

Magel, G.; Kaiser, M. (2022)

**Wirkung schwefelbasierter Additive auf  
Korrosion und Verschmutzung**

19. VDI-Fachkonferenz Feuerung und Kessel  
– Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen  
am 21. und 22.06.2022, Regensburg

# Wirkung schwefelbasierter Additive auf Korrosion und Verschmutzung

Autoren:

Dr. Gabriele Magel, Dipl.-Ing. (FH) Marie Kaiser

Einführung .....	1
Ansätze zur Optimierung des Verbrennungsprozesses .....	2
Mechanismen von Verschmutzung und Korrosion.....	3
Funktion der schwefelbasierten Additive.....	4
Die Sulfatierungssonde als Bestandteil der Verfahrensführung.....	5
Fazit und Ausblick.....	8
Quellen .....	8

## Einführung

In Kraftwerken eingesetzte Festbrennstoffe enthalten in vielen Fällen Nebenkomponenten, die nicht (oder kaum) energetisch wirksam sind, die aber im Zuge der energetischen Umsetzung des Brennstoffs, also in der Feuerung und in den nachgelagerten Verfahrensschritten (z.B. Dampferzeuger), als Bestandteile des Rauchgases Auswirkungen auf die Prozesseigenschaften haben. Diese Nebenkomponenten werden summarisch als Aschen bezeichnet und liegen im Rauchgas gasförmig, flüssig oder fest vor. Im Zuge der Abkühlung des Rauchgases im Kessel finden Phasenübergänge und Reaktionen statt.

Je nach der Art und dem Anteil dieser Nebenkomponenten im Brennstoff ergeben sich unterschiedliche verfahrenstechnische Anforderungen. Das Ziel dabei ist, die Nebenkomponenten sollen sich auf den stabilen und bestimmungsgemäßen Betrieb des Hauptverfahrens, also den Kraftwerksprozess, möglichst wenig auswirken. Es geht somit um deren Einfluss auf u.a. die Verfügbarkeit, die Reisezeit und die Kosten- und Energieeffizienz.

Je nach Festbrennstoff können Nebenkomponenten sehr unterschiedliche, heterogene und auch schwankende Eigenschaften aufweisen. Dies betrifft insbesondere abfallartige Brennstoffe. Sofern die Eigenschaften eher stetig und mit geringer Schwankung auftreten, kann der Prozess meist gut darauf eingestellt werden. Dies ist typischerweise bei fossilen oder biogenen Festbrennstoffen der Fall.

Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf die Anforderungen in Kraftwerken mit besonders schwierigen Festbrennstoffen, also Müll, Altholz und Ersatzbrennstoffe, die überwiegend als Rostfeuerungen konzipiert sind (MVA, BMKW, EBS-Kraftwerk). Als Nebenkomponenten sind hier nahezu alle industriellen Produkte und geogenen Stoffe möglich. Anteile und Proportionen, Stückigkeit bzw. Partikelgröße, Verbundmerkmale (auch aus energetischer Sicht), Aggregatzustand, Phasen/Spezies und das Verhalten bei Erhitzung sind relevante Merkmale und geben fast jedem „Teil“ der Nebenkomponenten eine individuelle Eigenschaft.

Der vorliegende Beitrag befasst sich mit den Auswirkungen dieser Nebenkomponenten in Bezug auf Verschmutzung und Korrosion im Dampferzeuger von MVA, BMKW bzw. EBS-Kraftwerken. Damit ist hier derjenige Anteil der Nebenkomponenten relevant, der im Rauchgas transportiert wird. Der stoffliche Pfad zum Schlackeaustrag wird nicht einbezogen.

## **Ansätze zur Optimierung des Verbrennungsprozesses**

Die als Verschmutzung und Korrosion bezeichneten Auswirkungen der Nebenkomponenten haben in MVA, BMKW bzw. EBS-Kraftwerken das Potential, den Gesamtprozess erheblich zu beeinflussen. Einschränkung der Verfügbarkeit, Verkürzung der Reisezeit, Begrenzung der Energieeffizienz (bei Verstromung) und Erhöhung der Instandhaltungsaufwendungen sind mögliche Wirkungen. Dies hat starke betriebswirtschaftliche Auswirkungen. Entsprechend umfangreich sind die Bemühungen im Markt, durch geeignete Verfahrenstechnik entgegenzuwirken.

In diesem Sinne geeignete Maßnahmen stehen auf unterschiedlichen verfahrenstechnischen Ebenen zur Verfügung. Zunächst kann durch Konstruktionsmerkmale der Feuerung und des Dampferzeugers Einfluss genommen werden. Zudem kann die Betriebsweise (Feuerführung, Lastschwankungen etc.) angepasst werden oder spezifische, ortsbezogene technische Lösungen zum Einsatz kommen (u.a. Schutzschichten, online-Reinigung).

