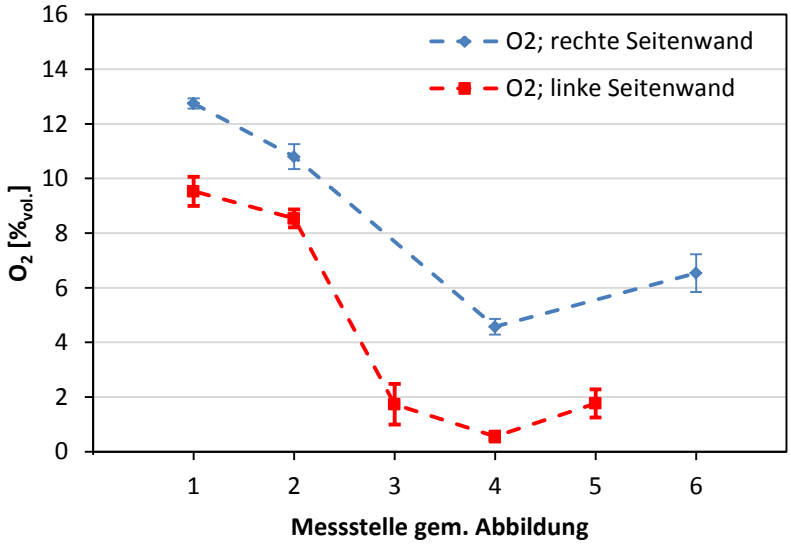


Abbildung 61: O_2-Konzentrationen der Wandatmosphäre (Block B, 38 m)

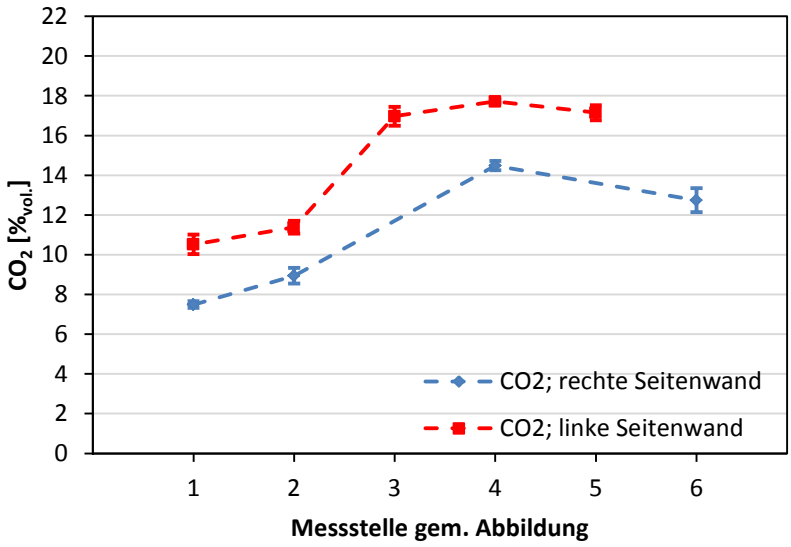


Abbildung 62: CO_2-Konzentrationen der Wandatmosphäre (Block B, 38 m)

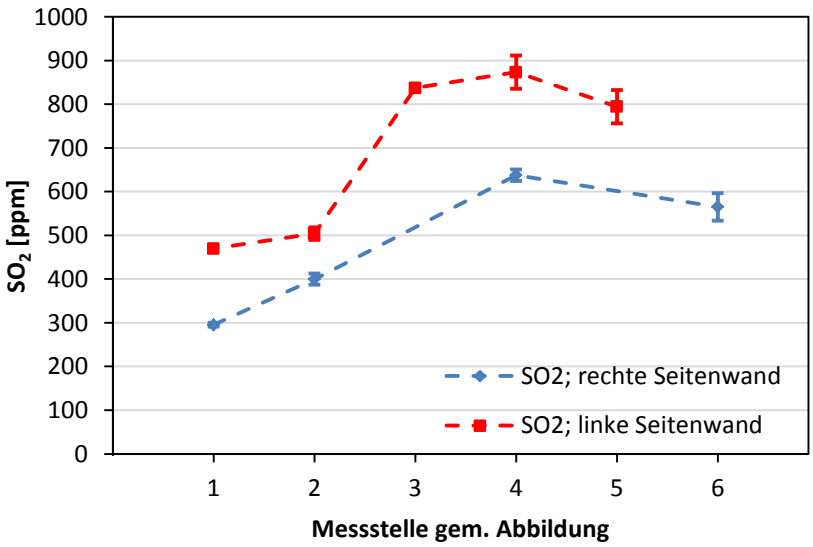


Abbildung 63: SO_2-Konzentrationen der Wandatmosphäre (Block B, 38 m)

In Abbildung 64 sind die Messwerte der O_2- und CO_2-Konzentrationen aller Gasentnahmeports sowie die rechnerischen O_2- und CO_2-Konzentrationen anhand der Brennstoffzusammensetzung aufgetragen. Hier zeigt sich ein nahezu vollständiger Ausbrand des Brennstoffes. Zudem wurden bei den Wandatmosphären nur geringe Anteile an CO gemessen (<100 ppm).

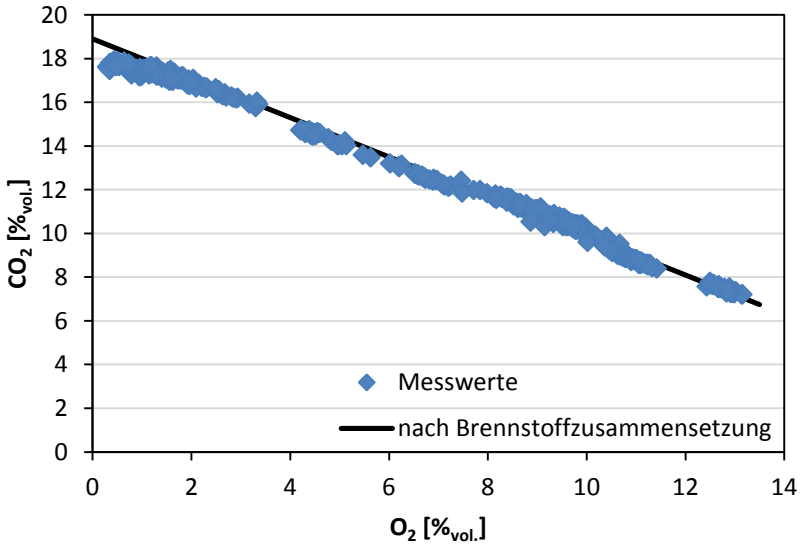


Abbildung 64: CO_2- und O_2-Konzentrationen der Wandatmosphärenmessungen sowie rechnerische CO_2- und O_2-Konzentrationen nach der Brennstoffzusammensetzung.

2.1.8 Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der Korrosionsrate

Mit dem institutseigenen Code ESTOS [1] kann nun in Verbindung mit einem kommerziellen Simulationsprogramm eine Kohlestaubfeuerung simuliert werden. Durch den vereinfachten Euler-Euler-Ansatz werden keine einzelnen Partikel berechnet, wodurch sich der Rechenaufwand deutlich minimiert. Das bestehende Modell ESTOS ist zur Vorhersage korrosiver Atmosphären um die Freisetzung von schwefel- und chlorhaltigen Gasen erweitert worden. Die Modellerweiterungen werden im folgenden Abschnitt erläutert. Dabei müssen als erstes die Massenanteile der schwefel- und chlorhaltigen Mineralstoffe in der Rohkohle bestimmt werden. Die schwefel- und chlorhaltigen Gase werden bei der Mineralumwandlung während der Verbrennung freigesetzt. Da es sich bei den Mineralumwandlungen um heterogene Reaktionen handelt, wurde ein spezielles kinetisches Modell entwickelt. Dieses wird im letzten Unterkapitel des Abschnitts erläutert.

Bestimmung der Mineralverteilung

Die Massenanteile der Mineralien und des organisch gebundenen Schwefels bezogen auf die Rohkohle sind wichtige Randbedingungen für die Simulation. Im besten Fall werden die Massenanteile in Laboruntersuchungen bestimmt. Doch falls diese Möglichkeit nicht gegeben ist, müssen die Informationen auf andere Weise gewonnen werden. Zur Bestimmung können dann einerseits empirische Formeln und andererseits ein numerisches Berechnungsverfahren, das auf der verfügbaren chemischen Analyse der Kohle beruht, verwendet werden. Um detaillierte Reaktionsmechanismen anwenden zu können und somit auch genauere Ergebnisse zu erhalten, muss der anorganische Teil des Schwefelgehalts der Kohle allerdings weiter unterteilt werden. Dazu muss eine detaillierte Mineralverteilung der Kohle bestimmt werden, die es ermöglicht, weitere Verbindungen, die für Hochtemperaturkorrosion verantwortlich sind, in die Simulation einzubeziehen. Es gibt in den Geowissenschaften zahlreiche Ansätze, ausgehend von chemischen Analysen den Mineraliengehalt von Gesteinen zu berechnen. Mit der Verfügbarkeit von numerischen Methoden zur Lösung von Gleichungssystemen wurde eine Reihe von verschiedenen Programmen entwickelt, um die Mineralzusammensetzung von Gesteinen zu berechnen [28-30]. Die Gleichungssysteme werden durch die Verknüpfung quantitativer Elementaruntersuchungen und qualitativer Mineralanalysen aufgestellt. Auf diesem Weg kann grundsätzlich die Mineralverteilung in der Rohkohle berechnet werden. Die Oxidanalyse einer Kohle liefert die Zusammensetzung der Asche, welche aus den Oxiden der mineralischen Substanz der Kohle besteht. Daraus lässt sich die Zusammensetzung der mineralischen Substanz, aus der die Asche entstanden ist, bestimmen. Da der gesamte Ascheanteil der Kohle bekannt ist, lassen sich somit die Masseanteile der Mineralien an der Rohkohle berechnen.

In dieser Arbeit wird das Programm A2M (Analyses to Mineralogy) [30] genutzt, sofern keine chemische Analyse verfügbar ist. Aus einer gegebenen Mischung von Oxiden, der quantitativen Analyse, und einem Set von Mineralien, der qualitativen Analyse, wird die ursprüngliche Mineralzusammensetzung berechnet. Dazu werden alle Extremwerte der Mineraliengehalte berechnet, wodurch der gesamte Lösungsraum des Problems aufgespannt wird. Anschließend wird per Mittelwertbildung die Zusammensetzung der mineralischen Substanz ausgegeben. Für eine genauere Darstellung wird auf die Literatur verwiesen.

Freisetzung von schwefel- und chlorhaltigen Verbindungen

Das neu entwickelte Modell der Mineralkinetik umfasst schwefel- und chlorhaltige Verbindungen. Im Folgenden wird das Auftreten von Schwefel und Chlor in Kohle kurz umrissen, da diese Einteilung die Grundlage der Modellierung darstellt. Anschließend wird das Modell näher beschrieben.

Der in der Kohle enthaltene Schwefel kann in zwei Gruppen unterteilt werden. Einerseits tritt organisch gebundener Schwefel auf, die Schwefelatome sind direkt in der Kohlenstoffstruktur gebunden. Hier können wiederum drei Arten unterschieden werden, Schwefelatome in aliphatischen Ketten, in aromatischen und in thiophenischen Strukturen (Abbildung 65). Andererseits tritt Schwefel in anorganisch gebundener Form auf. Der Schwefel ist chemisch in Mineralien gebunden. Die Mineralien sind von der Kohlenstoffmatrix eingeschlossen und nicht direkt in der Kohlenstoffmatrix gebunden. Anorganischer Schwefel tritt hauptsächlich als Pyrit, Merkansit, Calcium-, Eisen-, und Barium-Sulfat auf.[31]

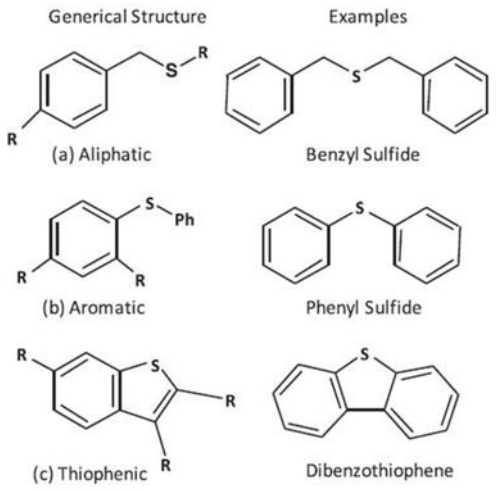


Abbildung 65: Organisch gebundener Schwefel [31]

Um das Modell möglichst kompakt zu halten, werden die am häufigsten auftretenden Verbindungen Pyrit und Gips betrachtet. Melanterit wird in der Recherche zwar berücksichtigt, ist aber im Modell bisher noch nicht implementiert worden.

Ein großer Teil des Chlors in Kohle tritt in anorganisch gebundener Form beispielsweise als NaCl auf [32]. Der Rest wird als organisch gebundenes Chlor betrachtet. Für die beiden Bindungsformen organisch und anorganisch werden im Folgenden die Reaktionen vorgestellt.

Anorganisch gebunden

Schwefel

Der anorganisch gebundene Schwefel tritt in drei Formen auf. Der Sulfid-Schwefel nimmt in der Regel einen vernachlässigbar kleinen Anteil ein und wird von daher nicht gesondert behandelt. Er wird mit dem Disulfid-Schwefel zusammengefasst. Der Disulfid-Schwefel wird auch als Pyrit-Schwefel bezeichnet, da er häufig als Pyrit vorliegt. Die dritte Form ist der Sulfat-Schwefel. Sulfate können mit verschiedenen Elementen gebildet werden. Als Beispiele sind Gips und Melanterit zu nennen. Die genaue Form hängt von der Herkunft der Kohle ab.

Die wesentlichen schwefelhaltigen Mineralien, die in dieser Arbeit betrachtet werden, sind Pyrit, Gips und Melanterit. Im Folgenden wird das Verhalten der Mineralien kurz dargestellt. Pyrit zerfällt ab einer Temperatur von 570 °C in inerter Atmosphäre zu Pyrrhotin (Gl. (14) und Schwefel. Die Verbrennung von Pyrrhotin ist ab einer Temperatur von ca. 820 °C möglich. Dabei entsteht Magnetit (Gl. (15). Die Molekülformel von Pyrrhotin im stöchiometrischen Verhältnis lautet *FeS*, doch entspricht diese nicht der realen Zusammensetzung. Gleichgewichtsberechnungen ergeben einen stöchiometrischen Koeffizienten zwischen 0,877 und 0,917, doch bei experimentellen Untersuchungen wurde ein Wert von x = 1,25 gefunden [33]. In dieser Arbeit wird der experimentell gefundene Wert verwendet, da auch die kinetischen Daten aus den Experimenten verwendet werden. Zusätzlich zur Zersetzung bei Sauerstoffmangel wird die Oxidation von Pyrit zu Magnetit berücksichtigt (Gl. (16), wobei Schwefeldioxid entsteht. Die Reaktion setzt ab einer Temperatur von ca. 330 °C ein.

$$\mathrm{FeS_2(s)} \rightarrow \frac{1}{\mathrm{x}}\mathrm{Fe_xS(s)} + \frac{2\mathrm{x}-1}{2\mathrm{x}}\mathrm{S_2} \tag{14}$$

$$\mathrm{Fe_xS(s)} + \frac{2\mathrm{x}+3}{3}\mathrm{O_2} \rightarrow \frac{\mathrm{x}}{3}\mathrm{Fe_3O_4(s)} + \mathrm{SO_2} \tag{15}$$

$$3\ \mathrm{FeS_2(s)} + 8\ \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{Fe_3O_4(s)} + 6\ \mathrm{SO_2} \tag{16}$$

Bei Sauerstoffmangel wird das in Reaktion (14 entstehende Pyrrhotin beim Auftreten von hohen Temperaturen (730 °C) in Schwefel und Eisen zersetzt (Gl.(17). Das Eisen reagiert in oxidierenden Atmosphären weiter zu Magnetit (Gl.(18).

$$\mathrm{Fe_xS(s)} \rightarrow \mathrm{x\ Fe(s)} + 0{,}5\ \mathrm{S_2} \tag{17}$$

$$\mathrm{Fe(s)} + \frac{2}{3}\mathrm{O_2} \rightarrow \frac{1}{3}\mathrm{Fe_3O_4(s)} \tag{18}$$

Die zweite bedeutende Gruppe schwefelhaltiger Mineralien sind Sulfate. In Kohle sind sie hauptsächlich in Form von Gips und Melanterit zu finden, welche beide im festen Aggregatszustand vorliegen. Beide Stoffe haben eine mittlere Auftrittswahrscheinlichkeit in Kohle, wobei dies stark von der Kohleart und Herkunft abhängt. Gips kann in größeren Mengen von einigen Massenprozent auftreten und Melanterit in der Regel in kleineren Mengen.

Die Umwandlung von Gips verläuft grundsätzlich in drei Phasen. Während der Entwässerung bei Temperaturen bis 300 °C entsteht Anhydrit (Gl. (19).

$$\mathrm{CaSO_4 \cdot H_2O(s)} \rightarrow \mathrm{CaSO_4(s)} + 2\ \mathrm{H_2O} \tag{19}$$

Die zweite Phase beginnt bei einer Temperatur von 830 °C. Hier zerfällt das feste Anhydrit in ebenfalls festes Kalziumoxid und Schwefeltrioxid (Gl. (20). Dieses zerfällt bei hohen Temperaturen jedoch in Schwefeldioxid und Sauerstoff. Daher wird in der Reaktionsgleichung kein Schwefeltrioxid angegeben, da es in dem Gasphasen-Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitt „Gasphasen-Reaktionsmechanismus und Anhang) nicht vorkommt. Reaktion (20) läuft verstärkt in oxidierender Atmosphäre ab. In reduzierender Atmosphäre findet die Zersetzung des Anhydrits hauptsächlich entsprechend Reaktion (21) ab 1080 °C statt. Das Calciumsulfat

reagiert mit Kohlenstoffmonoxid zu Calciumsulfid und Kohlenstoffdioxid. Die Zersetzung des Gipses ist bei einer Temperatur von 1130 °C abgeschlossen.

$$\mathrm{CaSO_4(s) \rightarrow CaO(s) + SO_2 + \frac{1}{2} O_2} \tag{20}$$

$$\mathrm{CaSO_4(s) + 4\ CO \rightarrow CaS(s) + 4\ CO_2} \tag{21}$$

Die Umwandlung von Melanterit läuft ähnlich ab wie die des Gipses. Der Vorgang startet ebenfalls mit der Dehydration (Gl.(22), wobei Eisensulfat entsteht. Dieses Eisensulfat wird danach zu Magnetit (Gl.(23) zersetzt. Beide Substanzen liegen als Feststoffe vor. Die Entwässerung startet schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 80°C, die Zersetzungsreaktion zu Magnetit hingegen erst bei 480°C [33].

$$\mathrm{FeSO_4 \cdot 7\ H_2O(s) \rightarrow FeSO_4(s) + 7\ H_2O} \tag{22}$$

$$\mathrm{FeSO_4(s) \rightarrow \frac{1}{2} Fe_3O_4(s) + SO_2 + \frac{1}{3} O_2} \tag{23}$$

Chlor

Der Anteil von NaCl am gesamten Chlorgehalt von Kohle liegt in der Regel zwischen 70 – 80% [32, 34]. Das Natriumchlorid verdampft schnell bei der Pyrolyse der Kohle und liegt dann in gasförmiger Form vor (Gl. 24). Das gasförmige Natriumchlorid kann über Reaktionen mit Aluminiumsilikaten in der Flugasche wieder gebunden werden. Die Produkte dieser Reaktion sind Nephelin und Wasserstoffchlorid (vgl. Gl. 25) [35]. Die sekundäre Einbindung von NaCl muss berücksichtigt werden, da über diesen Reaktionsweg Chlor aus der Gasphase in fester Form gebunden wird und somit nicht mehr zur Verursachung korrosiver Atmosphären zur Verfügung steht.

$$\mathrm{NaCl\ (s) \rightarrow NaCl\ (g)} \tag{24}$$

$$\mathrm{2\ NaCl(g) + H_2O + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow 2\ NaAlSiO_4 + 2\ HCl\ (g)} \tag{25}$$

<u>Organisch gebunden</u>

Neben der Betrachtung der zuvor genannten anorganisch gebundenen Schwefel- und Chlorverbindungen muss auch die Freisetzung aus der organischen Substanz beschrieben werden. Der Schwefel in den aliphatischen, aromatischen und thiophenischen Ketten wird während der Pyrolyse und Verbrennung vor allem in Form gasförmiger Verbindungen freigesetzt. Zur Beschreibung dieser Prozesse wird vereinfachend angenommen, dass der gesamte organisch gebundene Schwefel während der Pyrolyse in Form von H_2S entweicht. Dieses Verhalten wurde in experimentellen Untersuchungen zur Freisetzung von Schwefel bei der Kohlepyrolyse beobachtet [36, 37]. Ähnliches Verhalten zeigt das organisch gebundene Chlor. Im Modell wird daher die Annahme getroffen, das das Chlor als HCl bei der Pyrolyse entweicht. Dazu werden diese Vorgänge in das bestehende Pyrolysemodell von ESTOS integriert.

Numerisches Modell der Mineralumwandlung

In diesem Abschnitt wird das Reaktionsmodell der Mineralumwandlungen und die verwendeten kinetischen Daten vorgestellt. Bei der Mineralumwandlung im Brennraum laufen verschiedene Prozesse ab. Die heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen, sowie die Zersetzung von Feststoffen unterscheiden sich dabei deutlich von einfachen Gasreaktionen. Heterogene Reaktionen laufen normalerweise nur in eine Richtung ab, die Rückreaktion ist nur durch Änderung des Prozesstyps möglich. Zur Beschreibung der Prozesse wird wie bei der Kohleverbrennung ein kinetischer Ansatz gewählt, jedoch ist ein Arrhenius-Ansatz alleine nicht ausreichend. Die Reaktionsrate hängt neben den Arrhenius-Parametern auch von den Konzentrationen der Stoffe, dem Durchmesser der Partikel, den Partialdrücken beteiligter Gase und anderen Größen ab. Für die hier betrachteten Reaktionen sind in der Literatur ausreichend kinetische Daten zu finden. Diese werden zusammen mit einem geeigneten Reaktionsmodell verwendet. Bei der Modellierung wird die Annahme getroffen, dass die Partikel porös sind und daher die Gaskomponenten ohne Druckverlust ins Partikelinnere gelangen. Ebenso wird davon ausgegangen, dass Reinkohle und Mineralien nicht miteinander reagieren.

Ein beliebiger chemischer oder physikalischer Umwandlungsprozess kann mit dem allgemeinen Umwandlungsmodell nach Gl. (26) unabhängig vom Prozesstyp beschrieben werden [44].

