

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1: Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Energiesysteme und Energietechnik

Nr. 2: Universität Duisburg Essen, Lehrstuhl für Umweltverfahrens- und Anlagentechnik

(gemeinsamer Schlussbericht aller beteiligten Forschungsstellen)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **17567 ZN**

Online-Messung und Vorhersage der Korrosion an Dampferzeugern in Kohlekraftwerken

(Bewilligungszeitraum: 01.11.2012 - 30.06.2015)

der AiF-Forschungsvereinigung

Deutsche Vereinigung für Verbrennungsforschung e.V.

Darmstadt, 29.09.2015

Ort, Datum



Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	2
2	Wissenschaftlicher und technischer Stand	3
3	Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse	9
3.1	AP1 – Entwicklung einer Online-Korrosionssonde für Verdampfer-heizflächen (EST) 9	
3.1.1	Konstruktive Optimierung der vorhandenen Korrosionssonde (EST).....	9
3.1.2	Test der Korrosionssonde im Flugstromreaktor (EST).....	11
3.1.3	Test der Korrosionssonde in einer 1 MW _{th} Versuchsbrennkammer	19
3.1.4	Einsatz der Korrosionssonden in Großanlagen	22
3.1.5	Zusammenfassung AP1	33
3.2	AP2 – Entwicklung einer Online-Korrosionssonde für Überhitzerrohre (LUAT).....	34
3.2.1	Konstruktive Optimierung der vorhandenen Korrosionssonde (LUAT).....	34
3.2.2	Optimierung / Test der Korrosionssonde in der Technikumsanlage des LUAT	38
3.2.3	Test der Korrosionssonde in einer 1 MW _{th} Versuchsbrennkammer (LUAT)	60
3.2.4	Einsatz der Korrosionssonde in Großanlagen (LUAT)	61
3.3	AP3 – Messung korrosiver Gase (EST)	73
3.3.1	Messung korrosiver Gase im Flugstromreaktor (EST)	74
3.3.2	Messung korrosiver Gase in der 1 MW _{th} Versuchsbrennkammer	79
3.3.3	Messung korrosiver Gase in Großanlagen (EST)	81
3.3.4	Zusammenfassung AP3	83
3.4	AP4 – Entwicklung eines Modells zur Vorhersage korrosiver Atmosphären (EST)	84
3.4.1	Modellumfang zu Beginn.....	84
3.4.2	Modellerweiterungen	88
3.4.3	Ergebnisse	98
3.4.4	Zusammenfassung AP4	128
4	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	128
5	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	129
6	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen	130
7	Veröffentlichungen	130
8	Angaben über gewerbliche Schutzrechte	130
9	Förderhinweis.....	130
10	Literaturverzeichnis.....	131
11	Anhang.....	134
11.1	Brennstoffdaten.....	134
11.2	Gasphasen-Reaktionsmechanismus.....	134

1 Zusammenfassung

Das IGF-Forschungsvorhaben „Online-Messung und Vorhersage der Korrosion an Dampferzeugern in Kohlekraftwerken“ sieht die Weiterentwicklung verschiedener Korrosionsmesssonden zur zeitaufgelösten Erfassung der rauchgasseitigen Dampferzeugerkorrosion sowie die Entwicklung eines numerischen Modells zur Vorhersage korrosiver Rauchgasatmosphären vor. Die Arbeiten wurden von 2 Forschungsstellen, dem Fachgebiet Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt (kurz: EST) und dem Lehrstuhl für Umweltverfahrens- und Anlagentechnik der Universität Duisburg Essen (kurz: LUAT) durchgeführt. Der Schwerpunkt des LUAT lag in der Weiterentwicklung einer Korrosionssonde für den Überhitzerbereich wogegen das EST die Weiterentwicklung einer Korrosionssonde für den Verdampferbereich betrieb. Die Entwicklung des numerischen Modells zur Vorhersage korrosiver Rauchgasatmosphären wurde ebenfalls von EST durchgeführt. Zudem wurden vom EST Messungen korrosiver Gase in verschiedenen Anlagen durchgeführt, mit denen die Ergebnisse der numerischen Simulationen validiert und Korrelationen zu den Korrosionsmessungen gefunden werden konnten.

Die vom EST entwickelte Korrosionssonde wurde im Rahmen des Projektes hinsichtlich der Temperaturmessung und der elektrischen Isolierung der Elektroden optimiert. Mit der Korrosionssonde wurden Messungen in einem Flugstromreaktor, in einer 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer und in zwei Großkraftwerken durchgeführt. Die Messungen zeigen eine plausible Abhängigkeit der Korrosion von der Luftzahl und geben die Betriebserfahrungen der Kraftwerksbetreiber wieder.

Zur Korrosionsmessung mit der Korrosionssonde des LUAT wurde die Software zur Messdatenerfassung überarbeitet. Die Messtechnik wurde in wässriger Lösung, an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer sowie in einem Großkraftwerk getestet. Der Vergleich der Korrosionsmessungen mit späterer Analyse der Elektroden zeigen plausible Ergebnisse.

Die Gasmessungen wurden im Flugstromreaktor, der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer und in den 2 Großkraftwerken durchgeführt. Bei unterstöchiometrischen Bedingungen wurden korrosive Gase wie H₂S und COS gemessen, wogegen bei überstöchiometrischen Bedingungen keines der beiden Gasspezies detektiert wurde. Die Gasmessungen in den jeweiligen Anlagen zeigen eine schlüssige Korrelation mit den durchgeführten Korrosionsmessungen.

Zur Vorhersage korrosiver Rauchgasatmosphären wurde das bestehende Verbrennungsmodell ESTOS des EST um einen Mechanismus der Mineralumwandlung schwefelhaltiger Mineralien erweitert. Zur Validierung wurden Simulationen des Flugstromreaktors, der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer und des Feuerraumes eines Großkraftwerkes durchgeführt.

Die erfolgreich erprobten Korrosionssonden können für Langzeitmessungen in Kraftwerken und anderen Verbrennungsanlagen eingesetzt werden. Zudem kann das Verbrennungsmodell ESTOS zur Lokalisierung korrosionsgefährdeter Bereiche in Feuerräumen angewandt werden. Die Ziele des Vorhabens wurden somit erreicht.

2 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Einleitung

Bei der Verbrennung von Kohle und anderen festen Brennstoffen in Anlagen zur Strom- und Wärmeerzeugung werden Gase und Partikel freigesetzt, die bei Kontakt mit den Rohrkonstruktionen der Dampferzeuger zur Hochtemperaturkorrosion und somit zur Schädigung der Anlagenteile führen können. Die Brennstoffzusammensetzung der verwendeten Brennstoffe hat hier einen maßgeblichen Einfluss auf die Intensität der Korrosionsbelastungen. Brennstoffe mit hohen Schwefel- oder Chlorgehalten können zu hohen Korrosionsbelastungen führen und gravierende Schäden an Dampferzeugern verursachen. Gerade der Betrieb von steinkohlegefeuerten Anlagen ist mit unterschiedlichsten Brennstoffzusammensetzungen der am Weltmarkt verfügbaren Steinkohlesorten konfrontiert. Aber auch in den jeweiligen Braunkohlelagerstätten treten mitunter erhebliche Schwankungen in den Brennstoffqualitäten auf. Zudem werden häufig Sekundärbrennstoffe wie Müll oder Klärschlamm in Kraftwerksanlagen mitverbrannt. Weiterhin hat die Betriebsweise der Feuerung einen Einfluss auf die Korrosionsbelastung. Hier sind insbesondere reduzierenden Rauchgasatmosphären im Verdampferbereich aufgrund der Luftstufung zur Reduzierung der NO_x-Emissionen zu nennen. Zudem können durch Feuerungsschieflagen, etwa durch Abschalten einzelner Brenner zur Wartung, ebenfalls lokal unterstöchiometrische Bedingungen auftreten. In unterstöchiometrischen Bedingungen formieren sich korrosive Gase wie H₂S oder HCl, welche die Schädigung der Dampferzeuger durch Hochtemperaturkorrosion begünstigen. Ein weiterer Aspekt ist der zunehmende Einfluss der variablen Einspeisung regenerativer Stromquellen auf die Betriebsweise der Kraftwerksanlagen. Infolge der hierdurch entstehenden Lastwechsel werden Bereiche der Dampferzeuger alternierend in oxidierenden und reduzierenden Rauchgasatmosphären betrieben. Aufgrund des häufigen Wechsels zwischen über- und unterstöchiometrischen Bedingungen ist ein Anstieg der Korrosionsbelastung in den betroffenen Bereichen zu erwarten. Auch bei Neubauanlagen spielt Hochtemperaturkorrosion eine wichtige Rolle. Die angestrebten Dampftemperaturen bis zu 700°C zur Steigerung des Anlagenwirkungsgrades stellen hohe Anforderungen an verwendete Rohrwerkstoffe hinsichtlich deren Korrosionsbeständigkeit.

Aus diesen genannten Gründen sind Dampferzeuger ständig wechselnden Bedingungen ausgesetzt, welche mit ständig wechselnden Korrosionsbelastungen der Anlagenteile einhergehen. Eine stetige Überwachung der lokalen Korrosionsintensität mit Hilfe von Online-Korrosionssonden ermöglicht ein Einleiten gezielter Gegenmaßnahmen bei erhöhten Abzehrungen. Als mögliche Gegenmaßnahme sind u.a. Schleierluft zum Schutz der Verdampferwände oder das Eindüsen sulfathaltiger Lösungen zur Einbindung von Chloriden (Chlor-Out-Verfahren [1]) zu nennen. Weiterhin können Ergebnisse von Online-Korrosionsmessungen zur Planung von Revisionsstillständen genutzt werden, in denen besonders hoch beanspruchte Bereiche geprüft und ggf. repariert oder mit einem Korrosionsschutz versehen werden können. Eine weitere Möglichkeit zur Vorhersage korrosionsgefährdeter Bereiche ist eine Feuerraumsimulation mit Hilfe numerischer Modelle. Mit geeigneten Modellen für die Freisetzung korrosiver Gase und Partikel können neuen Anlagen oder geplanten Änderungen der Betriebsweise bestehender Anlagen auf mögliche Korrosionsgefahren untersucht werden. Eine Kombination der Feuerungssimulation und der Online-Korrosionsmessung ermöglicht somit eine Optimierung des Kraftwerksbetriebes hin zu möglichst geringen Korrosionsbelastungen.

Korrosionsmechanismen

Wie eingangs erwähnt, bergen Brennstoffe mit hohem Schwefel- und Chlorgehalt hohe Korrosionspotentiale. In braunkohlegefeuerten Anlagen konnten in der Vergangenheit gravierende Schäden im Verdampferbereich auf erhöhte H_2S -Konzentrationen zurückgeführt werden [2]. Dagegen erfolgt in Müllheizkraftwerken oder steinkohlegefeuerten Anlagen die Schädigung der Anlagenteile häufig durch chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion infolge hoher Chloranteile im Brennstoff [3, 4]. In reduzierenden Atmosphären, wie sie im Verdampferbereich vorherrschen, erfolgt eine Freisetzung korrosiver Gase wie Schwefelwasserstoff (H_2S) [5] bzw. Chlorwasserstoff (HCl) und molekulares Chlor (Cl_2) [6]. 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 Sulfidschicht ist jedoch gegenüber der einer Oxidschicht bei gleichen Temperaturen um mehrere Größenordnungen höher [5]. HCl und Cl_2 reagieren mit den Metallatomen zu Metallchloriden (z.B. FeCl) deren Schichtdickenwachstum bei niedrigen Temperaturen ($<500^\circ\text{C}$) ebenfalls parabolisch erfolgt. Bei hohen Temperaturen ($>500^\circ\text{C}$) bilden sich zunehmend volatile Metallchloride mit einem linearen Massenverlust des Grundwerkstoffes als Folge [7]. Im Überhitzerbereich erfolgt die Schädigung häufig ebenfalls durch Chlorkorrosion. Das Chlor stammt jedoch nicht unmittelbar aus der Gasphase, sondern aus Metallchloriden 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 [4, 6]. 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 [8].

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 [9]. 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. 2-1). Bezogen auf die Oberfläche werden die Ströme als Stromdichten i , i_a und i_c bezeichnet.

$$I = I_a + I_c \quad 2-1$$

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 2–1 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 Polarisationswiderstand R_P (kurz: LPR) bezeichnet (Gl. 2-2).

$$R_P = \frac{\eta}{I} \quad 2-2$$

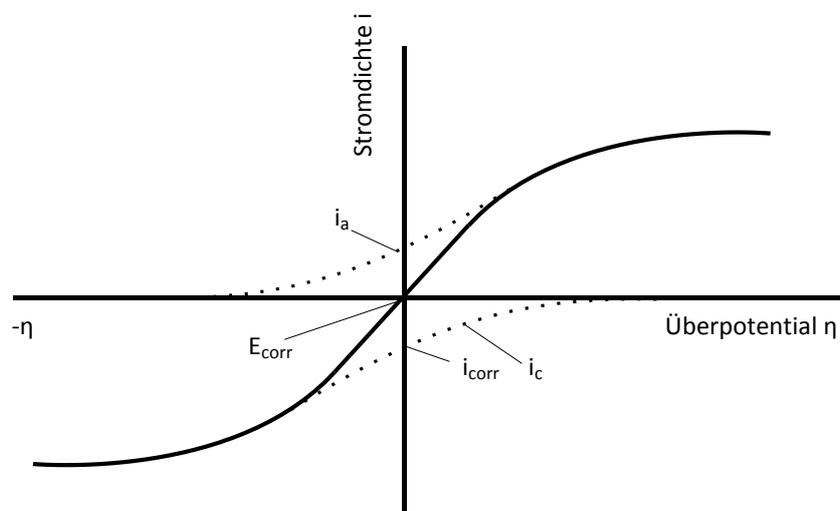


Abbildung 2–1: Stromdichte Überpotentialkurve nach [10]

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. 2-3). Hierin sind i_{corr} der Betrag der Teilstromdichten im Korrosionspotential E_{corr} , α ein Ladungsdurchtrittsfaktor, z die Oxidationszahl, F die Faraday-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{R T}} - e^{\frac{-(\alpha-1) z F \eta}{R T}} \right] \quad 2-3$$

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. 2-4) [11].

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

Der B-Wert (oder Stern-Geary-Konstante) wird nach den Tafelkoeffizienten b_a und b_c berechnet und beschreiben 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 [10].

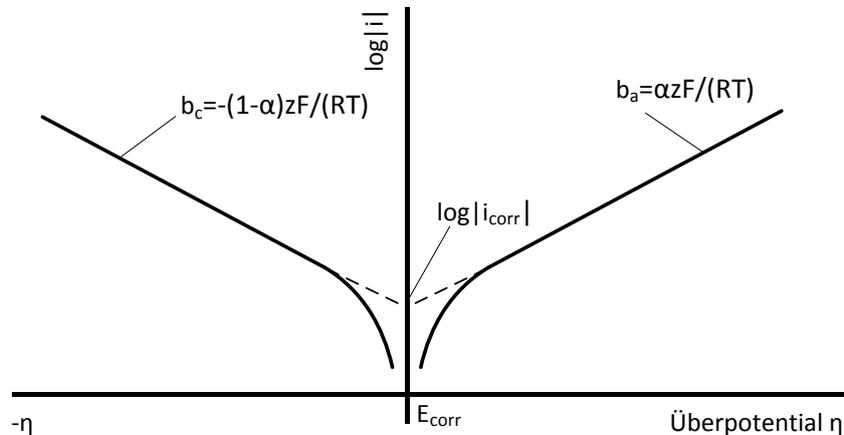


Abbildung 2–2: Stromdichte-Überpotentialkurve in halblogarithmischer Darstellung nach [10]

Zur Bestimmung des linearen Polarisationswiderstandes haben sich die Impedanzspektroskopie und die elektrochemische Rauschmessung als geeignete 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 2–3). Die Impedanz Z dieser Anordnung wird mathematisch nach Gleichung 2-5 beschrieben, mit der Erregerfrequenz ω und der imaginären Einheit j . Die Grenzfälle sind in Gleichung 2-6 und 2-7 und gegeben. Der lineare Polarisationswiderstand ist demnach die Differenz der Impedanzen bei niedrigen und hohen Erregerfrequenzen. [12]

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - \frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} j \quad 2-5$$

$$Z(0) = R_s + R_p \quad 2-6$$

$$Z(\infty) = R_s \quad 2-7$$

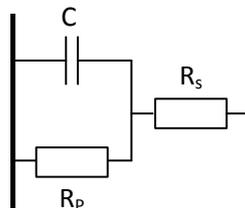


Abbildung 2–3: Ersatzschaubild der Phasengrenzfläche

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 [13]. Die Strom- und Potentialschwankungen können mittels Zero-Resistance-Ammetry bzw. mit hochohmigen Spannungsmessgeräten gemessen werden, aus denen wiederum die Standardstrom- und Standardpotentialabweichung σ_I und σ_U berechnet werden können. Mit dem Quotient der Standardabweichungen kann der lineare Polarisationswiderstand nach Gleichung 2-8 berechnet werden.

$$R_p = \frac{\sigma_U}{\sigma_I} \quad 2-8$$

Technischer Stand von Online-Korrosionssonden

An der Universität Augsburg wurde eine Online-Korrosionssonde auf Basis des LPR-Verfahrens entwickelt [14]. Die Korrosionssonde wurde für den Einsatz im Überhitzerbereich mit ringförmigen Elektroden konzipiert. Die Korrosionssonde wurde in der Vergangenheit von der Firma Cormoran kommerziell vertrieben und umfangreich in Müllverbrennungsanlagen getestet [15-17]. 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 [18].

Die Korrosionssonde des LUAT ist für den Einsatz im Verdampferbereich mit ringförmigen Elektroden konzipiert. In verschiedenen am LUAT durchgeführten Forschungsvorhaben hat sich gezeigt, dass die Kombination der Impedanzspektroskopie und der elektrochemischen Rauschmessung zur qualitativen und unter bestimmten Voraussetzungen auch zur quantitativen Bestimmung der Korrosionsrate geeignet ist [19-21]. Die Sonde besteht im Wesentlichen aus einer Luftgekühlten Sondenspitze mit ringförmigen Elektroden, welche gegeneinander elektrisch isoliert sind. Die Sonde wird mit einer Wassergekühlten Trägerlanze in den Innenraum des Dampferzeugers eingebracht. Die Regelung der Sondentemperatur erfolgt durch Variation des Kühlluftmassenstromes. Der Aufbau der Korrosionssonde ist in Kapitel 3.2.1 detailliert beschrieben. Die Messverfahren werden zeitlich getrennt im Wechsel durchgeführt, wobei der Messzyklus der Impedanzspektroskopie aufgrund des Messprinzips bis zu 16 min dauert. Die elektrochemische Rauschmessung liefert hingegen Echtzeit-Messergebnisse. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein besonderes Augenmerk auf die Optimierung der Messtechnik gelegt. Die Optimierung der Messtechnik ist in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

Die Korrosionssonde des EST ist speziell für den Einsatz im Verdampferbereich konzipiert [22]. Die Elektroden sind flächig und schließen bündig mit der Membranwand ab. Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurde die Sonde in braun- und steinkohlegefeuerten Anlagen getestet, bei denen die Abzehrrate mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt wurde. Anhand der Messergebnisse konnte die Korrosionsbelastung qualitativ bewertet werden [22, 23]. 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. Der Aufbau des Korrosionsmesssystems, bestehend aus Korrosionssonde und Kühlkreislauf, ist in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde die Korrosionsmesssonde

hinsichtlich der Temperaturmessung im Sondenkopf und der elektrischen Isolierung der Elektroden optimiert. Entsprechende Maßnahmen sind in Kapitel 3.1.1 aufgeführt. Zur Bestimmung der Abzehrrate wurde eine kommerziell verfügbare Messelektronik auf Basis der Impedanzspektroskopie verwendet. Hier wurde aufgrund der rauen Umgebungsbedingungen in Kraftwerksanlagen mit Staub, Spritzwasser und hohen Umgebungstemperaturen eine möglichst robuste Messelektronik der Firma Pepperl+Fuchs gewählt.

Vorhersage korrosiver Gase

Um das Auftreten korrosiver Gase im Brennraum eines Kohlekraftwerks vorherzusagen, kann eine Verbrennungssimulation durchgeführt werden. In dieser Simulation müssen detaillierte Reaktionsmechanismen eingebunden werden und es muss eine Vielzahl verschiedener Stoffe berücksichtigt werden. Das im Rahmen dieses Projekts weiterentwickelte Modell behandelt ausschließlich Kohlestaubfeuerungen. Bei der Modellierung von Kohlestaubverbrennungen muss grundsätzlich eine Zwei-Phasen-Strömung betrachtet werden, da neben der Gasphase auch die Kohlepartikel zu berücksichtigen sind. Diese können aufgrund von Massenträgheiten eine andere Geschwindigkeit als die Gasströmung aufweisen, weshalb für jede Phase ein Satz an Transportgleichungen gelöst werden muss, was den Rechenaufwand deutlich erhöht.

Das in dieser Arbeit genutzte Modell ESTOS (Eulerian Simulation Tool for Solid Fuels) des Fachgebietes für Energiesysteme und Energietechnik bedient sich eines Euler-Euler-Modellansatz für die Zwei-Phasen-Strömung, das bedeutet, sowohl Gas- als auch Partikelphase werden als Kontinuum betrachtet. Die Eulersche Beschreibungsweise ist eine Feldbeschreibungsweise, bei der die interessierenden Größen an einem festen Ort zu verschiedenen Zeitpunkten angegeben werden. Eine alternative Möglichkeit ist die Lagrangesche Beschreibungsweise, bei der die Bewegung eines materiellen Punktes verfolgt wird, wie es in der Festkörpermechanik häufig angewendet wird. Obwohl sich deshalb die Lagrangesche Beschreibungsweise für die disperse Partikelphase anbietet, ist sie mit einem deutlich höheren numerischen Rechenaufwand verbunden, da eine große Anzahl an Partikeln verfolgt werden muss.

Zusätzlich wird in dem ESTOS Modell die Annahme getroffen, dass sich beide Phasen in fluiddynamischen und thermodynamischen Gleichgewicht befinden, das heißt, es existieren keine lokalen Unterschiede der Geschwindigkeiten und Temperaturen zwischen den Phasen. So kann die Partikelphase als Komponente der Gasphase angesehen werden, weshalb nur noch ein Satz an Transportgleichungen gelöst werden muss. Einerseits wird dadurch der numerische Rechenaufwand durch die geringere Anzahl an Transportgleichungen enorm reduziert, andererseits die numerische Stabilität erhöht, da die Kopplung der verschiedenen Phasen entfällt. Experimentelle Untersuchungen zeigen zudem, dass trotz des Fehlers, der durch diese Annahme zwangsläufig gemacht wird, trotzdem hinreichend gute Ergebnisse in Kohlestaubverbrennungen erzielt werden können.

Die Entstehung von Schadstoffen (z.B. Schwefeldioxid oder Stickoxide) konnte mit kommerziellen Simulationsprogrammen bereits berechnet werden. Doch sind die hinterlegten Modelle meist einfach und liefern daher nur ungenaue Ergebnisse. Es können zwar basierend auf einer Kohleanalyse die Konzentrationen der Schadstoffe im Rauchgas bestimmt werden, aber die genaue Vorhersage korrosiver Atmosphären in der Brennkammer ist nicht möglich. Dazu fehlen die detaillierten Reaktionsmechanismen der Gase, sowie Modelle zur Beschreibung der Freisetzung der Gase. Dazu muss die Umwandlung der Mineralstoffe in der Rohkohle, die beispielsweise Schwefel beinhalten, abgebildet werden.

Bei den Mineralumwandlungen handelt es sich um heterogene Reaktionen, die mit besonderen Reaktionsmodellen beschrieben werden müssen. In den verfügbaren Simulationsprogrammen sind nur die heterogenen Verbrennungsreaktionen der Kohlepartikel berücksichtigt. Diese Modelle eignen sich nicht zur Beschreibung der Mineralumwandlungen. Ein detaillierter Reaktionsmechanismus der Schwefelchemie ist bereits in das am EST entwickelte Verbrennungsmodell integriert. Das Modell wurde im Rahmen der durchgeführten Arbeiten um die Beschreibung der Freisetzung schwefelhaltiger Stoffe erweitert. Vor der Erweiterung des Modells wurde die Freisetzung stark vereinfacht dargestellt. Es wurde davon ausgegangen, dass der gesamte Schwefel, der sich in der Rohkohle befindet, als Schwefelwasserstoff bei der Pyrolyse freigesetzt wird.

3 Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse

3.1 AP1 – Entwicklung einer Online-Korrosionssonde für Verdampferheizflächen (EST)

3.1.1 Konstruktive Optimierung der vorhandenen Korrosionssonde (EST)

Die Korrosionssonde des EST wird für die Korrosionsmessungen an den Wandheizflächen im Verdampferbereich eingesetzt und schließt bündig mit der Verdampferwand ab. Die Sensoren der Korrosionssonde bestehen daher aus drei flächigen Elektroden in Form eines Drittels einer Scheibe. Die Sensoren werden auf einem Sondenkopf befestigt, welcher wiederum auf einer Kühllanze befestigt ist. Die Sensoren der Korrosionssonden bestehen aus einem gängigen Kesselstahl für den Verdampferbereich (16Mo3) und werden mit Sensortemperaturen entsprechend der Materialtemperatur im Verdampferbereich (ca. 360°C-450°C) betrieben. Die Sensortemperatur wird über die Wasserkühlung der Kühllanze eingestellt. In der ursprünglichen Ausführung der Korrosionssonde wurde die Temperatur einige Millimeter vor den Elektroden gemessen. Mit der Annahme einer konstanten Wärmestromdichte und den Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien wurde die Sensortemperatur abgeschätzt. In Abbildung 3–1 ist der Aufbau der Korrosionsmesssonde schematisch dargestellt.



Abbildung 3–1: Aufbau der Korrosionsmesssonde des EST

Im Rahmen des IGF-Vorhabens wurde ein neues Konzept zur Messung der Sensortemperatur entwickelt. Dazu wurden im Sondenkopf zwei Thermoelemente auf einem Teilkreis mit unterschiedlichem Abstand zu den Elektroden angebracht. Mit dem axialen Abstand der Thermoelemente zueinander und den Wärmeleitfähigkeiten der Sondenkopfmaterialien kann die axiale Wärmestromdichte bestimmt werden. Mit der axialen Wärmestromdichte und den Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien kann die Sensortemperatur durch Extrapolation berechnet werden. Die Messung der axialen Wärmestromdichte ermöglicht somit eine genauere Temperaturführung der

Sensortemperaturen. Der Aufbau eines Sondenkopfes ist in Abbildung 3–2 schematisch dargestellt.

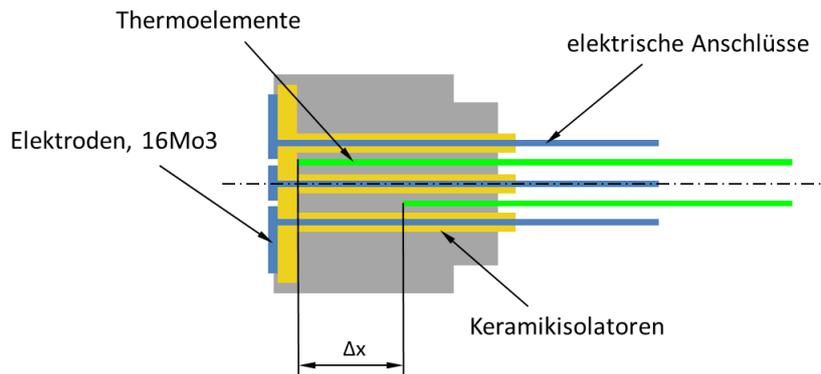


Abbildung 3–2: Sondenkopf mit Wärmestromdichtemessung

Die Korrosionssonden wurden im Flugstromreaktor, in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer und in Großkraftwerken getestet. Die Einbaulage der Korrosionssonden im Flugstromreaktor unterscheidet sich signifikant von der Einbaulage in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer bzw. der Einbaulage in einem Kraftwerk (Abbildung 3–3). Im Flugstromreaktor befindet sich die Korrosionssonde in einem elektrisch beheizten Reaktionsrohr. Hier kommt es neben dem axialen Wärmeeintrag zu einem hohen radialen Wärmeeintrag. In der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer und im Kraftwerk schließt die Korrosionssonde bündig mit der Membranwand ab. Hier kommt es hauptsächlich zu einem axialen Wärmeeintrag. Die Konstruktion der Korrosionssonden zielt darauf ab, eine möglichst homogene Temperaturverteilung auf der Sensoroberfläche zu erreichen. Dies wird durch unterschiedliche Materialpaarungen im Sondenkopf erreicht. Im Falle des Flugstromreaktors bewirkt der radiale Wärmeeintrag ein Überhitzen der Randbereiche der Sensoren. Diese Randbereiche werden durch einen Kupferring mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit gekühlt. Das Überhitzen der Randbereiche der Sensoren im Falle der 1 MW_{th} Brennkammer bzw. im Großkraftwerk fällt aufgrund des geringen radialen Wärmeeintrag erheblich geringer aus. Hier kommen ferritische und austenitische Stähle mit unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten zum Einsatz. Eine FEM-Simulation der Wärmeübertragung zeigt bei geeigneter Werkstoffwahl und Dimensionierung eine homogene Temperaturverteilung über der Sensorflächen mit einem Temperaturunterschied $\Delta T < 10$ K (Abbildung 3–4).

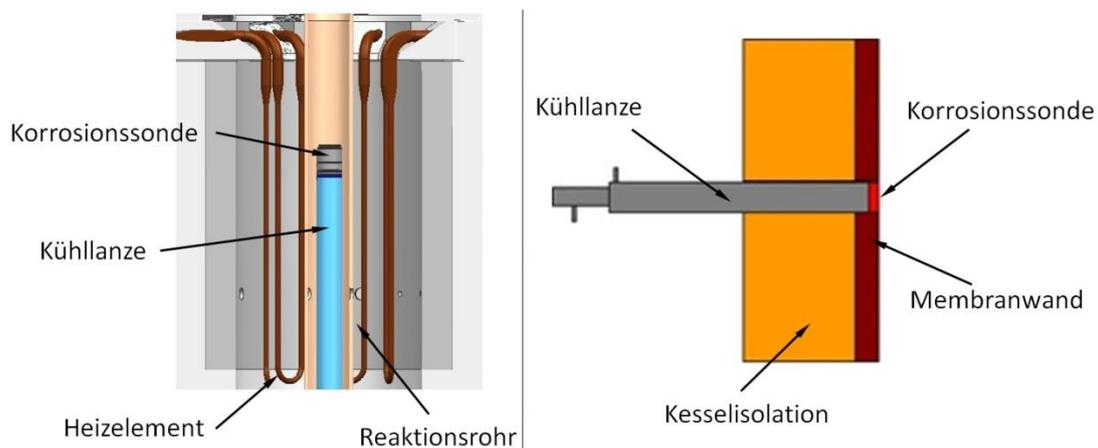


Abbildung 3–3: Einbaulage der Korrosionssonde im Flugstromreaktor (links) und in der Versuchsbrennkammer bzw. im Kraftwerk (rechts)

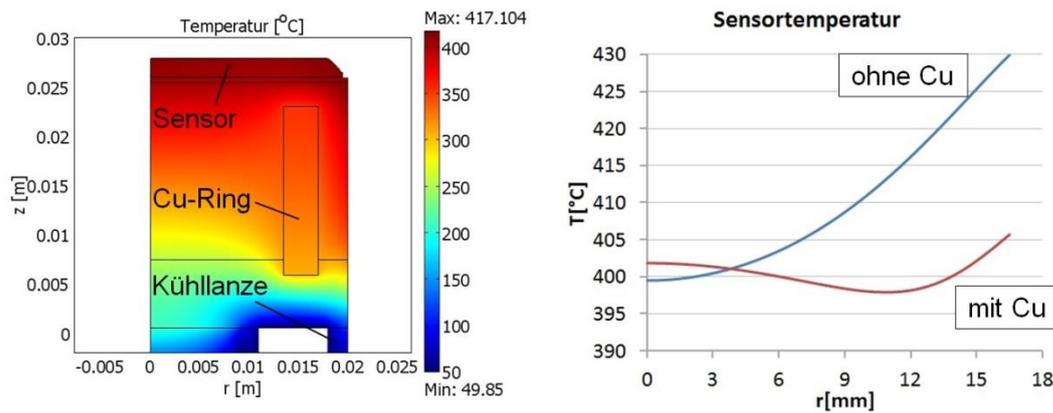


Abbildung 3–4: FEM-Simulation der Sondenkopftemperatur

Eine weitere Optimierung der Sonden wurde hinsichtlich der elektrischen Isolierung der Elektroden vorgenommen. Im ursprünglichen Konzept wurden die Elektroden der Korrosionsmesssonde mit einer ca. 0,3 mm dicken Al_2O_3 -Schicht gegeneinander elektrisch isoliert und mit einem keramischen Kleber auf Al_2O_3 -Basis auf den Sondenkopf geklebt. Mit der Verwendung der Beschichtung und des Klebers konnte jedoch keine konstante elektrische Isolierung gewährleistet werden, was sich in den Elektrolytwiderstandsmessungen zur Bestimmung des LPR widerspiegelte. Insbesondere das Ein- und Ausbauen der Sonden führte infolge von mechanischen Belastungen durch Stöße zu gravierenden Änderungen der Leitfähigkeit der Isolation. Nach wenigen Versuchsreihen mussten Beschichtung und Kleber erneuert werden um zu große Abweichungen in den Elektrolytwiderstandsmessungen zu vermeiden. Daher wurde eine weitere konstruktive Anpassung der Sonde zur Optimierung der elektrischen Isolierung vorgenommen. Das neue Konzept sieht nun eine massive Keramik als Isolator anstelle der Beschichtung vor. Die Elektroden werden nicht mehr mit einem Kleber befestigt sondern werden auf den Sondenkopf gespannt. Die Elektroden können somit nach einer Versuchskampagne zerstörungsfrei demontiert werden und für weitere Untersuchungen wie Massenverlustbestimmungen verwendet werden. Um Beschädigungen des Keramikisolators durch Stöße beim Ein- und Ausbauen der Korrosionsmesssonden zu vermeiden, ist ein ringförmiger Rammschutz an den Sondenköpfen vorgesehen. Die Korrosionsmesssonde mit Isolator und Rammschutz ist in Abbildung 3–5 zu dargestellt.



Abbildung 3–5: Korrosionsmesssonde im Zusammenbau (rechts) und in Einzelteilen (links) mit Sondenkopf, Isolator und Elektroden

3.1.2 Test der Korrosionssonde im Flugstromreaktor (EST)

Versuchsaufbau

Im Flugstromreaktor können Abbranduntersuchungen zu unterschiedlichen festen Brennstoffen durchgeführt werden. Über ein Dosiersystem wird aufgemahlener Brennstoff in

den Reaktor dosiert. Der Brennstoff fällt durch eine Injektorlanze in ein vertikales, keramisches Brennrohr und verbrennt dort mit vorgewärmter Luft. Das Brennrohr ist mit elektrischen Heizelementen geheizt und wird mit einer Temperaturregelung auf konstante Temperaturen geregelt. Über die Temperaturregelung und Massenstromregler für Brennstoff und Luft können exakt definierte Randbedingungen wie Temperatur und Stöchiometrie eingestellt werden. Über eine vertikal verfahrbare Kollektorlanze können Feststoffproben und über seitliche View-Ports können Gasproben entnommen werden. In Abbildung 3–6 ist der Flugstromreaktor schematisch dargestellt.

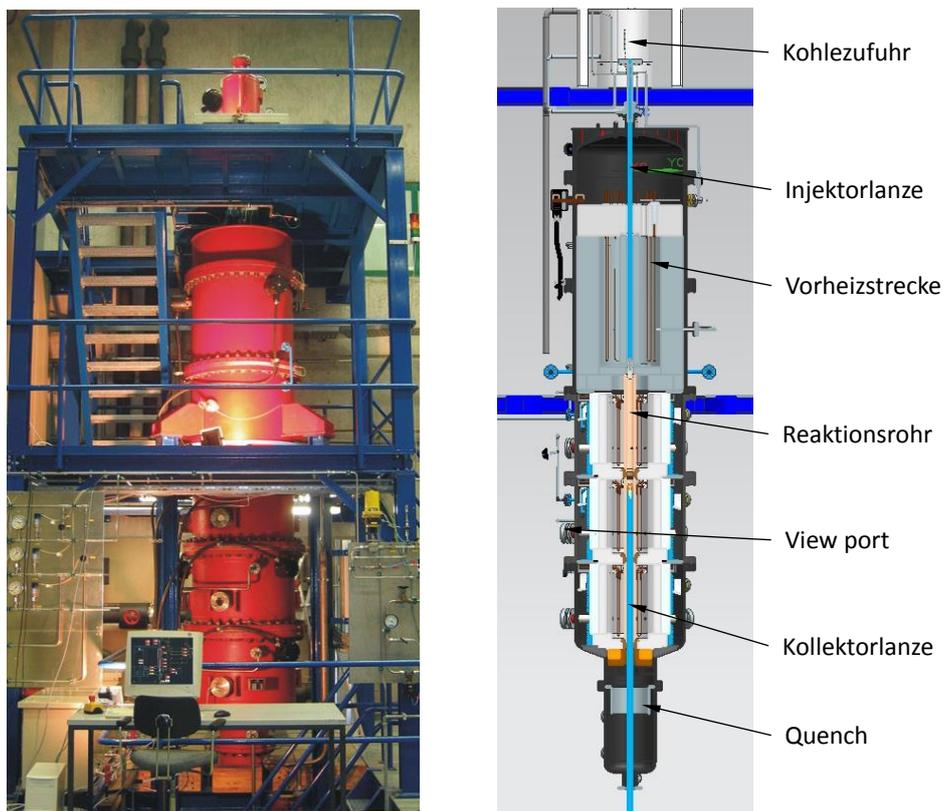


Abbildung 3–6: Flugstromreaktor des EST

Der Flugstromreaktor wurde dahingehend umgerüstet, dass die LPR-Korrosionssonden des EST auf der wassergekühlten Kollektorlanze montiert und in das Reaktionsrohr eingebracht wurden. Die elektrischen Anschlüsse der LPR-Sonde und der Thermolemente wurden durch das Innere der Kollektorlanze aus dem Reaktor heraus geführt. Während den Versuchen wurden die Sensoren der Korrosionssonden bei einer konstanten Temperatur betrieben. Dies wurde durch Variation des Kühlwassermassenstromes durch die Kollektorlanze realisiert. Um den Durchfluss der Kollektorlanze zu variieren wurde der Kühlkreislauf der Kollektor- und Injektorlanze angepasst. Die ursprüngliche Reihenschaltung der Injektor- und Kollektorlanze wurde zu einer Parallelschaltung umgebaut. Der Durchfluss durch die Kollektorlanze wird mit einem Nadelventil eingestellt und mit einem Schwebekörperdurchflussmesser gemessen. Die zusätzlichen Messsignale der Korrosionssonde und der Temperaturmessungen wurden in die bestehende Leittechnik des Reaktors integriert.

Durchgeführte Versuche

Nach Abschluss der Umbauarbeiten wurden erste Korrosionsmessungen am Flugstromreaktor durchgeführt. Dazu wurde die Korrosionssonde den Verbrennungsprodukten verschiedener Brennstoffe ausgesetzt. Als Brennstoffe wurde die Steinkohlensorte „Calenturitas“, eine Trockenbraunkohle aus dem Lausitzer Braunkohlerevier und torrefizierte Holzhackschnitzel verwendet. Die Analyse der Brennstoffe sind in Abbildung 3–7 und Tabelle 3-1 dargestellt.

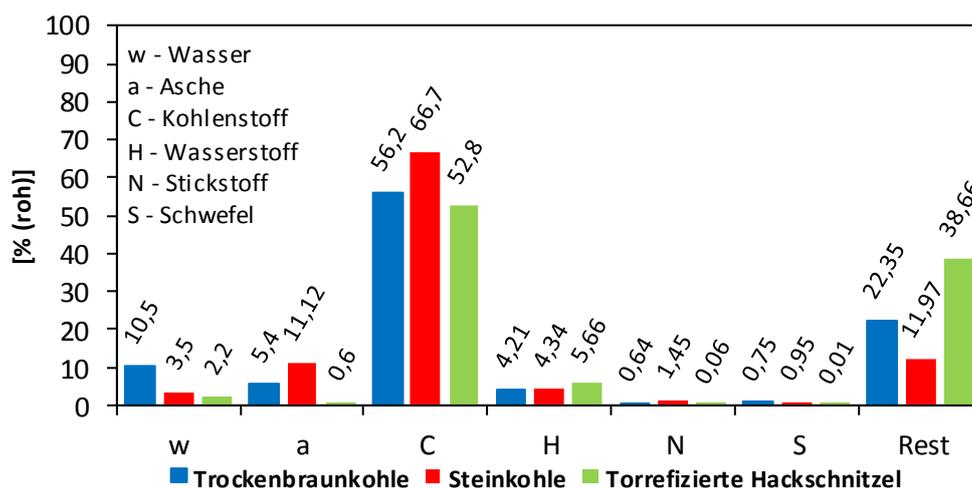


Abbildung 3–7: Brennstoffanalyse der verwendeten Brennstoffe

Tabelle 3-1: Chloranteil und unterer Heizwert der verwendeten Brennstoffe

	Cl [ppm (roh)]	H _u [kJ/kg (roh)]
Trockenbraunkohle	114	20.691
Steinkohle	62	25.894
Torrefizierte Hackschnitzel	35	19.684

Als wesentlicher Parameter wurde die Luftzahl bei den Verbrennungen der jeweiligen Brennstoffe variiert. Die Luftzahl betrug hierbei $\lambda=0,8$, $\lambda=1,0$ und $\lambda=1,2$. Die Sensortemperatur wurde während den einzelnen Versuchen konstant zwischen 400°C und 450°C gehalten. Sämtliche Versuche wurden mit einem Brennstoffmassenstrom von 200 g/h und einer Reaktortemperatur von 1300°C durchgeführt. Als Elektrodenwerkstoff wurde 16Mo3 (1.5415) als gängiger Werkstoff für den Verdampferbereich eingesetzt. Die Elektroden wurden mit einem Keramikkleber auf den Sondenkopf geklebt.

Funktion der Korrosionssonde

In Abbildung 3–8 sind die Sensortemperatur der Korrosionssonde und die axiale Wärmestromdichte über der Zeit aufgetragen. Zum Zeitpunkt 0 wurde die Verbrennung gestartet. Durch die axiale Anströmung der Korrosionssonde mit dem heißen Rauchgas kam es zu einem zusätzlichen konvektiven Wärmeeintrag, wodurch Sensortemperatur und axiale Wärmestromdichte anstiegen. Nach ca. 1,5 min wurde die erwünschte Sensortemperatur von ca. 430°C erreicht. Im weiteren Verlauf bildete sich eine Ascheschicht auf den Sensoren

der Korrosionssonde aus, was infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Asche ein Absenken der axialen Wärmestromdichte bewirkt hat. Dies hätte zeitgleich ein Abkühlen der Sensoroberfläche bewirkt. Dem wurde mit der Reduzierung des Kühlwassermassenstromes durch die Kollektorlanze entgegengewirkt, und die Sensortemperatur konnte im gewünschten Temperaturbereich gehalten werden.

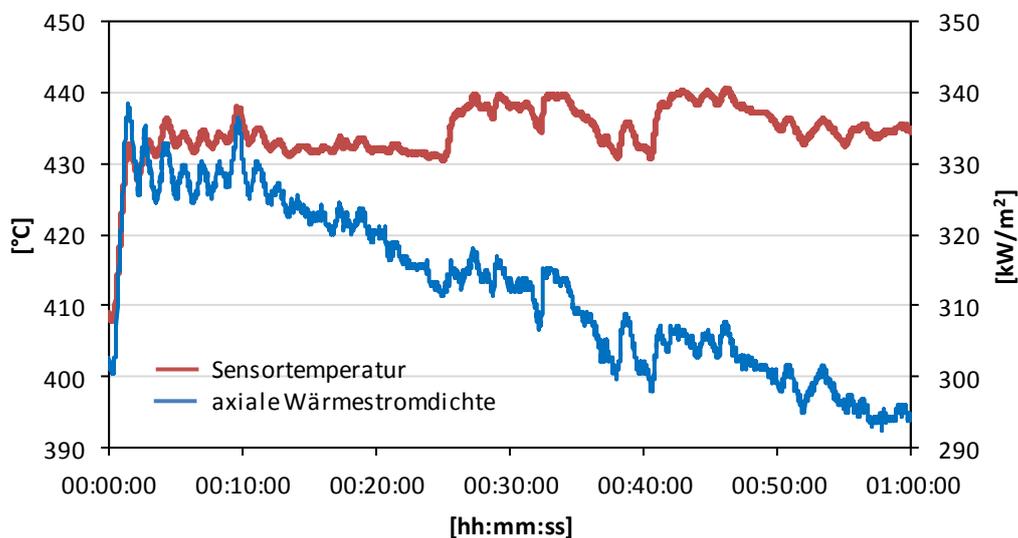


Abbildung 3–8: Sensortemperatur und axiale Wärmestromdichte der Korrosionssonde im Versuchsbetrieb

Die bisher durchgeführten Korrosionsmessungen am Flugstromreaktor wurden mit der alten Sondenkonstruktion durchgeführt, bei der die Elektroden mit Al_2O_3 beschichtet und auf den Sondenkopf geklebt sind. Infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien und mechanischer Stöße beim Ein- und Ausbauen der Korrosionssonde wurde die Isolierung beschädigt, wodurch keine konstante elektrische Isolierung gewährleistet werden konnte. In Abbildung 3–9 sind die Leitfähigkeitsmessungen der Versuchsreihen bei der Verbrennung der Trockenbraunkohle über der Zeit dargestellt. Hier zeigen sich stark unterschiedliche Leitfähigkeiten zwischen 10^{-4} und 10^{-3} S. Reproduzierbare Messungen waren mit der ursprünglichen Sondenkonstruktion somit nicht möglich. Bei den Korrosionsmessungen wird bei jedem Messzyklus die Leitfähigkeit gemessen und bei der Berechnung der Austauschstromdichte herausdividiert, was prinzipiell einen von der Leitfähigkeit unabhängigen Messwert liefert. Ist die Leitfähigkeit allerdings zu hoch, kann die Austauschstromdichte nicht mehr exakt ermittelt werden. Bei Leitfähigkeiten $>10^{-3}$ S wurde eine deutliche Beeinträchtigung der Korrosionsmessung festgestellt. In den oben dargestellten Korrosionsmessungen wurden daher lediglich Versuchsreihen mit Leitfähigkeiten $<10^{-3}$ S ausgewertet. Einen direkten Einfluss der unterschiedlichen Leitfähigkeiten auf die gemessenen Austauschstromdichten ist hierbei nicht zu erkennen, eine Beeinträchtigung der Korrosionsmessungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Versuchsreihen mit Leitfähigkeiten $>10^{-3}$ S wurden verworfen.

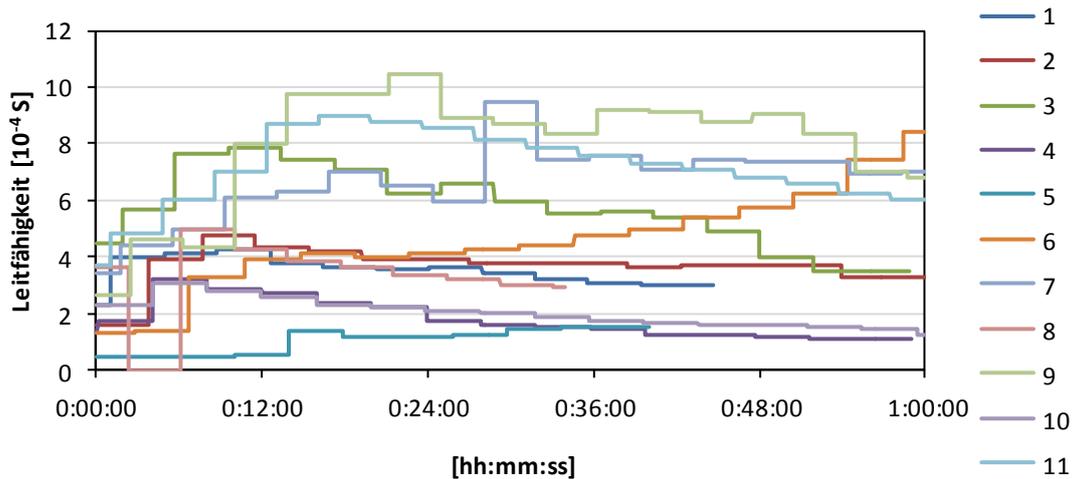


Abbildung 3–9: Gemessene Leitfähigkeiten mit Keramikbeschichtung

Aufgrund der unzureichenden elektrischen Isolierung wurde die Sondenkonstruktion mit der Verwendung eines massiven Keramikisolators nachgebessert. Nach der Anpassung der Sondenkonstruktion wurden einige Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor durchgeführt. Allerdings konnten aufgrund mehrerer Schäden am Flugstromreaktor keine stabilen Verbrennungen mit konstanter Stöchiometrie realisiert werden. Umfangreiche Korrosionsmessungen mit der neuen Sondenkonstruktion waren somit nicht möglich. Es konnte jedoch eine deutliche Verbesserung der elektrischen Isolierung gezeigt werden. In Abbildung 3–10 sind die Leitfähigkeitsmessungen einiger Versuchsreihen mit der neuen Sondenkonstruktion über der Zeit dargestellt. Hier zeigen sich unter den einzelnen Versuchsreihen nahezu konstante Leitfähigkeiten. Zudem konnte eine deutlich verbesserte Isolierung mit Leitfähigkeiten in der Größenordnung 10^{-6} - 10^{-5} S erzielt werden. Der Einfluss der elektrischen Isolierung auf die Korrosionsmessung konnte somit als mögliche Fehlerquelle minimiert werden, was reproduzierbare Korrosionsmessungen mit der neuen Sondenkonstruktion prinzipiell ermöglicht.

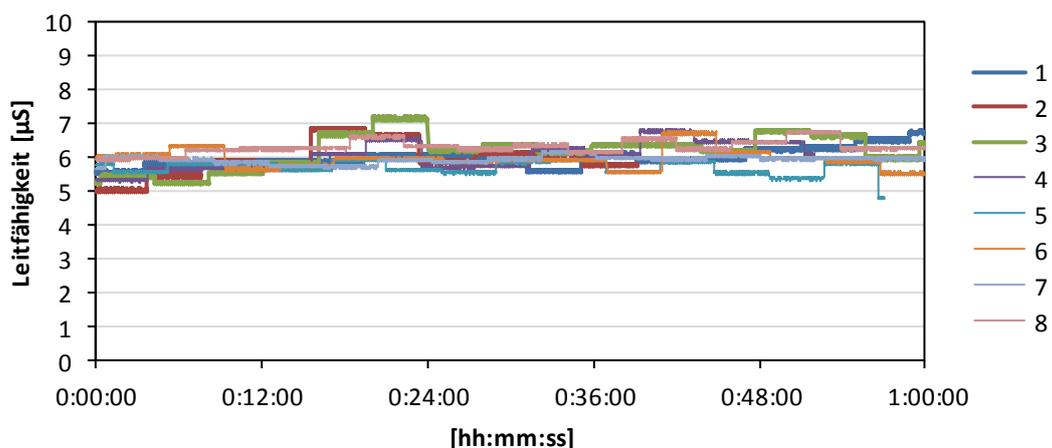


Abbildung 3–10: Gemessene Leitfähigkeiten mit Keramikisolator

Ergebnisse

In den folgenden Abbildungen sind die Messdaten der Korrosionsmessungen bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle (Abbildung 3–11), Steinkohle (Abbildung 3–12) und torrefizierter Holzhackschnitzel (Abbildung 3–13) dargestellt. Zu den einzelnen Brennstoffen sind die gemessenen Austauschstromdichten nach der jeweils eingestellten Stöchiometrie aufgeteilt und über die Messdauer von einer Stunde aufgetragen. Das Messsystem ermittelt die Austauschstromdichte in einem 4-minütigen Messzyklus, was die abschnittsweise konstanten Austauschstromdichten erklärt. Insgesamt wurden 30 Versuchsreihen ausgewertet, von denen 13 auf Trockenbraunkohle, 11 auf Steinkohle und 6 auf torrefizierte Holzhackschnitzel entfallen. Von den 30 Versuchsreihen wurden 13 Versuche mit $\lambda=0,8$, 8 Versuche mit $\lambda=1,0$ und 9 Versuche mit $\lambda=1,2$ ausgewertet. Die Versuchsreihen mit den stöchiometrischen Bedingungen und den überstöchiometrischen Bedingungen zeigen geringe Austauschstromdichten. Zudem stellen sich über der Versuchsdauer quasistationäre Korrosionssignale ein. Bei den unterstöchiometrischen Bedingungen nehmen die Austauschstromdichten deutlich zu. Die gemessenen Austauschstromdichten weichen in den einzelnen Versuchsreihen stark voneinander ab, zudem konnten in einzelnen Versuchsreihen mit der gewählten Versuchsdauer von einer Stunde keine quasistationären Bedingungen erzielt werden. Zur weiteren Bewertung der Messergebnisse werden daher Mittelwerte der Korrosionsmessungen angegeben.

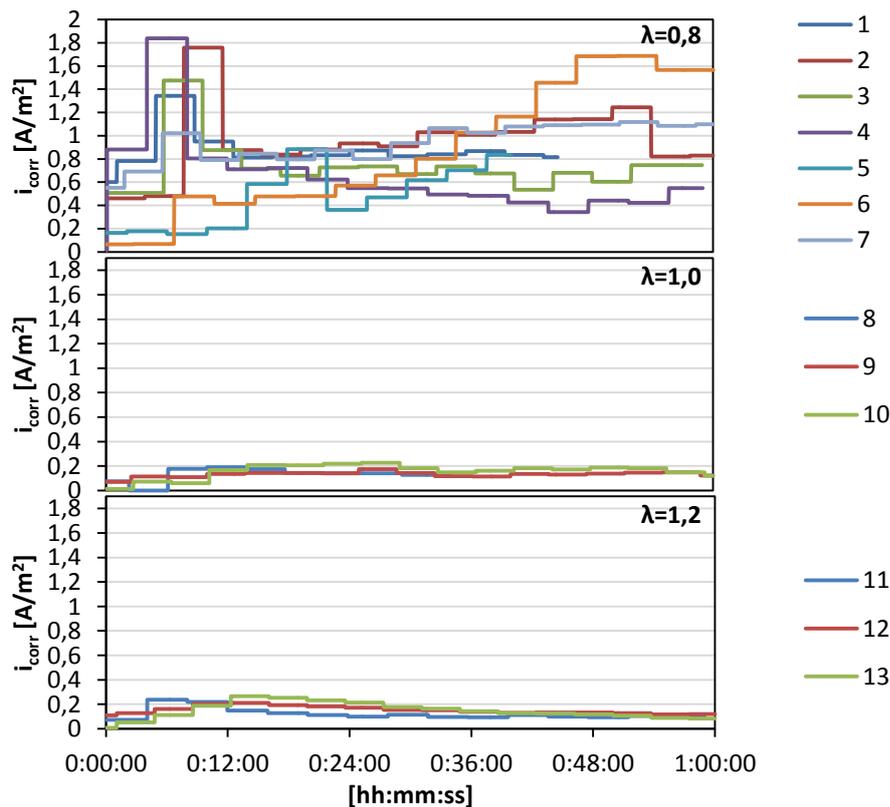


Abbildung 3–11: Gemessene Austauschstromdichten bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle

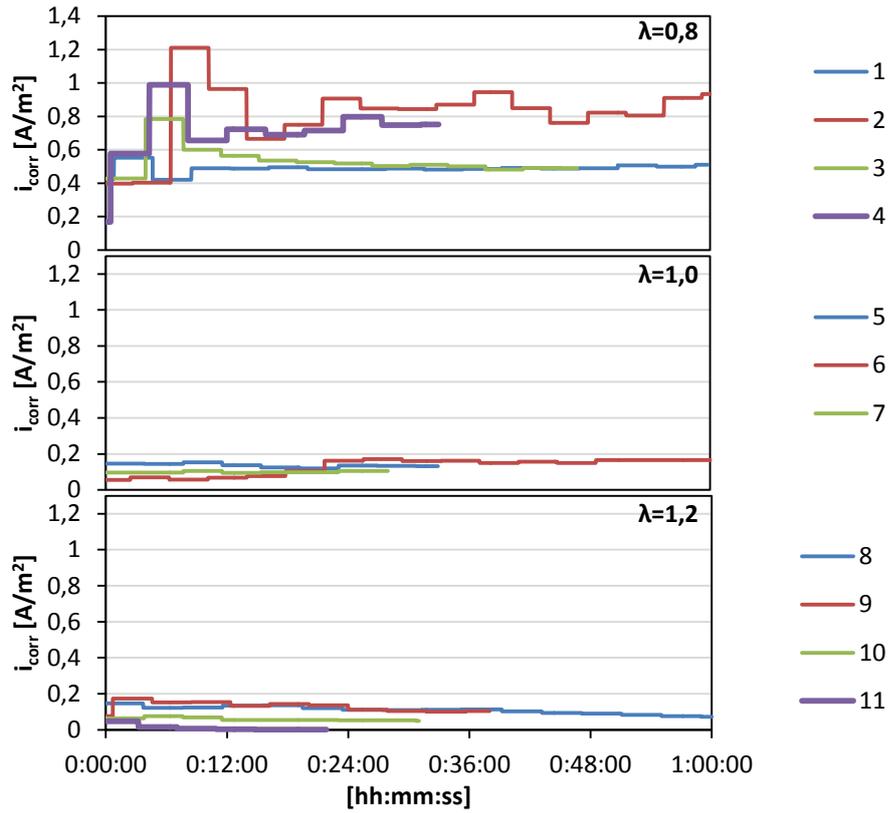


Abbildung 3–12: Gemessene Austauschstromdichten bei der Verbrennung von Steinkohle

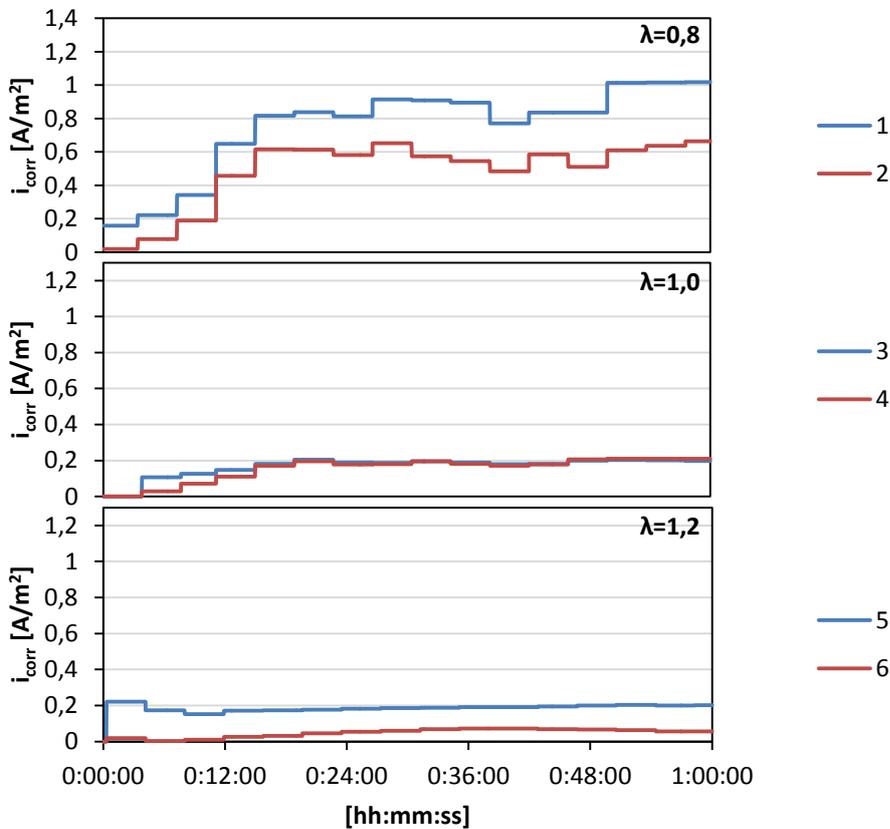


Abbildung 3–13: Gemessene Austauschstromdichten bei der Verbrennung torrefizierter Holzhackschnitzel

In Abbildung 3–14 ist die gemittelte Austauschstromdichte bei der unterstöchiometrischen Verbrennung der verschiedenen Brennstoffe über der Zeit dargestellt. Hier sind die gemessenen Austauschstromdichten entsprechend dem 4-minütigen Messzyklus des Messsystems gemittelt. Es fällt auf, dass die Werte der ersten Messzyklen bei der Verbrennung der Trockenbraunkohle und der Steinkohle relativ gering sind. Dies ist mit dem fehlenden Elektrolyten zu erklären, da die Sonde vor jeder Versuchsreihe gereinigt wurde. Die Sonde musste daher eine gewisse Zeit der Verbrennung ausgesetzt werden, damit sich eine ausreichend dicke Ascheschicht auf den Elektroden bilden konnte. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei der Verbrennung der torrefizierten Holzhackschnitzel. Hier bildete sich erst nach den ersten 4 Messzyklen eine ausreichende dicke Ascheschicht aus. Dies ist mit dem deutlich geringeren Ascheanteil von 0,6 % im Vergleich zu der Trockenbraunkohle mit 5,4 % und der Steinkohle mit 11,12 % zu begründen. Teilweise ist dieser Effekt auch bei den Verbrennungen mit $\lambda=1,0$ und $\lambda=1,2$ zu erkennen, allerdings aufgrund der ohnehin geringen Austauschstromdichten weniger stark ausgeprägt.