Diese verfahrenstechnischen Maßnahmen zur Eindämmung der Auswirkungen von Verschmutzung und Korrosion wirken in der Feuerung und auf den Wärmetauscheroberflächen des Dampferzeugers. Das gegebene stoffliche Inventar des Brennstoffs (inkl. seiner Nebenkomponenten) soll verfahrenstechnisch so „gelenkt“ werden, dass möglichst wenig ungewünschte Wirkungen entstehen, z.B. starke Verschmutzung und intensive Korrosion.

Die Wirkungen dieser Maßnahmen können durch Monitoring begleitet werden, also überwacht und beeinflusst durch Sonden und Sensoren [1] bis [6].

Die Heterogenität und geringe Konstanz der Eigenschaften von Abfallbrennstoffen erfordern es zudem, zielgenau die jeweils relevanten Merkmale des Brennstoffs, also auch seiner Nebenkomponenten, in guter zeitlicher Auflösung (z.B. pro Greifer), zu kennen. Hierfür eignet sich die In-Situ-Brennstoffdiagnose [7], [8] und [9]. Es handelt sich dabei um spezifisch eingesetzte Sensoren und Sonden, die, eingebettet in das Hauptverfahren, eine Art „kontinuierlicher Testverbrennung“ ermöglichen. Diese Instrumente wirken sich auch auf die Prozesstransparenz und die Homogenität der Prozesseigenschaften positiv aus.

Auf längeren Zeitachsen können die Eigenschaften von Abfallbrennstoffen nicht nur schwanken, sondern sich auch grundlegend verändern. Entsprechend müssen sich die verfahrenstechnischen Maßnahmen, auch in Bezug auf Verschmutzung und Korrosion, anpassen. Auch für diesen Zweck ist die In-Situ-Brennstoffdiagnose ein geeignetes Hilfsmittel.

Ergänzend zu den verfahrenstechnischen Antworten auf starke Verschmutzung oder Korrosion besteht die Möglichkeit das stoffliche Inventar des Brennstoffs nicht nur hinzunehmen, sondern sinnvoll zu ergänzen, also sog. Additive einzusetzen. Grundsätzlich gibt es drei Möglichkeiten der Additivzugabe: vor der Feuerung, im Zuge der Feuerung oder abströmseitig der Feuerung.

Mit Bezug auf Ursachen und Mechanismen des Anwachsens einer Verschmutzung und der Dynamik von Korrosion können Additive entweder als passive Verdünnung der stofflichen Zustände oder als Reaktand (im Rauchgas bzw. in den Belägen) genutzt werden. Das Spektrum der hier „nützlichen“ Stoffe ist breit und reicht von Wasser(dampf) über Oxide/Silikate bis hin zu schwefelbasierten Stoffen.

Um die Wirksamkeit bzw. die Wirkungsweise der Additive einordnen zu können, müssen die ablaufenden Prozesse im Rauchgas und in den Ablagerungen verstanden werden. Der Fokus

der nachfolgenden Ausführungen wird auf die schwefelbasierten Additive gelegt, da insbesondere diese eine positive Wirkung sowohl hinsichtlich Korrosion als auch Verschmutzung zeigen.

## Mechanismen von Verschmutzung und Korrosion

Die Ablagerung von Inhaltsstoffen des Rauchgases auf Wärmetauscheroberflächen ist wesentlicher Bestandteil dessen, was als Verschmutzung bezeichnet wird. Die Reaktion dieser Ablagerungen (und ggf. weiterer gasförmiger Komponenten) mit den Werkstoffen der Wärmetauscher wird als Korrosion bezeichnet. Verschmutzung ist also einerseits ein Wärmeflusswiderstand und andererseits Träger steiler Temperaturgradienten (und damit hoher Potentiale für chemische Reaktionen). Je nach Dicke der Verschmutzungsschicht und den damit verknüpften Temperaturen werden Stoffe selektiv abgeschieden (Kältefalle; Klebrigkeit) oder es verändern sich die Gefügeeigenschaften (u.a. Festigkeit und Porosität) durch Mineralreaktionen. Auch die bei der Korrosion gebildeten Korrosionsprodukte können die mechanischen Eigenschaften der Verschmutzungsschicht beeinflussen (blättereartige Schichten). Zudem können die Ablagerungen Gefügeverdichtung und Verhärtung durch Schmelzbildung infolge eutektischer Mischungsverhältnisse verursachen.

Verschmutzung und Korrosion zeigen somit wechselseitige Prägungen. Somit ist es nicht überraschend, dass bestimmte Additive sowohl die Verschmutzung als auch die Korrosion mindern helfen. Mit Bezug auf diese Wirkungsart von Additiven haben Schwefelverbindungen die höchste Relevanz.

Welche Wirkungen bedingen diese Eigenschaften?