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{dt}} = \mathrm{K} \cdot \mathrm{f}(\alpha) \tag{26}$$

α steht hier für den Reaktionsfortschritt der Reaktion und *K* ist die Umwandlungskonstante. α kann auf unterschiedliche Weise definiert werden. Eine Möglichkeit ist der Definition ist über den Volumenanteil des Feststoffs:

$$\alpha = \frac{\mathrm{V_0} - \mathrm{V_t}}{\mathrm{V_0} - \mathrm{V_{final}}} \tag{27}$$

V_0 ist hier die Anfangsvolumenanteil des Feststoffs, V_t der aktuelle Volumenanteil und V_{final} der finale Volumenanteil nach Ende der Reaktion. Unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung wird V_{final} gleich null gesetzt. Die Umwandlungskonstante *K* ist eine Funktion der Reaktionskinetik, der Aufheizrate, der Temperatur und der Partialdrücke der beteiligten Gase. Die Umwandlungskonstante wird zum Teil zur Vereinfachung jedoch mittels eines Arrhenius-Ansatzes mit kinetischen Daten aus der Literatur berechnet. Die Funktion $f(\alpha)$ aus Gleichung (26) beschreibt den vorliegenden Reaktionstyp beziehungsweise die physikalischen und chemischen Vorgänge. Es existiert eine Reihe einfacher Modelle, die zur Beschreibung solcher Vorgänge genutzt werden, welche nur von einem physikalischen oder chemischen Prozess dominiert werden. Wenn mehrere Prozesse parallel ablaufen, muss ein komplexeres Modell gewählt werden.

Zur Beschreibung der vorliegenden heterogenen Reaktionen wird ein einfaches Modell, *Fn* (Formalkinetik n-ter Ordnung) gewählt. Die Funktion $f(\alpha)$ der Formalkinetik n-ter Ordnung lautet:

$$\mathrm{f}(\alpha) = (1-\alpha)^{\mathrm{n}} \tag{28}$$

Die Gleichungsform basiert auf einer Analogie zur Gleichung einer chemischen Reaktion im Gaszustand. Neben der Formalkinetik kommt noch ein zweites Modell zum Einsatz. Dieses wird normalerweise zur Modellierung von Keimbildung und Wachstum herangezogen, kann aber auch Vorgänge der Kristallation und Zersetzung beschreiben. Es ist auch unter der Bezeichnung JMAK-Modell bekannt. Die Modellgleichung lautet:

$$\mathrm{f}(\alpha) = \mathrm{n} \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{(\mathrm{n}-1)/\mathrm{n}} \tag{29}$$

In dieser Gleichung ist *n* eine Modellkonstante, die abhängig von der Dimensionalität und der Geschwindigkeit des Keimwachstums ist. Hier wird auf Werte aus der Literatur zurückgegriffen. Alle heterogenen Reaktionen der Mineralumwandlung, die in dieser Arbeit Beachtung finden, werden mit der Formalkinetik modelliert. Die Entwässerungsvorgänge von Gips und Melanterit werden mit einem JMAK-Modell beschrieben [45].
Zur Bestimmung der Umwandlungskonstanten wird ein Arrhenius-Ansatz mit kinetischen Daten aus der Literatur verwendet. Die Form der Gleichung zur Berechnung von *K* lautet:

$$\mathrm{K} = \mathrm{A} \cdot \exp\left(-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R} \cdot \mathrm{T}}\right) \cdot \mathrm{p_i} \tag{30}$$

Hier steht *A* für den präexponentiellen Faktor, *R* für die allgemeine Gaskonstante und *E* für die Aktivierungsenergie der Reaktion. p_i steht für den Partialdruck eines an der Reaktion beteiligten Gases. Der präexponentielle Faktor für diese Form der Gleichung muss die Einheit $\frac{1}{Pa \cdot s}$ haben. Für die Oxidationsvorgänge von Pyrit und Pyrrhotin werden folgende Werte verwendet:

Tabelle 17: Kinetische Parameter für die Pyrit- und die Pyrrhotin-Oxidation

	$A\left[\frac{1}{Pa \cdot s}\right]$	$E\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
Pyrit-Oxidation (Gl.(16)	$1{,}7 \cdot 10^{8}$	$87{,}9$
Pyrrhotin-Oxidation (Gl.(15)	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$92{,}5$

Bei beiden Reaktionen wird zusätzlich der Sauerstoffpartialdruck berücksichtigt [33]. Bei der Zersetzung von Pyrit unter Sauerstoffmangel (vgl. Gl. (14) wird folgender Ansatz nach [46] verwendet:

$$\mathrm{K} = 159{,}9 \cdot \exp\left(-\frac{11070}{\mathrm{T}}\right) \tag{31}$$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung von Pyrrhotin unter inerten Bedingungen (vgl. Gl. (17) lautet:

$$\mathrm{K} = 1{,}861 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{653{,}9}{\mathrm{T}}\right) \tag{32}$$

Als nächstes werden die Werte für die Gipszersetzung angegeben [33]. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor können folgender Tabelle entnommen werden:

Tabelle 18: Kinetische Parameter für die Gips-Reaktionen

	$A\ \left[\frac{1}{s}\right]$	$E\ \left[\frac{kJ}{mol}\right]$
Gips-Entw. Gl. (19	$3{,}2 \cdot 10^{15}$	120
Anhydrit-Zers. Gl. (20	$5{,}24 \cdot 10^{14}$	$506{,}2$
Anhydrit-Zers. Gl. (21	$2{,}2 \cdot 10^{14}$	330

Als dritte schwefelhaltige Substanz wurde Melanterit für das Modell ausgewählt. Der Umwandlungsprozess wurde in die Modellbildung einbezogen, bei den Simulationen konnten die Reaktionen aber bisher noch nicht berücksichtigt werden. Für die Berechnung der Umwandlungskonstante der Entwässerung (vgl. Gl.(22) ist folgende Funktion vorgesehen:

$$\mathrm{K} = \left(\frac{\beta_\mathrm{t}}{\beta_{\mathrm{t},0}}\right)^{0{,}293622} \cdot \left(\frac{\mathrm{p}_{\mathrm{O}_2}}{\mathrm{p}_0}\right)^{0{,}010763} \cdot 103990964{,}7 \cdot \exp\left(-\frac{9793{,}699}{\mathrm{T}}\right)\ \left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right] \tag{33}$$

Für die Zersetzung des Eisensulfats (vgl. Gl. (23) soll eine ähnliche Fit-Funktion verwendet werden:

$$\mathrm{K} = \left(\frac{\beta_\mathrm{t}}{\beta_{\mathrm{t},0}}\right)^{0{,}3308} \cdot \left(\frac{\mathrm{p}_{\mathrm{O}_2}}{\mathrm{p}_0}\right)^{-0{,}403635} \cdot \left(\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_0}\right)^{2{,}5825} \cdot 8919 \cdot \exp\left(-\frac{44093{,}8}{\mathrm{T}}\right)\ \left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right] \tag{34}$$

In den Formeln steht β_t für die Aufheizrate, p_{o2} für den Sauerstoff-Partialdruck und *T* für die Temperatur. Als Bezug für die Aufheizrate $\beta_{t,0}$ wird in diesem Ansatz $1\,\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{s}}$ eingesetzt. Der Bezugsdruck p_0 beträgt 1 bar und die Bezugstemperatur $1\ \mathrm{K}$ [46].

Die Verdampfung von NaCl wird mit einem Arrhenius-Ansatz modelliert. Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 19 aufgeführt. Die sekundäre Einbindung von NaCl in die Flugasche (vgl. Gl. 25) wird in Abhängigkeit der Partikeloberfläche A_P und der Masse von Metakaolinite m_{kao} berechnet:

$$\frac{\mathrm{dm_{kao}}}{\mathrm{dt}} = -\mathrm{k_{eff}} \cdot \mathrm{A_P} \cdot \mathrm{m_{kao}} \tag{35}$$

Die Reaktionsrate ist einerseits durch die Diffusion von NaCl in die Partikel, ausgedrückt durch k_D, und andererseits durch die chemische Reaktionsrate k_{ch} limitiert. Ein weiterer Einflussfaktor ist der Partialdruck von NaCl p_{NaCl}. Die effektive Reaktionsrate k_{eff} ergibt sich dann zu:

$$\mathrm{k_{eff}} = \frac{\mathrm{k_{ch}} \cdot \mathrm{k_D}}{\mathrm{k_{ch}} + \mathrm{k_D}} \cdot \mathrm{p_{NaCl}} \tag{36}$$

Die Diffusionsrate von Natriumchlorid wird nach Gleichung (37) bestimmt:

$$k_D = \frac{2\, M_{meta} \cdot D_{NaCl}}{d_P \cdot R \cdot T_P} \tag{37}$$

Darin ist M_{meta} die molare Masse von Metakaolinit, d_P der Partikeldurchmesser, R die allgemeine Gaskonstante und T_P die Partikeltemperatur. Der Diffussionskoeffizient von NaCl ist gegeben durch:

$$D_{NaCl} = 1{,}425 \cdot 10^{-10} \cdot T^{1{,}88} \tag{38}$$

Die chemische Reatkionsrate k_{ch} wird mit einem Arrhenius-Ansatz berechnet. Die Parameter sind in Tabelle 19 gegeben.

Tabelle 19: Kinetische Parameter für die NaCl-Verdampfung und Einbindung

	A	$E\ \left[\frac{J}{kmol}\right]$
NaCl-Verdampfung	$8{,}2 \cdot 10^9 \frac{1}{s}$	$239 \cdot 10^6$
Sekundäre Einbindung	$2{,}548\ \frac{kg}{m^2 s Pa}$	$4{,}1462 \cdot 10^7$

Gasphasen-Reaktionsmechanismus

Bei der Kohleverbrennung laufen neben den heterogenen Reaktionen eine Vielzahl von homogenen Reaktionen in der Gasphase ab. Die Beschreibung dieser Reaktionen mit einem detaillierten Mechanismus ist beispielsweise zur verlässlichen Bestimmung der Konzentration von Kohlenstoffmonoxid notwendig. Ebenso ist ein detaillierter Mechanismus für die Reaktionen der Kohlenwasserstoffe die Basis für die Bestimmung der Konzentrationen der schwefel- und chlorhaltigen Gase. Dafür muss zusätzlich ein detaillierter Reaktionsmecha-

nismus hinterlegt werden, der die Reaktionen der Schwefel- und Chlorspezies beschreibt. Da diese Reaktionen stark vom Auftreten bestimmter Radikale und kurzlebiger Kohlenwasserstoffe abhängt, ist eine getrennte Betrachtung der Kohlenwasserstoff-Chemie und der Schwefel- sowie Chlorchemie nicht möglich. Da im Pyrolysemodell zur Vereinfachung alle gasförmigen Kohlenwasserstoffe, die bei der Pyrolyse freigesetzt werden, durch Methan ersetzt werden, wird ein Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Methanverbrennung genutzt. Für die Schwefel-Chemie wird ein Mechanismus herangezogen, der an der Universität Leeds entwickelt wurde [38], wobei aus diesem eine Reihe von Spezies entfernt wurden, die für die hier durchgeführten Untersuchungen keine Relevanz haben. Dies sind vor allem solche Stoffe, die nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten und einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Konzentrationen der im Fokus stehenden Spezies SO_2, H_2S und COS haben. Dazu wurden in der Vergangenheit Untersuchungen am EST durchgeführt [39]. Der Mechanismus enthält 44 Reaktionen und folgende Schwefel-Spezies: S, SH, H_2S, SO, SO_2, S_2, COS, HSO, HS_2. Die Reaktionen der Chlorspezies wird mit einem Reaktionsmechanismus auf Basis der Arbeit von Pelucchi et al. [40] beschrieben. Durch die Aufnahme von gasförmigen NaCl müssen nun auch Reaktionen gasförmiger Natriumspezies berücksichtigt werden. Dazu werden Reaktionen zur Beschreibung des Na/H/O-Systems sowie des Na/H/O/Cl-Systems aufgenommen. Als Basis dient der Reaktionsmechanismus von Glarborg et al. [41].

Um den Rechenaufwand zu minimieren, wurde ein möglichst kompakter Mechanismus für die Kohlenwasserstoff-Chemie gesucht, der trotz der Kompaktheit akkurate Ergebnisse liefert. Der Schwefel-Mechanismus wurde nicht wesentlich verändert im Vergleich zu älteren Modellversionen. Eine genauere Beschreibung ist in [42] zu finden. In der Literatur ist eine Vielzahl reduzierter Reaktionsmechanismen für die Methan-Verbrennung verfügbar. Diese basieren oftmals auf dem GRI-Mechanismus [43]. Dieser beinhaltet 41 Spezies und umfasst 217 Elementarreaktionen. Es wurden drei reduzierte Mechanismen ausgewählt mit dem Ziel, die Gesamtanzahl der Reaktionen unter 150 zu halten. Um sicher zu stellen, dass mit dem reduzierten Mechanismus valide Ergebnisse erzielt werden können, wurde ein Testfall simuliert. Dazu wurde ein 2D-Modell einer kleinen Brennkammer herangezogen. Mit dem GRI-Mech 3.0 wurde eine Referenzlösung berechnet, mit der die Ergebnisse, die mit den reduzierten Mechanismen erzielt wurden, verglichen werden können. So kann sichergestellt werden, dass bei der Verwendung eines vereinfachten Mechanismus bei den Konzentrationen wichtiger Spezies keine großen Abweichungen auftreten. Der gesamte Reaktionsmechanismus ist im Anhang zu finden.

Überprüfung der Implementierung/ Plausibilität

Das um die Mineralumwandlung der schwefelhaltigen Spezies erweiterte ESTOS wurde auf Funktionalität und Plausibilität getestet. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Für den ersten Validierungsschritt wurden mehrere Simulationen von Versuchen mit Kohle im Flugstromreaktor des EST durchgeführt. Bei den Versuchen mit dem Flugstromreaktor wurde eine Steinkohle (Calenturitas) bei Luftzahlen zwischen 0,6 und 1,2 verbrannt.

Für die Kohle wurden die Zusammensetzung sowie eine Elementaranalyse und eine Oxidanalyse bestimmt.

Tabelle 20: Brennstoffanalyse der Steinkohle

	$x_i \left[\frac{kg}{kg\ Kohle}\right]_{roh}$
Wasser	0,035
Asche	0,1112
C	0,667
H	0,0434
N	0,0145
S	0,0095
Rest	0,1197

Ausgehend von der Ascheoxidanalyse wird mit dem Programm A2M, wie in Abschnitt 1 beschrieben, eine wahrscheinliche Mineralzusammensetzung der Rohkohle berechnet, die die Randbedingungen für die Simulation vorgibt. Für die Steinkohle werden Pyrit und Gips als schwefelhaltige Mineralien angenommen. Es werden Massenanteile x_i der Mineralien bezogen auf die Rohkohle entsprechend folgender Tabelle berechnet:

Tabelle 21: Massenanteile von Pyrit und Gips

	$x_i \left[\frac{kg}{kg\ Kohle}\right]_{roh}$
Pyrit	0,00078
Gips	0,00088

In der Simulation werden vier verschiedene Partikelgrößen mit einem Massenanteil von jeweils 25% verwendet, die Durchmesser sind Tabelle 22 zu entnehmen. Die Durchmesser wurden basierend auf den Ergebnissen einer Siebanalyse ermittelt. Ausgehend von der jeweiligen Kohlezusammensetzung werden die stöchiometrischen Koeffizienten der Pyrolyse berechnet. Dazu wird die Verbrennung aschefreier und trockener Kohle zu Grunde gelegt. Es wird angenommen, dass der gesamte organisch gebundene Schwefel während der Pyrolyse als Schwefelwasserstoff freigesetzt wird. Der stöchiometrische Koeffizient von Schwefelwasserstoff ergibt sich aus der gesamten Menge des Schwefels in der Kohle abzüglich des in den berücksichtigten Mineralen gebundenen Schwefels.

Tabelle 22: Partikelgrößen der Kokspartikel

	[µm]
Char1	76,9
Char2	87,1
Char3	110,1
Char4	167,1

Auf diese Weise ist sichergestellt, dass der gesamte Schwefelgehalt der Kohle berücksichtigt wird. Der Brennstoffmassenstrom beträgt bei allen Versuchen 200 g/h. Um die Luftzahl zu verändern, wird der Luftmassenstrom variiert. Die Temperatur am Einlass beträgt 23 °C. Als Turbulenzmodell wird das $k-\epsilon$ - Modell mit den Standardeinstellungen verwendet. Die Strahlung wird mit dem P1-Modell modelliert. Der Absorptionskoeffizient des Gases und der Partikel wird mittels ESTOS berechnet und an Fluent übergeben. Das Gitter besteht aus 10.000 Zellen mit einer räumlichen Auflösung von ca. 1 mm am Anfang des Rohres und einem deutlich gröberen Gitter am Ende des Rohres.

Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse der Simulationen vorgestellt. Als erstes werden das Temperatur- und das Geschwindigkeitsprofil im Reaktionsrohr des Flugstromreaktors bei der Luftzahl 1,0 aufgezeigt. Da sich die Ergebnisse in diesen Punkten bei Variation der Luftzahl nicht wesentlich ändern, wird auf die Darstellung der Profile bei den anderen Luftzahlen verzichtet.

In Abbildung 66 in der oberen Kontur ist das Temperaturprofil im oberen Teil des Reaktionsrohrs bei der Kohleverbrennung dargestellt. Zur besseren Darstellung ist das Rohr, das normalerweise senkrecht steht, in der Abbildung um 90° gedreht. Links befindet sich der Einlass und die untere, horizontale Kante ist die Symmetrieachse. Es wird die Rotationssymmetrie des Rohres ausgenutzt, um die Anzahl der benötigten Gitterzellen zu reduzieren. Entsprechend ist nur eine Hälfte des Rohres abgebildet. Man erkennt in blau den kalten Eingangs-

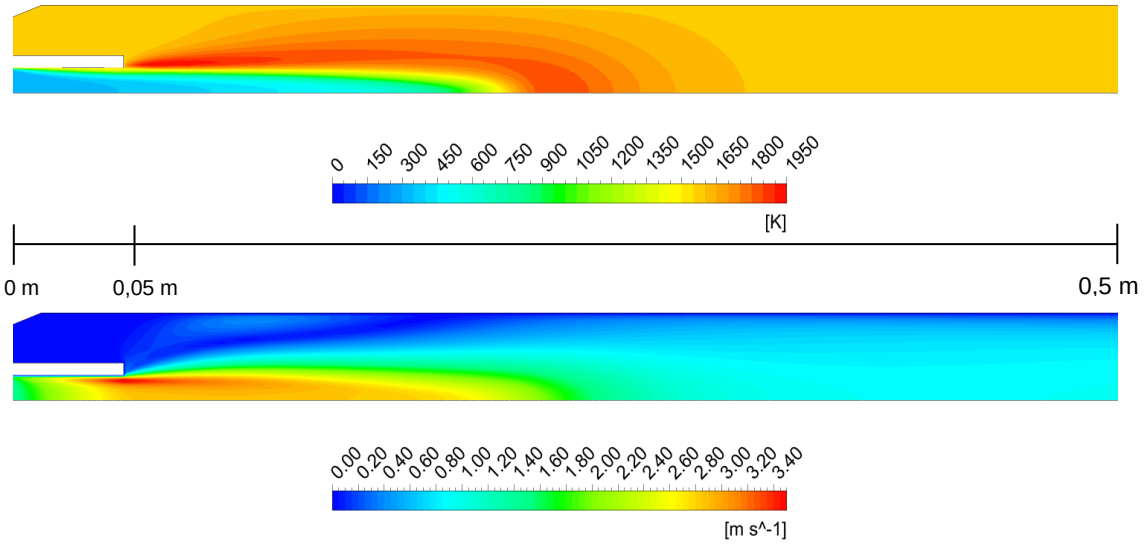


Abbildung 66: Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil bei λ=1,0

strom des Kohlestaub-Luft-Gemisches. Da das Reaktionsrohr von außen konstant auf 1300°C geheizt wird, erwärmt sich die Kohle sehr schnell und die Pyrolyse sowie die Verbrennung setzten ein. Anhand der roten Temperaturbereiche kann man die Kontur der Flamme abschätzen. Hier treten Höchsttemperaturen von 1700°C auf. Nach der Flammenzone herrscht eine konstante Temperatur von 1300°C durch die äußere Beheizung.

In Abbildung 66 in der unteren Kontur ist das Geschwindigkeitsprofil zu sehen. Die Abbildung zeigt den Betrag der Geschwindigkeit der Strömung im oberen Teil des Reaktionsrohres bei der Luftzahl 1,0. Sie nimmt im Bereich der Injektorlanze zu, bis sie an deren Ende die maximale Geschwindigkeit von 3,49 m/s erreicht. Danach reduziert sich die Geschwindigkeit im Bereich der Querschnittserweiterung. Ab einem Abstand von 0,9 m von der Injektorlanze beträgt die Geschwindigkeit noch 0,85 m/s und bleibt bis zum Ende des Rohres konstant. In diesem Bereich nimmt die Geschwindigkeit in radialer Richtung ausgehend von der Symmetrieachse leicht ab. Bei den anderen Simulationen stellt sich dieselbe Strömung ein. Auf Grund des steigenden Massenstroms nehmen mit zunehmender Luftzahl lediglich die Geschwindigkeit in der Injektorlanze, die maximale Geschwindigkeit am Ende der Injektorlanze und die Geschwindigkeit im restlichen Rohr leicht zu. Der Bereich, in dem die Verbrennung abläuft, wird mit steigendem Massenstrom länger. Analog werden die Beträge der Geschwindigkeiten kleiner, wenn die Luftzahl und somit der Massenstrom verringert werden. In diesem Fall verkürzt sich die Verbrennungszone.

Als nächstes soll der Verlauf der Kohleverbrennung anhand der Spezieskonzentrationen und –massenanteile aufgezeigt werden. In den folgenden Diagrammen ist auf den Abszissen die axiale Koordinate entlang der Symmetrieachse aufgetragen. Auf den Ordinaten die Massen- bzw. Volumenanteile der Stoffe entlang der Symmetrieachse. In Abbildung 67 sind die Massenanteile von Kohle, Asche und Koks im oberen Teil des Reaktionsrohres dargestellt. Das Rohr hat eine Länge von 2,21 m, die Verbrennung ist jedoch nach 0,5 m abgeschlossen. Auf der linken Ordinate sind die Massenanteile von Kohle und Asche aufgetragen. Der Anteil von Kohle beträgt etwas mehr als 0,08 kg/kg$_{ges}$ im Eingangsstrom, der von Asche etwas über 0,01 kg/kg$_{ges}$. Nach Einsetzten der Pyrolyse sinkt der Massenanteil von Kohle sehr schnell und die Anteile der vier Koksklassen steigen an. Diese sind auf der rechten Ordinate aufgetragen. Die Werte liegen zwischen 0,0048 kg/kg$_{ges}$ und 0,0062 kg/kg$_{ges}$.

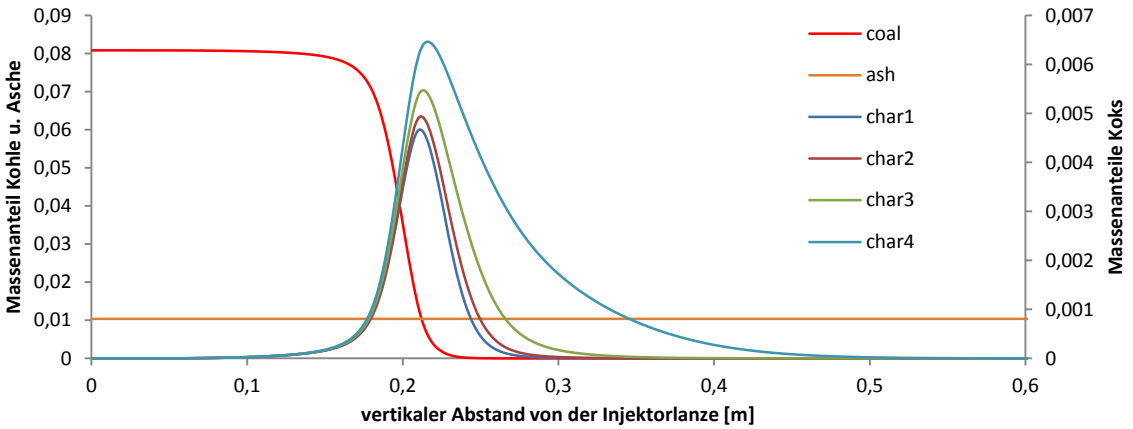


Abbildung 67: Massenanteile von Kohle, Asche und Koks bei λ=1,0

Jede Klasse hat eine andere Partikelgröße, wobei mit steigender Klassennummer die Durchmesser größer werden. Man erkennt gut die Abhängigkeit der Verbrennung von der Partikelgröße an der schnelleren Abnahme der Massenanteile der kleineren Partikel. Der Massenanteil von Asche bleibt über die gesamte Länge des Rohres konstant, da die Asche als inert behandelt wird. Die schwefelhaltigen Mineralien werden gesondert behandelt. Die Verläufe der Massenanteile der Kohle und des Koks unterscheiden sich bei den verschiedenen Luftzahlen kaum. Daher wird darauf verzichtet, die Verläufe für die anderen Luftzahlen zu diskutieren.

Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse für die wichtigsten Gase bei $\lambda = 1{,}0$ aufgezeigt. Im Eingangsstrom beträgt der Volumenanteil von Sauerstoff 20,7 %, der von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wird zu null gesetzt. Die Verläufe sind in Abbildung 68 abgebildet. Bei Einsetzten der Verbrennung nimmt der Volumenanteil von Sauerstoff analog zu den Massenanteilen von Koks ab und der Anteil von Kohlenstoffdioxid steigt an auf 17,2 %. Da bei der Pyrolyse und bei der Vergasungsreaktion von Koks mit Kohlenstoffdioxid etwas Kohlenstoffmonoxid freigesetzt wird, ist bei 0,2 m und 0,25 m eine geringe Menge zu erkennen. Auf Grund des ausreichenden Sauerstoffangebots wird das Kohlenstoffmonoxid

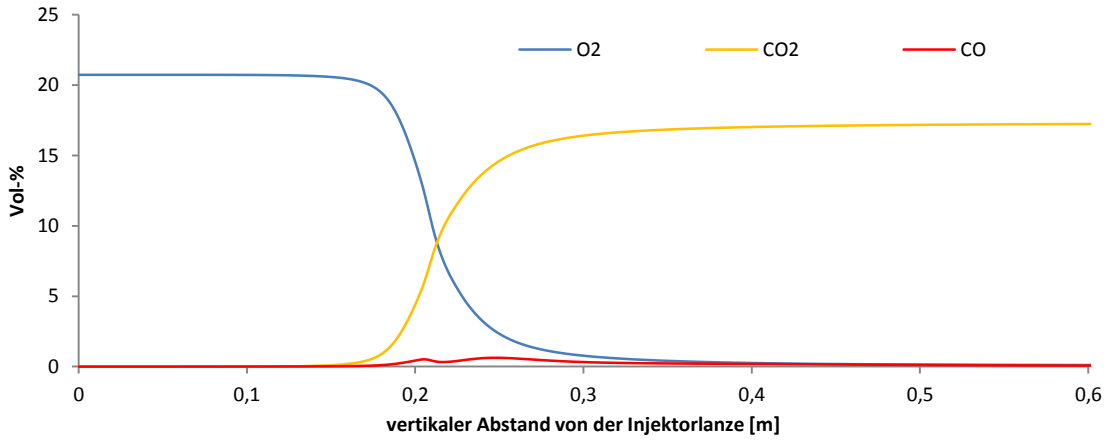


Abbildung 68: Volumenanteile von O_2, CO, CO_2 bei λ=1,0

sofort oxidiert, der Anteil fällt auf null. Die Volumenanteile dieser drei Gase ändern sich im weiteren Verlauf des Rohres nicht mehr bedeutend. Die Volumenanteile werden trocken und ohne Feststoffbeladung angegeben.

Der Verlauf der Volumenanteile bei der Luftzahl 0,8 ist in Abbildung 69 abgebildet. Man erkennt im Vergleich zu stöchiometrischen Bedingungen einen deutlichen Anstieg des Volumenanteils von Kohlenstoffmonoxid. Der erste Peak bei der Pyrolyse ist bereits höher, da weniger oxidiert wird. Danach steigt die Menge an Kohlenstoffmonoxid durch die Vergasungsreaktion des Koks mit Kohlenstoffdioxid. Daher nimmt der Anteil von Kohlenstoffdioxid bei 0,23 m etwas ab. Trotz der unterstöchiometrischen Bedingungen wird der gesamte Koks umgesetzt. Durch den Sauerstoffmangel kann das Kohlenstoffmonoxid nicht oxidiert werden. Der Volumenanteil bleibt im unteren Teil des Rohres relativ konstant und beträgt 7,6 %. Der Anteil von Kohlenstoffdioxid beträgt nur noch 12,7 %. Unter stark unterstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 0{,}6$) übersteigt der Volumenanteil von Kohlenstoffmonoxid mit 17,2 % den

von Kohlenstoffdioxid mit 7,1 % deutlich. Auch hier wird der gesamte Koks durch die Vergasungsreaktion umgesetzt.

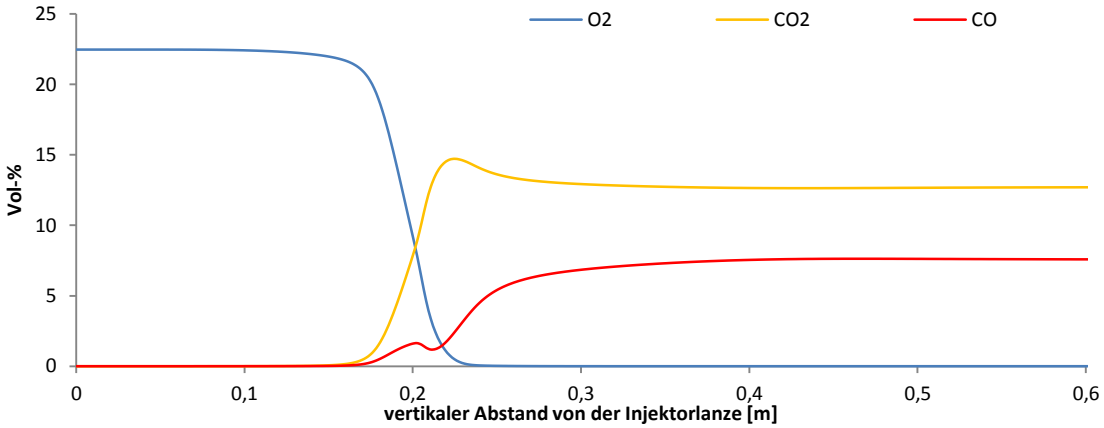


Abbildung 69: Volumenanteil von O_2, CO, CO_2 bei λ=0,8

Die Mineralumwandlung findet vollständig in der Verbrennungszone statt. Daher ist wiederum nur der obere Teil des Rohres bis 0,6 m dargestellt. Im folgenden Diagramm Abbildung 70 sind die Massenanteile von Pyrit, Eisen und Magnetit auf der rechten Ordinate und der Massenanteil von Pyrrhotin auf der linken Ordinate aufgetragen. Sobald der Pyrit einen Bereich mit ausreichend hoher Temperatur erreicht hat, setzten die Reaktionen ein. Ein Teil des Pyrits reagiert zu Pyrrhotin und der Rest wird direkt zu Magnetit oxidiert. Da bei der Luftzahl 1,0 ein hohes Sauerstoffangebot vorliegt, entsteht nur wenig Pyrrhotin, welches ebenfalls zu Magnetit oxidiert wird. Dadurch bleibt der Massenanteil um ein vielfaches kleiner als der der anderen Spezies. Es entsteht nur eine geringe Menge Eisen, da diese Reaktion nur unter Sauerstoffmangel abläuft. Die Oxidation von Eisen ist nicht berücksichtigt.

Der zweite Mineralkomplex umfasst die Zersetzung von Gips. Die Massenanteile der Spezies sind in Abbildung 71 zu sehen. Der erste Schritt ist die Entwässerung des Gipses, wobei Anhydrit entsteht. Da der Vorgang schon bei niedrigen Temperaturen abläuft, wird der Massenanteil von Gips knapp nach 0,1 m zu null. Entsprechend steigt der Massenanteil von

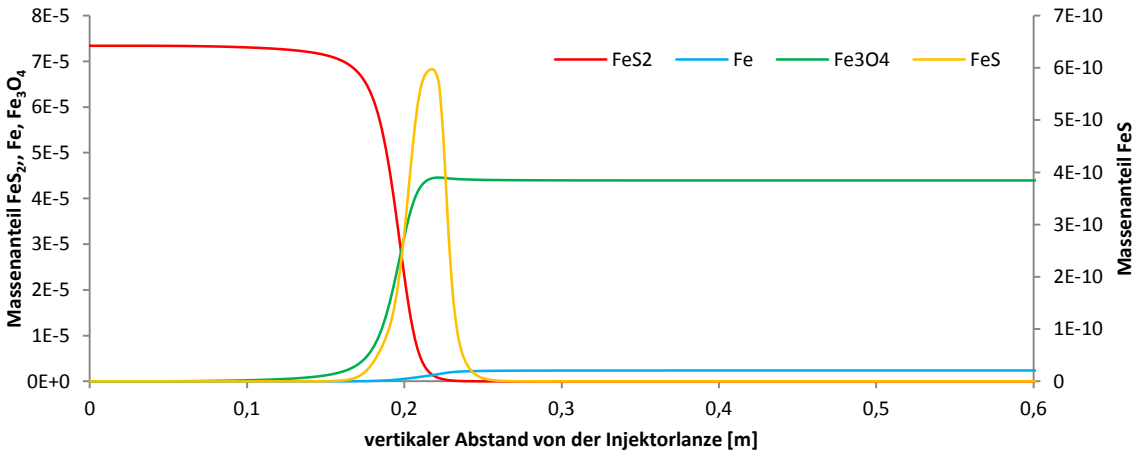


Abbildung 70: Massenanteile von Pyrit, Pyrrhotin, Eisen und Magnetit

Anhydrit an. Das Anhydrit reagiert größtenteils zu Calciumsulfid, es entsteht kaum Calciumoxid, trotz des hohen Sauerstoffangebots. Für den restlichen Teil des Reaktionsrohres werden die Massenanteile der Mineralspezies nicht gezeigt, da dort keine Reaktionen mehr ablaufen und sich die Verläufe daher nicht mehr ändern.

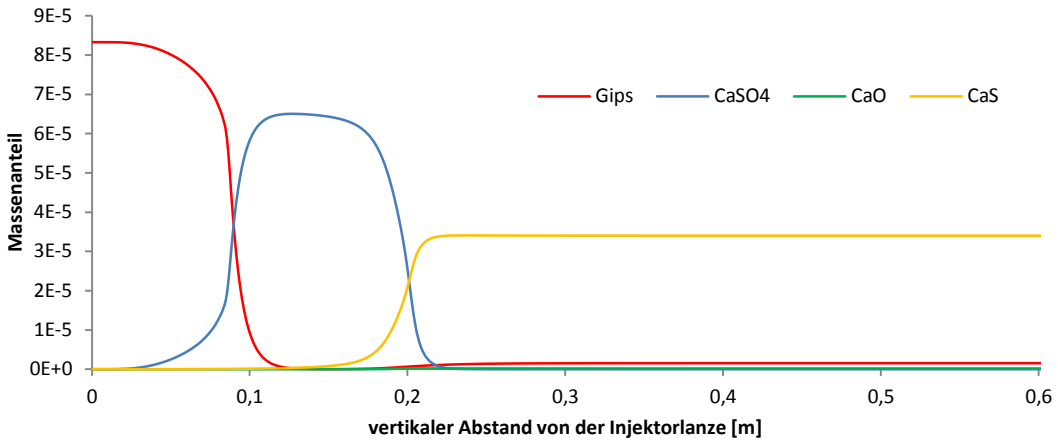


Abbildung 71: Massenanteile von Gips, Anhydrit, Calciumoxid und Calciumsulfid

Als nächstes werden die Konzentrationen der schwefelhaltigen Gase beschrieben. Eine im Hinblick auf Hochtemperaturkorrosion wichtige Spezies ist der Schwefelwasserstoff. Im Bereich der Pyrolyse sieht man bei stöchiometrischer Verbrennung (vgl. Abbildung 72) einen niedrigen Peak von Schwefelwasserstoff von 45 ppm, da der organisch gebundene Schwefel als Schwefelwasserstoff freigesetzt wird. Dieser wird sofort zu Schwefeldioxid oxidiert. Der Volumenanteil von Schwefeldioxid steigt in der Verbrennungszone rapide auf den Endwert von 927 ppm. Das Schwefeldioxid stammt zum einem aus der Oxidation des Schwefelwasserstoffs und zum anderen aus den Mineralumwandlungen. Schwefelmonoxid tritt nur in geringen Mengen von wenigen ppm auf. Bei überstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 1{,}2$) sehen die Verläufe ähnlich aus. Der Peak von Schwefelwasserstoff erreicht nur noch 25 ppm und der Endwert von Schwefeldioxid liegt bei 767 ppm. Die Werte sind auf Grund des höheren Luftmassenstroms geringer, da sie nur Volumenanteile und keine absoluten Werte wiedergeben.

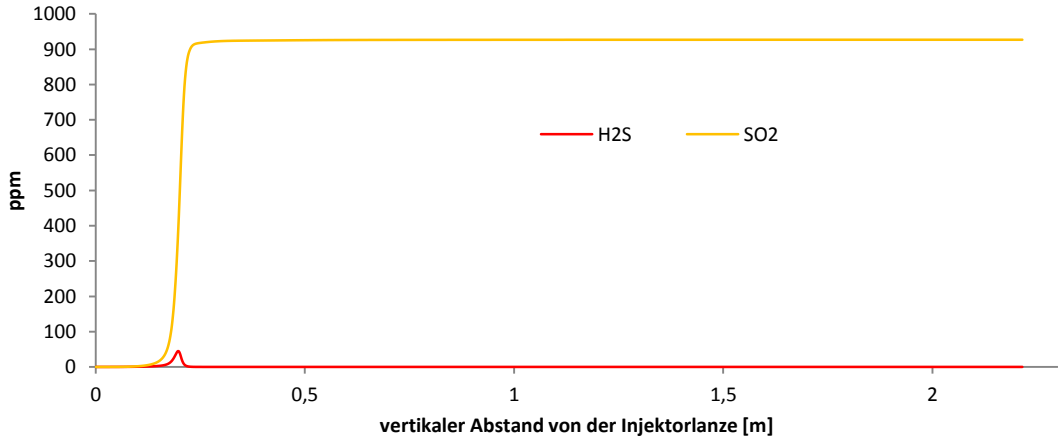


Abbildung 72: Volumenanteile von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid bei λ=1,0

Betrachtet man zum Vergleich die Verläufe bei unterstöchiometrischen Bedingungen in Abbildung 73, erkennt man einen höheren Peak von Schwefelwasserstoff bei der Pyrolyse von 93 ppm, nach einem kurzen Abfall auf null steigt der Anteil auf 342 ppm. Der Volumenanteil von Schwefeldioxid springt durch die Oxidation in der Verbrennungszone auf 1100 ppm und fällt dann auf 575 ppm ab. Wie man sieht, reagiert auf Grund des Sauerstoffmangels das Schwefeldioxid zu Schwefelwasserstoff. Der Sauerstoffmangel macht sich auch in Form von Schwefelmonoxid bemerkbar. Der Volumenanteil im Reaktionsrohr beträgt rund 27 ppm (vgl. Abbildung 74). In der Verbrennungszone beträgt der Anteil bis zu 38 ppm.

Weiter typisch für unterstöchiometrische Bedingungen ist das Auftreten von Cabonylsulfid. Es zeigt sich ein Peak von 35 ppm am Anfang der Verbrennungszone, das Carbonylsulfid wird aber schnell wieder oxidiert. Anschließend steigt der Volumenanteil durch den Sauerstoffmangel wieder an. Im weiteren Verlauf des Rohres beträgt er rund 40 ppm. Bei stark unterstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 0{,}6$) tritt Schwefelmonoxid mit über 100 ppm am Anfang des Rohres auf, fällt dann aber auf 10 ppm ab. Das Carbonylsulfid nimmt Konzentrationen bis zu 46 ppm an. Die Konzentration von Schwefeldioxid fällt auf 20 ppm ab, entsprechend steigt die Konzentration von Schwefelwasserstoff auf 1200 ppm im unteren Bereich des Rohres. Herrschen überstöchiometrische Bedingungen ($\lambda = 1{,}2$), tritt Carbonylsulfid in keinen nennenswerten Mengen auf.

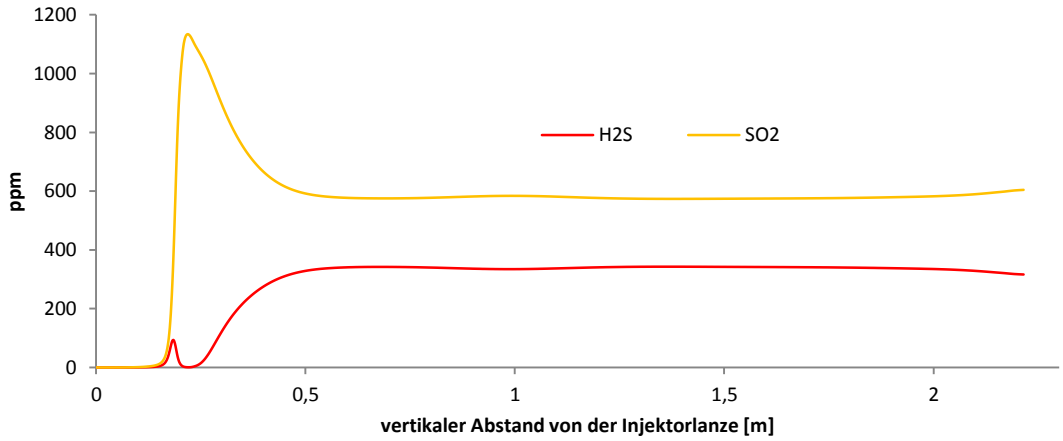


Abbildung 73: Volumenanteile von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid bei λ=0,8

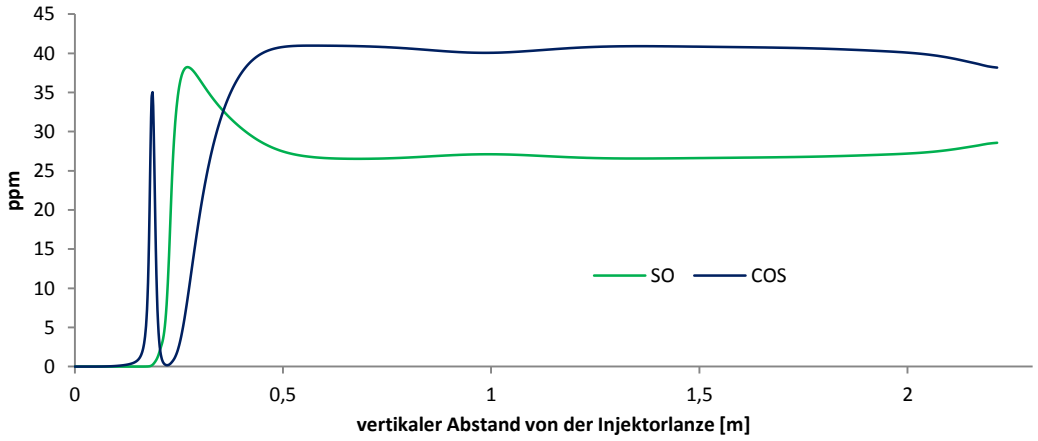


Abbildung 74: Volumenanteile von Schwefelmonoxid und Carbonylsulfid bei λ=0,8

Die Simulationen der Kohleverbrennung im Flugstromreaktor haben gezeigt, dass das Modell sowohl bei überstöchiometrische, stöchiometrischen, sowie bei unterstöchiometrischen Bedingungen plausible Ergebnisse liefert. Die Messungen der Gase bei der Verbrennung im Flugstromreaktor liefern für die korrosiven Gase durchweg deutlich niedrigere Werte als berechnet wurden. Dies kann auf eine Anreicherung der Asche mit unverbranntem Kohlenstoff und dadurch auch mit Schwefelverbindungen erklärt werden. Diesen Effekt kann das Modell nicht abbilden. Daher wurde auf einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messungen verzichtet. Die Simulationen haben gezeigt, dass man mit dem Modell korrosive Atmosphären bei der Kohlestaubverbrennung vorhersagen kann.

Validierung an Messungen in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik (EST) steht eine deckenbefeuerte Staubbrennkammer zur Verfügung. Der Aufbau ist in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Zur Validierung des entwickelten Modells werden Simulationen des Brennkammerbetriebs durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt wurden die Reaktionen von NaCl noch nicht berücksichtigt, der gesamte Chlorgehalt der Kohle wird während der Pyrolyse als HCl freigesetzt.

Numerisches Gitter und Randbedingungen

Die Simulation beschränkt sich auf den ersten Zug der Brennkammer bis zum Ende der Flossenwand. In diesem Abschnitt findet die Verbrennung statt und es laufen die für die Entstehung korrosiver Atmosphären relevanten Reaktionen ab. Für die Erstellung des numerischen Gitters wurde ein Sechstel der Brennkammer verwendet. Die Geometrie und die sich einstellende Strömung legen die Verwendung periodischer Randbedingungen an den Seitenflächen (rote Linien in Abbildung 75 rechts) nahe. Auf diese Weise kann die Anzahl der Gitterzellen stark reduziert werden, wodurch sich bei einer ausreichend feinen Diskretisierung akzeptable Rechenzeiten ergeben. Die Seitenwand der Brennkammer ist als Flossenwand ausgeführt und dadurch wassergekühlt. Die genaue Wandtemperatur ist nicht bekannt, lediglich die Kühlwassertemperatur vor und nach der Wand wird gemessen. Daher wird als Randbedingung ein konvektiver Wärmeübergang von der Wand an das Kühlwasser vorgeben. Zum Überprüfen der Randbedingung wird der abgeführte Wärmestrom aus der Temperaturdifferenz des Wassers berechnet und dem abgeführten Wärmestrom aus der Simulation gegenüber gestellt. So können realistische Randbedingungen sichergestellt werden. Die Geometrie im Decken- und Brennerbereich wurde soweit wie möglich vereinfacht, um die Komplexität des Modells so gering wie möglich zu halten. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass keine wichtigen Einflussfaktoren verloren gehen. Das numerische Gitter des Sechstels der Brennkammer besteht aus knapp 400.000 Zellen und ist größtenteils strukturiert. Lediglich im Bereich des Brenners wurden unstrukturierte Zellen verwendet, da die kleinen Abmessungen der Einlässe eine hohe räumliche Auflösung erfordern. Die in Abbildung 75 links zu erkennende Schräge wurde ebenfalls unstrukturiert vernetzt, um eine höhere Qualität der Zellen zu erlangen. Entlang der vertikalen Achse der Brennkammer wurde im Zentrum eine feinere Diskretisierung gewählt. Nach außen hin wird das Netz immer gröber. Im Zentrum und vor allem in der oberen Hälfte der Brennkammer laufen die Reaktionen ab und daher ist dort eine höhere Auflösung erforderlich.