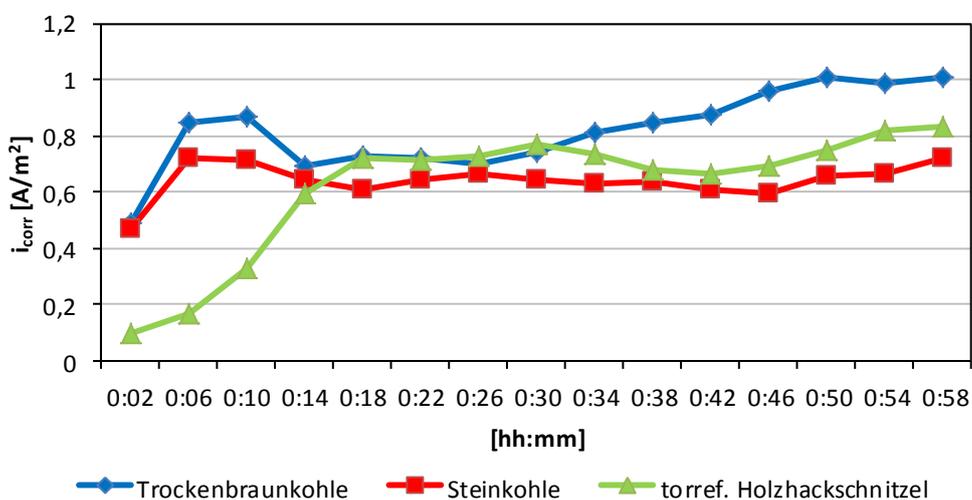


Abbildung 3–14: Gemittelte Austauschstromdichten bei unterstöchiometrischen Verbrennungen ($\lambda=0,8$)

In Abbildung 3–15 sind die gemittelten Austauschstromdichten der verschiedenen Brennstoffe (mit Standardabweichungen) in Abhängigkeit der Stöchiometrie aufgetragen. Hier wurde der zeitliche Mittelwert der gesamten Versuchsreihen ermittelt. Die Messwerte der ersten Messzyklen mit niedrigen Austauschstromdichten infolge des fehlenden Elektrolyten wurden hierbei nicht berücksichtigt. Auch hier ist die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Stöchiometrie deutlich zu erkennen. Während bei $\lambda=1,0$ und $\lambda=1,2$ niedrige Austauschstromdichten gemessen werden, kommt es bei $\lambda=0,8$ infolge reduzierender Atmosphären und Formierung korrosiver Gase zu einem Anstieg der Korrosionsbelastung und somit zu erhöhten Austauschstromdichten. Bei unterstöchiometrischen Verbrennungen wurde bei der verwendeten Trockenbraunkohle mit einer mittleren Austauschstromdichte von $0,84 \text{ A/m}^2$ die höchste Korrosionsbelastung gemessen. Die mittleren Austauschstromdichten von Steinkohle und torrefizierter Holzhackschnitzel fallen dagegen mit $0,65 \text{ A/m}^2$ bzw. $0,74 \text{ A/m}^2$ etwas geringer aus. Eine mögliche Korrelation der Austauschstromdichten zu den korrosiven Bestandteilen der verwendeten Brennstoffe wie Chlor und Schwefel konnten nicht gefunden werden. Hier ist die Bestimmung der Austauschstromdichte mit der derzeit verwendeten Sonde zu ungenau, was eingangs näher erläutert wurde. Die Austauschstromdichten bei der Verbrennung mit $\lambda=1,0$ sind im Vergleich zu der Verbrennung mit $\lambda=1,2$ etwas erhöht. Dies ist mit dem

periodischen Wechsel zwischen oxidierender und reduzierender Atmosphäre um $\lambda=1,0$ infolge der Schwankungen in der Brennstoffdosierung zu erklären (vergl. Kap. 3.3.1).

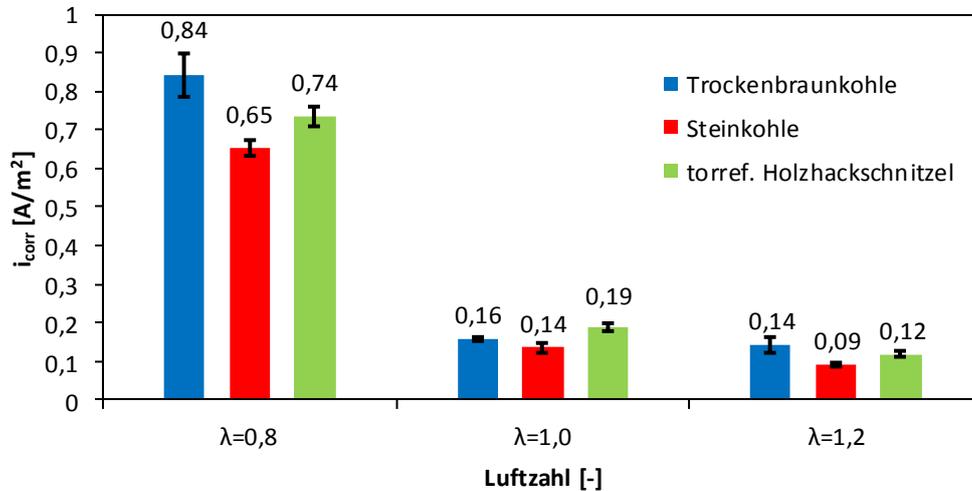


Abbildung 3–15: Gemittelte Austauschstromdichten in Abhängigkeit der Stöchiometrie

3.1.3 Test der Korrosionssonde in einer 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer

Am EST wurde eine 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer mit Deckenfeuerung für Versuche im semi-industriellen Maßstab errichtet. In Abbildung 3–16 und Abbildung 3–17 ist die Brennkammer schematisch dargestellt. Die Brennkammer ist ca. 7 m hoch und hat einen

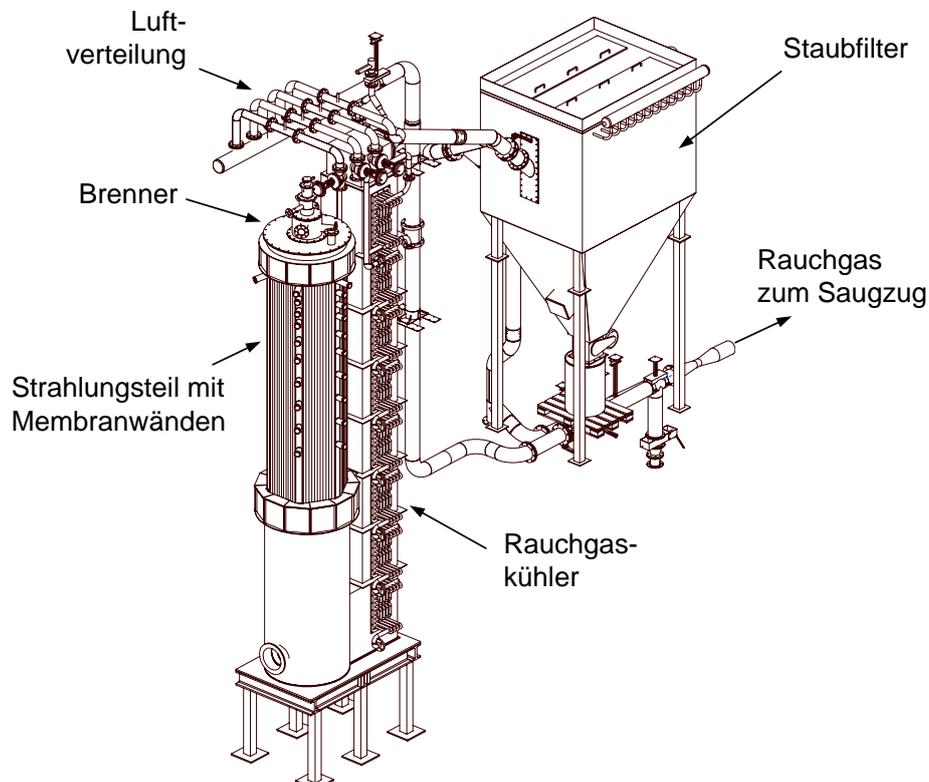
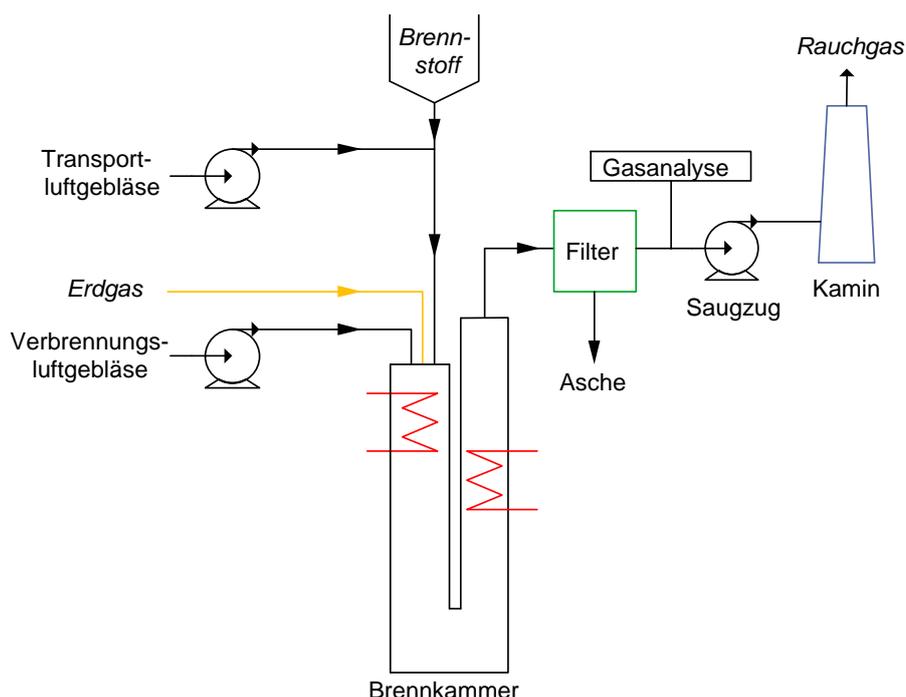


Abbildung 3–16: 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer des EST

Abbildung 3–17: Schematische Darstellung der 1 MW_{th} Brennkammer

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 300 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.

Im Rahmen des IGF-Vorhabens wurden in einer Kampagne für ca. 16 h Korrosionsmessungen an der Brennkammer durchgeführt. Dazu wurde die Korrosionsmesssonde ca. 800 mm unterhalb des Brenners positioniert. Die Elektrodenoberflächen schließen dabei bündig mit der Innenwand der Brennkammer ab. Der Einbau der Korrosionsmesssonde ist in Abbildung 3–18 dargestellt.

Während der Kampagne wurde eine kolumbianische Steinkohle verbrannt. Die Brennstoffanalyse der Steinkohle ist in Abbildung 3–19 dargestellt. Der untere Heizwert der Kohle beträgt $H_u=24322$ kJ/kg.

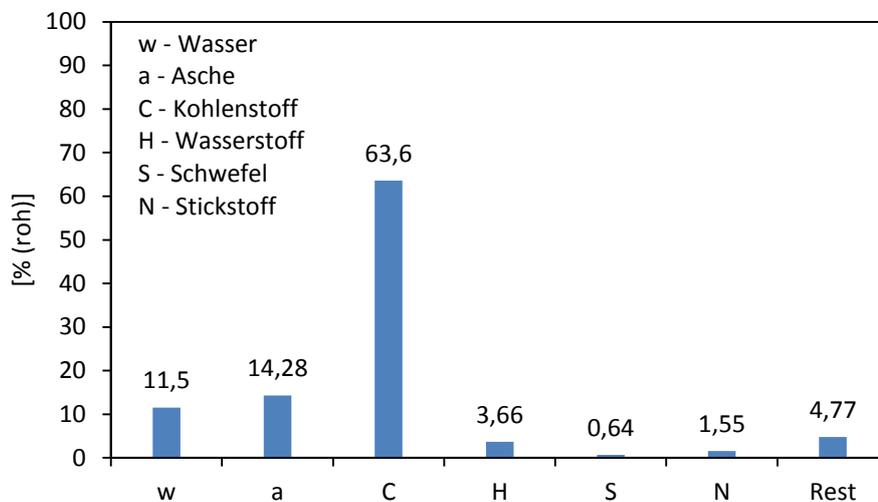
Abbildung 3–18: Eingebaute Korrosionssonde an der 1MW_{th} Brennkammer

Abbildung 3–19: Brennstoffanalyse der verwendeten Steinkohle

In Abbildung 3–20 ist die Sondentemperatur dargestellt. Die Sonde wurde zwischen 310°C und 390°C betrieben. Zeitweise stieg die Sondentemperatur auf 415°C an. Im Mittel betrug die Sondentemperatur 367°C. Das periodische Abkühlen der Sonde (ca. alle 40 min) ist durch Schwankungen in der Brennstoffdosierung zu begründen (vergl. Kapitel 3.3.2)

In Abbildung 3–21 sind die gemessenen Austauschstromdichten dargestellt. Während der Verbrennung wurden keine erhöhten Korrosionssignale gemessen. Dies ist mit der überstöchiometrischen Verbrennung in der Brennkammer zu begründen. Im Mittel wurden Austauschstromdichten von 0,038 A/m² gemessen. Vereinzelt wurden Austauschstromdichten bis zu 0,324 A/m² gemessen.

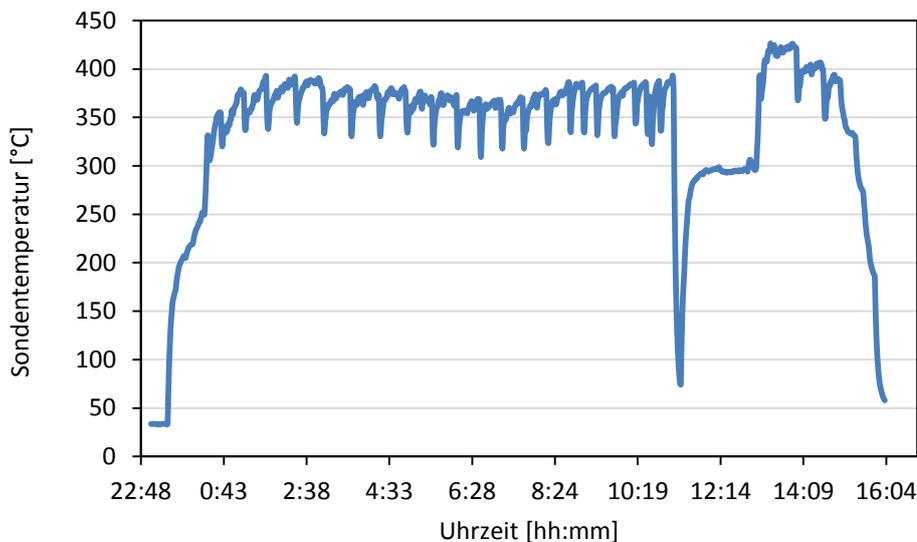


Abbildung 3–20: Sondentemperatur (Brennkammer)

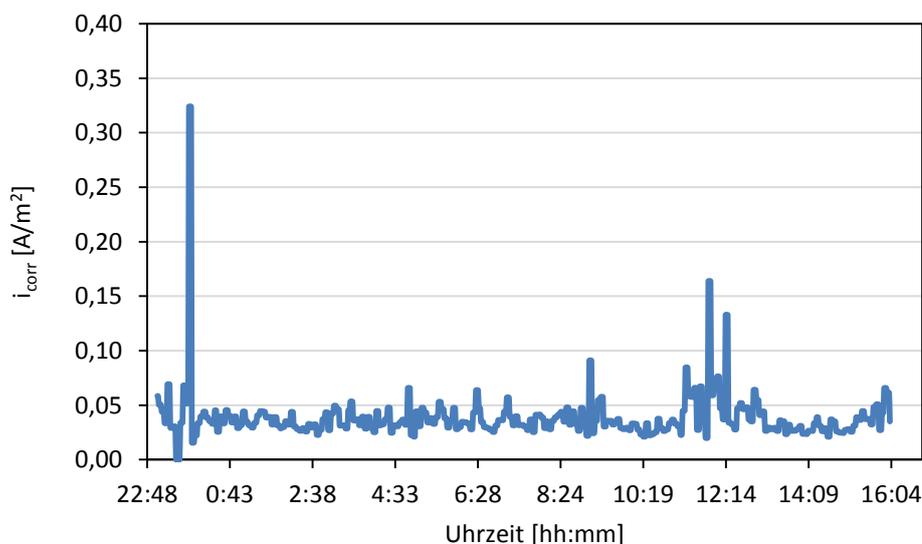


Abbildung 3–21: Korrosionssignal (Brennkammer)

3.1.4 Einsatz der Korrosionssonden in Großanlagen

Die Erprobung der Korrosionssonden des EST wurde in 2 Kraftwerksanlagen durchgeführt. Zuerst wurde im Okt.-Nov. 2014 eine vierwöchige Messung an einem 300 MW_{el}-Zweizugkessel (im weiteren Block A genannt) der Firma RWE Power AG durchgeführt. Im Feb.-Juli 2015 wurden Korrosionsmessungen an einem 500 MW_{el}-Zweizugkessel (im weiteren Block B genannt) der Firma Vattenfall Europe Generation AG durchgeführt.

Messsystem

Für die Messungen in den Großanlagen wurde ein Korrosionsmesssystem errichtet, welches die Kühlung und Messdatenerfassung der Korrosionssonden ermöglicht. Die Kühlung

der Sonden erfolgt über einen geschlossenen Kühlkreislauf. Dieser wurde nach der VDI-Richtlinie „VDI-2035“ ausgelegt um Kesselsteinbildung in der Kühllanze und wasserseitige Korrosion zu vermeiden. Die Regelung der Sondentemperatur wird durch Variation des Durchflusses durch die Kühllanze mittels Proportionalventile realisiert. Das Korrosionsmesssystem ist in Abbildung 3–22 dargestellt und umfasst im Wesentlichen folgende Komponenten:

- Korrosionssonde
- Kühllanze
- Regelarmaturen
- Luft/Wasser-Wärmeübertrager
- Schaltschrank mit Messdatenerfassung

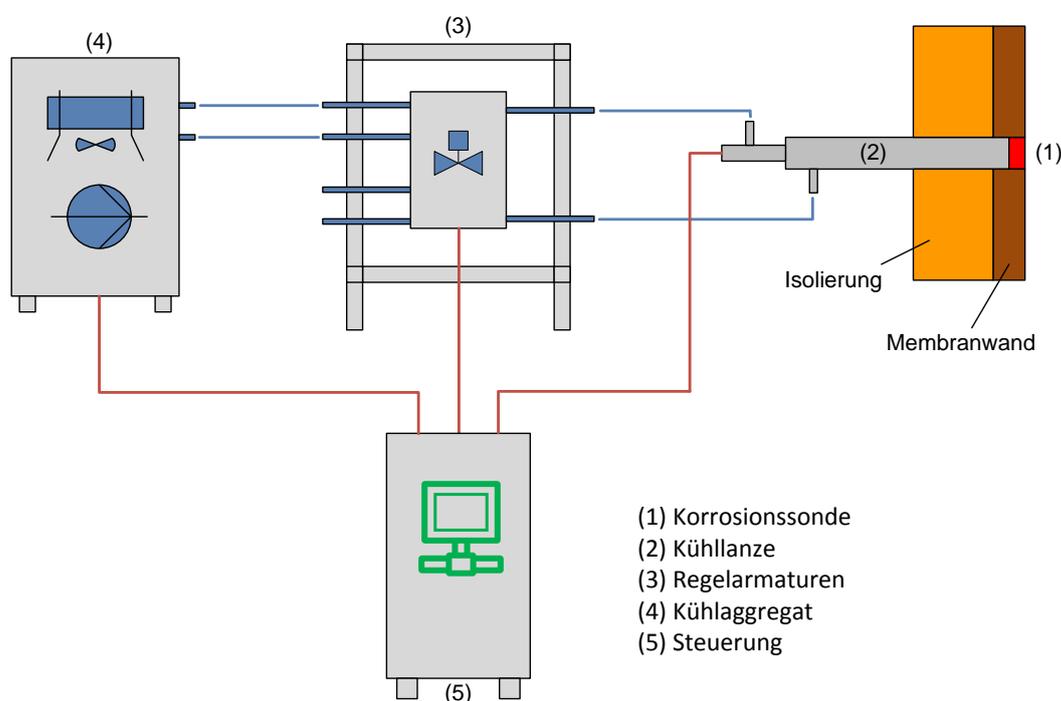


Abbildung 3–22: Aufbau des Korrosionsmesssystems

Temperaturregelung der Korrosionsmesssonde

Während der Messungen an Block A und B konnte keine konstante Temperaturregelung realisiert werden. Die Sonden wurden ungeregelt mit konstantem Kühlwasserdurchfluss betrieben. Der Unterschied zwischen geregeltem und ungeregeltem Betrieb wird in Abbildung 3–23 veranschaulicht. Durch Aufwachsen einer Ascheschicht auf die Elektroden nimmt die Wärmestromdichte ab, was ein Abkühlen der Elektroden zur Folge hat. Dem Abkühlen der Sonde soll im geregelten Betrieb durch Anheben der Kühlwassertemperatur entgegen gewirkt werden. Die Anhebung der Kühlwassertemperatur erfolgt durch eine Reduzierung des Kühlwassermassenstromes durch die Kühllanze. Der Regelbereich von ca. 70-80°C ergibt sich aus der Umgebungstemperatur im Kesselhaus (ca. 30-40°C) und der Siedetemperatur des Kühlwassers (ca. 110°C bei 1,4 bar). Im ungeregelten Betrieb wird der Durchfluss durch die Kühllanzen erhöht, sodass die Erwärmung des Kühlwassers

vernachlässigbar gering ist. Die Kühlwassertemperatur entspricht hierbei der Umgebungstemperatur im Kesselhaus. Die Sondentemperatur ändert sich entsprechend der Änderung der Wärmestromdichte.

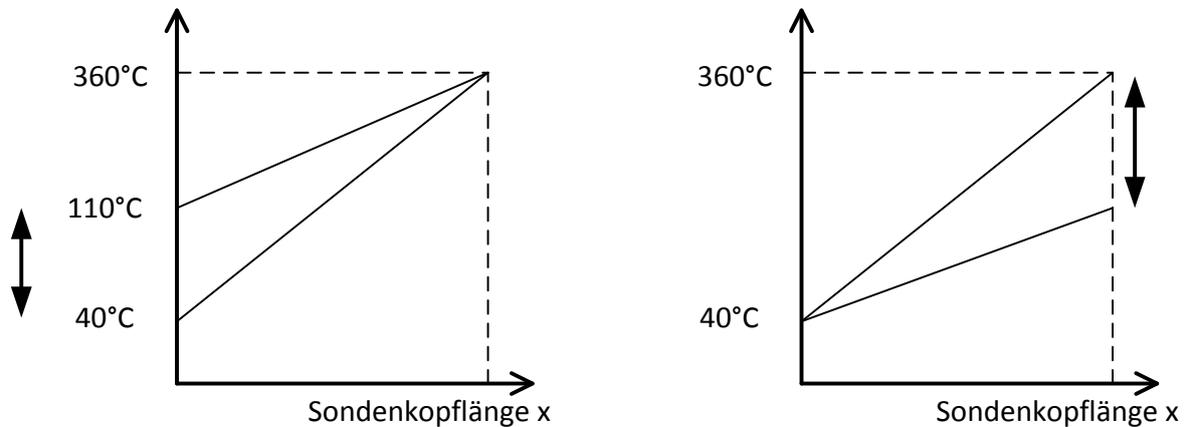


Abbildung 3–23: Qualitativer Temperaturverlauf im Sondenkopf bei geregelterm Betrieb (links) und ungeregeltem Betrieb (rechts)

In Abbildung 3–24 ist der Temperaturverlauf einer Korrosionssonde während des Betriebes an Block B dargestellt. Die auftretenden Temperaturschwankungen entstehen infolge periodischen Abplatzens der Ascheschicht von den Elektroden. Das Abplatzen der Ascheschicht erfolgt ca. alle zwei Stunden. Die dadurch entstehenden Temperatursprünge betragen bis zu 330°C, welche mit dem Regelbereich des Korrosionsmesssystems nicht ausgeglichen werden können.

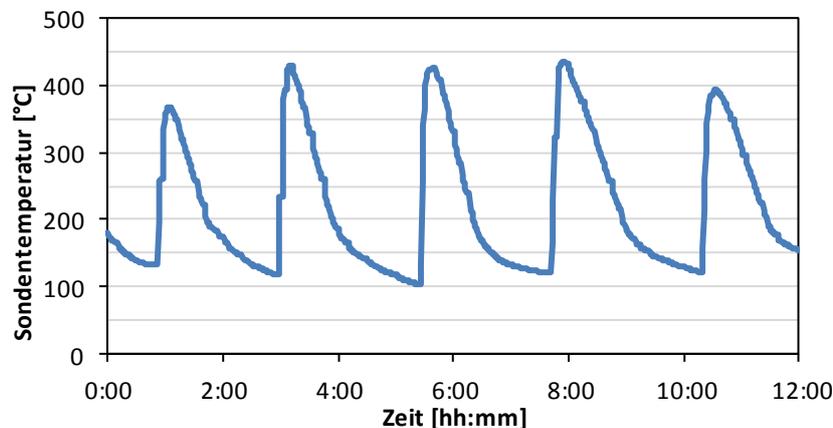


Abbildung 3–24: Temperaturverlauf Sonde 1 (Block B)

Die Erweiterung des Regelbereichs könnte durch die Verwendung anderer Kühlmedien wie Thermalöl oder Luft realisiert werden. Der Wechsel zu einem anderen Kühlmittel hätte den Bau eines entsprechenden Kühlsystems erfordert. Vom Bau eines neuen Kühlsystems wurde jedoch aus Kostengründen abgesehen.

Aufgrund der unregelmäßigen Betriebsweise der Korrosionssonden werden die Elektroden zeitweise unterhalb der Angestrebten Temperatur von 360°C-450°C betrieben. Bei niedrigen Temperaturen ist der Korrosionsangriff als thermisch aktivierter Vorgang entsprechend geringer. Die tatsächlichen Austauschstromdichten sind daher vermutlich etwas höher als die gemessenen Austauschstromdichten.

Korrosionsmessungen an Block A

Die Anlage hat eine Nennleistung von 300 MW_{el} und wird mit Braunkohle aus dem rheinischen Braunkohlerevier gefeuert. Die Dampfparameter betragen für den Frischdampf $530^\circ\text{C}/ 173 \text{ bar}$ und nach der Zwischenüberhitzung $530^\circ\text{C}/ 33,5 \text{ bar}$. Im Übergang der Brennkammer zu den Überhitzerheizflächen befindet sich ein ausgemauerter Zugang zum Feuerungsinnenraum, welcher als Materialteststand genutzt wird. Hier konnte mit geringem Aufwand die Montage der Korrosionssonde an den Dampferzeuger realisiert werden. In den folgenden Abbildungen ist der Einbauort der Korrosionssonde in der Seitenansicht (Abbildung 3–25) und in der Draufsicht (Abbildung 3–26), sowie im eingebauten Zustand (Abbildung 3–27) zu sehen.

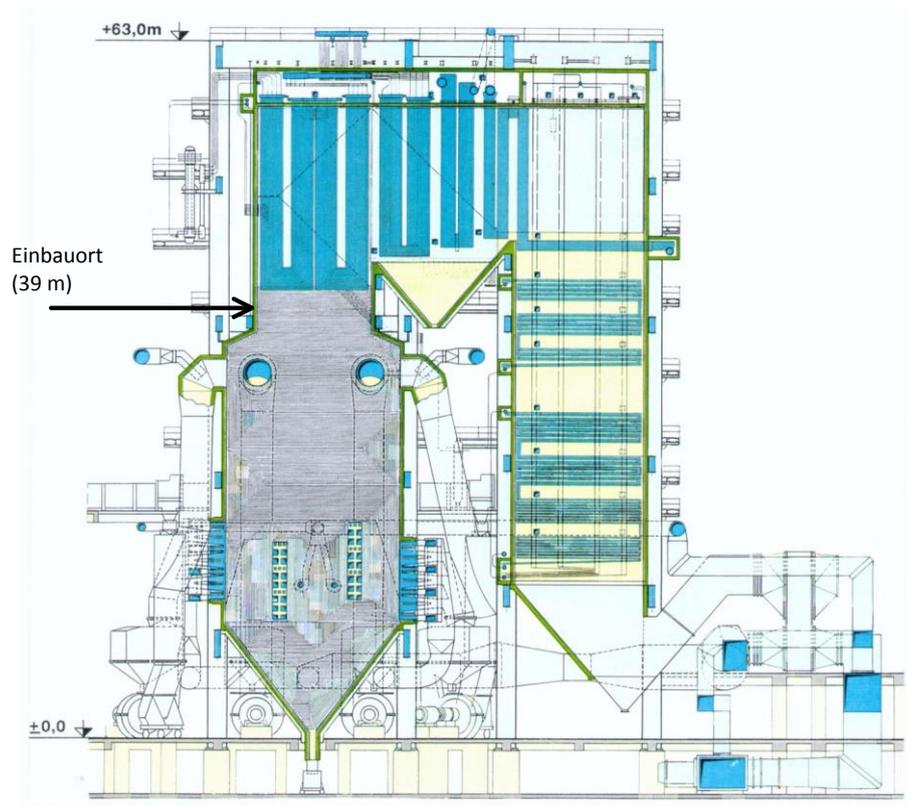


Abbildung 3–25: Einbauort der Korrosionsmesssonde in der Seitenansicht (Block A)

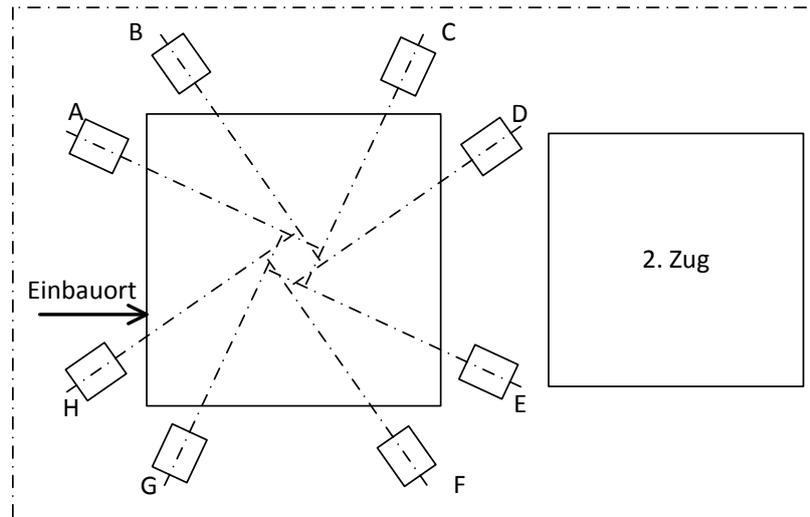


Abbildung 3–26: Einbauort der Korrosionssonden in der Draufsicht mit Brennerkonfiguration (Block A)



Abbildung 3–27: Eingebaute Korrosionsmesssonde am Dampferzeuger (Block A)

Während des Versuchsbetriebes wurden die Elektrodenoberflächen der Sonde auf der Ebene der feuerungsseitigen Membranwandoberfläche positioniert, und schließen somit bündig mit der Membranwand ab. Zur Befestigung wurde die Kühllanze mit einem Sondenschild auf der Außenseite des Kessels fixiert. Als Elektrodenwerkstoff wurde 16Mo3 verwendet. Die Rauchgastemperatur betrug am Brennkammerende ca. 1090°C (gemessen auf 34 m). Während der Versuchskampagne wurden vom Betreiber täglich Stichproben der Kohle entnommen und analysiert. Hier wurden u.a. die Gehalte an Schwefel (S), Wasser (w) und Asche (a) sowie den unteren Heizwert (H_U) bereitgestellt. Entsprechende Werte sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Eine Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteile wurde nicht durchgeführt.

In Abbildung 3–28 ist die Sondentemperatur über der Versuchsdauer dargestellt. Am 9. Tag der Versuchskampagne kam es zu einem fünftägigen Anlagenstillstand. Während dieser Zeit verblieb die Sonde im Feuerraum. Während des Betriebes schwankte die Sondentemperatur zwischen 370°C und 480°C. Eine exakte Temperaturregelung auf 430°C konnte somit nicht realisiert werden, was eingangs näher erläutert wurde. In Abbildung 3–29 ist die gemessene

Tabelle 3-2: Mittel-, Maximal- und Minimalwerte der Brennstoffanalyse (Block A)

	Mittel	Max	Min
w [% (roh)]	55,19	56,50	53,20
a [% (roh)]	6,98	9,07	5,42
S [% (roh)]	0,46	0,59	0,35
H _u [kJ/kg (roh)]	8.468	9.038	7.987

Austauschstromdichte über der Versuchsdauer dargestellt. Einzelne Messwerte werden hier bis maximal $0,17 \text{ A/m}^2$ gemessen. Zudem sind zeitweise quasistationäre Korrosionssignale mit unterschiedlicher Intensität zu erkennen.

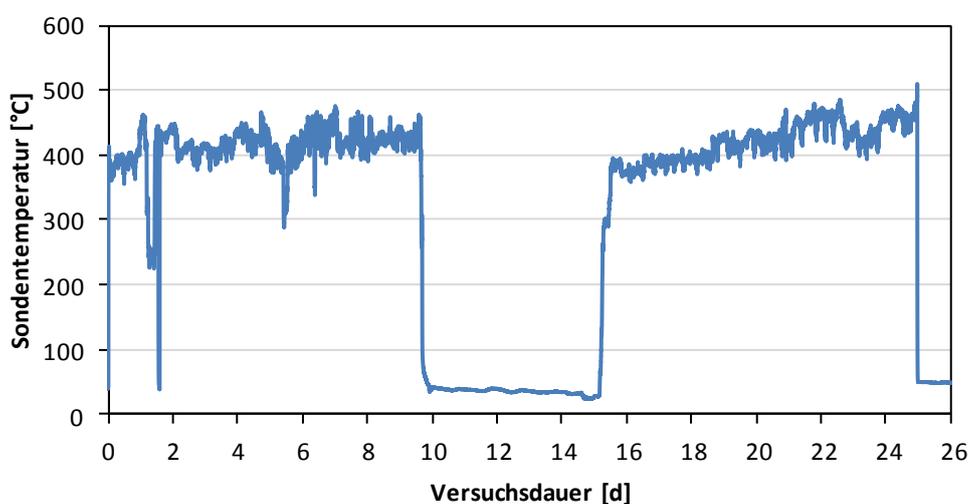


Abbildung 3–28: Sondentemperatur (Block A)

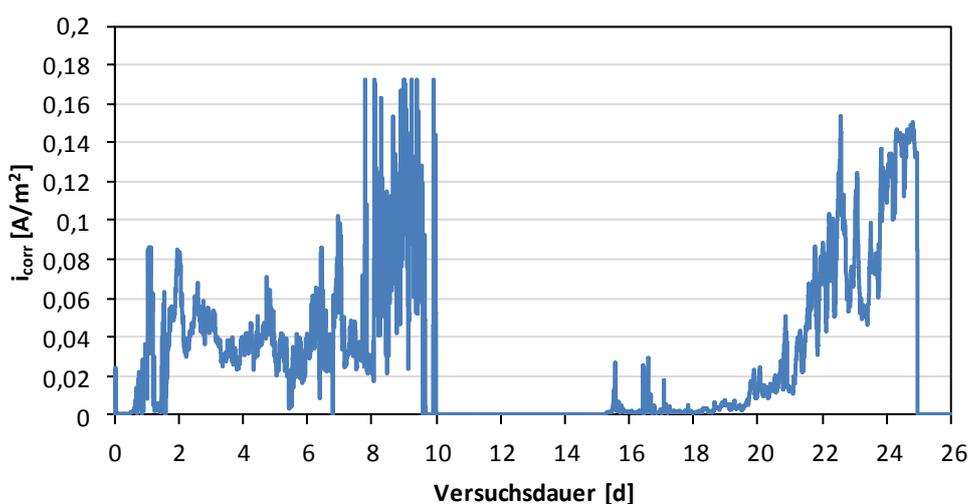


Abbildung 3–29: Korrosionssignal (Block A)

Für die weitere Bewertung der Korrosionsmessung werden die gemessenen Austauschstromdichten über einen Zeitraum von 12 h gemittelt. Dieser Zeitraum wurde als sinnvoll erachtet, um das Korrosionssignal gegebenenfalls mit weiteren Betriebsdaten wie

Luft-/ Brennstoffmassenströme, O₂-Messungen oder Abreinigungszyklen zu vergleichen. In Abbildung 3–30 sind die gemittelten Austauschstromdichten über der Zeit dargestellt. Hier sind mittlere Austauschstromdichten bis zu 0,14 A/m² gemessen worden. Im Mittel wurden Austauschstromdichten von 0,04 A/m² gemessen.

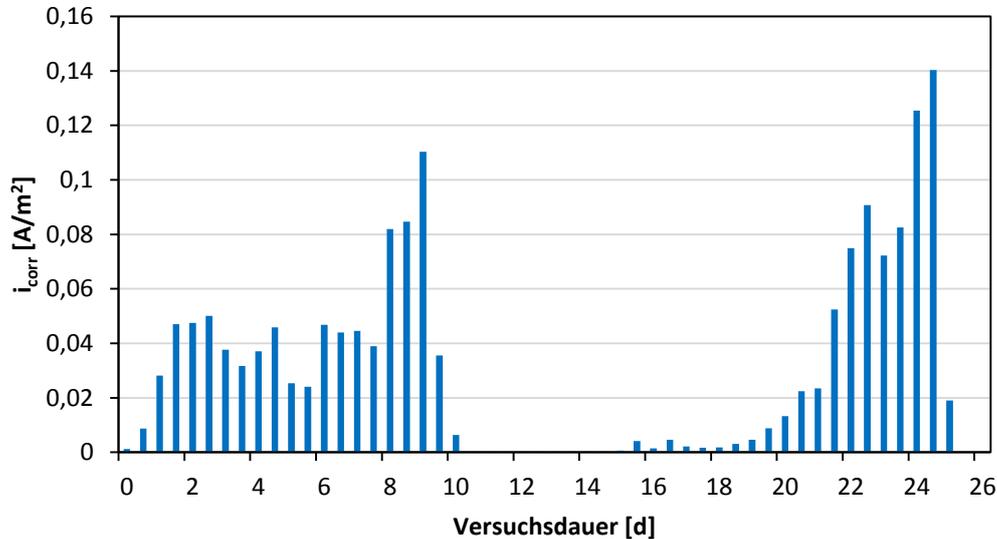


Abbildung 3–30: Gemittelte Messdaten (Block A)

Korrosionsmessungen an Block B

Block B 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. Am Block B wurden mit vier Korrosionssonden im Bereich der Brenner gemessen. Die Sonden sind auf einer Ebene zwischen den Brennern e und f angeordnet (Abbildung 3–31 und Abbildung 3–32). Im Bereich der Brenner wird der Dampferzeuger mit unterstöchiometrischen Rauchgasatmosphären zur NO_x-Reduzierung betrieben. Nach Angaben des Kraftwerksbetreibers ist die Korrosionsbelastung in diesen Bereichen als hoch zu betrachten. Auf die Membranwände wurde in der Vergangenheit bereits ein Korrosionsschutz durch Auftragsschweißen aufgebracht.

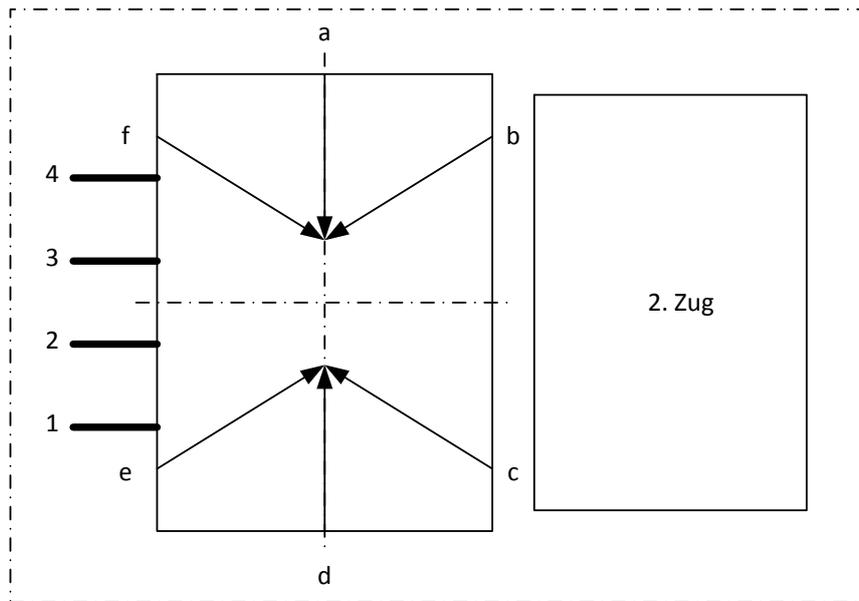


Abbildung 3–31: Einbauort der Korrosionsmesssonden in der Draufsicht mit Brennerkonfiguration (Block B)

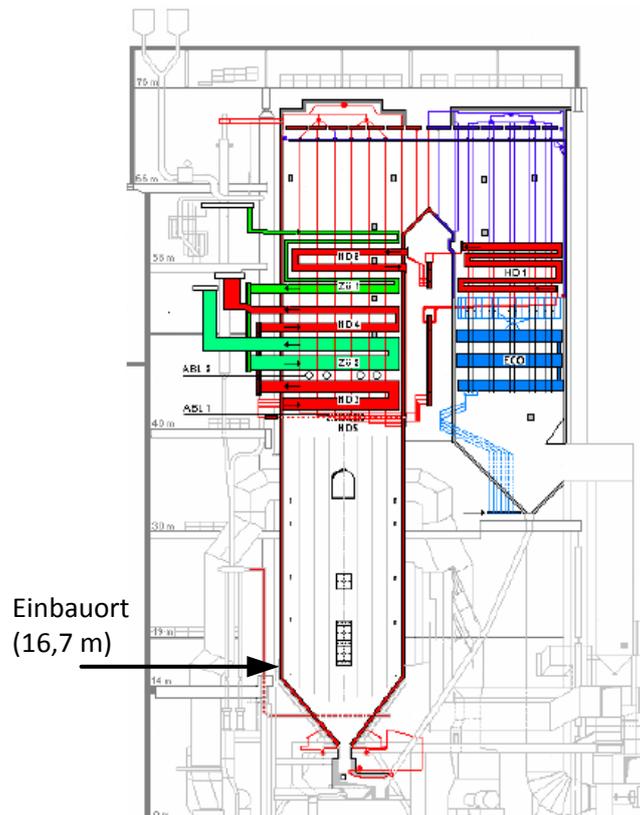


Abbildung 3–32: Einbauort der Korrosionsmesssonden in der Seitenansicht (Block B)

In den folgenden Abbildungen sind die gemessenen Austauschstromdichten über der Versuchsdauer dargestellt. Wie bei den Messungen an Block A werden auch hier die Mittelwerte über ein Zeitraum von 12 h angegeben, um die Messungen mit weiteren Betriebsparametern vergleichen zu können. Insgesamt wurde ein Messzeitraum von ca. 4,5 Monaten ausgewertet. Die Messungen wurden durch 2-wöchige Wartungsarbeiten am Korrosionsmesssystem und durch einen 7-wöchigen Revisionsstillstand des Kraftwerks unterbrochen. Die Messungen sind daher in 3 Messzeiträumen mit 23 Tagen Versuchsdauer

(Abbildung 3–33), 29 Tagen Versuchsdauer (Abbildung 3–35) und 16 Tagen Versuchsdauer (Abbildung 3–37) aufgeteilt. Zudem sind in Abbildung 3–34, Abbildung 3–36 und Abbildung 3–38 die kumulierten Korrosionssignale über den jeweiligen Messzeiträumen dargestellt. In Tabelle 3-3 sind die Mittel- und Maximalwerte der jeweiligen Messzeiträume angegeben. Die mittleren Sondentemperaturen sind in Tabelle 3-4 angegeben.

Tabelle 3-3: Mittel- und Maximalwerte der Korrosionsmessungen an Block B (alle Angaben in A/m^2)

Messzeitraum	Sonde 1		Sonde 2		Sonde 3		Sonde 4	
	Mittel	Max	Mittel	Max	Mittel	Max	Mittel	Max
1	0,09	1,56	0,26	1,60	0,67	3,27	0,59	2,46
2	0,04	0,25	0,58	2,89	1,23	3,89	1,26	4,45
3	0,13	0,48	0,14	0,31	0,37	3,07	0,06	0,48

Tabelle 3-4: Mittlere Sondentemperaturen (Block B)

Sonde	Messzeitraum 1	Messzeitraum 2	Messzeitraum 3
1	202°C	216°C	328°C
2	179°C	160°C	128°C
3	156°C	189°C	224°C
4	251°C	198°C	273°C

Die Messungen zeigen eine inhomogene Korrosionsbelastung der Membranwände. Im Bereich der Sonde 1 ist die Korrosionsbelastung mit mittleren Austauschstromdichten bis zu $0,13 A/m^2$ als gering zu bewerten. Ähnliche Austauschstromdichten wurden bei stöchiometrischer und überstöchiometrischer Verbrennung im Flugstromreaktor sowie an Block A gemessen. Mit der Sonde 3 und 4 wurden dagegen mittlere Austauschstromdichten bis zu $1,23 A/m^2$ (Sonde 3) und $1,26 A/m^2$ (Sonde 4) gemessen. Diese Werte sind deutlich höher als die gemessenen Austauschstromdichten bei unterstöchiometrischer Verbrennung im Flugstromreaktor, und weisen auf eine hohe Korrosionsbelastung hin.

Die hohen Austauschstromdichten mit $1,23 A/m^2$ für Sonde 3 und $1,26 A/m^2$ für Sonde 4 wurden während des zweiten Messzeitraumes gemessen. Die hohen Korrosionsbelastungen in den Bereichen der Sonde 3 und 4 können mit einer Feuerungsschiefelage begründet werden, da der Brenner a zu der Zeit außer Betrieb war. Laut Kraftwerksbetreiber bewirkt eine Feuerungsschiefelage eine Reduzierung der Stöchiometrie im Bereich des abgeschalteten Brenners. Eventuell kann es zum Flammenkontakt mit der Membranwand im Bereich des Brenners kommen. Die Feuerungsschiefelage könnte somit den Anstieg der Korrosionsbelastung von Sonde 1 hin zu Sonde 4 bewirken. Diese Annahme wird durch die Korrosionsmessungen im Messzeitraum 3 gestützt. Hier werden an allen vier Sonden geringe Austauschstromdichten gemessen. Während des dritten Messzeitraumes waren alle 6 Brenner im Betrieb. Die Messungen zeigen somit einen deutlichen Einfluss der Brennerkonfiguration auf die Korrosionsbelastung der Membranwände.

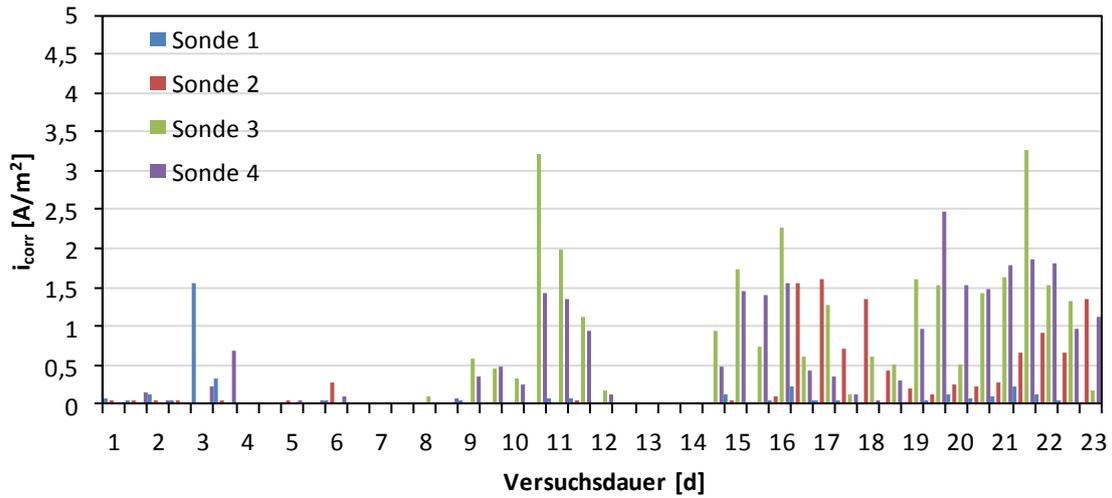


Abbildung 3–33: Gemittelte Austauschstromdichten, Messzeitraum 1 (Block B)

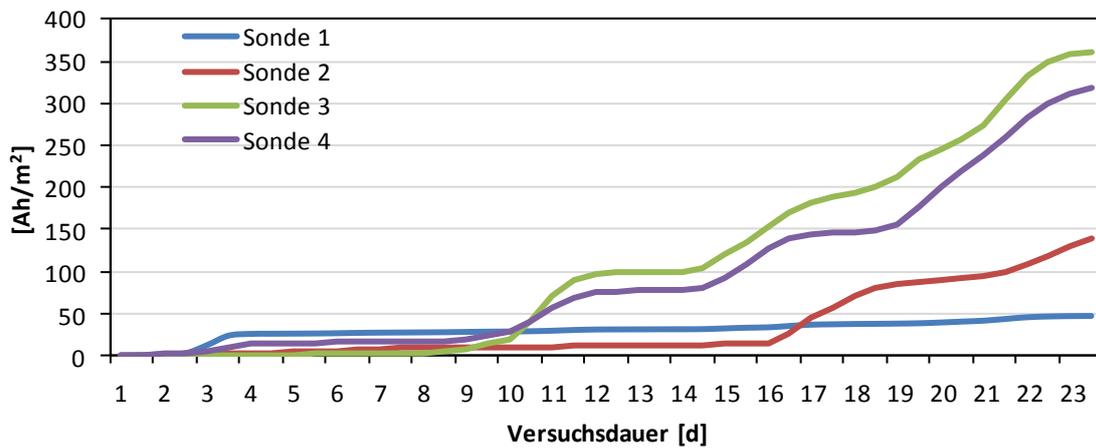


Abbildung 3–34: Kumulierte Austauschstromdichte, Messzeitraum 1 (Block B)

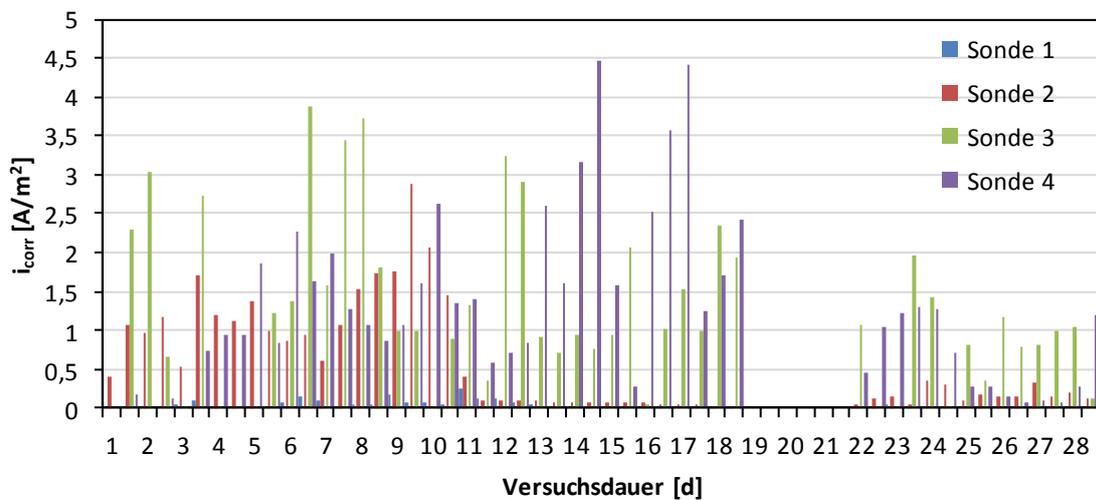


Abbildung 3–35: Gemittelte Austauschstromdichten, Messzeitraum 2 (Block B)

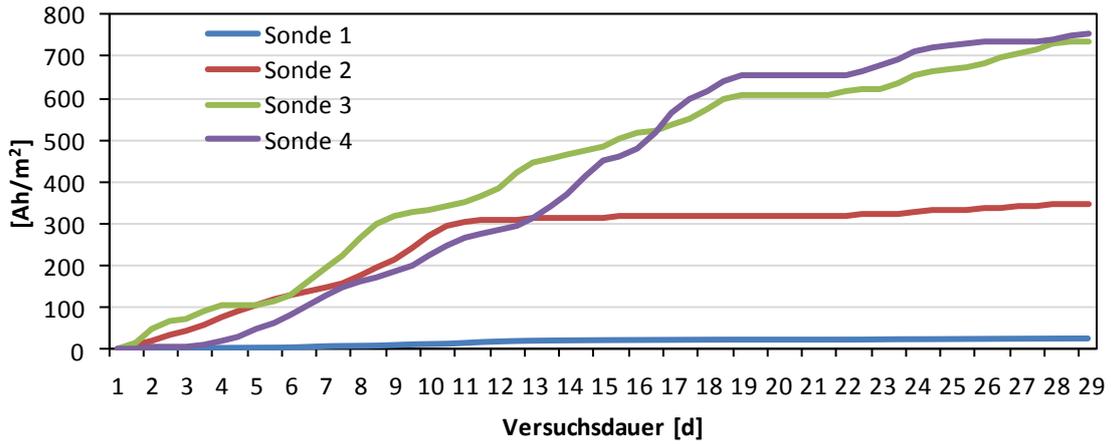


Abbildung 3–36: Kumulierte Austauschstromdichte, Messzeitraum 2 (Block B)

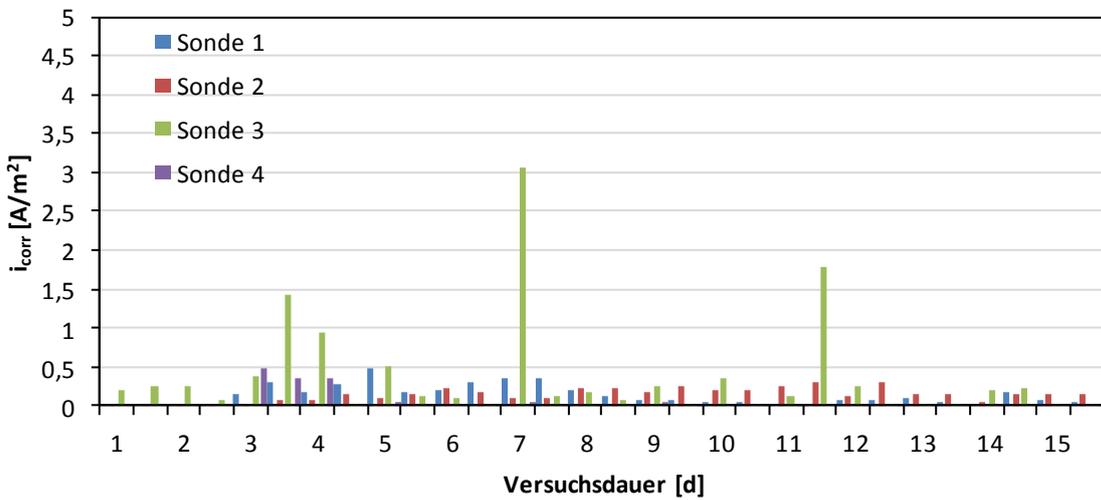


Abbildung 3–37: Gemittelte Austauschstromdichten, Messzeitraum 3 (Block B)

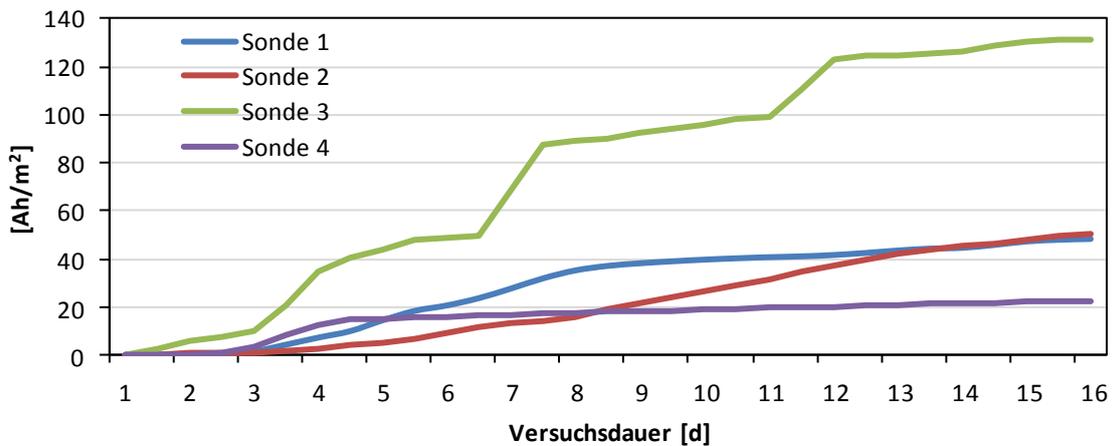


Abbildung 3–38: Kumulierte Austauschstromdichte, Messzeitraum 3 (Block B)

3.1.5 Zusammenfassung AP1

Im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens wurde die Korrosionssonde des EST hinsichtlich der Temperaturmessung im Sondenkopf und der elektrischen Isolierung der Elektroden optimiert. Mit Hilfe der Temperaturmessungen im Sondenkopf kann durch Extrapolation die Sensortemperatur berechnet werden. Die Temperaturregelung wird durch Variation des Kühlmittelmassenstromes durch die Kühllanze realisiert. Im Flugstromreaktor konnte somit eine genaue Temperaturführung der Sensortemperatur realisiert werden, sodass bei konstanten Sensortemperaturen Korrosionsmessungen durchgeführt werden konnten. Bei den Messungen in den Kraftwerken konnte mit der Wasserkühlung jedoch keine konstante Temperaturregelung realisiert werden. Der Regelbereich der Wasserkühlung war zu gering um die Temperaturschwankungen infolge periodisch abplatzender Aschebeläge von den Sensoroberflächen auszugleichen. Hier sollte zukünftig auf andere Kühlmedien wie Luft oder Thermalöl oder auf passiv gekühlte Sonden zurückgegriffen werden. Die Sonden wurden in den Kraftwerken ungeregelt betrieben, dennoch geben die Korrosionsmessungen plausible Messergebnisse wider.