Salze bilden einen erheblichen Anteil der Rauchgasinhaltsstoffe in MVA, BMKW bzw. EBS-Kraftwerken. Für die anionische Komponente der Salze gibt es verschiedene Spezies, wobei Chloride und Sulfate typischerweise die größten Anteile haben (neben Hydroxiden, Phosphaten, Carbonaten, Sulfiden etc.). Als Kationen dieser Salze dominieren Erdalkali- Alkali- und Schwermetallelemente. Je nach Kation-Anion Kombination ergeben sich unterschiedliche thermodynamische Eigenschaften (u.a. Dampfdruck, Sättigungstemperatur und Schmelztemperatur). Daran geknüpft sind selektive Verhaltensmuster eines jeweiligen Salzes, geprägt durch Phasenübergänge und Reaktionen. So sind alle diese Salze in beliebigen Proportionen zur Mischsalzbildung in der Lage. Damit ergeben sich auch eutektische Bedingungen, also Absenkung von Schmelztemperaturen (in Bezug auf die zu mischenden reinen Salze). Die Wirkung dieser Eigenschaften kann u.a. zu starker lokaler Anreicherung von bestimmten Salzen führen.

In der Summe dieser Eigenschaften ergibt sich, dass Chloride bei der Belagsbildung und bei der Korrosion wichtige und auch bedingende Merkmale „mitbringen“, also ungünstig sind und dass Sulfate dies eher nicht tun, also günstig sind. Einschränkend ist anzumerken, dass Mischsalze aus Chloriden und Sulfaten noch ungünstiger sein können, als reine Chloride. Also, die Welt der Salze ist komplex und keineswegs klar in schwarz-weiß oder gut-schlecht zu unterteilen.

Das im Brennstoff enthaltene Chlor ist eine Nebenkomponekte, die typischerweise in der Feuerung vollständig dem ursprünglichen Verbund (Spezies) entrissen wird, in die Gasphase übergeht (und damit in den Rauchgaspfad) und sich mit anderen Stoffen in oder nach der Feuerung neu verbindet. So bilden sich u.a. abhängig von den vorhandenen Reaktionspartnern Chloride oder HCl. Gebildetes HCl läuft typischerweise ohne weitere Reaktionen als Gas durch den Kessel. Der so gebundene Anteil des Brennstoff-Chlor beteiligt sich also nicht an den Prozessen der Verschmutzung und der Korrosion.

Der im Brennstoff enthaltene Schwefel wird teilweise, ähnlich wie beim Chlor, in der Feuerung zur Gasphase (oxidiert) und reagiert in und nach der Feuerung z.T. zu Salzen bzw. verbleibt im Rauchgas als SO<sub>2</sub> bzw. SO<sub>3</sub>. Der Anteil an SO<sub>2</sub> dominiert meist deutlich gegenüber SO<sub>3</sub>, aus

kinetischen und thermodynamischen Gründen. SO<sub>2</sub> verhält sich entlang des Rauchgasweges durch den Kessel ähnlich wie HCl (siehe oben), d.h. erreicht weitgehend ohne weitere Reaktionen das Kesselende. Demgegenüber reagiert SO<sub>3</sub> bevorzugt mit Chloriden (als Sulfatierung bezeichnet). Die Erfahrung aus MVA, BMKW und EBS-Kraftwerken zeigt, dass immer ausreichend Chloride im Rauchgas bzw. auf Belagsoberflächen präsent sind, sodass alles SO<sub>3</sub> daran abreagieren kann, also kein SO<sub>3</sub> das Kesselende erreicht. Damit hat der Taupunkt der Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O) in diesen Anlagen keine Relevanz.

Dieses Verhalten von SO<sub>3</sub> eröffnet die verfahrenstechnische Rolle von schwefelbasierten Additiven.

## Funktion der schwefelbasierten Additive

Die verfahrenstechnische Aufgabe lässt sich so formulieren: Möglichst alle Chloride, als fliegender Partikel (meist Aerosol) im Rauchgas bzw. als abgelagerter Partikel auf Wärmetauschoberflächen bzw. auf Verschmutzungsoberflächen mit ausreichend SO<sub>3</sub> zu „umspülen“, sodass die Sulfatierungsreaktion abläuft. Es wird somit ein Chlorid zu Sulfat, unter Einbindung von SO<sub>3</sub> und Abgabe von HCl (unter Beteiligung von Wasserdampf). Beispielsweise kann diese Sulfatierungsreaktion anhand eines NaCl-Partikels gezeigt werden:



Man kann die Wirkung dieser Verfahrenstechnik auch so umschreiben, dass das - ungünstigerweise - zunächst in und nach der Feuerung als Chlorid fixierte Chlor doch noch zu HCl wird, bevor es schädigende Wirkung bei Verschmutzung und Korrosion entfalten kann. Es erhöht sich also die - unschädliche - HCl-Fracht im Rauchgas. Diese Sulfatierungsreaktion läuft – abhängig von dem Anteil an SO<sub>3</sub> im Rauchgas – mit einer unterschiedlich hohen Geschwindigkeit ab [10], kann aber auch durch schwefelhaltige Additive beschleunigt werden. Dies ist insbesondere bei einer schnellen Belagsbildung hilfreich, damit die Sulfatierungsreaktion ablaufen kann, bevor eine weitere Überschüttung der Ablagerungen erfolgt.