Bei dem Brenner handelt es sich um einen Drallbrenner für Kohlestaub. In Abbildung 75 rechts sind die Luft- und Kohleeinlässe dargestellt. Von innen nach außen sind die Hilfsluft, Kohlezuführung, Drallluft, Axialluft und die Sekundärluft blau hervorgehoben. Das CFD-Modell beginnt an der Brennermuffe, da in den Brennerrohren keine Reaktionen ablaufen. Die Verdrallung der Luft wird mittels entsprechender Richtungsvektoren und dem Geschwindigkeitsbetrag der Strömung abgebildet. Die Volumenströme an den Einlässen sind Tabelle 23 zu entnehmen. Der Kohlemassenstrom beträgt 72,4 kg/h. Der Kohlestaub wird mit einem konstanten Transportluftvolumenstrom von 120 Nm^3/h und einer Temperatur von 20°C in die Brennkammer befördert. Die Temperatur der Luftströme beträgt 30°C. Für die Versuche wurde eine Steinkohle verwendet. Es wurde vor den Versuchen eine Elementaranalyse der

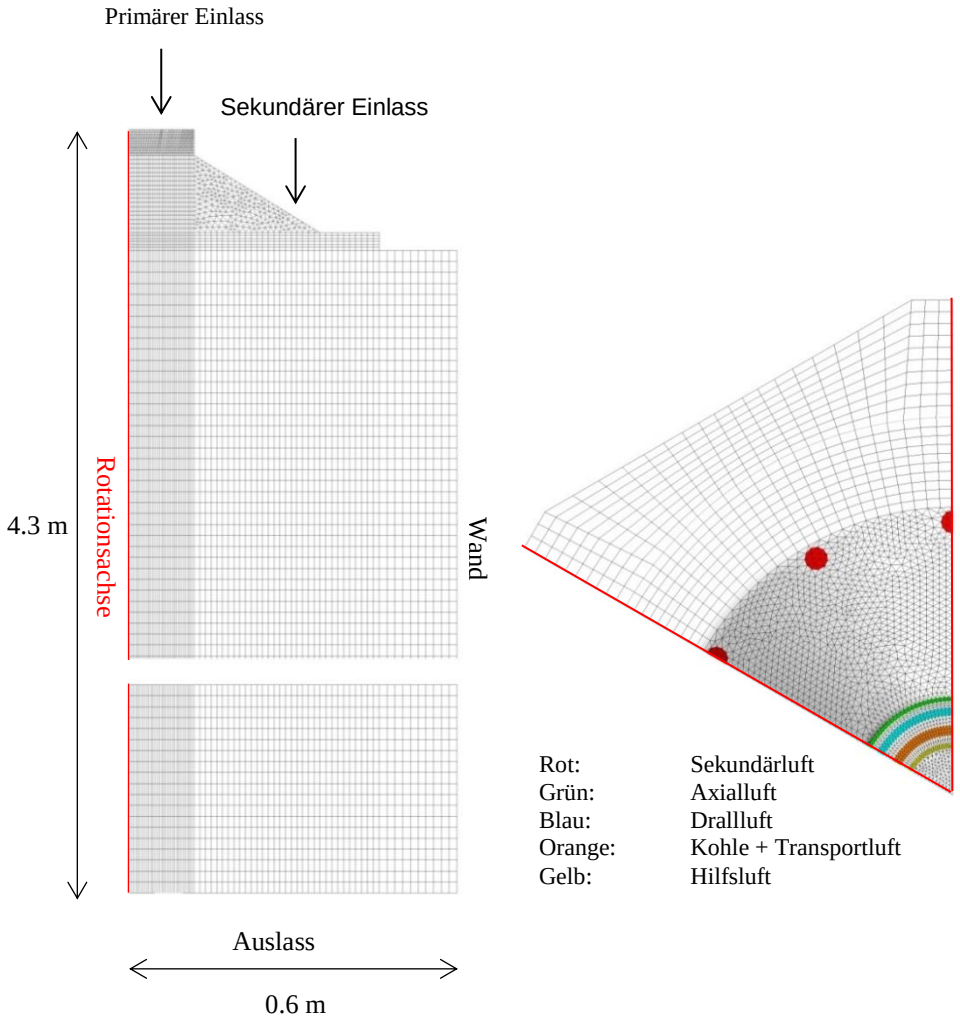


Abbildung 75: Numerisches Gitter der Brennkammer im Längsschnitt und in der Draufsicht

Kohle (vgl. Tabelle 25) durchgeführt. Neben der Elementaranalyse wurde der Schwefelgehalt näher untersucht. Es kann zwischen Disulfid-(Pyrit-)Schwefel, Sulfat-Schwefel und organischem Schwefel unterschieden werden. Es entfallen 16 % auf den Disulfidschwefel, 10 % auf Sulfatschwefel und der Rest von 74 % des gesamten Schwefelgehalts der Rohkohle auf organischen Schwefel.

Tabelle 23: Volumenströme an den Einlässen

	Volumenstrom [Nm^3/h]
Axialluft	213,47
Drallluft	188,69
Sekundärluft	75,79
Hilfsluft	46,28
Transportluft	120

Um die Partikelgrößen für die vier Koksklassen zu bestimmen, wurde auf die Daten der Siebanalyse des Brennstoffs zurückgegriffen, die im Labor des EST durchgeführt wurde. Die Korngrößenverteilung wurde durch Approximation der gemessenen Werte mittels einer statistischen Verteilungsfunktion bestimmt. Für Partikelkollektive, welche ihren Schwerpunkt im Bereich kleiner Korngrößen haben, bietet sich die Approximation mittels Rosin-Rammler-Verteilung bzw. Weibullverteilung an. Im vorliegenden Fall wurde eine RRSB-Verteilung (nach Rosin, Rammler, Sperling, Bennet) angenommen. Für die Simulation wurden anhand der Siebanalyse vier Partikelgrößen bestimmt. Die berechneten Partikeldurchmesser sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 24: Partikeldurchmesser

	[µm]
Char1	20
Char2	35
Char3	50
Char4	60

Zur Berechnung der Strömung und Temperaturverteilung wird die CFD-Software Fluent verwendet. Es werden die Reynodls gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (RANS) gelöst. Zur Modellierung der Turbulenz wird das k–ε Model eingesetzt. Die Chemie-Turbulenz-Interaktion wird mit dem Eddy-Dissipation-Concept (EDC) berücksichtigt. Das EDC-Modell erlaubt es, umfangreiche Reaktionsmechanismen in die Berechnung turbulenter Strömungen einzu-beziehen. Die Wärmeübertragung mittels Strahlung wird mit dem P1-Modell berechnet, wobei die Absorptionskoeffizienten der Partikel und des Gases von ESTOS berechnet und mittels einer UDF (user defined function) an Fluent übergeben werden. Die Kohleverbrennung wird wie in den Simulationen zuvor mit ESTOS berechnet. Ebenso ist die Mineralumwandlung schwefelhaltiger Spezies in ESTOS integriert.

Tabelle 25: Elementaranalyse Steinkohle für BK-Versuche

Proximate analysis		Ultimate analysis				Schwefel		
Asche	Flüchtig	C	H	N	S	Pyrit	Sulfate	Org.
16.14	27.14	71.86	4.14	1.75	0.723	0.1162	0.0775	0.5293

Ergebnisse

Abbildung 76 zeigt die Konzentrationen von Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid im selben vertikalen Schnitt wie in der Darstellung der Temperatur. Es zeigt sich eine homogene CO_2-Konzentration von etwas mehr als 10 Vol-% in weiten Teilen der Brennkammer, lediglich direkt unter dem Brenner stellen sich niedrigere Konzentrationen ein, da hier Luft in die Brennkammer eintritt. Hier wird die maximale Temperatur von 1700 °C wird direkt unter dem Brenner erreicht. In diesem Bereich verbrennen die flüchtigen Bestandteile der Kohle, die bei der Pyrolyse freigesetzt werden. Die kleineren Kokspartikel verbrennen schnell und nur die größeren Partikel gelangen weiter nach unten in die Brennkammer. Daher ist im unteren Teil die Temperatur deutlich niedriger. Die CO-Konzentration ist in fast der gesamten Brennkammer nahezu Null, da stets ein deutlicher Luftüberschuss herrscht.

In Bezug auf Hochtemperaturkorrosion sind die Schwefelspezies H_2S und COS von besonderem Interesse. In Abbildung 76 sind die Konzentrationen von H_2S und SO_2 dargestellt. H_2S wird während der Pyrolyse freigesetzt und zu SO_2 oxidiert. Daher ist nur unter dem Brenner H_2S zu finden. Abgesehen vom oberen Viertel stellt sich eine homogene SO_2-Konzentration von 300 ppm in der Brennkammer ein. Detaillierter ist die SO_2-Konzentration in Abbildung 77 aufgezeigt. Die schwarzen Quadrate stehen für Messwerte und die blauen Linien sind die Simulationsergebnisse der SO_2-Konzentration. Die Messungen wurden auf drei verschiedenen Höhen an jeweils sechs radialen Positionen (vgl. Abbildung 47) durchgeführt. In den Diagrammen ist anhand der z-Koordinate der Abstand der Messebene zum Brenner angegeben. Die radiale Koordinate läuft von der Mittelachse zur Wand der Brennkammer. Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse und der Messdaten. An manchen Messpunkten sind Abweichungen zu erkennen. Eine mögliche Ursache sind

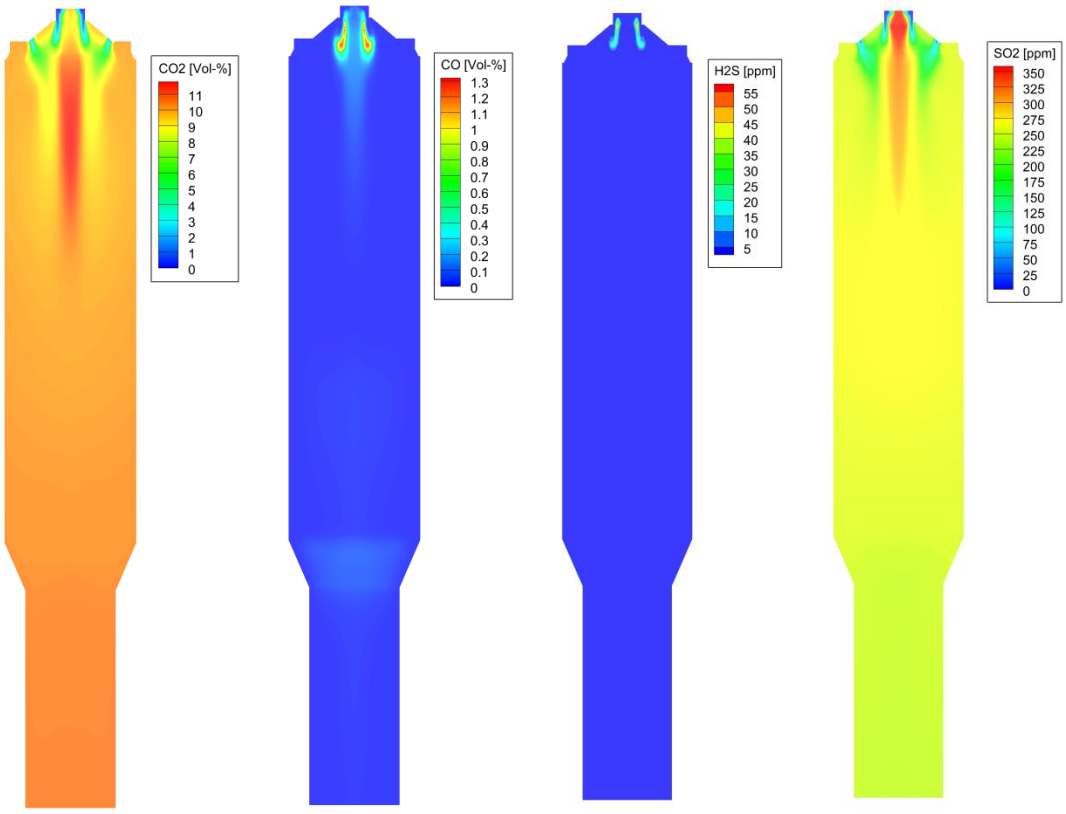


Abbildung 76: CO_2, CO, H_2S und SO_2-Konzentrationen in der Brennkammer

Abweichungen im Temperatur- und Strömungsfeld. Dazu liegen jedoch keine Messdaten vor. Die Strömung und Temperatur hat aber einen großen Einfluss auf die lokalen Konzentrationen der Gase. Auf der untersten Messebene sind die Messdaten durchweg niedriger als die rechnerischen Ergebnisse. Die Simulationsergebnisse sind jedoch im Einklang mit der Gasmessung zwischen Partikelfilter und Saugzug (vgl. Abbildung 22). Hier wurde eine höhere SO_2-Konzentration gemessen (vgl. Abbildung 78). Auch die Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidkonzentration stimmen im Rahmen der Standardabweichung überein.

Auf Grund des hohen Luftüberschusses treten andere korrosive Spezies, z.B. COS, in keinen nennenswerten Konzentrationen auf.

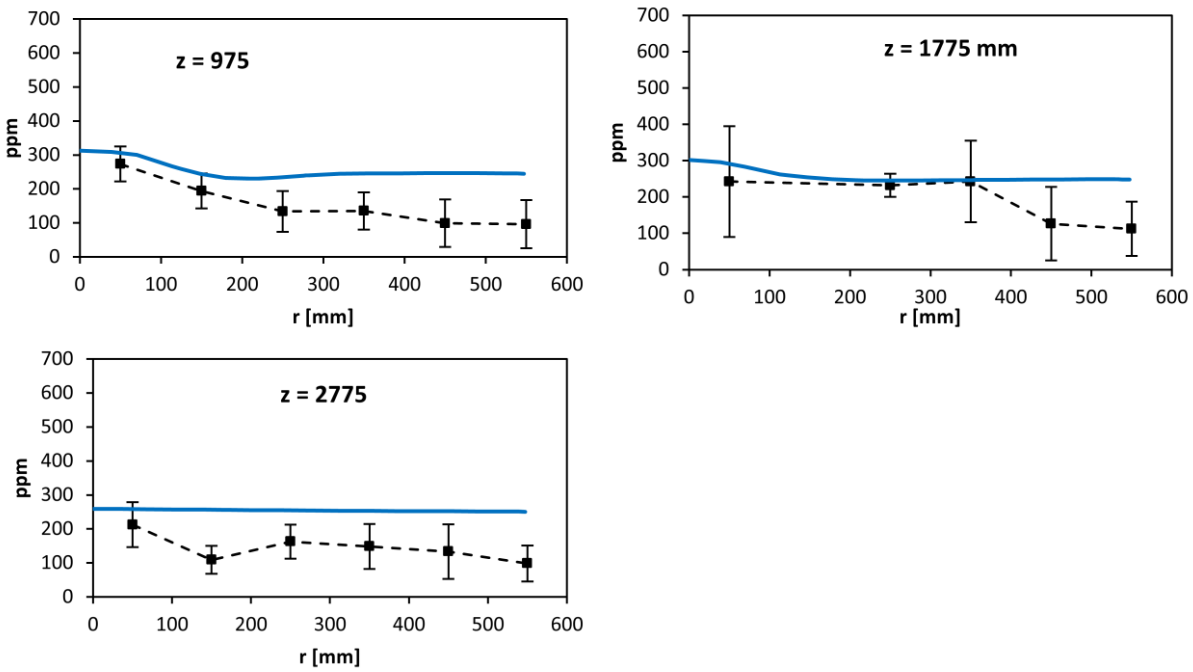


Abbildung 77: SO_2-Konzentrationen in drei Messebenen. Quadrate: Messungen, durchgezogene Linie: Simulation

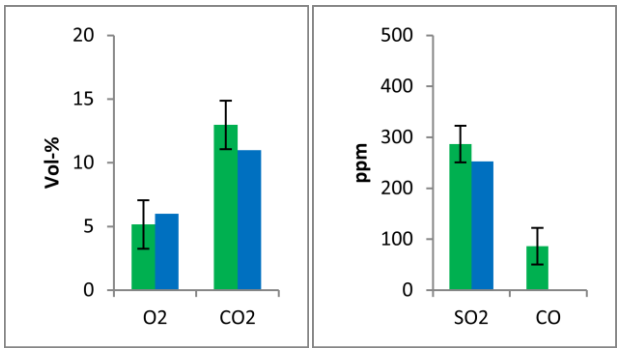


Abbildung 78: Gaskonzentrationen nach der Brennkammer; Grün: Messung, Blau: Simulation

Validierung an Messungen in Großanlagen

Das entwickelte Simulationsmodell wurde auf zwei Kraftwerksfeuerungen der Industriepartner angewendet, um die Bildung korrosiver Spezies in diesen Kraftwerken zu untersuchen und die Leistungsfähigkeit des Modells in industriellem Maßstab zu testen. Die beiden untersuchten Kessel sind die beiden schon beschriebenen Kessel A und B, an denen die Korrosionssonde erprobt und Gasmessungen durchgeführt wurden. Die CFD Simulationen dieser beiden Kessel werden im Folgenden getrennt diskutiert.

Block A

Das Kraftwerk A ist ein Braunkohlekraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 500 MW pro Block (in 2 Kesseln). Eine kurze Beschreibung ist in Kapitel 2.1.4 zu finden.

Numerisches Gitter und Randbedingungen

Die Feuerung des Kessels erfolgt per Staubfeuerung aus Lausitzer Braunkohle. Von der Trichterunterseite aus gemessen, in etwa in etwa 10,8 m Höhe befinden sich die sechs Staubbrenner, die als Strahlbrenner ausgeführt und als Zweipunktfeuerung angeordnet sind. Ungefähr 5,3 m oberhalb der Staubbrenner befinden sich sechs Brüdenbrenner, durch welche Brüden und weitere Luft eingebracht werden. Brüdenbrenner sind als Tangentialfeuerung angeordnet. Sämtliche Brenner sind um zehn bis fünfzehn Grad nach unten geneigt, wodurch die Verweilzeit von Rauchgasen und Partikeln im Feuerraum erhöht wird. 10,5 m über den Brüdenbrennern befinden sich die Rauchgasrücksaugeschächte, welche einen Teil des Rauchgases zu den Mühlen zurücktransportiert, um dort als Trocknungsmedium und Traggas für den Braunkohlenstaub zu dienen. Es handelt sich um eine luftgestufte Feuerung im Kraftwerk, d.h. ein Teil der Verbrennungsluft wird erst im oberen Teil des Feuerraumes eingeblasen. Die Öffnungen für diese sogenannte Ausbrandluft befinden sich auf zwei Ebenen: 12 Öffnungen in 31,9 m und weitere 8 in 38,8 m Höhe. Die Luftstufung soll durch unterstöchiometrische Bedingungen in der Hauptverbrennungszone die NO_x-Entstehung verringern. Die Simulation beschränkt sich auf den ersten Zug des Kessels mit einem Teil der konvektiven Wärmeübertrager. Diese wurden als poröse Körper modelliert, um den Einfluss der Rohrbündel auf die Strömung abzubilden.

Basierend auf den Geometriedaten der Kraftwerksbetreiber wurde ein Gitter generiert, das aus ca. 1,66 Million Zellen besteht. Eine Übersicht des numerischen Gitters ist in Abbildung 79 gegeben. Es wurden fast ausschließlich hochqualitative strukturierte Gitter verwendet. Unter Berücksichtigung der Symmetrie ließe sich gegebenenfalls die Rechnerbeanspruchung reduzieren. Dies war jedoch hier nicht möglich, da bei dem betrachteten Betriebspunkt einer der sechs Brenner außer Betrieb war.

Vom Kraftwerksbetreiber wurden Elementaranalysen aus Tagesmischproben der Rohkohle zur Verfügung gestellt. Die Werte sind in Kapitel 2.1.4 aufgeführt. Zur genaueren Bestimmung der Zusammensetzung der mineralischen Substanz in der Rohkohle wurden Ascheoxidanalysen aus der Literatur von Lausitzer Braunkohle herangezogen [21, 22]. Mit dem Programm A2M (vgl. Abschnitt „Bestimmung der Mineralverteilung“) wurde eine wahrscheinliche Zusammensetzung bestimmt und als Randbedingung für die Simulation verwendet (vgl. Ta-

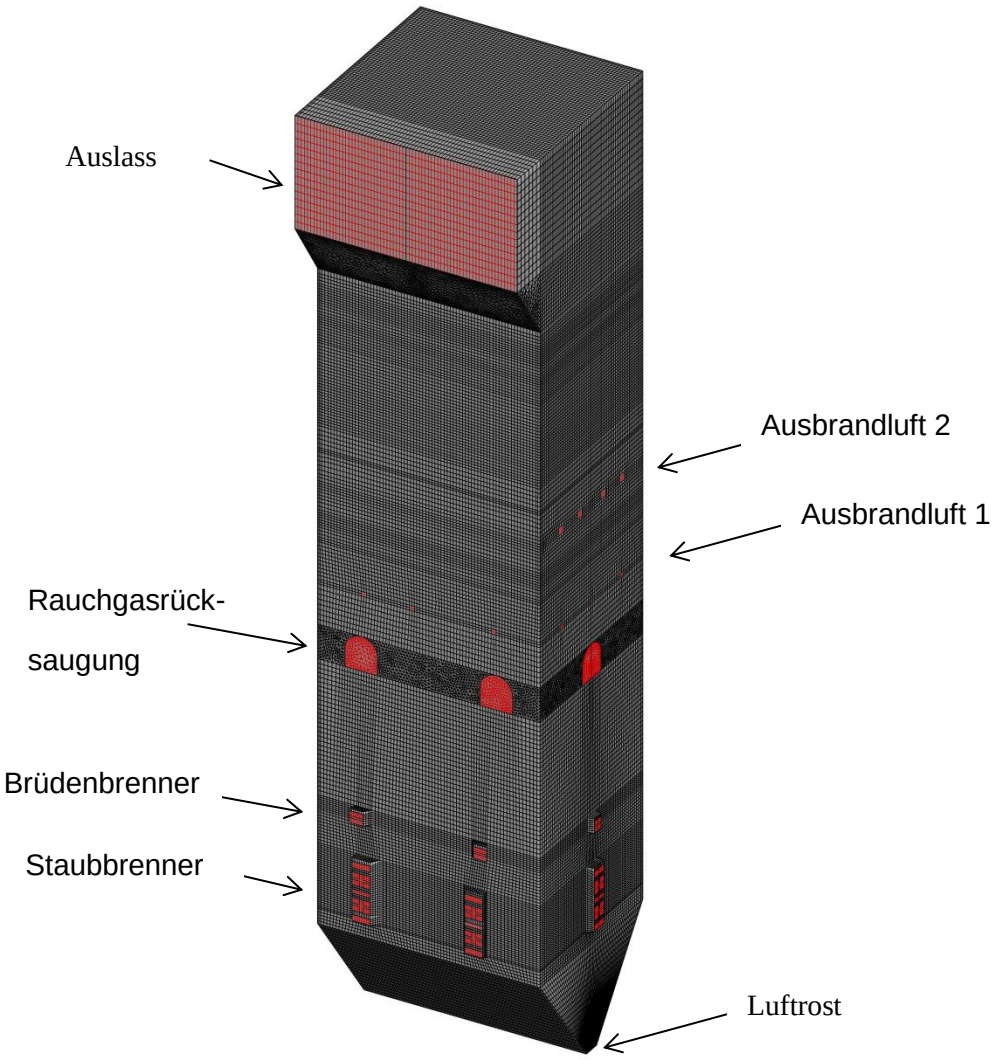


Abbildung 79: Numerisches Gitter des Kessels von Block A

belle 26). Die Wände werden zur Festlegung der Randbedingungen in drei Abschnitte unterteilt. Für die Abschnitte wurde ein konvektiver Wärmeübergang von der Wand an das Kühlmedium angenommen und eine Schlackeschicht konstanter Dicke. Als Wärmeleitfähigkeit der Schicht wird ein mittlerer Wert für durchschnittliche Ablagerungen an Kesselwänden verwendet [8]. Der erste Wandabschnitt umfasst den Trichter des Kessels, der zweite Abschnitt den Bereich zwischen Trichter und konvektiven Heizflächen und der dritte Abschnitt die Wände um die konvektiven Heizflächen sowie das obere Ende des Rauchgaskanals. Für jeden Abschnitt wird eine passende, mittlere Kühlmediumtemperatur angenommen.