Das ursprüngliche Konzept mit einem Keramikkleber zur elektrischen Isolierung der Elektroden erwies sich als nachteilig. Hier konnte keine konstante Isolierung der Elektroden gewährleistet werden. Das Konzept der elektrischen Isolierung wurde durch Verwendung massiver Keramikisolatoren nachgebessert. Hierdurch konnte eine konstante Isolierung der Elektroden mit geringen Leitwerten $<10 \mu\text{S}$ gewährleistet werden.

Mit der optimierten Korrosionssonde wurden Messungen in der 1 MW_{th} Brennkammer und in zwei braunkohlegefeuerte Großkraftwerke durchgeführt. Die Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor wurden dagegen mit geklebten Elektroden durchgeführt. Hier wurden jedoch nur Versuchsreihen mit intakter Isolierung ausgewertet. Als Maß der Korrosionsintensität wurde hier die Austauschstromdichte von Ladungsträgern über die Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt ermittelt. Mit der Austauschstromdichte kann die Korrosionsintensität qualitativ und quantitativ bewertet werden. Eine Umrechnung der Austauschstromdichte auf die reale Abzehrrate in mm/a erfolgte nicht. Dazu sind Massenverlustbestimmungen durch Verwiegen der Elektroden vor Beginn und nach Ende der Korrosionsmessungen nötig, mit denen ein Kalibrierungsfaktor zur Umrechnung der Austauschstromdichte ermittelt werden kann. Bei den Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor und in Block A stellte sich jedoch aufgrund kurzer Versuchsdauer und geringen Korrosionsbelastungen kein messbarer Masseverlust ein. Die an Block B verwendeten Elektroden waren bis zum Ende des Bewilligungszeitraumes noch im Einsatz, sodass auch hier keine Massenverlustbestimmung erfolgen konnte. Zur weiteren Bewertung der Korrosionsmessungen wird daher ein Vergleich der Ergebnisse mit Werten aus der Literatur gegeben. In [16] wurden Korrosionsmessungen mit elektrochemischen Messverfahren im Überhitzerbereich eines Müllheizkraftwerkes durchgeführt. Hier wurde auf eine starke Korrosionsbelastung des Dampferzeugers infolge eines hohen PVC-Anteils (Polyvinylchlorid) im Brennstoff hingewiesen. Die Sonde bestand aus ringförmigen Elektroden mit 35 mm Außendurchmesser und 10 mm Breite und wurde mit einer Sondentemperatur von 380°C betrieben. Als Elektrodenwerkstoff wurde 16Mo_3 verwendet. Im Überhitzerbereich, mit Rauchgastemperaturen von ca. 850°C wurden Korrosionsleitwerte von $75\text{-}100 \text{ mA/V}$ gemessen. Mit der Geometrie der Elektroden und einem B-Wert von 25 mV entsprechen die gemessenen Korrosionsleitwerte einer Austauschstromdichte von $1,71\text{-}2,27 \text{ A/m}^2$. In Abbildung 3–39 sind die Mittelwerte der Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor (Trockenbraunkohle), in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer, Block A und

Block B (Sonde 1 und 4) dargestellt und mit den Messungen im Müllheizkraftwerk (MHKW) verglichen.

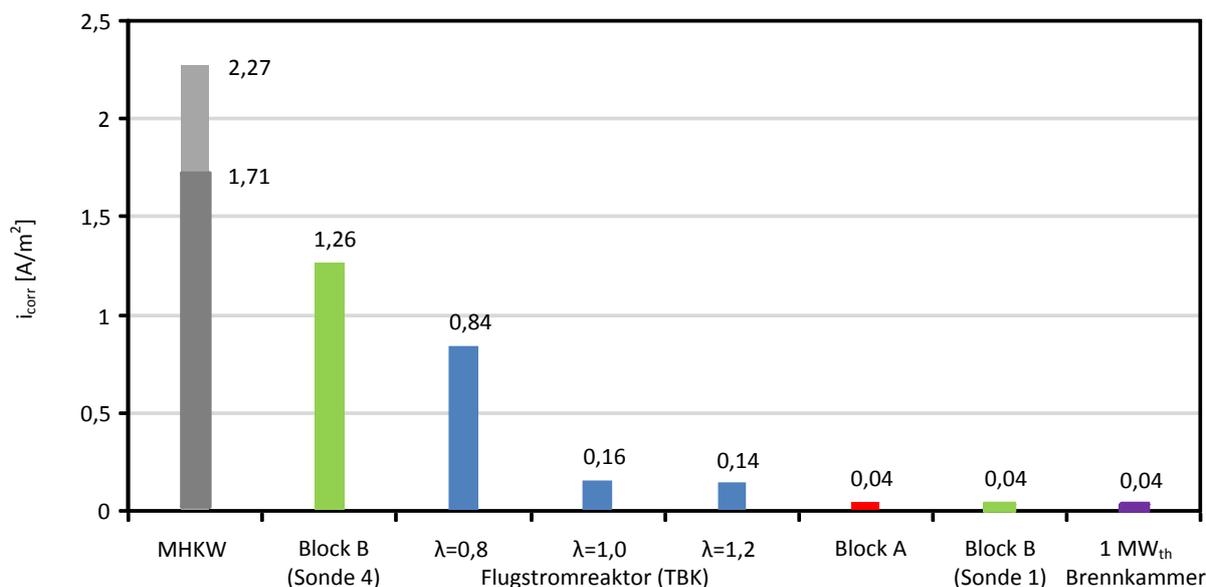


Abbildung 3–39: Vergleich der durchgeführten Korrosionsmessungen (Mittelwerte) mit Korrosionsmessungen in einem Müllheizkraftwerk (MHKW) nach [16]

Die Korrosionsmessungen an Block A, Block B (Sonde 1) und der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer zeigen mit durchschnittlich 0,04 A/m² eine geringe Korrosionsbelastung. Zudem zeigen die Ergebnisse eine gute Reproduzierbarkeit der Korrosionsmessungen. Bei den Versuchen im Flugstromreaktor wurden bei $\lambda=1,0$ und $\lambda=1,2$ deutliche höhere Austauschstromdichten gemessen. Hier wurden die Messungen wahrscheinlich durch die unzureichende Isolierung der Elektroden beeinflusst, sodass die tatsächlichen Austauschstromdichten wahrscheinlich ebenfalls im Bereich von 0,04 A/m² liegen. Gleiches gilt für die Messungen bei $\lambda=0,8$, auch hier ist die tatsächliche Austauschstromdichte wahrscheinlich etwas geringer als die gemessene Austauschstromdichte. Dennoch kann mit den Messungen bei $\lambda=0,8$ sowie bei den Messungen in Block B (Sonde 4) die Funktion des Korrosionsmesssystems bestätigt werden. Hier wurden deutlich höhere Austauschstromdichten gemessen, wie es aufgrund reduzierender Rauchgasatmosphären sowie durch Erfahrungen des Kraftwerksbetreibers zu erwarten war. Die dargestellten Messergebnisse aus einem MHKW zeigen eine deutlich höhere Korrosionsbelastung als in Block B bzw. im Flugstromreaktor bei unterstöchiometrischen Verbrennungen. I.d.R. sind die Korrosionsbelastungen in MHKWs höher als in braunkohlegefeuerten Anlagen. Somit sind die durchgeführten Korrosionsmessungen auch im Vergleich zu Korrosionsmessungen mit anderen Korrosionsmesssystemen durchaus plausibel.

3.2 AP2 – Entwicklung einer Online-Korrosionssonde für Überhitzerrohre (LUAT)

3.2.1 Konstruktive Optimierung der vorhandenen Korrosionssonde (LUAT)

Im Rahmen des Arbeitspaketes „Konstruktive Optimierung der vorhandenen Korrosionssonde“, wurde die beheizte Rohrstrecke am LUAT zur Korrosionsmessung bei hohen Temperaturen umgebaut, die in Abbildung 3–40 schematisch dargestellt ist.

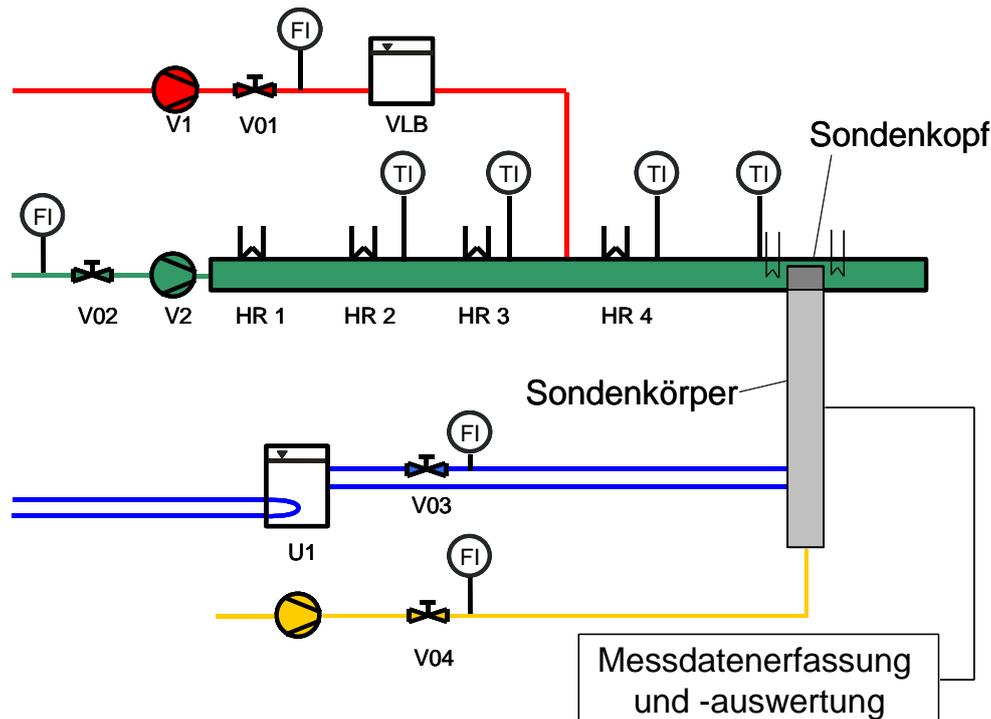


Abbildung 3–40: Schematische Darstellung der Hochtemperaturmessstrecke am LUAT

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus einer horizontalen Anordnung von beheizten Teilrohrstrecken mit einer elektrischen Gesamtleistung von 35 kW. Die Messsonde zur Hochtemperaturmessung ist nach der vierten Heizung quer zum Gasstrom angebracht, wobei sich lediglich der Sondenkopf im Gasstrom befindet. Der größte Teil der wassergekühlten Aluminiumlanze verbleibt damit außerhalb der Anlage. Durch die Anlage kann ein Luftvolumenstrom von bis zu 300 l/min gefördert werden, wobei eine Gastemperatur von ca. 800 °C im Bereich des Sondenkopfes erreichbar ist. Um das Temperaturgefälle nach der Sonde zu minimieren, befindet sich hinter der Messöffnung für die Sonde eine fünfte Heizröhre. Um die thermische Belastung des Sondenkopfes zu steigern, sind zwei Hochtemperaturheizleiter derart in der Anlage positioniert, dass sie sich im Betrieb beiderseits des Sondenkopfes befinden. Sie stellen somit zu der konvektiven Wärmeübertragung noch zusätzlich eine massive Strahlungsquelle dar. Zwischen der dritten und vierten Heizröhre befindet sich eine Aufgabestelle, an der Schadstoffe in flüssiger oder gasförmiger Form dem Gasstrom beigegeben werden können.

Um die Verluste durch den wassergekühlten Aluminiummantel der Sonde so gering wie möglich zu halten, wird das Kühlwasser durch einen geschlossenen Thermostat Kühlkreislauf auf ca. 30-40 °C vorgewärmt. Außerdem kann der Sondenkopf über einen Regelkreislauf zusätzlich mit Luft gespült werden, wodurch die gewünschte Materialtemperatur einstellbar ist.

Die Anlage, in Ihrem ursprünglichen Zustand, wies eine horizontale Anordnung der Heizelemente auf. Die heiße Luft bzw. Gase wurden ins Technikum abgegeben. Abbildung 3–41 zeigt ein Foto von der beheizten Rohrstrecke vor dem Umbau.

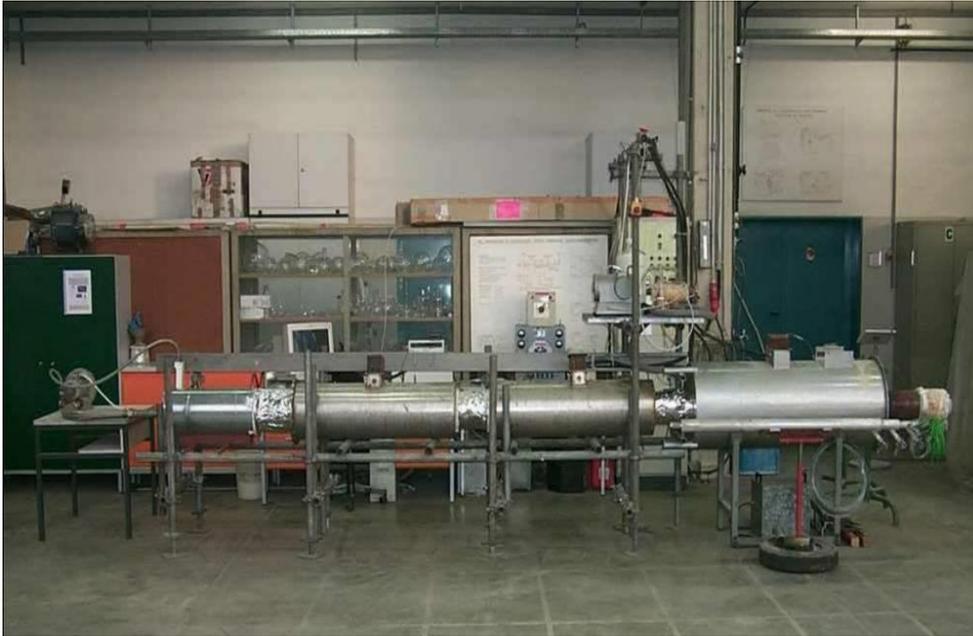


Abbildung 3–41: Beheizte Rohrstrecke vor dem Umbau

Aus Platzgründen wurden die Heizelemente HR 1 und HR 2 nicht horizontal, sondern parallel zu HR 3 und HR 4 angeordnet (siehe Abbildung 3–42). Zusätzlich zur Umlenkung wurde eine Abgasleitung installiert. Mit Hilfe der Abgasleitung können die Gase aus dem Technikum befördert und in die Atmosphäre emittiert werden. Die Leitung besteht aus einem hoch warm- und korrosionsfesten Edelstahl. Somit ist es möglich, die Anlagen auch mit korrosiven Gasen zu beaufschlagen und mit Hilfe der Online-Korrosionsmesstechnik Rückschlüsse auf die Korrosionsraten zu ziehen.

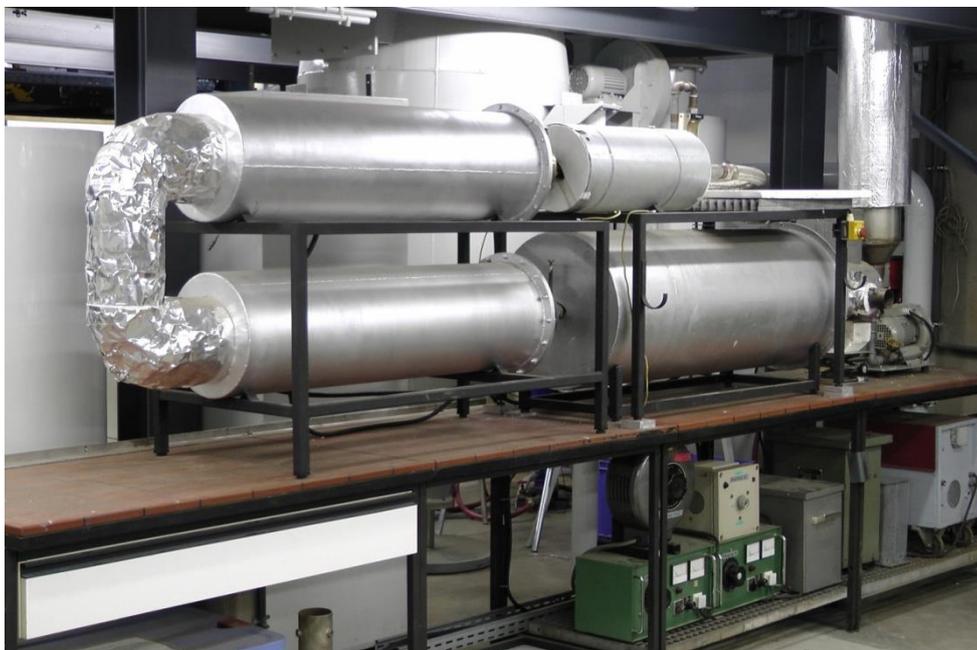


Abbildung 3–42: Hochtemperaturmessstrecke am LUAT

Die Korrosionssonde besteht aus einer Wasser gekühlten Trägerlanze und einem Sondenkopf. Der Sondenkopf dient als Träger der zu untersuchenden ringförmigen Werkstoffelektroden. Den Abschluss des Sondenkopfes zur Feuerraumseite bildet eine Kappe mit angeschweißtem Rohr. Dieses Rohr besitzt auf der gesamten Länge vier, um 90 °

zueinander versetzte Langlochbohrungen, aus denen die Kühlluft des Sondenkopfes ausströmen kann. Um die Elektroden gegen den Sondenkörper abzuschirmen, ist eine Halterungsvorrichtung angebracht, die zusätzlich eine Zentrierung des Luftkühlungsrohres gewährleistet. Die Elektroden und die keramischen Abstandshalter sind lose aneinander gefügt, wobei ein T-Profil die Zentrierung der Einzelelemente gewährleistet.

Zum Anschluss der Messtechnik werden sechs identische Elektroden benötigt, deren Funktion wie folgt ist:

Elektrode 1: Potentialrauschmessung

Elektrode 2: Referenzelektrode

Elektrode 3: Stromrauschmessung

Elektrode 4: Thermoelement

Elektrode 5 und 6: Impedanzmessung

Abbildung 3–43 zeigt den Sondenkopf und schematisch den Anschluss der Messtechnik.

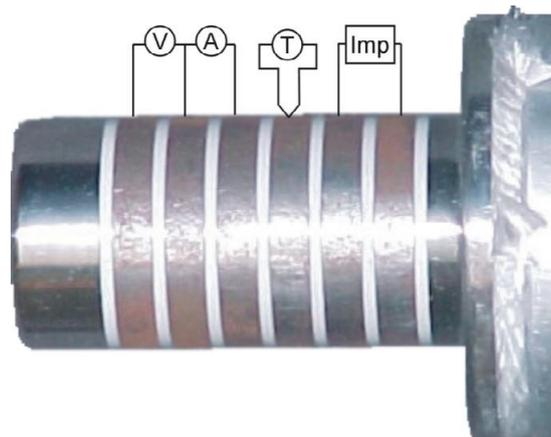


Abbildung 3–43: Sondenkopf der Online-Korrosionsmesstechnik

Im Rahmen des Projektes wurden neben der bestehenden wassergekühlten Aluminiumlanze 4 weitere Lanzen konstruiert, gebaut, getestet und in Großanlagen eingesetzt. Die Lanzen bestehen aus einem hochwarmfesten korrosionsbeständigen Stahl. Es waren zwei Korrosionssonden für den Einsatz in Großanlagen vorgesehen. Auf der ersten Sonde ist das elektrochemische Rauschen eingesetzt worden. Auf der zweiten Sonde wurden Tafelmessungen durchgeführt. Zwei weitere Sonden dienen als Servicesonden. Diese kommen zum Einsatz, wenn während der Messung eine Sonde ausfällt und diese schnellstmöglich ausgetauscht werden muss. Das Foto in Abbildung 3–44 zeigt die gebauten Korrosionssonden bzw. wassergekühlten Trägerlanzen.



Abbildung 3–44: Korrosionssonden für den Kraftwerkseinsatz

Hinsichtlich der Korrosionssonden wurden umfangreiche Recherchen durchgeführt, ob diese gegebenenfalls Patente verletzen. Eine Patentverletzung hätte zur Folge, dass Messungen in Großanlagen nicht möglich sind. Es konnte aufgezeigt werden, dass keine Patente verletzt werden und somit die Korrosionssonden in Großanlagen eingesetzt werden können.

3.2.2 Optimierung / Test der Korrosionssonde in der Technikumsanlage des LUAT

Bei Orientierungsversuchen hatte sich gezeigt, dass die Messtechnik zur Online-Korrosionsmessung technische Störungen aufwies. Zur Fehlerdiagnose wurde im ersten Schritt die Messtechnik auseinander gebaut und ein detaillierter Schaltplan der elektronischen Bauteile angefertigt. Im zweiten Schritt wurden, mit Hilfe der Elektrotechnik-Abteilung der Universität Duisburg-Essen, die Schaltpläne analysiert, um mögliche Fehlerquellen zu detektieren. Hierbei konnten wichtige Informationen zur Fehlerbehebung gewonnen werden. Im dritten Schritt wurden mit Hilfe eines Oszilloskops Testmessungen durchgeführt und es konnte ermittelt werden, welches Bauteil fehlerhaft war. Im letzten Schritt wurde dieses Bauteil ersetzt und somit ist die Messtechnik für den sicheren Betrieb wieder einsatzbereit.

Beim Messdatenerfassungsrechner trat ein Defekt der Festplatte auf. Es wurde versucht, die befindlichen Daten auf der Festplatte zu sichern. Leider war dies nicht mehr möglich. Demzufolge wurde ein neuer Rechner beschafft. Da das Betriebssystem des alten Messdatenerfassungsrechners nicht mehr aktuell ist, musste die Software zur Steuerung der Messtechnik und Sicherung der Messdaten zusätzlich auf aktuelle Treiber bzw. Betriebssysteme umgeschrieben werden.

Abbildung 3–45 zeigt das Resultat der Softwareaktualisierung. Die grafische Benutzeroberfläche wurde dabei so gestaltet, dass eine intuitive Bedienung erfolgen kann. Exemplarisch ist ein Auszug der Messungen an der Technikumsanlage mit 15Mo3 bei einer Umgebungstemperatur von 1050 °C dargestellt. Die Probenoberfläche beträgt an Ihrer Oberfläche 550 °C (grün unterlegtes Feld). Die blaue Kurve stellt das gemessene Potential und die rote Kurve den gemessenen Strom dar. Es ist möglich, die Impedanzspektroskopie und das elektrochemische Rauschen sequenzziel durchzuführen. Hierbei kann beim elektrochemischen Rauschen die Anzahl der Daten zur Berechnung der Korrosionsrate vorgegeben werden.

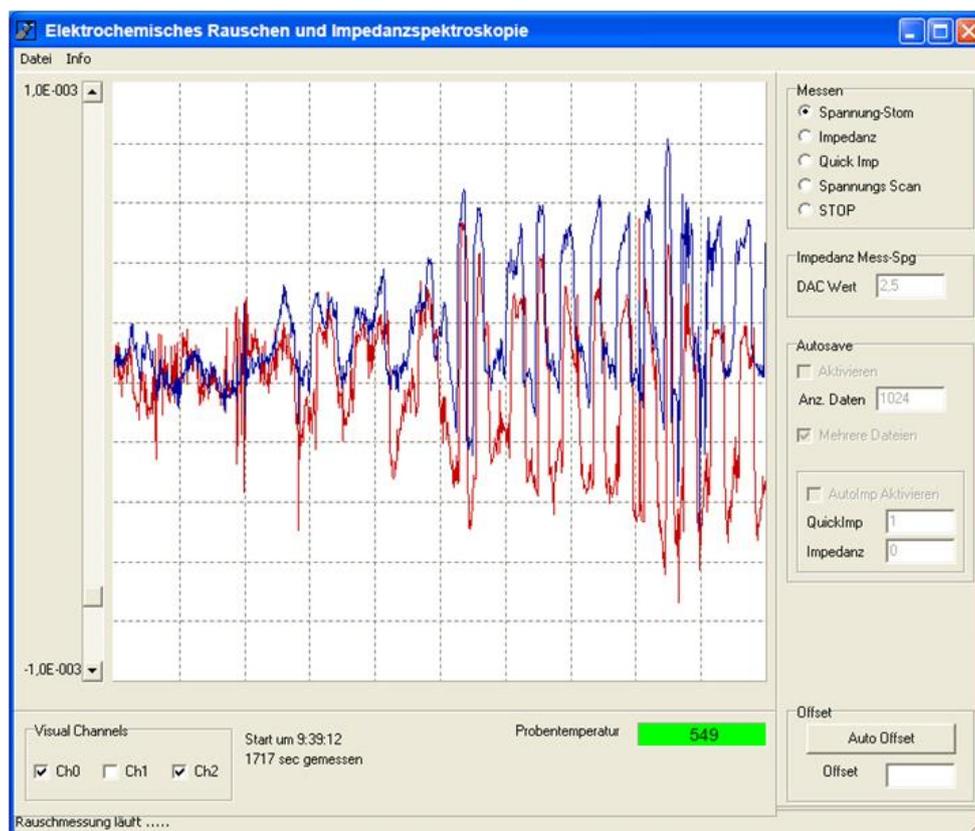
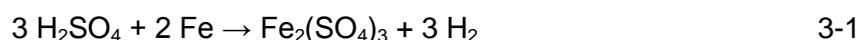


Abbildung 3–45: Aktualisierte Software zur automatisierten Messdaten-Speicherung

Zur Überprüfung der neu geschriebenen Software wurden umfangreiche Untersuchungen in korrosiven wässrigen Lösungen durchgeführt. Hierbei wurden drei zylindrische Elektroden aus allgemeinem Baustahl verwendet. Die Referenzelektrode besteht demnach aus demselben Material wie die beiden Arbeitselektroden. Dies ist eine Elektrodenanordnung wie sie bei der Messung im Hochtemperaturbereich typisch ist. Exemplarisch wird ein Versuch aus der Versuchsreihe bei 0,05 molarer H_2SO_4 -Lösung als wässriges korrosives Medium dargestellt. Die Korrosion von Eisen Fe in Schwefelsäure H_2SO_4 kann vereinfacht mit Gleichung 3-1 beschrieben werden:



Es ist zu sehen, dass bei der Korrosion von Eisen Fe in Schwefelsäure H_2SO_4 Eisen(III)-Sulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und Wasserstoff H_2 entsteht.

Abbildung 3–46 zeigt ein Foto der Korrosionsmessung in wässriger Schwefelsäure (H_2SO_4).

Im Wesentlichen ist zu sehen, dass sich drei zylindrische Elektroden in der korrosiven Lösung (H_2SO_4) befinden. Die Mantelflächen der zylindrischen Elektroden sind mit einer Kunststoffummantelung versehen. Dadurch wird gewährleistet, dass die Korrosion der Elektroden nur an den Stirnflächen stattfindet. Es sind deutliche Wasserstoffblasen H_2 in der H_2SO_4 -Lösung zu erkennen. Das Eisen(III)-Sulfat lagerte sich am Boden der Zelle ab. Dies bestätigt die vereinfachte Reaktionsgleichung (3-1).



Abbildung 3–46: Korrosionsmessung in wässriger Schwefelsäure (H_2SO_4)

In Abbildung 3–47 ist das Potential- und in Abbildung 3–48 ist das Stromrauschen in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

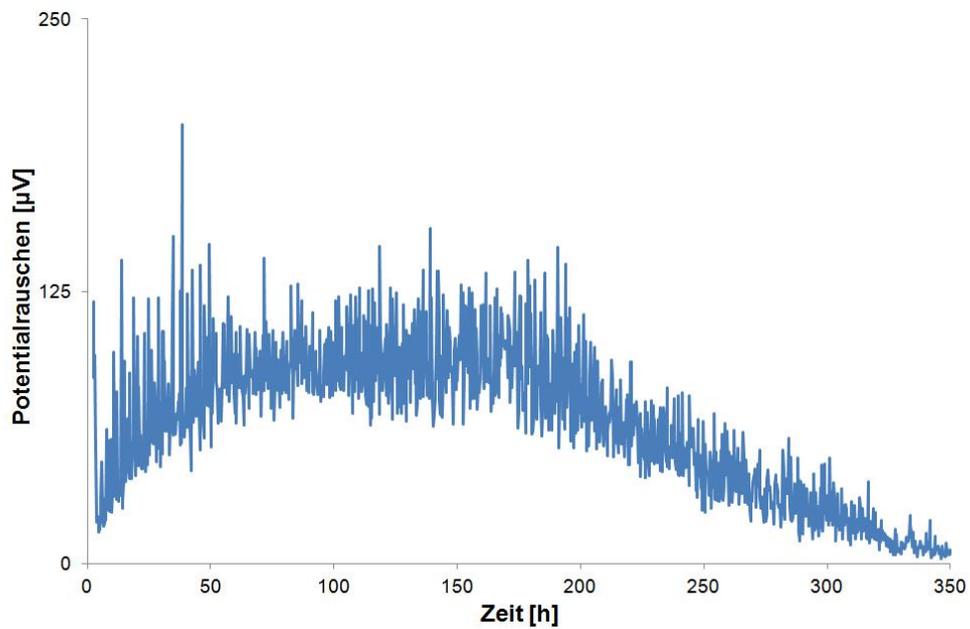


Abbildung 3–47: Potentialrauschen in Abhängigkeit der Zeit

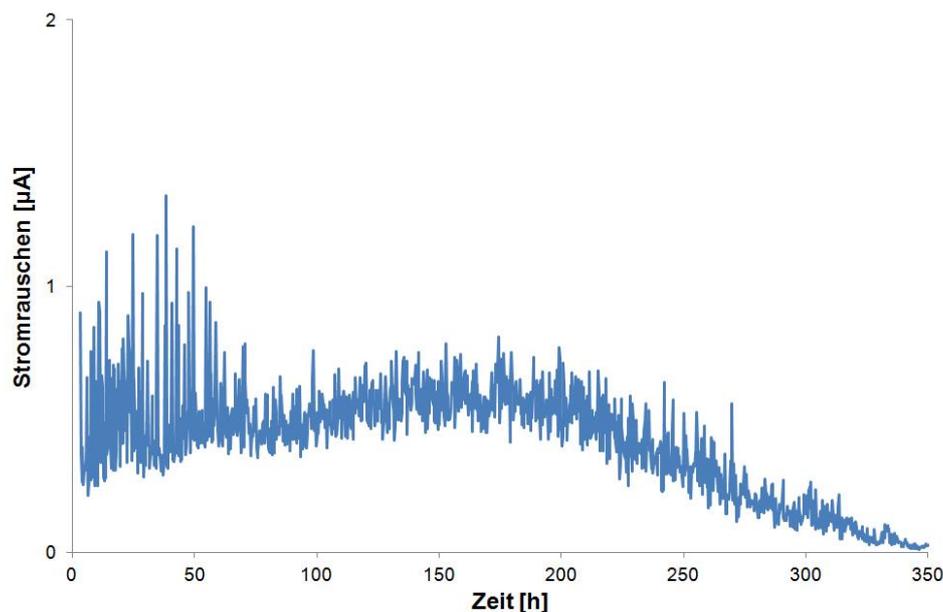


Abbildung 3–48: Stromrauschen in Abhängigkeit der Zeit

Es ist zu sehen, dass bis zu ca. 60 Stunden das Potentialrauschen (Abbildung 3–47) stetig zunimmt. Das Stromrauschen (Abbildung 3–48) ist in diesem Bereich im Vergleich zur gesamten Versuchszeit am intensivsten. Durch den hohen Korrosionsstrom lässt dies auf eine erhöhte Korrosion schließen. Ab 60 bis 160 Stunden ist das Potentialrauschen nahezu konstant. Das Stromrauschen nimmt bei leichter Steigung zu höheren Werten ab. Ab ca. 160 bis 350 Stunden nehmen das Potentialrauschen und das Stromrauschen gleichermaßen ab.

Eine wichtige Größe der Korrosion ist der Polarisationswiderstand R_p . Sie beschreibt die Hemmung des Elektrodenprozesses. Der Polarisationswiderstand R_p steht mit der Korrosionsgeschwindigkeit in folgender Beziehung:

$$I_k = B \cdot \frac{1}{R_p} \quad 3-2$$

Dabei bedeuten die Variablen I_k der Korrosionsstrom in mA, B die Stern-Geary-Konstante in mV und R_p der Polarisationswiderstand in Ω .

Je höher der Strom I_k ist, desto schneller korrodiert das Metall. Die Stern-Geary-Konstante B ist eine systemabhängige Proportionalitätskonstante die durch gesonderte Messungen bestimmt werden kann. Der flächennormierte Korrosionsstrom I_k wird als Korrosionsstromdichte J_{korrr} bezeichnet.

$$J_{\text{korrr}} = B \cdot \frac{1}{R_p \cdot A} \quad 3-3$$

J_{korrr} stellt die Korrosionsstromdichte in A/cm^2 und A die Korrosionsfläche in cm^2 dar.

Mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes lässt sich die Korrosionsrate in die für die technische Praxis übliche Dimension mm/Jahr umrechnen.

$$KR = \frac{M \cdot J_{\text{korr}}}{z \cdot F \cdot \rho} \quad 3-4$$

Dabei bedeuten die Variablen:

- M die Atommasse in g/mol
- J_{korr} die Korrosionsstromdichte in A/cm²
- z die Oxidationszahl
- F die Faraday-Konstante in As/mol
- ρ die Dichte in g/cm³
- A die Korrosionsfläche in cm²

Abbildung 3–49 zeigt die Korrosionsrate des elektrochemischen Rauschens von S235 in 0,05 molarer Schwefelsäure in Abhängigkeit der Zeit. Die gelbe horizontale Gerade stellt den Mittelwert über alle Korrosionsraten und die kürzere rote horizontale Gerade den Mittelwert über die Korrosionsraten im quasistationären Bereich (in der sich nur geringfügig vernachlässigbare Fluktuationen befinden) dar. Wie erwartet weisen die Korrosionsraten im Zeitbereich zwischen 0 bis 60 Stunden durch die ausgeprägten Fluktuationen im Stromrauschen (vgl. Abbildung 3–48) die höchsten Werte auf. Bei der langsamen Abnahme des Potential- und Stromrauschen (vgl. Abbildung 3–47 und Abbildung 3–48) ab ca. 160 Stunden bis 350 Stunden stellte sich der quasistationäre Zustand ein.

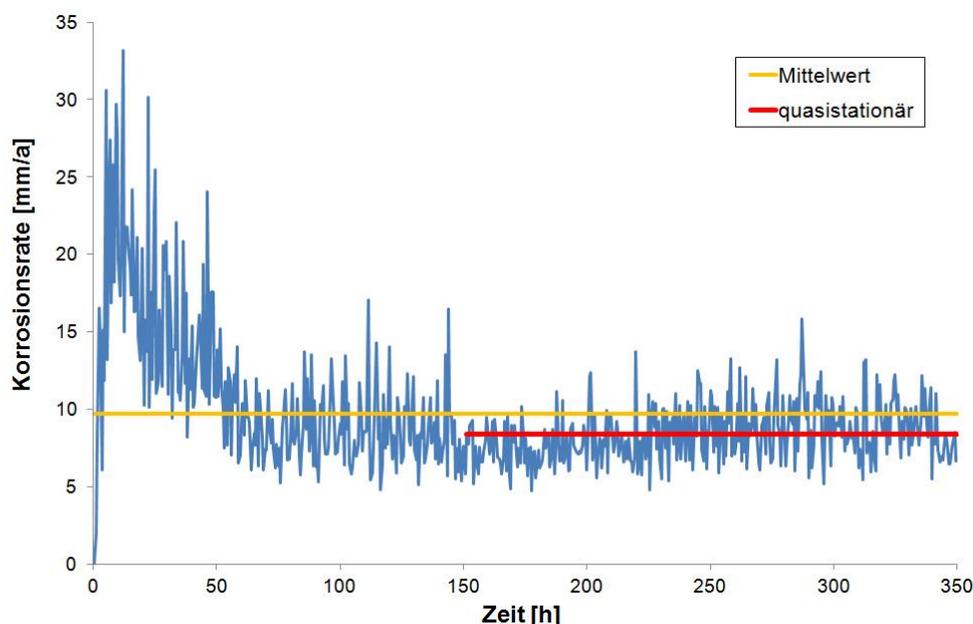


Abbildung 3–49: Korrosionsrate in Abhängigkeit der Zeit

Die Korrosionsrate wurde außerdem mit der Post-mortem-Analyse und der Impedanzspektroskopie bestimmt. Bei der Post-mortem-Analyse wird mit Hilfe der Differenz aus der Einwaage der Elektroden vor und nach dem Versuch die Abzehrung des Materials berechnet. Im Kapitel „Auswertung des Impedanzspektrums“ wird auf die Impedanzspektroskopie eingegangen.

In Abbildung 3–50 ist der Vergleich der Korrosionsraten aus dem elektrochemischen Rauschen und der Impedanzspektroskopie mit der Post-mortem-Analyse gegenübergestellt.

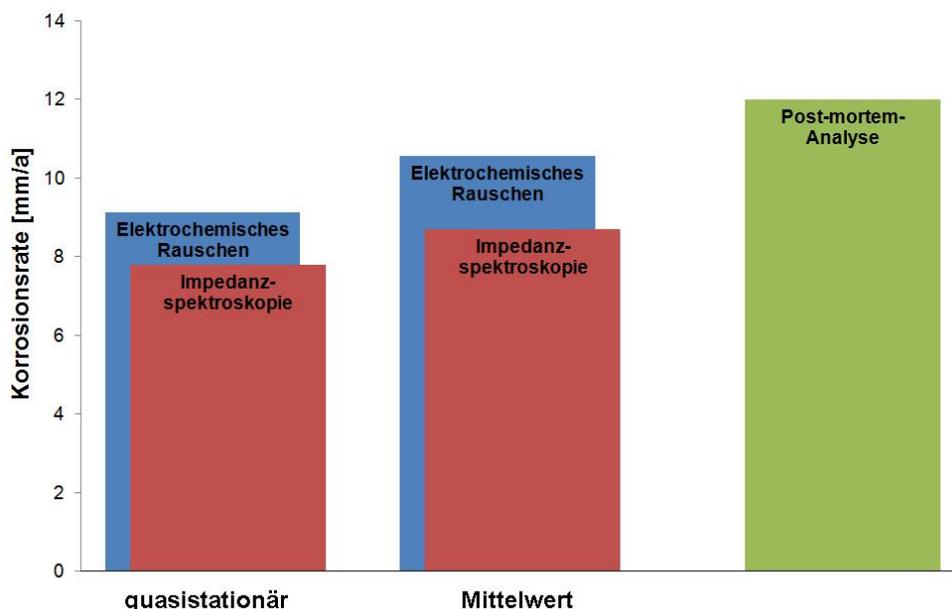


Abbildung 3–50: Vergleich der Korrosionsraten des elektrochemischen Rauschens

Es ist zu sehen, dass die Korrosionsraten des elektrochemischen Rauschens (blaue Säulen) bei diesem Versuch tendenziell höher sind als bei der Impedanzspektroskopie (rote Säulen). Im Wesentlichen sind die Korrosionsraten im quasistationären Mittel geringer als die Korrosionsraten im gesamten Mittel. Die Korrosionsrate des elektrochemischen Rauschens im quasistationären Zustand beträgt ca. 9 mm/a und bei der Impedanzspektroskopie ca. 8,5 mm/a. Beim Mittelwert der gesamten Messung liegen die Korrosionsraten der Impedanzspektroskopie bei ca. 9 mm/a und beim elektrochemischen Rauschen bei 10,5 mm/a. Die Differenzwägung bei der Post-mortem-Analyse betrug ca. 12 mm/a.

Abbildung 3–51 zeigt die Elektroden aus S235 vor und nach dem Versuch in korrosiven Lösungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die rechte Elektrode an der Stirnfläche erhebliche Korrosionen aufweist. Außerdem ist zu sehen, dass aufgrund der Isolation der Mantelflächen die Korrosion ausschließlich auf der Stirnseite stattgefunden hat.



Abbildung 3–51: Elektrode vor (links) und nach (rechts) der Korrosionsmessung in korrosiven Lösungen

Zur Optimierung und Implementierung des automatischen Messablaufs wurden umfangreiche Auswerteverfahren programmiert. Diese werden im Folgenden aufgezeigt und kurz beschrieben.

Auswertung des Impedanzspektrums

Bei der Impedanzspektroskopie werden die Korrosionsvorgänge mit Hilfe einer elektrischen Schaltung beschrieben. Abbildung 3–52 zeigt das Ersatzschaltbild zweier identischer wechselstromdurchflossener Elektroden in einer Elektrolytlösung, also ein Ersatzschaltbild für ideale Korrosionsvorgänge.

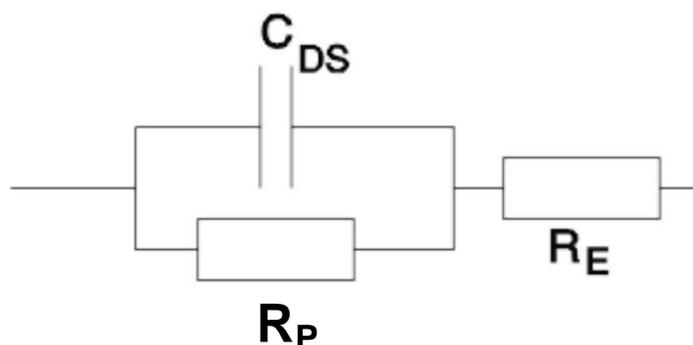


Abbildung 3–52: Ersatzschaltbild für ideale Korrosionsvorgänge

Parallel zur Doppelschichtkapazität C_{DS} befindet sich der rein ohmsche, frequenzunabhängige Polarisationswiderstand R_P . Im Anschluss folgt der Elektrolytwiderstand R_E . Mathematisch wird die Impedanz dieser Anordnung mit Gleichung 3-5 beschrieben.

$$Z_{\omega} = R_E + \frac{R_P}{1 + \omega^2 \cdot R_P^2 \cdot C_{DS}^2} - \frac{j\omega \cdot C \cdot R_P^2}{1 + \omega^2 \cdot R_P^2 \cdot C^2} \quad 3-5$$

Das Anlegen einer Spannung mit sehr niedriger Frequenz ermöglicht die Messung von

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R_E + R_P \quad 3-6$$

da der kapazitive Blindwiderstand C_{DS} bei annähernd Gleichstrombedingungen den Strom sperrt.

Durch Anlegen einer Spannung mit hoher Frequenz erhält man

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = R_E \quad 3-7$$

weil bei unendlicher hoher Frequenz der Kondensator C_{DS} einen Kurzschluss für den Stromfluss darstellt und der ohmsche Widerstand R_P damit ebenso kurzgeschlossen wird, so dass man durch Differenzbildung der Gleichungen einen um den Betrag von R_E bereinigten Polarisationswiderstand R_P erhält.

$$R_P = Z_{(\omega \rightarrow 0)} - Z_{(\omega \rightarrow \infty)} = R_E + R_P - R_E \quad 3-8$$

Aus messtechnischen Gründen sind Frequenzen von Null und Unendlich nicht realisierbar. Daher erhält man nur Impedanzen mit einem nicht verschwindenden Imaginärteil.

Trägt man in einem Diagramm die negativen Imaginärteile der gemessenen Impedanzen gegen ihre positiven Realteile auf, so beschreiben diese Punkte einen Halbkreis mit der Frequenz ω als Parameter.

Entscheidend für die Berechnung der Korrosionsrate ist die Kenntnis der Schnittpunkte dieses Halbkreises mit der Abszisse. Sie repräsentieren die Größe der Widerstände R_E und R_P . [24]

Diese Schnittpunkte werden durch Extrapolation der gemessenen Werte mit der hierfür erstellten Software berechnet.

Durch eine harmonische Analyse mit Transformation der gemessenen Impedanzen nach Fourier können die Stern-Geary-Konstanten zur Berechnung der Korrosionsrate ermittelt werden.

Filterschaltungen

Unerwünschte Signalanteile bei der Online-Korrosionsmessung können mit Hilfe von Filterschaltungen unterdrückt bzw. abgeschwächt werden.

Bei Kenntnis der Grenzfrequenz können Tiefpassfilter eingesetzt werden, um Signale mit höherer Frequenz abzublocken. Da diese durch Überlagerungseffekte das Wesentliche Signal beeinflussen können. Dies kann z.B. bei der harmonischen Analyse hilfreich sein. Da durch das Nyquist-Shannon-Abtasttheorem die Erfassung des Signals doppelt so schnell erfolgen muss um das zeitdiskrete Signal wieder exakt rekonstruieren zu können. Darüber liegende Frequenzen werden entfernt.

Überabtastung

Zur Reduzierung von Störungen wie z.B. irreversible Aliasingfehler wird beim elektrochemischen Rauschen die Überabtastung angewendet. Das zu messende Signal wird hochfrequent abgetastet und die gewonnenen Daten gemittelt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Messdatenerfassungsrechner zur Mittelung der Daten einen gewissen Zeitraum benötigt.

Trendbereinigung

Messdaten der elektrochemischen Rauschmessung können einem gewissen Trend oder einem Drift unterliegen. Das kann hervorgerufen werden sowohl durch äußere Einflüsse als auch durch den Korrosionsprozess selbst. Die Potentialdifferenzmessung zeigt typischerweise zu Beginn eines Korrosionsangriffs eine zeitliche Drift, was zu Problemen bei der Frequenzbereichsanalyse führen kann [24].

Daher müssen solche Trends in den Zeitreihen einer Messung vor der Auswertung beseitigt werden.

In Abbildung 3–53 ist exemplarisch ein Messzyklus einer Probe bestehend aus 15Mo3 in Luft bei einer Umgebungstemperatur von 1050 °C und einer Probenoberflächentemperatur von 550 °C mit 1024 Messwerten dargestellt. In dem aus der erstellten Software erzeugtem

Diagramm ist das Potential in Abhängigkeit der Zeit zu sehen (blaue Kurve). Für die Trendbereinigung kann eine Regression mit Hilfe des Prinzips der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Polynom bis zum 13 Grad ausgewählt bzw. angenähert werden. In Abbildung 3–53 ist beispielhaft eine Regression 6 Grades zu sehen (rote Kurve).

Zur Beurteilung der Regressionsgüte wird die Standardabweichung der Regressionskurve zu den gemessenen Daten gebildet und angegeben.

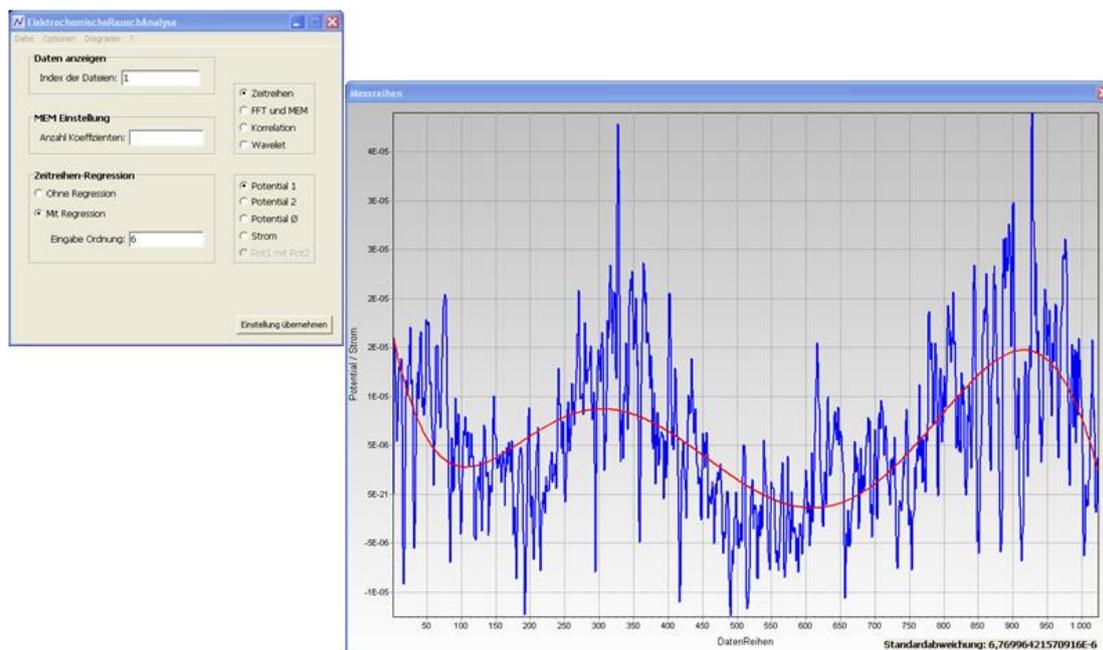


Abbildung 3–53: Exemplarische Messdaten des Potentials abhängig von der Zeit mit Regression

Mathematische digitale Filterung

Sollte durch die Anwendung von Trendbereinigungen kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden, da beispielsweise der Trend nicht durch ein Polynom höherer Ordnung anzunähern ist, können mathematische Filter die Qualität des Messergebnisses verbessern. Einer der meist verwendeten digitalen Filter, die auch in der erstellten Software Anwendung finden kann, ist der Butterworth-Filter. Seine Übertragungsfunktion wird beschrieben durch:

$$H(z) = \frac{b(1) + b(2) \cdot z^{-1} + \dots + b(n+1) \cdot z^{-n}}{1 + a(2) \cdot z^{-1} + \dots + a(n+1) \cdot z^{-n}} \quad 3-9$$

Dabei ist n die Ordnung des Filters. Die Koeffizienten $a(2) \dots a(n+1)$ und $b(1) \dots b(n+1)$ bestimmen hierbei die Charakteristik des Filters. Mit Hilfe eines Butterworth-Filters lassen Tiefpass-, Bandpass- oder Hochpassfilter darstellen.

Ähnlich wie analoge Filter in der Schaltungstechnik besitzen auch mathematische Filter ein gewisses Einschwingverhalten. Dies betrifft die ersten Daten der Ausgangsfunktion und kann sich, je nach Ordnung des Filters, mehr oder weniger weit bemerkbar machen. Im Allgemeinen sollte die Einschwingdauer des Filters analysiert und dieser Zeitraum aus dem Ergebnis verworfen werden.

Für die Beurteilung des gemessenen Korrosionssignals stehen statistische und harmonische Analysen zur Verfügung. Abbildung 3–54 zeigt die in der Messsoftware implementierten statistischen Analysefunktionen. Diese können neben der Rohdatenerfassung zur

automatisierten Auswertung hinzu geschaltet werden. Die statistischen Analysefunktionen lauten:

- Standardabweichung und Rauschleitwert,
- RMS (Root Mean Square),
- Variationskoeffizient,
- Lokalisierungsindex,
- Schiefe,
- Exzess.

Die genannten Analysefunktionen werden im weiteren Verlauf des Berichtes kurz erläutert.

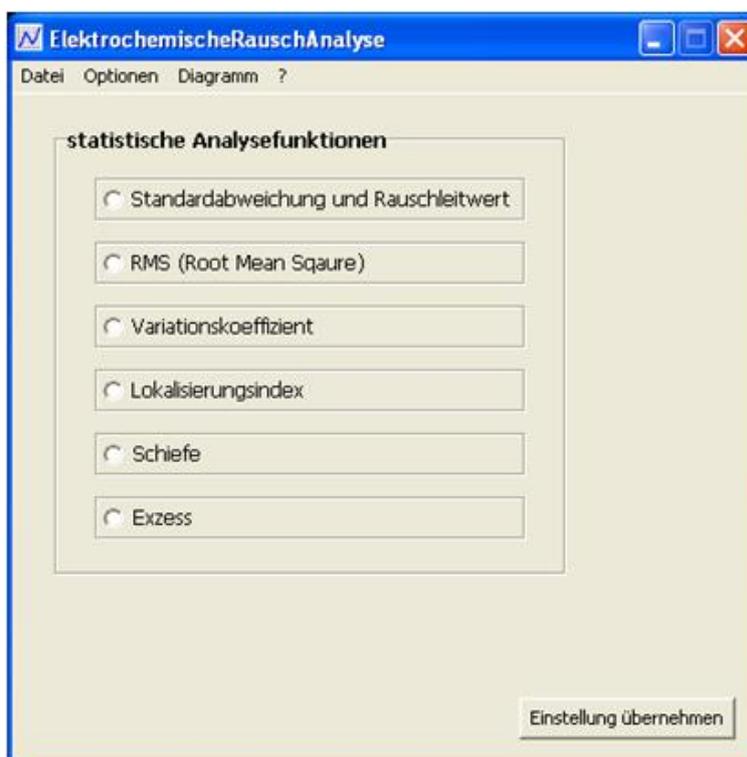


Abbildung 3–54: Implementierte statistische Analysefunktionen

Statistische Auswertung

Eine Möglichkeit der Betrachtung elektrochemischer Rauschsignale ist die statistische Auswertung. Hierbei werden nicht einzelne Ereignisse der Zeitreihen analysiert, wie z.B. bei der Analyse mit dem Eventsdiagramm, sondern die Signale als eine Stichprobe der Gesamtheit aller möglichen Werte interpretiert, die über einen unendlichen Zeitraum auftreten können.

Wichtige statistische Parameter für diskrete Messreihen und ihre physikalische Bedeutung zur Analyse elektrochemischer Rauschsignale werden im Folgenden kurz behandelt.

Mittelwert (erstes Moment)

Der Mittelwert stellt das gebräuchlichste Maß zur Angabe der zentralen Tendenz einer Verteilung dar. Die Berechnung erfolgt durch die Bildung der Summe aller Werte dividiert durch die Anzahl aller Werte in einem betrachteten Intervall.

$$\text{Mittelwert} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N X_i \quad 3-10$$

Nach [25] beschreibt der Mittelwert des Potentials unter Verwendung einer nicht-identischen Referenzelektrode eindeutig das durchschnittliche Korrosionspotential. Schwankungen im Mittelwert über eine längere Periode können direkt in Beziehung zu Änderungen im auftretenden Korrosionsprozess gesetzt werden, wenn die Potentiale in Bezug zu einer Referenzelektrode aufgezeichnet werden. Nach [26] stellt der Mittelwert des Potentials in typischen Kraftwerkssituationen keine wichtigen Informationen zur Verfügung, da unter diesen Umständen üblicherweise eine identische Elektrode als Referenzelektrode zum Einsatz kommt.

Der Mittelwert des Stromes kann nur einen sehr groben Überblick über den Korrosionsprozess bieten, es sei denn er wurde in Bezug zu einer Referenzelektrode, wie z.B. einer Normalwasserstoff-Elektrode, gemessen. Unter diesen Umständen enthält dieser Wert hilfreiche Informationen über die Geschwindigkeit des ablaufenden Korrosionsprozesses.

Varianz (zweites Moment)

Neben der Standardabweichung ist vor allem die Varianz eine wichtige Größe zur Kennzeichnung der Variabilität bzw. Dispersion einer Verteilung. Berechnet wird die Varianz aus der Summe der quadrierten Abweichungen aller Messwerte vom arithmetischen Mittel dividiert durch die Anzahl aller Messwerte im betrachteten Intervall.

$$\text{Varianz} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (X_i - \text{Mittelwert})^2 \quad 3-11$$

Unter der Varianz versteht man eine Messung der durchschnittlichen Leistung im Signal. Im Wesentlichen ist zu erwarten, dass die Varianz des Stroms zunimmt, wenn die Korrosion von Allgemeiner zu lokaler Korrosion tendiert.

Standardabweichung

Zur Kennzeichnung der Variabilität einer Verteilung wird auch üblicherweise die Standardabweichung eingesetzt. Diese berechnet sich aus der Wurzel der Varianz.

$$\text{Standardabweichung} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (X_i - \text{Mittelwert})^2} \quad 3-12$$

Die Standardabweichung eines Signals kennzeichnet die Streuung der Werte um den Mittelwert.

Quadratischer Mittel- oder Effektivwert

Die Summe der Quadrate der einzelnen Werte eines diskreten Signals dividiert durch die Anzahl aller Werte in einem betrachteten Intervall ergibt den root mean square (RMS) bzw. das quadratische Mittel.

$$\text{RMS} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N X_i^2 \quad 3-13$$

Zur Bestimmung der verfügbaren Leistung P_x in einem Signal zieht man die Wurzel aus dem quadratischen Mittel.

$$P_x = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N X_i^2} \quad 3-14$$

Schiefe

Die Schiefe einer Verteilung gibt an, ob sich die Werte normal verteilen oder in eine Richtung des betrachteten Intervalls tendieren. Sie stellt damit eine Messung der Symmetrie der Verteilung dar.

Eine Schiefe mit dem Wert Null impliziert, dass die Verteilung symmetrisch um den Mittelwert liegt. Bei einer positiven Schiefe liegt der Schwerpunkt der Verteilung mehr in positiver und eine negative Schiefe mehr zur negativen Richtung.

$$\text{Schiefe} = \frac{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (X_i - \text{Mittelwert})^3}{\text{Varianz}^{\frac{3}{2}}} \quad 3-15$$

Eine Zeitmessung die nur in eine Richtung vom Mittelwert weisende Ausschläge besitzt, wird typischerweise eine große Schiefe aufweisen. Wenn das Stromrauschen zwischen zwei identischen Elektroden gemessen wird, sind die Ausschläge möglicherweise unidirektional also wenn nur eine Elektrode aktiv ist oder bidirektional wenn beide Elektroden aktiv sind. In diesen beiden Fällen ist die Schiefe ein relativ unkalkulierbarer Indikator.

Es sollten keine Schiefen betrachtet werden wo gilt: $\text{Schiefe} < |3 \cdot \sqrt{N}|$. Schiefen die dieses Kriterium erfüllen sind nicht kennzeichnend genug um daraus Informationen über den Korrosionsvorgang ableiten zu können. [26]

Exzess

Der Exzess ist die Messung der Form der Verteilung im Vergleich zur Normalverteilung. Die Schiefe sowie der Exzess sind dimensionslos. Ein Exzess von Null impliziert dass die Verteilung eine Form der Normalverteilung aufweist. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Verteilung eine Normalverteilung darstellt. Ein positiver Exzess stellt eine spitze und eine negativer Exzess eine flache Verteilung dar.

$$\text{Exzess} = \frac{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (X_i - \text{Mittelwert})^4}{\text{Varianz}^2} - 3 \quad 3-16$$

Zur Normierung der Exzess auf die Gaussverteilung wird der berechnete Minuend mit dem Wert 3 subtrahiert.

Es gilt ähnlich wie bei der Schiefe, dass kein Exzess betrachtet werden soll wo gilt:

$\text{Exzess} < \sqrt{24/N}$. Da analog zur Schiefe der Exzess der dieses Kriterium erfüllt nicht kennzeichnend genug ist um daraus Informationen über den Korrosionsvorgang gewinnen

zu können. Der Exzess ist dafür geeignet, Informationen über lokale Korrosionen aus dem elektrochemischen Rauschsignal zu extrahieren. Daten die spontanen Änderungen der Größenverteilung unterworfen sind weisen typischerweise Werte der Exzess größer 5 auf. [26]

Variationskoeffizient

Der Variationskoeffizient, auch als Variabilitätskoeffizient bezeichnet, ist die Standardabweichung dividiert durch den Mittelwert. Mit Hilfe des Variationskoeffizienten wird somit das Rauschen im Signal mit dem Mittelwert verglichen.

$$\text{Variationskoeffizient} = \frac{\text{Standardabweichung}}{\text{Mittelwert}} \quad 3-17$$

Für einen stochastischen Prozess wird erwartet, dass der Variationskoeffizient konstant bleibt. Daher stellen Variationskoeffizienten einen guten Indikator für die Art des Korrosionsprozesses dar. [25]

Lokalisierungsindex

Der Lokalisierungsindex wird gebildet aus dem Quotienten der Standardabweichung und des quadratischen Mittels des Stromes. Daher misst der Lokalisierungsindex die Verteilung der betrachteten Daten um das quadratische Mittel bzw. um den RMS-Wert. Nähert sich der Lokalisierungsindex dem Wert 1 so liegt ein instabiler und daher zufälliger Korrosionsprozess vor. Einheitliche Korrosionsprozesse weisen im Wesentlichen Werte in der Größenordnung von 10^{-3} auf.

$$\text{Lokalisierungsindex} = \frac{\text{Standardabweichung}_i}{i_{\text{RMS}}} \quad 3-18$$

Für die Berechnung des Lokalisierungsindex werden gewöhnlich nur die Stromdaten herangezogen. Es ist zu beachten, dass eine unausgeprägte Drift des Stromverlaufes um den Wert Null zu künstlich hohen Lokalisierungsindexwerten führen kann. Diese weisen auf lokale Korrosionen hin, auch wenn der Korrosionsprozess eine Gauß'sche Verteilung aufweist die symptomatisch für die allgemeine Korrosionen ist. Der Lokalisierungsindex ist daher auf Kausalität zu überprüfen.