Nebenbemerkung: Für die Verfahren der trockenen und quasitrockenen Rauchgasreinigung bringt die höhere HCl-Fracht auch eine Verbesserung der Abscheidefähigkeit von SO<sub>2</sub> mit sich, da das HCl benötigt wird, um - als Vorlaufreaktion - ausreichend Reaktivität (hygroskopische Eigenschaft von Calciumchlorid) für eine effektive SO<sub>2</sub>-Abscheidung bereitzustellen.

Besonders günstige verfahrenstechnische Merkmale ergeben sich also, wenn das Schwefeladditiv möglichst vollständig zu dem Gas SO<sub>3</sub> reagiert bzw. sich beim Erhitzen zersetzt. Dies ist für dreiwertige Schwefelsalze gegeben, wie z.B. Ammonium- oder Eisen(III)sulfat. Andere Optionen sind, „fertiges“ SO<sub>3</sub>-Gas (außerhalb des Kessels katalytisch gebildet) einzusetzen oder reduzierte Schwefelspezies (z.B. elementaren Schwefel) so zu oxidieren, dass sich ein hohes SO<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnis ergibt (z.B. mittels Schwefelbrenner).

Allen diesen Verfahren des Schwefeladditiveinsatzes ist gemein, dass sie speziell auf eine Anhebung der SO<sub>3</sub>-Fracht ausgerichtet sind und in oder nach der Feuerung platziert sind.

Auf diese Additive könnte man verzichten, wenn der Brennstoff bereits ausreichend Schwefel enthielte und dessen Spezies in der Feuerung zu einem möglichst hohen SO<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnis führen würde. Dann hätten Brennstoff und Feuerung für einen inhärenten Schutz vor starker Verschmutzung bzw. dynamischer Korrosion gesorgt. Dies ist aber meist nicht gegeben. Im Gegenteil, viele Abfallbrennstoffe weisen in der Tendenz der letzten Jahre höhere Chlorfrachten und niedrigere Schwefelfrachten auf, also genau die ungünstige Entwicklung. Den Brennstoff vor der Feuerung mit zusätzlichem Schwefel „anzureichern“ ist grundsätzlich möglich, wenn entsprechende Mengen an schwefelreicheren Brennstoffen zur Verfügung stehen und, z.B. im Bunker, ausreichend eingemischt werden. Ein solcher Brennstoff ist z.B. Klärschlamm. Demgegenüber wären z.B. Gipsplatten weniger geeignet, da eine Reaktion des so gebundenen

Schwefels (Calciumsulfat) zu Schwefelgasen weniger wahrscheinlich ist. Dabei ist es immer eine Frage der Feuerführung, ob sich aus den Schwefelspezies im Brennstoff  $\text{SO}_3$  bildet. Demnach zeigen Bemühungen, das Schwefelniveau im Brennstoff anzuheben, meist eine eher diffuse Wirkung in Bezug auf die Minderung von Verschmutzung und Korrosion. Die oben beschriebenen Verfahren der Zugabe in und nach der Feuerung sind demgegenüber meist zu bevorzugen.

Grundsätzlich sollte die Wahl des Additivs sorgfältig bedacht werden, damit die zugegebene Schwefelverbindung auch als  $\text{SO}_3$  im Rauchgas vorliegt. Im ungünstigen Fall wird aus dem Additiv nur  $\text{SO}_2$  gebildet, das keine positive Auswirkung auf Korrosion oder Verschmutzung aufweist, sondern nur die Menge der eingesetzten Betriebsmittel in der Rauchgasreinigung erhöht, bzw. die Kapazität der Rauchgasreinigungsanlage belastet.

Die Wahl eines geeigneten Additivs ist aber nur der erste Schritt. Damit ist noch nicht geklärt, in welchen Bereichen des Dampferzeugers  $\text{SO}_3$  zur Sulfatierung benötigt wird und in welchen Frachten es vorliegen sollte. Zur Umgehung dieser Fragen könnte man eine hohe  $\text{SO}_3$ -Fracht einstellen, also einen sicheren Überschuss an  $\text{SO}_3$ . Dies ist nicht empfehlenswert, da dies höhere Kosten bei der Additivbereitstellung verursacht und das „überschüssige“  $\text{SO}_3$  auch in der Rauchgasreinigung zusätzlichen Aufwand erzeugt. Zudem wäre besonders kritisch zu bewerten, dass auf diesem Wege der Taupunkt der Schwefelsäure wirksam wäre und Korrosion im Bereich der Rauchgasreinigung auslöst.

Für eine gute Verfahrensführung der Schwefeladditive ist also die - zumindest angenäherte - Kenntnis des Bedarfs an  $\text{SO}_3$  wichtig. Der Weg zu dieser Information ist aus mehreren Gründen nicht trivial. Zum einen ist die Bestimmung der  $\text{SO}_3$ -Fracht im Rauchgas komplex, denn der übliche Weg für Gasmessungen - das Absaugen von Gas und Ausleiten aus dem Kessel und Analytik vor dem Kessel - ist stark eingeschränkt, denn vor der Messstrecke ist eine Partikelabscheidung notwendig. Damit werden auch Chloride abgeschieden. Das über diesen Filter gezogene Rauchgas wird seine  $\text{SO}_3$ -Fracht soweit verlieren, wie es zur Sulfatierung der abgeschiedenen Chloride kommt. Zum anderen sind es keine gleichmäßigen Reaktionsmengen an Sulfatierung entlang des Rauchgasweges. Wenn das  $\text{SO}_3$  z.B. mit der Sekundärluft eingebracht wird, dann reagiert das  $\text{SO}_3$  mit den Chloriden bereits im 1. Zug. Bleibt dann genug  $\text{SO}_3$  für die anderen Strahlungszüge und für die Berührungsheizflächen? Je nach Spezies der Chloride ergibt sich eine unterschiedliche Verteilung entlang des Rauchgasweges. So wird z.B. Calciumchlorid bevorzugt im 1. Zug bis zum 3. Zug zum Belagsbestandteil und die Schwermetallchloride bevorzugt im Bereich der Berührungsheizflächen. Auch dies muss für die Frachten und die Verteilung des  $\text{SO}_3$  berücksichtigt werden.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden und damit die Verfahrenstechnik der Schwefeladditive praxistauglich und robust auszugestalten, sind Messungen der  $\text{SO}_3$ -Fracht notwendig, an jedem gewünschten Ort entlang des Rauchgasweges zwischen Feuerung und Rauchgasreinigung. Damit wird eine „Rezeptur“ für die Schwefeladditive ermöglicht. Dies ist für jeden Brennstoff(typ) und für jede Feuerung eine individuelle Einstellung.

## Die Sulfatierungssonde als Bestandteil der Verfahrensführung

Die oben beschriebenen Hemmnisse bei Messtechnik mit Absaugung lassen sich am besten überwinden, wenn der Messvorgang direkt im Rauchgasstrom stattfindet. Hierfür wurde seitens CheMin eine Sonde entwickelt, mit deren Hilfe die Sulfatierungsleistung an unterschiedlichen Orten des Kessels überprüft werden kann (Sulfatierungssonde, Abbildung 1).

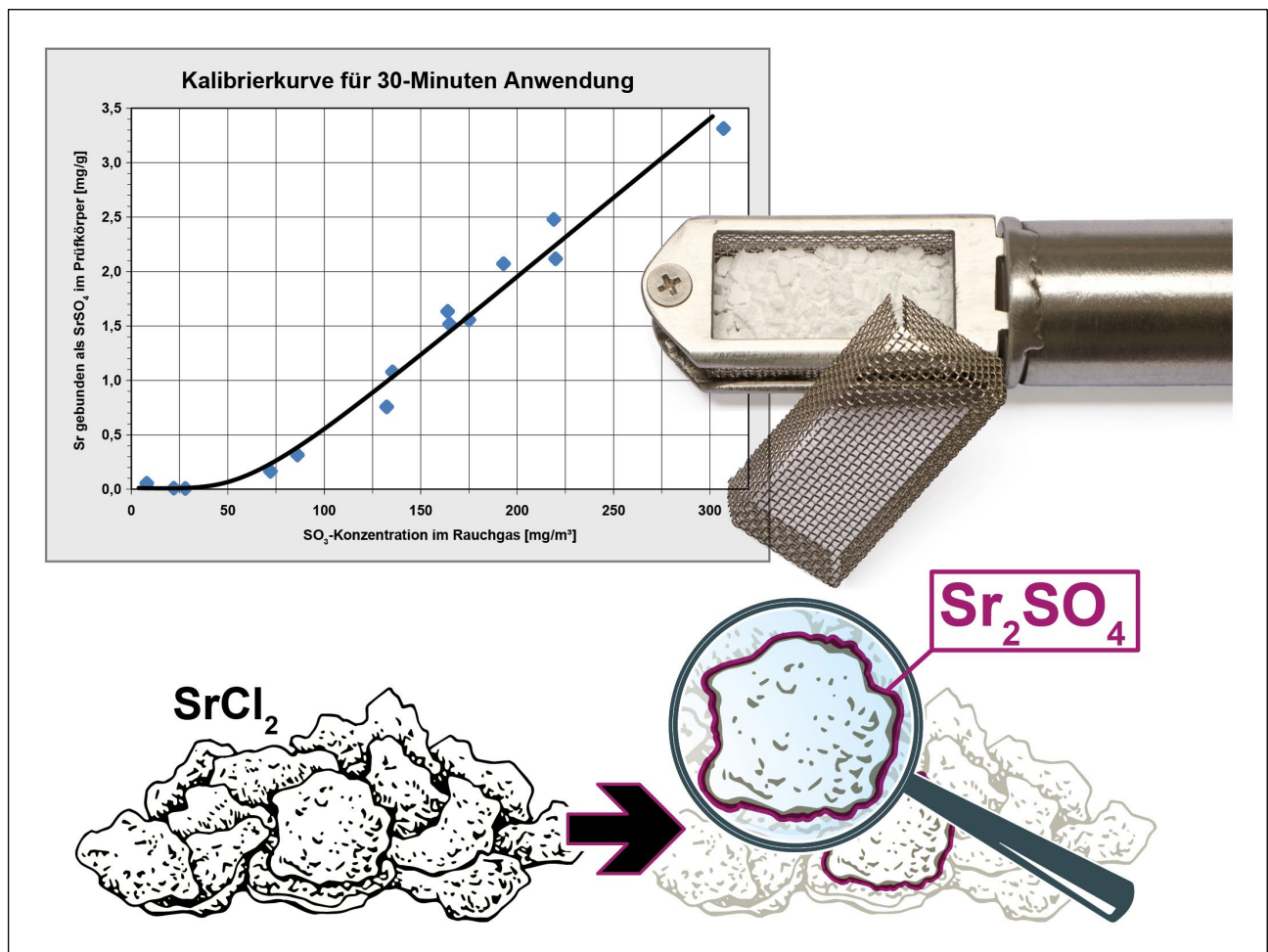


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Sulfatierungssonde inkl. Messprinzip.

Dabei wird ein Chlorid (in Form einer losen Schüttung aus Flakes) in den Rauchgasstrom eingebracht, vom Rauchgas umspült und nach festgelegter Zeit wieder entnommen. Während der Einwirkungszeit wird das ggf. im Rauchgas vorhandene  $\text{SO}_3$  das Chlorid sulfatieren, so wie es auch auf einer Belagsoberfläche stattfindet. Alle anderen Randbedingungen zwischen Sonde und Belag auf einer Wärmetauscheroberfläche sind gleichartig. Auch auf den Flakes werden sich z.B. Bestandteile des Rauchgases abscheiden. Teile der Flakes werden so überdeckt und es können sich z.B. auch Chloride abscheiden. Mit längerer Einwirkungszeit der Sonde vermehren sich diese Effekte und das „Alleinangebot“ an Chlorid wird überprägt. Dies limitiert die Einwirkungszeit der Sonde (positive Erfahrungswerte liegen bei z.B. 30 Minuten). Anhand der Menge an Sulfat, zu dem das angebotene Chlorid reagiert hat, lässt sich die Verfügbarkeit (inkl. Wirkung) von  $\text{SO}_3$  quantifizieren. Unter den auf den Flakes abgelagerten Partikeln können auch Sulfate sein. Deshalb ist es wesentlich für diese Messtechnik, dass nur die Sulfate bestimmt werden, die sich aus den chloridischen Flakes gebildet haben. Um dies sicherzustellen, werden als Flakes Chloride eingesetzt, deren Kation typischerweise in Abfällen und damit auch im Rauchgas kaum vorkommt, z.B. Strontium. Das eingesetzte Strontiumchlorid bzw. das entstehende Strontiumsulfat bieten zudem den Vorteil, dass die Unterschiede in deren Löslichkeit ein einfaches analytisches Vorgehen ermöglichen.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Sulfatierungssonde sind vielfältig. Ein geeignetes Vorgehen zur Ermittlung einer Rezeptur für das eingesetzte Schwefeladditiv besteht aus folgenden Schritten:

1. Zunächst wird in einer „Nullfahrt“ an mehreren Positionen entlang des Rauchgasweges, wie in Abbildung 2 beispielhaft gezeigt, die  $\text{SO}_3$ -Fracht ermittelt. Dadurch zeigt sich, an

welcher Position welche  $\text{SO}_3$ -Fracht im Rauchgas mit diesen Brennstoff- und Feuerungsbedingungen vorhanden ist. Die Position am Kesselende ist eine Kontrollmessung. Dort sollte keine  $\text{SO}_3$ -Fracht mehr zu messen sein.

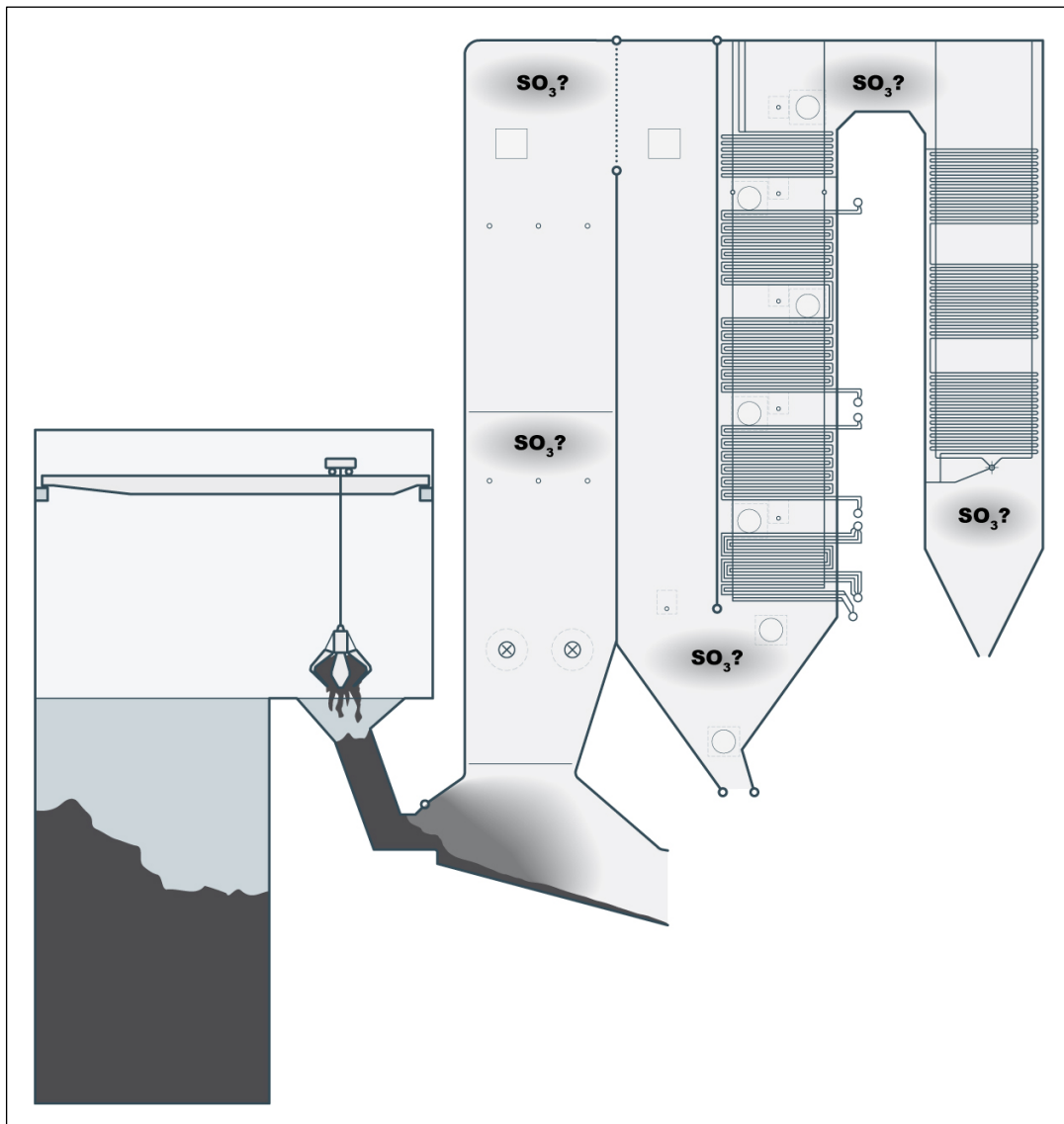


Abbildung 2: Beispielhafte Umsetzung einer Messung des Nullzustandes mittels Sulfatierungs sonden.

2. Nun wird Schwefeladditiv dosiert und die Messungen werden wiederholt. Je nach Befund wird dann die Additivmenge sukzessive erhöht oder erniedrigt und jeweils erneut gemessen. Ziel ist, an allen Positionen, an denen eine hohe Korrosionsdynamik bzw. ein starkes Belagswachstum vorliegt, noch  $\text{SO}_3$  nachzuweisen und am Kesselende, kein  $\text{SO}_3$  mehr nachzuweisen.
3. Diese Messungen werden im Zuge einer Reisezeit einige Male wiederholt. Dieses Vorgehen ist darin begründet, dass sich durch Verschlackung in der Feuerung und Grundverschmutzung aller Wärmetauscherflächen die Temperaturverteilung entlang des Rauchgasweges verändert und damit auch die Verteilung der Salze.
4. Eine Kontrolle der gefundenen Rezeptur sollte erfolgen, sobald sich relevante Randbedingungen längerfristig ändern, wie z.B. die Last oder der Brennstoffmix.



Je nach Art des Schwefeladditivs sind unterschiedliche Einbringpositionen möglich. Auch das Einbringen an mehreren Positionen entlang des Rauchgasweges ist denkbar. Pro Einbringposition ist auch zu beachten, eine möglichst homogene Verteilung des  $\text{SO}_3$  über den Rauchgasquerschnitt zu erreichen. Ob dies gelingt, lässt sich ebenfalls mit der Sulfatierungs-sonde ermitteln (Anwendung an unterschiedlichen Seiten oder unterschiedliche Eintauchtiefe). Als Ergänzung zur Überprüfung der Wirksamkeit der Additivzugabe hinsichtlich Verschmutzung und Korrosion ist der Einsatz von Temperature-Range-Probes (s. o.) an den relevanten Positionen im Kessel sinnvoll.

## Fazit und Ausblick

Mit einer gut gewählten und gut eingestellten Verfahrenstechnik der Schwefeladditive lässt sich sowohl die Verschmutzung als auch die Korrosion deutlich eindämmen. Dies ist aktuell eine besonders relevante Option, da die Verknappung von Rohstoffen deren Verfügbarkeit und deren Kosten negativ beeinflussen. Somit müssen Schutzwerkstoffe, z.B. aus Nickelbasislegierungen, neu bewertet werden und ggf. durch andere Maßnahmen ersetzt werden.

Mit geringerer Korrosionsdynamik eröffnen sich auch Optionen auf eine Steigerung der Energieeffizienz (höhere Überhitzungstemperatur) und bessere Verfügbarkeit (weniger ungeplante Stillstände). Auch dies sind aktuell wichtige Maßnahmen zur inländisch basierten Energieversorgung. Mit geringerer Verschmutzung lassen sich ggf. Reisezeiten ausdehnen und damit ebenfalls die Verfügbarkeit erhöhen.

Alle diese Effekte reduzieren zudem die Instandhaltungskosten. Die Kosten für die Einführung der Verfahrenstechnik der Schwefeladditive wird sich bei richtigem Einsatz in der Regel kurzfristig amortisieren.

Mit geringerer Korrosionsdynamik eröffnen sich auch Optionen auf eine Steigerung der Energieeffizienz (höhere Überhitzungstemperatur) und bessere Verfügbarkeit (weniger ungeplante Stillstände). Auch dies sind aktuell wichtige Maßnahmen zur inländisch basierten Energieversorgung. Mit geringerer Verschmutzung lassen sich ggf. Reisezeiten ausdehnen und damit ebenfalls die Verfügbarkeit erhöhen.

Alle diese Effekte reduzieren zudem die Instandhaltungskosten. Die Kosten für die Einführung der Verfahrenstechnik der Schwefeladditive wird sich bei richtigem Einsatz in der Regel kurzfristig amortisieren.

## Quellen

- [1] Kaiser, M.; Spiegel, W. (2021): Corrosion/Fouling Environment Evaluation in MVA und Biomasseanlagen. In: Beckmann, M. und Hurtado, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik 2021 Power Plant Technology, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und verwaltungsgesellschaft mbH, S. 119–129
- [2] Brell, J.; Kaiser, M.; Schneider, D.; Hohmuth, S. und Taubner, S. (2017): Temperatursensorik an realen und temporär eingebauten Bauteilen in Dampferzeugern mit schwierigen Brennstoffen. In: VGB PowerTech, Ausgabe 6/2017, S. 33–36.
- [3] Brell, J.; Kaiser, M.; Schneider, D. und Taubner, S. (2016): Prozessdiagnose und Optimierung mit Sonden und Sensoren. VGB-Fachtagung „Thermische Abfallverwertung und Wirbelschichtfeuerungen 2016“, 15. – 16. November, Berlin

- [4] Brell, J.; Taubner, S. (2015): Temperatursensorik: Neue Wege zur Prozessoptimierung. In: Pohl, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2015. Wechselwirkungen – Diagnosemethoden – Minderungsstrategien – Erfahrungen, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH, S. 41–50
- [5] Kaiser, M.; Schneider, D.; Brell, J.; Molitor, D.; Kuttner, T. (2015): Effizienzsteigerung – Anwendung der Temperature-Range-Probe zur Optimierung der Werkstoffwahl in MVA. VGB PowerTech, Ausgabe 10/2015, S. 53–58
- [6] Magel, G.; Spiegel, W.; Schmidl, W.; Herzog, T.; Müller, W.; Aleßio, H.-P. (2013): Korrosivität von Rauchgasen: Online-Sensorik in Dampferzeugern. In: VGB PowerTech, Ausgabe 6/2013, S. 71–77
- [7] Pohl, M.; Wen, T.; Jenschke, L.; Kaiser, M.; Brell, J.; Spiegel, W. (2022): Möglichkeiten zur In-Situ Brennstoffdiagnose für heterogene Abfallströme. In: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, et al. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 19 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin 2022
- [8] Müller, W.; Schneider, D.; Kaiser, M.; Brell, J.; Spiegel, W.; Pohl, M. (2014): „Fuel leaflets“ for the prevention of negative impact on the boiler from minor fuel constituents. VGB PowerTech, Ausgabe 7/2014, S. 76–81
- [9] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Beckmann, M. und Spiegel, W. (2011): Brennstoffcharakterisierung zur vorausschauenden Bewertung des Korrosionsrisikos. In: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2011, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH, 2011, S. 67–83
- [10] Born, M. U.; Bachhiesl, M.: Thermodynamische Grundlagen und Mechanismen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion an Dampferzeugern bei der Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen. In: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003) (ISBN 3-934409-20-2)