Tabelle 26: Masseanteile mineralischer Bestandteile an der Lausitzer Braunkohle, bez. auf eine Restfeuchte von 14%

	Pyrit	Anhydrit	Halit	Metakaolinit
[kg i/kg Kohle]	0,00348	0,00370	5,363E-05	0,01563

Ergebnisse und Diskussion

Die Temperaturverteilung in zwei vertikalen Schnitten durch die Brennkammer ist in Abbildung 80 dargestellt. Die Temperatur am Feuerraumende beträgt ca. 900°C, während die Maximaltemperatur ca. 1500°C beträgt, was in guter Übereinstimmung mit Erfahrungswerten bei Braunkohlekraftwerken liegt. Da zur Kohleverbrennung eine Zweipunktfeuerung eingesetzt wird, ist die Temperatur in der Mitte des Feuerraums um mehrere Hundert Grad höher als in der Nähe der Wände. Die Betriebstemperatur von 1100°C auf der Ebene der Rauchgasrücksaugung wurde vom Kraftwerksbetreiber gemessen.

In Abbildung 81 ist die Sauerstoffkonzentration in der Brennkammer dargestellt. Im unteren Bereich herrschen insgesamt unterstöchiometrische Bedingungen, nur in der Nähe der Brenner ist eine höhere Sauerstoffkonzentration zu erkennen. Auch im Bereich des Trichters ist kaum Sauerstoff vorhanden, da die Brenner um 15° nach unten geneigt sind, um die Verweilzeit der Partikel und Gase zu erhöhen. Weiter oben sind auf zwei Ebenen diverse Luftdüsen angeordnet. Hier wird zusätzliche Ausbrandluft eingedüst, wodurch im oberen Bereich der Brannkammer überstöchiometrische Bedingungen herrschen. Zur Überprüfung der Sauerstoffkonzentration liegen keine Messwerte aus der Brennkammer vor, lediglich die Konzentration vor dem Luftvorwärmer (LuVo). Diese beträgt im Mittel 3,5 Vol-%, der berechnete Wert aus der Simulation am Ende der Brennkammer beträgt 3,7 Vol-%. Global gesehen wird also eine sehr gute Übereinstimmung erlangt. Der Sauerstoffmangel im unteren Bereich der Brennkammer ist durchaus plausibel, da zur Reduktion der NO_x-Emissionen eine Luftstufung aufgeprägt wird.

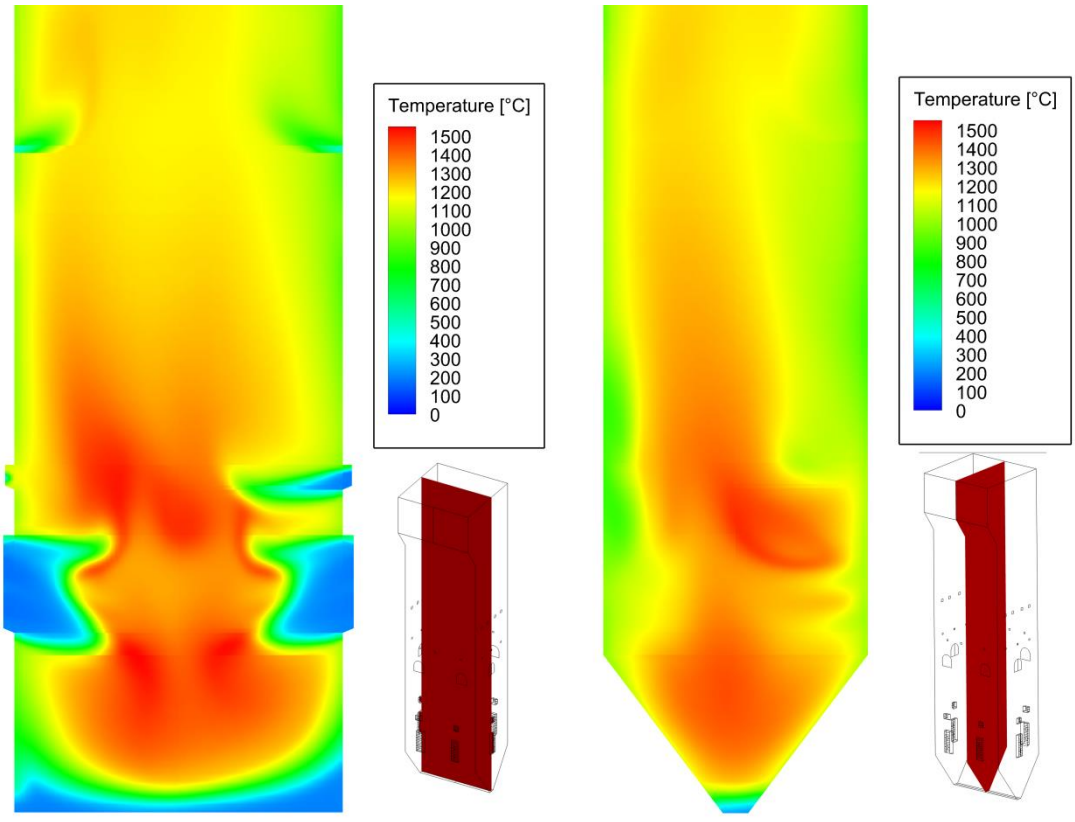


Abbildung 80: Temperatur im Brennerbereich von Block A

Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse liegen Messdaten von einer Gasentnahmestelle in der Nähe eines Brenners vor. An dieser Stelle sind die Membranwandsensoren installiert. Die Messungen wurden zur Erfassung der vorherrschenden Gasatmosphäre durchgeführt. Die Messebene liegt auf 16,4 m Höhe und ist in den folgenden Abbildungen mit einem roten Kreis markiert. Da nur diese eine Messung durchgeführt wurde, können nur lokal die Gaskonzentrationen an dieser Stelle verglichen werden. In Abbildung 82 sind die Konzentrationen von CO und CO_2 auf der Messebene dargestellt. Jeweils am linken Rand ist die Messstelle markiert. Die CO-Konzentration beträgt in der Simulation an dieser Stelle 4,5 Vol-%, der gemessene Wert liegt im Mittel bei 4,1 Vol-%. Die Übereinstimmung der CO-Konzentrationen ist sehr gut. Dies ist insofern wichtig, da CO eine wichtige Rolle für die Reaktionen in einer reduzierenden Atmosphäre spielt. Die CO_2-Konzentration beträgt in der Simulation an der Messstelle 7,1 Vol-%, der gemessene Wert liegt im Mittel bei 17,7 Vol-%. Für CO_2 ist die Abweichung genau an der Messstelle hoch, jedoch ist die CO_2-Konzentration in der Simulation in der Nähe der Messstelle an der Wand deutlich höher als 7 Vol-% und beträgt bis zu 16 Vol-%, wie in Abbildung 82 zu erkennen ist. Die hohe CO_2-Konzentration

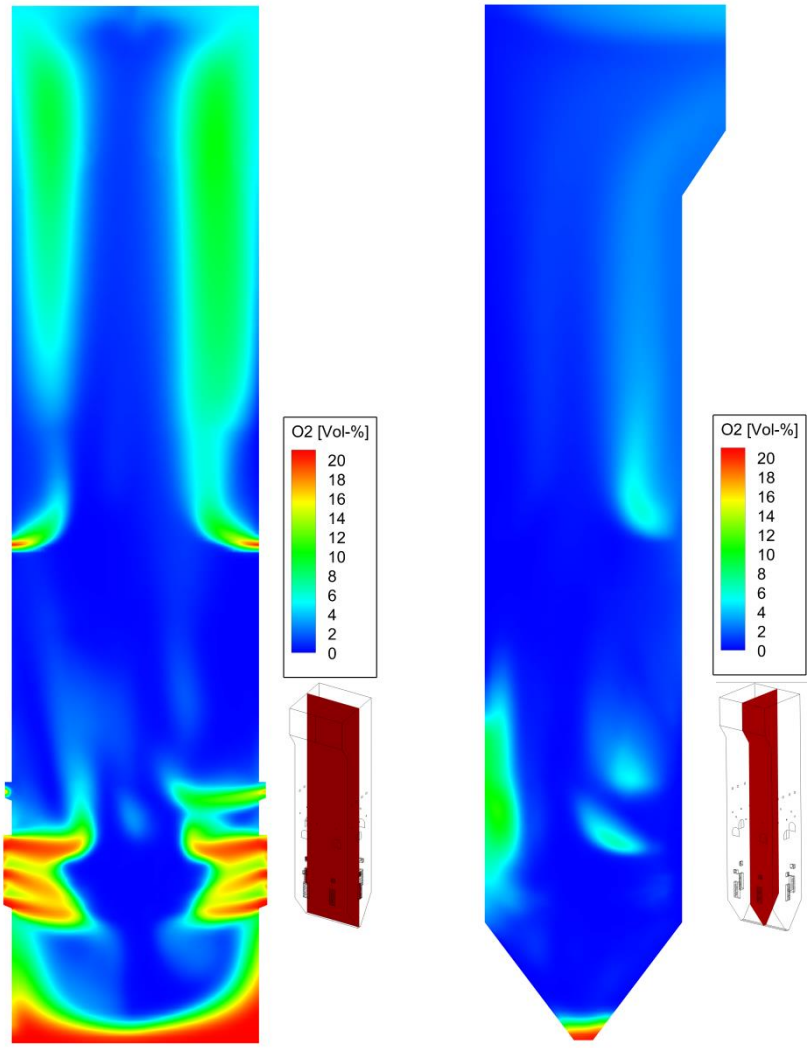
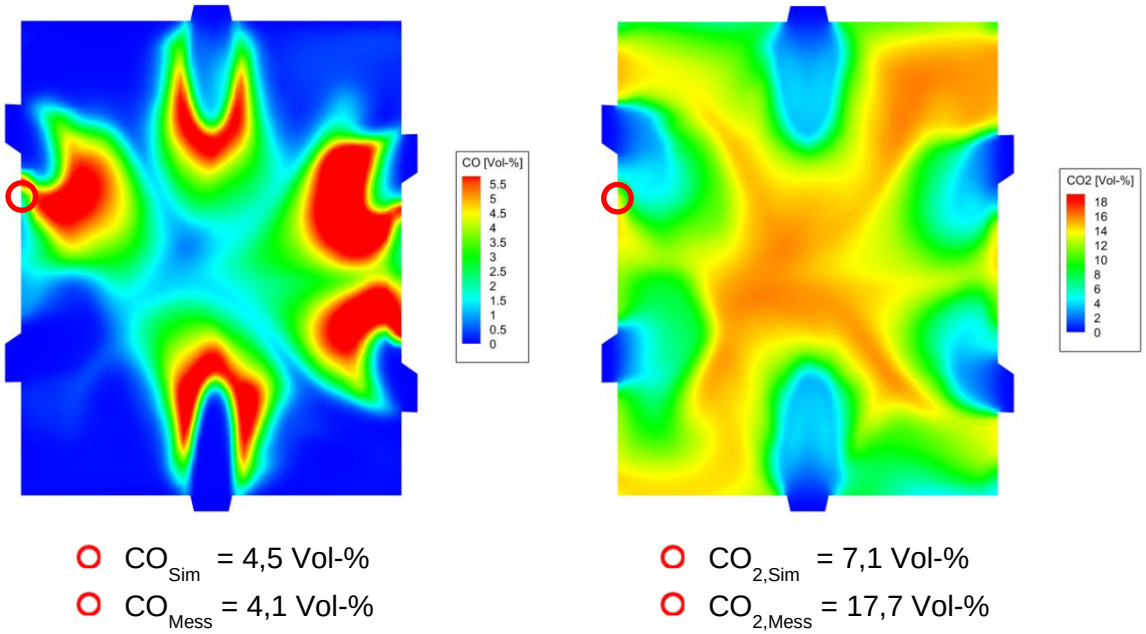


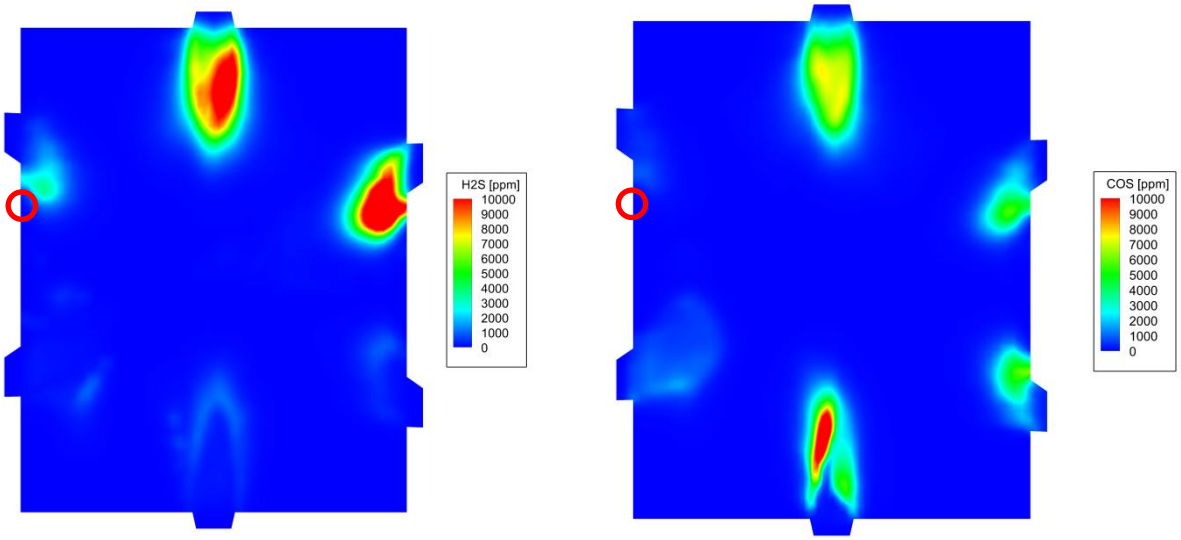
Abbildung 81: Sauerstoffkonzentration in der Brennkammer von Block A

tritt in der Simulation lediglich etwas räumlich versetzt auf.



- CO_{Sim} = 4,5 Vol-%
- CO_{Mess} = 4,1 Vol-%
- $CO_{2,Sim}$ = 7,1 Vol-%
- $CO_{2,Mess}$ = 17,7 Vol-%

Abbildung 82: CO- und CO2-Konzentrationen auf der Messebene



- H_2S_{Sim} = 983 ppm
- H_2S_{Mess} = 974 ppm
- COS_{Sim} = 139 ppm
- COS_{Mess} = 107 ppm

Abbildung 83: H2S- und COS-Konzentrationen auf der Messebene

Die Konzentrationen der für Hochtemperaturkorrosion mitunter verantwortlichen Spezies Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid wurden ebenfalls an der Messstelle gemessen. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 83 aufgezeigt. H_2S tritt teils in sehr hohen Konzent-

rationen in der Flamme auf und stellenweise in niedrigeren Konzentrationen an den Wänden. Die hohen Konzentrationen sind nicht beständig und werden schnell oxidiert, auf Grund des Sauerstoffmangels bleibt aber eine gewisse Menge H_2S länger bestehen. Ein weiterer Grund ist die Reduktion anderer Schwefelspezies über verschiedene Reaktionswege zu H_2S. An der Messstelle wurde im Mittel eine Konzentration von 974 ppm festgestellt, in der Simulation beträgt der Wert an dieser Stelle 983 ppm, liegt also nur unwesentlich höher. Die rechte Grafik in Abbildung 83 zeigt die Konzentration von COS auf der Messebene. COS verhält sich ähnlich wie H_2S, in der Flamme treten sehr hohe Konzentrationen auf, die jedoch etwas niedriger liegen als bei H_2S. An den Wänden ist stellenweise ebenfalls COS zu finden. So beträgt die Konzentration in der Simulation an der Messstelle 139 ppm, gemessen wurden im Mittel 107 ppm. Der berechnete Wert liegt hier etwas höher, wobei die lokalen Gradienten sehr groß sind. Nur etwas entfernt sind die Konzentrationen der Gase deutlich höher oder auch deutlich geringer. Daher ist auch hier von einem sehr zufriedenstellenden Ergebnis zu sprechen. Die unterstöchiometrischen Bedingungen im unteren Bereich der Brennkammer machen sich deutlich bemerkbar, wenn man die H_2S- und COS-Konzentrationen an den Wänden betrachtet. In Abbildung 84 sind zwei Vorderansichten der Brennkammer mit den Konzentrationen von H_2S und COS dargestellt. Vor allem um die Brenner treten hohe H_2S- und COS-Konzentrationen auf. Dies sind auf Grund der Gasatmosphäre korrosionsgefährde-

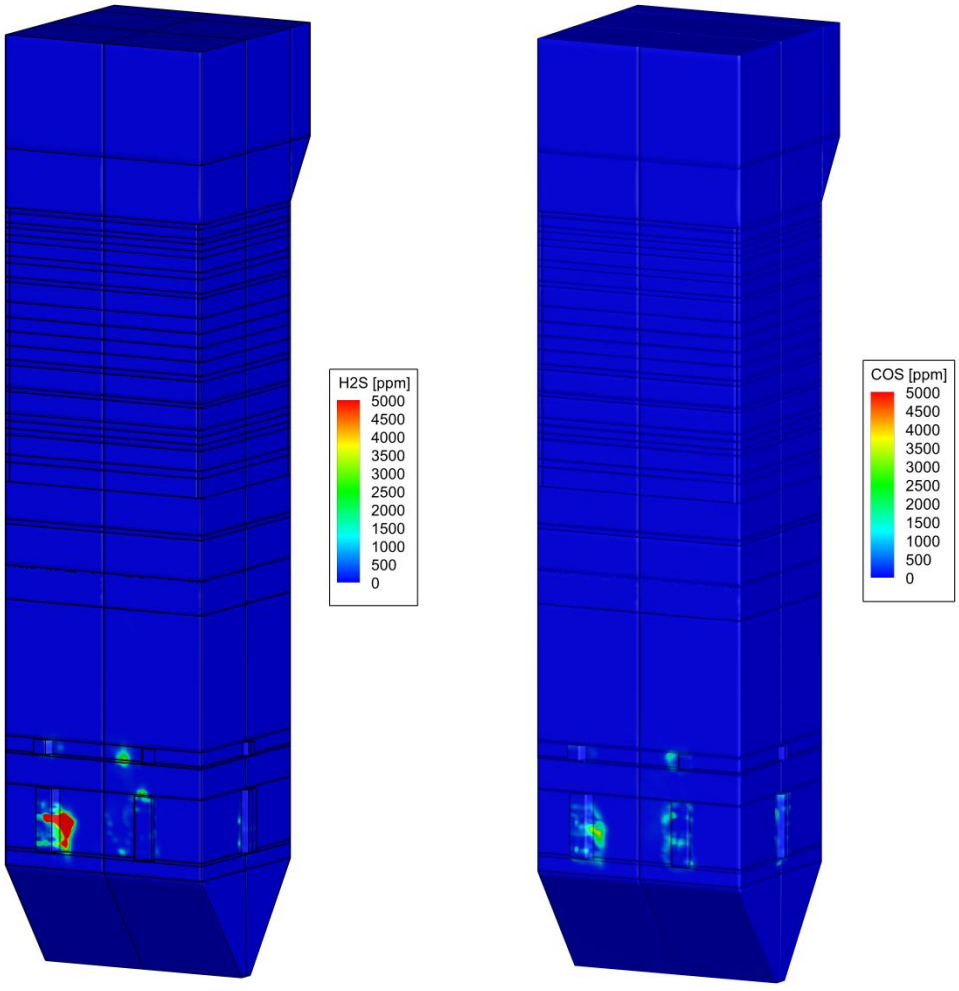


Abbildung 84: H_2S- und COS-Konzentrationen auf den Wänden von Block A

te Bereiche. Abbildung 85 zeigt die Konzentration von HCl auf den Wänden. Es treten in weiten Teilen der Wände sehr niedrige Konzentrationen von wenigen ppm auf, um die Brenner sind die Werte lokal erhöht im Bereich von 20 – 30 ppm. Am oberen Ende des ersten Zugs zeigt sich eine erhöhte HCl-Konzentration von bis zu 45 ppm. Am ehesten ist daher im Bereich der Brenner und im Übergang vom ersten zum zweiten Zug mit chlorinduzierter Korrosion zu rechnen.

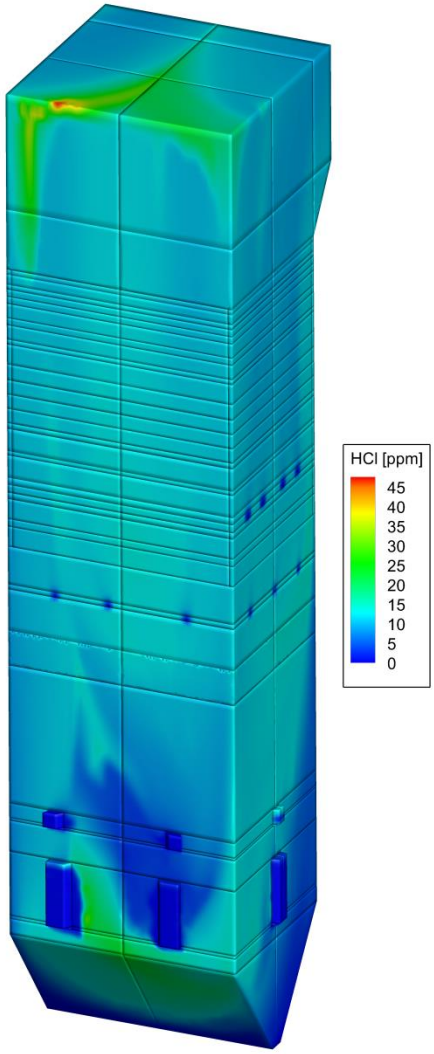


Abbildung 85: HCl-Konzentration auf den Wänden von Block A

Block B

Block B hat eine Nennleistung von 510 MW_{el} und wird mit Steinkohle gefeuert. Die Dampfparameter betragen für den Frischdampf 545°C/ 262 bar und nach der Zwischen-überhitzung 562°C/ 55,4 bar. Bei der Feuerung handelt es sich um eine Boxerfeuerung. Eine kurze Beschreibung ist in Kapitel 2.1.4 zu finden.