Rauschwiderstand und -leitwert

Korrosionssignale befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht und variieren um das Potential U_t zu einer Zeit t um den Wert des Korrosionssignals U_{korr} . Der dazugehörige Strom I_t zur Zeit t schwankt um den Wert des Korrosionsstroms I_{korr} . Das Korrosionspotential U_{korr} und der Korrosionsstrom I_{korr} werden als Mittelwert aus den Potential- und Stromwerten U_t und I_t gebildet.

$$U_{\text{korr}} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N U_t \quad 3-19$$

$$I_{\text{korrr}} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N I_t \quad 3-20$$

Die Standardabweichung σ des Korrosionspotentials und des Korrosionsstromes nach Gleichung 3-20 und 3-21 werden zur Beurteilung der Rauschdaten herangezogen.

$$\sigma_U = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{t=1}^N (U_t - U_{\text{korrr}})^2} \quad 3-21$$

$$\sigma_I = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{t=1}^N (I_t - I_{\text{korrr}})^2} \quad 3-22$$

Der Quotient aus der Standardabweichung des Potentials σ_U und des Stroms σ_I liefert den Polarisationswiderstand R_p . [24]

$$R_p = \frac{\sigma_U}{\sigma_I} \quad 3-23$$

Besteht die Referenzelektrode aus dem gleichen Material wie die Arbeitselektroden wird diese als Pseudo-Referenzelektrode bezeichnet. Dabei muss nach [26] die bei der Potentialrausch-Messung bestimmte Standardabweichung mit dem Faktor $1/\sqrt{2}$ korrigiert werden.

Die Reziproke des Polarisationswiderstandes R_p wird als Rauschleitwert G_N bezeichnet.

Wie bereits erwähnt, wurden nicht nur statistische, sondern auch harmonische Analysefunktionen in das Programm implementiert. Abbildung 3–55 zeigt die grafische Benutzeroberfläche zur Auswahl harmonischer Analysefunktionen. Es können folgende Analysefunktionen ausgewählt werden:

- FFT (Fast Fourier Transformation),
- MEM (Maximum Entropie Methode),
- Korrelation,
- Wavelet.

Die Option FFT setzt sich aus der Leistungsspektraldichte und der Erstellung eines Spektrographen aus den gemessenen Korrosionssignalen zusammen. Die genannten harmonischen Analysefunktionen werden im Weiteren kurz erläutert.

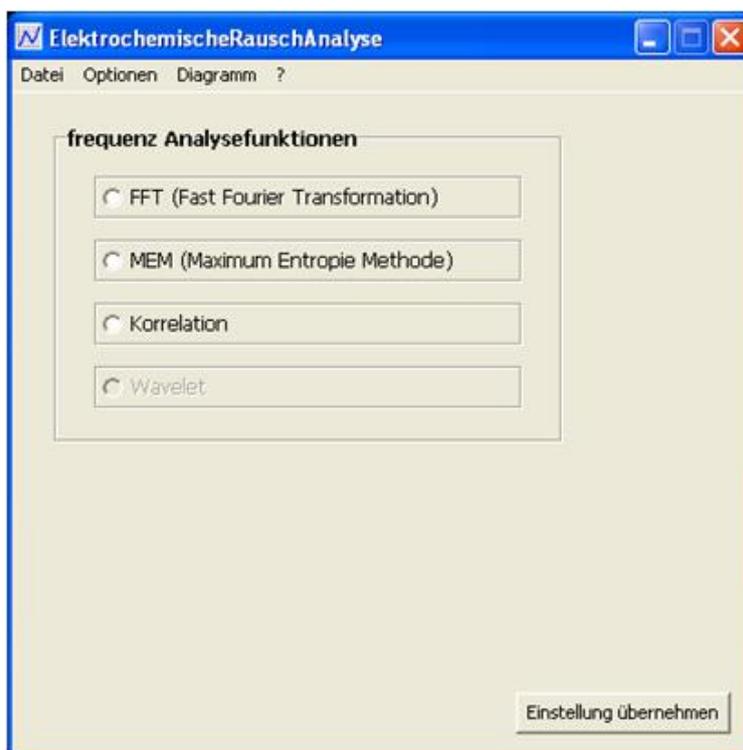


Abbildung 3–55: Implementierte harmonische Analysefunktionen

Korrelationsanalyse

Durch unerwünschte, aber oftmals technisch unvermeidbare Störsignale, ohne erkennbaren Informationsgehalt, kommt es in der Messtechnik wiederholt vor, dass die zu beobachtenden Messdaten (Signale) überlagert bzw. „gestört“ werden. Derartige Signale sind im Allgemeinen stochastische oder auch scheinbar stochastische Signale, ein so genanntes Rauschen. Im ungünstigsten Fall können solche Störungen so dominant im Messsignal auftreten, dass keine zweckmäßigen Aussagen getroffen werden können. Eine Reduktion des Rausch- bzw. Störsignals ist daher signifikant um einen möglichst geringen Messfehler zu erhalten. [27]

Zur Detektion von Störsignalen können Korrelationskoeffizienten herangezogen werden. Diese Koeffizienten können lineare Zusammenhänge von Signalen identifizieren. Der Korrelationskoeffizient gibt die Intensität des linearen Gefüges zwischen den Werten -1 und +1 wieder. Dabei deutet ein positiver Koeffizient auf einen positiven und ein negativer Koeffizient auf einen negativen linearen Zusammenhang hin. Der Wert des Betrages des Korrelationskoeffizienten wächst bei zunehmender linearer Abhängigkeit. Weist der Koeffizient den Wert Null auf so liegt kein linearer Zusammenhang zwischen den betrachteten Signalen vor. Es ist ersichtlich, dass der Korrelationskoeffizient auf Detektion linearer Beziehungen zwischen Variablen begrenzt ist. [28]

Autokorrelation

Bei Zeitreihendaten kann man die Erscheinung beobachten, dass die Werte der Zeitreihe zeitverzögert mit sich selbst korreliert sind. Dies bedeutet, dass ein Zusammenhang zwischen dem zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgezeichneten Signal existiert und aus einer momentanen Beobachtung eventuell Schlüsse auf spätere Beobachtungen gezogen werden kann. Ob ein stark verrauschtes Signal einen periodischen Anteil enthält oder ob

reines Rauschen gemessen wurde kann man daher mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion ableiten.

Bei einem sehr unregelmäßigen Signal sinken die Werte der Autokorrelationskoeffizienten sehr schnell mit steigendem N ab. Im Extremfall eines Zufallsprozesses, sogenanntes „Weißes Rauschen“, gibt es keinerlei Korrelationen zwischen aufeinanderfolgenden Werten und folglich sind alle Autokorrelationskoeffizienten, bis auf den Wert im Ursprung, gleich Null.

Die andere Grenze stellen sehr glatte Signale dar. Da die Korrelation eine lange Reichweite beinhaltet, reagiert diese mit einem langsamen Abfall der Autokorrelationskoeffizienten. Daher eignet sich z.B. die Autokorrelation sehr gut zur Beurteilung von Profilrauhigkeiten der Graphen in Zeitreihen. [29]

Auf die Online-Korrosionsmessung bezogen, dient die Autokorellation zum Auffinden lokaler Ereignisse, wie z.B. das Wachstum und das Abplatzen von Zunderschichten. In diesem Fall sind während des Wachstums die gemessenen Werte wesentlich stärker mit sich selbst korreliert. [30]

Das Phänomen der zeitverzögerten Korrelation kann sich auch zwischen den Zeitreihen ergeben, wenn zwei Zeitreihen gleichzeitig betrachtet werden. In diesem speziellen Fall existiert eine Korrelation zwischen den Beobachtungen einer Zeitreihe und den jeweilig um eine oder mehrere Perioden vorausgehenden Beobachtung der anderen Zeitreihe. Dies wird als Kreuzkorrelation bezeichnet. Kreuzkorrelationen können mit Hilfe von Kreuzkorrelationsdiagrammen erfasst werden. [30]

In der entwickelten Software wird die Kreuzkorrelation zwischen den beiden Potentialen U_1 und U_2 berechnet und angezeigt. Beide Potentiale werden gleichzeitig gemessen um Fehler in der Messung erkennen zu können. Der Ursprung des Kreuzkorrelationsdiagramms stellt den Betrag der Kongruenz gleichzeitig auftretender Werte dar. Befindet sich dort kein Ausschlag, so ist mindestens eine der beiden Potentialmessungen fehlerhaft.

Zur Reduzierung der Berechnungszeit der Korrelationsanalyse wurde in der Software die Korrelation mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation (FFT) realisiert. Auf die Fourier-Transformation wird im weiteren Verlauf des Berichtes weiter eingegangen.

Mit welcher Intensität Frequenzen in Signalen enthalten sind, können in Zeitreihen nicht eingesehen werden. Die Kenntnis der Frequenzen in einem Korrosionssignal sind vom großen Interesse, da diese in Verbindung zu bestimmten Korrosionsarten stehen. Hohe Frequenzen stehen in Verbindung mit Rauschsignalen, die bei allgemeiner Korrosion entstehen. Niedrige Frequenzen im Korrosionssignal deuten auf eine lokale Korrosion hin. [31] Harmonische Analysen sind zum Beispiel sehr hilfreich um periodische Störsignale zu erkennen.

Die Fourier-Transformation stellt die klassische Variante der Frequenzanalyse dar. Durch die Transformation nach Fourier werden die Signale vom Zeitraum in den Frequenzraum überführt. Zu den jeweiligen Frequenzen erhält man die Amplitude und Phase. Aus diesen Größen kann die Energie in einem Signal bestimmt werden. Durch die Fourier-Transformation geht die Zeitinformation verloren. Es kann zwar festgestellt werden, dass die Frequenzen auftreten, jedoch nicht zum welchen Zeitpunkt.

Der Fourier'sche Satz besagt, dass jede periodische Funktion als Summe von Kosinus- und Sinustermen bestimmter Phase und Amplitude darstellbar ist. Eine Darstellung hierfür findet sich in der Fourierreihe. Diese Entwicklung einer Funktion bezeichnet man als harmonische Analyse:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cdot \cos(kx) + b_k \cdot \sin(kx) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k \cdot \exp(ikx) \quad 3-24$$

Man unterscheidet zwischen diskreter und kontinuierlicher Fourier-Transformation die ein- oder mehrdimensional sein kann. In der erstellten Software kommt die eindimensionale diskrete Fourier-Transformation (DFT) in Form der FFT (Fast Fourier Transformation) zur Anwendung. Die FFT berechnet eine DFT der Länge N durch Rekursion von faktorisierten DFT's kleinerer Längen. Die FFT stellt ein schnelles Berechnungsverfahren der DFT dar.

Die DFT unterscheidet sich von der FFT dadurch, dass bei der DFT eine beliebige Anzahl von Abtastwerten vorliegen kann wobei der FFT immer $N = 2^M$ Abtastwerte vorliegen müssen. Die FFT ist um den Faktor $N/\text{ld}(n)$ schneller als die DFT, wobei sie für N Abtastwerte $N \cdot \text{ld}(N)$ Rechenoperationen benötigt, während der Berechnungsaufwand der DFT quadratisch zunimmt N^2 .

An der FFT selbst lassen sich die Anteile der einzelnen Frequenzen am Signal abschätzen. Für die Auswertung von Korrosionssignalen kommt der Leistungsspektraldichte eine signifikante Rolle zu.

Leistungsspektraldichte

Die Leistungsspektraldichte gibt die Leistung welches sich im bestimmten Frequenzbereich befindet wieder. Für die Berechnung der Leistungsspektraldichte stehen in der Software zwei Verfahren zur Verfügung. Zum einen die Leistungsspektraldichte (PSD Power Spectral Density) und zum anderen die MEM (Maximum Entropy Method). Die Leistungsspektraldichte lässt sich direkt aus der FFT gewinnen:

$$\text{PSD}(\omega) = |\mathcal{F}(\omega)|^2 \quad 3-25$$

Verschiedene Korrosionstypen können an der Form der PSD sichtbar werden. Wie z.B. die Lochfrass- und Spaltkorrosion. [32]

Die MEM wird aus dem Zeitsignal durch Bildung entsprechender Autokorrelationsfunktionen berechnet. Die linearen Autokorrelationsfunktionen werden anschließend gelöst.

$$\text{MEM}(f) = \frac{a_0}{|1 + \sum_{k=1}^m a_k z^k|^2} \quad 3-26$$

Die Variablen a_0 bis a_k sind die MEM-Koeffizienten, m ist die Ordnung der MEM und z ist ein komplexer Frequenzterm. Empfohlen für den Grad der MEM sind Werte von 1 bis 2 % der Messpunkte einer Zeitreihe. [25]

In Abbildung 3–56 ist das exemplarische Ergebnis der Leistungsspektraldichte in einem Zeitbereich von 1024 Sekunden aus der FFT (blaue Kurve) und der MEM (rote Kurve) einer Messung an der Technikumsanlage im LUAT dargestellt. Das Diagramm zeigt die Leistungsspektraldichte PSD in Abhängigkeit der Frequenz. Die Anzahl der MEM-Koeffizienten beträgt 2. Es ist zu sehen, dass die MEM ein regressives Verhalten zur PSD aus der FFT aufweist und ein glattes, ohne hohe Rauschanteile, Ergebnis liefert. Es ist zu erkennen, dass bei höheren Frequenzen die Leistungsspektraldichten monoton abfallen.

Außerdem ist deutlich zu sehen, dass durch die Transformation in den Frequenzbereich die Zeitinformationen verloren gehen.

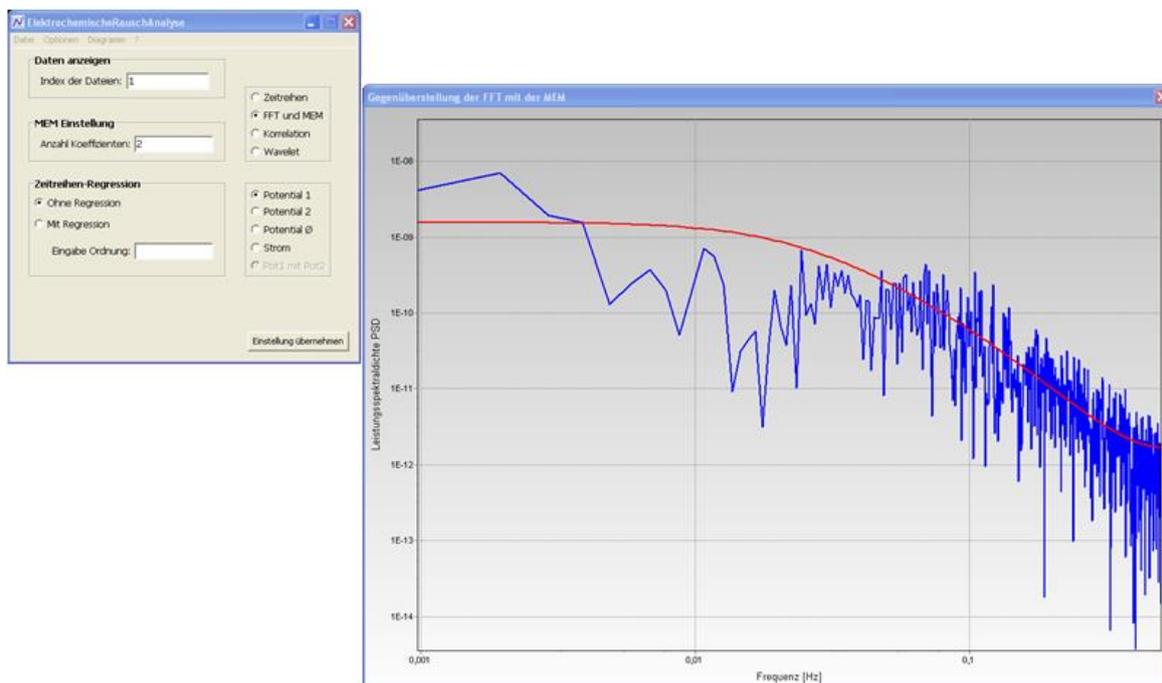


Abbildung 3–56: Exemplarisches Ergebnis der Leistungsspektraldichte aus der FFT (blau Kurve) und der MEM (rote Kurve)

Spektrographische Analyse

Der große Nachteil der Fourier-Transformation ist der Wegfall der Zeitinformation. Durch die spektrographische Analyse kann man mit Hilfe einer gefensterten Fourier-Transformation entlang des Zeitbereiches diesem entgegen wirken. Hierbei wird das gesamte Signal in gleichgroße Zeitfenster eingeteilt, die nun jeweils einer Fourier-Transformation unterzogen werden. Je enger man dieses Fenster wählt, desto höher wird der Zeitbezug und es können plötzliche Veränderungen im Signalverlauf zugeordnet werden. Nachteilig bei der Wahl kleiner Fenster ist, dass große Schwingungen die typisch für lokale Korrosionen sind nicht hineinpassen. Daher werden Sie nicht in der Fourier-Darstellung abgebildet. Mit großen bzw. breiten Fenstern verliert man hingegen den gewünschten Aspekt der zeitlichen Zuordnung des Signals. Die erstellte Software beinhaltet die spektrographische Analyse unter der Rubrik FFT (s. Abbildung 3–55).

Wavelet-Transformation

Wegen der zuvor erläuterten Nachteile der gefensterten Fourier-Transformation wurde zusätzlich die Wavelet-Transformation in die Software integriert.

Unter der Wavelet versteht man eine Funktion ψ welche die Zusatzbedingung Gleichung 3-26 erfüllt.

$$0 < C_{\psi} = 2 \cdot \pi \cdot \int \frac{|\hat{\Psi}(\omega)|^2}{|\omega|} d\omega < \infty \quad 3-27$$

Daraus folgt:

$$0 = \hat{\Psi}(0) = \int \psi(x) \cdot e^{-2\pi i 0 x} dx = \int \psi(x) dx \quad 3-28$$

Somit ist ein Wavelet eine Funktion mit einem Integral und einem Mittelwert von Null. Wie bei der Fourier-Transformation besteht auch bei der Wavelet-Transformation ein Wechsel der Basis. Der grundlegende Unterschied zur Fourier-Transformation besteht darin, dass es sich bei den Wavelets um „kurze“ zeitlich lokalisierte Wellenformen handelt und nicht um unendlich ausgedehnte gleichmäßig periodische Funktionen. Sie lassen sich auf der einen Seite skalieren – dehnen und stauchen – um unterschiedliche Frequenzen zu erfassen und auf der anderen Seite entlang der Zeitachse verschieben. Zudem liefern sie Erläuterungen darüber, zur welcher Zeit die jeweilige Frequenz auftritt. Es ist durch diese beiden Parameter möglich parallel sowohl das Zeit- als auch das Frequenzverhalten des Signals abzutasten. Das Wavelet aus dem die anderen sogenannten Baby-Wavelets durch Translation und Skalierung hervorgehen wird als Mutter-Wavelet bezeichnet. Die Gesamtheit aller Wavelets bilden die Wavelet-Familie.

Die von einem Mutter-Wavelet abgeleitete Wavelet-Familie wird folgendermaßen beschrieben:

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad 3-29$$

Der Dilatationsparameter a (umgekehrt proportional zur Frequenz) staucht und streckt das Wavelet. Der Translationsparameter b verschiebt das Wavelet auf der Zeitachse. Zur Normierung des Wavelets wird dieses durch \sqrt{a} dividiert.

Das gestauchte Wavelet entspricht einer höheren und das gestreckte Wavelet einer niedrigeren Frequenz. Dies hat zu Folge, dass die Fenster der Wavelet-Transformation bei hochfrequenten Bereichen schmaler und bei tieffrequenten Bereichen breiter werden. Durch Verschieben des Wavelets über das Signal bis es eine Stelle gefunden hat an der es sich „wiederfindet“ ergibt sich die Position.

Ein Signal $f(x)$ lässt sich nach der kontinuierlichen Wavelet-Transformation als

$$F^W(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot \psi_{a,b}\left(\frac{x-b}{a}\right) dx \quad 3-30$$

darstellen. Die Wavelet-Transformation beschreibt für einen bestimmten Ort b die Frequenzen von $f(x)$ bei der Auflösungsstufe a . Die Darstellung der kontinuierlichen Wavelet-Transformation ist redundant.

Abbildung 3–57 zeigt exemplarisch das Potential (oben) und die dazugehörige Wavelet-Transformation (unten) mit den Frequenzen und normierten Amplituden in Abhängigkeit der Zeit bei einer Messung von 15Mo3 mit einer Oberflächentemperatur von ca. 550 °C in Luft bei einer Umgebungstemperatur von etwa 1050 °C.

Die Intensität der Amplitude kann durch den angegebenen Farbverlauf eingesehen werden. Im oberen Diagramm ist zu erkennen, dass das Potential sich aus langen mit überlagerten kurzen Schwingungen zusammensetzt. Die Minima und Maxima der langen Schwingungen sind in der Farbgebung der Wavelet-Transformation deutlich zu sehen. Das Maximum im

Zeitbereich von ca. 0 bis 100 Sekunden mit einer Frequenz von ca. 0,001 Hz ist mit der roten Farbe zu erkennen. Zwischen ca. 100 und 200 Sekunden befindet sich ein Minimum bei einer Frequenz von ca. 0,003 Hz (blau gefärbt). Zwischen ca. 200 und 400 Sekunden ist ein deutliches Maximum am Potential zu sehen und liegt bei einer Frequenz von ca. 0,003 Hz gefolgt von einem langgezogenen Minimum bis ca. 700 Sekunden bei einer Frequenz von ca. 0,002 Hz. Am Ende des Korrosionssignals bei ca. 800 bis 1024 Sekunden liegt ein Maximum bei einer Frequenz von ca. 0,002 Hz vor.

Die tieffrequenten Anteile lassen hierbei auf eine lokale Korrosion schließen.

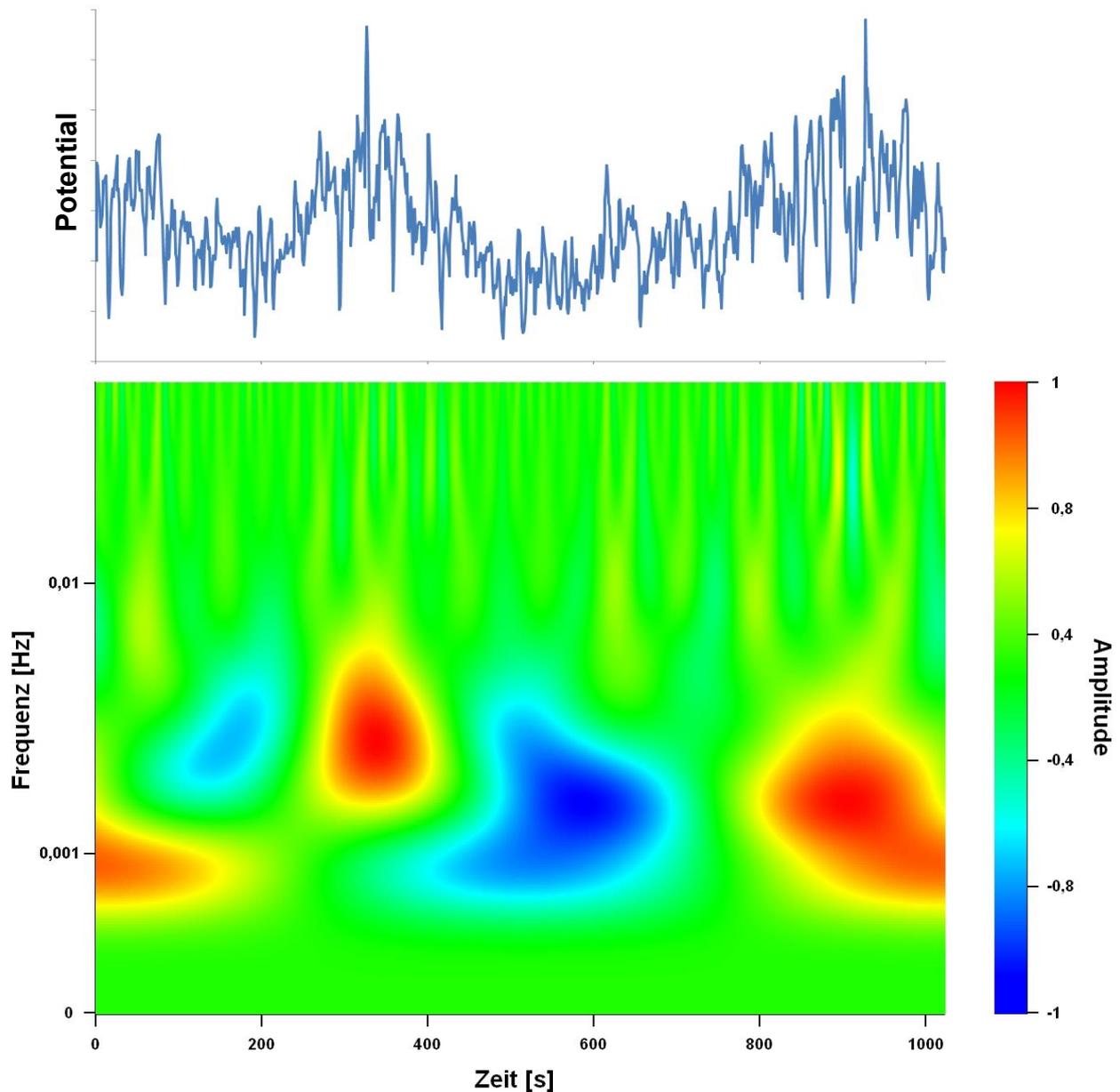


Abbildung 3–57: Exemplarisches Ergebnis der Wavelet-Transformation

Im Projekt ist es vorgesehen, dass Messungen der Tafelkonstanten durchgeführt werden sollen. Bei der klassischen Methode zur Bestimmung der Tafelkonstanten wird eine Spannung mit linearer Steigung um das zuvor gemessene Korrosionspotential auf die Elektroden geprägt. Aus dem Antwortsignal der Elektroden und durch Regression nach dem

Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate mit der Butler-Volmer-Gleichung können die Tafelkonstanten ermittelt werden.

Zur Überprüfung und Validierung des Messsystems wurde eine Platine mit einer elektronischen Schaltung wie sie in Abbildung 3–58 dargestellt ist verwendet. Die Symbole R1 bis R3 stellen Widerstände dar. Das Symbol mit der Beschriftung C1 ist ein Kondensator und die beiden Symbole D106 sind Dioden. Durch polarisieren der Arbeitselektroden sollten sich die Tafelkonstanten β_a und β_c zwischen 60 und 70 mV pro Dekade befinden.

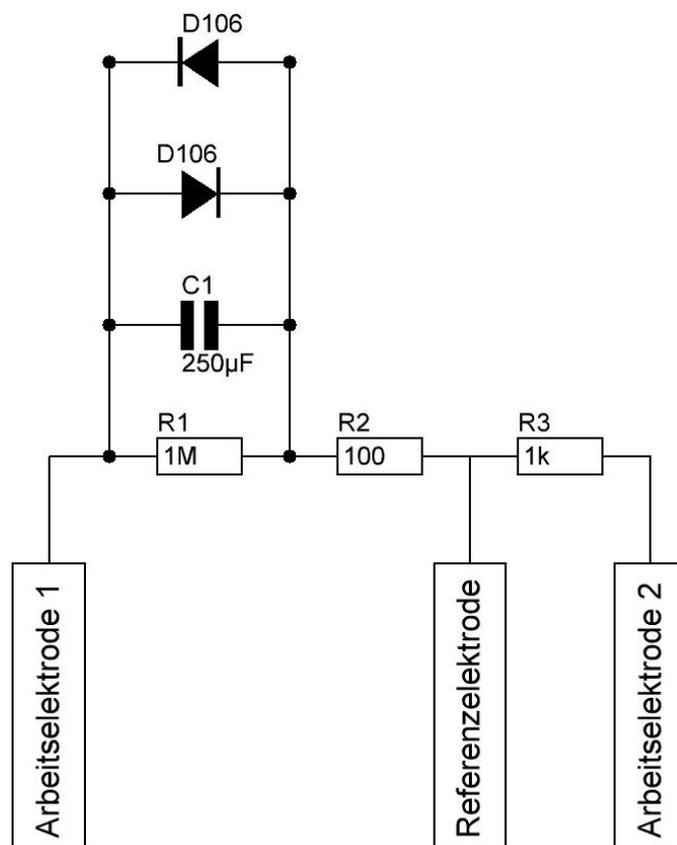


Abbildung 3–58: Schaltung zur Überprüfung der Tafelmessung

In Abbildung 3–59 ist das Messergebnis der Tafelkonstanten mit Hilfe der zuvor dargelegten Schaltung zu sehen.

Das Diagramm zeigt das Potential in Abhängigkeit des Stromes. Die blaue Kurve stellt das gemessene Potential und die rote Kurve die Regression mit der Butler-Volmer-Gleichung dar. Es ist zu erkennen, dass die anodischen und kathodischen Teilprozesse sich gleichermaßen um das Korrosionspotential $U_{\text{korrr}} \approx 0$ befinden. Die gemessenen Tafelkonstanten β_a und β_c betragen etwa 65 mV pro Dekade.

Somit kann aufgezeigt werden, dass die Messtechnik zur Bestimmung der Tafelkonstanten funktionsfähig ist.

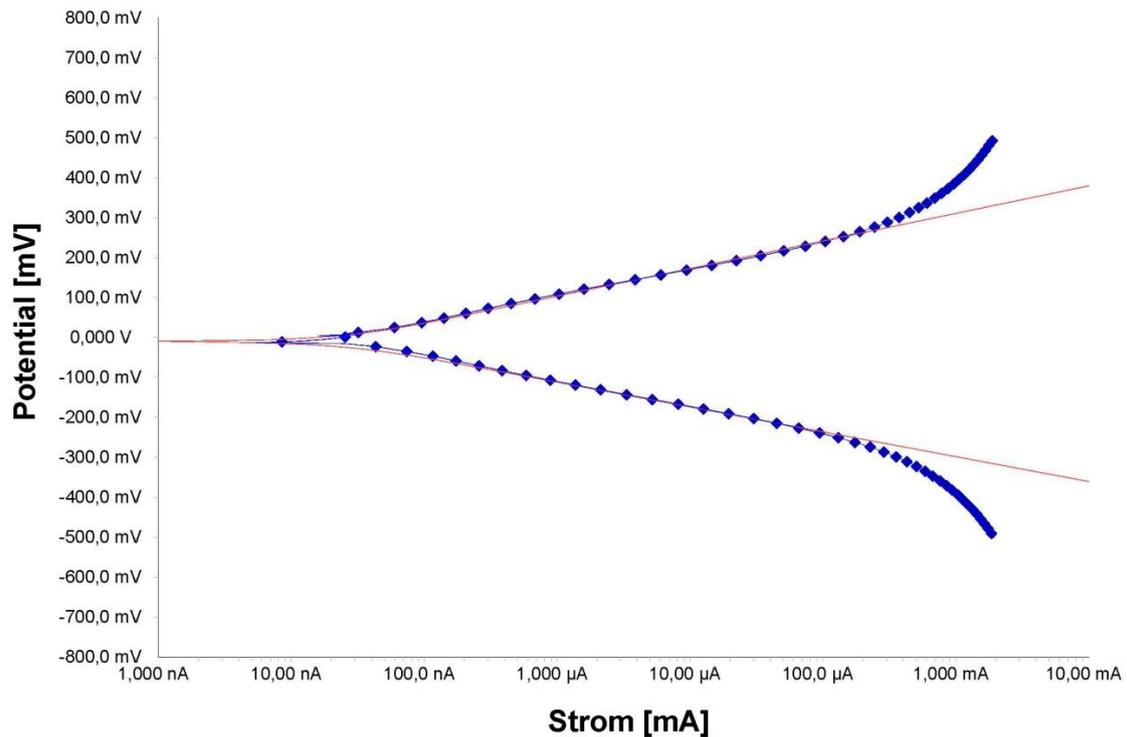


Abbildung 3–59: Tafelmessung zur Überprüfung der Messtechnik

Nach erfolgreicher Überprüfung des Messsystems wurden Untersuchungen der Tafelkonstanten bei der Hochtemperaturkorrosion an 15Mo3 durchgeführt. Exemplarisch ist ein Ergebnis der Tafelmessungen von 15Mo3 bei einer Oberflächentemperatur von 550 °C und einer Umgebungstemperatur von 1050 °C zu sehen. Abbildung 3–60 zeigt das Potential in Abhängigkeit des Stromes.

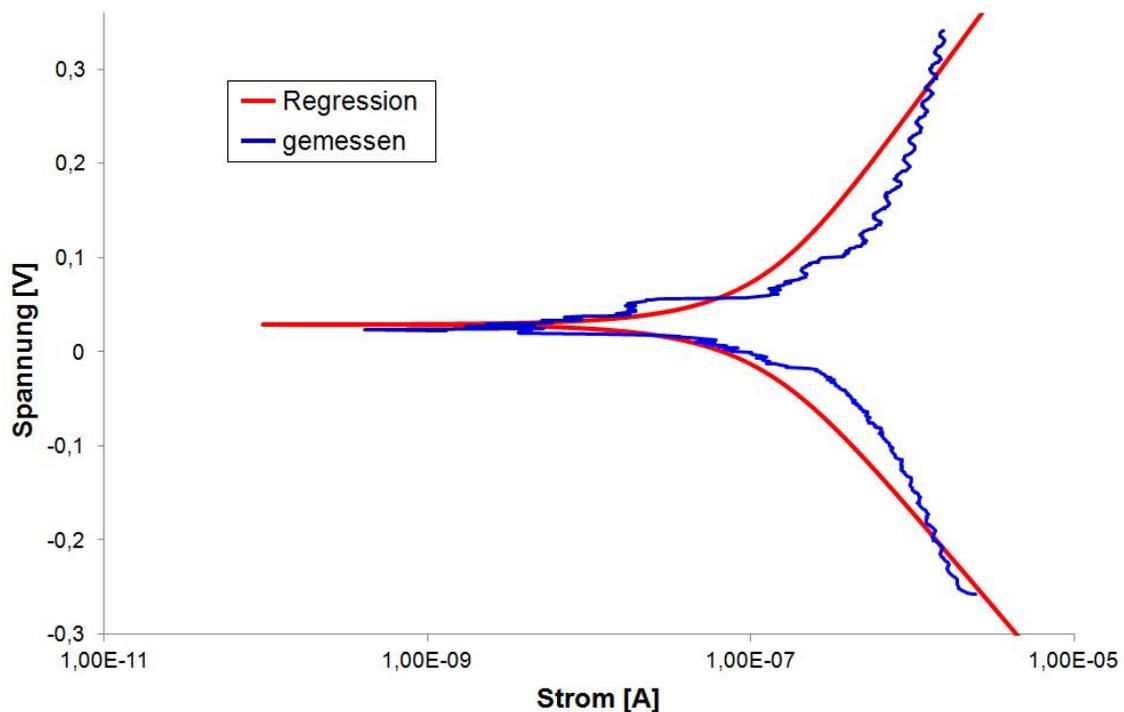


Abbildung 3–60: Tafelmessung von 15Mo3 bei einer Materialtemperatur von 550 °C

Die blaue Kurve gibt die gemessenen Daten wieder. Die rote Kurve beschreibt die Regression nach Butler-Volmer. Im Vergleich zu Abbildung 3–59 ist zu sehen, dass die anodischen und kathodischen Teilprozesse wesentlich steiler und somit ausgeprägter sind. Die Tafelkonstante für den anodischen Fall β_a beträgt 0,236 V / Dekade und für den kathodischen Fall β_c 0,203 V / Dekade.

Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass durch die Aufprägung einer Spannung um das Korrosionspotential mit ca. ± 200 mV eine Aufladung der Arbeitselektroden bewirken. Die Aufladung der Arbeitselektroden übt einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Korrosionsvorgänge aus. Aufgeprägte Spannungen unterhalb von etwa ± 20 mV gelten im Bezug auf den Einfluss der Korrosionsvorgänge als vernachlässigbar. Daher werden die Tafelkonstanten β_a und β_c durch eine harmonische Analyse der gemessenen Impedanzen bestimmt.

3.2.3 Test der Korrosionssonde in einer 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer (LUAT)

Abbildung 3–61 zeigt den Einsatz der Online-Korrosionssonde am EST in Darmstadt. Rechts im Bild ist ein Ausschnitt der 1 MW thermischen Versuchsbrennkammer vom EST zu sehen. Die obere Sonde ist vom EST und die untere vom LUAT. Es wurden Flansche entwickelt und gebaut um in der Versuchsbrennkammer die Sonden an den vorgesehenen Stützen befestigen zu können. Die Einsatzzeit der Sonde betrug ca. 2 Stunden. Da in diesem Zeitrahmen kaum Aussagen über Korrosionserscheinungen getroffen werden können, werden diese vernachlässigt und lediglich der Rauschleitwert angegeben. Der Rauschleitwert kann als proportional zur Korrosionsrate angesehen werden. Das wesentliche Ziel bestand darin, aufzuzeigen das die LUAT-Korrosionsmesstechnik auch unter Bedingungen der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer funktionsfähig ist.

In Abbildung 3–62 ist die Austauschstromdichte i_{corr} in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Während des Versuches wurde festgestellt, dass nach Montage der Sonde die Temperatur nicht merklich anstieg. Nach ca. 20 min Versuchszeit wurde die Sonde nachjustiert und die Temperatur wuchs anschließend auf ca. 250 °C. Im Diagramm ist zu sehen, dass bei etwa 40 min die Austauschstromdichte ca. 0,15 beträgt. Ab 40 min nimmt die Austauschstromdichte bis ca. 60 min stetig ab und erreicht den Wert $i_{\text{corr}} \approx 0,05$. Im weiteren Verlauf sinkt die Austauschstromdichte weiter deutlich unter den Wert von 0,05 ab.

Die Untersuchungen an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer am EST haben die Funktionsfähigkeit der eingesetzten Online-Korrosionsmesstechnik von LUAT bestätigt. Dies galt als Voraussetzung zur Messung der Korrosionsrate in einer Großanlage bei RWE.

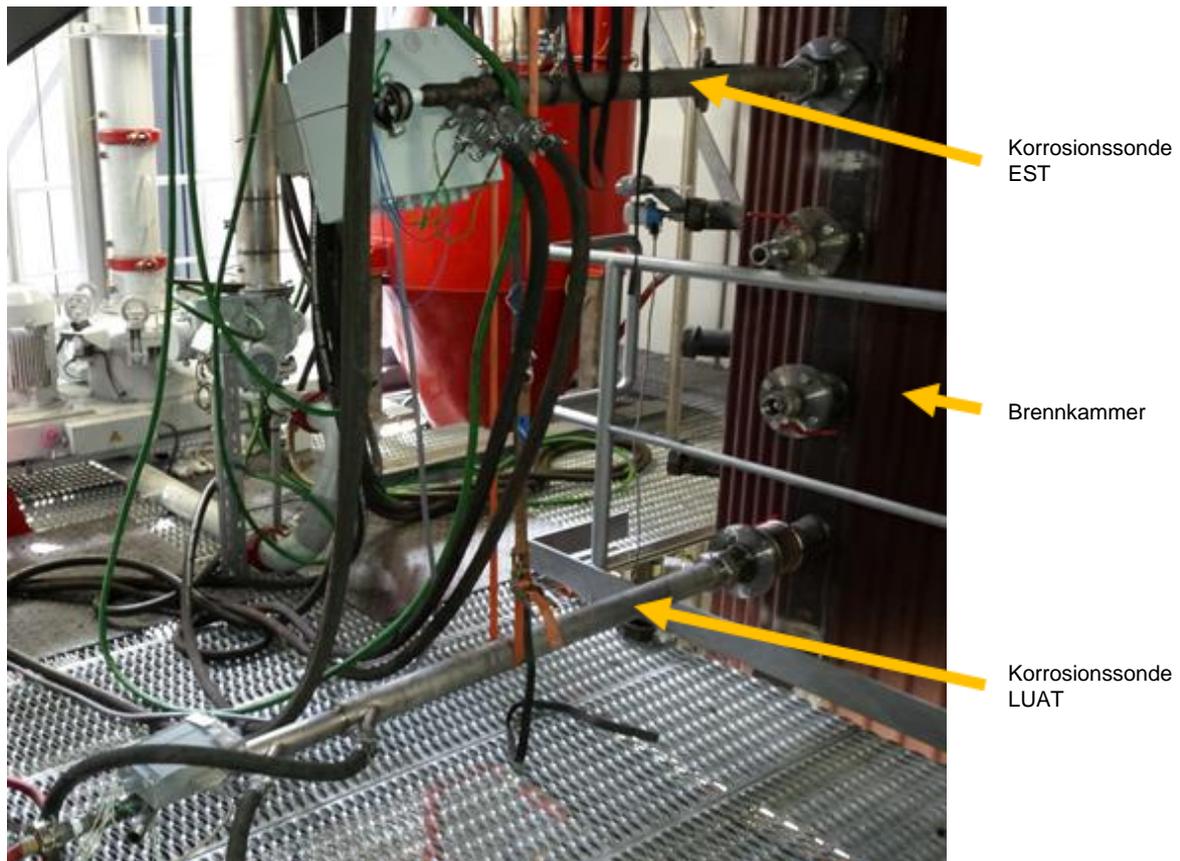


Abbildung 3–61: Einsatz der Korrosionssonden an der 1 MW Versuchsbrennkammer am EST

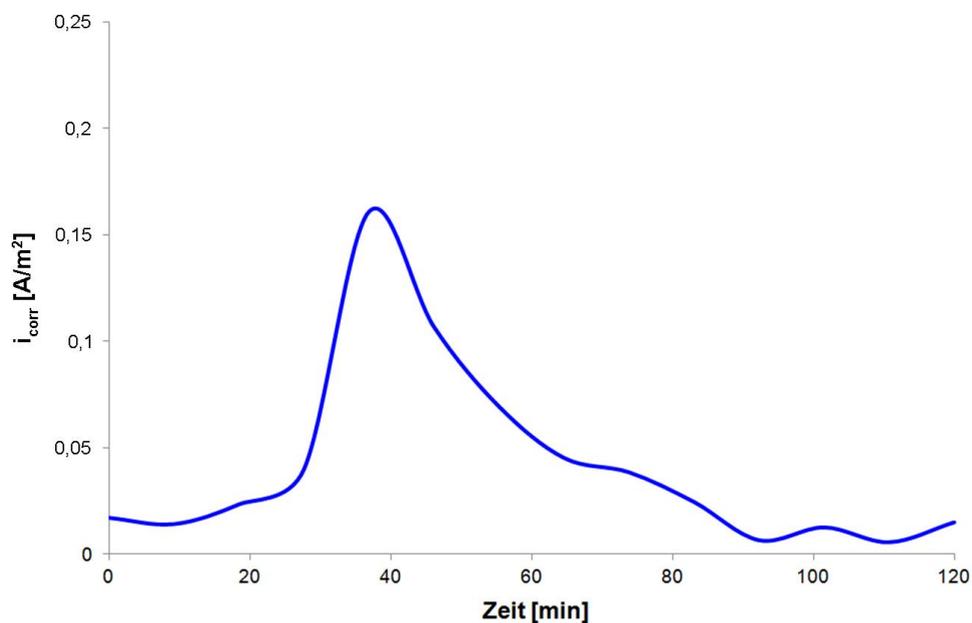


Abbildung 3–62: Rauschleitwert in Abhängigkeit der Zeit

3.2.4 Einsatz der Korrosionssonde in Großanlagen (LUAT)

Die Korrosionssonde wurde vom 03.02.-18.02.2015 in einer Großanlage der Firma RWE Power AG getestet. Bei der Großanlage handelt es sich, wie bei den Korrosionsuntersuchungen vom EST, um einen 300 MW Zweizugkessel, welcher mit Braunkohle gefeuert wird. Die Korrosionssonde wurde, wie die Korrosionssonde vom EST,

am Brennkammerende im Übergang zu den Überhitzerheizflächen in den Kessel eingebracht. In Abbildung 3–63 ist der Einbau der LUAT-Korrosionssonde an der Großanlage zu sehen.



Abbildung 3–63: Einbau der LUAT-Korrosionssonde in einer Großanlage der Firma RWE Power AG

Abbildung 3–64 zeigt den Sondenkopf vor (linkes Bild) und nach (rechtes Bild) der Korrosionsmessung an der Großanlage. Wie bereits erwähnt, sind am Sondenkopf die sechs Elektroden die durch Keramik-Isolatoren voneinander getrennt sind zu sehen. Nach dem zweiwöchigen Einsatz der Korrosionssonde ist ein Belag auf dem Sondenkopf zu erkennen (rechtes Bild).



Abbildung 3–64: Vor (linkes Bild) und nach (rechtes Bild) dem Einsatz der Korrosionssonde an einer Großanlage

Nach Ausbau der Korrosionssonde wurden die Elektroden vom Sondenkopf abmontiert und für weitere Untersuchungen vorbereitet. In Abbildung 3–65 ist exemplarisch eine Elektrode im ausgebauten Zustand zu sehen. Wie bereits erwähnt, dient das T-Profil der Elektroden zur Zentrierung auf dem Sondenkopf. Es ist eine deutliche schwarz gefärbte Zunderschicht auf der Elektrode zu sehen. Der Belag auf den Elektroden konnte leicht entfernt werden und wies eine Stärke von bis zu 4 mm auf.

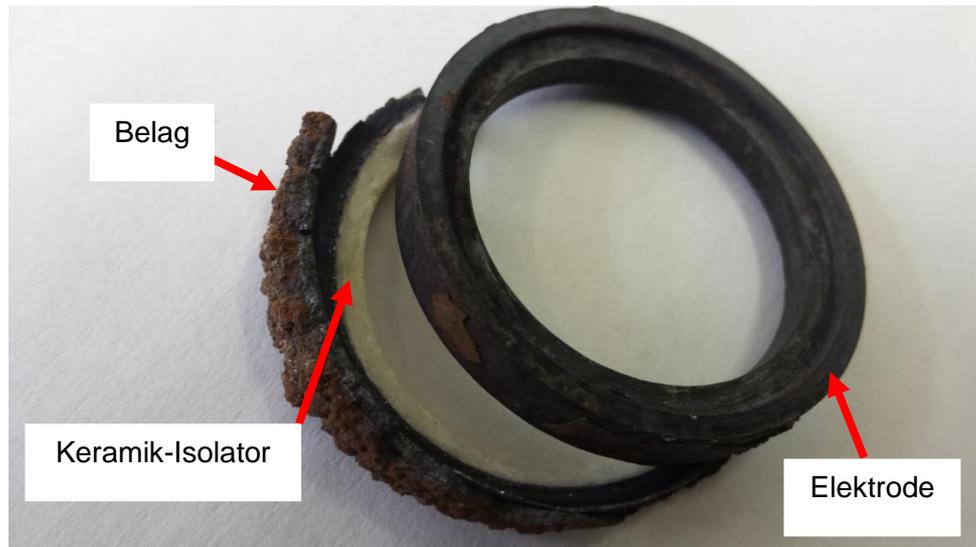


Abbildung 3–65: Elektrode nach Demontage vom Sondenkopf

Die Zusammensetzung von Heizflächenbelägen zeigt Abbildung 3–66.

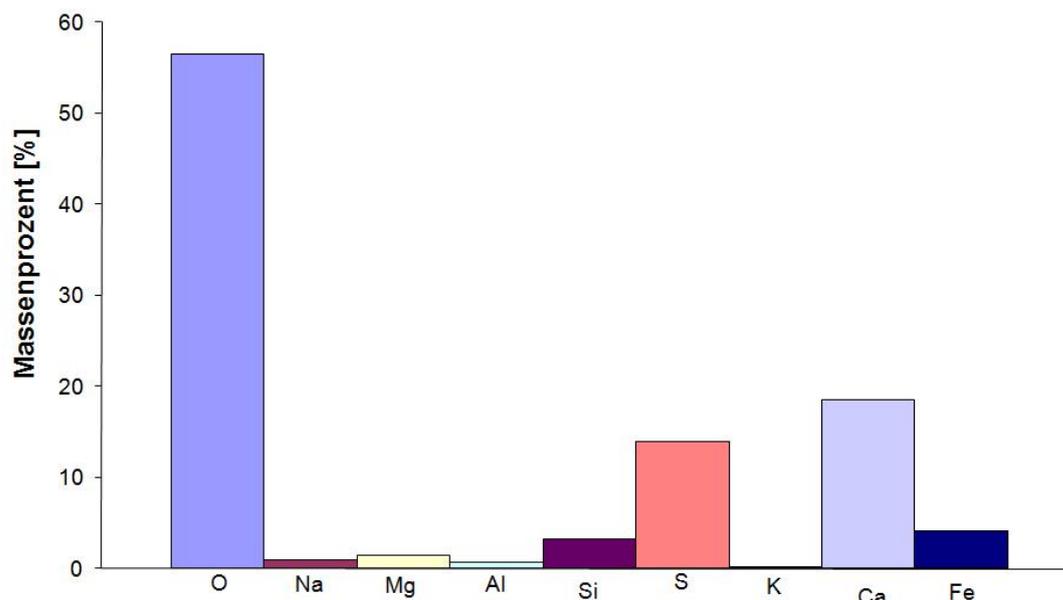


Abbildung 3–66: Zusammensetzung der Heizflächenbeläge

Die Elementarzusammensetzung aus Abbildung 3–66 wurde mit Hilfe eines Rasterelektronen-mikroskops mit EDX-System bestimmt. Die Elemente sind in Massenprozent angegeben. Wobei die Summe aller gemessenen Elemente 100 % entspricht. Es ist zu sehen, dass sich am meisten Sauerstoff O in den Belägen befindet und zwar mit etwa 55 Massenprozent. Kalzium Ca liegt bei ca. 20 und Schwefel S bei etwa 15 Massenprozent. Außerdem bestehen die Heizflächenbeläge aus Eisen Fe und Silizium Si mit geringen Anteilen von Natrium Na, Magnesium Mg, Aluminium Al und Kalium K.

Abbildung 3–67 zeigt die Probenpräparation für die Licht- und REM-Mikroskopie mit EDX Linescan.

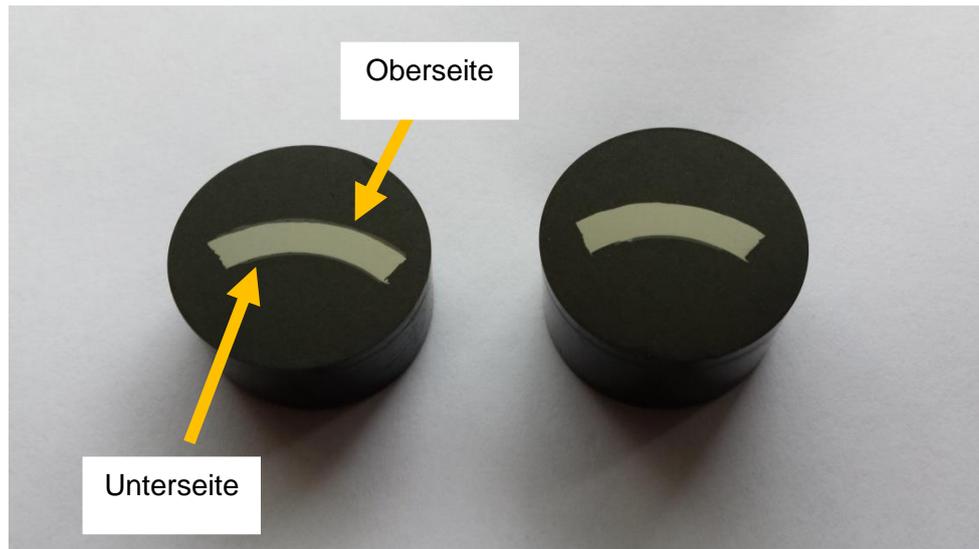


Abbildung 3–67: Polierte Proben für die Lichtmikroskopie

Die Einbettung der Proben erfolgte mit einem Epoxidharz welches für die REM-Mikroskopie mit EDX Linescan geeignet ist. Die Proben wurden mit bis zu 1 μm Diamantpolitur geschliffen. Hierbei wurde die Zunderschicht der Ober- und Unterseite der Proben untersucht.

Abbildung 3–68 zeigt die Oberseite der Probe bei der Lichtmikroskopie.

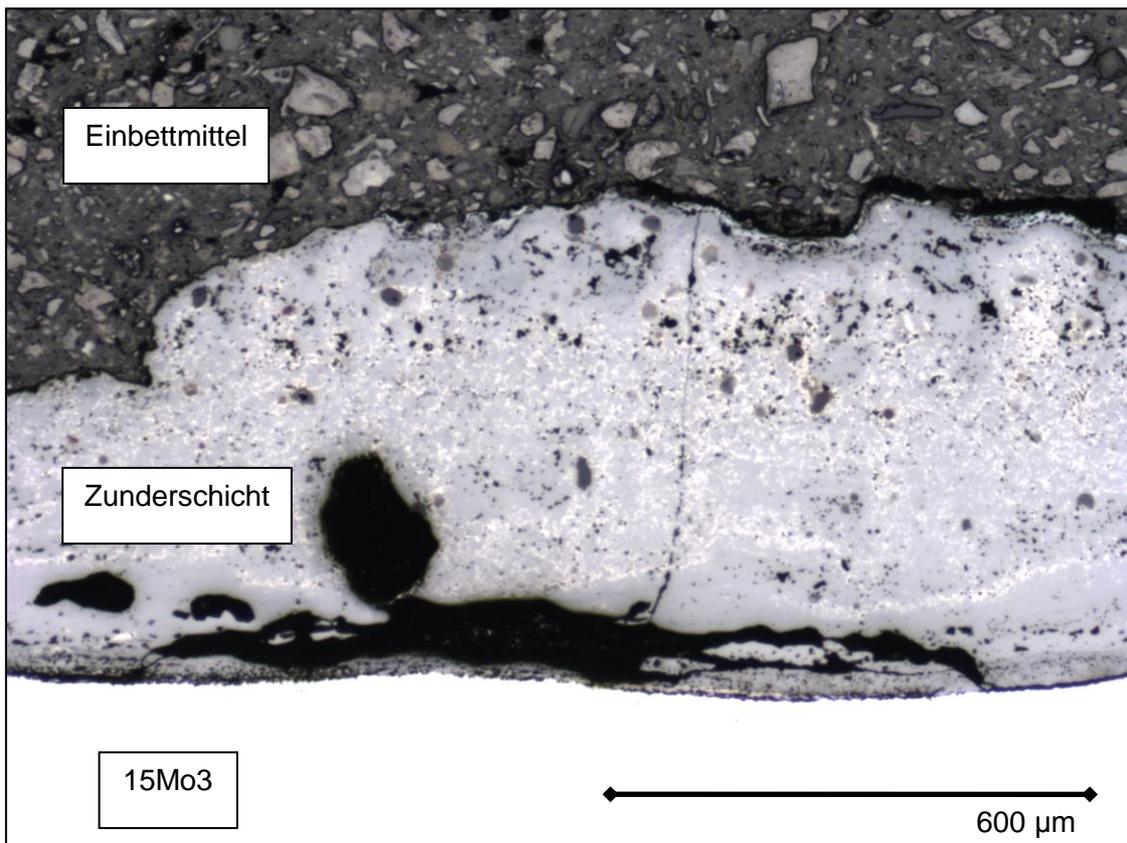


Abbildung 3–68: Oberseite bei Lichtmikroskopie

Die weiße Fläche im unteren Bildbereich zeigt den Werkstoff 15Mo3. Die hellgraue Fläche stellt die Zunderschicht und die dunkelgraue Fläche das Einbettmittel dar. Es ist zu sehen,

dass die Zunderschicht etwa 500 μm beträgt. Außerdem kann man erkennen, dass sich in der Zunderschicht Hohlräume befinden. Es kann entnommen werden, dass etwa in der Mitte der Zunderschicht ein Riss vom Hohlraum bis zum Einbettmaterial verläuft.

Abbildung 3–69 zeigt die Unterseite der Probe bei der Lichtmikroskopie.

Die weiße obere Fläche stellt den Werkstoff 15Mo3 dar. Die hellgraue Fläche in der Mitte des Bildes ist die Zunderschicht mit einer Stärke von ca. 300 μm . Im Vergleich zur Oberseite (vgl. Abbildung 3–68) ist die Zunderschicht deutlich niedriger und weist kaum Hohlräume auf. Außerdem sind in der Zunderschicht auf der Unterseite kaum Risse erkennbar.

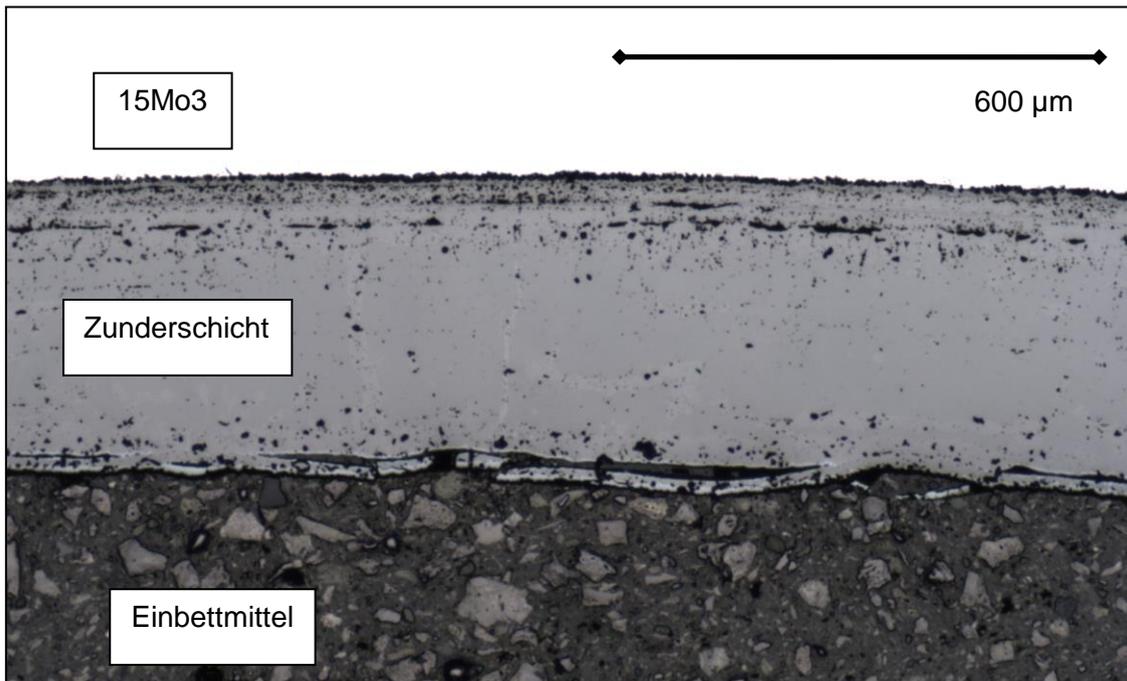


Abbildung 3–69: Unterseite bei Lichtmikroskopie

Somit lässt sich festhalten, dass die Zunderschicht und die damit einhergehende Korrosion auf der Oberseite der Elektrode höher ausgeprägt waren als auf der Unterseite. Dies ist nicht überraschend, da die Oberseite der Elektroden der hohen Temperaturstrahlung und der „korrosiven Atmosphäre“ des Kessels ausgesetzt war.