Numerisches Gitter und Randbedingungen

Block B wird mit zwei verschiedenen Sorten Steinkohlestaub befeuert. Die Brenner sind auf 4 Ebenen als Boxerfeuerung an der Vorder- und Rückwand angeordnet. Jede Ebene wird von einer Mühle versorgt. Auf den unteren beiden Ebenen wird südafrikanische Steinkohle und auf den oberen beiden Ebenen kolumbianische Steinkohle verfeuert. Die Brenner sind als Drallbrenner ausgeführt. Zwischen den Brennern befinden sich Tertiärluftdüsen. Oberhalb der Brennerebenen sind auf zwei Ebenen Oberluftdüsen angeordnet. Eine Übersicht des Kessels ist in Abbildung 86 gegeben. Die Simulation beschränkt sich auf den Kessel bis unterhalb der konvektiven Wärmeübertragerflächen.
Basierend auf den Geometriedaten der Kraftwerksbetreiber wurde ein Gitter generiert, das aus ca. 2,2 Million Zellen besteht. Es wurden fast ausschließlich hochqualitative strukturierte Gitter verwendet. Vom Kraftwerksbetreiber wurden Elementaranalysen aus Tagesmischpro-

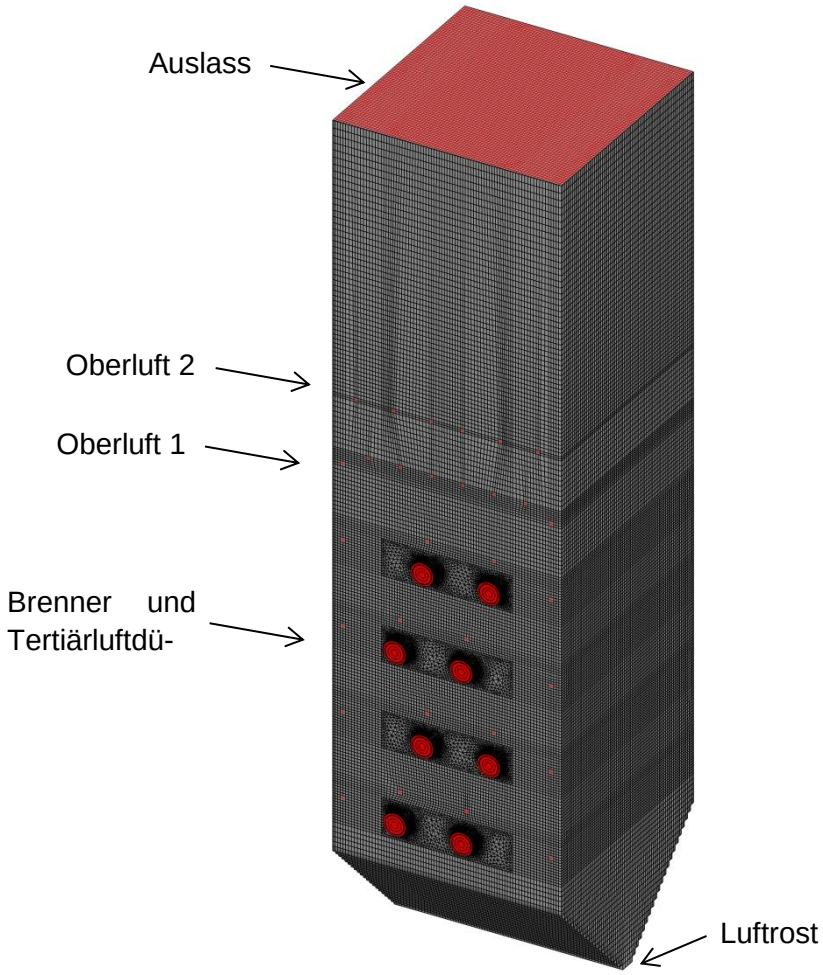


Abbildung 86: Gitter des Feuerraums von Block B

ben der Rohkohle zur Verfügung gestellt. Die Werte sind in Kapitel 2.1.4 aufgeführt. Zur genaueren Bestimmung der Zusammensetzung der mineralischen Substanz in der Rohkohle wurden Ascheoxidanalysen aus der Literatur von den eingesetzten Kohlen herangezogen. Mit dem Programm A2M (vgl. Abschnitt „Bestimmung der Mineralverteilung) wurde eine wahrscheinliche Zusammensetzung bestimmt und als Randbedingung für die Simulation verwendet. An den Wänden wurde als Randbedingung ein konvektiver Wärmeübergang an das Kühlmedium gesetzt. Zusätzlich wird eine 1 mm starke Schlackenschicht mit einem konstanten Wärmeleitkoeffizient für gängige Ablagerungen [34] angenommen.

Tabelle 27: Massenanteile der mineralischen Bestandteile der kolumbianischen Steinkohle, bez. auf den Rohzustand

	Pyrit	Anhydrit	Halit	Metakaolinit
[kg i/kg Kohle]	0,00121	0,00281	$8{,}2\ 10^{-05}$	0,04962

Ergebnisse und Diskussion

Die Temperaturverteilung in zwei vertikalen Schnitten durch die Brennkammer ist in Abbildung 87 dargestellt. Die linke Kontur zeigt einen mittigen Schnitt entsprechend der kleinen Darstellung rechts unten. Die rechte Kontur liegt etwas außermittig und schneidet jeweils zwei Brenner an der Vorder- und Rückwand. Hier ist der Einfluss der Verdrallung auf das Temperaturfeld gut zu erkennen. Die Temperatur am Feuerraumende beträgt ca. 1000°C, während die Maximaltemperatur ca. 1750°C beträgt, was in guter Übereinstimmung mit Erfahrungswerten bei Steinkohlekraftwerken liegt.

Die Sauerstoffkonzentration in der Brennkammer ist in Abbildung 88 dargestellt. Da die Feuerung nur mit geringer Luftstufung überstöchiometrisch gefahren wird, herrscht in der gesamten Brennkammer ein Sauerstoffüberangebot. Das ist gerade an den Wänden wichtig, da der Sauerstoff die Wände vor Korrosion schützt. In der überstöchiometrischen Atmosphäre entstehen korrosive Gase nur in geringen Konzentrationen und haben eine kurze Bestandszeit. In den Hauptverbrennungszonen vor den Brennern herrscht lokal Sauerstoffmangel, da hier die Verbrennung abläuft. Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse werden Messungen entlang den Seitenwänden auf 38 m Höhe herangezogen. Die Messebene liegt 7 m über der

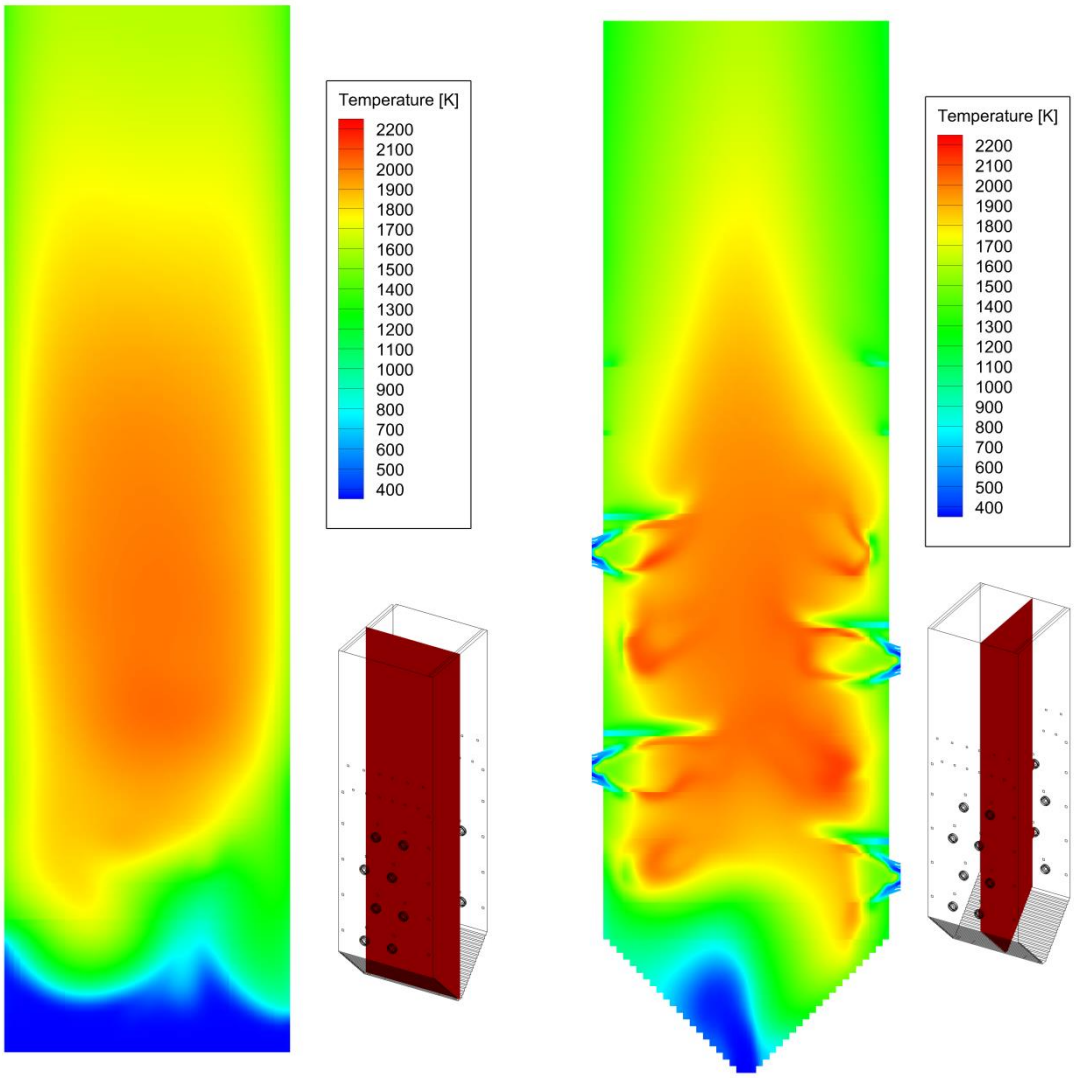


Abbildung 87: Temperatur im Kessel von Block B

letzten Brennerebene. Eine genaue Beschreibung der Gasentnahmeports ist in Kapitel 2.1.6 unter „Gasmessungen an Block B“ zu finden. Die Gegenüberstellung in Abbildung 89 zeigt größtenteils eine gute Übereinstimmung von Simulation und Messung. An der rechten Seitenwand wurde in Eckennähe eine hohe Sauerstoffkonzentration gemessen. Für die Mitte der Wand liegen keine Messdaten vor. In der Simulation zeigt sich eine relativ konstante Konzentration von 6 Vol-% in der Mitte. Die vorliegenden Messdaten legen einen solchen Verlauf nahe. An der linken Seitenwand ist die Übereinstimmung in der einen Ecke ebenfalls sehr gut, auch hier wurden hohe Konzentrationen gemessen und berechnet. Für die andere Ecke liegen keine Messdaten vor, hier wurde ähnlich zur rechten Seitenwand eine hohe Konzentration in der Ecke berechnet und ein Abfall auf ca. 6 Vol-% entlang der Wand, gefolgt von einem Anstieg der Konzentration in der anderen Ecke. Die Messwerte in der Wandmitte liegen hier jedoch deutlich niedriger bei 1 – 2 Vol-%.

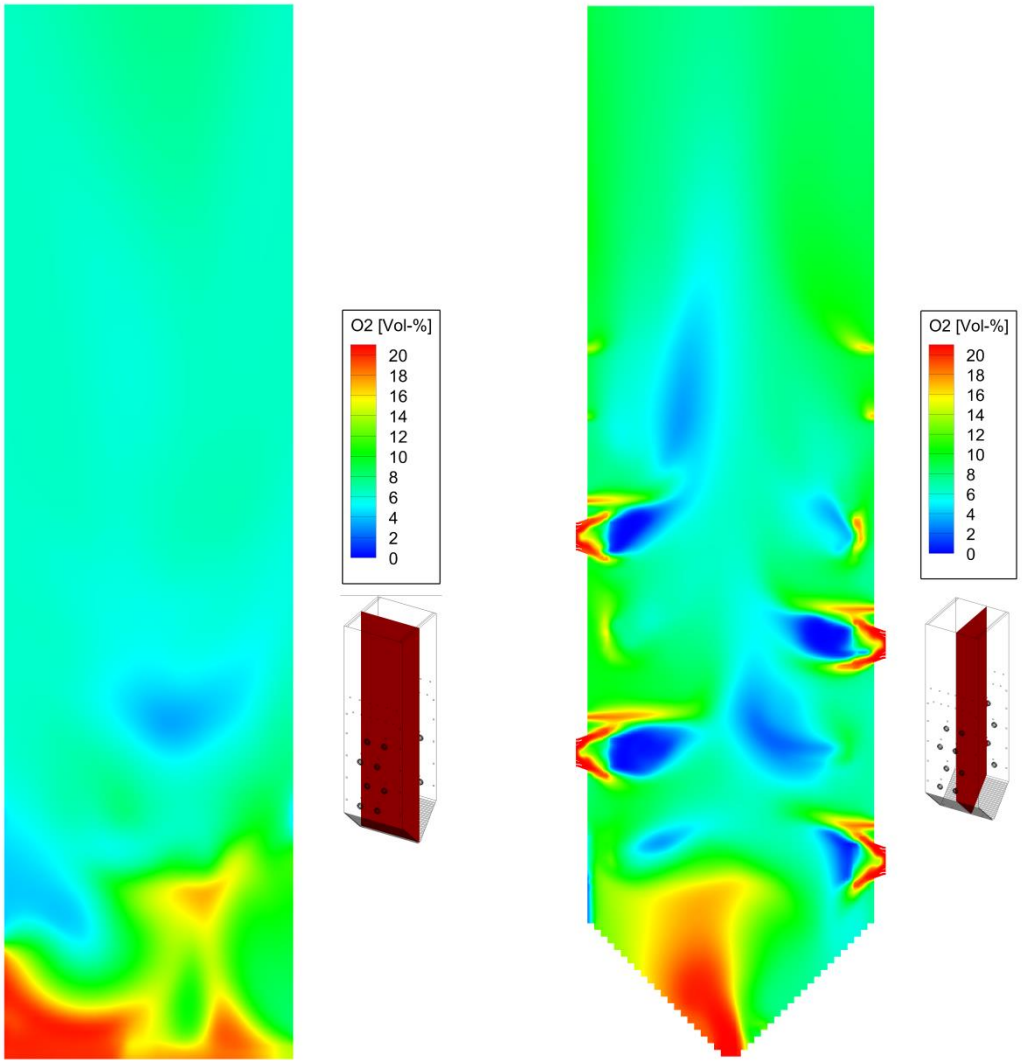


Abbildung 88: Sauerstoffkonzentration in der Brennkammer von Block B

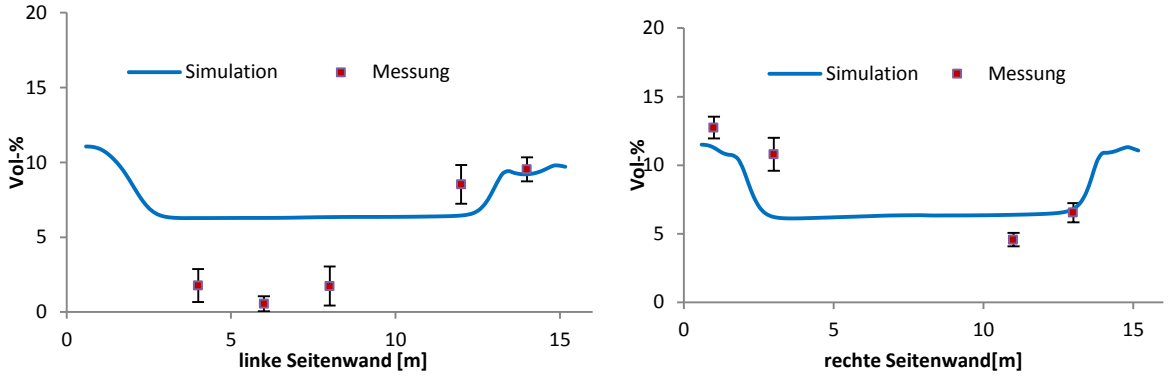


Abbildung 89: Sauerstoffkonzentrationen an den Seitenwänden auf der Messebene (38 m)

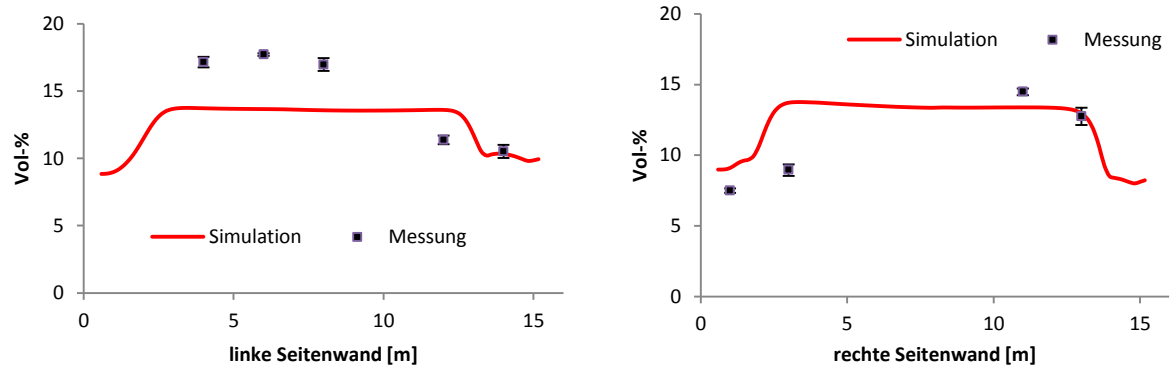


Abbildung 90:Kohlenstoffdioxidkonzentration an den Seitenwänden auf der Messebene (38 m)

Die Konzentration von CO_2 am Ende der Brennkammer beträgt ca. 13 Vol-%. Auf der Messebene auf 38 m Höhe wurde neben der Sauerstoffkonzentration auch die Konzentration von Kohlenstoffdioxid gemessen. Die Ergebnisse der Simulation und der Messung sind in Abbildung 90 aufgetragen. Entlang der rechten Seitenwand zeigt sich eine gute Übereinstimmung in der Konzentration in der Nähe der Ecken. Für die Mitte der Wand liegen auch hier keine Werte vor. Die Simulation zeigt eine konstante Konzentration an der Wand und einen Abfall an beiden Enden der Wand. Dieser Verlauf wird von den Messdaten gestützt. Sie zeigen einen Anstieg in der Konzentration von Ende der Wand in Richtung Mitte. Für die linke Seitenwand ist die Übereinstimmung ähnlich wie beim Sauerstoff nicht so gut wie für die rechte Seitenwand. Der Verlauf der Simulationsergebnisse zeigt den selben Verlauf wie an der linken Seitenwand, die Messwerte liegen am Anfang der Wand jedoch höher und am Ende der Wand etwas niedriger. Im Mittel stimmt die berechnete und gemessene Konzentration überein, doch zeigen die Messdaten keine so gleichmäßige Verteilung wie die Simulationsergebnisse. Die Abweichungen gehen analog mit den Abweichungen bei der Sauerstoffkonzentration. Daher haben die Abweichungen vermutlich ihre Ursache in abweichenden Randbedingungen zwischen Simulation und Realität. In der Simulation wurde ein stationärer Volllastfall mit vom Betreiber übermittelten Daten angenommen. In der Realität zeigt sich aber eine Schieflage der Feuerung, was zu den ungleichmäßigen Konzentrationsverläufen in den Messungen führt. Diese Problematik zeigt sich auch in den Messungen der Kohlenmonoxidkon-

zentration. An den meisten Messstellen wurde kein CO festgestellt. Das gleiche Ergebnis wurde in der Simulation ermittelt. Dies erscheint auf Grund der hohen Sauerstoffkonzentration und hohen Temperaturen auch plausibel. Am Anfang der linken Seitenwand wurden jedoch trotzdem vereinzelt sehr hohe CO-Konzentrationen gemessen, was ebenfalls auf eine Schieflage der Feuerung deutet. Da in der Simulation aber ein stationärer Lastfall mit einer gleichmäßigen Feuerung auf allen Ebenen zu Grunde gelegt wurde, kann diese Schieflage in den Simulationsergebnissen nicht abgebildet werden.

Um das Korrosionsrisiko zu beurteilen, sind vor allem die Konzentrationen von H_2S, COS und HCl von Interesse. Abbildung 91 zeigt die Verteilung von Schwefelwasserstoff in der Brennkammer. Es tritt nur in niedrigen Konzentrationen von einigen Hundert ppm auf, da überall ein hohes Sauerstoffangebot herrscht und das H_2S somit schnell oxidiert werden kann. Rechts in Abbildung 91 sind horizontale Schnitte durch die zweite und dritte Brennerebene dargestellt. Es ist H_2S direkt vor den Brennern zu erkennen, jedoch nicht in weiterer Entfernung und an den Wänden.

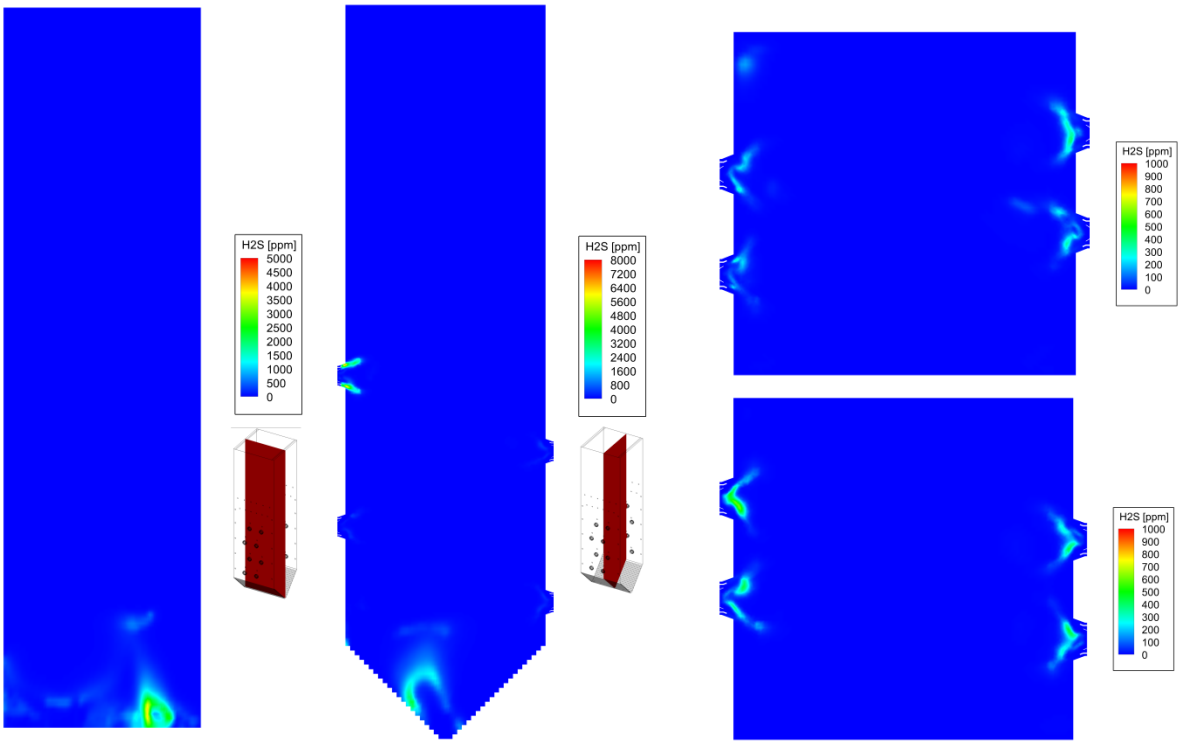


Abbildung 91: Konzentration von H_2S in der Brennkammer von Block B sowie auf der zweiten (oben) und dritten (unten) Brennerebene

Abbildung 92 zeigt die Konzentration von HCl in der Brennkammer und auf den Brennerebenen 2 und 3. Direkt vor den Brennern treten die höchsten Konzentrationen auf, die jedoch unter 25 ppm bleiben. Durch den geringen Chlorgehalt der Kohle und keiner vollständigen Freisetzung des Chlors in die Gasphase bleiben die HCl-Konzentrationen gering. In Nähe der Wände sind keine erhöhten Konzentrationen zu erkennen, womit auch durch HCl kein besonderes Korrosionsrisiko zu erwarten ist. Für COS zeigt sich dasselbe Bild wie für H_2S

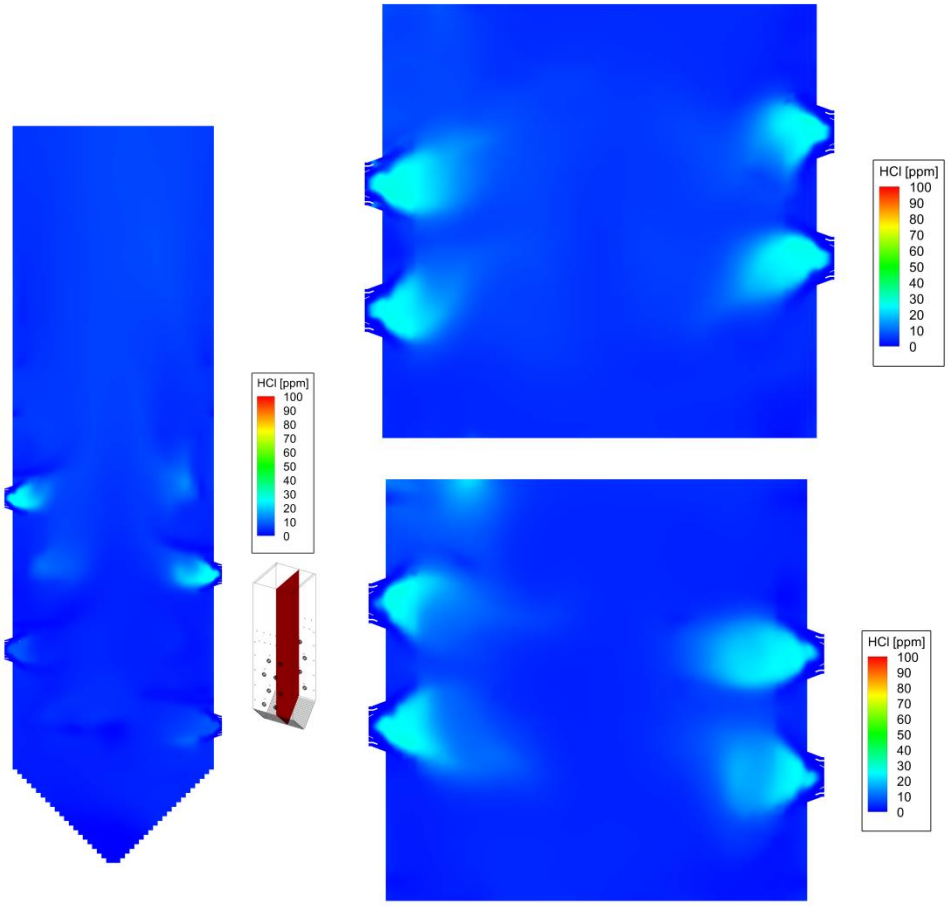


Abbildung 92: Konzentration von HCl in der Brennkammer von Block B sowie auf der zweiten (oben) und dritten (unten) Brennerebene

und HCl, daher wird darauf verzichtet, die Konzentrationen näher zu diskutieren. COS tritt ebenfalls nur in sehr geringen Mengen auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Simulation der Brennkammer von Block B plausible Ergebnisse liefert, die zum einem den Erwartungen auf Grund der überstöchiometrischen Fahrweise entsprechen und andererseits mit den Messungen an den Seitenwänden gut übereinstimmen. Leider liegen keine exakten Randbedingungen vor, um die Fahrweise während des Messzeitraums genau abzubilden. Es konnten nur Randbedingungen für einen stationären Volllastfall verwendet werden, wodurch es zu Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und den Gasmessungen kommt. Diese Abweichungen sind jedoch auf die abweichenden Randbedingungen zurückzuführen und nicht auf Fehler im Modell oder der Simulation.

2.1.9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden Korrosionsmesssonden für den Einsatz im Verdampferbereich und Überhitzerbereich weiterentwickelt. Im Verdampferbereich kommen hierbei neu entwickelte Membranwandsensoren zum Einsatz, welche passiv über die Membranwand gekühlt werden. Die Korrosionsmesssonden für den Überhitzerbereich werden dagegen durch eine Kombination aus Wasser- und Luftkühlung aktiv gekühlt. Zur Erprobung der Messsysteme wurde ein elektrisch beheizter Kammerofen errichtet, mit dem Korrosionsversuche mit verschiedenen Belägen und synthetischen Rauchgasatmosphären durchgeführt werden können. Neben den Laborversuchen wurden Korrosionsmessungen im semiindustriellen Maßstab in einer 1 MW_{th} Brennkammer sowie Feldversuche in Großkraftwerken durchgeführt. Zur Beurteilung der Rauchgasatmosphären hinsichtlich korrosiver Gasbestandteile wurden in der 1 MW_{th} Brennkammer und in den Großkraftwerken zusätzliche Gasmessungen durchgeführt. Neben den experimentellen Arbeiten erfolgte eine Berechnung der Rauchgasatmosphären mit Hilfe numerischer Simulationen. Hierfür wurden Modelle für die Freisetzung und Umwandlung korrosiver Gase und Partikel während der Kohleverbrennung weiterentwickelt. Die Ergebnisse der numerischen Simulationen wurden mit den Ergebnissen der Gasmessungen validiert.

Der neu entwickelte Membranwandsensor wurde derart konstruiert, dass eine möglichst einfache Montage während kurzer Kraftwerksstillstände erfolgen kann. Die Installation der Membranwandsensoren erfolgt hierbei von der Außenseite eines Dampferzeugers, sodass keine Einrüstung der Innenseite des Kessels erforderlich ist. Zudem können Membranwandsensoren an beliebiger Stelle am Kessel installiert werden. Der Membranwandsensor wird auf der Außenseite des Kessels mit einem Halter fixiert, dessen Geometrie und Materialpaarung einen bestmöglichen Wärmeübergang von der Sonde auf die umgebende Membranwand gewährleistet. Hierdurch wird der Sensor passiv gekühlt, was den technischen Aufwand der Korrosionsmessungen minimiert.

Der Membranwandsensor wurde umfangreich in verschiedenen Anlagen, bzw. Einrichtungen getestet. In Laborversuchen wurden Korrosionsversuche mit synthetischen Rauschgasen und verschiedenen Belägen durchgeführt. Dabei konnte der Korrosionsangriff aus der Gasphase (mit H_2S als korrosiver Gasbestandteil) und aus der festen Belagsphase (mit Alkalichloriden als korrosive Bestandteile) messtechnisch erfasst werden. Hierbei ließen sich kleinskalige Effekte, wie das Deckschichtwachstum von Korrosionsprodukten, erfassen. Zudem zeigten die Versuche eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Bei den Korrosionsversuchen aus der Gasphase wurde als wesentlicher Parameter der granulometrische Zustand des Belags verändert, wodurch der Diffusionswiderstand der Belagsschicht beeinflusst wurde. Mit geringerem Diffusionswiderstand konnte ein deutlich höherer Korrosionsangriff gemessen werden, da korrosive Gasbestandteile schneller durch die Belagsschicht diffundieren und somit ein größerer Massenstrom korrosiver Gase an die Metalloberfläche gelangt. Bei höherem Diffusionswiderstand wurden dagegen ein geringerer Korrosionsangriff sowie eine zeitliche Verzögerung des Korrosionsangriffes detektiert. Bei den Korrosionsversuchen mit festen Belägen konnte die exponentielle Zunahme der Korrosionsintensität mit steigender Temperatur messtechnisch erfasst werden. Zudem konnten unterschiedliche Korrosionsbeständigkei-

ten verschiedener Werkstoffe tendenziell reproduziert werden. Weiterhin konnte anhand von Massenverlustbestimmungen der lineare Zusammenhang des Korrosionssignals und des tatsächlichen Materialabtrages gezeigt werden.

Anhand der Feldversuche an der 1 MW_{th} Brennkammer und in den Großkraftwerken konnte die Funktion der Membranwandsensoren bestätigt werden. Hierbei konnte grundsätzlich die Korrosionsbelastung der verschiedenen Anlagen in qualitativer bzw. semiquantitativer Weise wiedergegeben werden. So wurden in der 1 MW_{th} Brennkammer und in einem steinkohlegefeuerten Großkraftwerk sehr geringe Korrosionssignale detektiert. In beiden Fällen wurden die Korrosionsmesssonden oxidierenden Rauchgasatmosphären ausgesetzt, in denen keine korrosiven Gasspezies nachgewiesen wurden. In einem braunkohlegefeuertem Kraftwerk wurden dagegen deutlich erhöhte Korrosionssignale gemessen. Dies deckt sich zum einen mit den Erfahrungen des Kraftwerksbetreibers, wonach die korrosiven Bedingungen am Messort bekannt sind. Zum anderen wurden bei den durchgeführten Gasmessungen in der Nähe des Messortes hohe Konzentrationen an korrosiven Gasspezies detektiert.

Das Ziel zukünftiger Korrosionsmessungen ist die vollquantitative Erfassung der Abzehrrate. Hierfür muss zunächst da Korrosionssignal unabhängig von der Sondengeometrie ermittelt werden. Somit lassen sich die Ergebnisse von Korrosionsmessungen mit unterschiedlichen Sondengeometrien vergleichen. Zudem muss der Einfluss unterschiedlicher Elektrolytleitfähigkeiten bei trockenen und schmelzflüssigen Elektrolyten auf das Korrosionssignal untersucht werden.

Zur Kalibration des Korrosionssignals wird zukünftig die Kombination der Online-Messungen mit Offline-Verfahren als sinnvoll erachtet. Hierbei kommen neben den Membranwandsensoren zusätzliche Coupons zum Einsatz, mit denen die Tatsächliche Abzehrrate mittels Massenverlustbestimmungen ermittelt werden kann (Abbildung 93).

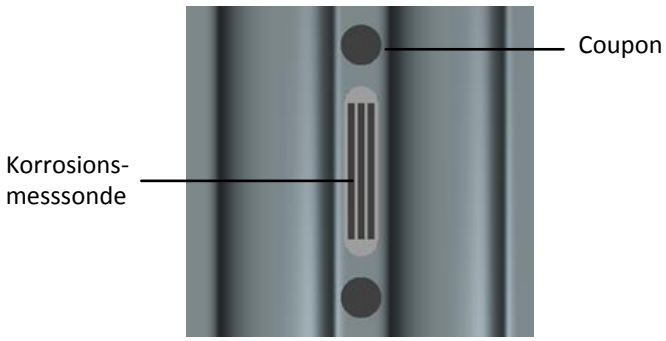


Abbildung 93: Kombination Online- und Offline-Messungen

Der Bisherige Einsatz von Korrosionsmesssonden in Kraftwerken beschränkte sich bisher für Testzwecke auf einzelne Messpunkte an Dampferzeugern. Da die Korrosionsbelastung der Verdampferwände keinesfalls homogen ist, sollten mehrere Korrosionsmesssonden auf einer Verdampferwand installiert werden. Hierdurch kann neben der zeitlichen Auflösung die örtliche Auflösung des Korrosionsangriffes ermittelt werden.

Der Fokus der numerischen Simulation lag auf der Freisetzung und den Reaktionen korrosiver schwefel- und chlorhaltiger Gase. Mit dem Modell ist es möglich, das Auftreten und die Konzentrationen der Gase berechnen. Dazu wird eine 3-D-CFD-Simulation einer Brennkammer eines Kohlekraftwerks durchgeführt. Die Kohleverbrennung wird mit einem sehr hohen Detaillierungsgrad modelliert. Zur Entwicklung des Freisetzungsmodells wurde eine intensive Literaturrecherche zu den Reaktionen und deren Kinetik der ausschlaggebenden mineralischen Komponenten von Kohle durchgeführt. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde das Modell als Erweiterung des Simulationsprogramms ANSYS Fluent implementiert. Der bestehende Gasphasenreaktionsmechanismus wurde überarbeitet und erweitert.

Das Modell wurde schrittweise auf Plausibilität getestet und mit Messdaten validiert. Dazu wurde zuerst die Kohleverbrennung im Flugstromreaktor des EST simuliert und ausgewertet. Als zweiter Schritt wurde eine CFD-Simulation der 1 MW_{th} Brennkammer des EST durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulation konnten erfolgreich mit den Messdaten aus den Gasmessungen in der 1 MW_{th} Brennkammer validiert werden. Als dritter Schritt wurden die beiden Brennkammern der Kraftwerke, in denen die Feldversuche zur Korrosionsmessung ausgeführt wurden, behandelt. Die Ergebnisse der Simulationen der Kraftwerksbrennkammern zeigen, dass mit dem Modell die korrosiven Atmosphären in Brennkammern industriellen Maßstabs berechnet werden können. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Gasmessungen, die im Rahmen der Feldversuche durchgeführt wurden. Sie decken sich auch mit den Erfahrungen der Kraftwerksbetreiber bezüglich Hochtemperaturkorrosion. Mit dem Modell können wertvolle Informationen über das Korrosionsrisiko in einer Kraftwerksbrennkammer gewonnen werden.

Das numerische Modell kann in zukünftigen Arbeiten um weitere mineralische Komponenten erweitert werden. Die kinetischen Daten der Reaktionen können laufend überprüft und aktualisiert werden. Eine vielversprechende Weiterentwicklung stellt die Kopplung des entwickelten Modells mit einem Ablagerungsmodell dar. Dann könnten neben den korrosiven Gasatmosphären auch korrosive Beläge an den Wänden und Heizflächen berechnet werden. Dies würde eine noch umfangreichere Beurteilung des Korrosionsrisikos erlauben.

2.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die Weiterentwicklung der Korrosionsmesssonden ermöglicht die zeitaufgelöste Erfassung der rauchgasseitigen Hochtemperaturkorrosion in Dampferzeugern. Mit dem derzeitigen Stand lässt sich der Korrosionsangriff grundsätzlich in qualitativer und semiquantitativer Weise, und unter Umständen in quantitativer Weise bestimmen. Damit sind die Korrosionsmesssonden für den industriellen Gebrauch in der Kraftwerkstechnik durchaus einsatzbereit. Mit Hilfe von qualitativen Messungen kann der Einfluss sich ändernder Betriebsweisen des Kraftwerks auf die Korrosionsbelastung des Dampferzeugers beurteilt werden. Hier ist vor allem die Änderung der Brennstoffzusammensetzung z.B. durch Zufeuerung von Sekundärbrennstoffen zu nennen. Hier kann ggf. ein geeignetes Verhältnis zwischen Primär- und Sekundärbrennstoff mit geringem Korrosionspotential gefunden werden. Auf Basis der Korrosionsmessungen können zudem Maßnahmen zur Senkung der Korrosionsbelastung wie Schleierluft oder Chlor-Out-Verfahren getroffen werden. Anhand der Korrosionsmessung

kann wiederum die Wirksamkeit der korrosionssenkenden Maßnahmen beurteilt werden. Die vollquantitative Messung der Korrosionsgeschwindigkeit wird zukünftig als realistisch erachtet. Mit vollquantitativen Korrosionsmessungen ist eine Zustandsüberwachung von Dampferzeugern möglich, mit dem der Ist-Zustand der Anlage hinsichtlich des Korrosionsangriffes bestimmt werden kann. Hierdurch kann die verbleibende Lebensdauer verschiedener Bauteile abgeschätzt werden, um diese in planmäßigen Stillständen zu tauschen oder mit einem Korrosionsschutz zu versehen.

Die Bereiche, in denen Korrosionssonden installiert werden könnten, können hierbei auf Basis der Feuerraumsimulation ausgewählt werden. Hier können Bereiche detektiert werden, an denen korrosive Atmosphären zu erwarten sind und an denen ggf. eine Korrosionssonde installiert werden kann.

Der wirtschaftliche Nutzen der Online-Korrosionsmessung ergibt sich aus dem gezielten Einleiten von Gegenmaßnahmen bei erhöhten Korrosionsbelastungen um Korrosionsschäden oder eine Reduzierung der Bauteillebensdauer infolge Hochtemperaturkorrosion zu vermeiden.

2.3 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Dissertationen

Geplante Dissertationen von J. Langen und M. von Bohnstein.

Artikel in Zeitschriften

J. Langen, A. Müller, J. Ströhle, B. Epple; „Online measurements of fireside high temperature corrosion in power plants with membrane wall sensors", VGB-Powertech 12/2016: 66-70

M. von Bohnstein, J. Langen, L. Frigge, A. Stroh, J. Ströhle, B. Epple: Comparison of CFD Simulations with Measurements of Gaseous Sulfur Species Concentrations in a Pulverized Coal Fired 1 MWth Furnace, Energy & Fuels, 2016, 30: 9836-9849

Konferenzbeiträge

J. Langen, J. Ströhle, B. Epple; „Weiterentwickelung von Korrosionsmesssystemen zur Online-Messung rauchgasseitiger Verdampferwandkorrosion", 27. Deutscher Flammentag, VDI-Berichte 2016, 2267:195-205

M. von Bohnstein, A. Stroh, J. Ströhle, B. Epple; „Prediction of corrosive atmospheres in a furnace of an industrial power plant", Proceedings of the European Combustion Meeting 2017, Dubrovnik 2017

Geplante Konferenzbeiträge zum 28. Deutschen Flammentag 2017 und 49. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2017.

Präsentationen

J. Langen, A. Müller, J. Ströhle, B. Epple; „ Vermeidung von Feuerraumwandkorrosion durch Einsatz einer Onlinesonde ", VGB-Fachtagung „Brennstofftechnik und Feuerungen 2016", Kassel 2016

J. Langen, A. Müller, J. Ströhle, B. Epple; „Prevention of fireside corrosion via online probe detection“, VGB - 34. Meeting of the Technical Group „Biomass“, Essen 2016

J. Langen, J. Ströhle, B. Epple; „Online-Messung rauchgasseitiger Verdampferwand-korrosion in Kraftwerksanlagen“, 7. Treffen COORETEC AG1 „Gas- und Dampfkraftwerke“, Mannheim 2015

Auszeichnungen

VGB Innovation Award 2016 to Josef Langen – for development of measuring systems for the online measurement of fireside corrosion of evaporator walls

3 Literaturverzeichnis

[1] J. Kahlert, F. Wutzler, P. Lange, Erfahrungen mit Korrosionsprozessen an den Dampferzeugern des Kraftwerkes Lippendorf: Strategie zur Beseitigung der bestehenden Schädigung und Massnahmen zur Zurückdrängung des erkannten Schadensmechanismus, VGB Powertech, 88 (2008).

[2] R. Warnecke, Müller, V., Haider, F., Horn, S., Maisch, S., Nordsieck H., Weghaus M., Entwicklungen zur Beschreibung der Geschwindigkeit der Hochtemperatur-Chlorkorrosion, in: VDI-Fachkonferenz „Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart, 2009.

[3] H.H. Reichel, Fireside corrosion in German fossil fuel fired power plants. Appearence, mechanism and causes, Materials and Corrosion, 39 (1988) 54-63.

[4] S. Mrowec, Mechanism of high temperature sulphide corrosion of metals and alloys, Materials and Corrosion, 31 (1980) 371-386.

[5] H. Nielsen, F. Frandsen, K. Dam-Johansen, L. Baxter, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, Progress in energy and combustion science, 26 (2000) 283-298.

[6] Y.-N. Chang, F.-I. Wei, High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys, Journal of materials science, 26 (1991) 3693-3698.

[7] W. Nelson, C. Cain, Corrosion of superheaters and reheaters of pulverized-coal-fired boilers, II, Trans ASME, 10 (1961) 468-474.

[8] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005.

[9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, Wiley New York, 1980.

[10] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal of The Electrochemical Society, 104 (1957) 56-63.

[11] U. Rammelt, Die elektrochemische Impedanzspektroskopie in der Korrosionsforschung, Habilitationsschrift, TU Dresden, (1991).

[12] W.P. Iverson, Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys, in, DTIC Document, 1968.

[13] J. Chen, W. Bogaerts, The physical meaning of noise resistance, Corrosion Science, 37 (1995) 1839-1842.

[14] J. Devay, L. Meszaros, Study of the rate of corrosion of metals by a Faradaic distortion method, I, Acta Chim. Aead. Sei. Hutu, 100 (1979) 183-202.

[15] M. Otto, Analytische Chemie, WIley-VCH, Weinheim, 2011.

[16] G. Henze, Polarographie und Voltammetrie, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

[17] B. Waldmann, Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung, Dissertation, Universität Augsburg, (2007).

[18] B. Waldmann, F. Haider, S. Horn, R. Warnecke, Corrosion monitoring in waste-to-energy plants, in: Proceedings EUROCORR, 2008, pp. 7-11.

[19] E. Alonso Herranz, Short-term measurement of high-temperature chlorine-induced corrosion and agglomeration during biomass and waste combustion, Dissertation, TU München, (2011).

[20] S. Maisch, Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern in Müllverbrennungsanlagen mittels Charakterisierung der deponierten Partikel und elektrochemischer Online-Messungen, Dissertation, Universität Augsburg, (2011).

[21] A. Hjörnhede, Use of on-line corrosion probes in waste fired boilers, in: VDIFachkonferenz „Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart, 2009.

[22] I.S. Zorbach, Entwicklung einer Sonde zur Online-Messung von Verdampferwandkorrosion, Dissertation, TU Darmstadt, (2013).

[23] I. Zorbach, M. Wieczorek, J. Ströhle, B. Epple, T. Brunne, K.-J. Wieland, Betriebserfahrungen mit Online-Korrosionssonden zur Vermeidung von Feuerraumwandkorrosion in Kohlekraftwerken, in: VGB Fachtagung "Brennstofftechnik und Feuerungen", Kassel, 2012.

[24] J. Langen, J. Ströhle, B. Epple, Weiterentwickelung von Korrosionsmesssystemen zur Online-Messung rauchgasseitiger Verdampferwandkorrosion, in: 27. Deutscher Flammentad, VDI-Berichte 2016, Clausthal-Zellerfeld, 2015, pp. 195-205.

[25] A. Stroh, F. Alobaid, J.-P. Busch, J. Ströhle, B. Epple, 3-D numerical simulation for co-firing of torrefied biomass in a pulverized-fired 1 MWth combustion chamber, Energy, 85 (2015) 105-116.

[26] B. Epple, W. Fiveland, B. Krohmer, G. Richards, A.C. Benim, ASSESSMENT OF TWO-PHASE FLOW MODELS FOR THE SIMULATION OF PULVERIZED COAL COMBUSTION, 6 (2005) 267-287.

[27] A.C. Benim, B. Epple, B. Krohmer, Modelling of pulverised coal combustion by a Eulerian-Eulerian two-phase flow formulation, Prog. Comp. Fluid Dyn., 5 (2005) 345-361.

[28] M. Ritz, Z. Klika, Determination of minerals in coal by methods based on the recalculation of the bulk chemical analyses, Acta Geodyn. Geomater., 7 (2010) 453-460.

[29] A.D. Paktunc, MODAN: an interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition Computers \& Geosciences 24 (1998) 425-431.