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung der Zunderschicht wurde die Probe in einem Rasterelektrodenmikroskop mit EDX-System untersucht. Abbildung 3–70 zeigt die Oberseite der Elektrode im Rasterelektrodenmikroskop. Die hellgraue Fläche im unteren Bild spiegelt das Material 15Mo3 wider. Die Zunderschicht weist eine dunkel graue Färbung auf. In der Zunderschicht ist ebenfalls wie in der Zunderschicht aus der Lichtmikroskopie (vgl. Abbildung 3–68) Hohlräume zu erkennen. Die schwarze Fläche stellt das Einbettmaterial dar. Im linken Bildbereich unmittelbar vor den drei Hohlräumen wurde ein EDX-Linescan durchgeführt. Durch den EDX-Linescan ist es möglich die Elemente welche sich auf der zuvor definierten Linie befinden zu bestimmen. Die hellblaue Kurve stellt die Massenkonzentration des Eisens Fe, die hellgrüne Kurve die Massenkonzentration des Sauerstoffs O, die rote Kurve die Massenkonzentration des Kohlenstoffs C, die dunkelgrüne Kurve die Massenkonzentration des Schwefels S und die violette Kurve die Massenkonzentration des Kalziums Ca dar. Die Summe aller Massenkonzentrationen ergibt, wie bei der Elementarverteilung der Beläge (vgl. Abbildung 3–66), 100 %. Zur Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse der Elementarverteilung des EDX-Linescans in

separate Diagramme aufgetragen (s. Abbildung 3–71 bis Abbildung 3–75). Beim Eisen Fe ist deutlich zu erkennen, dass sich von 0 bis etwa 0,0002 mm der Eisengehalt am höchsten ist. Dies ist damit zu begründen, da es sich in diesem Bereich im Wesentlichen um das Material 15Mo3 handelt. Von ca. 0,0002 bis 0,0008 mm nimmt der Eisengehalt Fe deutlich ab. In diesem Bereich befindet sich die Zunderschicht. Ab 0,0008 bis 0,001 mm liegt das Einbettmittel vor und aus diesem Grunde sinkt der Eisengehalt Fe nochmals drastisch ab. Der höchste Sauerstoffgehalt O (s. Abbildung 3–72) befindet sich in der Zunderschicht und liegt im Bereich von 0,0002 und 0,0008 mm. Der höchste Kohlenstoffgehalt C (s. Abbildung 3–73) liegt bei 0,0008 bis 0,001 mm. In diesem Bereich befindet sich das Einbettmittel. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da es sich im Wesentlichen um Epoxidharz handelt. Der höchste Schwefelgehalt S (s. Abbildung 3–74) befindet sich in der Zunderschicht zwischen ca. 0,0002 und 0,0008 mm. Der Kalziumgehalt Ca (s. Abbildung 3–75) befindet sich ebenfalls ausschließlich in der Zunderschicht und liegt bei ca. 0,0003 mm, ca. 0,0005 mm und bei 0,0008 mm in leicht erhöhter Konzentration vor.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Zunderschicht im Wesentlichen aus Eisen Fe, Sauerstoff O und Schwefel S zusammengesetzt ist.

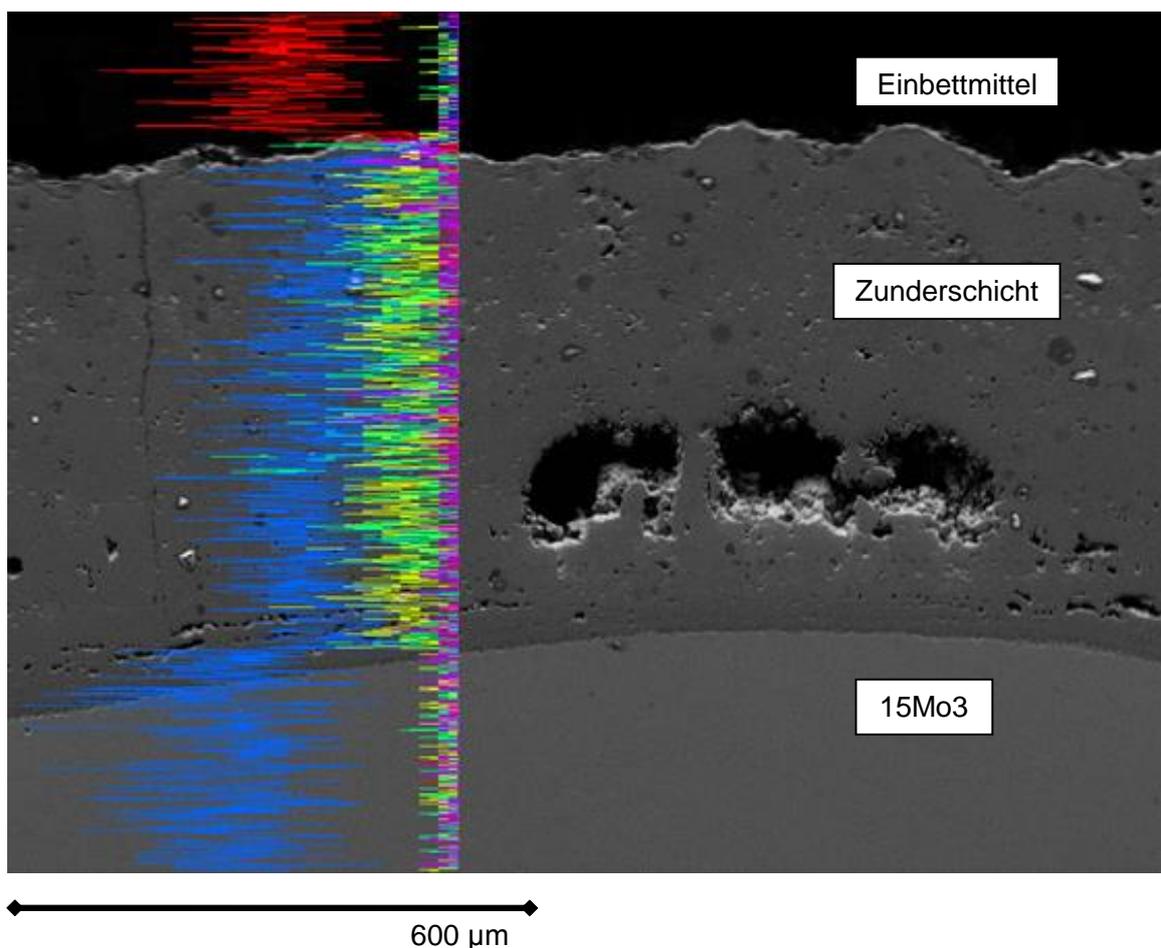


Abbildung 3–70: Oberseite bei Rasterelektrodenmikroskopie

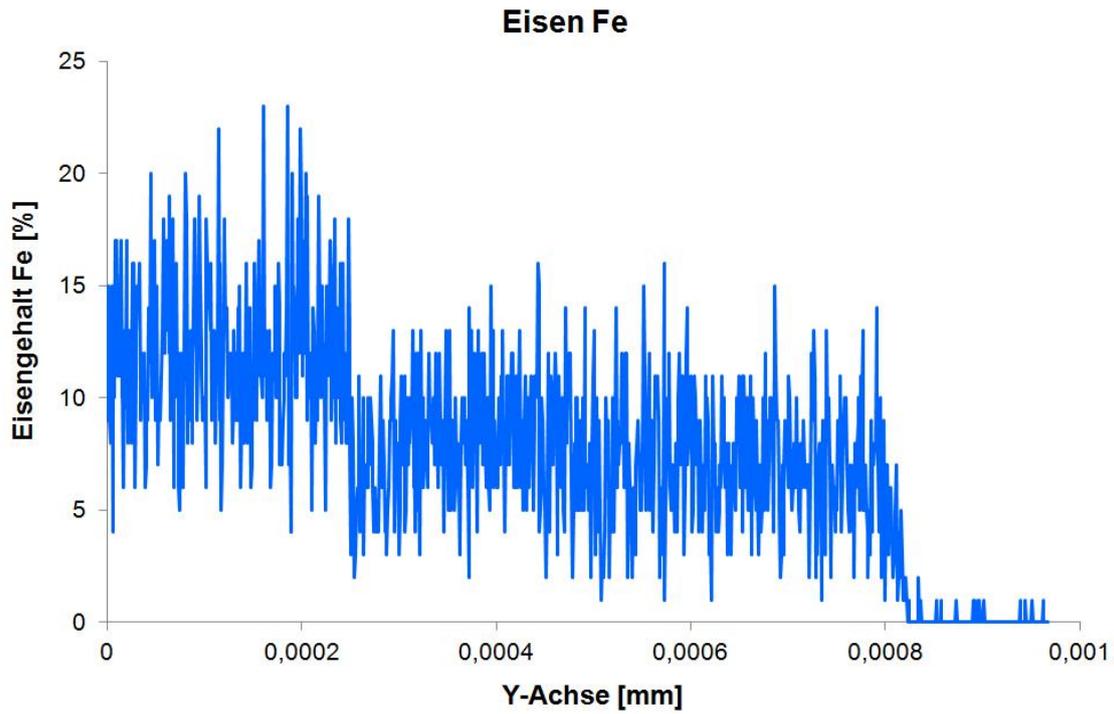


Abbildung 3–71: Eisengehalt Fe entlang des EDX-Linescans

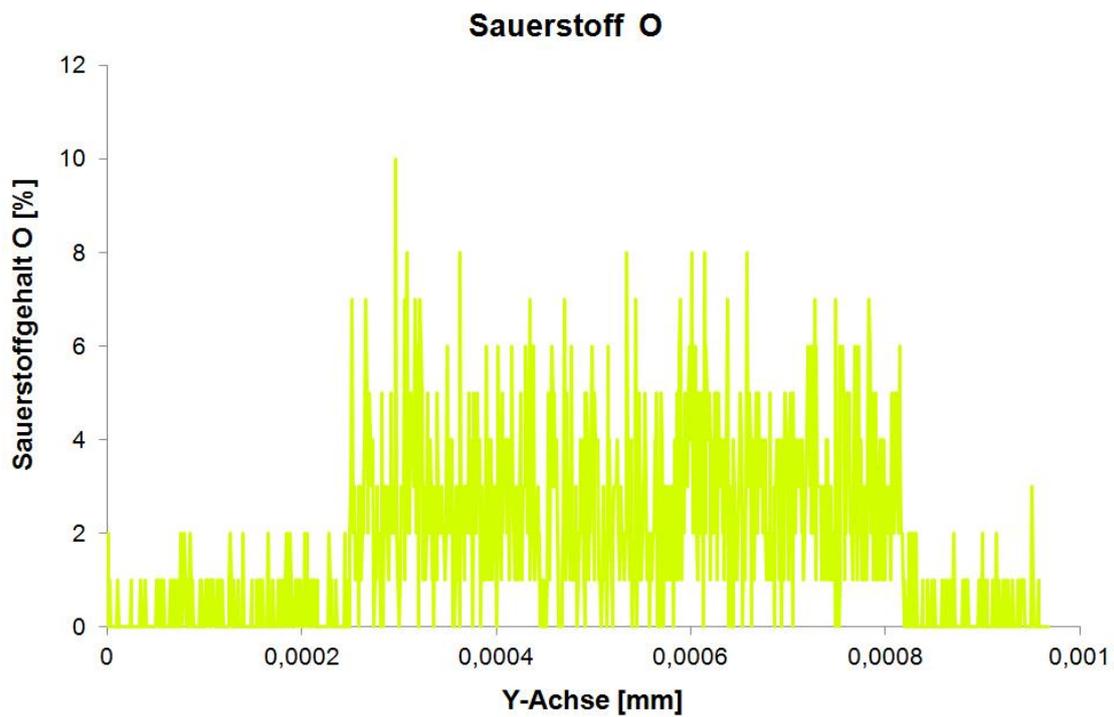


Abbildung 3–72: Sauerstoffgehalt O entlang des EDX-Linescans

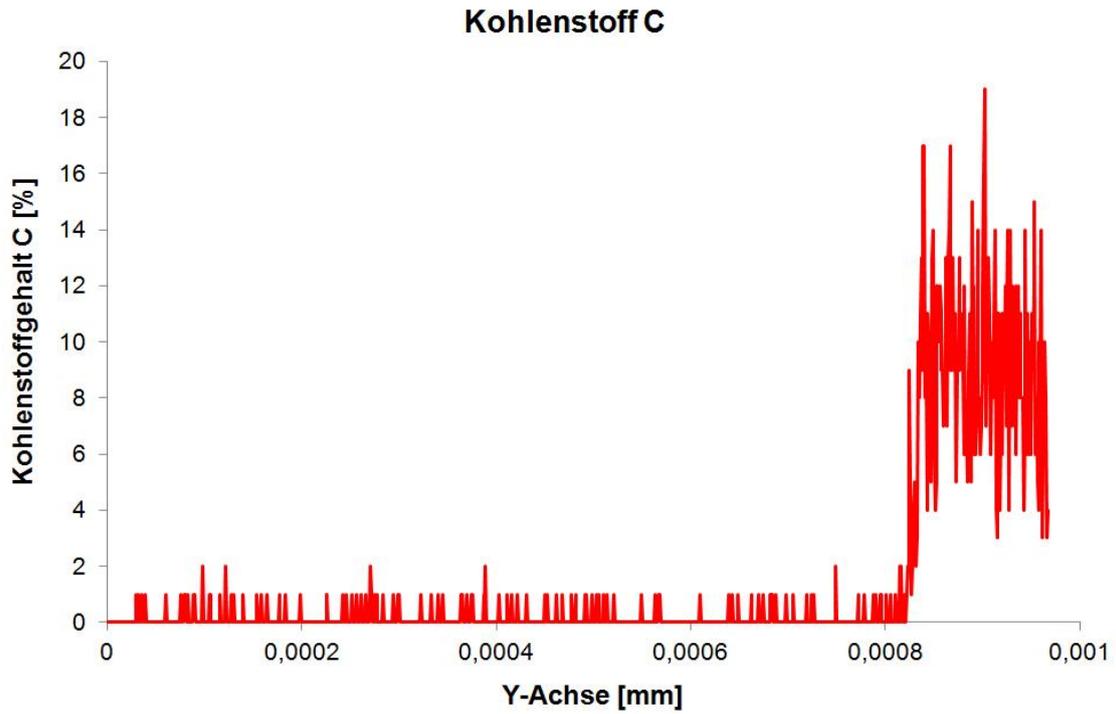


Abbildung 3–73: Kohlenstoffgehalt C entlang des EDX-Linescans

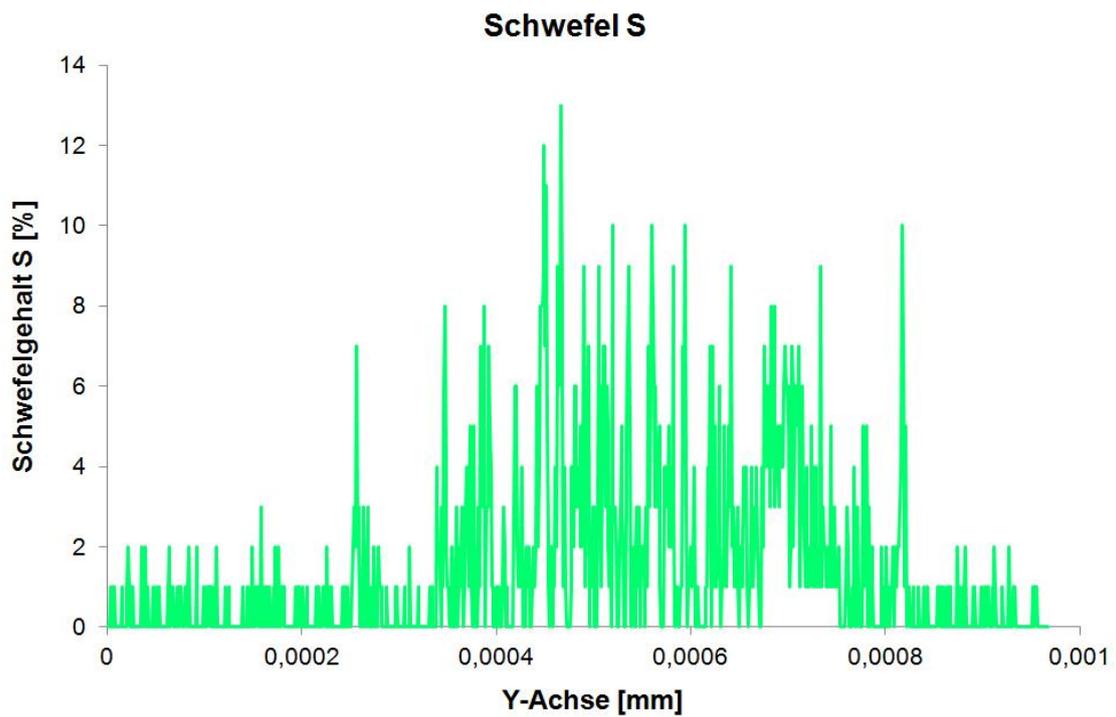


Abbildung 3–74: Schwefelgehalt S entlang des EDX-Linescans

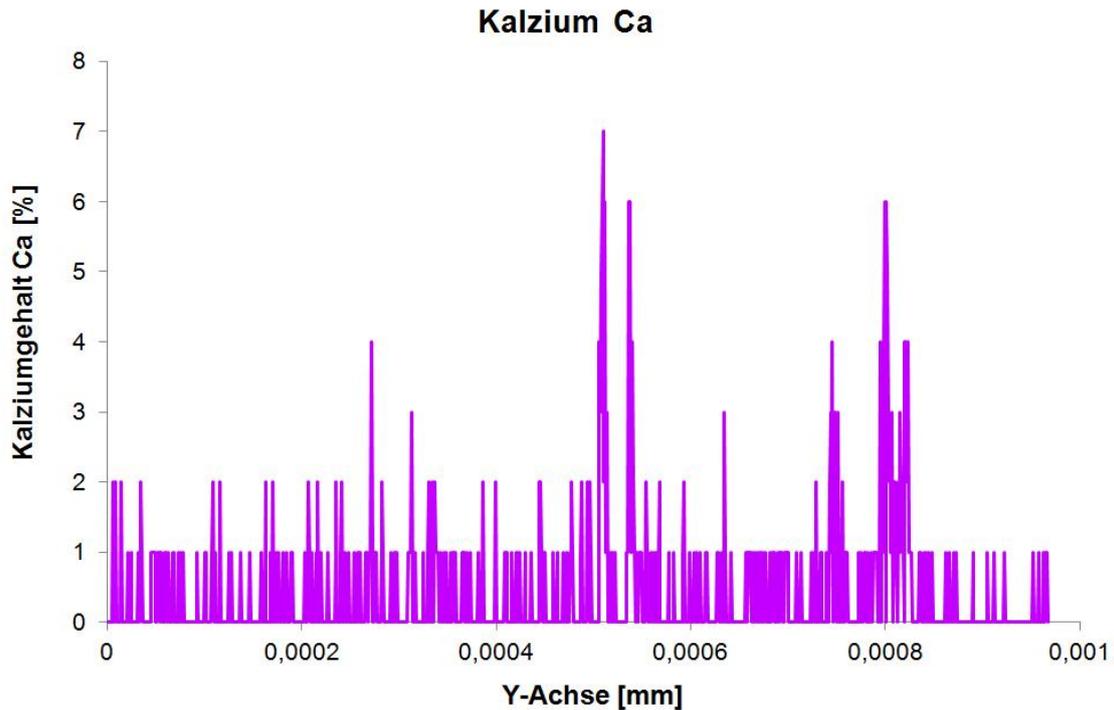


Abbildung 3–75: Kalziumgehalt Ca entlang des EDX-Linescans

Wie zuvor erläutert (vgl. Abbildung 3–43) befindet sich im Sondenkopf ein Thermoelement, welches die Oberflächentemperatur der Elektrode misst. In Abbildung 3–76 ist die Oberflächentemperatur in Abhängigkeit des Versuchszeitraumes dargestellt.

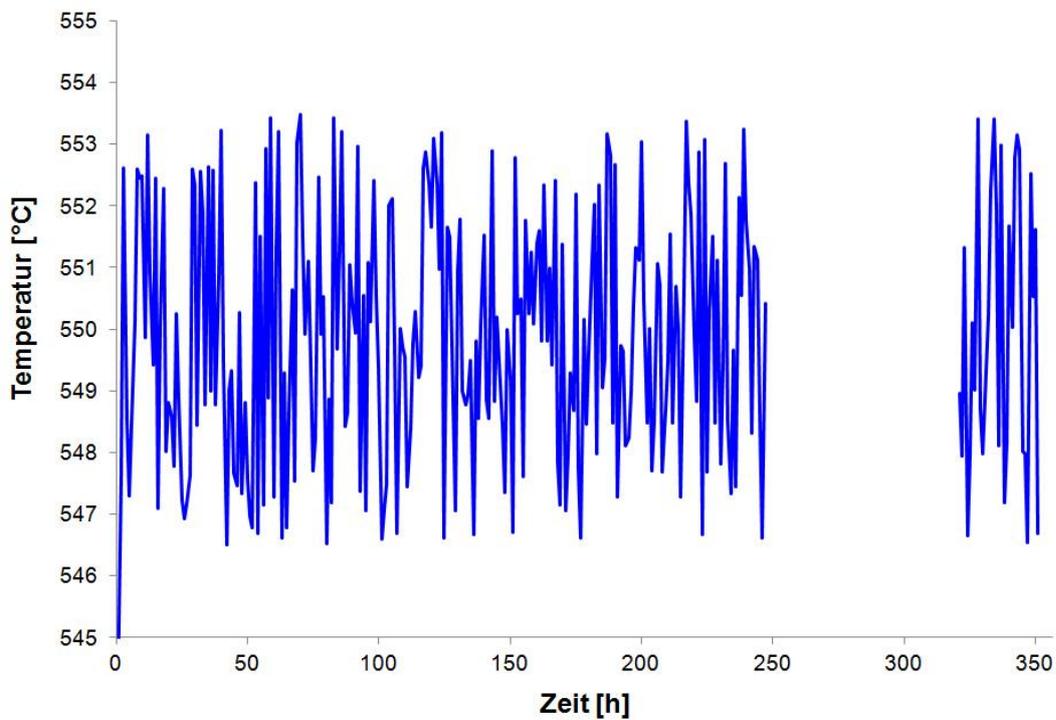


Abbildung 3–76: Oberflächentemperatur der Elektrode

Die Oberflächentemperatur variiert zwischen 547 und 553 °C. Der Mittelwert liegt bei etwa 550 °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich im Zeitraum zwischen etwa 250 und 325 Stunden keine Oberflächentemperaturen im angegebenen Temperaturbereich zwischen 545 und 555 °C befinden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nach Angaben von RWE Power AG zu diesem Zeitpunkt der Block im Braunkohlekraftwerk stillstand.

Abbildung 3–77 zeigt die Austauschstromdichte i_{corr} in Abhängigkeit des Versuchszeitraumes. Die Standardabweichung wird über die Anzahl N einer Messreihe gebildet (s. Gleichung 3-12). Das Diagramm zeigt das Ergebnis für $N = 1024$ zur Berechnung der benötigten Standardabweichungen des Potentials und des Stromes.

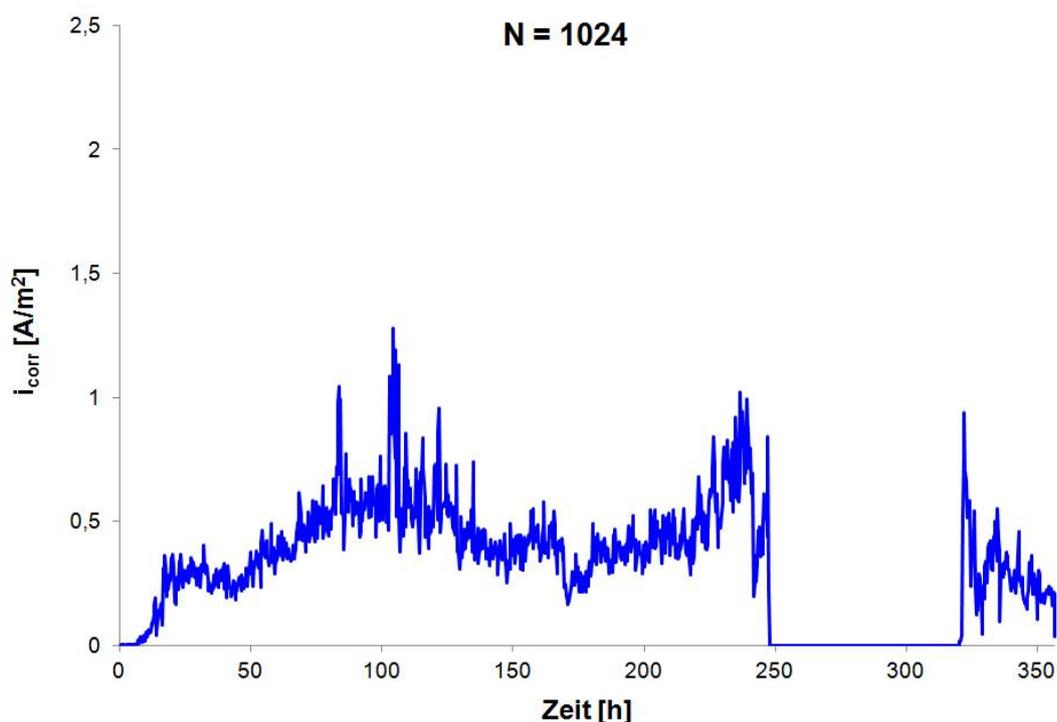


Abbildung 3–77: Austauschstromdichte i_{corr} in Abhängigkeit der Zeit bei $N = 1024$

Im Vergleich zu Abbildung 3–76 ist auch hier im Zeitraum zwischen etwa 250 und 325 Stunden eine Lücke zu sehen. Dies ist auf den von RWE Power AG erwähnten Stillstand des Blockes im Braunkohlekraftwerk zurückzuführen. In Abbildung 3–78 bis Abbildung 3–80 sind die Austauschstromdichten in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. In Abbildung 3–78 beträgt $N = 512$, in Abbildung 3–79 beträgt $N = 256$ und in Abbildung 3–80 beträgt $N = 128$. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei geringeren N -Werten die Austauschstromdichte zunimmt. Da die Austauschstromdichte proportional zur Korrosionsrate ist sind somit beliebige Korrosionsraten einstellbar. Qualitativ lassen sich im Vergleich der Kurven von Abbildung 3–77 bis Abbildung 3–80 keine Unterschiede feststellen.

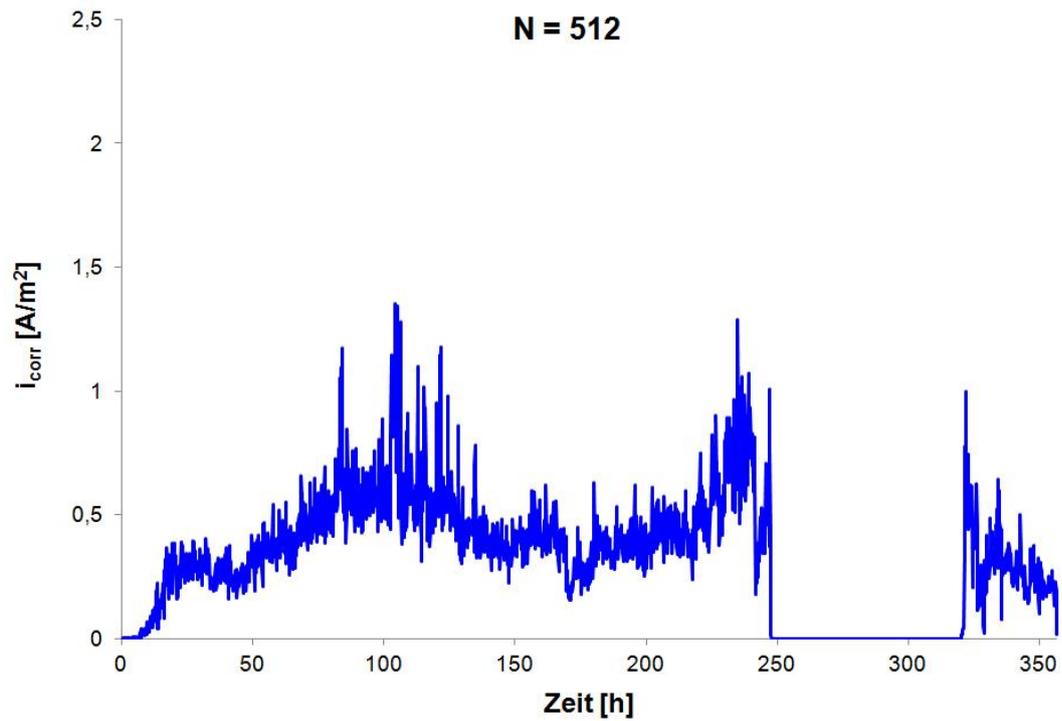


Abbildung 3–78: Austauschstromdichte i_{corr} in Abhängigkeit der Zeit bei N = 512

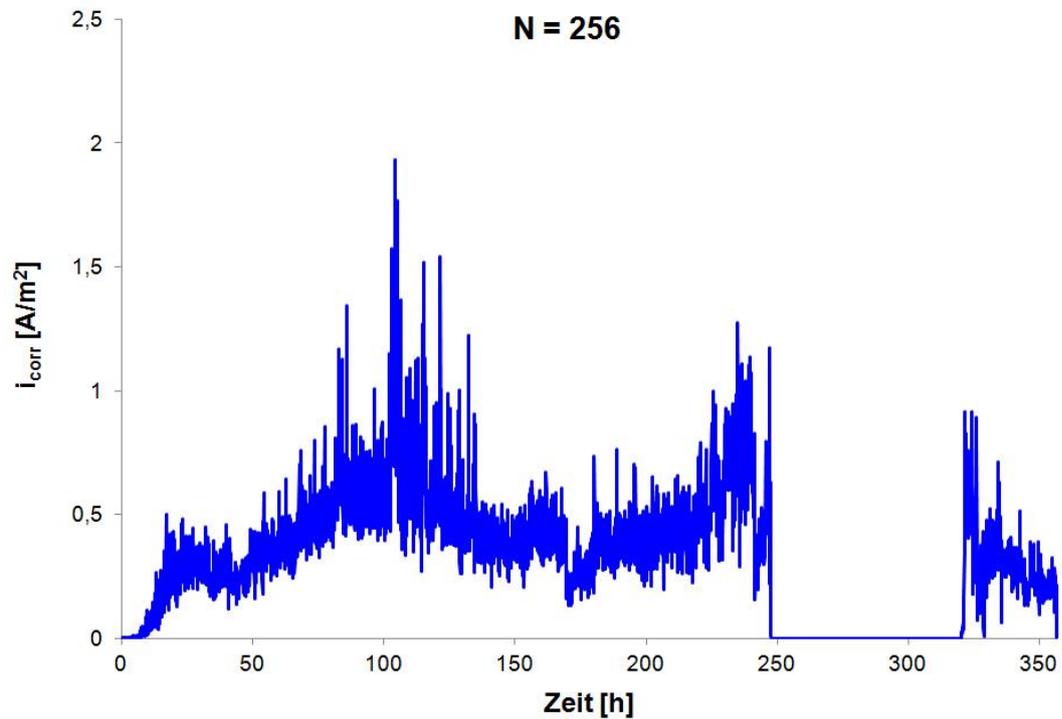


Abbildung 3–79: Austauschstromdichte i_{corr} in Abhängigkeit der Zeit bei N = 256

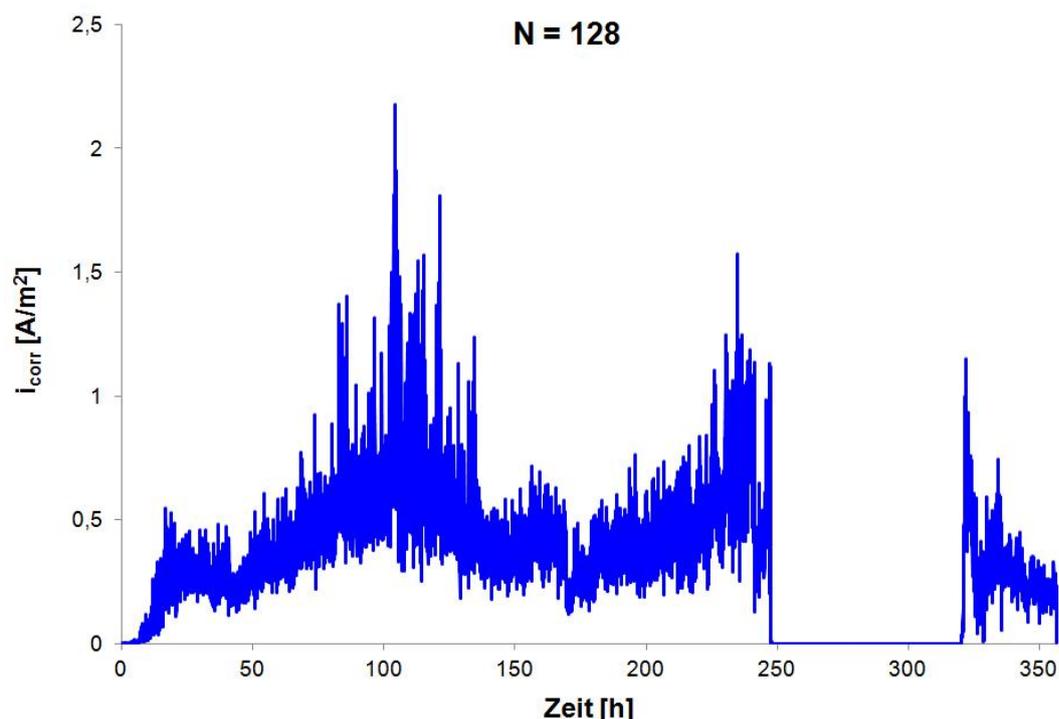


Abbildung 3–80: Austauschstromdichte i_{corr} in Abhängigkeit der Zeit bei N = 128

Durch die Bildung der Standardabweichung des Potentials und des Stromes beim LPR-Verfahren sind aktuell keine quantifizierte Aussagen über die Korrosionsraten möglich. Untersuchungen des Einflusses der Anzahl N zur Bildung der Standardabweichungen in Korrelation zur Korrosionsrate wären wünschenswert. Dies war zu unserem Bedauern nicht im Rahmen dieses Projektes möglich. Da die gemessenen Korrosionsverläufe einer Messkampagne qualitativ identisch sind, könnte das LPR-Verfahren mit Kenntnis der Atmosphäre in der sich die Elektroden befinden Rückschlüsse auf den Verlauf der Korrosion geschlossen werden. Denkbar wären hierbei Einflüsse der Rohgaszusammensetzung und Betriebsweise des Kessels. Für die Auswertung der Korrosionssignale wären daher folgende Messdaten aus dem Kraftwerksprozess notwendig:

- **Temperaturen** (Dampf, Kessel bis Luvo)
- **Volumenströme** (Luft der Mühlen, Primärluft, Sekundärluft, Zündluft, Ausbrandluft, Kühlluft)
- **Massenströme** (Einspritzwasser, Dampf, Speisewasser)
- **Drücke** (Kesseldrücke, Dampfdrücke)
- **Rohgaszusammensetzung** (O_2 , CO , CO_2 , NO_x , SO_x , HCl)

Über das Projektziel hinaus zeigte sich in Orientierungsversuchen, dass das EFM-Verfahren (Elektrochemische Frequenz Modulation) welches erfolgreich in wässrigen Lösungen Anwendung findet auch im Hochtemperaturbereich in der Lage ist Korrosionsraten zu bestimmen. Durch die harmonische Analyse entfällt die Bildung von Standardabweichungen des Potentials und des Stromes. Zusätzlich können durch Kausalitätsfaktoren die gemessenen Korrosionsraten überprüft werden.

3.3 AP3 – Messung Korrosiver Gase (EST)

Messsysteme

Zur Bestimmung der Rauchgaszusammensetzung stehen eine kontinuierliche Gasanalyse und ein Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer (kurz: GC/MS) zur Verfügung. Die Anordnung der Analysatoren ist in Abbildung 3–81 dargestellt. Zunächst werden Aschepartikel in einem Filter aus PTFE 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, CO₂ und SO₂ nach dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie (NDIR) bestimmt. Zudem wird O₂ nach dem magneto-mechanischen Messprinzip erfasst. Entsprechende Messbereiche sind in Tabelle 3-5 aufgeführt. Der kontinuierlichen Gasanalyse ist eine Messgasaufbereitung mit Messgaskühler, Flüssigkeitsfilter und Partikelfilter vorgeschaltet, es wird somit das trockene Rauchgas analysiert.

Tabelle 3-5: 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 des Analyten durch Elektronenstoßionisation. Die Massen-Selektierung 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 Prüfgase nach Tabelle 3-6 zur Kalibrierung des GC/MS zur Verfügung.

Tabelle 3-6: Verwendete Prüfgase zu Kalibrierung des GC/MS

Prüfgas	Konzentration
H ₂ S	91,6 ppm in N ₂
H ₂ S	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 % in Ar

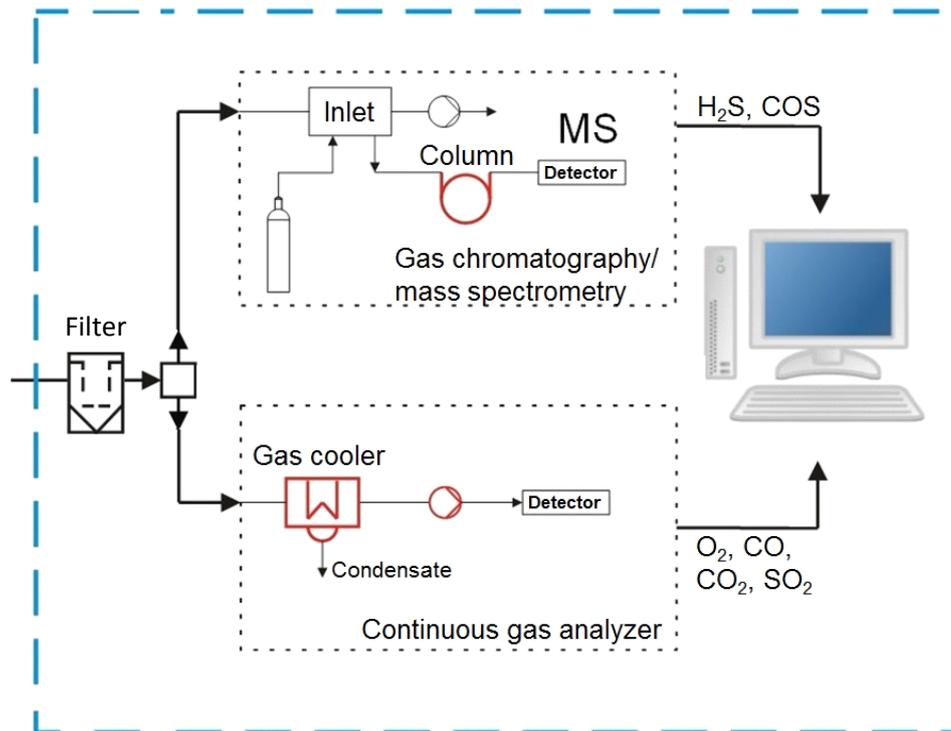


Abbildung 3–81: Anordnung der kontinuierlichen Gasanalyse und des GC/MS

3.3.1 Messung korrosiver Gase im Flugstromreaktor (EST)

Zur Messung korrosiver Gase musste der Flugstromreaktor mit einer neuen Gasentnahmesonde (Abbildung 3–82) nachgerüstet werden. Ursprünglich wurden Gasproben durch die Kollektorlanze des Reaktors entnommen. Dies erwies sich als nachteilig, da in der Kollektorlanze das Rauchgas zu stark abkühlt und Wasser auskondensiert. Hier bestand die Gefahr, dass hydrophile Gaskomponenten sich im Kondensat lösen und somit von der nachgeschalteten Messtechnik nicht detektiert werden konnten. Die neue Gasentnahmesonde besteht im Wesentlichen aus einem Keramikrohr, welches bis in das Reaktionsrohr des Flugstromreaktors hineinragt. Das Keramikrohr wird durch seitliche Flanschöffnungen aus dem Reaktor herausgeführt und endet in einem Filter aus PTFE. Im Betrieb wird der Filter mit einer Heizmanschette beheizt. Aus dem Filter wird das staubfreie Rauchgas durch eine beheizte Messgasleitung zu den Analysatoren geleitet.

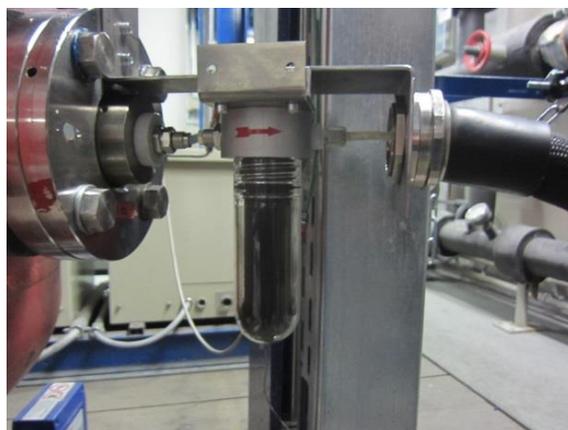


Abbildung 3–82: Gasentnahme am Flugstromreaktor

Die Messungen der korrosiven Gase wurden bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle (Lausitz) und Steinkohle (Calenturitas) durchgeführt. Die Brennstoffanalyse ist in Abbildung 3–7 und Tabelle 3-1 gegeben. In Abbildung 3–83 sind die Hauptspezies O_2 , CO_2 und CO des trockenen Rauchgases bei der Verbrennung von Steinkohle über der Zeit aufgetragen. Die Verbrennung wurde bei $1300^\circ C$ und $\lambda=1$ durchgeführt. Das Messgas wurde aus Schuss 5 des Flugstromreaktors entnommen. Die Schwankungen in der Gaszusammensetzung sind mit Schwankungen in der Brennstoffdosierung zu begründen. Die Versuche werden somit im quasistationären Betrieb mit Schwankungen um die gewünschte Stöchiometrie durchgeführt. Die maximale CO_2 -Konzentration markiert hierbei die Gaszusammensetzung bei $\lambda=1$, diese beträgt $19,3 \text{ \%vol.}$. Die rechnerische CO_2 -Konzentration aus der Brennstoffanalyse beträgt $19,0 \text{ \%vol.}$. Die geringe Abweichung der gemessenen und rechnerischen CO_2 -Konzentration zeigt eine gute Übereinstimmung, sowie einen guten Ausbrandgrad des Brennstoffes. Verbrennungsversuche bei $1100^\circ C$ weisen deutlich schlechtere Ausbrandgrade auf. Hier werden bei stöchiometrischer Verbrennung der Brennstoffe erhebliche Mengen an O_2 (bis 6 \%vol.) gemessen. Bei Verbrennungsversuchen bei $900^\circ C$ wurde unverbrannter Brennstoff in den Abgastragt des Flugstromreaktors ausgetragen, was zu einer Verstopfung des Abgastraktes geführt hat. Aufgrund des schlechten Ausbrandes bei niedrigen Temperaturen wurden sowohl die Gasmessungen als auch die Korrosionsmessungen bei $1300^\circ C$ Reaktortemperatur durchgeführt.

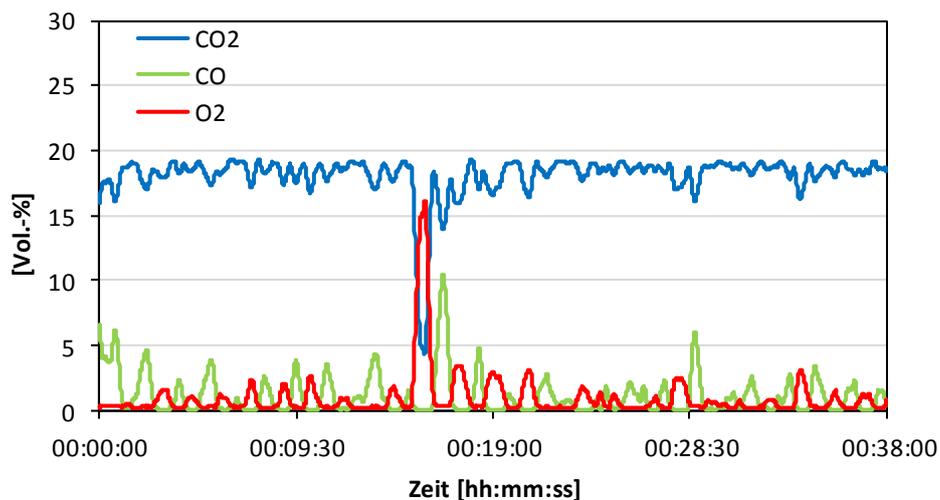


Abbildung 3–83: Gemessene Gaskonzentration bei der Verbrennung von Steinkohle

In Abbildung 3–84 ist die O_2 -Konzentration über der CO_2 -Konzentration bei überstöchiometrischer Verbrennung von Trockenbraunkohle dargestellt. Hier nimmt die O_2 -Konzentration mit steigender Luftzahl, und somit mit sinkendem CO_2 -Gehalt zu. Die maximale CO_2 -Konzentration wird bei einem O_2 -Gehalt von $y_{O_2}=0 \text{ \%vol.}$ gemessen und markiert somit den CO_2 -Gehalt von ca. $20,2 \text{ \%vol.}$ bei der Luftzahl $\lambda=1$. Verglichen zu der rechnerischen CO_2 -Konzentration aus der Brennstoffanalyse mit $19,7 \text{ \%vol.}$ zeigt die Verbrennung der Trockenbraunkohle bei $1300^\circ C$ Reaktortemperatur ebenfalls einen guten Ausbrandgrad.

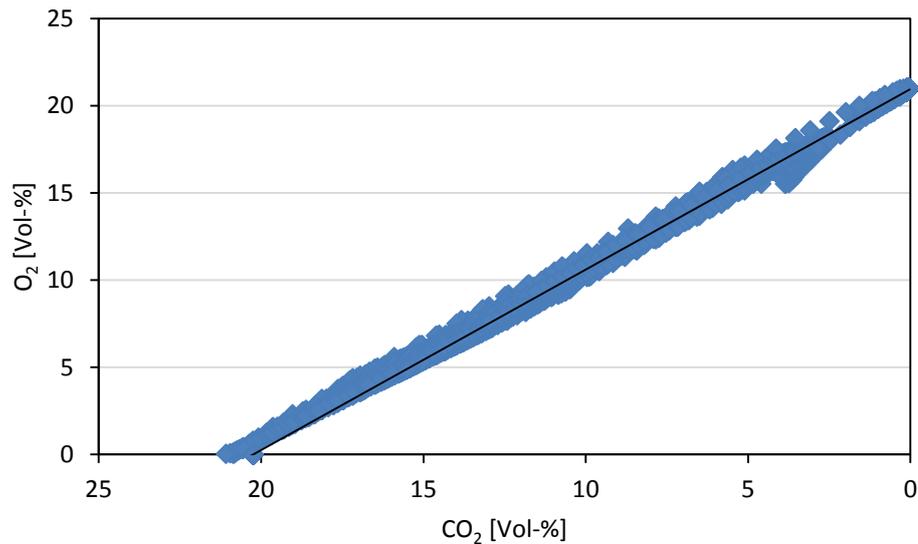


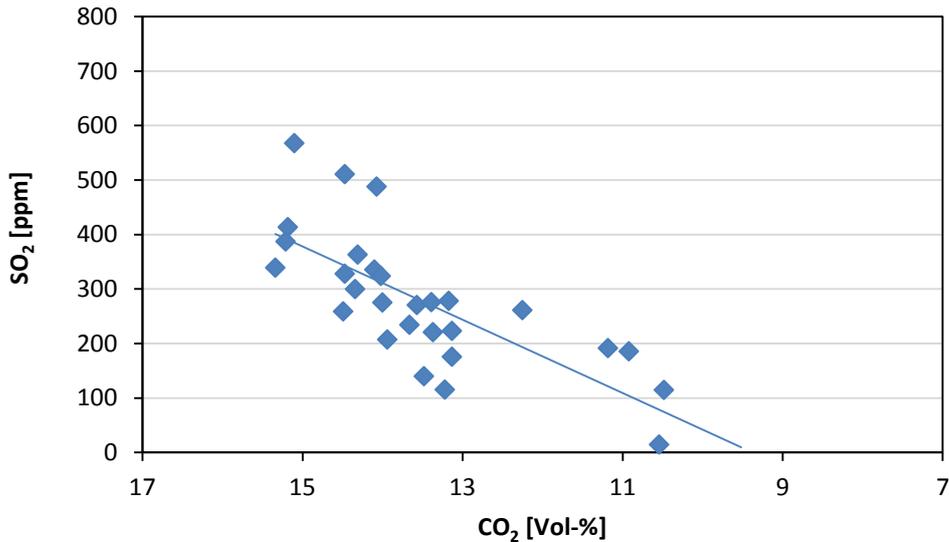
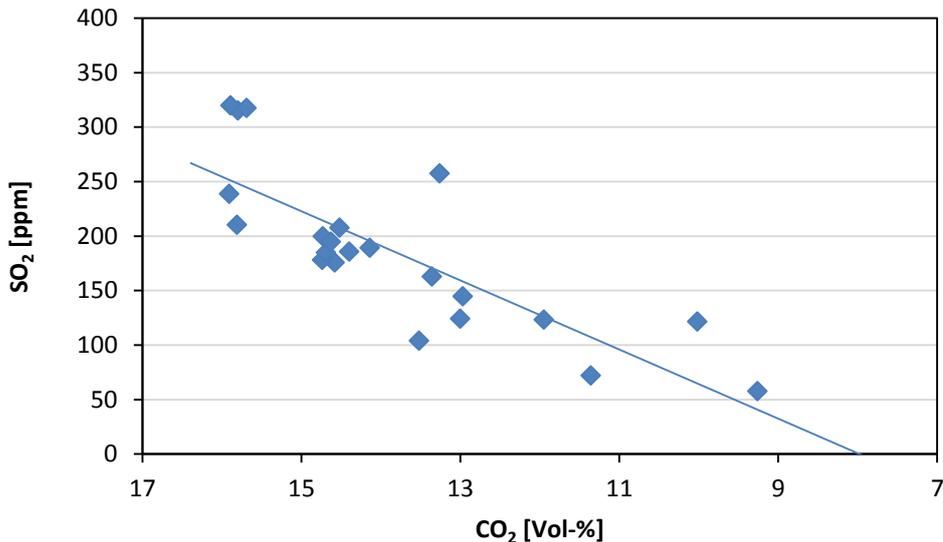
Abbildung 3–84: O₂ über CO₂ (trocken) bei überstöchiometrischer Verbrennung von Trockenbraunkohle

Messung korrosiver Gase

Die Messung der korrosiven Gasspezies war nach Abschluss der Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor ab Oktober 2014 geplant. Nach den Korrosionsmessungen traten jedoch erhebliche Schäden am Flugstromreaktor auf, welche zunächst behoben werden mussten. Folgende Teilsysteme, Sensoren und Stellglieder wiesen defekte auf, die innerhalb des Bewilligungszeitraumes behoben werden konnten:

- Brennstoffdosierung
- Thyristorsteller der Vorheizstrecke
- Mas Flow-Controller der Verbrennungsluft
- Thermoelement am Reaktionsrohr
- Leckage in der Reaktorkühlung

Nach Abschluss der Reparaturarbeiten wurden Verbrennungsversuche zur Messung korrosiver Gase durchgeführt. In Abbildung 3–85 und Abbildung 3–86 sind die gemessenen SO₂-Konzentrationen bei überstöchiometrischer Verbrennung der Stein- und Trockenbraunkohle über der CO₂-Konzentration aufgetragen. Bei beiden Brennstoffen nimmt die SO₂-Konzentration mit steigender Luftzahl, und somit mit sinkender CO₂-Konzentration ab. In Abbildung 3–85 ist $\lambda=1$ bei einem CO₂-Gehalt von 17,3 %_{vol} und in Abbildung 3–86 ist $\lambda=1$ bei einem CO₂-Gehalt von 17,7%_{vol}. Aufgrund der überstöchiometrischen Rauchgasatmosphären wurde kein H₂S und COS detektiert.

Abbildung 3–85: SO₂ über CO₂ (feucht) bei überstöchiometrischer Verbrennung von SteinkohleAbbildung 3–86: SO₂ über CO₂ (feucht) bei überstöchiometrischer Verbrennung von Trockenbraunkohle

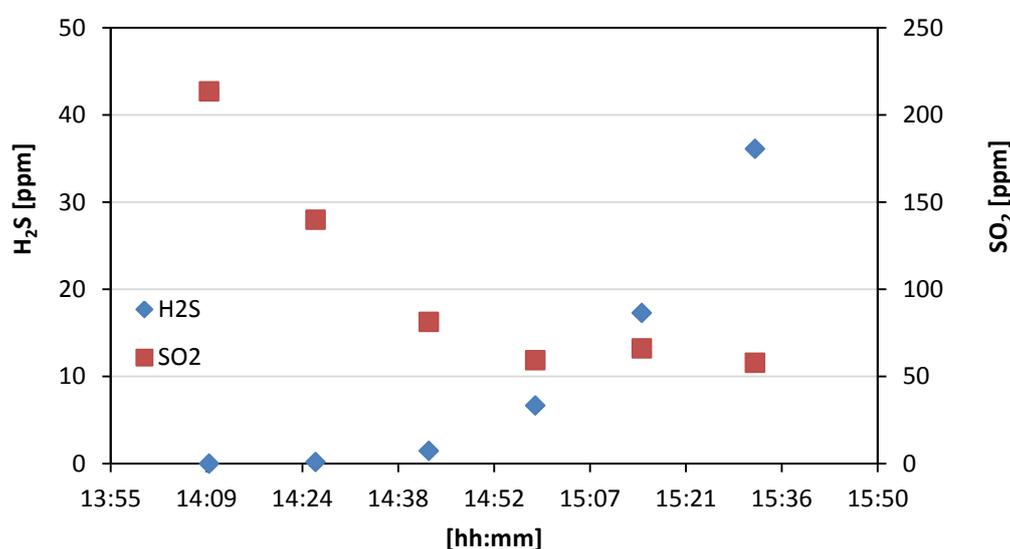
In Tabelle 3-7 sind die gemessenen SO₂-Konzentrationen $SO_2_{GC/MS}$ mit der theoretisch möglichen SO₂-Konzentration nach der Brennstoffanalyse $SO_{2\ max}$ verglichen. Hierbei sind die Werte der gemessenen SO₂-Konzentration nach einer linearen Regressionsanalyse in Abhängigkeit der gemessenen CO₂-Konzentration berechnet worden. Die angegebenen Werte sind für 15 %_{vol} CO₂ im Rauchgas angegeben. Nach den Messergebnissen werden bei der Steinkohle ca. 47,9 % und bei der Trockenbraunkohle nur 29,7 % des im Brennstoff enthaltenen Schwefels freigesetzt. Eine vollständige Schwefelbilanz wurde im Rahmen des Vorhabens nicht durchgeführt, hierzu müsste der im Feststoff verbleibende Schwefel quantifiziert werden.

In Abbildung 3–87 sind die gemessenen H₂S- und SO₂-Konzentrationen bei der Verbrennung der Trockenbraunkohle mit $\lambda=0,8$ dargestellt. Im Versuchsbetrieb kam es nach ca. 1,5-2 h zum Verstopfen der Gasentnahmesonde sodass die Versuche abgebrochen werden mussten. Während dieser Zeit stellten sich keine stationären Bedingungen im

Tabelle 3-7: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration mit berechneter SO₂-Konzentration aus Brennstoffanalyse

	λ	CO ₂	SO ₂ max.	SO ₂ GC/MS	SO ₂ GC/MS/SO ₂ max.
SK	1,164	15,0 % _{vol}	789,8 ppm	378,2 ppm	47,9 %
TBK	1,198	15,0 % _{vol}	751,0 ppm	222,8 ppm	29,7 %

Flugstromreaktor ein, die H₂S-Konzentration nimmt auch nach 1,5 h noch zu, während noch erhebliche Anteile an SO₂ zu detektieren sind. In Tabelle 3-8 sind daher die Messpunkte mit den höchsten H₂S-Konzentrationen bei der Verbrennung von Steinkohle (SK) und Trockenbraunkohle (TBK) angegeben. Zudem sind zu den Messpunkten die COS-, SO₂ und CO₂-Konzentrationen, sowie die jeweilige Luftzahl angegeben. Aus den gemessenen COS-, SO₂- und H₂S-Konzentrationen wurde der Schwefelanteil im Rauchgas y_s berechnet. Auch hier zeigt sich, dass bei der Verbrennung der Steinkohle mehr Schwefel im Rauchgas freigesetzt wird als bei der Verbrennung der Trockenbraunkohle

Abbildung 3–87: H₂S- und SO₂-Konzentration bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle ($\lambda=0,8$)Tabelle 3-8: Maximale H₂S- und COS-Konzentrationen bei unterstöchiometrischer Verbrennung

Brennstoff	H ₂ S [ppm]	COS [ppm]	SO ₂ [ppm]	CO ₂ [Vol-%]	λ [-]	y _s [ppm]
SK	159,5	80,89	45,4	13,1	0,86	216,0
TBK	93,6	37,1	15,7	13,1	0,84	115,7

Als mögliche Ursache der instationären Bedingungen im Flugstromreaktor wird eine Beschädigung des Reaktionsrohres vermutet (Abbildung 3–88). Das Reaktionsrohr weist mehrere Risse auf. Zudem ist das Reaktionsrohr nicht mehr konzentrisch positioniert, sodass Injektorlanze und Reaktionsrohr nicht mehr fluchten. Weiterhin sind die Bohrungen in der Wandung des Reaktionsrohres zur Gasentnahme stark aufgeweitet. Das Reaktionsrohr wird somit nicht mehr axial durchströmt. Zudem kann die Gasatmosphäre aus dem Reaktorplenum die Rauchgasatmosphäre im Reaktionsrohr beeinflussen. Der Wechsel des Reaktionsrohres erfordert eine Demontage des Flugstromreaktors. Die erforderlichen

Reparaturarbeiten konnten bis zum Schluss des Bewilligungszeitraumes nicht abgeschlossen werden.



Abbildung 3–88: Beschädigungen am Reaktionsrohr

3.3.2 Messung korrosiver Gase in der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer

Im Rahmen des IGF-Vorhabens wurde die 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer für Korrosionsmessungen und Gasmessungen betrieben. Aufbau und Funktion der Brennkammer sind in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Die Versuche wurden mit einer kolumbianischen Steinkohle durchgeführt, deren Brennstoffanalyse in Abbildung 3–19 (Kapitel 3.1.3) angegeben ist. In Abbildung 3–89 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 468,5 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.

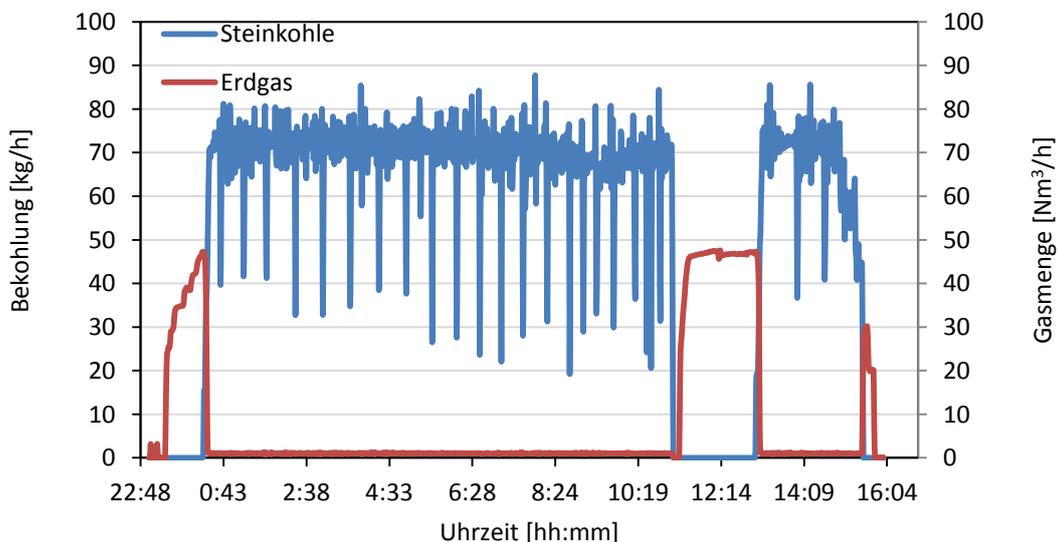
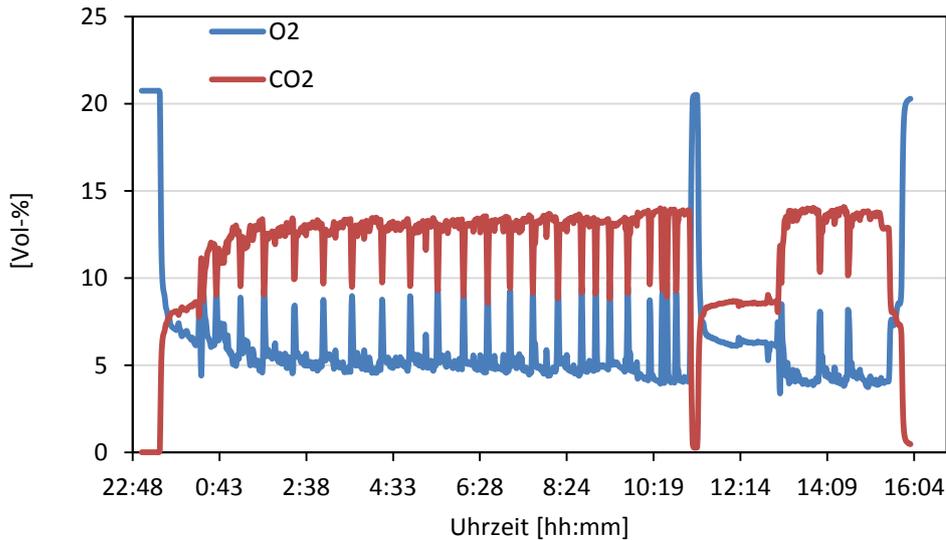


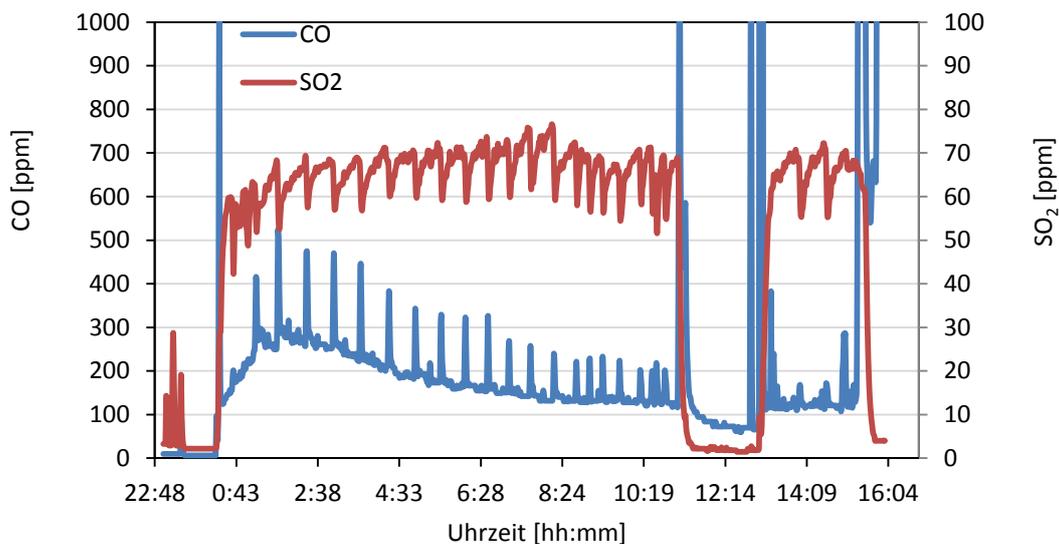
Abbildung 3–89: Brennstoffmenge im Versuchsbetrieb

In Abbildung 3–90 sind die gemessenen O₂- und CO₂-Konzentrationen dargestellt. Im Mittel betrug die O₂-Konzentration 5,46 %_{vol} und die CO₂-Konzentration 12,65 %_{vol}, was einer Luftzahl von $\lambda=1,34$ entspricht.

Abbildung 3–90: Gemessene O₂- und CO₂-Konzentrationen

Bei der Verbrennung der Steinkohle wurde kein H₂S und COS detektiert, was aufgrund der überstöchiometrischen Verbrennung zu erwarten war. Während der Verbrennung wurde jedoch CO gemessen. Der CO-Anteil ist mit einem unvollständigen Ausbrand zu begründen, da das Rauchgas im Strahlungsteil der Brennkammer relativ schnell auf 800°C-910°C abkühlt. Mit längerer Versuchsdauer steigt die Rauchgastemperatur weiter an, wogegen die CO-Konzentration weiter abnimmt. Zum Ende der Versuchsdauer stellt sich eine mittlere CO-Konzentration von 114,2 ppm ein.

Während der Messungen wurde eine mittlere SO₂-Konzentration von 69,8 ppm gemessen. Zeitweise wurden SO₂-Konzentrationen bis zu 73,9 ppm gemessen. Die theoretisch mögliche SO₂-Konzentration, berechnet aus der Brennstoffanalyse mit $\lambda=1,34$, beträgt 523,4 ppm. Demnach wird ca. 13,3 % des im Brennstoff enthaltenen Schwefels während der Verbrennung zu SO₂ oxidiert. Die geringe Freisetzung des Schwefels ist mit der geringen Feuerraumtemperatur zu begründen.

Abbildung 3–91: Gemessene CO- und SO₂-Konzentrationen

3.3.3 Messung korrosiver Gase in Großanlagen (EST)

Gasmessung an Block A

Die Gasmessungen wurden für wenige Stunden zu Beginn und zum Ende der Korrosionsmessungen im Okt./Nov. 2014 durchgeführt. Eine Langzeitmessung parallel zu den Korrosionsmessungen war aufgrund der hohen Umgebungstemperaturen nicht möglich, bereits nach wenigen Stunden signalisierten Fehlermeldungen ein Überhitzen der Geräte. Da sich der Zugang zum Feuerungsraum direkt über der Ausbrandluft befindet, wurde eine stark überstöchiometrische Rauchgasatmosphäre gemessen. Die O₂-Konzentration wurde an der Stelle mit 7,0-7,2 %vol. gemessen. Der CO₂-Gehalt betrug 12,8-13,2 %vol. An der Messstelle wurden keine schwefelhaltigen Gaskomponenten detektiert. Der Gesamluftüberschuss der Anlage betrug laut Kraftwerksbetreiber 3,2 %vol. (gemessen vor LuVo).

Gasmessungen an Block B

Die Gasmessungen wurden an 3 Tagen im Juli 2015 durchgeführt. Die gemessenen CO- und CO₂-Konzentrationen sind in Abbildung 3–92 dargestellt. Die Gasproben wurden an einer bestehenden Flanschöffnung auf 16,4 m zwischen Sonde 3 und 4 entnommen (vergl. Abbildung 3–31 und Abbildung 3–32). Im Mittel wurden hier 4,3 %vol CO und 18,3 %vol CO₂ gemessen, was einer Luftzahl von $\lambda=0,87$ entspricht.

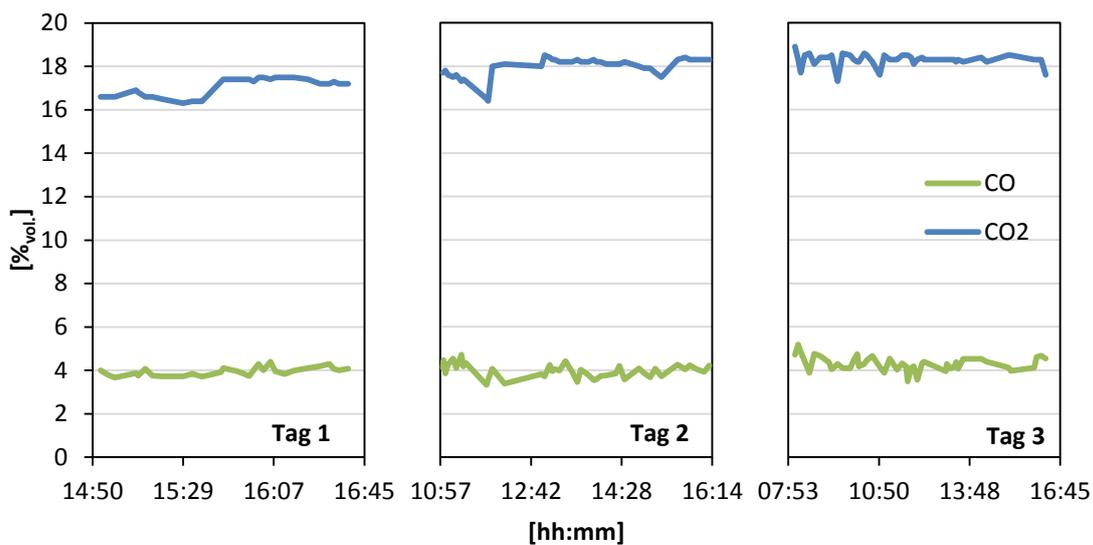


Abbildung 3–92: Gemessene CO- und CO₂-Konzentrationen (Block B)

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 Abweichung betrug hier <3%. In Abbildung 3–93, Abbildung 3–94 und Abbildung 3–95 sind die gemessenen H₂S-, COS- und SO₂-Konzentrationen dargestellt. Obwohl die Luftzahl relativ konstant ist sind in den Messungen starke Schwankungen in den jeweiligen Gaskonzentrationen zu erkennen. Die Ursache der Schwankungen wurde im Rahmen des Projektes nicht weiter untersucht, hier kommen weitere Einflussparameter wie Feuerraumtemperatur, Strahlung und Schwankungen in der Brennstoffzusammensetzung zum Tragen.

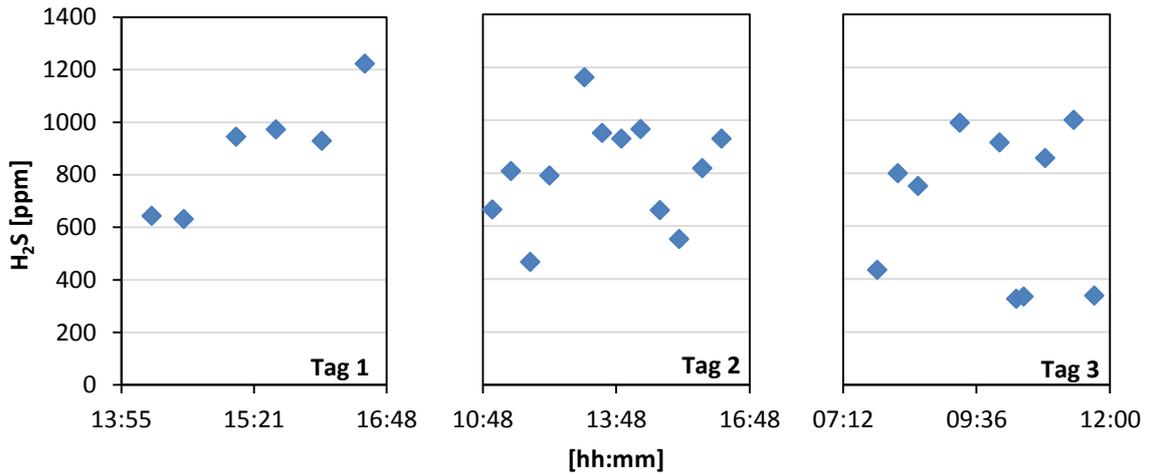


Abbildung 3-93: Gemessene H₂S-Konzentrationen (Block B)

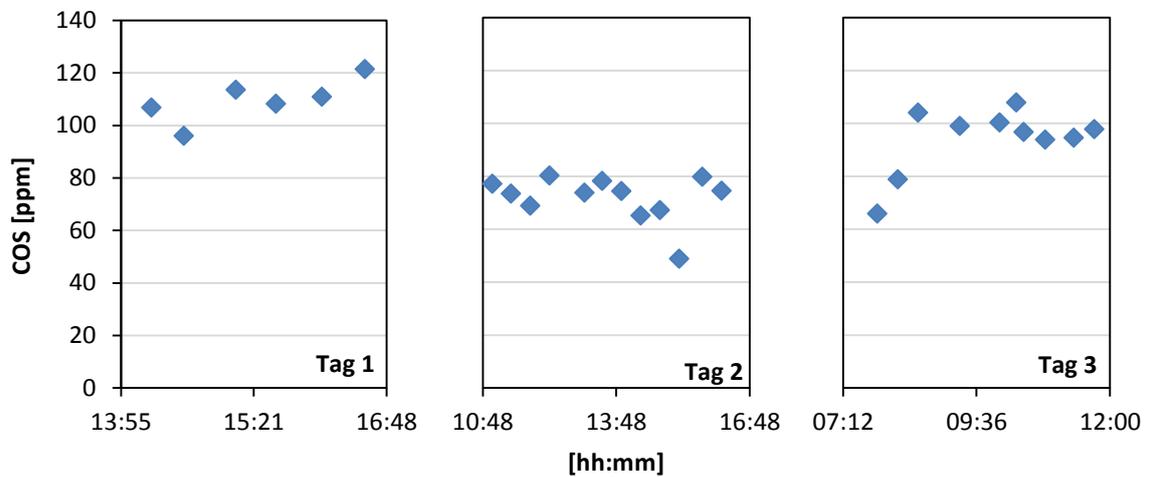


Abbildung 3-94: Gemessene COS-Konzentrationen (Block B)

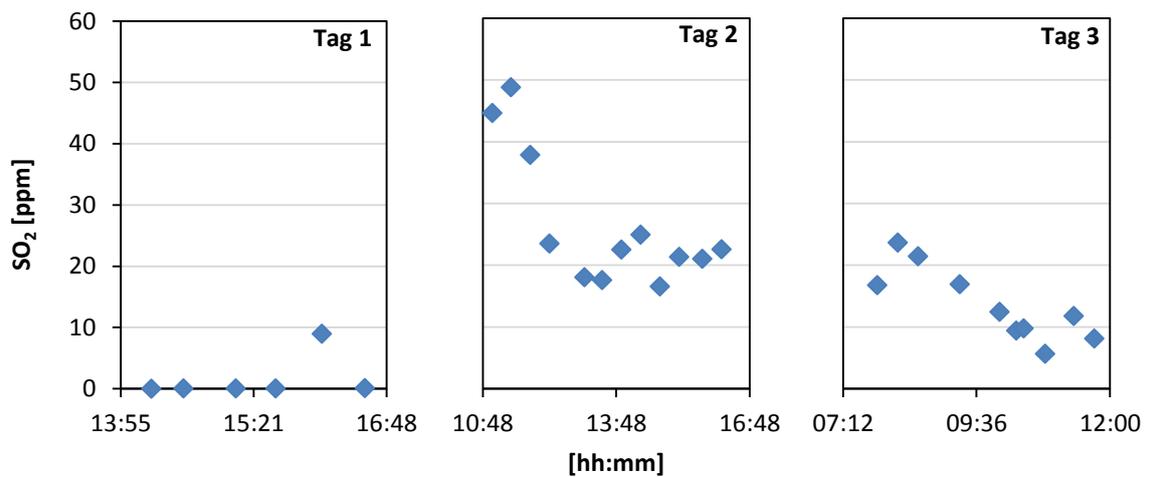


Abbildung 3-95: Gemessene SO₂-Konzentrationen (Block B)

Zur weiteren Bewertung sind in Abbildung 3-96 die Mittelwerte der gemessenen schwefelhaltigen Gasspezies dargestellt. Hier zeigt sich sehr deutlich die Formierung von H₂S infolge der unterstöchiometrischen Bedingungen im Verdampferbereich. COS formiert

sich ebenfalls bei unterstöchiometrischen Verbrennungen. Die COS-Konzentrationen sind jedoch wesentlich geringer als die H₂S-Konzentrationen. SO₂ wird im Verdampferbereich nur im geringen Maße freigesetzt. Die Ergebnisse der Gasmessungen sind in Tabelle 3-9 aufgeführt. Die H₂O-Konzentration wurde aus den CO₂-Konzentrationen des feuchten Rauchgases (GC/MS-Messungen) und des trockenen Rauchgases (kontinuierliche Gasanalyse) berechnet.

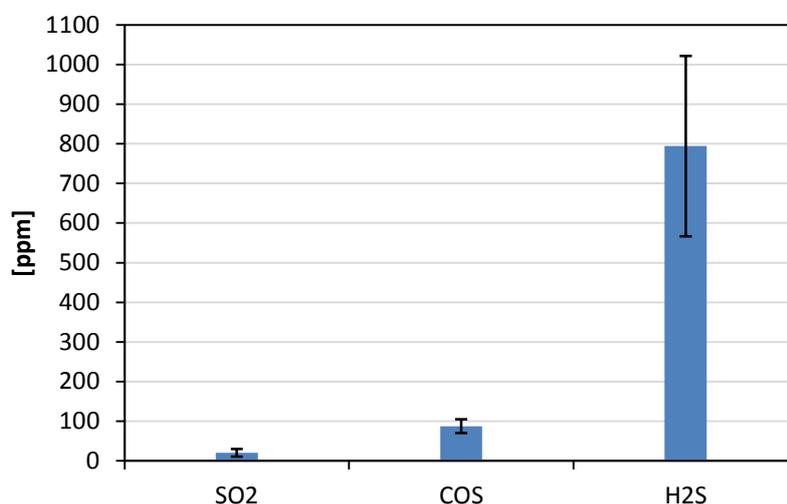


Abbildung 3-96: Konzentration der schwefelhaltigen Gasspezies (Block B)

Tabelle 3-9: CO- und CO₂-Konzentrationen (Block B)

	Mittel	Max	Min
CO (trocken)	4,10 % _{vol.}	5,18 % _{vol.}	3,32 % _{vol.}
CO ₂ (trocken)	17,84 % _{vol.}	18,90 % _{vol.}	16,30 % _{vol.}
CO ₂ (feucht)	14,45 % _{vol.}	15,72 % _{vol.}	12,07 % _{vol.}
H ₂ O	18,5 % _{vol.}	k.A.	k.A.
SO ₂ (feucht)	20,13 ppm	48,79 ppm	5,67 ppm
COS (feucht)	87,40 ppm	121,42 ppm	48,79 ppm
H ₂ S (feucht)	794,22 ppm	1215,38 ppm	368,15 ppm

3.3.4 Zusammenfassung AP3

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden Gasmessungen am Flugstromreaktor, an der 1 MW_{th} Versuchsbrennkammer und an zwei braunkohlegefeuerten Kraftwerksanlagen durchgeführt. Bei den Gasmessungen wurden die Hauptspezies O₂, CO₂ und CO gemessen. Zudem wurden mit einer Kombination aus Gaschromatograph und Massenspektrometer die Spurengase H₂S, COS und SO₂ gemessen.

Am Flugstromreaktor wurden Gasmessungen bei der Verbrennung einer Steinkohle und einer Trockenbraunkohle durchgeführt. Bei überstöchiometrischer Verbrennung wurde neben den Hauptspezies SO₂ detektiert. Bei der Verbrennung der Steinkohle wurde ca. 47,9 % des im Brennstoff enthaltenen Schwefels im Rauchgas freigesetzt und bei der

Trockenbraunkohle ca. 29,7 %. Auch bei unterstöchiometrischer Verbrennung wurde bei der Verbrennung der Steinkohle mehr Schwefel im Rauchgas freigesetzt als bei der Verbrennung der Trockenbraunkohle. Hier wurden H_2S , COS und SO_2 gemessen, wobei H_2S den größten und SO_2 den kleinsten Anteil der schwefelhaltigen Gasspezies ausmachten. Allerdings konnten aufgrund mehrerer Schäden am Reaktionsrohr des Flugstromreaktors bei unterstöchiometrischen Verbrennungen keine stationären Bedingungen erzielt werden, sodass die jeweiligen Gasspezies nicht exakt bestimmt werden konnten.

Die Versuchsbrennkammer wurde mit einer kolumbianischen Steinkohle mit konstanter Luftzahl von $\lambda=1,34$ betrieben. Aufgrund der schnellen Abkühlung des Rauchgases im Strahlungsteil der Brennkammer wurde trotz überstöchiometrischer Verbrennung CO gemessen. Mit zunehmender Brennkammertemperatur sank die CO Konzentration auf ca. 114,2 ppm. Der SO_2 -Anteil betrug ca. 69,8 ppm. Hier wurden ca. 13,3 % des im Brennstoff enthaltenen Schwefels freigesetzt.

An Block A wurde in stark überstöchiometrischer Atmosphäre oberhalb der Ausbrandluft gemessen. Am Messort wurden keine Schwefelhaltigen Gasspezies detektiert.

An Block B wurde im Verdampferbereich zwischen zwei Brennern gemessen. Die Luftzahl betrug in dem Bereich ca. $\lambda=0,87$. Hier wurden hohe H_2S -Konzentrationen bis zu 794,2 ppm gemessen. Zudem wurde COS bis 87,4 ppm und geringe Anteile von SO_2 bis 20,13 ppm gemessen.

Anhand der Gasmessung kann die Plausibilität der Korrosionsmessungen bestätigt werden. An Block B treten die höchsten H_2S -Konzentrationen auf. Hier wurden bei den durchgeführten Korrosionsmessungen die höchsten Korrosionsbelastungen gemessen. Bei unterstöchiometrischer Verbrennung im Flugstromreaktor wurden geringere Anteile korrosiver Gase gemessen. Entsprechend geringere Korrosionssignale wurden detektiert. Bei überstöchiometrischen Bedingungen wurde lediglich SO_2 detektiert, dem eine geringe korrosive Wirkung beigemessen wird. Bei überstöchiometrischen Bedingungen wurden die geringsten Korrosionssignale gemessen.

3.4 AP4 – Entwicklung eines Modells zur Vorhersage korrosiver Atmosphären (EST)

Das Arbeitspaket 4 umfasst die Entwicklung eines Modells zur Vorhersage korrosiver Atmosphären in kohlestaubgefeuerten Brennkammern. Die einzelnen Arbeitsschritte sind eine Literaturrecherche zur Freisetzung korrosiver Gase, die Entwicklung eines Modells zur Freisetzung korrosiver Gase basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen und die Implementierung des Modells in den Programmcode ESTOS. Mit dem institutseigenen Code ESTOS kann 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 Gesamtmodell soll an Messungen im Flugstromreaktor, in der 1 MW_{th} -Versuchsbrennkammer des EST und in einer Großanlage validiert werden.

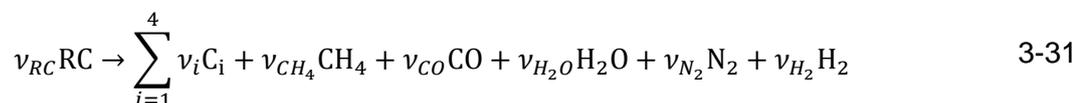
3.4.1 Modellumfang zu Beginn

Das Verbrennungsmodell ESTOS dient der Simulation von Kohlestaubfeuerungen. Zur Beschreibung des Zustands in einer Brennkammer eines Kohlekraftwerks müssen Modelle für Zweiphasenströmungen herangezogen werden, da die Kohle in Form von feinem Staub in die Brennkammer eingebracht wird. Es liegen also zwei unterschiedliche

Aggregatzustände vor, gasförmig und fest. Um die disperse Zweiphasenströmung der Partikel und der Gasphase zu modellieren, gibt es zwei grundsätzliche Ansätze. Einerseits den Euler-Lagrange-Ansatz, wobei die kontinuierliche Gasphase mittels des Euler-Ansatzes und die Partikel durch die Betrachtung einzelner Partikel (Lagrange-Ansatz) beschrieben werden. Andererseits kann ein Zwei-Fluid-Modell, auch als Euler-Euler-Ansatz bezeichnet, genutzt werden. Hier werden die beiden Phasen als getrennte Kontinua betrachtet. Die Partikel werden als zweite, schwere Gasphase gesehen. In ESTOS wird kein klassischer Euler-Euler-Ansatz verwendet, sondern es wird die Annahme getroffen, dass fluiddynamisches und thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Phasen herrscht. Das bedeutet konkret, dass die Partikel dieselbe lokale Geschwindigkeit und lokale Temperatur wie die Gasphase haben. Im Prinzip werden die Partikel wie eine Spezies in einer Einphasenmischung betrachtet. Der Vorteil dieses Vorgehens ist, dass nur ein Satz Transportgleichungen gelöst werden muss und nicht zwei, wie bei einer normalen Euler-Euler-Betrachtungsweise. Durch die fehlende Kopplung zwischen den Phasen wird die Rechnung robuster und zeigt besseres Konvergenzverhalten. Es muss aber ebenso beachtet werden, dass vor allem bei großen Partikeln ein Modellfehler in Kauf genommen werden muss, da bei großen Partikeln ein Schlupf zwischen den Partikeln und der Gasphase auftritt, den das Modell nicht abbilden kann. Um diesen Fehler zu minimieren, wird unter bestimmten Umständen eine Temperaturüberhöhung der Partikel bezogen auf die Gasphase bestimmt.

Nachfolgend werden einzelne Teile des Modells näher beschrieben. Die Dichte des Gemisches wird unter der Annahme eines idealen, inkompressiblen Gases berechnet. Dabei werden die Partikel vernachlässigt, da die Strömung typischerweise bei Kohlestaubfeuerungen eine geringe Beladung mit Partikeln aufweist. Die Erhaltungsgleichungen für Impuls, Masse und Energie bleiben unverändert, genau wie die Turbulenz- und Strahlungsmodellierung sowie die Speziestransportgleichungen. Diese werden mit einem kommerziellen Strömungssimulationsprogramm gelöst. Beim Strahlungsmodell wird lediglich eine Modifikation bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten der Mischung vorgenommen. Es wird die gesamte Strahlungsintensität berücksichtigt, das heißt die des Gases und der Partikel.

Zur Beschreibung der Kohleverbrennung muss zwischen heterogenen und homogenen Reaktionen unterschieden werden. Um die heterogenen Reaktionen der Kohle- und Kokspartikel darzustellen, werden folgende globale Reaktionen verwendet. Dabei handelt es sich um die Pyrolyse der Rohkohle 3-31, den Koksabbrand 3-32 und die Boudouard-Reaktion 3-33:



Die Koksoxidation und die Boudouard-Reaktion bestehen aus so vielen Gleichungen, wie Partikelgrößenklassen eingeführt werden. Da die Reaktionsrate stark abhängig ist von der Partikelgröße, ist die Betrachtung verschiedene Größenklassen notwendig. Die Pyrolyserate hingegen ist nicht abhängig von der Partikelgröße und kann daher durch nur eine Gleichung abgebildet werden. Bei der Pyrolyse wird die Kohle thermisch zersetzt und die organische Substanz der Kohle zerfällt in flüchtige Bestandteile, Teere und Koks. Stellvertretend für alle flüchtigen Kohlenwasserstoffe wird Methan als einziger flüchtiger Kohlenwasserstoff unter den Pyrolyseprodukten angenommen, da Methan den größten Anteil ausmacht. Der reine Kohlenstoff C_i steht für den Koks, wobei jedes C für eine Größenklasse steht, die der Index i benennt. Weitere Produkte sind Wasser, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff und Wasserstoff. Für den Reaktionsmechanismus wird ein kinetisches Modell benötigt. Es beschreibt die Änderung der Masse der beteiligten Stoffe. Die Änderung der Masse der Rohkohle kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{dm_{RC}}{dt} = -k_p m_{RC} \quad 3-34$$

Die Pyrolyserate k_p wird mittels eines Arrhenius-Ansatzes bestimmt:

$$k_p = A_p \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{R \cdot T}\right) \quad \text{für } T \geq T_p \quad 3-35$$

Ist die Temperatur kleiner als die minimale Pyrolysetemperatur T_p , läuft die Pyrolyse nicht ab. Die Aktivierungsenergie E_p und der präexponentielle Faktor A_p sind von der jeweiligen Kohle abhängig. Die Änderung der Masse der Kokspartikel $m_{C,i}$ ergibt sich aus der Rate der Entstehung des Koks bei der Pyrolyse abzüglich der verbrennenden Koksmasse:

$$\frac{dm_{C,i}}{dt} = -k_{ox,i} m_{C,i} a_{p,i} + \nu_{C,i} k_p m_{RC} \quad 3-36$$

Hier ist $a_{p,i}$ die spezifische, reaktive Oberfläche der Partikel und $\nu_{C,i}$ der stöchiometrische Koeffizient der Partikelgrößenklasse i bei der Pyrolyse. Die Verbrennung der Kokspartikel ist von zwei Mechanismen abhängig. Die Reaktionsrate ist zum einem durch die Kinetik der chemischen Reaktion und zum anderen durch die Diffusion von Sauerstoff zur Partikeloberfläche bestimmt. Daher werden die chemische Reaktionsrate von Reaktion 3-32 $k_{C,i}$ und die Diffusionsrate k_D zur Berechnung der Reaktionsrate der gesamten Oxidationsreaktion $k_{ox,i}$ herangezogen:

$$k_{ox,i} = \frac{1}{\frac{1}{k_{C,i}} + \frac{1}{k_{D,i}}} \cdot p_{O_2} \quad 3-37$$

Hier ist p_{O_2} der Partialdruck von Sauerstoff. Der Geschwindigkeitskoeffizient der chemischen Reaktion k_C und die Diffusionsrate k_D berechnen sich wie folgt:

$$k_C = A_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C}{R \cdot T}\right) \quad 3-38$$

$$k_D = \frac{48D_0}{R \cdot T_0} \cdot 10^5 \cdot \frac{T^{0,75}}{d_{p,i}} \quad 3-39$$

Die Arrhenius-Parameter A_C und E_C beziehen sich auf die Koksverbrennung 3-32. Die Konstanten D_0 und T_0 beschreiben die Sauerstoffdiffusion und $d_{p,i}$ ist der Durchmesser der Partikel der Größenklasse i . Um die volumetrische Reaktionsrate berechnen zu können, muss des Weiteren die spezifische reagierende Partikeloberfläche pro Mischungsvolumen $a_{p,i}$ für jede Größenklasse berechnet werden. Dazu wird die *Shadow-Methode* nach Spalding verwendet. Um die reagierende Partikeloberfläche zu bestimmen, muss das Abbrandverhalten der Partikel berücksichtigt werden. Dabei können zwei Extremfälle unterschieden werden. Die Partikel können komplett von innen brennen, wobei der Durchmesser gleich bleibt und die Dichte abnimmt. Im anderen Extremfall brennen die Partikel komplett auf der Oberfläche bei gleich bleibender Dichte und abnehmendem Durchmesser. Das Abbrandverhalten der Partikel kann mittels eines Parameters zwischen den beiden Extremfällen angepasst werden.

Neben der Kohleverbrennung ist ein detaillierter Reaktionsmechanismus für die Reaktionen der Kohlenwasserstoffe und Schwefelspezies implementiert. Bei der Simulation wird zuerst eine Basisrechnung mit dem zuvor beschriebenen Verbrennungsmodell durchgeführt. Dabei wird das Strömungs- und Temperaturfeld berechnet. Danach werden in einer zweiten Simulation die Konzentrationen der Spezies des detaillierten Mechanismus berechnet, wobei die Strömung und die Temperatur nicht erneut berechnet werden. Bei der Basissimulation werden lediglich die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Methan berücksichtigt. Der Ablauf ist schematisch in Abbildung 3–97 dargestellt. Mit diesem Vorgehen kann ein Temperaturprofil bestimmt werden, da die Temperatur von der Kohleverbrennung abhängig ist und die Reaktionen der Schwefelspezies keinen bedeutenden Einfluss auf die Temperatur haben. Umgekehrt sind die Reaktionen der Schwefelspezies jedoch stark von der Temperatur abhängig. Die Freisetzung des in der Kohle gebundenen Schwefels wird vereinfacht modelliert. Es wird angenommen, dass der gesamte Schwefel als Schwefelwasserstoff während der Pyrolyse freigesetzt wird.

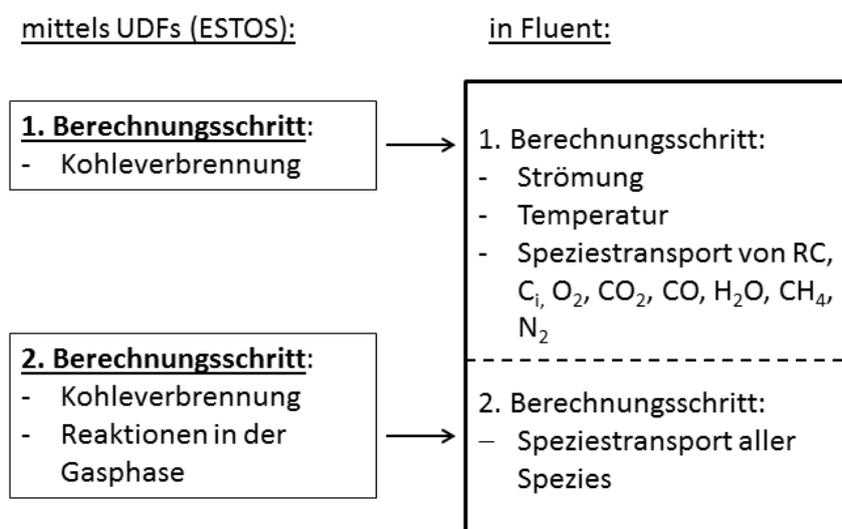


Abbildung 3–97: Schema der Simulationsschritte

Der detaillierte Mechanismus ist mit über 220 Elementarreaktionen und 48 Spezies sehr umfangreich und eignet sich nur begrenzt für die angestrebten Simulationen. Neben den wichtigen Schwefelspezies wie Schwefelwasserstoff, Schwefelmonoxid, Schwefeldioxid und Carbonylsulfid beinhaltet der Reaktionsmechanismus noch weitere Schwefelspezies und eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen und weiteren wichtigen Gasen. Die ablaufenden Reaktionen bei der Verbrennung können so sehr genau beschrieben werden, doch ist dies in diesem Maße nicht notwendig und führt zu einem unnötig hohem Rechenaufwand. Daher wurde im Zuge der Modellerweiterung ein neuer Mechanismus erstellt und implementiert. In Kapitel 3.4.2.3 wird darauf genauer eingegangen.

3.4.2 Modellerweiterungen

Das bestehende Modell ESTOS muss zur Vorhersage korrosiver Atmosphären um die Freisetzung von schwefelhaltigen Gasen erweitert werden. Diese Modellerweiterungen werden im folgenden Abschnitt erläutert. Dabei müssen als erstes die Massenanteile der schwefelhaltigen Mineralstoffe in der Rohkohle bekannt sein. Im ersten Unterkapitel des Abschnitts wird eine Berechnungsmethode vorgestellt, um die Massenanteile zu bestimmen. Die schwefelhaltigen Gase werden bei der Mineralumwandlung während der Verbrennung freigesetzt. Die Mineralumwandlungen werden im zweiten Unterkapitel aufgezeigt, anschließend der neue Gasphasenreaktionsmechanismus. Da es sich bei den Mineralumwandlungen um heterogene Reaktionen handelt, musste ein spezielles kinetisches Modell entwickelt werden. Dieses wird im letzten Unterkapitel des Abschnitts erläutert.

3.4.2.1 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 [33-35]. 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.

Im Folgenden wird das Programm A2M (Analyses to Mineralogy) [34], das in dieser Arbeit genutzt wird, vorgestellt. Wie schon angeführt, wird aus einer gegebenen Mischung von Oxiden, der quantitativen Analyse, und einem Set von Mineralien, der qualitativen Analyse, 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. Das folgende lineare Gleichungssystem stellt eine Massenbilanz des Problems dar:

$$\sum_{j=1}^M a_{ij}x_j = b_i, \quad i = 1, \dots, N \quad 3-40$$

Hier ist M die Anzahl der Minerale, die ursprünglich vorhanden waren und N die Anzahl der Oxide in der Analyse. a_{ij} entspricht den stöchiometrischen Koeffizienten der Minerale und b_i der Stoffmenge der Oxide in der Oxidanalyse. Ziel der Berechnung ist es, die Stoffmengenanteile x_j der Minerale derart zu bestimmen, dass die Massenbilanz erfüllt wird. Es gelten die Bedingungen, dass x_j positiv sein muss und für eine gegebene Analyse die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten so aufgestellt werden muss, dass jedes Oxid mindestens in einem Mineral vorkommt (vgl. b_i in Gleichung 3-40). Ebenfalls darf ein Mineral keine Oxide enthalten, die in der Analyse nicht vorkommen. Generell können drei Fälle unterschieden werden. Wenn die Anzahl der Minerale kleiner ist als die Anzahl der Oxide ($M < N$), ist das Gleichungssystem überbestimmt und es existiert nur in Ausnahmefällen eine exakte Lösung. Wenn hingegen die Anzahl der Gleichungen gleich der Anzahl der Unbekannten ist, gibt es genau eine Lösung, falls die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten nicht singular ist. Der dritte Fall, dass das Gleichungssystem unterbestimmt ist ($M > N$), tritt am häufigsten auf und ist auch der Standardfall für die Anwendung von A2M. Dann existiert in der Regel keine exakte Lösung, sondern es existieren unendlich viele. Diese bilden ein endliches, konvexes, M - N -dimensionales Polyeder, wobei die Kanten die Moden der Mineralien darstellen. In Abbildung 3–98 ist beispielhaft der Lösungsraum für 6 Mineralien dargestellt. Die Abkürzungen stehen für die Mineralien, z.B. „qtz“ für Quarz. Der Punkt „AVE“ kennzeichnet die Lösung. Das Gleichungssystem 3-40 kann in Matrixschreibweise wie folgt angegeben werden:

$$A \cdot x = b \quad 3-41$$

Die Matrix A hat die Dimension $N \times M$ und setzt sich aus den stöchiometrischen Koeffizienten zusammen. Die Analysedaten stehen im Vektor b der Dimension N . Die Lösungen des Gleichungssystems 3-41 werden mittels der Singulärwertzerlegung (SVD) der Matrix A bestimmt. Unter allen Lösungen werden anschließend diejenigen bestimmt, die positiv sind und die Extrema der Mineralien darstellen. Aus den so erhaltenen minimalen und maximalen Massenanteilen der Mineralien werden die Mittelwerte gebildet, wodurch man eine repräsentative Lösung für die Mineralzusammensetzung der untersuchten Probe erhält. Für die Berechnungen muss die Aufstellung aller Elemente bzw. der Oxide mit dem zugehörigen Molekulargewicht und eine Liste aller Mineralien mit deren Stöchiometrie vorgegeben werden. Als Ergebnis erhält man eine Aufstellung der Extrema der Massenanteile der Mineralien, sowie die minimalen und maximalen Werte der Massenanteile zusammen mit den Mittelwerten.

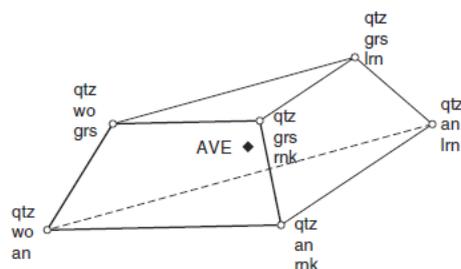


Abbildung 3–98: drei-dimensionaler Lösungsraum mit 6 Mineralien

3.4.2.2 Umwandlung von schwefelhaltigen Verbindungen

Im ersten Entwicklungsschritt des Modells werden nur schwefelhaltige Verbindungen betrachtet. 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 3–99). 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.[36]

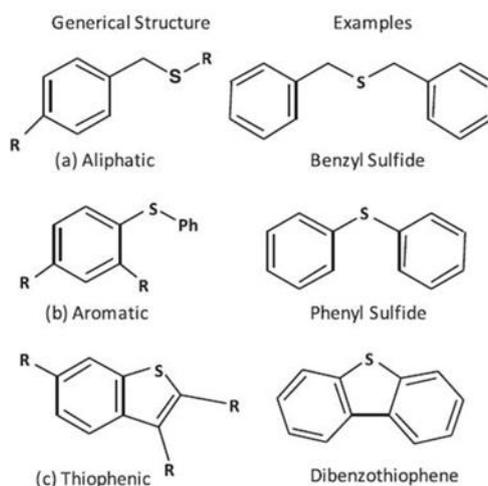


Abbildung 3–99: Organisch gebundener Schwefel [36]

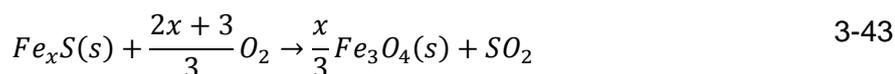
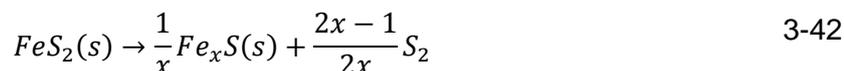
Um das Modell möglichst kompakt zu halten, werden die am häufigsten auftretenden Verbindungen Pyrit und Gips betrachtet. Melantherit wird in der Recherche zwar berücksichtigt, konnte aber im Modell bisher noch nicht implementiert werden.

Der nächste Abschnitt wird, entsprechend der zuvor getroffenen Unterteilung in organisch und anorganisch gebundenen Schwefel, in zwei Unterabschnitte untergliedert. Zuerst werden die Reaktionen der schwefelhaltigen Mineralien bei der Kohleverbrennung vorgestellt und danach die Freisetzung des organisch gebundenen Schwefels.

Anorganisch gebunden

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 Melantherit 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 Melantherit. Im Folgenden wird das Verhalten der Mineralien kurz dargestellt. Pyrit zerfällt ab einer Temperatur von 570 °C in inerter Atmosphäre zu Pyrrhotin (Gl.3-42) und Schwefel. Die Verbrennung von Pyrrhotin ist ab einer Temperatur von ca. 820 °C möglich. Dabei entsteht Magnetit (Gl.3-43). Die Molekülformel von Pyrrhotin im stöchiometrischen Verhältnis lautet FeS_x , 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[37]. 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.3-44), wobei Schwefeldioxid entsteht. Die Reaktion setzt ab einer Temperatur von ca. 330 °C ein.

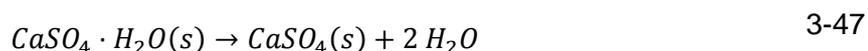


Bei Sauerstoffmangel wird das in Reaktion 3-42 entstehende Pyrrhotin beim Auftreten von hohen Temperaturen (730 °C) in Schwefel und Eisen zersetzt (Gl.3-45). Das Eisen reagiert weiter zu Magnetit (Gl.3-46).



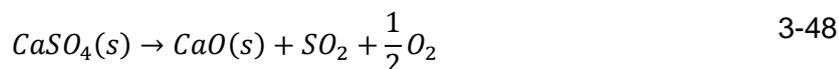
Die zweite bedeutende Gruppe schwefelhaltiger Mineralien sind Sulfate. In Kohle sind sie hauptsächlich in Form von Gips und Melantherit zu finden, welche beide im festen Aggregatzustand vorliegen. Beide Stoffe haben eine mittlere Auftretswahrscheinlichkeit in Kohle, wobei dies stark von der Kohleart und Herkunft abhängt. Gips kann in größeren Mengen von einigen Massenprozent auftreten und Melantherit 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.3-47).

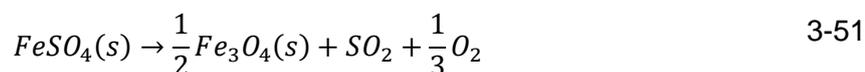
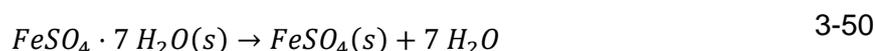


Die zweite Phase beginnt bei einer Temperatur von 830 °C. Hier zerfällt das feste Anhydrit in ebenfalls festes Kalziumoxid und Schwefeltrioxid (Gl.3-48). Dieses zerfällt bei hohen Temperaturen jedoch in Schwefeldioxid und Sauerstoff. Daher wird in der Reaktionsgleichung kein Schwefeltrioxid angegeben, da es in dem Gasphasen-Reaktionsmechanismus nicht vorkommt. Reaktion 3-48 läuft verstärkt in oxidierender

Atmosphäre ab. In reduzierender Atmosphäre findet die Zersetzung des Anhydrits hauptsächlich entsprechend Reaktion 3-49 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.



Die Umwandlung von Melanterit läuft ähnlich ab wie die des Gipses. Der Vorgang startet ebenfalls mit der Dehydration (Gl.3-50), wobei Eisensulfat entsteht. Dieses Eisensulfat wird danach zu Magnetit (Gl.3-51) 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. [37]



Organisch gebunden

Neben der Betrachtung der zuvor genannten anorganisch gebundenen Schwefelverbindungen muss auch die Freisetzung von schwefelhaltigen Verbindungen 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 H₂S entweicht. Dieses Verhalten wurde in experimentellen Untersuchungen zur Freisetzung von Schwefel bei der Kohlepyrolyse beobachtet [38] [39]. Dazu wird dieser Vorgang in das bestehende Pyrolysemodell von ESTOS integriert. Ein Übergang von Schwefel in die Kokspartikel ist bisher nicht implementiert. Daher werden bei der Koksverbrennung keine schwefelhaltigen Gase freigesetzt.

3.4.2.3 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 schwefelhaltigen Gase. Dafür muss zusätzlich ein detaillierter Reaktionsmechanismus hinterlegt werden, der die Reaktionen der Schwefel-Spezies beschreibt. Da diese Reaktionen stark von dem Auftreten bestimmter Radikale und kurzlebiger Kohlenwasserstoffe abhängt, ist eine getrennte Betrachtung der Kohlenwasserstoff-Chemie und der Schwefel-Chemie 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 [40], 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 [41]. Der Mechanismus enthält 44 Reaktionen und folgende Schwefel-Spezies: S , SH , H_2S , SO , SO_2 , S_2 , COS , HSO , HS_2 .

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.

Um in dem Testfall eine realistische Flamme zu modellieren, wurde eine Untersuchung der IFRF (flame A1 of the long Coal Flame trials) als Vorlage verwendet. Es handelt sich um eine rechteckige Brennkammer, die als zylinderförmig angenommen wird. Dadurch kann die Brennkammer zweidimensional simuliert werden und das Modell wird achsensymmetrisch. In Abbildung 3–100 ist die Brennkammer schematisch mit den Abmessungen dargestellt.

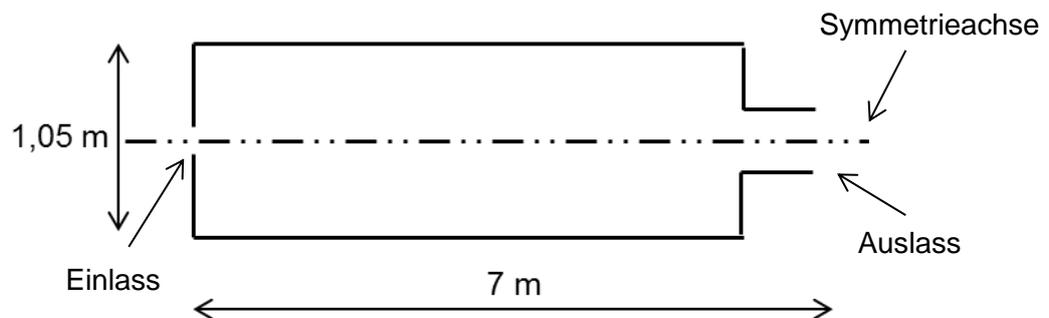


Abbildung 3–100: Schema der Brennkammer

Der Einlass ist ringförmig aufgebaut. Im Zentrum befindet sich die Kohlestaubzuführung und im äußeren Ring wird die Sekundärluft eingeleitet. Eine Skizze des Brenners ist in Abbildung 3–101 zu sehen. Der Kohlestaub wird mit Transportluft in die Brennkammer befördert. Die Sekundärluft ist vorgewärmt. Auf Grund der Achsensymmetrie wird der Einlass in der Mitte der Kohleleitung entsprechend obiger Abbildung geschnitten.

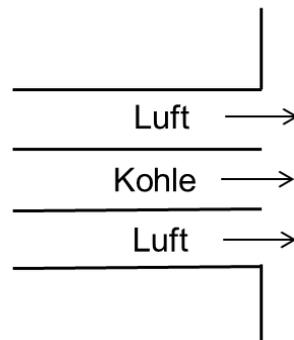


Abbildung 3–101: Schema des Kohle- und Luftenlasses

Die Simulation wurde mit vier Mechanismen durchgeführt. Zuerst mit dem GRI-Mech 3.0 zur Bestimmung der Referenzlösung. Danach wurden drei reduzierte Mechanismen mit 30 Spezies (sk30), 22 Spezies (sk22) und 17 Spezies (sk17) verwendet. Im Folgenden werden beispielhaft einige Ergebnisse aufgezeigt. Die Auswertung der Simulationen umfasst alle Spezies, die für den Schwefel-Mechanismus von Bedeutung sind. In Abbildung 3–102 ist der Volumenanteil von Sauerstoff entlang der Symmetrieachse dargestellt. Der starke Abfall bei ca. 1,5m vom Einlass entfernt markiert die Verbrennungszone. Da insgesamt überstöchiometrische Bedingungen vorliegen, geht der Volumenanteil von Sauerstoff nicht auf null und steigt im weiteren Verlauf wieder etwas an. Es ist zu erkennen, dass die reduzierten Mechanismen zwar von der Referenzlösung abweichen, doch sind die Unterschiede gering und der Volumenanteil am Ende der Brennkammer wird von allen Mechanismen gut wiedergegeben.

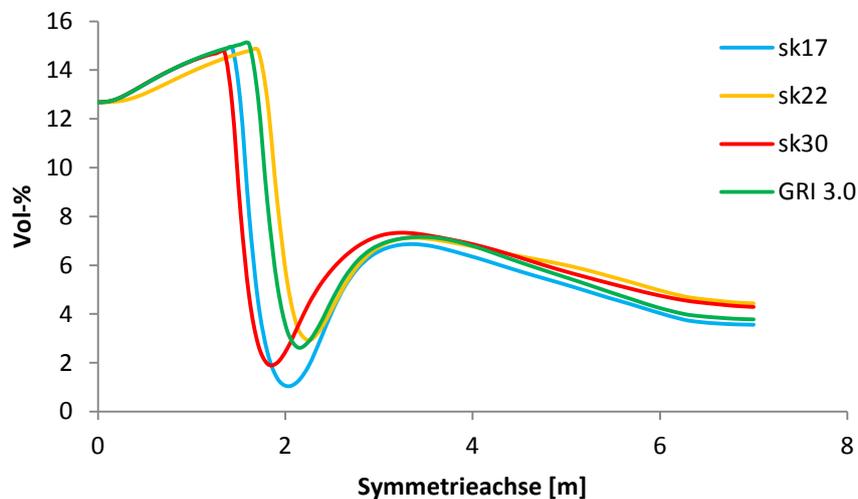


Abbildung 3–102: Volumenanteil von Sauerstoff entlang der Symmetrieachse

In Abbildung 3–103 ist der Volumenanteil des OH-Ions stellvertretend für die wichtigen Radikale aufgetragen. Man erkennt jeweils einen Peak in der Verbrennungszone. Bei verschiedenen Reaktionen der Kohlenwasserstoffe wird das OH-Ion freigesetzt. Es spielt sowohl bei der Kohlenwasserstoff- sowie bei der Schwefel-Chemie eine wichtige Rolle. Die Verläufe sind auch hier bei allen vier Mechanismen sehr ähnlich. Es zeigt keiner der drei reduzierten Mechanismen eine gravierende Abweichung von der Referenzlösung.

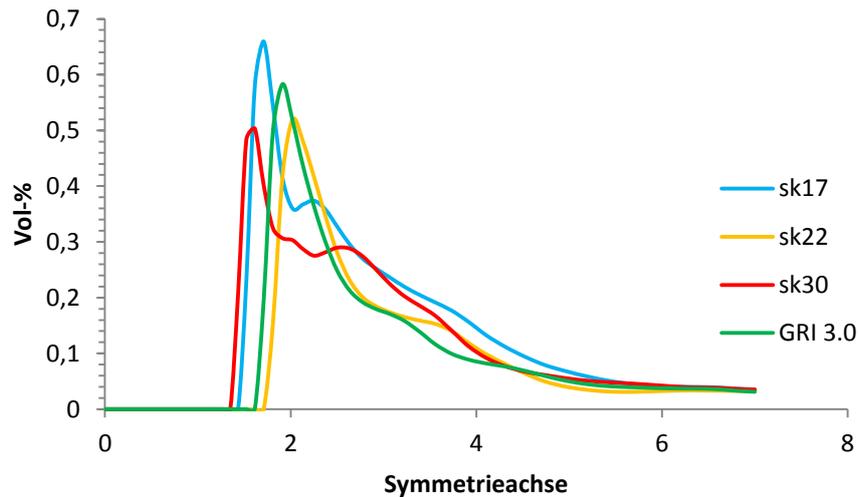


Abbildung 3–103: Volumenanteil des OH-Ions entlang der Symmetrieachse

Das gleiche gilt für den Volumenanteil von Kohlenstoffdioxid. Dieser ist in Abbildung 3–104 dargestellt. Die Auswertung der Simulationen für jeweils alle Spezies in den Mechanismen hat ergeben, dass der auf 17 Spezies reduzierte Mechanismus (sk17) für die Beschreibung der Kohlenwasserstoff-Chemie geeignet ist. Dieser wird mit dem Schwefel-Mechanismus zusammengefügt und dient im Simulationsmodell der Beschreibung der homogenen Reaktionen in der Gasphase. Im Anhang ist der gesamte Mechanismus mit den Arrhenius-Parametern der Reaktionen hinterlegt. Die Produktionsraten der Spezies werden nach dem allgemeinen Ansatz der Reaktionskinetik berechnet.

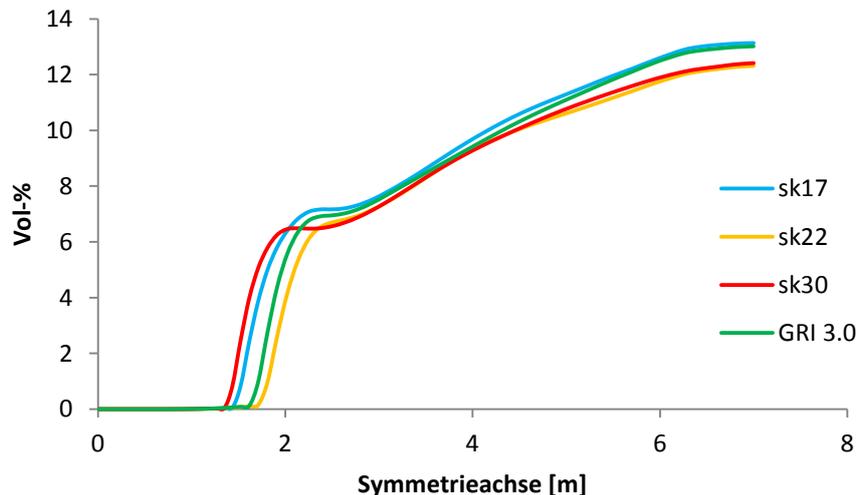


Abbildung 3–104: Volumenanteil von Kohlenstoffdioxid entlang der Symmetrieachse

3.4.2.4 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. 3-52 unabhängig vom Prozesstyp beschrieben werden [44].

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad 3-52$$

α steht hier für den Reaktionsfortschritt der Reaktion und K ist die Umwandlungskonstante. α kann auf unterschiedliche Weise definiert werden. Eine Möglichkeit ist an Hand des Volumenanteils eines Feststoffs:

$$\alpha = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_{final}} \quad 3-53$$

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 3-52 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, F_n (Formalkinetik n-ter Ordnung) gewählt. Die Funktion $f(\alpha)$ der Formalkinetik n-ter Ordnung lautet:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad 3-54$$

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:

$$f(\alpha) = n \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \quad 3-55$$

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 Melantherit 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:

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot p_{O_2} \quad 3-56$$

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

	$A \left[\frac{1}{Pa \cdot s} \right]$	$E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
Pyrit-Oxidation (Gl.3-44)	$1,7 \cdot 10^8$	87,9
Pyrrhotin-Oxidation (Gl.3-43)	$2,1 \cdot 10^{-5}$	92,5

Bei beiden Reaktionen wird zusätzlich der Sauerstoffpartialdruck berücksichtigt [37]. Bei der Zersetzung von Pyrit unter Sauerstoffmangel (vgl. Gl. 3-42) wird folgender Ansatz nach [46] verwendet:

$$K = 159,9 \cdot \exp\left(-\frac{11070}{T}\right) \quad 3-57$$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung von Pyrrhotin unter inerten Bedingungen (vgl. Gl. 3-45) lautet:

$$K = 1,861 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{653,9}{T}\right) \quad 3-58$$

Als nächstes werden die Werte für die Gipszersetzung angegeben [37]. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor können folgender Tabelle entnommen werden:

	$A \left[\frac{1}{s} \right]$	$E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
Gips-Entw. Gl. 3-47	$3,2 \cdot 10^{15}$	120
Anhydrit-Zers. Gl. 3-48	$5,24 \cdot 10^{14}$	506,2
Anhydrit-Zers. Gl. 3-49	$2,2 \cdot 10^{14}$	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.3-50) ist folgende Funktion vorgesehen:

$$K = \left(\frac{\beta_t}{\beta_{t,0}} \right)^{0,293622} \cdot \left(\frac{p_{0_2}}{p_0} \right)^{0,010763} \cdot 103990964,7 \cdot \exp \left(-\frac{9793,699}{T} \right) \left[\frac{1}{s} \right] \quad 3-59$$

Für die Zersetzung des Eisensulfats (vgl. Gl. 3-51) soll eine ähnliche Fit-Funktion verwendet werden:

$$K = \left(\frac{\beta_t}{\beta_{t,0}} \right)^{0,3308} \cdot \left(\frac{p_{0_2}}{p_0} \right)^{-0,403635} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{2,5825} \cdot 8919 \cdot \exp \left(-\frac{44093,8}{T} \right) \left[\frac{1}{s} \right] \quad 3-60$$

In den Formeln steht β_t für die Aufheizrate, p_{0_2} für den Sauerstoff-Partialdruck und T für die Temperatur. Als Bezug für die Aufheizrate $\beta_{t,0}$ wird in diesem Ansatz $1 \frac{K}{s}$ eingesetzt. Der Bezugsdruck p_0 beträgt 1 bar und die Bezugstemperatur 1 K [46].

3.4.3 Ergebnisse

Das um die Mineralumwandlung 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. Als zweiter Schritt folgt die Simulation der 1 MW_{th}-Brennkammer des EST. Als drittes schließt sich die Simulation der Brennkammer des Blocks A (vgl. Kapitel 3.1.4) an.

3.4.3.1 Flugstromreaktor

Bei den Versuchen mit dem Flugstromreaktor wurde eine Steinkohle (Calenturitas) mit Luftzahlen zwischen 0,6 und 1,2 verbrannt. Für die Kohle wurde die Zusammensetzung sowie eine Elementaranalyse und eine Oxidanalyse (vgl. Abbildung 3–7 und Tabelle 11-1) durchgeführt. Ausgehend von der Oxidanalyse wird mit dem Programm A2M, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, eine mögliche 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 der Mineralien bezogen auf die Rohkohle entsprechend folgender Tabelle berechnet:

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

In der Simulation werden vier verschiedene Partikelgrößen mit einem Massenanteil von jeweils 25% verwendet, die Durchmesser sind:

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

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. 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 mit null Strahlungsbändern modelliert. Der Absorptionskoeffizient des Gases und der Partikel wird mittels ESTOS berechnet und an Fluent übergeben. Das Gitter besteht aus 10000 Zellen mit einer räumlichen Auflösung von ca. 1 mm am Anfang des Rohres und einem deutlich größeren 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 3–105 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 Eingangsstrom 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 setzen 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 3–105 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 nimmt 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

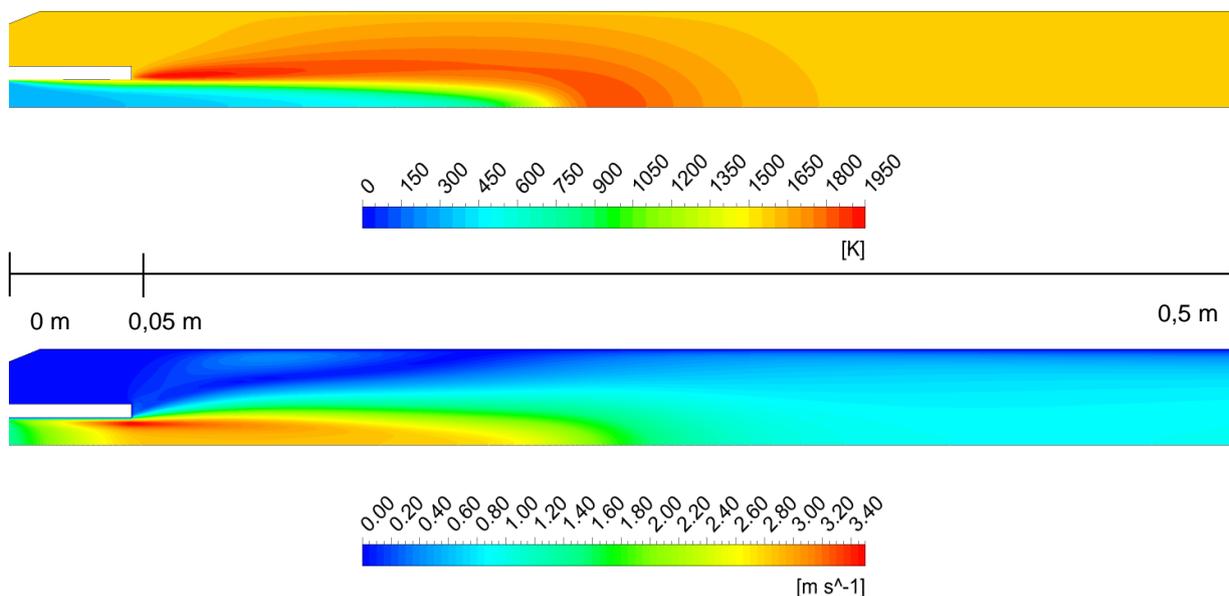


Abbildung 3–105: Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil bei $\lambda = 1,0$

–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 3–106 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 im Eingangsstrom, der von Asche etwas über 0,01 kg/kg. Nach Einsetzen der Pyrolyse sinkt der Massenanteil von Kohle sehr schnell und die Anteile der vier Koksclassen steigen an. Diese sind auf der rechten Ordinate aufgetragen. Die Werte liegen zwischen 0,0048 kg/kg und 0,0062 kg/kg. Jede Klasse hat eine andere Partikelgröße, wobei mit steigender Klassennummer die Durchmesser größer werden. Die größeren Durchmesser nehmen einen größeren Massenanteil ein, da die stöchiometrischen Koeffizienten bei der Pyrolyse für alle Klassen gleich sind, die größeren Partikel aber eine größere Masse haben. 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 angesehen wird. Die schwefelhaltigen Mineralien werden gesondert behandelt.

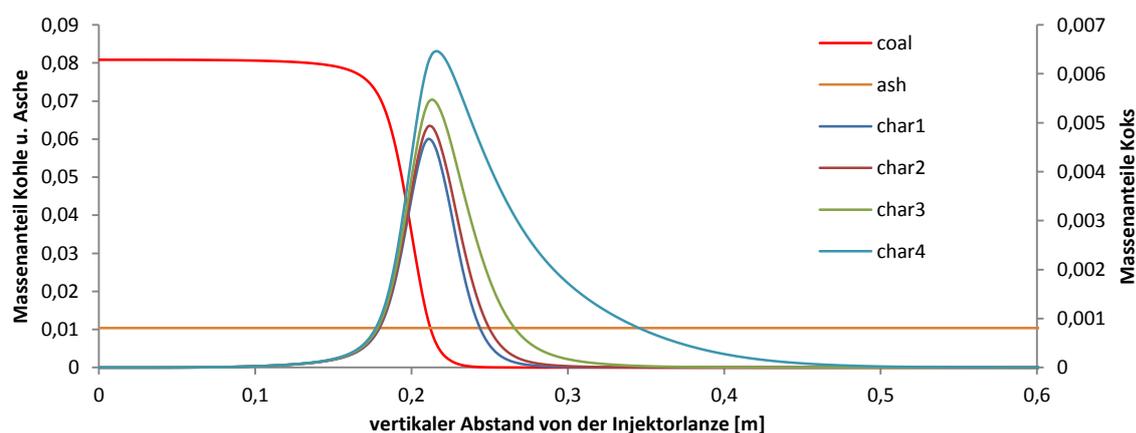
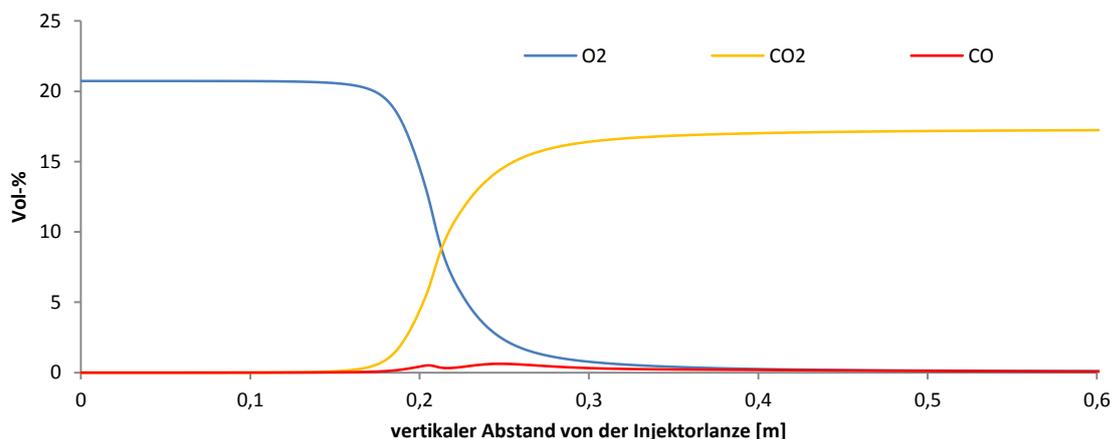


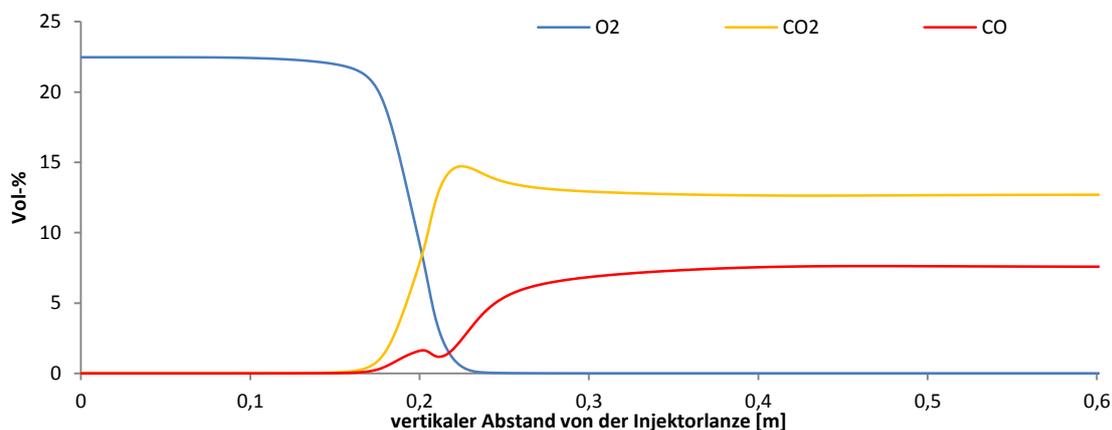
Abbildung 3–106: Massenanteile von Kohle, Asche und Koks bei $\lambda = 1,0$

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 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 3–107 abgebildet. Bei Einsetzen 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 sofort oxidiert, der Anteil fällt auf null. Die Volumenanteile dieser drei Gase ändern sich im weiteren Verlauf des Rohres nicht mehr bedeutend.

Abbildung 3–107: Volumenanteile von O_2 , CO , CO_2 bei $\lambda = 1,0$

Die Volumenanteile werden trocken und ohne Feststoffbeladung angegeben. Der Verlauf der Volumenanteile bei der Luftzahl 0,8 ist in Abbildung 3–108 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 3–108: Volumenanteil von O_2 , CO , CO_2 bei $\lambda = 0,8$

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 3–109 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, setzen 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.

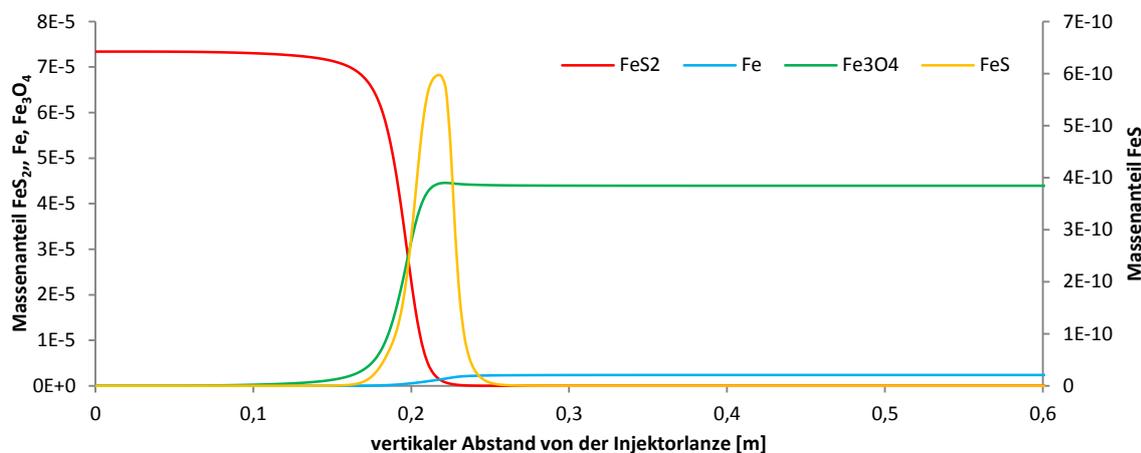


Abbildung 3–109: Massenanteile von Pyrit, Pyrrhotin, Eisen und Magnetit

Der zweite Mineralkomplex umfasst die Zersetzung von Gips. Die Massenanteile der Spezies sind in Abbildung 3–110 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 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.

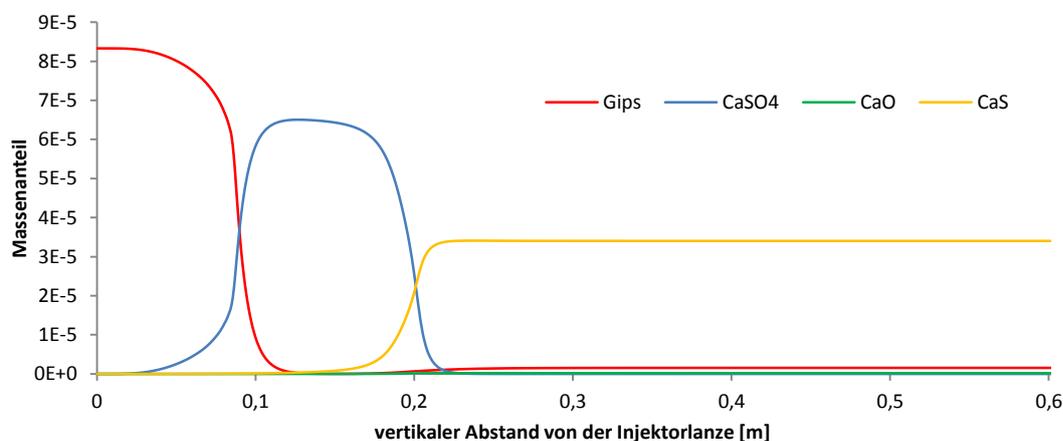


Abbildung 3–110: Massenanteile von Gips, Anhydrit, Calciumoxid und Calciumsulfid

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 3–111) 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.

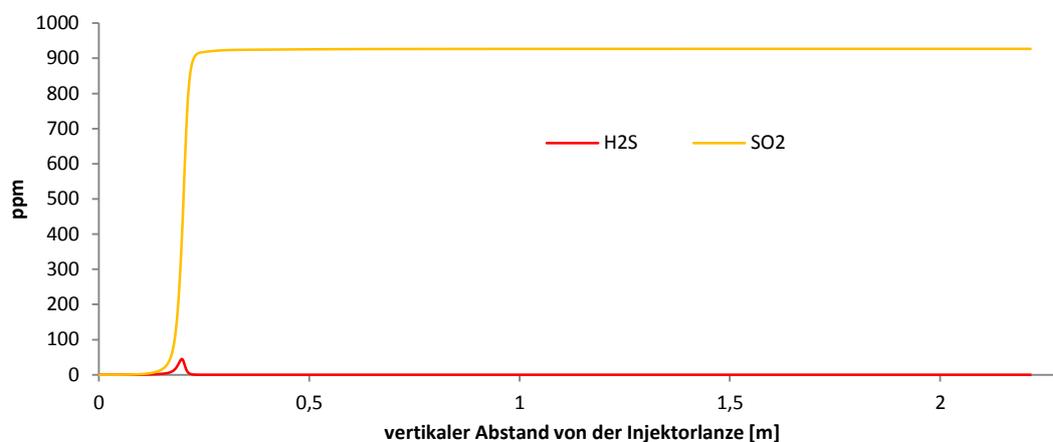


Abbildung 3–111: Volumenanteile von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid bei $\lambda = 1,0$

Betrachtet man zum Vergleich die Verläufe bei unterstöchiometrischen Bedingungen in Abbildung 3–112, 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.

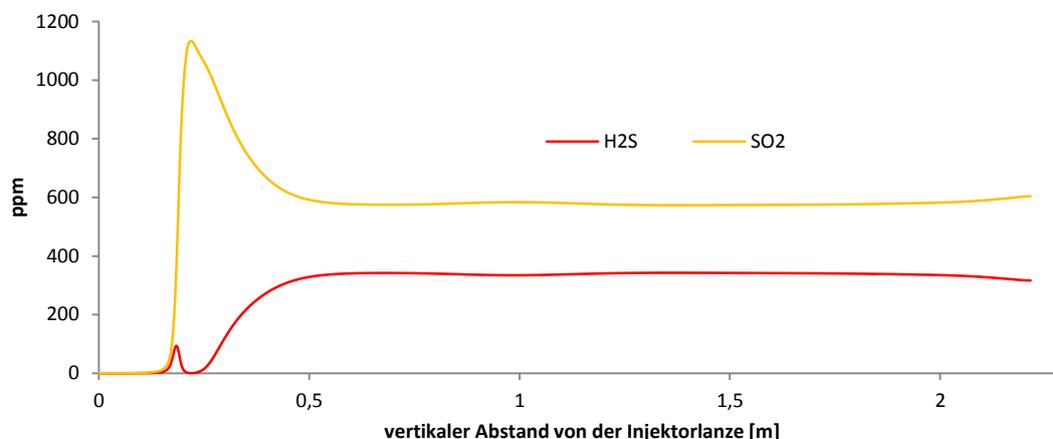


Abbildung 3–112: Volumenanteile von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid bei $\lambda = 0,8$

Der Sauerstoffmangel macht sich auch in Form von Schwefelmonoxid bemerkbar. Der Volumenanteil im Reaktionsrohr beträgt rund 27 ppm (vgl. Abbildung 3–113). In der Verbrennungszone beträgt der Anteil bis zu 38 ppm. Weiter typisch für unterstöchiometrische Bedingungen ist das Auftreten von Carbonylsulfid. 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.

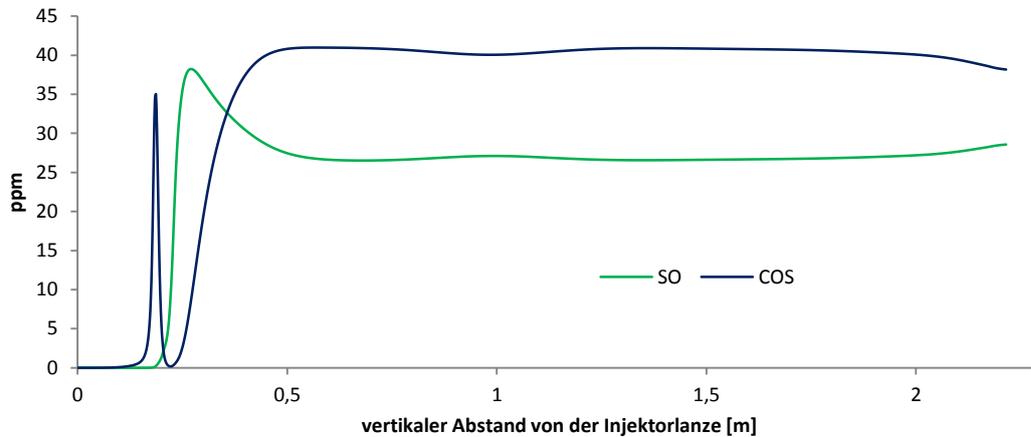


Abbildung 3–113: Volumenanteile von Schwefelmonoxid und Carbonylsulfid bei $\lambda = 0,8$

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 und unverbrannten Kohlenstoffs 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.

3.4.3.2 Brennkammer EST

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik (EST) steht eine deckenbefeuerte Staubbrennkammer zur Verfügung (vgl. Abbildung 3–114). Wie klassische Dampferzeuger von Kraftwerken besteht die Brennkammer aus einem ersten und einen zweiten Zug. Im ersten Zug wird die bei der Verbrennung erzeugte Wärme über Wärmestrahlung an die Wände übertragen, die in einer Rohr-Steg-Rohr-Konstruktion ausgeführt sind. Im zweiten Zug wird die Restwärme bis zu einem maximalen Temperaturniveau von 200 °C durch Konvektion an den Wasserkreislauf übertragen. Das bereits im Strahlraum vorgekühlte Rauchgas wird an Wärmeübertragerrohren entlang nach oben bis zum Heissgasaustritt und dem Eintritt in den Staubfilter geführt. Flugasche wird im Filter von den Schlauchfiltern von dem Rauchgasstrom abgetrennt und am Boden des Filters von einer Zellenradschleuse in ein Aschefass befördert. Auf der Reingasseite des Filters wird partikelfreies Rauchgas schließlich vom Saugzug über den Kamin an die Umgebung transportiert.

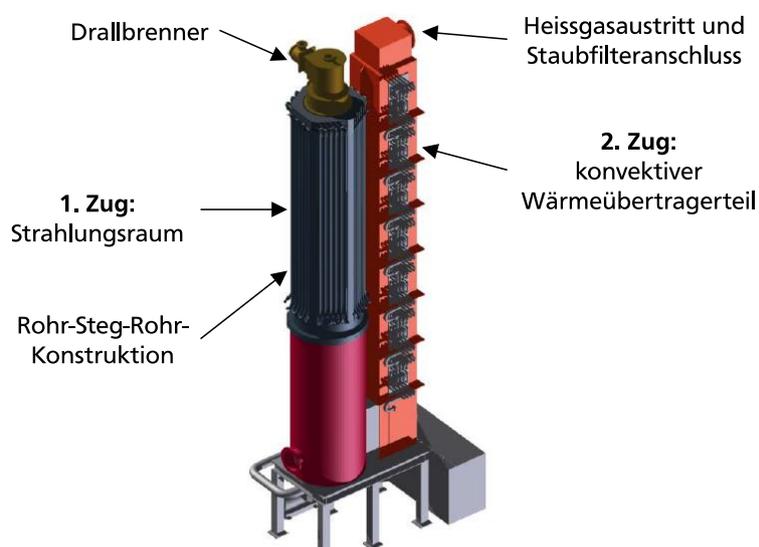


Abbildung 3–114: schematische Darstellung der Brennkammer des EST

Die Brennkammer misst eine Gesamthöhe von 7 m und im ersten Zug einen Außendurchmesser von 1,35 m und einen Innendurchmesser von rund 1,1 m. Im ersten Zug sind mehrere Stützen angebracht, die eine Montage von Thermoelementen, Flammenwächtern, Gasentnahmesonden und Schaugläsern ermöglichen. Die maximale Leistung der Brennkammer beträgt 1 MW_{th}. Befeuert wird die Brennkammer mit einem Drallbrenner der Fa. Pillard. In der Zentralachse des Brenners liegt die Gaslanze für den Gas- bzw. den Anfahrbetrieb der Brennkammer. Um diese Gaslanze wird die Zentralluft geleitet. Am nächsten Flansch wird der Kohlestaub zusammen mit der Transportluft eingeblasen. Zur Stabilisierung der Flammenwurzel befindet sich am Brenner auch eine Hilfslufteinlass. Im unteren Teil befinden sich noch die Einlässe für Drall- und Axialluft. Die Zündung der Gasflamme erfolgt mit einer Zündlanze, die pneumatisch aus- und eingefahren werden kann. Die Zündleistung im Gasbetrieb beträgt 0,2 MW_{th}. Anschließend kann die Leistung alle 5 Minuten um 5 MW_{th} erhöht werden. Eine schrittweise Erhöhung der Feuerungswärmeleistung soll durch kontinuierliche Erwärmung der Stahlbauteile ermöglichen und damit Beschädigungen durch temperaturinduzierte mechanische Spannungen verhindern. Sobald eine Feuerungswärmeleistung 0,5 MW_{th} mit Erdgas und

eine Brennraumtemperatur von über 600 °C erreicht wurde, kann auf den Kohlebetrieb umgelastet werden.

Numerisches Gitter und Randbedingungen

Die Simulation beschränkt sich auf den ersten Zug der Brennkammer bis zum Ende der Flossenwand (graue Bereich in Abbildung 3–114). 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 (vgl. Abbildung 3–115). Die Geometrie und die sich einstellende Strömung legen die Verwendung periodischer Randbedingungen an den Seitenflächen (rot markiert in Abbildung 3–115) nahe. Auf diese Weise kann die Anzahl der Gitterzellen stark reduziert werden, wodurch sich bei einer ausreichend feinen Diskretisierung akzeptable Rechenzeiten ergeben.

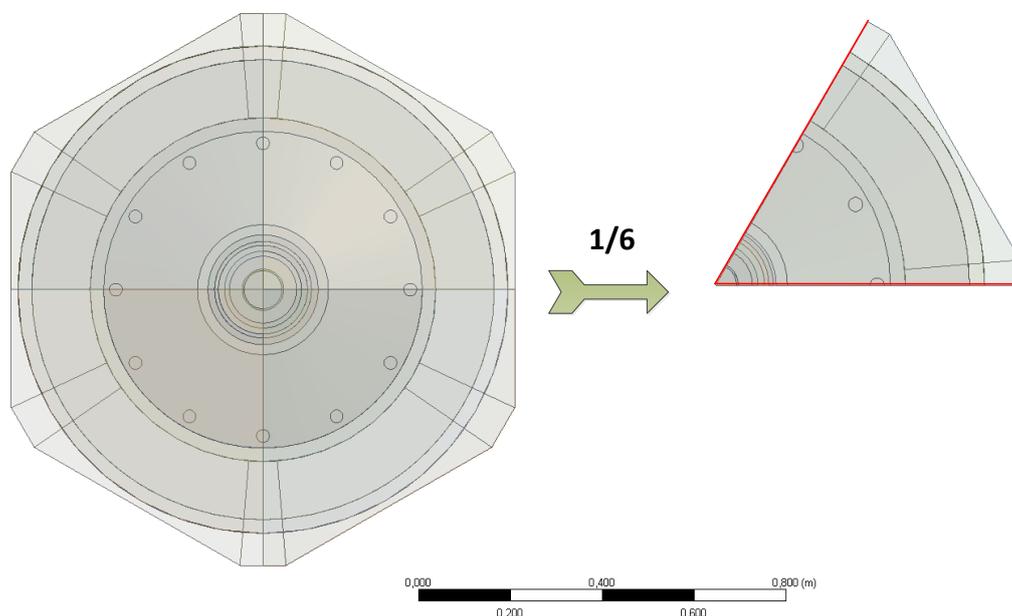


Abbildung 3–115: schematische Draufsicht der Brennkammer

Die Seitenwand der Brennkammer ist als Flossenwand ausgeführt und dadurch wassergekühlt. Als Randbedingung wird daher eine konstante Wandtemperatur von rund 570 K vorgeben. Die Temperatur wird so eingestellt, dass der abgeführte Wärmestrom dem tatsächlich abgeführten Wärmestrom entspricht. 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 3–117 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 größer. Im Zentrum und vor allem in der oberen Hälfte der Brennkammer laufen die Reaktionen ab und daher ist dort eine höhere Auflösung erforderlich.

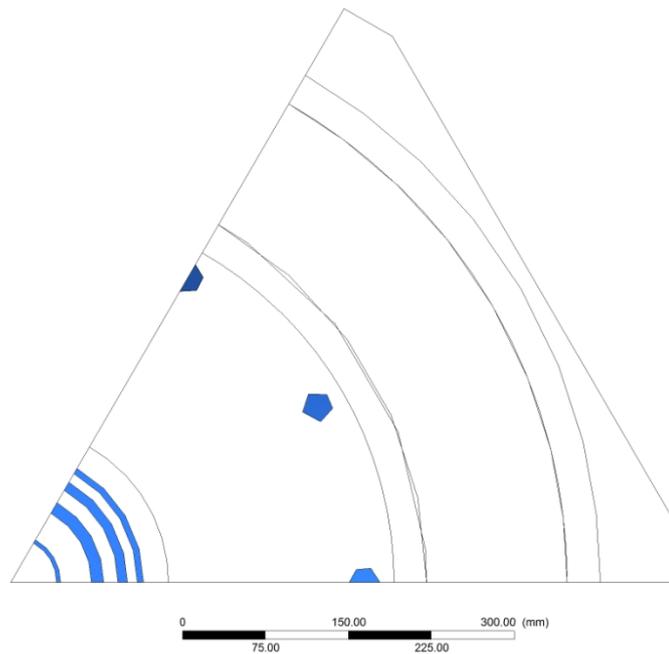


Abbildung 3–116: Draufsicht auf die Brennkammer mit den Einlässen

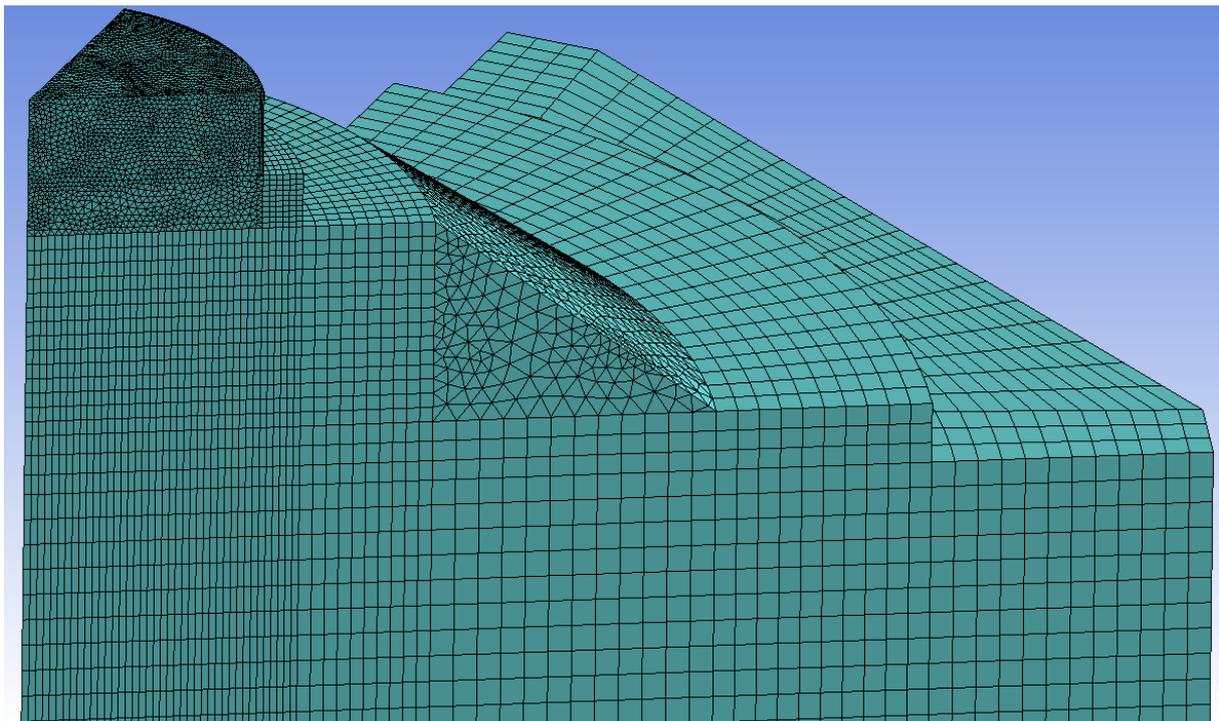


Abbildung 3–117: Vernetzung der Brennkammer im Deckenbereich

Bei dem Brenner handelt es sich um einen Drallbrenner für Kohlestaub. In Abbildung 3–116 sind die Luft- und Kohleeinlässe dargestellt. Von innen nach außen sind die Hilfsluft, Kohlezuführung, Drallluft, Axialluft und die Sekundärluft blau hervorgehoben. Zur Vereinfachung des Modells wird nur das untere Ende des Brenners modelliert, 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 3-10 zu entnehmen. Der Kohlemassenstrom beträgt 72,4 kg/h, der Kohlestaub wird mit einem konstanten

Transportluftvolumenstrom von 210 Nm³/h in die Brennkammer befördert. Für die Versuche wurde wie beim Flugstromreaktor eine Steinkohle der Sorte Calenturitas verwendet. Es wurde vor den Versuchen eine Elementaranalyse der Kohle (vgl. Tabelle 3-11) durchgeführt. Die Ergebnisse weichen etwas von den Analyseergebnissen, die vor den Flugstromreaktorversuchen erzielt wurden, ab. Die Unterschiede sind auf natürliche Abweichungen in den Kohleeigenschaften zurückzuführen. Da neben der Elementaranalyse keine Oxidanalyse der Asche durchgeführt wurde, wird dieselbe Mineralverteilung wie zuvor bei den Versuchen mit dem Flugstromreaktor angenommen. Der durch den höheren Schwefelgehalt zusätzliche Schwefel wird dem organisch gebundenen Schwefel zugeschrieben.

Tabelle 3-10: Volumenströme an den Einlässen

	Volumenstrom [Nm ³ /h]
Axialluft	213,47
Drallluft	188,69
Sekundärluft	75,79
Hilfsluft	46,28
Transportluft	210

Tabelle 3-11: Elementaranalyse Calenturitas für BK-Versuche

	[kg i/kg Kohle] _{roh}
C (total)	0,60442
C (fix)	0,48308
C (flüchtig)	0,12133
H	0,03808
N	0,01393
S	0,01892
O	0,12979
Wasser	0,10530
Asche	0,08956

Um die Partikelgrößen für die vier Koksklassen zu bestimmen, wurde auf die Daten der Siebanalyse des Brennstoffs zurückgegriffen. Im Labor des EST steht ein Luftstrahlsieb mit einem Siebsatz von 0,025 mm bis 0,71 mm zur Verfügung. 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 bezogen auf den fixen Kohlenstoff jeweils einen Massenanteil (ζ_k) von 25 % einnehmen. Der Rückstand R_k der Größenklasse k wird durch folgenden Ausdruck berechnet:

$$R_k = \frac{1}{2} \zeta_k + \sum_{i=0}^{k-1} \zeta_i \quad (k = 1,2,3,4; \zeta_0 = 0) \quad 3-61$$

Der Partikeldurchmesser d_{p_k} der Größenklasse k ergibt sich dann nach:

$$d_{p_k} = d'_j (-\ln R_k)^{\frac{1}{n'_j}} \quad 3-62$$

Der Streuungsparameter n' und der Lageparameter d' ergeben sich aus der graphischen Darstellung der RRSB-Verteilung. Diese soll hier nicht angegeben werden. Die berechneten Partikeldurchmesser sind folgender Tabelle zu entnehmen:

	[μm]
Char1	23,96
Char2	39,49
Char3	54,26
Char4	75,94

Ergebnisse

Nachfolgend werden die Simulationsergebnisse vorgestellt. Die Feuerungswärmeleistung liegt in dem betrachteten Betriebszustand bei knapp 500 kW. In Abbildung 3–118 ist das Geschwindigkeitsprofil dargestellt. Ausgehend vom Brenner strömt die Luft in axialer Richtung durch die Brennkammer. Am Eintritt herrschen Geschwindigkeiten von bis zu 18 m/s, durch die Querschnittserweiterung fällt die Geschwindigkeit dann auf ca. 5 m/s. Entlang der Längsachse der Brennkammer stellt sich eine hohe Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung ein. Nach außen in Richtung Wand fällt die Geschwindigkeit jedoch abrupt auf unter 2 m/s, wobei sich lokal auch Rückströmungen in Richtung Decke bilden. Es kann nicht gesagt werden, ob die Ergebnisse die realen Bedingungen in der Brennkammer korrekt wiedergeben. Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der Gaskonzentrationen weiter eingegangen. In Abbildung 3–119 ist das Temperaturprofil in der Brennkammer dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Schnittansicht entlang der Längsachse der Brennkammer. In dunkelblau erkennt man die kalten Eingangsströme am Brenner und die Sekundärluft in der Decke der Brennkammer. Durch die Verdrängung der Luft bildet sich unterhalb des Brenners eine Rezirkulation, wodurch heißes Rauchgas nach oben unter den Brenner befördert werden. Daher ist direkt unter dem Brenner ein Bereich mit bis zu 1900 K zu erkennen. Hier läuft bereits die Pyrolyse der Kohle ab und die brennbaren flüchtigen Bestandteile verbrennen. Weiter unten in vertikaler Richtung verbrennen die Kokspartikel, wodurch sich eine Flamme mit maximalen Temperaturen von knapp 2200 K im Zentrum bildet. In radialer

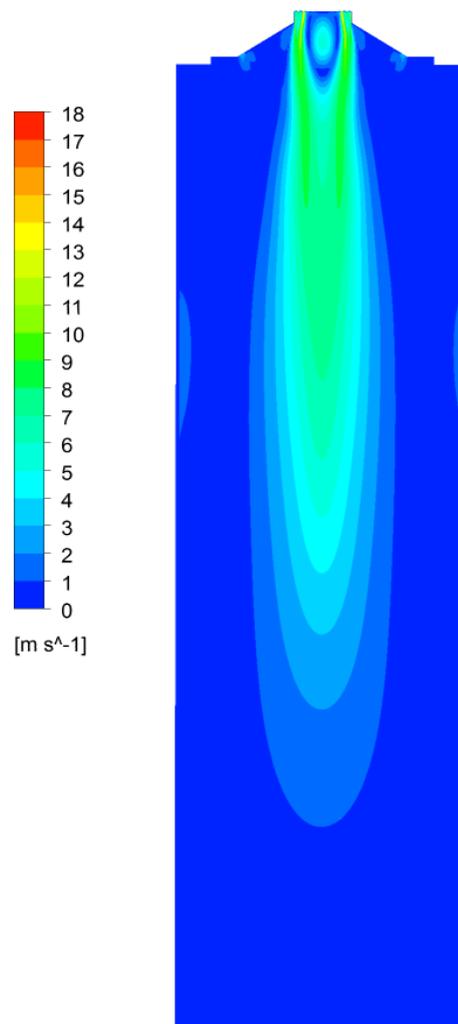


Abbildung 3–118: Geschwindigkeitsprofil in der Brennkammer

Richtung nimmt die Temperatur stark ab, da die Wände gekühlt werden. Der heiße Bereich im Zentrum ist schmal und lang, was aus der axialen Strömung resultiert. Man erkennt die kalte Luft direkt unter dem Brenner, die die Flamme scheinbar einschließt. Hier findet in der Simulation offensichtlich nur eine langsame Durchmischung statt. Am Austritt der Brennkammer beträgt die Temperatur 980 K. Zur Messung der Temperatur sind zwei Thermoelemente seitlich durch Öffnungen in der Wand eingeführt. Diese befinden sich in einem vertikalen Abstand von 1770 mm unterhalb des Brenners, 200 mm von der Wand entfernt und sind um 270° bezüglich der vertikalen Achse zu einander verdreht. Es wurden über mehrere Versuchstage verteilt Temperaturen zwischen 950 K und 1278 K gemessen. Die berechnete Temperatur beträgt an diesem Punkt 1076 K. Die Simulation stimmt mit den Messungen also gut überein. Die breite Streuung der Messwerte der Temperatur hat mehrere Ursachen. Einerseits müssen sich die Mauerung und die Metallteile der Brennkammer während des Betriebs erst aufheizen, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Andererseits bilden sich an dem Wärmetauscher des ersten Zugs, am Boden der Brennkammer und zwischen den Wärmetauscherrohren des zweiten Zugs Ascheablagerungen. Diese Ablagerungen isolieren das Innere der Brennkammer gegen die Wärmetauscher und verschlechtern die Kühlung deutlich. Nach einer Abreinigung der Wärmetauscher fiel die Temperatur bei den gleichen Betriebsparametern jeweils signifikant. Der Fokus der Ergebnisdarstellung soll auf den Konzentrationen der Spezies liegen. In den folgenden Abbildungen ist jeweils die Hälfte eines axialen Schnittes durch das Rechengebiet dargestellt. Rechts neben den Konturen befindet sich die zugehörige Legende. Diese ist für jede einzelne Grafik unterschiedlich. Als erster wird der Verlauf Kohleverbrennung aufgezeigt. In Abbildung 3–120 in der rechten Grafik ist der Massenanteil von Kohle zu sehen. Mit roter Kontur ist ein hoher Anteil von 15 Ma-% in der Kohlezuführung gekennzeichnet. Nach Eintritt in die Brennkammer nimmt der Massenanteil durch Vermischung und die Pyrolyse der Kohle ab. Die Kohle breitet sich nicht besonders in radialer Richtung aus, da dafür die Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung zu hoch ist. Da die Temperaturen direkt unter dem Brenner schon sehr hoch sind, läuft die Pyrolyse schnell ab. Bei der Pyrolyse entstehen aus der Rohkohle die vier Koksklassen. Ihre Massenanteile sind in Abbildung 3–120 und Abbildung 3–121 dargestellt. Die kleinste Größenklasse (char1) breitet sich im Vergleich mit den anderen Koksklassen nur in einem schmalen Bereich aus, da die Verbrennung von der Partikelgröße abhängig ist. Je kleiner die Partikel sind, desto schneller verbrennen diese. Eine weitere Einflussgröße ist die Temperatur. Daher ist die Klasse char1 nicht im Zentrum der Brennkammer bei den höchsten Temperaturen zu finden. Weiter außen gelangt etwas Koks an der heißen Zone vorbei, verbrennt dann aber im unteren Teil der Brennkammer. Die Größenklasse char2 breitet sich im Vergleich zu char1 weiter in der Brennkammer aus. Im Zentrum der Flamme ist der Massenanteil 0. In den kälteren Bereichen ist ein kleiner Massenanteil vorhanden und gelangt auch bis an das Ende der Brennkammer. Das Maximum liegt erwartungsgemäß direkt unter dem Brenner. Die größeren Partikel der Klasse char3 finden sich direkt unter dem Brenner und verbrennen relativ schnell in Strömungsrichtung, jedoch nicht vollständig. Der unverbrannte Koks breitet sich in der Brennkammer aus. Hier zeigt sich kein „Loch“ in der Flammenmitte, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem Partikeldurchmesser überwiegt hier gegenüber der Temperaturabhängigkeit. Das Maximum findet sich ebenfalls direkt unter dem Brenner. Für die Größenklasse char4 zeigt sich ein ähnliches Bild wie für char3. Der höchste Massenanteil ist direkt unter dem Brenner lokalisiert, in Richtung der vertikalen Achse nimmt der Massenanteil durch die Verbrennung und Vergasung stetig ab. Das Temperaturprofil in Abbildung 3–119 zeigt direkt um die Flamme kalte Bereiche, in denen folglich keine Verbrennung stattfindet. Es wäre aber zu

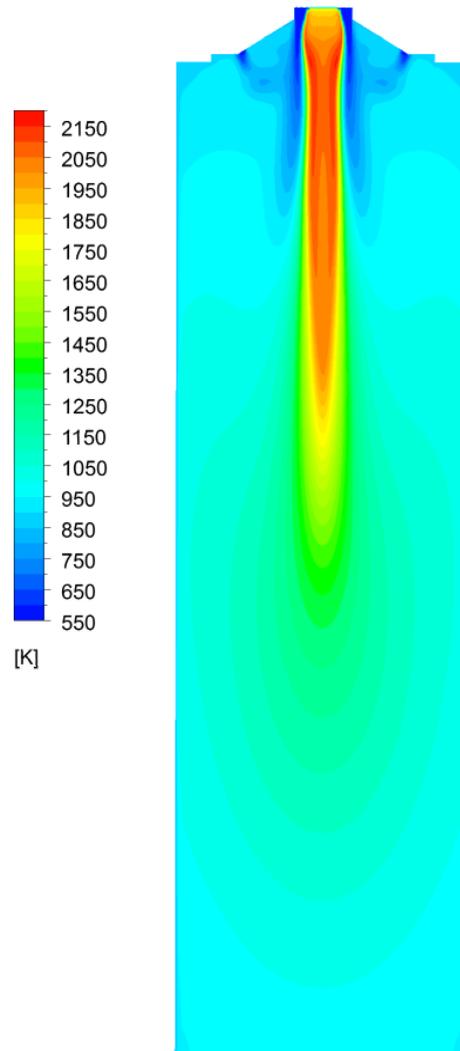


Abbildung 3–119: Temperaturprofil in der Brennkammer

erwarten, dass die Flamme hier breiter ist. Die Abweichung im Temperaturprofil beruht vermutlich auf einem nicht korrekt berechneten Strömungsfeld. Das verwendete Turbulenzmodell kann scheinbar die Drallströmung nicht korrekt abbilden, wodurch zu hohe axiale Geschwindigkeiten resultieren. Dadurch wird die Flamme zu dünn und die Verweilzeit in der Brennkammer reicht für eine vollständige Verbrennung des Koks der Größenklassen char2, char3 und char4 nicht aus. Folglich befindet sich am Ende der Brennkammer unverbrannter Kohlenstoff. Der Massenanteil des unverbrannten Kohlenstoffs pro kg Rohkohle beträgt 8,334 Ma-%. Auch bei den realen Versuchen wurde in der Asche unverbrannter Kohlenstoff gefunden. Hier liegt der Anteil des Unverbrannten bei 5,1 Ma-%. In der Simulation wird die Reaktionsrate der Verbrennung im Vergleich zu den Versuchen also etwas unterschätzt.

Als nächstes werden die Ergebnisse für die Gasspezies aufgezeigt. Die Konzentration von Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid sind in Abbildung 3–122 dargestellt. In den Legenden ist jeweils der Volumenanteil der Gase aufgetragen. Auch hier hat jede Kontur rechts daneben eine eigene Legende. Die Brennkammer wird bei überstöchiometrischen Bedingungen betrieben. Die in der Brennersteuerung hinterlegte Luftzahl beträgt 1,47. Daher befindet sich Sauerstoff im Rauchgas am Ausgang der Brennkammer. An den Einlässen beträgt der Sauerstoffanteil 21 Vol-%. Entlang der Mittelachse der Brennkammer ist in einem

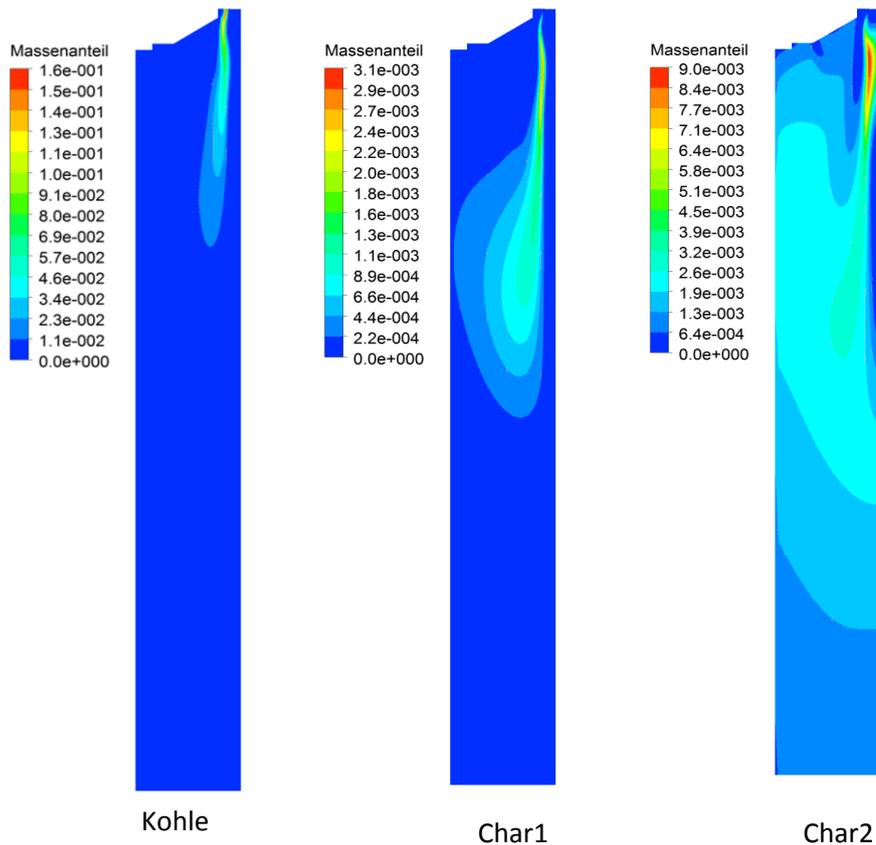


Abbildung 3–120: Massenanteile Kohle, Char1 und Char2

schmalen Bereich kein Sauerstoff vorhanden, da dort die Verbrennung abläuft. Doch direkt daneben treten hohe Sauerstoffkonzentrationen auf. Der Grund dafür liegt in der zu schmalen Flamme und den hohen axialen Geschwindigkeiten. Dadurch kann sich die Flamme nicht horizontal ausbilden. Die Konzentration von Sauerstoff im Rauchgas am Ende der Brennkammer beträgt 7,27 Vol-%. Bei den Experimenten wurden hingegen nur 5,51 Vol-% gemessen. In den Bereichen, in denen wenig bis kein Sauerstoff zu finden ist, tritt Kohlenstoffdioxid in großen Mengen auf. In den Bereichen hoher Temperaturen ist die Konzentration mit bis zu 17 Vol-% am höchsten. Zur Wand und zum Ende der Brennkammer hin nimmt die Konzentration ab. In blau sind die Bereiche ohne Kohlenstoffdioxid gekennzeichnet. Hier handelt es sich um die Luft aus dem Brenner, der Anteil in der Frischluft wird vernachlässigt. Am Auslass beträgt die mittlere Konzentration 12,1 Vol-%. Im Experiment wurde im Rauchgas hinter der Brennkammer ein Wert von 12,36 Vol-% bestimmt. Als drittes ist in Abbildung 3–122 links die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid dargestellt. Auch hier findet sich das Maximum direkt unter dem Brenner. In Verlängerung der Lufteinlässe des Brenners ist ein schmaler Bereich mit einer geringen Konzentration zu sehen. Dies resultiert vermutlich aus dem nicht korrekt berechneten Strömungsfeld, hier strömt die Frischluft ohne Kohlenstoffmonoxid in die Brennkammer. Es ist im Gegensatz zum dargestellten Bild eine stetig abnehmende Konzentration von der Mittelachse zur Wand hin zu erwarten. In der oberen Hälfte der Brennkammer treten hohe Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid auf, in der unteren Hälfte dagegen nicht mehr. Durch den hohen Sauerstoffüberschuss wird ein Großteil des Kohlenstoffmonoxids oxidiert. Am Auslass der

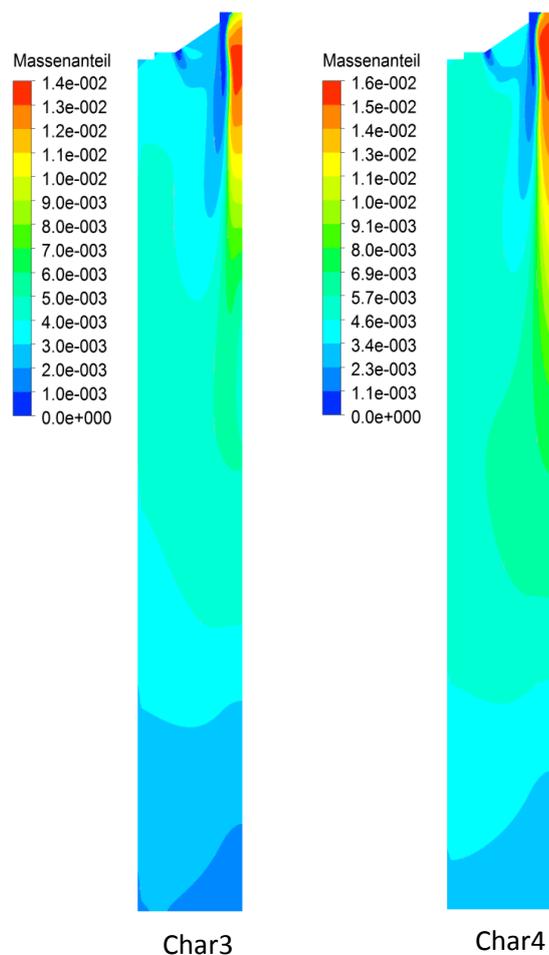
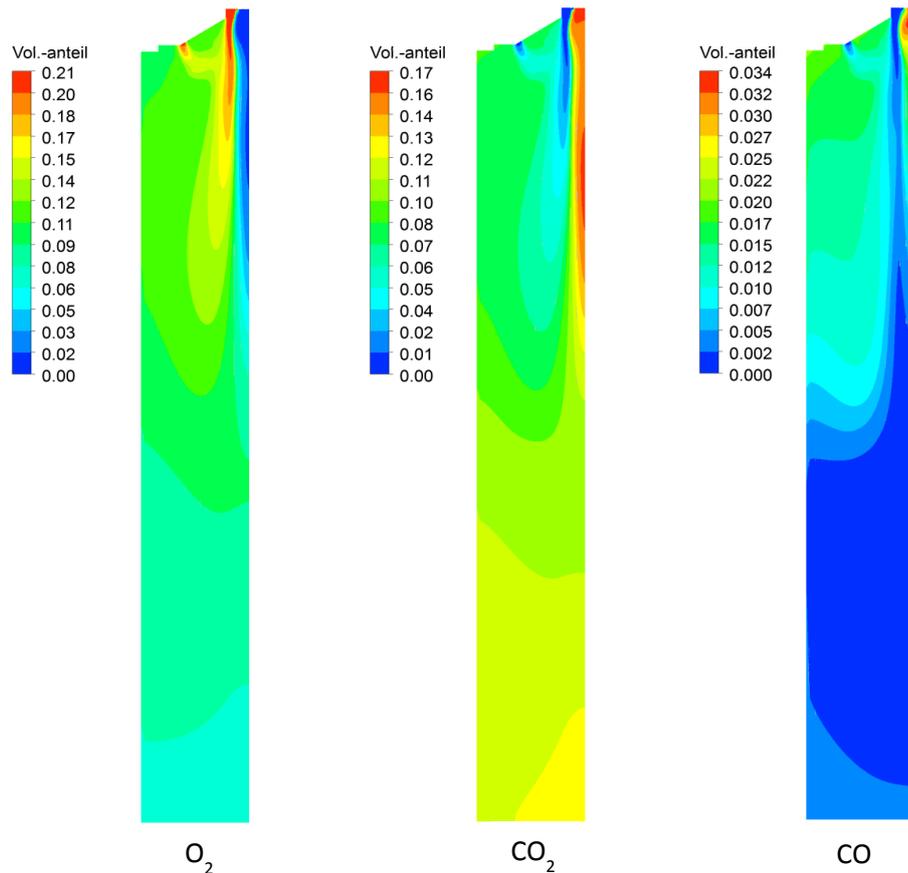


Abbildung 3–121: Massenanteile von Char3 und Char4

Brennkammer beträgt die Konzentration 0,323 Vol-%. Damit überschätzt die Simulation die Kohlenstoffmonoxid-Menge deutlich, die Messung beträgt nur 0,1903 Vol-%. Die Abweichungen zwischen den Messwerten und den experimentellen Daten kann verschiedene Gründe haben. Ein Problem ist, dass die Sauerstoffkonzentration von 5,51 Vol-% im Abgas einer abgasseitig bestimmten Luftzahl von 1,28 entspricht und nicht dem in der Brennersteuerung eingestellten Wert von 1,48. Die Ursache für die Unstimmigkeit konnte bisher noch nicht geklärt werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Mineralumwandlung diskutiert. Es sind die Reaktionen von Pyrit und Gips simuliert. Die Spezies des Pyrit-Mechanismus sind in Abbildung 3–123 zu sehen. Pyrit tritt zusammen mit der Kohle in die Brennkammer ein und reagiert zu Pyrrhotin und Magnetit. Die Umwandlung von Pyrit läuft relativ schnell ab, wodurch Pyrit nur in einem schmalen Bereich im oberen Teil der Brennkammer auftritt. Pyrrhotin ist das Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Pyrit zu Eisen. Auf Grund der schnellen Reaktionen tritt Pyrrhotin nur in sehr geringen Mengen auf. Es reagiert nach der Bildung größtenteils weiter zu Eisen. Das Eisen würde bei Kontakt mit Sauerstoff oxidiert werden, doch ist dieser Reaktionsweg im Modell nicht abgebildet. Die Ausbreitung in der Brennkammer ist in Abbildung 3–123 ganz rechts dargestellt. Eisen bildet sich hauptsächlich direkt unter dem Brenner, wo auch Pyrrhotin auftritt. Danach wird es mit der Strömung transportiert und verteilt sich in der Brennkammer. Der Massenanteil nimmt entlang der Mittelachse der Brennkammer ab und ist im unteren Teil sehr klein. In radialer Richtung breitet sich Eisen nicht aus. Augenscheinlich ist die Lösung für Eisen noch nicht vollständig konvergiert, da

Abbildung 3–122: Konzentrationen von O₂, CO₂ und CO

sich Eisen in kleinen Mengen bis zum Ende der Brennkammer ausbreiten sollte. Als zweites von rechts ist in Abbildung 3–123 der Massenanteil von Magnetit zu sehen. Es entsteht bei der direkten Oxidation von Pyrit. Auf Grund des Sauerstoffüberschusses läuft dieser Reaktionsweg bevorzugt ab und es entsteht mehr Magnetit als Eisen. Der Massenanteil ist in der heißen Zone der Flamme am höchsten und nimmt entlang der Mittelachse ab. Da Magnetit an keinen weiteren Reaktionen teilnimmt, verteilt es sich nach der Entstehung in der Brennkammer, auch in radialer Richtung. Wie bei Eisen ist auch für Magnetit die Lösung nicht vollständig konvergiert, da am Ende der Brennkammer kaum Magnetit vorliegt, doch sollte sich hier eine relativ gleichmäßige Verteilung einstellen.

Die Spezies des Gips-Mechanismus sind in Abbildung 3–125 dargestellt. Die erste Kontur zeigt die Verteilung von Gips. Die Entwässerung läuft schon bei niedrigsten Temperaturen und ist ein schneller Prozess. Daher verlässt Gips kaum den Brenner, bevor es entwässert wird. Der Massenanteil ist in fast der kompletten Brennkammer gleich Null. Bei dem Prozess entsteht Anhydrit. Der Massenanteil ist in der zweiten Kontur von links zu sehen. Es breitet sich im oberen Drittel der Brennkammer in einem schmalen Bereich aus. Bei ausreichend hoher Temperatur reagiert es weiter zu Calciumoxid und Calciumsulfat. Daher ist im Zentrum der Flamme auch kein Anhydrit zu finden, da bei den hohen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr hoch ist. Die größten Massenanteile finden sich dadurch oben unter dem Brenner. Da beide Spezies keine weiteren Reaktionen ausführen, breiten sie sich in der Brennkammer aus und es sollten sich im unteren Bereich relativ gleichmäßige Verteilungen einstellen. Dies ist hier nicht der Fall, da die Lösung wie zuvor nicht vollständig konvergiert ist.

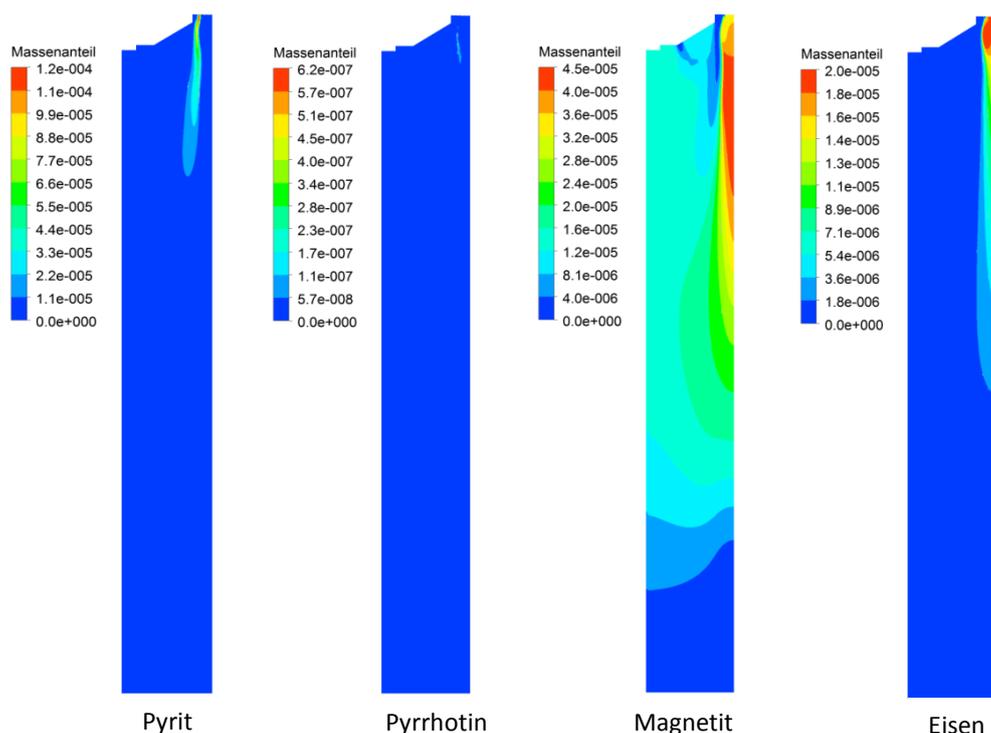


Abbildung 3–123: Massenanteile von Pyrit, Pyrrhotin, Magnetit und Eisen

Zuletzt werden die Ergebnisse für die schwefelhaltigen Gase vorgestellt. In Abbildung 3–124 sind die Konzentrationen von Schwefeldioxid, Schwefelmonoxid, Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid abgebildet. Direkt unter dem Brenner und im Zentrum der Flamme tritt Schwefeldioxid in Konzentrationen über 3000 ppm auf, in Richtung der Mittelachse nimmt die Konzentration dann ab auf 1000 ppm. Zur Wand hin liegen hier Werte zwischen 800 ppm und 1000 ppm vor. Im oberen Bereich sind die Konzentrationen niedriger durch die Frischluft vom Brenner. Im unteren Drittel ist die Konzentration deutlich geringer, was darauf zurückzuführen ist, dass die Lösung nicht vollständig konvergiert ist. Das Schwefeldioxid entsteht hauptsächlich in der Flamme und strömt dann nach unten, daher ist davon auszugehen, dass sich am Ende der Brennkammer Konzentrationen zwischen 800 ppm und 1000 ppm einstellen werden. Die zweite Kontur in Abbildung 3–124 zeigt die Ausbreitung von Schwefelmonoxid. Unter dem Brenner ist die Konzentration am höchsten mit bis zu 56 ppm und nimmt dann schnell ab. Schwefelmonoxid ist nur im oberen Drittel der Brennkammer in der Flamme zu finden. Durch den Sauerstoffüberschuss wird es schnell zu Schwefeldioxid oxidiert. Schwefelwasserstoff tritt ebenfalls nur in geringen Mengen auf von maximal 44 ppm auf. Es wird bei der Pyrolyse freigesetzt und kann bei Sauerstoffmangel aus Schwefeldioxid gebildet werden. Dies wurde bei den Simulationen und den Experimenten der Verbrennung bei unterstöchiometrischen Bedingungen im Flugstromreaktor gezeigt. Doch da in der Brennkammer ausreichend Sauerstoff verfügbar ist, läuft dieser Reaktionsweg hier quasi nicht ab und der Schwefelwasserstoff wird schnell zu Schwefeldioxid oxidiert. Direkt in der Flamme ist kein Schwefelwasserstoff vorhanden. Eine weitere wichtige Verbindung ist das Carbonylsulfid. Es tritt ebenfalls vorwiegend bei Sauerstoffmangel auf. Daher sind die berechneten Konzentrationen eher gering. Das Maximum liegt im oberen Bereich der Brennkammer mit 48 ppm. Im unteren Teil verschwindet das Carbonylsulfid, es reagiert letztendlich auch zu Schwefeldioxid.

Da in der Brennkammer überstöchiometrische Bedingungen herrschen, entstehen kaum korrosive Gase. Diese werden sofort oxidiert. Dieses Verhalten geben die Ergebnisse der

Simulation wieder. Die Ergebnisse zeigen, dass das Modell generell geeignet ist, dreidimensionale Simulationen von kohlestaubgefeuerten Brennkammern durchzuführen. Die Ergebnisse konnten nicht ausführlich validiert werden, da einerseits experimentelle Daten fehlen und andererseits die Simulation nicht konvergiert ist. Die Rechnung musste vorzeitig abgebrochen werden, da die Projektlaufzeit zu Ende ist und dieser Bericht angefertigt werden musste.

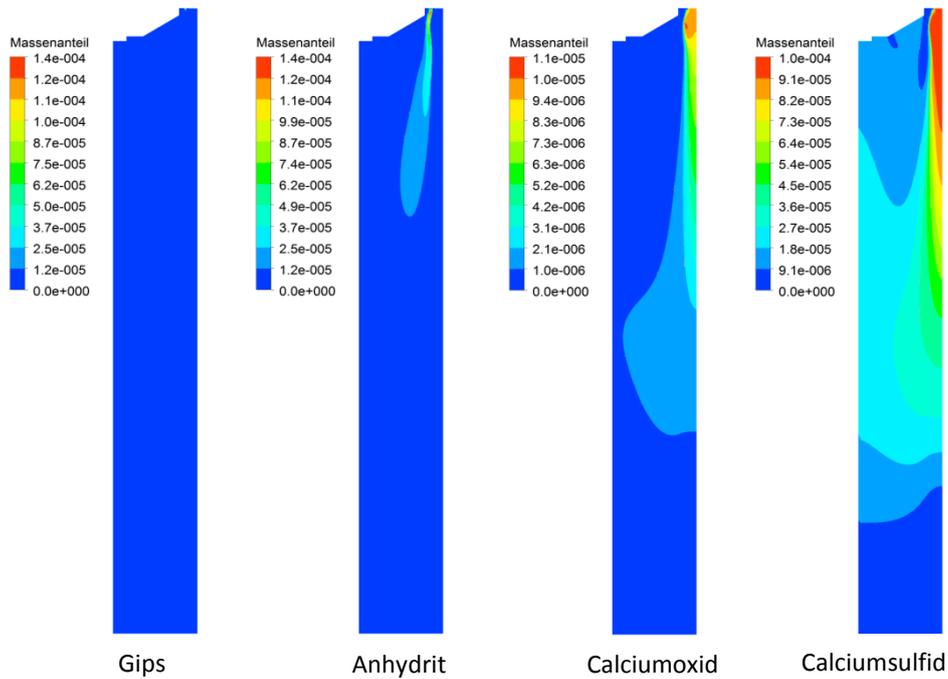


Abbildung 3–125: Massenanteile von Gips, Anhydrit, Calciumoxid, Calciumsulfat

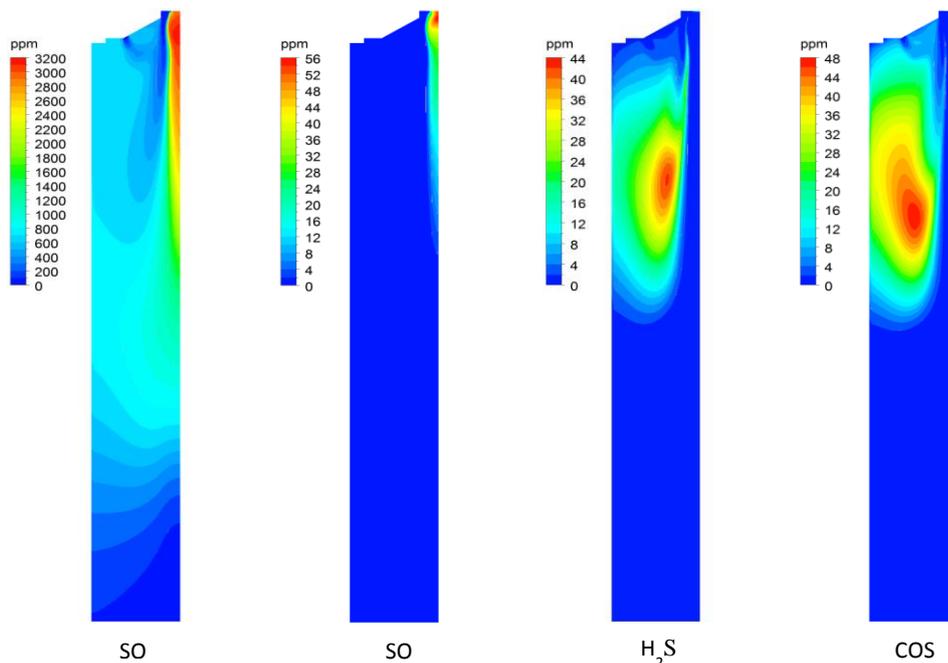


Abbildung 3–124: Konzentrationen von SO₂, SO, H₂S und COS

3.4.3.3 Großanlage: Block A

Zur Validierung des Modells anhand von Untersuchungen in einer Großanlage soll der schon benannte Block A (vgl. Kap. 3.1.4) herangezogen werden. Ziel der Simulation ist es, etwaige korrosive Atmosphären zu lokalisieren. Die Ergebnisse sollen anhand der experimentellen Untersuchungen bewertet werden. Aus Zeitmangel konnte jedoch die Simulation nicht beendet werden, es liegen keine vollständig konvergierten Ergebnisse vor. Daher ist eine vollständige Auswertung und Validierung der Simulation nicht möglich. Am Ende dieses Abschnittes werden einige Zwischenergebnisse vorgestellt. Davor werden das numerische Gitter und die Randbedingungen der Simulation erläutert.

Eine schematische Darstellung des Blocks ist Abbildung 3–25 zu entnehmen. Bei der Simulation wird nur der Strahlungsraum betrachtet, d.h. das Modell umfasst die Brennkammer bis zu der Querschnittsverjüngung vor den ersten konvektiven Heizflächen (grau hinterlegter Bereich in Abbildung 3–25). Als Grundlage für die Simulation wird ein stationärer Lastfall unter Volllast gewählt.

Die Grundfläche der Brennkammer beträgt ca. 15x15 m, die Höhe bis zu den ersten konvektiven Heizflächen etwas mehr als 39 m. Nach der Querschnittsverjüngung ist der Rauchgaskanal noch 10 m breit. Der Block verfügt über acht Brenner, die jeweils von einer Mühle versorgt werden. Die Brenner sind zwischen 20° und 31° bezogen auf die Seitenwand angestellt. Jeder Brenner verfügt über drei Kohlestaubzuführungen, die jeweils aus vier Öffnungen bestehen (vgl. Abbildung 3–126). Dazwischen sind zahlreiche Sekundärluftdüsen angeordnet. Einige sehr kleine Düsen wurden zu einem großen Inlet zusammengefasst, um eine bessere Vernetzbarkeit zu gewährleisten. Dabei wurden die Düsenflächen so gewählt, dass sich im Modell dieselben Austrittsgeschwindigkeiten wie im realen Fall einstellen. Wie in Abbildung 3–127 zu erkennen, wurden die Düsen und der Bereich um die Brenner mit einem sehr feinen, unstrukturierten Netz diskretisiert.

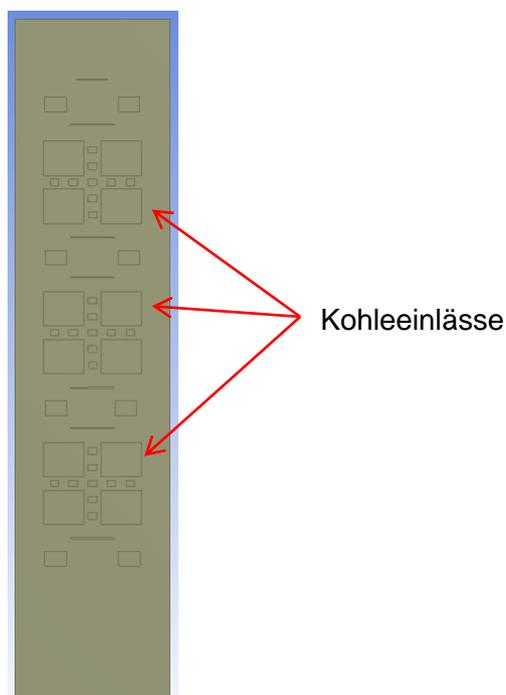


Abbildung 3–126: Schematische Darstellung eines Brenners

Kurz vor der Querschnittsverjüngung befinden sich die Rauchgasrücksaugeschächte. Dazwischen sitzen die Düsen der Ausbrandluft 1. Oberhalb der Einschnürung sind die Düsen

der Ausbrandluft 2 angebracht (vgl. Abbildung 3–127). Auch diese Ein- und Auslässe wurden teilweise unstrukturiert vernetzt, da hier eine höhere räumliche Auflösung angestrebt wurde. Das Netz besteht insgesamt aus 1,214 Millionen Zellen. Soweit möglich wurde die Brennkammer strukturiert vernetzt. Auf diese Weise wird im Vergleich zu einem unstrukturierten Netz eine geringere Anzahl an Gitterzellen benötigt und das Konvergenzverhalten der Simulation ist besser.

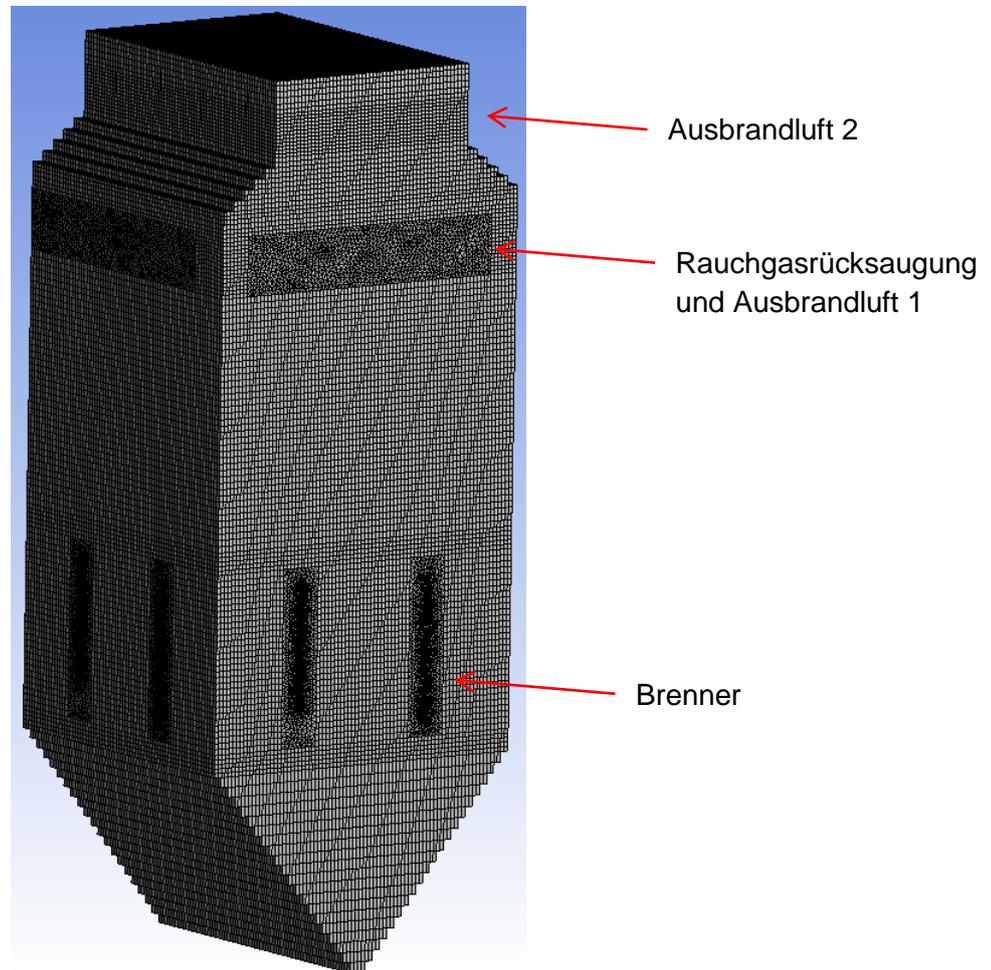


Abbildung 3–127: numerisches Gitter Block A

Im nächsten Abschnitt werden die Randbedingungen der Simulation kurz umrissen. Der Block besitzt zwei Heißluftventuris auf der linken und rechten Kesselseite. Hinter den Heißluftventuris wird die Rostluft abgezweigt und über zwei weitere Venturis von rechts und links dem Rost zugeführt. Die Mengenströme werden als Anteil vom Messbereichsendwert ausgegeben. Deshalb werden die Rostluft (links & rechts) und die Heißluft hinter LUV01 und 2 auf Basis der Venturi-Datenblätter berechnet. Bei der Überprüfung der Plausibilität anhand einer Kesselmessung ergibt sich, dass die berechneten Werte zu niedrig sind. Mit Hilfe der Ergebnisse der Kesselmessung und der Berechnung wird die geregelte Luftmenge zu $796.803 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bestimmt. Per Verbrennungsrechnung wird die Falschluff über den gesamten Kessel zu $335.869 \text{ Nm}^3/\text{h}$ berechnet. Das entspricht einem Anteil von 29,653 %. Die Bestimmung der Falschluff ist mit Unsicherheiten behaftet und vor allem die Aufteilung auf die Kesselöffnungen ist kaum möglich. Da ein Großteil der Falschluff den Mühlen zugeordnet werden kann, wird die gesamte Falschluffmenge auf die Mühlen und den Rost verteilt. Aus der Kesselmessung ist die ungefähre Falschluffmenge über den laufenden Mühlen bekannt. Die Falschluff über den Rost ergibt sich aus der Differenz. Die Luftmengen zu den einzelnen

Verbrauchern (Primärluft, Sekundärluft, ABL 1 und ABL 2) werden nicht gemessen und müssen anhand der Klappenstellungen abgeschätzt werden. Mit der Klappenstellung wird ein Widerstandsbeiwert bestimmt. Daraus lässt sich die Aufteilung des Volumenstroms einer Ebene zu den einzelnen Klappen bestimmen. Die Sekundärluft zu den Brennern muss nochmals auf die Düsen aufgeteilt werden. Insgesamt liegt über die gesamte Brennkammer ein Luftüberschuss vor. Die Luftzahl unterscheidet sich jedoch in den einzelnen Ebenen der Brennkammer. Tabelle 3-12 sind die errechneten Luftzahlen zu entnehmen.

Tabelle 3-12: Errechnete Luftzahlen in der Brennkammer

	λ
Oberhalb ABL 2	1,16
Oberhalb ABL 1	0,96
Oberhalb der Brenner	0,85
In der Brennebene	0,75
Gesamt	1,16

Der gesamte Kohlemassenstrom ergibt sich zu 96,68 kg/s. Die Aufteilung auf die Mühlen und die Ebenen der Brenner erfolgt auf Basis einer Mühlenmessung, wobei Mühle 4 im zu Grunde gelegten Betriebspunkt nicht in Betrieb ist. Die Mittelwerte aller Messungen werden zur Bestimmung der Randbedingungen verwendet. Es wurde der Traggasvolumenstrom, die Verteilung des Traggases, die Staubverteilung und eine Partikelgrößenverteilung bestimmt. Die Partikelgrößen für die Simulation werden nach dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Prinzip berechnet. Es ergeben sich folgende Werte: 8 μm , 55 μm , 109 μm und 188 μm . Die Elementaranalyse der Kohle sowie die Oxidanalyse der Asche sind Tabelle 3-13 zu entnehmen. Auf Basis der Oxidanalyse der Asche wird mit dem Programm A2M eine Mineralverteilung der Rohkohle berechnet. Der Massenanteil von Pyrit beträgt demnach 0,2399 Ma.-% und der Anteil von Gips ist 0,7733 Ma.-%.

Tabelle 3-13: Kohledaten Block A

	[kg i/kg Kohle] _{roh}		Gew.-% der Oxide
C (total)	0,28702	K ₂ O	0,25
C (fix)	0,24022	Na ₂ O	0,53
C (flüchtig)	0,04680	CaO	37,56
H	0,02029	MgO	7,43
N	0,00317	Al ₂ O ₃	2,24
S	0,00584	SiO ₂	27,87
O	0,09785	Fe ₂ O ₃	10,2
Wasser	0,53704	SO ₃	12,6
Asche	0,04880	Cl	0,01
Summe	1,00000		

Da die Wandtemperatur der Brennkammer nicht bekannt ist, muss hierfür eine geeignete Annahme getroffen werden. Über die Wärmemenge, die über die Wände an das Wasser und den Dampf übertragen werden (229,83 MW), wird iterativ eine konstante Wandtemperatur

von 850 K bestimmt. Dabei wird der in der Simulation errechnete Wert mit dem realen Wert verglichen und die Wandtemperatur solange korrigiert, bis die beiden Werte übereinstimmen.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulation vorgestellt. Als erstes werden die Geschwindigkeiten der Strömung und die Temperatur in verschiedenen Ebenen in der Brennkammer von Block A dargestellt. Abbildung 3–128 gibt einen Überblick über die horizontalen Ebenen, die für die Auswertung genutzt werden. Die Höhenangaben beziehen sich auf den vertikalen Abstand der jeweiligen Ebene von der Unterkante des Trichters. Das Strömungs- sowie das Temperaturfeld werden in einer Basissimulation mit dem Verbrennungsmechanismus, aber ohne den detaillierten Mechanismus der Mineralumwandlung berechnet. Die Geschwindigkeiten und die Temperatur sind daher Ergebnisse der Basissimulation. Abbildung 3–129 zeigt die Geschwindigkeit auf Höhe der Brenner in vier Ebenen. Man erkennt die Anstellung der Brenner in Richtung der Mittelachse der Brennkammer. Dadurch bildet sich eine kreisförmige Strömung aus. Brenner 4 ist nicht in Betrieb und wird nur mit einer kleinen Menge Luft zur Kühlung beaufschlagt. Dadurch verschiebt sich die Strömung in Richtung Brenner 4. In den Abbildungen sitzt Brenner 4 an der linken Seite oben. Die Düsenaustrittsgeschwindigkeiten liegen zwischen 35 m/s und 60 m/s. Abbildung 3–130 zeigt die Geschwindigkeit in den beiden oberen Ebenen. Hier herrscht keine kreisförmige Strömung mehr, die axiale Komponente der Geschwindigkeit überwiegt. In der linken Graphik sind die Rauchgasrücksaugungen zu erkennen. Hier wird Rauchgas von den Mühlen angesaugt. Dies erkennt man an der höheren Geschwindigkeitsamplitude von 35 m/s bis 40 m/s. Die Strömungsrichtung ist senkrecht zur Wand nach außen. Zwischen den Rücksaugeschächten liegen die Düsen der Ausbrandluft 1. Hier ist die Strömungsrichtung ebenfalls senkrecht zur Wand, aber nach innen. Die rechte Graphik zeigt die oberste Ebene. Hier sitzen die Düsen der Ausbrandluft 2. Es treten hohe Austrittsgeschwindigkeiten von bis zu 65 m/s auf.

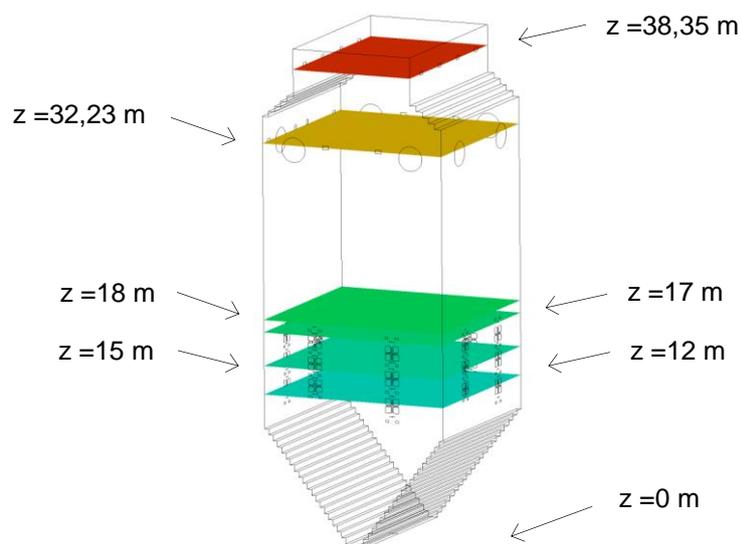


Abbildung 3–128: horizontale Ebenen für die Auswertung

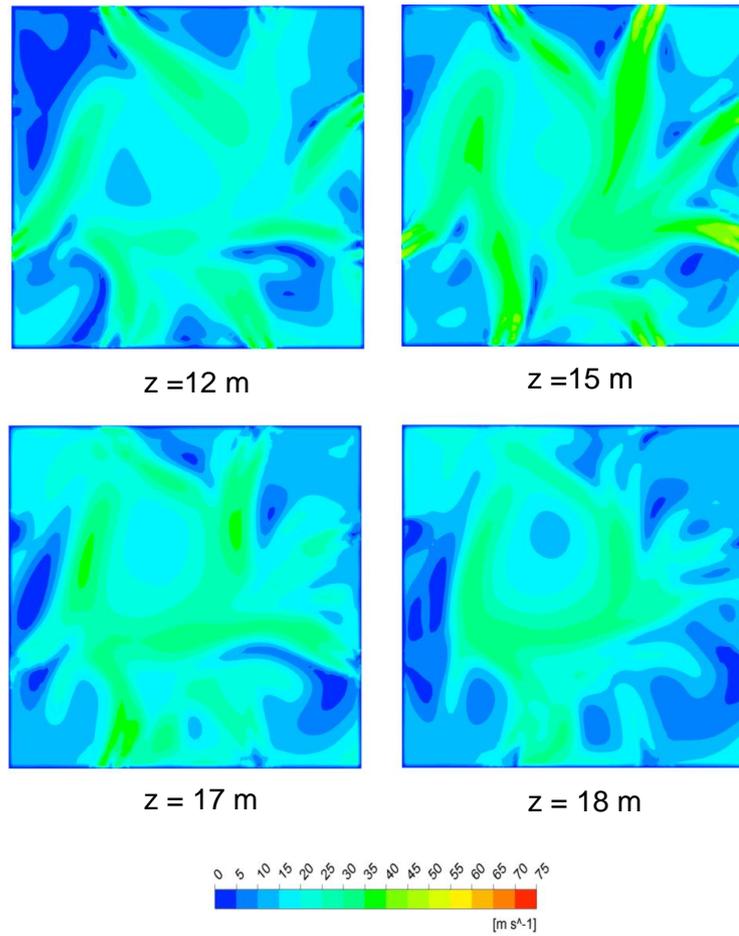


Abbildung 3–129: Geschwindigkeit in horizontalen Ebenen

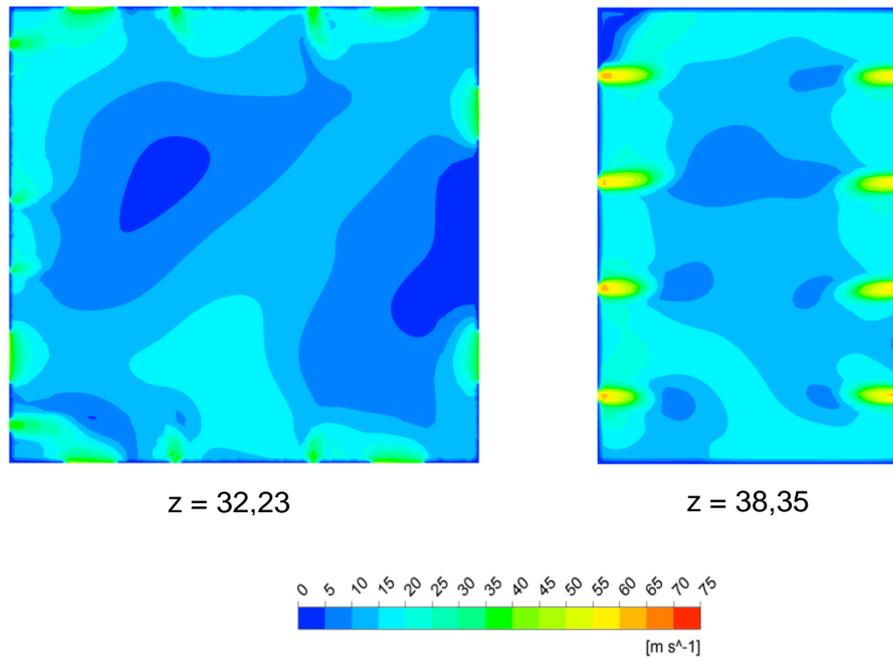


Abbildung 3–130: Geschwindigkeit in den oberen horizontalen Ebenen

In Abbildung 3–131 ist die Temperatur in den horizontalen Ebenen und in einer vertikalen Ebene entlang der Mittelachse abgebildet. Im unteren Bereich ist die Temperatur niedrig, zwischen 570 K und 1000 K, da die Rostluft mit 563 K von unten zugeführt wird. Oberhalb des Trichters steigt die Temperatur schnell über 1000 K. Hier findet die Verbrennung statt. Die Höchstwerte betragen knapp 1700 K im Zentrum der Brennkammer. Am oberen Ende fällt die Temperatur wieder etwas, da hier die Ausrandluft mit 563 K eingedüst wird. In den Ebenen auf Höhe der Brenner erkennt man die Eingangsströme des Kohlestaubs mit 400 K und der Sekundärlüfte mit 563 K. Die Wände haben eine konstante Temperatur von 850 K, da diese als Randbedingung vorgegeben ist. Da Brenner 4 nicht in Betrieb ist, verschieben sich die hohen Temperaturen in Richtung Brenner 4. In der Abbildung befindet sich der Brenner an der rechten Seite an vorderer Position. Man erkennt die kleine Menge Kühlluft, die durch den Brenner geleitet wird, als kalte Stellen nahe der Wand. Es liegen keine Messdaten für eine Validierung des Geschwindigkeits- sowie des Temperaturfeldes vor. Die Ergebnisse der Basissimulation erscheinen jedoch plausibel und können als Grundlage für die Simulation mit dem detaillierten Mechanismus verwendet werden. Die Güte der Basissimulation ist von großer Wichtigkeit, da im zweiten Rechenschritt nur die Reaktionen neu berechnet werden, das heißt, die Geschwindigkeiten und die Temperatur werden nicht

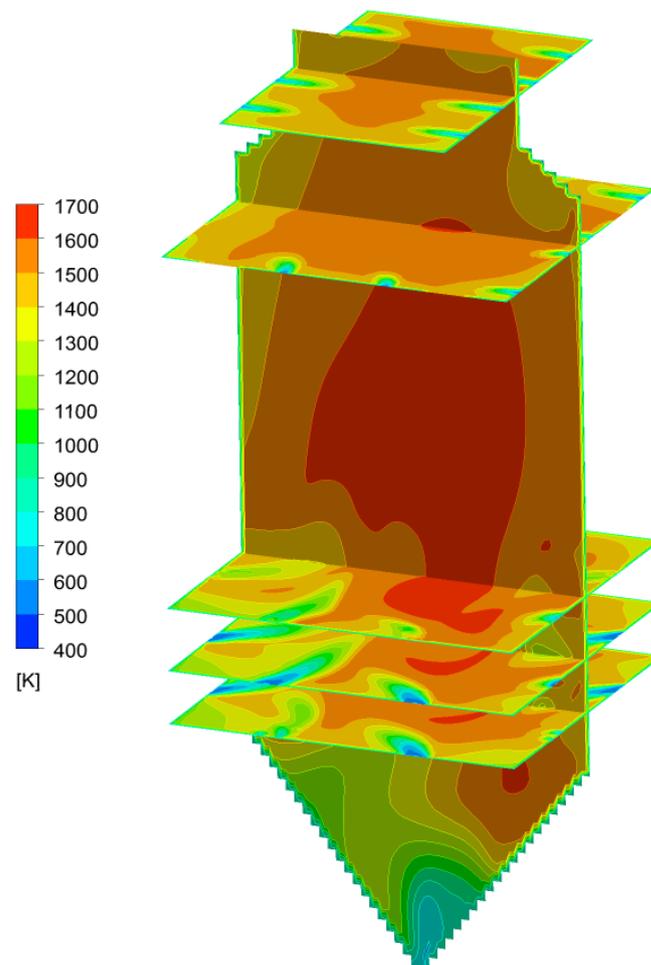


Abbildung 3–131: Temperatur in der Brennkammer von Block A

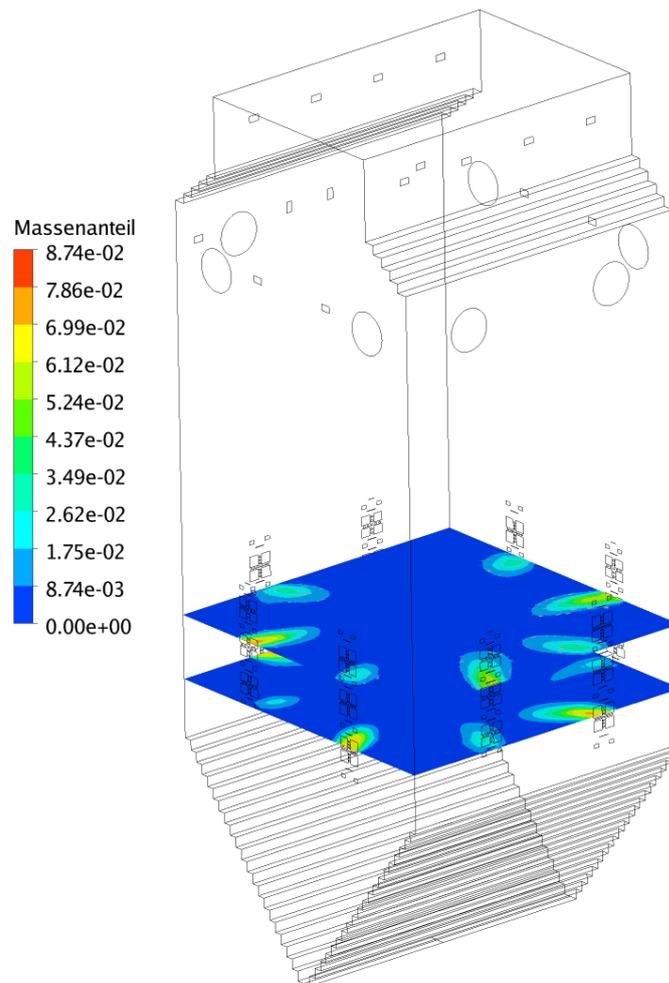


Abbildung 3–132: Massenanteile von Kohle 12 m und 15 m über dem Trichter

erneut berechnet. Da die Randbedingungen nicht verändert werden und die Strömung ansonsten nur durch die Temperatur beeinflusst wird, muss das Strömungsfeld nicht zweimal berechnet werden. Das Temperaturfeld wiederum ist durch die Kohleverbrennung bestimmt. Die Mineralumwandlung und die Reaktionen der Schwefelspezies in der Gasphase beeinflussen die Temperatur nicht wesentlich. Dieses Vorgehen lieferte bei der Simulation des Flugstromreaktors und der Brennkammer des EST gute Ergebnisse.

Für die Konzentrationen der Gase sowie der Massenanteile der Feststoffe liegen noch keine vollständig konvergierten Ergebnisse aus der detaillierten Simulation vor. Es können lediglich einige Zwischenergebnisse dargestellt werden. In Abbildung 3–132 ist der Massenanteil der Kohle in den horizontalen Ebenen 12 m und 15 m über dem Trichter zu sehen. Der Umriss der Brennkammer verdeutlicht die Lage der Brenner und der Luftdüsen. Man erkennt auf Höhe der Brenner die in die Brennkammer eintretende Kohle. Durch die Pyrolyse zerfällt die Kohle und der Massenanteil nimmt schnell ab. Aus der Kohle entstehen Koks und verschiedene Gase. Die Ergebnisse für die Mineralumwandlung erscheinen zum derzeitigen Stand der Simulation plausibel. In Abbildung 3–133 sind beispielhaft die Massenanteile von Pyrit, Pyrrhotin, Eisen und Magnetit in zwei horizontalen Ebenen 12 m und 15 m über dem Trichter dargestellt. Der Pyrit tritt zusammen mit der Kohle in die Brennkammer ein und unterläuft den Zersetzungsreaktionen. Daher nimmt der Massenanteil schnell ab. Über den einen Reaktionsweg entsteht Magnetit. Der Massenanteil von Magnetit ist in Abbildung 3–133 unten rechts zu sehen. In den Ebenen ist eine deutliche Menge Magnetit zu erkennen. Der andere Reaktionsweg führt über Pyrrhotin zu Eisen. Der Massenanteil von Pyrrhotin ist

in der linken oberen Abbildung dargestellt. Da es sich nur um ein Zwischenprodukt handelt, bleibt der Massenanteil von Pyrrhotin etwas kleiner als der von Eisen und Magnetit. Auf Grund der insgesamt überstöchiometrischen Bedingungen würde das Eisen zu Eisenoxiden oxidiert werden, doch sind diese Reaktionen nicht implementiert. Daher nimmt der Massenanteil von Eisen ähnlich große Werte wie der von Magnetit an und das Eisen verteilt sich mit der Strömung in der Brennkammer. Die Sauerstoff-Konzentration in der Brennkammer sieht beim derzeitigen Stand der Simulation ebenfalls plausibel aus (vgl. Abbildung 3–134). In der linken oberen Kontur ist die Konzentration in der horizontalen Ebene 10 m über dem Trichterende dargestellt. Die Ebene liegt etwas unter den Brennern, daher ist in Nähe der Wände noch kein Sauerstoff zu erkennen. Der Sauerstoff im Zentrum resultiert aus der von unten dem Trichter zugeführten Rostluft. In der nächsten Kontur (12 m über dem Trichter) sind die Primär- und Sekundärlüfte von den Brennern zu erkennen. Im Zentrum ist weniger Sauerstoff wie im Bild zuvor zu sehen. Auf Grund der unterstöchiometrischen Bedingungen auf Höhe der Brenner nimmt die Konzentration von Sauerstoff nach Eintritt in die Brennkammer schnell ab. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den beiden anderen Konturen. Die Sauerstoff-Konzentration im Zentrum nimmt immer weiter ab. Direkt oberhalb der Brenner ist hier kein Sauerstoff mehr vorhanden.

Auf die Darstellung der Konzentrationen der anderen Gase wird hier aus den genannten Gründen verzichtet. Die Zwischenergebnisse der Mineralumwandlung sehen zum derzeitigen Stand vielversprechend aus, daher ist davon auszugehen, dass die Freisetzung korrosiver Gase ebenfalls korrekt berechnet wird. Das erweiterte ESTOS-Modell mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus kann dann etwaige korrosive Atmosphären bestimmen.

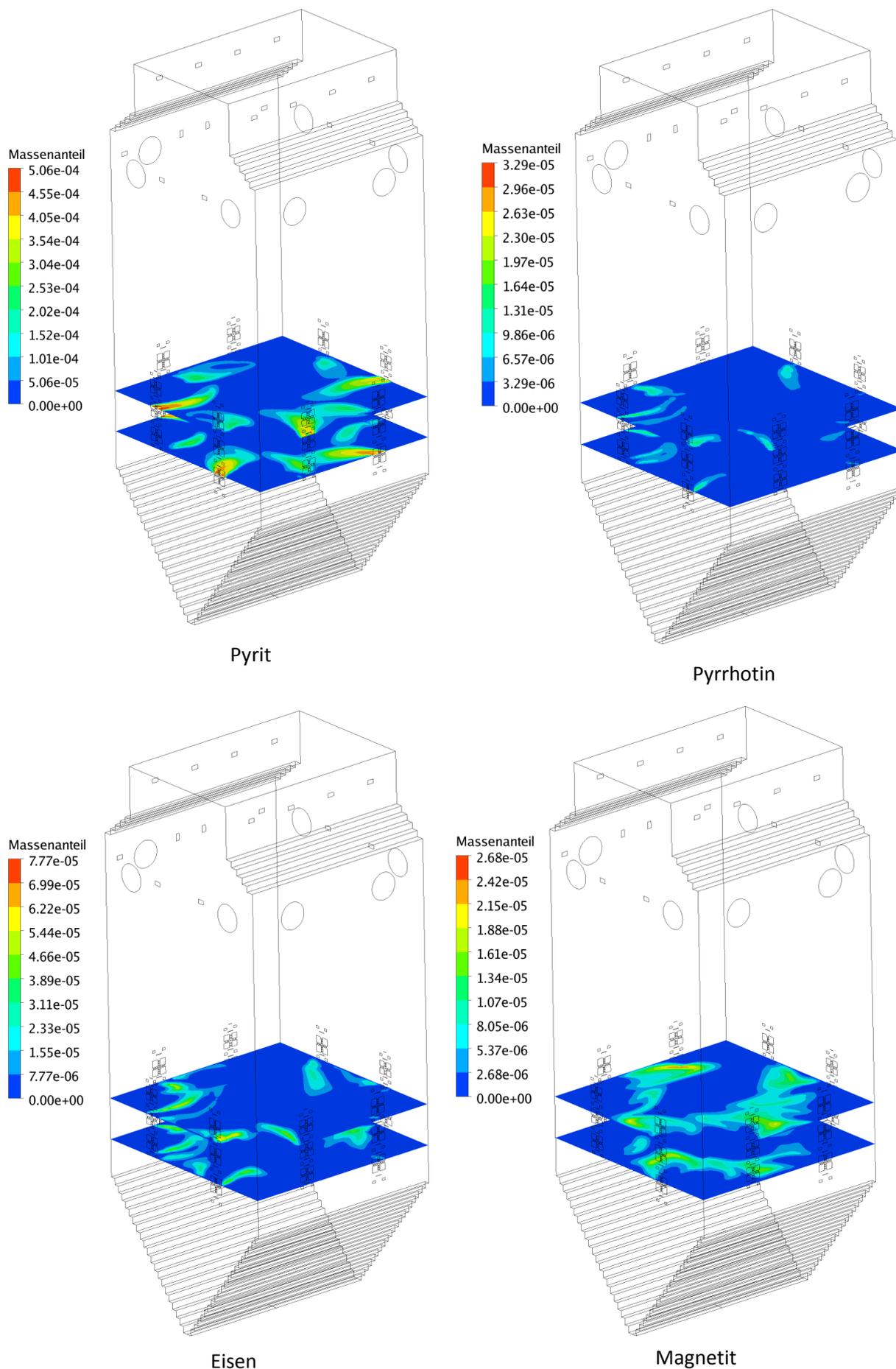


Abbildung 3–133: Massenanteile von Pyrit, Pyrrhotin, Eisen und Magnetit in horizontalen Ebenen 12 m und 15 m

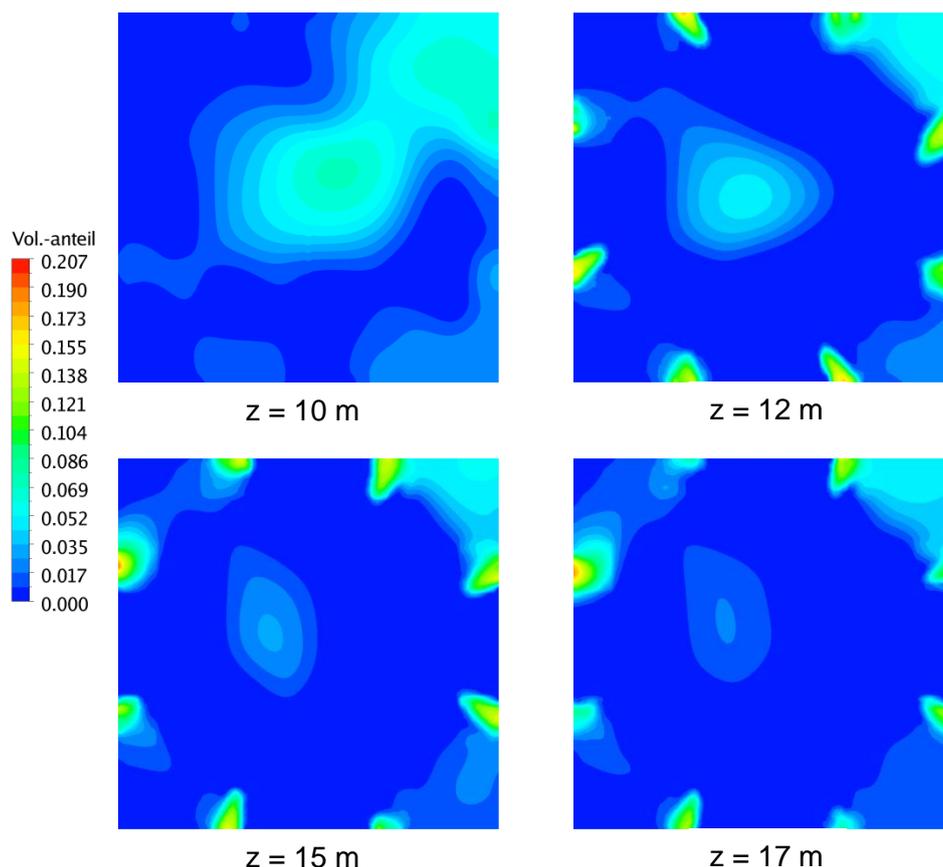


Abbildung 3–134: Konzentration von Sauerstoff in horizontalen Ebenen

3.4.4 Zusammenfassung AP4

Das bestehende Verbrennungsmodell ESTOS des EST wurde um einen Mechanismus der Mineralumwandlung schwefelhaltiger Mineralien erweitert. Dazu wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um relevante Mineralien, Reaktionen und Möglichkeiten der Modellbildung zu identifizieren. Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem der Gehalt der Mineralien in der Rohkohle bestimmt werden kann, sofern diese Information nicht aus Laboruntersuchungen vorliegt. Dies ist eine wichtige Randbedingung für die Simulation. Das Modell der Mineralumwandlungen wurde in ESTOS implementiert und getestet. Zur Validierung wurden Simulationen des Flugstromreaktors des EST, der 1 MW_{th}-Brennkammer des EST und der Brennkammer eines Großkraftwerks durchgeführt. Die Ergebnisse für den Flugstromreaktor und die 1 MW_{th}-Brennkammer sind zufriedenstellend. Es konnten die Gaskonzentrationen der korrosiven Gase berechnet werden. Für die Brennkammer des Großkraftwerks liegen zum Zeitpunkt der Erstellung des Berichts keine endgültigen Ergebnisse vor, doch versprechen die aufgezeigten Zwischenergebnisse, die Gasatmosphären richtig vorhersagen zu können.

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Durch Verzögerungen bei der Durchführung der Messkampagnen wurde es erforderlich, das Projekt kostenneutral um zwei Monate zu verlängern. Durch diese Verlängerung konnte der Rückstand aufgeholt werden und die geplanten Untersuchungen und Modellierungen durchgeführt werden.

Das Forschungspersonal wurde stets in erforderlichem Umfang eingesetzt, so dass das vorgesehene Budget eingehalten werden kann. Insgesamt waren die Arbeiten angemessen und notwendig, um die Forschungsziele zu erreichen.

5 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Verwertung der im IGF-Projekt erarbeiteten Ergebnisse erfolgt auf den in der Industrie üblichen Wegen. Die entsprechenden Maßnahmen sind in Tabelle 5-1 zusammengestellt.

Tabelle 5-1: Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Information des projektbegleitenden Ausschusses (PbA)	Diskussion der Forschungsergebnisse, Versuchsplanung, Transfer in Industrie	PbA-Sitzung	21.02.2013 09.07.2013 29.01.2014 17.07.2014 26.03.2015 25.06.2015
Vortrag in DVV-Fachgremien	Information der Unternehmen im Bereich Verbrennung und Feuerungen	DVV-Fachausschusssitzung	15.11.2013 14.11.2014
Veröffentlichung im Internet	Forschungsthema bekannt machen	www.est.tu-darmstadt.de, www.luat.uni-duisburg-essen.de	spätestens 4 Monate nach Projektende
Posterpräsentationen auf Tagungen	Information der Fachöffentlichkeit	Industrial Furnaces and Boilers - 10th European Conference	07.-10.04.2015
Vorträge auf Tagungen	Information der Fachöffentlichkeit	27. Deutscher Flammentag	16.-17.09.2015
Ausbildung	Ausbildung von Ingenieuren	Vorlesungen an der TU Darmstadt "Energie und Klimaschutz" und "Mehrphasenströmungen"	ab 2014
Ausbildung	Ausbildung von Ingenieuren	EST: 1 Masterarbeit und 8 Bachelorarbeiten	2013-2015
Ausbildung	Ausbildung von Ingenieuren	Vorlesungen an der Universität Duisburg-Essen	ab 2014

6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen

Der Einsatz von Online-Korrosionssonden ermöglicht die zeitaufgelöste Erfassung der rauchgasseitigen Hochtemperaturkorrosion in Dampferzeugern. Bei einer Veränderung der Betriebsweise des Dampferzeugers kann anhand von Korrosionsmessungen der Einfluss der geänderten Betriebsweise 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. Ist die Korrosionsbelastung des Dampferzeugers als „hoch“ zu bewerten, können die Korrosionsmessungen zur Abschätzung der verbleibenden Bauteillebensdauer und zur Planung von Revisions- und Reparaturstillständen genutzt 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 Maßnahmen beurteilt werden.

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.

7 Veröffentlichungen

Im Rahmen des Projektes entstanden folgende Konferenzbeiträge:

Josef Langen, Jochen Ströhle, Bernd Epple: „Online Measurement of High Temperature Corrosion due to Combustion of Solid Fuels in an Entrained Flow Reactor“, Industrial Furnaces and Boilers, Porto 2015

Josef Langen, Jochen Ströhle, Bernd Epple: „Weiterentwicklung von Korrosionsmesssystemen zur Online-Messung rauchgasseitiger Verdampferwandkorrosion“, 27. Deutscher Flammentag, Clausthal-Zellerfeld 2015

8 Angaben über gewerbliche Schutzrechte

Im Rahmen des Projektes wurden keine Schutzrechte angemeldet.

9 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 17567 ZN der Forschungsvereinigung „Deutsche Vereinigung für Verbrennungsforschung e.V.“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

10 Literaturverzeichnis

1. Broström, M., et al., Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler. *Fuel Processing Technology*, 2007. 88(11): p. 1171-1177.
2. Kahlert, J., F. Wutzler, and 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, 2008. 88(6).
3. Warnecke, R., 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“, 2009: Stuttgart.
4. Reichel, H.H., Fireside corrosion in German fossil-fuel fired power plants. Appearance, mechanism and causes. *Materials and Corrosion*, 1988. 39(2): p. 54-63.
5. Mrowec, S., Mechanism of high-temperature sulphide corrosion of metals and alloys. *Materials and Corrosion*, 1980. 31(5): p. 371-386.
6. Nielsen, H., et al., The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Progress in energy and combustion science*, 2000. 26(3): p. 283-298.
7. Chang, Y.-N. and F.-I. Wei, High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys. *Journal of materials science*, 1991. 26(14): p. 3693-3698.
8. Nelson, W. and C. Cain, Corrosion of superheaters and reheaters of pulverized-coal-fired boilers, II. *Trans ASME*, 1961. 10: p. 468-74.
9. Hamann, C.H. and W. Vielstich, *Elektrochemie*. 2005: John Wiley & Sons Australia, Limited.
10. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. 1980: Wiley New York.
11. Stern, M. and A.L. Geary, Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of The Electrochemical Society*, 1957. 104(1): p. 56-63.
12. Rammelt, U., *Die elektrochemische Impedanzspektroskopie in der Korrosionsforschung*. Habilitationsschrift, TU Dresden, 1991.
13. Iverson, W.P., *Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys*, 1968, DTIC Document.
14. Waldmann, B., *Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung*. Dissertation, Universität Augsburg, 2007.
15. Waldmann, B., et al. Corrosion monitoring in waste-to-energy plants. in *Proceedings EUROCORR*. 2008.
16. Alonso Herranz, E., *Short-term measurement of high-temperature chlorine-induced corrosion and agglomeration during biomass and waste combustion*. Dissertation, TU München, 2011.

17. Maisch, S., Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern in Müllverbrennungsanlagen mittels Charakterisierung der deponierten Partikel und elektrochemischer Online-Messungen. Dissertation, Universität Augsburg, 2011.
18. Hjörnhede, A., Use of on-line corrosion probes in waste fired boilers, in VDI Fachkonferenz „Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, 2009: Stuttgart.
19. Schettler, D., On-line Monitoring of High-temperature Corrosion from Superheater Materials. VGB PowerTech 6, 2003: p. 94-100.
20. Schettler, D., et al., Online-Messung der Hochtemperaturkorrosion von Kesselrohrwerkstoffen in industriellen Grossfeuerungsanlagen. VDI BERICHTE, 2005. 1888: p. 303.
21. Schroer, K., K. Görner, and D. Schettler, Einsatz einer Online-Korrosionsmesssonde bei der thermischen Abfallbehandlung. Thermische Abfallbehandlung, 2006. 11: p. 113-125.
22. Zorbach, I.S., Entwicklung einer Sonde zur Online-Messung von Verdampferwandkorrosion. Dissertation, TU Darmstadt, 2013.
23. Zorbach, I., et al., Betriebserfahrungen mit Online-Korrosionssonden zur Vermeidung von Feuerraumwandkorrosion in Kohlekraftwerken, in VGB Fachtagung "Brennstofftechnik und Feuerungen", 2012: Kassel.
24. Cottis, R., S. Turgoose, and R. Neuman, Corrosion testing made easy: impedance and noise analysis. 1999.
25. Tan, Y., S. Bailey, and B. Kinsella, The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA). Corrosion Science, 1996. 38(10): p. 1681-1695.
26. Bierwagen, G.P., Calculation of noise resistance from simultaneous electrochemical voltage and current noise data. Journal of The Electrochemical Society, 1994. 141(11): p. L155-L157.
27. Gusmano, G., et al., Electrochemical noise resistance as a tool for corrosion rate prediction. Corrosion, 1997. 53(11): p. 860-868.
28. Brosius, F., Korrelationen, Manual: Mannheim.
29. Tan, Y.-J., Interpreting electrochemical noise resistance as a statistical linear polarisation resistance. Journal of corrosion science and engineering, 1999. 1: p. 1-1.
30. Brosius, F., Autokorrelation und Kreuzkorrelation, Manual: Mannheim.
31. Chen, J. and W. Bogaerts, The physical meaning of noise resistance. Corrosion Science, 1995. 37(11): p. 1839-1842.
32. Aballe, A., et al., Measurement of the noise resistance for corrosion applications. Corrosion, 2001. 57(1): p. 35-42.
33. Paktunc, A.D., MODAN: an interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition Computers & Geosciences 1998. 24(5): p. 425-431.
34. Posch, M. and D. Kurz, A2M - A program to compute all possible mineral modes from geochemical analyses. Computers & Geosciences 2007. 33(4): p. 563-572.

35. Ritz, M. and Z. Klika, Determination of minerals in coal by methods based on the recalculation of the bulk chemical analyses. *Acta Geodyn. Geomater.*, 2010. 7(4): p. 453-460.
36. Maffei, T., et al., A predictive kinetic model of sulfur release from coal. *Fuel*, 2012. 91: p. 213-223.
37. Tomeczek, J. and H. Palugniok, Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion. *Fuel*, 2002. 81: p. 1251-1258.
38. Shao, D., et al., Behavior of sulfur during coal pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1994. 30: p. 91-100.
39. Coburn, T.T., et al., Tests of a Mechanism for H₂S Release during Coal Pyrolysis. 1991 International Conference on Coal Science, 1991.
40. Sulphur Mechanism Extension to the Leeds Methane Oxidation Mechanism. Available from: <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>.
41. Xiaofeng, C., Development of a detailed reaction mechanism for the description of sulfur chemistry in coal-fired furnace. Masterthesis, TU Darmstadt, 2010.
42. Ströhle, J., et al., Validation of a Detailed Reaction Mechanism for Sulfur Species in Coal Combustion. *Combustion Science and Technology*, 2014. 186(4-5): p. 540-551.
43. Smith, G.P.G., D. M.; Frenklach, M.; Moriarty, N. W.; Eiteneer, Boris; . GRI-MECH 3.0. [cited 2015 30.06.2015]; Available from: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
44. Tanaka, H., Thermal analysis and kinetics of solid state reactions, in *Thermochimica Acta* 1995. p. 29-44.
45. Magda, A., et al., 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. Bozic, O., Numerische Simulation der Mineralumwandlung in Kohlestaubfeuerungen. Dissertation, TU Braunschweig, 2001.

11 Anhang

11.1 Brennstoffdaten

Tabelle 11-1: Oxidanalyse Calenturitas

	[Gew.%]
Na ₂ O	0,91
K ₂ O	2,29
CaO	1,65
MgO	1,41
Al ₂ O ₃	22
SiO ₂	59,6
Fe ₂ O ₃	10,2
TiO ₂	1,01
SO ₃	0,93

11.2 Gasphasen-Reaktionsmechanismus

REACTIONS CONSIDERED				(k = A T ^{**b} exp(-E/RT))		
			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.	$O+CH_2OH \rightleftharpoons OH+CH_2O$		1.00E+13	0.0	0.0
14.	$O_2+CO \rightleftharpoons O+CO_2$		2.50E+12	0.0	47800.0
15.	$O_2+CH_2O \rightleftharpoons HO_2+HCO$		1.00E+14	0.0	40000.0
16.	$H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$		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.	$H+2O_2 \rightleftharpoons HO_2+O_2$		3.00E+20	-1.7	0.0
18.	$H+O_2+H_2O \rightleftharpoons HO_2+H_2O$		9.38E+18	-0.8	0.0
19.	$H+O_2+N_2 \rightleftharpoons HO_2+N_2$		3.75E+20	-1.7	0.0
20.	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$		8.30E+13	0.0	14413.0
21.	$2H+M \rightleftharpoons H_2+M$		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.	$2H+H_2 \rightleftharpoons 2H_2$		9.00E+16	-0.6	0.0
23.	$2H+H_2O \rightleftharpoons H_2+H_2O$		6.00E+19	-1.2	0.0
24.	$2H+CO_2 \rightleftharpoons H_2+CO_2$		5.50E+20	-2.0	0.0
25.	$H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$		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.	$H+HO_2 \rightleftharpoons O+H_2O$		3.97E+12	0.0	671.0
27.	$H+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2$		2.80E+13	0.0	1068.0
28.	$H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$		1.34E+14	0.0	635.0
29.	$H+CH_2 (+M) \rightleftharpoons CH_3 (+M)$		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.	$H+CH_3 (+M) \rightleftharpoons CH_4 (+M)$		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.	$H+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+H_2$		6.60E+08	1.6	10840.0
32.	$H+HCO (+M) \rightleftharpoons CH_2O (+M)$		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.	$H+HCO \rightleftharpoons H_2+CO$		7.34E+13	0.0	0.0
34.	$H+CH_2O (+M) \rightleftharpoons CH_2OH (+M)$		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.	$H+CH_2O \rightleftharpoons HCO+H_2$		2.30E+10	1.1	3275.0

36.	$H+CH_2OH \rightleftharpoons H_2+CH_2O$		2.00E+13	0.0	0.0
37.	$H+CH_2OH \rightleftharpoons OH+CH_3$		1.20E+13	0.0	0.0
38.	$H+CH_2OH \rightleftharpoons CH_2(S)+H_2O$		6.00E+12	0.0	0.0
39.	$H_2+CO(+M) \rightleftharpoons CH_2O(+M)$		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.	$OH+H_2 \rightleftharpoons H+H_2O$		2.16E+08	1.5	3430.0
41.	$2OH \rightleftharpoons O+H_2O$		3.57E+04	2.4	-2110.0
42.	$OH+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2O$		2.90E+13	0.0	-500.0
43.	$OH+CH_2 \rightleftharpoons H+CH_2O$		2.00E+13	0.0	0.0
44.	$OH+CH_2(S) \rightleftharpoons H+CH_2O$		3.00E+13	0.0	0.0
45.	$OH+CH_3 \rightleftharpoons CH_2+H_2O$		5.60E+07	1.6	5420.0
46.	$OH+CH_3 \rightleftharpoons CH_2(S)+H_2O$		2.50E+13	0.0	0.0
47.	$OH+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+H_2O$		1.00E+08	1.6	3120.0
48.	$OH+CO \rightleftharpoons H+CO_2$		4.76E+07	1.2	70.0
49.	$OH+HCO \rightleftharpoons H_2O+CO$		5.00E+13	0.0	0.0
50.	$OH+CH_2O \rightleftharpoons HCO+H_2O$		3.43E+09	1.2	-447.0
51.	$OH+CH_2OH \rightleftharpoons H_2O+CH_2O$		5.00E+12	0.0	0.0
52.	$HO_2+CH_2 \rightleftharpoons OH+CH_2O$		2.00E+13	0.0	0.0
53.	$HO_2+CH_3 \rightleftharpoons O_2+CH_4$		1.00E+12	0.0	0.0
54.	$HO_2+CO \rightleftharpoons OH+CO_2$		1.50E+14	0.0	23600.0
55.	$CH_2+O_2 \rightleftharpoons OH+HCO$		1.32E+13	0.0	1500.0
56.	$CH_2+H_2 \rightleftharpoons H+CH_3$		5.00E+05	2.0	7230.0
57.	$CH_2+CH_4 \rightleftharpoons 2CH_3$		2.46E+06	2.0	8270.0
58.	$CH_2(S)+N_2 \rightleftharpoons CH_2+N_2$		1.50E+13	0.0	600.0
59.	$CH_2(S)+O_2 \rightleftharpoons H+OH+CO$		2.80E+13	0.0	0.0
60.	$CH_2(S)+O_2 \rightleftharpoons CO+H_2O$		1.20E+13	0.0	0.0
61.	$CH_2(S)+H_2 \rightleftharpoons CH_3+H$		7.00E+13	0.0	0.0
62.	$CH_2(S)+H_2O \rightleftharpoons CH_2+H_2O$		3.00E+13	0.0	0.0
63.	$CH_2(S)+CH_4 \rightleftharpoons 2CH_3$		1.60E+13	0.0	-570.0
64.	$CH_2(S)+CO \rightleftharpoons CH_2+CO$		9.00E+12	0.0	0.0
65.	$CH_2(S)+CO_2 \rightleftharpoons CH_2+CO_2$		7.00E+12	0.0	0.0
66.	$CH_2(S)+CO_2 \rightleftharpoons CO+CH_2O$		1.40E+13	0.0	0.0
67.	$CH_3+O_2 \rightleftharpoons OH+CH_2O$		3.60E+10	0.0	8940.0
68.	$CH_3+HCO \rightleftharpoons CH_4+CO$		2.65E+13	0.0	0.0
69.	$CH_3+CH_2O \rightleftharpoons HCO+CH_4$		3.32E+03	2.8	5860.0
70.	$HCO+H_2O \rightleftharpoons H+CO+H_2O$		2.24E+18	-1.0	17000.0
71.	$HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M$		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.	$HCO+O_2 \rightleftharpoons HO_2+CO$		7.60E+12	0.0	400.0
73.	$CH_2OH+O_2 \rightleftharpoons HO_2+CH_2O$		1.80E+13	0.0	900.0
74.	$H_2S+M \rightleftharpoons S+H_2+M$		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.	$H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$		1.20E+07	2.1	350.0
76.	$H_2S+O \rightleftharpoons SH+OH$		7.50E+07	1.8	1460.0
77.	$H_2S+OH \rightleftharpoons SH+H_2O$		2.70E+12	0.0	0.0
78.	$H_2S+S \rightleftharpoons 2SH$		8.30E+13	0.0	3700.0
79.	$H_2S+S \rightleftharpoons HS_2+H$		2.00E+13	0.0	3723.8
80.	$S+H_2 \rightleftharpoons SH+H$		1.40E+14	0.0	9700.0
81.	$SH+O \rightleftharpoons H+SO$		1.00E+14	0.0	0.0
82.	$SH+OH \rightleftharpoons S+H_2O$		1.00E+13	0.0	0.0
83.	$SH+HO_2 \rightleftharpoons HSO+OH$		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

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