[30] M. Posch, D. Kurz, A2M - A program to compute all possible mineral modes from geochemical analyses, Computers \& Geosciences 33 (2007) 563-572.

[31] T. Maffei, S. Sommariva, E. Ranzi, T. Faravelli, A predictive kinetic model of sulfur release from coal, Fuel, 91 (2012) 213-223.

[32] S.I. Magda, Modelling of Transformation and Deposition of Alkaline Compounds under Combustion Conditions, Dissertation, TU Braunschweig, (2012).

[33] J. Tomeczek, H. Palugniok, Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion, Fuel, 81 (2002) 1251-1258.

[34] S. Akbar, Numerical Simulation of Deposit Formation in Coal-Fired Utility Boilers with Biomass Co-Combustion, in: Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik, Universität Suttgart, Stuttgart, 2011.

[35] C. Steffin, Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck, Dissertation, Universität Essen, (1998).

[36] D. Shao, E. Hutschinson, J. Heidbrink, W.-P. Pan, C.-L. Chou, Behavior of sulfur during coal pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 30 (1994) 91-100.

[37] T.T. Coburn, K.G. Foster, H.R. Gregg, J.A. Lindsey, Tests of a Mechanism for H2S Release during Coal Pyrolysis, 1991 International Conference on Coal Science, (1991).

[38] S. Belošević, I. Tomanović, V. Beljanski, D. Tucaković, T. Živanović, Numerical prediction of processes for clean and efficient combustion of pulverized coal in power plants, Appl. Therm. Eng., 74 (2015) 102-110.

[39] C. Xiaofeng, Developement of a detailed reaction mechanism for the description of sulfur chemistry in coal-fired furnace, Masterthesis, TU Darmstadt, (2010).

[40] M. Pelucchi, A. Frassoldati, T. Faravelli, B. Ruscic, P. Glarborg, High-temperature chemistry of HCl and Cl2, Combustion and Flame, 162 (2015) 2693-2704.

[41] P. Glarborg, P. Marshall, Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates, Combustion and Flame, 141 (2005) 22-39.

[42] J. Ströhle, C. Xiaofeng, I.S. Zorbach, B. Epple, Validation of a Detailed Reaction Mechanism for Sulfur Species in Coal Combustion, Combustion Science and Technology, 186 (2014) 540-551.

[43] G.P.G. Smith, D. M.; Frenklach, M.; Moriarty, N: W.; Eiteneer, Boris; , GRI-MECH 3.0, in.

[44] H. Tanaka, Thermal analysis and kinetics of solid state reactions, in: Thermochimica Acta, 1995, pp. 29-44.

[45] A. Magda, S.I. Magda, M. Strelow, H. Müller, R. Leithner, CFD Modelling of ash deposits in coal-fired power plants, in: Proceedings of 9th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning 2011, 2011.

[46] O. Bozic, Numerische Simulation der Mineralumwandlung in Kohlestaubfeuerungen, in, 2001.

4 Anhang

Reaktionsmechanismus für die Gasphase

				(k = A T**b exp(-E/RT))		
	REACTIONS CONSIDERED			A	b	E
1.	2O+M<=>O2+M			1.20E+17	-1.0	0.0
	H2	Enhanced by	2.400E+00			
	H2O	Enhanced by	1.540E+01			
	CH4	Enhanced by	2.000E+00			
	CO	Enhanced by	1.750E+00			
	CO2	Enhanced by	3.600E+00			
2.	O+H+M<=>OH+M			5.00E+17	-1.0	0.0
	H2	Enhanced by	2.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.000E+00			
	CH4	Enhanced by	2.000E+00			

	CO	Enhanced by	1.500E+00			
	CO2	Enhanced by	2.000E+00			
3.	O+H2<=>H+OH			5.00E+04	2.7	6290.0
4.	O+HO2<=>OH+O2			2.00E+13	0.0	0.0
5.	O+CH2<=>H+HCO			8.00E+13	0.0	0.0
6.	O+CH2(S)<=>H2+CO			1.50E+13	0.0	0.0
7.	O+CH3<=>H+CH2O			8.43E+13	0.0	0.0
8.	O+CH4<=>OH+CH3			1.02E+09	1.5	8600.0
9.	O+CO+M<=>CO2+M			6.02E+14	0.0	3000.0
	H2	Enhanced by	2.000E+00			
	O2	Enhanced by	6.000E+00			
	H2O	Enhanced by	6.000E+00			
	CH4	Enhanced by	2.000E+00			
	CO	Enhanced by	1.500E+00			
	CO2	Enhanced by	3.500E+00			
10.	O+HCO<=>OH+CO			3.00E+13	0.0	0.0
11.	O+HCO<=>H+CO2			3.00E+13	0.0	0.0
12.	O+CH2O<=>OH+HCO			3.90E+13	0.0	3540.0
13.	O+CH2OH<=>OH+CH2O			1.00E+13	0.0	0.0
14.	O2+CO<=>O+CO2			2.50E+12	0.0	47800.0
15.	O2+CH2O<=>HO2+HCO			1.00E+14	0.0	40000.0
16.	H+O2+M<=>HO2+M			2.80E+18	-0.9	0.0
	O2	Enhanced by	0.000E+00			
	H2O	Enhanced by	0.000E+00			
	CO	Enhanced by	7.500E-01			
	CO2	Enhanced by	1.500E+00			
	N2	Enhanced by	0.000E+00			
17.	H+2O2<=>HO2+O2			3.00E+20	-1.7	0.0
18.	H+O2+H2O<=>HO2+H2O			9.38E+18	-0.8	0.0
19.	H+O2+N2<=>HO2+N2			3.75E+20	-1.7	0.0
20.	H+O2<=>O+OH			8.30E+13	0.0	14413.0
21.	2H+M<=>H2+M			1.00E+18	-1.0	0.0
	H2	Enhanced by	0.000E+00			
	H2O	Enhanced by	0.000E+00			
	CH4	Enhanced by	2.000E+00			
	CO2	Enhanced by	0.000E+00			
22.	2H+H2<=>2H2			9.00E+16	-0.6	0.0
23.	2H+H2O<=>H2+H2O			6.00E+19	-1.2	0.0
24.	2H+CO2<=>H2+CO2			5.50E+20	-2.0	0.0
25.	H+OH+M<=>H2O+M			2.20E+22	-2.0	0.0
	H2	Enhanced by	7.300E-01			
	H2O	Enhanced by	3.650E+00			
	CH4	Enhanced by	2.000E+00			
26.	H+HO2<=>O+H2O			3.97E+12	0.0	671.0
27.	H+HO2<=>O2+H2			2.80E+13	0.0	1068.0
28.	H+HO2<=>2OH			1.34E+14	0.0	635.0
29.	H+CH2(+M)<=>CH3(+M)			2.50E+16	-0.8	0.0

```
    Low pressure limit:  0.32000E+28 -0.31400E+01  0.12300E+04
    TROE centering:      0.68000E+00  0.78000E+02  0.19950E+04  0.55900E+04
    H2              Enhanced by    2.000E+00
    H2O             Enhanced by    6.000E+00
    CH4             Enhanced by    2.000E+00
    CO              Enhanced by    1.500E+00
    CO2             Enhanced by    2.000E+00
30. H+CH3(+M)<=>CH4(+M)                           1.27E+16   -0.6      383.0
    Low pressure limit:  0.24770E+34 -0.47600E+01  0.24400E+04
    TROE centering:      0.78300E+00  0.74000E+02  0.29410E+04  0.69640E+04
    H2              Enhanced by    2.000E+00
    H2O             Enhanced by    6.000E+00
    CH4             Enhanced by    2.000E+00
    CO              Enhanced by    1.500E+00
    CO2             Enhanced by    2.000E+00
31. H+CH4<=>CH3+H2                                6.60E+08    1.6    10840.0
32. H+HCO(+M)<=>CH2O(+M)                          1.09E+12    0.5     -260.0
    Low pressure limit:  0.13500E+25 -0.25700E+01  0.14250E+04
    TROE centering:      0.78240E+00  0.27100E+03  0.27550E+04  0.65700E+04
    H2              Enhanced by    2.000E+00
    H2O             Enhanced by    6.000E+00
    CH4             Enhanced by    2.000E+00
    CO              Enhanced by    1.500E+00
    CO2             Enhanced by    2.000E+00
33. H+HCO<=>H2+CO                                 7.34E+13    0.0        0.0
34. H+CH2O(+M)<=>CH2OH(+M)                        5.40E+11    0.5     3600.0
    Low pressure limit:  0.12700E+33 -0.48200E+01  0.65300E+04
    TROE centering:      0.71870E+00  0.10300E+03  0.12910E+04  0.41600E+04
    H2              Enhanced by    2.000E+00
    H2O             Enhanced by    6.000E+00
    CH4             Enhanced by    2.000E+00
    CO              Enhanced by    1.500E+00
    CO2             Enhanced by    2.000E+00
35. H+CH2O<=>HCO+H2                               2.30E+10    1.1     3275.0
36. H+CH2OH<=>H2+CH2O                             2.00E+13    0.0        0.0
37. H+CH2OH<=>OH+CH3                              1.20E+13    0.0        0.0
38. H+CH2OH<=>CH2(S)+H2O                          6.00E+12    0.0        0.0
39. H2+CO(+M)<=>CH2O(+M)                          4.30E+07    1.5    79600.0
    Low pressure limit:  0.50700E+28 -0.34200E+01  0.84350E+05
    TROE centering:      0.93200E+00  0.19700E+03  0.15400E+04  0.10300E+05
    H2              Enhanced by    2.000E+00
    H2O             Enhanced by    6.000E+00
    CH4             Enhanced by    2.000E+00
    CO              Enhanced by    1.500E+00
    CO2             Enhanced by    2.000E+00
40. OH+H2<=>H+H2O                                 2.16E+08    1.5     3430.0
41. 2OH<=>O+H2O                                   3.57E+04    2.4    -2110.0
```

42.	OH+HO2<=>O2+H2O			2.90E+13	0.0	-500.0
43.	OH+CH2<=>H+CH2O			2.00E+13	0.0	0.0
44.	OH+CH2(S)<=>H+CH2O			3.00E+13	0.0	0.0
45.	OH+CH3<=>CH2+H2O			5.60E+07	1.6	5420.0
46.	OH+CH3<=>CH2(S)+H2O			2.50E+13	0.0	0.0
47.	OH+CH4<=>CH3+H2O			1.00E+08	1.6	3120.0
48.	OH+CO<=>H+CO2			4.76E+07	1.2	70.0
49.	OH+HCO<=>H2O+CO			5.00E+13	0.0	0.0
50.	OH+CH2O<=>HCO+H2O			3.43E+09	1.2	-447.0
51.	OH+CH2OH<=>H2O+CH2O			5.00E+12	0.0	0.0
52.	HO2+CH2<=>OH+CH2O			2.00E+13	0.0	0.0
53.	HO2+CH3<=>O2+CH4			1.00E+12	0.0	0.0
54.	HO2+CO<=>OH+CO2			1.50E+14	0.0	23600.0
55.	CH2+O2<=>OH+HCO			1.32E+13	0.0	1500.0
56.	CH2+H2<=>H+CH3			5.00E+05	2.0	7230.0
57.	CH2+CH4<=>2CH3			2.46E+06	2.0	8270.0
58.	CH2(S)+N2<=>CH2+N2			1.50E+13	0.0	600.0
59.	CH2(S)+O2<=>H+OH+CO			2.80E+13	0.0	0.0
60.	CH2(S)+O2<=>CO+H2O			1.20E+13	0.0	0.0
61.	CH2(S)+H2<=>CH3+H			7.00E+13	0.0	0.0
62.	CH2(S)+H2O<=>CH2+H2O			3.00E+13	0.0	0.0
63.	CH2(S)+CH4<=>2CH3			1.60E+13	0.0	-570.0
64.	CH2(S)+CO<=>CH2+CO			9.00E+12	0.0	0.0
65.	CH2(S)+CO2<=>CH2+CO2			7.00E+12	0.0	0.0
66.	CH2(S)+CO2<=>CO+CH2O			1.40E+13	0.0	0.0
67.	CH3+O2<=>OH+CH2O			3.60E+10	0.0	8940.0
68.	CH3+HCO<=>CH4+CO			2.65E+13	0.0	0.0
69.	CH3+CH2O<=>HCO+CH4			3.32E+03	2.8	5860.0
70.	HCO+H2O<=>H+CO+H2O			2.24E+18	-1.0	17000.0
71.	HCO+M<=>H+CO+M			1.87E+17	-1.0	17000.0
	H2	Enhanced by	2.000E+00			
	H2O	Enhanced by	0.000E+00			
	CH4	Enhanced by	2.000E+00			
	CO	Enhanced by	1.500E+00			
	CO2	Enhanced by	2.000E+00			
72.	HCO+O2<=>HO2+CO			7.60E+12	0.0	400.0
73.	CH2OH+O2<=>HO2+CH2O			1.80E+13	0.0	900.0
74.	H2S+M=S+H2+M			1.60E+24	-2.6	44800.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
	SO2	Enhanced by	1.000E+01			
	H2O	Enhanced by	1.000E+01			
75.	H2S+H=SH+H2			1.20E+07	2.1	350.0
76.	H2S+O=SH+OH			7.50E+07	1.8	1460.0
77.	H2S+OH=SH+H2O			2.70E+12	0.0	0.0
78.	H2S+S=2SH			8.30E+13	0.0	3700.0
79.	H2S+S=HS2+H			2.00E+13	0.0	3723.8
80.	S+H2=SH+H			1.40E+14	0.0	9700.0

81.	SH+O=H+SO		1.00E+14	0.0	0.0
82.	SH+OH=S+H2O		1.00E+13	0.0	0.0
83.	SH+HO2=HSO+OH		1.00E+12	0.0	0.0
84.	SH+O2=HSO+O		1.90E+13	0.0	9000.0
85.	S+OH=H+SO		4.00E+13	0.0	0.0
86.	S+O2=SO+O		5.20E+06	1.8	-600.0
87.	2SH=S2+H2		1.00E+12	0.0	0.0
88.	SH+S=S2+H		1.00E+13	0.0	0.0
89.	S2+M=2S+M		4.80E+13	0.0	38800.0
90.	S2+H+M=HS2+M		1.00E+16	0.0	0.0
	N2	Enhanced by 1.500E+00			
	SO2	Enhanced by 1.000E+01			
	H2O	Enhanced by 1.000E+01			
91.	S2+O=SO+S		1.00E+13	0.0	0.0
92.	HS2+H=S2+H2		1.20E+07	2.1	352.4
93.	HS2+O=S2+OH		7.50E+07	1.8	1460.0
94.	HS2+OH=S2+H2O		2.70E+12	0.0	0.0
95.	HS2+S=S2+SH		8.30E+13	0.0	3700.0
96.	SO+O(+M)=SO2(+M)		3.20E+13	0.0	0.0
	N2	Enhanced by 1.500E+00			
	SO2	Enhanced by 1.000E+01			
	H2O	Enhanced by 1.000E+01			
	Low pressure limit: 0.12000E+22 -0.15400E+01 0.00000E+00				
	TROE centering: 0.55000E+00 0.10000E-29 0.10000E+31				
97.	SO2+CO=SO+CO2		2.70E+12	0.0	24300.0
98.	SO+M=S+O+M		4.00E+14	0.0	54000.0
	N2	Enhanced by 1.500E+00			
	SO2	Enhanced by 1.000E+01			
	H2O	Enhanced by 1.000E+01			
99.	SO+H+M=HSO+M		5.00E+15	0.0	0.0
	N2	Enhanced by 1.500E+00			
	SO2	Enhanced by 1.000E+01			
	H2O	Enhanced by 1.000E+01			
100.	SO+OH=SO2+H		1.08E+17	-1.4	0.0
101.	SO+O2=SO2+O		7.60E+03	2.4	1500.0
102.	2SO=SO2+S		2.00E+12	0.0	2000.0
103.	HSO+H=SH+OH		4.90E+19	-1.9	785.0
104.	HSO+H=S+H2O		1.60E+09	1.4	-170.0
105.	HSO+H=H2S+O		1.10E+06	1.0	5230.0
106.	HSO+H=SO+H2		1.00E+13	0.0	0.0
107.	HSO+O=SO2+H		4.50E+14	-0.4	0.0
108.	HSO+O=OH+SO		1.40E+13	0.1	150.0
109.	HSO+OH=SO+H2O		1.70E+09	1.0	235.0
110.	HSO+O2=SO2+OH		1.00E+12	0.0	5000.0
111.	S+CH4=SH+CH3		6.00E+14	0.0	12078.4
112.	H2S+CH3=CH4+SH		1.80E+11	0.0	1177.5
113.	SH+O=S+OH		6.30E+11	0.5	4030.6

114.	O+COS=CO+SO			1.93E+13	0.0	2328.6
115.	COS+M=CO+S+M			1.43E+14	0.0	30700.0
116.	O+COS=CO2+S			5.00E+13	0.0	5530.4
117.	SH+O2=SO+OH			1.00E+12	0.0	5032.5
118.	H+CL+M=HCL+M			2.00E+23	-2.5	0.0
	H2	Enhanced by	2.000E+00			
	CL2	Enhanced by	2.000E+00			
	N2	Enhanced by	2.000E+00			
119.	CL+H2=HCL+H			9.50E+07	1.7	3060.0
120.	HCL+O=CL+OH			5.90E+05	2.1	4024.0
121.	HCL+OH=CL+H2O			4.10E+05	2.1	-1284.0
122.	CL+HO2=HCL+O2			7.50E+14	-0.6	0.0
123.	CL+HO2=CLO+OH			3.80E+13	0.0	1200.0
124.	CL+CL+M=CL2+M			2.30E+19	-1.5	0.0
	H2	Enhanced by	2.000E+00			
	CL2	Enhanced by	6.900E+00			
	N2	Enhanced by	2.000E+00			
125.	CL2+H=HCL+CL			8.60E+13	0.0	1172.0
126.	CL2+O=CL+CLO			4.50E+12	0.0	3279.0
127.	CL2+OH=HOCL+CL			2.20E+08	1.4	1480.0
128.	CL+OH+M=HOCL+M			1.20E+19	-1.4	0.0
129.	HOCL=CLO+H			8.10E+14	-2.1	93690.0
130.	HOCL+H=CLO+H2			4.40E-04	4.9	425.0
131.	HOCL+H=HCL+OH			6.10E+07	2.0	421.0
132.	HOCL+O=CLO+OH			3.30E+03	2.9	1592.0
133.	HOCL+OH=CLO+H2O			1.30E+00	3.6	-2684.0
134.	HOCL+CL=HCL+CLO			3.60E-01	4.1	-337.0
135.	CLO+H=CL+OH			3.80E+13	0.0	0.0
136.	CLO+H=HCL+O			8.40E+12	0.0	0.0
137.	CLO+O=CL+O2			1.50E+13	0.0	-219.0
138.	CLO+OH=HCL+O2			3.50E+05	1.7	-3827.0
139.	CLO+HO2=HOCL+O2			7.80E+03	2.4	5110.0
140.	CLO+CLO=CL2+O2			6.60E+10	0.7	3760.0
141.	CH2O+CL=HCO+HCL			4.90E+13	0.0	68.0
142.	CH2O+CLO=HCO+HOCL			7.20E+10	0.8	5961.0
143.	HCO+CL=CO+HCL			1.00E+14	0.0	0.0
144.	HCO+CLO=HOCL+CO			3.20E+13	0.0	0.0
145.	CO+CLO=CO2+CL			2.40E+05	2.0	10500.0
146.	CL+CO+M=CLCO+M			1.20E+24	-3.8	0.0
147.	CLCO+H=CO+HCL			1.00E+14	0.0	0.0
148.	CLCO+O=CO+CLO			1.00E+14	0.0	0.0
149.	CLCO+O=CO2+CL			1.00E+13	0.0	0.0
150.	CLCO+OH=CO+HOCL			3.30E+12	0.0	0.0
151.	CLCO+O2=CO2+CLO			7.90E+10	0.0	3300.0
152.	CLCO+CL=CO+CL2			6.60E+13	0.0	1400.0
153.	NA+O+M=NAO+M			1.50E+21	-1.5	0.0
154.	NA+OH+M=NAOH+M			5.40E+21	-1.6	0.0

155.	NA+HO2=NAOH+O	1.00E+14	0.0	0.0
156.	NA+HO2=NAO+OH	3.00E+13	0.0	0.0
157.	NA+O2(+M)=NAO2(+M)	3.60E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.66000E+22 -0.15200E+01 0.00000E+00			
158.	NAO+H=NA+OH	2.00E+14	0.0	0.0
159.	NAO+O=NA+O2	2.60E+14	0.0	0.0
160.	NAO+OH=NAOH+O	2.00E+13	0.0	0.0
161.	NAO+HO2=NAOH+O2	5.00E+13	0.0	0.0
162.	NAO+HO2=NAO2+OH	5.00E+13	0.0	0.0
163.	NAO+H2=NAOH+H	1.60E+13	0.0	0.0
164.	NAO+H2=NA+H2O	3.10E+12	0.0	0.0
165.	NAO+H2O=NAOH+OH	1.30E+14	0.0	0.0
166.	NAO+CO=NA+CO2	1.30E+14	0.0	0.0
167.	NAOH+H=NA+H2O	5.00E+13	0.0	0.0
168.	NAO2+H=NA+HO2	2.00E+14	0.0	0.0
169.	NAO2+H=NAO+OH	5.00E+13	0.0	0.0
170.	NAO2+H=NAOH+O	1.00E+14	0.0	0.0
171.	NAO2+O=NAO+O2	1.30E+13	0.0	0.0
172.	NAO2+OH=NAOH+O2	2.00E+13	0.0	0.0
173.	NAO2+CO=NAO+CO2	1.00E+14	0.0	0.0
174.	NA+CL+M=NACL(g)+M	1.10E+20	-1.0	0.0
175.	NA+HCL=NACL(g)+H	1.30E+15	0.0	5030.0
176.	NA+CL2=NACL(g)+CL	4.40E+14	0.0	0.0
177.	NA+CLO=NACL(g)+O	1.00E+14	0.0	0.0
178.	NAO+HCL=NACL(g)+OH	1.70E+14	0.0	0.0
179.	NAOH+HCL=NACL(g)+H2O	1.70E+14	0.0	0.0
180.	NAO2+CL=NACL(g)+O2	1.00E+14	0.0	0.0
181.	NAO2+HCL=NACL(g)+HO2	1.40E+14	0.0	0.0
182.	NA+SO2(+M)=NASO2(+M)	1.20E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.20000E+24 -0.15000E+01 0.00000E+00			
183.	NAO+SO2(+M)=NASO3(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.20000E+24 -0.15000E+01 0.00000E+00			
184.	NASO2+O=NAO+SO2	1.30E+13	0.0	0.0
185.	NASO2+OH=NAOH+SO2	2.00E+13	0.0	0.0
186.	NASO2+NAO2=NA2SO4	1.00E+14	0.0	0.0
187.	NASO3+NAO=NA2SO4	1.00E+14	0.0	0.0
188.	NAHSO4+NAOH=NA2SO4+H2O	1.00E+14	0.0	0.0
189.	NAHSO4+NACL(g)=NA2SO4+HCL	1.00E+14	0.0	0.0
190.	NASO3CL+OH=NAHSO4+CL	1.00E+14	0.0	0.0
191.	NASO3CL+H2O=NAHSO4+HCL	1.00E+14	0.0	0.0
192.	NASO3CL+NAOH=NA2SO4+HCL	1.00E+14	0.0	0.0

NOTE: A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole