

**Bericht**

**Korrosion in Anlagen zur thermischen  
Abfallbehandlung - Ergänzende Untersuchungen  
und Charakterisierung von Verbrennungsgasen,  
Partikeln und Belägen in Bezug auf  
Korrosionsvorgänge  
- EU 47 - Schlussbericht -**

Erstelldatum: 30.9.2008

Erstellt für: Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und  
Verbraucherschutz

Erstellt von: H. Nordsieck, R. Warnecke  
Bearbeitungszeitraum: 1.7.2007 - 30.9.2008

## Abkürzungsverzeichnis

### Chemische Verbindungen

CaCl <sub>2</sub>	Calciumchlorid
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
HCl	Chlorwasserstoff
KCl	Kaliumchlorid
K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Trikaliumnatriumsulfat
NaCl	Natriumchlorid
PbCl <sub>2</sub>	Bleichlorid
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid
ZnCl <sub>2</sub>	Zinkchlorid

### Abkürzungen

APS	Aerodynamic Particle Sizer (aerodynamisches Partikelgrößenspektrometer)
ECO	Economiser (Speisewasservorwärmer)
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor (Elektro-Niederdruckimpaktor)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
IR	Infrarot
Min	Minimum
Max	Maximum
MVA	Müllverbrennungsanlage, thermische Restabfallbehandlungsanlage
s.	siehe
s. o.	siehe oben
ÜH	Überhitzer
vgl.	vergleiche
Z	(Kessel-) Zug
z. B.	zum Beispiel

---

Dieses Projekt wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz im Rahmen der EU-Strukturförderung für regionale Entwicklung (EFRE) kofinanziert.

**Projektbeteiligte:**

Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH  
Hafenstraße 30 97424 Schweinfurt  
Dr.-Ing. R. Warnecke (09721 / 6580-120)

bifa Umweltinstitut GmbH  
Am Mittleren Moos 46 86163 Augsburg  
Dipl.-Chem. H. Nordsieck (0821 / 7000-232)

MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik  
Leopoldstraße 248 80807 München  
Toralf Weber (089 / 35617-175)

---

## Abstract

Korrosionsschäden an Überhitzern von thermischen Abfallverwertungsanlagen und ähnlichen Anlagen wie Biomasseverbrennungsanlagen oder EBS-Kraftwerken tragen erheblich zum Unterhaltsaufwand bei und sind somit ein wichtiger Kostenfaktor beim Betrieb solcher Anlagen. Die Korrosionsraten variieren zwischen verschiedenen Anlagen mit ähnlichem Brennstoff und ähnlichen Dampfparametern um den Faktor 10.

Überhitzerkorrosion ist meist auf sogenannte Chlor-Hochtemperaturkorrosion zurückzuführen, ein Mechanismus, bei dem die Sulfatierung von partikelgebundenen Chloriden in den Überhitzerbelägen eine Schlüsselrolle spielt.

An drei Abfallverbrennungsanlagen unterschiedlicher Bauart und stark unterschiedlicher Korrosion an den Überhitzern wurden Gas- und größenfraktionierte Staubproben genommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Dabei gelang es, eine Staubfraktion zu identifizieren, die entscheidend an dem Aufbau von Überhitzerbelägen beteiligt ist. Unterschiede zwischen den Anlagen und eine mögliche Maßnahme zur Verringerung der mit dieser Staubfraktion an die Überhitzerrohre transportierten Chlorfracht werden diskutiert.

## Schlagworte

(nach Thesaurus GEMET)

Abfallverbrennung; Korrosion; Abgas; Flugasche; Aerosol; Partikel

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung und Arbeitsansatz</b> .....	<b>8</b>
2.1	Aufgabenstellung.....	8
2.2	Arbeitsansatz.....	8
<b>3</b>	<b>Stand des Wissens</b> .....	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Durchführung</b> .....	<b>14</b>
4.1	Planung und Ablauf der Arbeiten .....	14
4.2	Kooperationen .....	14
4.3	Beschreibung der untersuchten Anlagen .....	15
4.4	Angewandte Methoden.....	16
4.5	Probenahme und Analytik.....	17
4.6	Probenahmestellen.....	19
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>21</b>
5.1	Anlage B.....	21
5.1.1	Gaszusammensetzung.....	21
5.1.2	Verteilung der Partikel im Probenahmesystem .....	24
5.1.3	Korngrößenverteilung .....	26
5.1.4	Partikelzusammensetzung .....	27
5.2	Anlage J .....	29
5.2.1	Gaszusammensetzung.....	29
5.2.2	Verteilung der Partikel im Probenahmesystem .....	31
5.2.3	Korngrößenverteilung .....	32
5.2.4	Partikelzusammensetzung .....	33
5.3	Anlage P.....	35
5.3.1	Gaszusammensetzung.....	35
5.3.2	Verteilung der Partikel im Probenahmesystem .....	37
5.3.3	Korngrößenverteilung .....	38
5.3.4	Partikelzusammensetzung .....	39
<b>6</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>41</b>
6.1	Abgaszusammensetzung .....	41
6.2	Vergleich der Partikelzusammensetzung .....	42
6.3	Zusammensetzung haftender Partikel .....	47
6.4	Relevanz bezüglich Belagsaufbau und Korrosion .....	54
6.5	Anwendbarkeit der Erkenntnisse .....	58
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>61</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>66</b>



# 1 Einleitung

Korrosion im Bereich der Wärmetauscher von Müllverbrennungsanlagen (MVA) verursacht hohe volkswirtschaftliche und betriebswirtschaftliche Kosten. Durch die entstehenden Korrosionsschäden werden Revisions- und Stillstandszeiten der Anlage verursacht, die die Zeit des Normalbetriebs der MVA einschränken und damit die Erlössituation erheblich verschlechtern. Obwohl Korrosionsvorgänge unter wissenschaftlichen Aspekten bereits lange gründlich untersucht und z.T. auch gut verstanden sind, ist die erfolgreiche Übertragung der Erkenntnisse auf die sehr komplexen Verhältnisse in MVA bisher nicht gelungen. Die bekannten Einzelmechanismen verschiedener Korrosionsvorgänge können im MVA-Betrieb nicht gezielt gebremst werden, da das Zusammenwirken von reaktiven Bestandteilen im ungereinigten Abgas, bereits gebildeten Reaktionsprodukten an den Kesselwänden und verschiedensten Kombinationen von Betriebszuständen der Anlage zu kompliziert ist, um mit singulären Ursache-Wirkungs-Ketten erfasst werden zu können. Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, die vom Antragsteller ebenfalls durchgeführt werden und wurden, ist das übergeordnete Ziel des Projekts die Schaffung der notwendigen Wissensgrundlage für eine prozessintegrierte Verminderung von Korrosionseffekten in MVA.

Im Rahmen vorangegangener Untersuchungen an einer MVA mit hohen Korrosionsraten wurde ermittelt, wie sich die physikalischen (Anzahl, Größenverteilung) und chemischen (Zusammensetzung) Eigenschaften der Partikel entlang ihres Wegs durch den Kessel ändern. Darauf aufbauend wurde eine Modellvorstellung entwickelt, die die für das Auftreten korrosiv wirkender Bestandteile in Überhitzerbelägen entscheidenden Faktoren beschreibt. Anhand von Untersuchungen an MVA mit anderem Feuerungskonzept und/oder anderen Korrosionsraten sollen diese Erkenntnisse geprüft und ggf. bestätigt werden. Anhand der Informationen zum Ablauf von Reaktionen und Mechanismen können Ansätze zu prozessintegrierten Maßnahmen zur Korrosionsminderung erarbeitet werden

---

## 2 Aufgabenstellung und Arbeitsansatz

### 2.1 Aufgabenstellung

Übergeordnetes Ziel des Vorhabens ist die Erarbeitung von Methoden zur prozessintegrierten Verminderung von Korrosionseffekten in MVA. Den bei Verbrennungsprozessen gebildeten und aus der Verbrennungszone ausgetragenen Partikeln kommt beim Korrosionsgeschehen eine entscheidende Bedeutung zu, da sie Träger reaktiver Verbindungen (Schwermetalle, Salze etc.) sind. Ihre Abscheidung auf den Wärmetauscherrohren führt zur Bildung von Belägen, die ihrerseits zu verstärkter Korrosion führen können.

Aufbauend auf der im GKS durchgeführten physikalischen und chemischen Charakterisierung von Partikel- und Gasphase des Abgases im Kesselverlauf soll einerseits die Übertragbarkeit der daraus gewonnenen Erkenntnisse auf Anlagen mit anderen Feuerungskonzepten bzw. anderen Korrosionsraten geprüft werden und Rückschlüsse aus diesen Messungen auf das bisherige Verständnis der Korrosionsvorgänge möglich machen. Andererseits hat sich im Verlauf der bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass geringe Unterschiede in den Eigenschaften der Partikel, die zum Belagsaufbau beitragen, die Haftung und damit das Belagswachstum entscheidend beeinflussen. Daher sollen die für die Haftung von Partikeln und damit für das Belagswachstum entscheidenden Faktoren genauer erfasst werden, als das bislang möglich war.

Die im Zuge des Projekts gewonnenen Erkenntnisse dienen dazu, die Übertragbarkeit der im Rahmen der Vorhaben EU 12 und EU13 gewonnenen Erkenntnisse auf andere Anlagen zu prüfen und darauf aufbauend primärseitige Maßnahmen zur Verminderung der rauchgasseitigen Korrosion zu entwickeln.

### 2.2 Arbeitsansatz

Im Rahmen von Messkampagnen an verschiedenen Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung sollten online-Bestimmungen von Partikel-Anzahlkonzentration, Partikelgrößenverteilung und -zusammensetzung an verschiedenen Messpunkten im Verlauf des Kessels erfolgen. Die Partikel-Untersuchungen sollten von der online-Messung der Abgaszusammensetzung und von der Untersuchung der an den Überhitzerrohren gebildeten Beläge begleitet werden.

## 3 Stand des Wissens

Die genaue Kenntnis der Korrosionsmechanismen, die in der Vergangenheit ausführlich untersucht wurden, ist für die Durchführung des Projekts ein notwendiger Grundstein und soll im Folgenden noch einmal dargestellt werden.

Im Allgemeinen können, je nach Anlagenkonzept, drei Haupt-Korrosionszonen in MVA ausgemacht werden:

- der Übergangsbereich von Feuerfest (FF) auf die ungeschützte Rohrwand
- im Übergang vom 1. zum 2. Zug, wenn dort Schotten eingebaut sind
- und im Bereich der Überhitzer (ÜH)

Nach heutigem Erkenntnisstand wird die Korrosion hauptsächlich durch Substanzen mit hohem Chlor-, Schwermetall- und Alkalimetallanteil verursacht, die zu hohen Gehalten von Chlor- und Metallverbindungen im ungereinigten Abgas, in den Rauchgaspartikeln<sup>1</sup> und schließlich in den Rohrbelägen führen (**Abbildung 1**). Dabei erfolgt die Abscheidung dieser Substanzen auf den korrosionsgefährdeten Oberflächen nicht nur direkt aus der Gasphase, sondern auch durch Rauchgaspartikel, auf denen sich diese Substanzen abscheiden und die sich, eventuell nach anschließender chemischer Umsetzung, dann auf den Rohrwänden der verschiedenen Bereiche ablagern.

Dem im Rahmen der Vorhaben EU 16 und EU19 [Haider, 2007; Horn, 2007] verfeinerten Modell der chloraktivierten Hochtemperaturkorrosion zufolge erfolgt im Bereich der Überhitzer der Korrosionsprozess an der Rohroberfläche unter Beteiligung von Eisen(II, III)-Chlorid. Diese sind unter einer Eisenoxidschicht, die den Zutritt von Sauerstoff behindert, stabil. Am Rand der Eisenoxidschicht wird ein Teil des Eisenchlorids zu Eisenoxid und aktivem Chlor (Cl<sub>2</sub> bzw. Eisen(III)chlorid) oxidiert, welches in einem Kreisprozess wieder an der Rohroberfläche zu Eisen(II)chlorid umgesetzt wird. Die durch Diffusion entstehenden Chlorverluste müssen ausgeglichen werden, beispielsweise durch die Oxidation von HCl oder durch die Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel in Belägen auf den Überhitzerrohren.

Die Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel führt in feuchter Umgebung zur Bildung von HCl (Gl. 1, „Me“ als Platzhalter für ein einwertiges Metall wie z.B. Natrium):

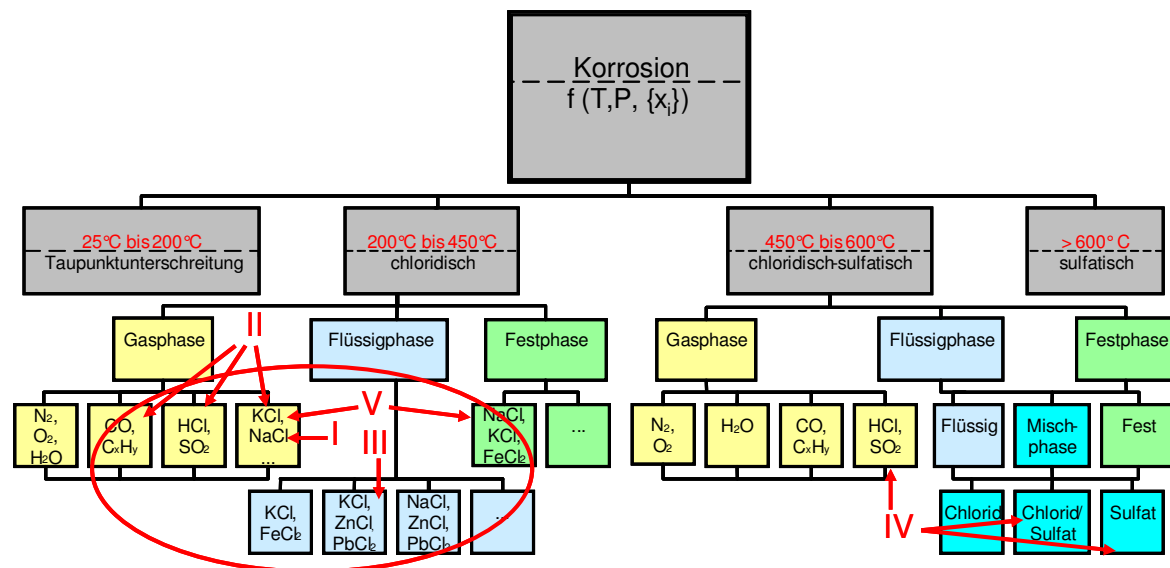


<sup>1</sup> Im Folgenden wird insbesondere in zusammengesetzten Begriffen auf die Bezeichnung „Rauchgas“ zurückgegriffen um nah an den in der Literatur verwendeten Bezeichnungen zu bleiben. Der Begriff Rauchgas bezeichnet das ungereinigte Abgas mit seiner zeitlich und örtlich veränderlichen Zusammensetzung aus gasförmigen und partikulären Bestandteilen. „Rauchgaspartikel“ sind somit die im ungereinigten Abgas enthaltenen Partikel.

Diese Reaktion wird von einigen Autoren als die einzige im feuchten Abgas von Verbrennungsanlagen auftretende beschrieben [Boonsongsup, 1997; Ozawa, 2003]. In trockenem Gas und möglicherweise als Zwischenprodukt auch in feuchtem Gas kann elementares Chlor entstehen (Gl. 2) [Felder, 1984]:



In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Chlorid-haltige Partikel bereits im Flugstrom zwar teilweise, aber nicht vollständig sulfatiert werden können [Nordsieck, 2007]



**Abbildung 1: Korrosionsfördernde Spezies**

Im Bereich vom Übergang der Feuerfestauskleidung auf die Rohrwand des ersten Zugs können Chloride erstmals aus dem Rauchgasstrom kondensieren, was zu einer hohen Konzentration von Metallchloriden in diesem Bereich führt. Durch eine Sulfatierung solcher Metallchloride entstehen Chlor-haltige Gase, die durch den porösen Belag zu den Grenzschichten Belag/Korrosionsprodukte/Wandmaterial vordringen können. Der Korrosionsangriff erfolgt dann durch Chlor-haltige Gase unter Bildung von Chloriden des Rohrmaterials.

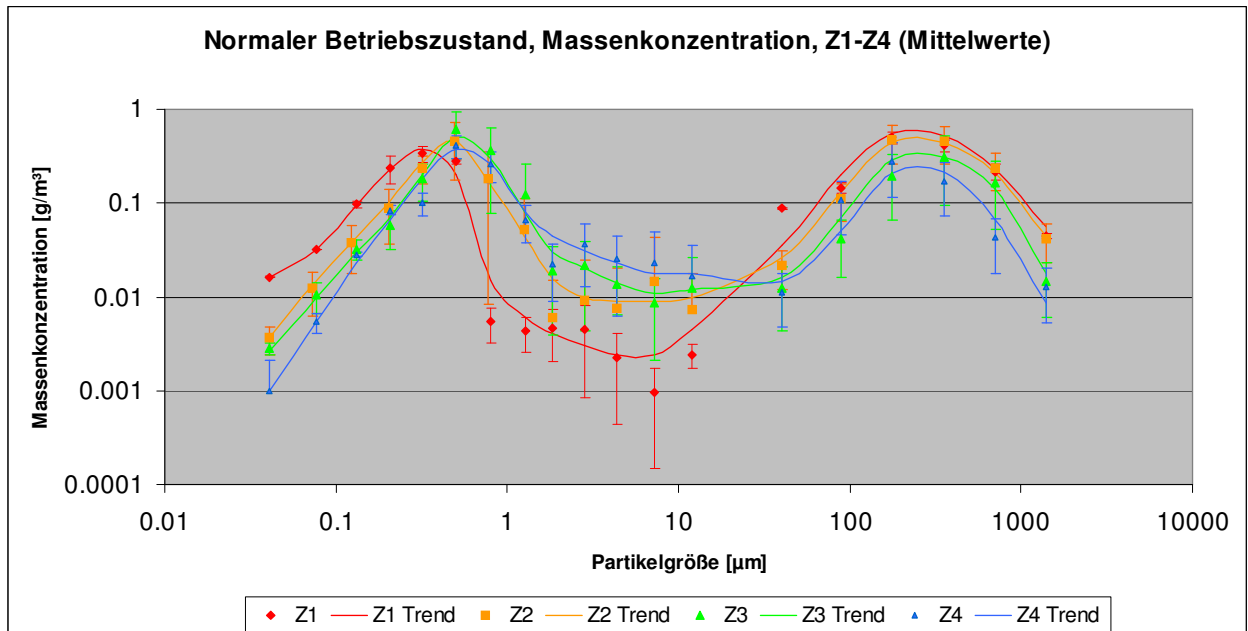
Nach der Abkühlung des Abgases im weiteren Verlauf des Strahlungsteils des Kessels liegt der überwiegende Anteil der Chloride partikelgebunden vor. Ein Teil der chloridhaltigen Partikel wird auf den Überhitzerflächen abgeschieden und führt dort zur Bildung von Chlorid-haltigen Belägen.

In der Literatur besteht Übereinstimmung darüber, dass die wesentlichen chemischen Faktoren für die Korrosionsrate durch die Konzentration der Chloride im Rauchgas sowie durch die bei der Sulfatierung von Chloriden in den Ablagerungen entstehenden chlorhaltigen Gase bestimmt sind. Zusätzlich spielt die Temperatur des Materials (bestimmt durch Wasserdruck und -temperatur, Rauchgastemperatur und freigesetzte chemische

Reaktionswärme in den Belägen) und die Anströmgeschwindigkeit und -richtung der Abgase auf die Rohre eine wichtige Rolle [Warnecke, 2003].

Um das Korrosionsverhalten unter realen Bedingungen zu untersuchen und dennoch die Relevanz einzelner Prozesse beurteilen zu können, ist die Durchführung von Untersuchungen notwendig, die den Korrosionsangriff örtlich und zeitlich differenziert erfassen, wobei gleichzeitig die Charakterisierung der Rauchgas- und Partikelzusammensetzung erfolgen sollte. Solche Untersuchungen müssen mit den Betriebsparametern der Anlage zeitlich korreliert werden, um Möglichkeiten des Eingriffs von dieser Seite auf korrosionsfördernde Bedingungen zu erforschen.

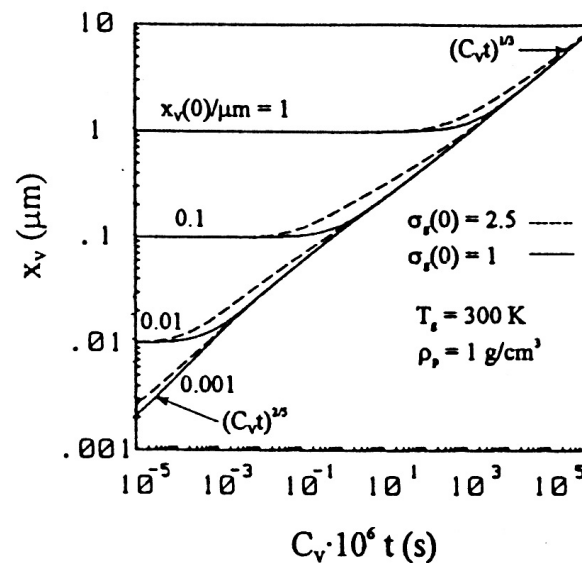
Mit Hilfe standardisierter Methoden können sowohl die Anzahlkonzentration als auch die Größenverteilung von Partikeln im Rauchgas online sowie eine zeitlich hoch aufgelöste größenklassierte chemische Partikelzusammensetzung ermittelt werden. Dies ist insofern von großer Bedeutung für die Bewertung von Partikelablagerungen im Kessel, als dass sowohl die Abscheideeigenschaften als auch die Zusammensetzung der Partikel im Verbrennungsaerosol stark abhängig sind von der Partikelgröße. Im Abgaskanal lassen sich grob zwei Partikelgrößenbereiche unterscheiden (**Abbildung 2**): Im Bereich bis zu einigen 100 nm liegen die Partikel, die direkt bei der Verbrennung aus gasförmigen Vorläufern gebildet werden (Primärpartikel). Dies sind vor allem entweder Rußkerne oder Salze (Chloride, Sulfate), die durch Kondensation und Agglomerationsprozesse angewachsen sind. Im Größenbereich oberhalb 1 µm finden sich vorwiegend aus dem Brennbett ausgelegene Ascheteilchen (vor allem Oxide, Silikate etc.).



**Abbildung 2: Größenverteilung von Partikeln im Kesselverlauf einer Abfallverbrennungsanlage [Deuerling, 2007]**

Während des Aufenthalts im Kessel verändert sich das Aerosol fortlaufend durch physikalische Prozesse wie die Kondensation schwerflüchtiger Abgasbestandteile beim Abkühlen und die Agglomeration von Partikeln untereinander. Neben der Kondensation sind chemische Reaktionen der Partikel mit gasförmigen Abgasbestandteilen Ursache für Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Die Agglomeration von Partikeln ist ein wichti-

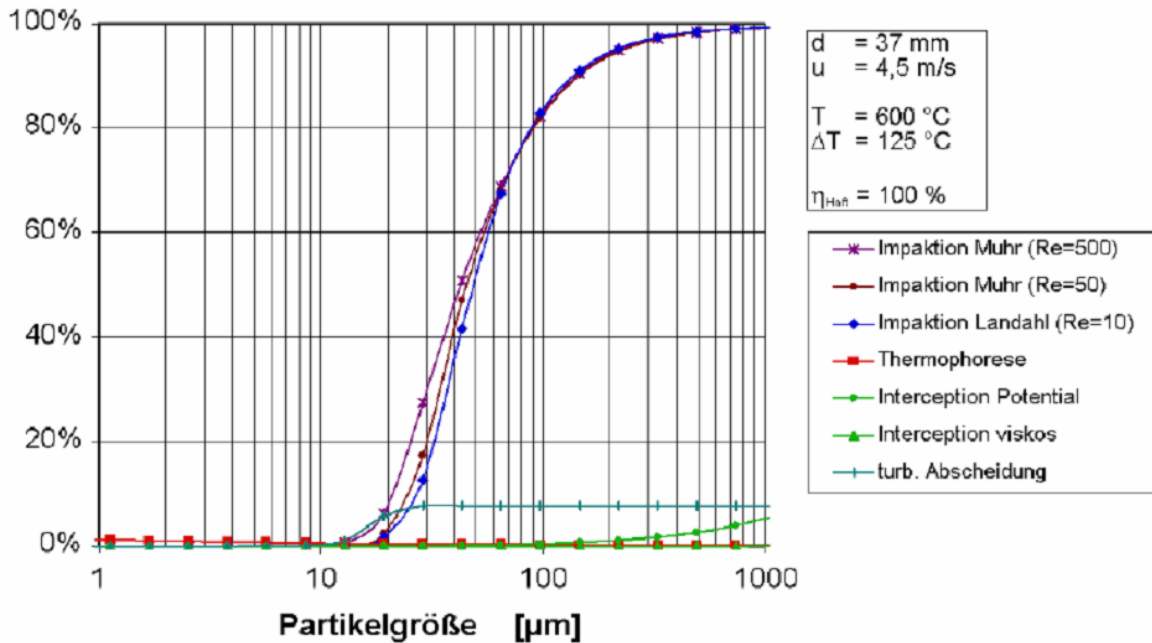
ger und schnell ablaufender Prozess, der sowohl eine Verschiebung des Korngrößen-spektrums zu größeren Partikeln bewirkt als auch eine Vereinheitlichung der Korngröße (vgl. Abbildung 3) [Koch, 1996].



**Abbildung 3: Veränderung und Angleichung der Korngrößenverteilung monodisperser Aerosole durch Agglomeration [Koch, 1996]  
Berechnung für Ausgangs-Partikelgrößen von 0,001; 0,01; 0,1 und 1  $\mu\text{m}$**

Von entscheidender Bedeutung für die Abscheidung von Partikeln auf Wärmeaustauscherflächen, und damit der Bildung korrosiver Ablagerungen, ist ihre Größe. Ultrafeine Partikel ( $< 1 \mu\text{m}$ ) können aufgrund ihrer hohen Mobilität nur durch Diffusion und Thermophorese abgeschieden werden. Im Kessel besteht kein elektrisches Feld, das zusätzlich zur Abscheidung beitragen könnte. Partikel mit aerodynamischen Durchmessern oberhalb von  $1 \mu\text{m}$  können dagegen auf den Rohren impaktieren oder durch Turbulenz in Berührung mit der Belagsoberfläche kommen (sog. „turbulente Impaktion“). Die unterschiedlichen Beiträge zur Wahrscheinlichkeit einer Berührung mit einem Überhitzerrohr in Abhängigkeit vom Korndurchmesser zeigt Abbildung 4. Die Wahrscheinlichkeit einer Rohrberührung ist für kleine Partikel sehr viel geringer als für große Partikel.

Obwohl die Impaktionswahrscheinlichkeit für große Partikel ( $>30 \mu\text{m}$ ) mit mehr als 40% hoch ist und diese einen großen Anteil des Gesamtstaubs darstellen, trägt nur ein kleiner Teil des im Abgas enthaltenen Staubs zur Belagsbildung bei. Das bedeutet, dass der überwiegende Teil der auf das Rohr auftreffenden (impaktierenden) Partikel nicht haften bleibt, sondern nach einem elastischen Stoß weiterfliegt. Daher kommt den Haftbedingungen impaktierender Partikel für den Belagsaufbau eine entscheidende Rolle zu.



**Abbildung 4: Wahrscheinlichkeit der Rohrberührung in Abhängigkeit vom Korndurchmesser [Benker, 2005] (Einzelrohr, laminare Strömung, Haftwahrscheinlichkeit = 100% gesetzt)**

Die Haftung von impaktierenden Partikeln ist davon abhängig, ob beim Aufprall die kinetische Energie des Partikels durch plastische Verformung und durch die die entstehenden Haftkräfte aufgenommen werden kann, oder ob der Stoß letztlich elastisch erfolgt und das Partikel wieder abprallt. Dabei spielen der Aufprallwinkel und die die Plastizität des Partikels ebenso eine Rolle wie die Plastizität der Oberfläche und die „Klebrigkeit“ von Partikel und Oberfläche.

Nach [Scharler, 2005] ergibt sich die Haftwahrscheinlichkeit beim Aufprall eines einzelnen Partikels aus der Haftwahrscheinlichkeit des Partikels und der Haftwahrscheinlichkeit der Wand:

$$p_{\text{auf}} = p_{\text{wa}} p_{\text{part}} + p_{\text{wa}} (1 - p_{\text{part}}) + (1 - p_{\text{wa}}) p_{\text{part}}$$

darin sind:

- $p_{\text{auf}}$  die Haftwahrscheinlichkeit des Aufpralls
- $p_{\text{wa}}$  die Haftwahrscheinlichkeit der Wand
- $p_{\text{part}}$  die Haftwahrscheinlichkeit des Partikels

Die Plastizität und die beim Aufprall entstehenden Haftkräfte gehen einher mit der Viskosität und dem geschmolzenen Anteil des Partikels bzw. der Wandoberfläche [Wang, 1997]. Unter Vernachlässigung des Aufprallwinkels wird von [Scharler, 2005], aber auch von anderen Autoren [Tran, 2002; Mueller, 2005; Sandberg, 2006; Theis, 2006; Tsukada, 2008] davon ausgegangen, dass impaktierende Partikel dann haften, wenn mindestens 15% der Partikelmasse geschmolzen vorliegen. Die Haftwahrscheinlichkeit ist bei gleichem Anteil an Schmelzphase bei kleinen Partikeln größer als bei großen Partikeln [Shenassa, 2003; Mueller, 2005], bei den ultrafeinen Partikeln  $< 1 \mu\text{m}$  kann von 100% Haftung der auf eine Oberfläche aufgetroffenen Partikel ausgegangen werden. Unter entsprechenden Bedingungen kann nach [Kaufmann, 2000] der Belag zu erheblichen Anteilen aus feinen bzw. ultrafeinen Partikeln bestehen.

## 4 Durchführung

### 4.1 Planung und Ablauf der Arbeiten

Der ursprüngliche Arbeitsplan sah Messungen an insgesamt 4 Anlagen vor, an denen insbesondere die Verhältnisse vor dem Eintritt in den Konvektionsteil des Kessels und im Bereich der Endüberhitzer untersucht werden sollten. Um mehr Informationen über das Geschehen im ganzen Kessel zu bekommen und um weitergehende Interpretationen zu erlauben, wurde die Planung in Abstimmung mit dem Auftraggeber dahingehend verändert, dass Messungen auch im ersten Kesselzug und somit näher an der Feuerung durchgeführt werden sollten. Angesichts der begrenzten Ressourcen wurde die Zahl der zu untersuchenden Anlagen auf drei begrenzt. Als zu untersuchende Anlagen wurden neben einer abfallbefeuerten Ofenlinie des GKS als einer Anlage mit hohen bis sehr hohen Korrosionsraten („Anlage J“), eine Anlage mit auffallend niedrigen Korrosionsraten („Anlage B“) ausgesucht. Anlage J ist als Gegenstromfeuerung mit Vorschubrost gebaut, Anlage B verfügt über eine Gleichstromfeuerung mit Walzenrost. Die dritte Anlage (Anlage P) wies ebenfalls niedrige Korrosionsraten auf, hatte als Mittelstromfeuerung aber eine grundlegend andere Gestaltung des Feuerraums als Anlage B.

An Anlage J wurde im Frühjahr 2008 eine sogenannte „Schadstofffalle“ eingebaut. Diese besteht aus einem als Vorwärmer geschalteten Rohrbündel mit enger Teilung, das vor den Überhitzern angeordnet wurde.

Von allen drei Anlagen wurden in der Vergangenheit bereits Belagsuntersuchungen durchgeführt und die Ergebnisse zusammenfassend publiziert [Warnecke, 2002; Harpeng, 2006] Aus diesen Veröffentlichungen wurde die Bezeichnung der Anlagen übernommen.

Die Messungen an den drei Anlagen erfolgte im Dezember 2007 (Anlage B), April 2008 (Anlage P) und Juni 2008 (Anlage J).

### 4.2 Kooperationen

Das Projekt wurde in enger Kooperation mit der MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik, München und der bifa Umweltinstitut GmbH, Augsburg durchgeführt.

Parallel zu den hier dargestellten Arbeiten wurden an denselben Anlagen mit einer elektrochemischen Korrosionssonde Messungen zu den Probenahmen durchgeführt (Projekt EU 46). Dadurch werden über den gemessenen Korrosionsstrom Rückschlüsse auf Zusammenhänge zwischen den gemessenen Abgasen und Partikeln auf die Korrosionsverhältnisse im Kessel möglich.

Über das Projekt EU 46 war auch der Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg fachlicher Kooperationspartner

### **4.3 Beschreibung der untersuchten Anlagen**

Alle drei Anlagen wurden nach 1990 und damit nach Inkrafttreten der 17. BImSchV in Betrieb genommen. Die geltenden Anforderungen an die Verbrennungsbedingungen hinsichtlich Mindesttemperatur und Mindestverweilzeit bei hohen Temperaturen werden ohne Einschränkungen erfüllt, was sich u.a. im guten Ausbrand der Aschen und in geringen Gehalten an Kohlenstoffmonoxid und organisch gebundenem Kohlenstoff im Abgas ausdrückt.

Die wichtigsten Angaben zur Beschreibung der drei Anlagen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Vereinfachte Kesselschnitte der Anlagen sind in Abbildung 7 dargestellt.

In den Anlagen B und P wird normalerweise Klärschlamm verbrannt bzw. das Abgas eines Etagenofens zur Klärschlammverbrennung nachverbrannt. Während der Untersuchungen wurde an den untersuchten Ofenlinien kein Klärschlamm eingesetzt.

An Anlage J, die bereits in den Vorhaben EU 12 bzw. EU 13 untersucht worden war, war u.a. als Ergebnis der genannten Projekte ein Umbau vorgenommen worden: den Überhitzern wurde als „Schadstofffalle“ ein als Speisewasservorwärmer geschaltetes Rohrbündel mit enger Teilung vorgeschaltet, das mit Hilfe einer speziellen Reinigungsvorrichtung frei von Belägen gehalten wird.

**Tabelle 1: Hauptcharakteristika der untersuchten Anlagen**

		Anlage B	Anlage J	Anlage P
<b>Korrosionsrate Überhitzer</b>	mm/ 1000 h	niedrig < 0,05	hoch 0,33 (ohne Schutz- schalen und vor Umbau)	niedrig 0,06
Frischdampf Druck Temperatur	bar °C	40 400	65 435	50 400
Bauweise Kessel		vertikal	vertikal	tail-end (horizontal)
Anzahl Züge		4	4	4
Leerzüge		1	1	3
Bauweise Rost Feuerung		Walzenrost Gleichstrom	Vorschubrost Gegenstrom	Rückschubrost Mittelstrom
Leistung thermisch	MW	43,0	18,9	17,7
Leistung mecha- nisch	t/h	16,6	8,0	7,0
mittlerer Heizwert (während der Probenahmen)	kJ/kg	10460	10200	12200
Brennstoff		Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall, (Klärschlamm)	Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall	Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall, (Klärschlamm)
Besonderheiten		SCR	SNCR, Abgas- rezirkulation	SNCR

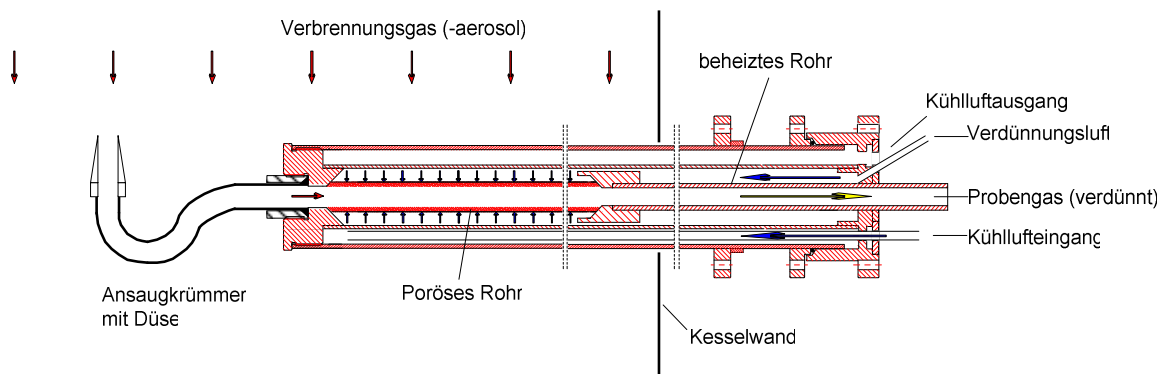
## 4.4 Angewandte Methoden

Grundvoraussetzung für die geplanten Arbeiten ist die Möglichkeit zur artefaktminimierten Probenahme aus dem Abgasstrom, die chemischen (Zusammensetzung und Oberflächenbelegung) und physikalischen (vor allem Größenverteilung) Eigenschaften der am Austritt der Probenahmeeinrichtung gemessenen Partikel müssen denen am Probenahmeort entsprechen. Dies gelingt im Allgemeinen durch eine möglichst schnelle Verdünnung und Abkühlung des Aerosols mit partikelfreier Luft. Dadurch wird sowohl die Agglomeration von sehr kleinen Partikeln zu größeren Aggregaten minimiert, als auch die Kondensation mittelflüchtiger gasförmiger Abgasbestandteile auf den Partikeln verhindert.

Im ungereinigten Abgas von Abfallverbrennungsanlagen können erhebliche Schwankungen in Abgas- und Partikelzusammensetzung auftreten. Neben der Inhomogenität des Brennstoffs sind Schwankungen in der Verbrennung und die Veränderung von Betriebsparametern Ursache für Schwankungen in der Abgas- und Partikelzusammensetzung. Auch ist die Staubkonzentration im Abgas nicht konstant. Für die Interpretation von Veränderungen der Partikelzusammensetzung im Kesselverlauf ist es wichtig, dass die Möglichkeit besteht, zeitgleich an verschiedenen Messpunkten gewonnene Proben miteinander zu vergleichen. Daher wurde auf konsequente Parallelbeprobung von je 2 Probenahmestellen geachtet.

## 4.5 Probenahme und Analytik

Für die artefaktminimierte Beprobung des Verbrennungsaerosols wurde eine Sonde eingesetzt, die Verfälschungen der Größenverteilung und der Zusammensetzung der Staubpartikel auf ein physikalisch bedingtes Minimum begrenzt. Grundprinzip ist die Verdünnung des beprobten Aerosols am Eingang der Sonde, indem über einen porösen Rohrabchnitt flächig vorgewärmte Verdünnungsluft zugeführt wird. Damit wird sowohl vermieden, dass Turbulenz oder Thermophorese zur Abscheidung von Partikeln führen, als auch eine kontrollierte Abkühlung des Aerosols erreicht. Dies Prinzip des „porous tube diluters“ hat sich sowohl bei der Bestimmung von Dieselrußpartikeln [Lyyränen, 2004] bewährt als auch beispielsweise bei der Hochtemperatur-Aerosolprobenahme aus Kesseln, die mit Sulfite-Lauge aus der Papierherstellung befeuert wurden [Mikkanen, 2001]. Einsetzbar ist die Verdünnungssonde im Temperaturbereich von 1000 °C bis 200 °C, dabei ist zu beachten, dass es bei Temperaturen oberhalb von ca. 600 °C nicht möglich ist, den Übergang schwer flüchtiger Komponenten aus der Gasphase auf die Partikelphase durch Kondensation vollständig zu vermeiden. Abbildung 5 zeigt die Verdünnungssonde schematisch. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Bericht zum Vorhaben EU13 [Deuerling, 2007].



**Abbildung 5: Schema der Verdünnungssonde („porous tube diluter“, PTD)**

An die Verdünnungssonde anschließend umfasste die Probenahmereinrichtung einen Zyklon zur Abscheidung von Grobstaub ( $> 20 \mu\text{m}$ ), einen isokinetischen Teiler und die weitere Verdünnung eines Teilstroms in zwei Ejektorverdünnerstufen für die Partikelmessgeräte. Aus dem Hauptstrom wurde nach der Abscheidung von feinem Staub ein weiterer Teil-

strom zur Untersuchung der Gasphase abgezogen. Bis zur zweiten Ejektorverdünnerstufe wurde die Einrichtung auf 300 °C beheizt. Der Gaspfad wurde auf einer Mindesttemperatur von 180 °C gehalten um eine Taupunktunterschreitung sicher auszuschließen.

Die Partikelgrößenverteilung kann online im Bereich von 30 nm bis 20 µm gemessen werden, wobei die Bereiche von 30-2000 nm mit Hilfe eines ELPI (*electrical low pressure impactor*), der von 1-20 µm mittels eines APS (*aerodynamic particle sizer*, zeitliche Auflösung 5 s) erfasst werden. Zur Datenauswertung wurden die ELPI-Daten bis 1,6 µm als Grenze zum APS und die APS-Daten zwischen 1,6 und 20 µm (Trenngrenze des Zyklons) herangezogen. Neben dem ELPI wurden Niederdruck-Impaktoren (Berner) eingesetzt, die es ermöglichen, im Bereich zwischen 60 nm und >8 µm Proben für die chemische Analyse korngößenklassiert zu nehmen.

Das Verdünnungsverhältnis  $V_f$  der Probenahmesonde ergibt sich aus dem Verhältnis des Gesamtprobenahmestroms nach Verdünnung zu dem aus dem Kessel abgesaugten Abgasstrom. In der Regel wurde ein Verdünnungsverhältnis von  $V_f = 6$  angestrebt. Der abgesaugte Gasstrom kann während der Messung nicht direkt bestimmt werden. Um das gewünschte Verdünnungsverhältnis sicherzustellen, wurde daher während der Messung fortlaufend die Summe der abgesaugten Teilgasströme und der Volumenstrom der Verdünnungsluft kontrolliert. Vor jeder Messung erfolgten nach Aufheizen der gesamten Probenahmeeinrichtung ein Dichtigkeitstest und eine Messung des angesaugten Volumenstroms. Weil Fehler des Verdünnungsverhältnisses proportional bei der Quantifizierung eingehen, wurde das Verdünnungsverhältnis online anhand der Verdünnung von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) verfolgt. Dazu wurde infrarotspektrometrisch zeitgleich zur Probenahme die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas am Kesselende gemessen. Abweichungen des Verhältnisses der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ohne und mit Verdünnung vom angestrebten Verdünnungsverhältnis gaben bereits während der Probenahme einen Hinweis auf eventuelle Fehler wie Undichtigkeiten, Verstopfungen oder Veränderungen in der Pumpleistung einer der in den Teilströmen eingesetzten Pumpen.

Um Partikelverluste an der großen Oberfläche des Zyklons und in der Zuleitung zu vermeiden, wurde die Zuleitung und der Zyklon nach der Probenahme ausgeblasen und die dabei anfallende geringe Staubmenge dem Zykloninhalt zugeschlagen. Im Labor wurde der Zykloninhalt nach dem Wägen durch Sieben in eine Fraktion < 100 µm und eine Fraktion > 100 µm getrennt.

Für die chemischen Analysen wurden für die Grobstaubproben die etablierten Methoden zur Charakterisierung von Feststoffen aus der thermischen Abfallbehandlung (ICP, AAS, Ionenchromatographie) eingesetzt. Die Impaktorproben wurden am Helmholtz Zentrum München mit Hilfe der PIXE (protoneninduzierte Röntgenemission) analysiert. Die Zusammensetzung der Gasphase wurde mittels FTIR-Spektrometer gemessen.

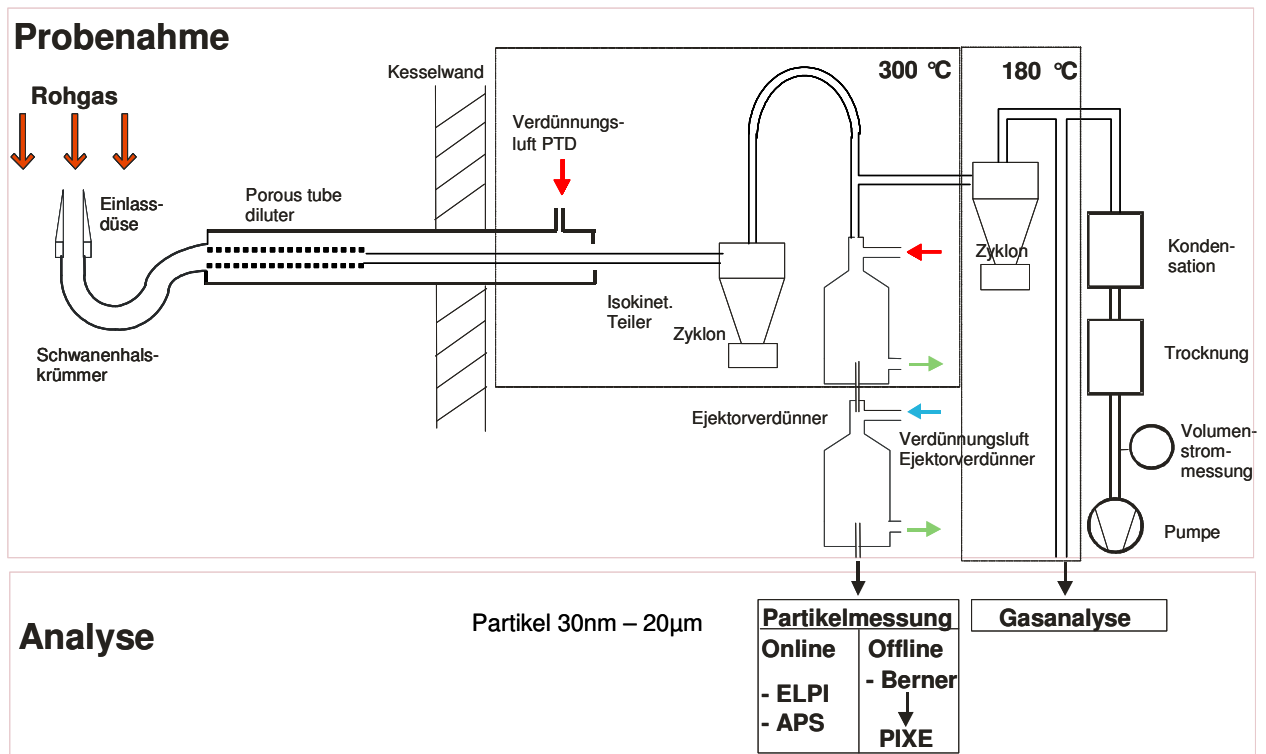


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Probenahmeeinrichtung

Alle Angaben zu Konzentrationen im Abgas beziehen sich auf trockenes Gas im Normalzustand. Es wurde bewusst darauf verzichtet, auf einen bestimmten Sauerstoffgehalt im Abgas zu normieren um eine bessere Vergleichbarkeit der Zahlenwerte zu erreichen. Einer der Gründe dafür ist, dass die chemische Wirkung einer gasförmigen Komponente mit ihrem Partialdruck gekoppelt ist, hier wäre eine weitergehende Normierung der Vergleichbarkeit abträglich. Ein anderer Grund ist, dass alle drei Anlagen bei ähnlichen Restsauerstoffgehalten (8 - 10% O<sub>2</sub> tr.) gefahren wurden, so dass für den direkten Vergleich eine Normierung beispielsweise auf 11% O<sub>2</sub> nicht erforderlich ist.

## 4.6 Probenahmestellen

Es wurde versucht, die Probenahmestellen an den drei Anlagen so auszuwählen, dass sie einander weitestgehend entsprechen hinsichtlich der Abgastemperatur und der Position bezüglich der Konvektionsheizflächen.

Das war insofern nur eingeschränkt möglich, als dass die baulichen Gegebenheiten wie die Zugänglichkeit oder Bereiche ungünstiger Strömungsbedingungen berücksichtigt werden mussten. An Anlage P war es erforderlich, einige Probenahmestellen zusätzlich zum Bestand einzubauen. Dies erfolgte als Umbaumaßnahme am Kessel durch den Kooperationspartner MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik.

Die im Kesselverlauf erste Probenahmestelle sollte im ersten Zug oberhalb der Ausbrennzone liegen. Der Ort der zweiten Probenahmestelle sollte am Ende des Leerzüge bzw.



## 5 Ergebnisse

Im Folgenden werden die an den drei Anlagen ermittelten Messergebnisse unabhängig von einander kurz dargestellt. Sie werden in Kapitel 6 vergleichend diskutiert.

### 5.1 Anlage B

#### 5.1.1 Gaszusammensetzung

Als möglicherweise für das Korrosionsgeschehen relevante Gase gelten Kohlenstoffmonoxid (CO), Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>). Aus fossil befeuerten Kraftwerken ist bekannt, dass Kohlenstoffmonoxid durch seine reduzierende Wirkung den Aufbau geschlossener oxidischer Schutzschichten behindern kann. Chlorwasserstoff ist die mengenmäßig wichtigste Chlorverbindung im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und könnte daher in relevantem Maß zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion beitragen. Schwefeldioxid ist als Schwefelquelle bei der Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel relevant.

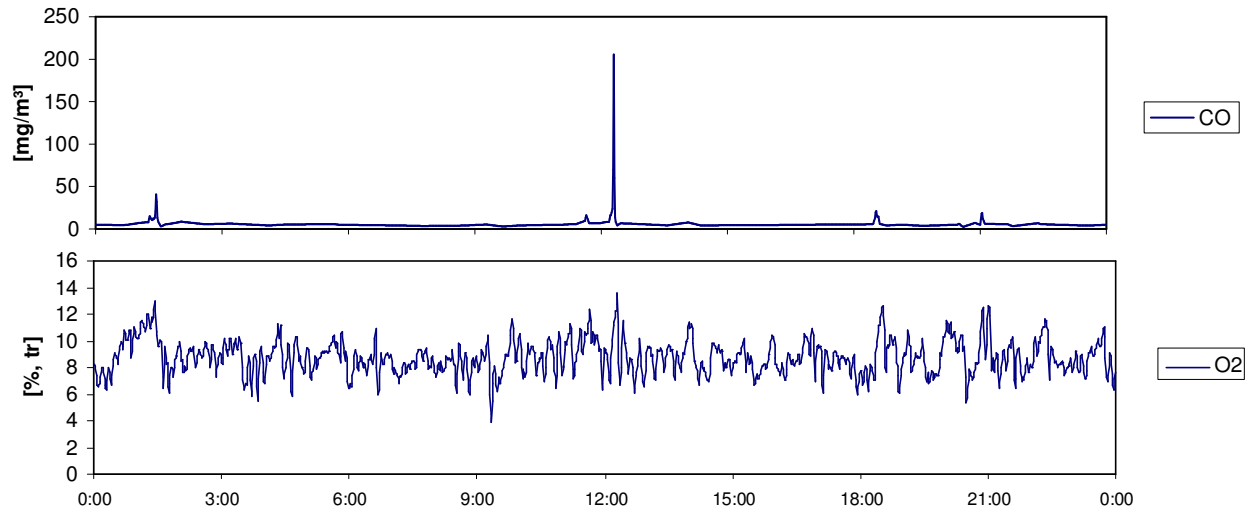
Anlage B verfügte im Gegensatz zu den beiden anderen Anlagen nicht nur über eine Betriebsmessung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) am Kesselaustritt, sondern auch über Messeinrichtungen für Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) im Rohgas hinter Kesselaustritt. Diese waren nicht direkt am Kesselende, sondern hinter dem Elektrofilter angeordnet. Da im Elektrofilter bei Temperaturen unter 200°C keine nennenswerte Reaktion von SO<sub>2</sub> mit Chlorid-haltigen Partikeln mehr erfolgt, geben die nach Elektrofilter gemessenen Werte die Konzentrationen im rohen Abgas hinreichend genau wieder.

#### **Kohlenstoffmonoxid (CO) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>)**

An Anlage B verlief die Sauerstoff-Konzentration am Kesselaustritt sehr unruhig und es traten häufig hohe Spitzen der Kohlenmonoxid-Konzentration auf (vgl. Abbildung 8). Diese wurden vom Anlagenbetreiber auf die Feuerungsregelung und das Zünd- bzw. Abbrandverhalten in der Gleichstromfeuerung zurückgeführt. Die Brennstoffaufgabe wurde nicht ausreichend genau nachgeregelt, so dass von Zeit zu Zeit zuviel Brennstoff aufgegeben wurde. Das Nachregeln der Verbrennungsluft führte zunächst gleichzeitig zu einem Anstieg der Sauerstoff- und der CO-Konzentration. Beim Durchzünden des Brennstoffüberschusses kam es zu lokalem Sauerstoffmangel mit kurzzeitigem hohen CO-Spitzen. Diese waren zwar auffällig, aber nur kurz und nicht hoch genug, um eine Überschreitung des

Halbstundenmittelwerts zu verursachen. Bei sehr hohen CO-Spitzen machte sich auch der Sauerstoffmangel bis zur Messung am Kesselaustritt bemerkbar.

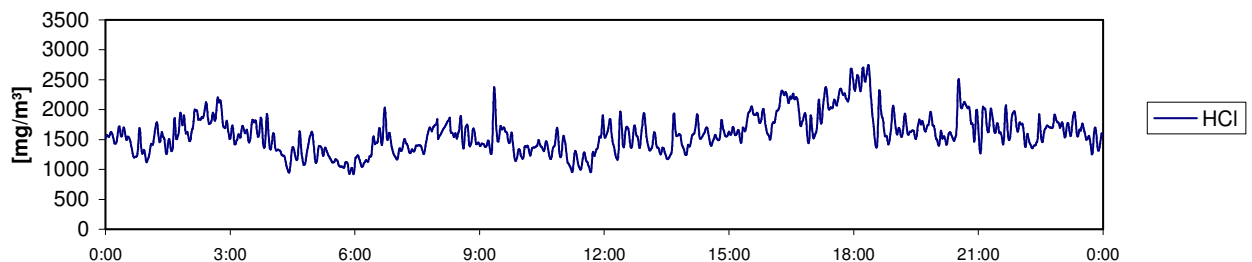
Sowohl der Mittelwert ( $3,7 \text{ mg/m}^3 \text{ iN, tr}$ ), das Minimum ( $3,0 \text{ mg/m}^3 \text{ iN, tr}$ ) und das Maximum ( $4,8 \text{ mg/m}^3 \text{ iN, tr}$ ) der CO-Mittelwerte über die Probenahmezeiten zeugen von einem im Allgemeinen sehr guten Ausbrand des Gases. Der Sauerstoffgehalt betrug im Mittel der Probenahmezeiten  $8,5 \%$  (tr), der niedrigste Mittelwert lag bei  $7,5\%$  (tr), der höchste bei  $9,2\%$  (tr).



**Abbildung 8: Beispiel des Verlaufs der CO- und der O<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas der Anlage B (Tagesgang, Auflösung 1 min)**

### Chlorwasserstoff (HCl)

Abbildung 9 zeigt beispielhaft einen Tagesgang der HCl-Rohgas-Konzentration an Anlage B. Deutlich zu erkennen sind die starken Schwankungen um mehr als den Faktor 2, die sowohl mit dem Chlorgehalt des Abfalls als auch mit dem Abbrand auf dem Rost zusammenhängen.



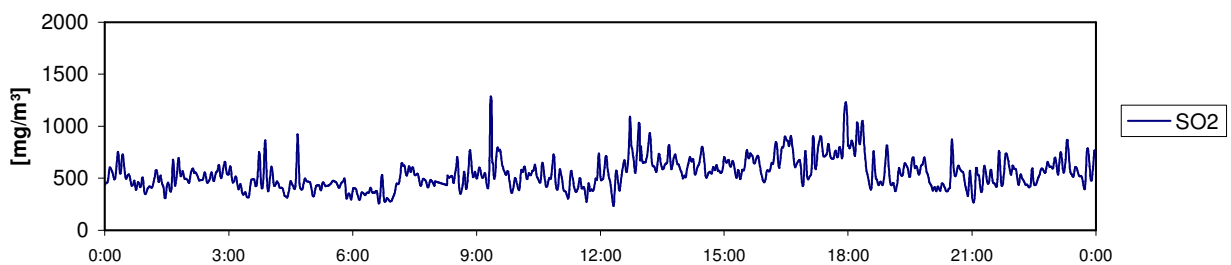
**Abbildung 9: Beispiel des Verlaufs der HCl-Konzentration im Rohgas der Anlage B (Tagesgang, Auflösung 1 min)**

Im Mittel der Probenahmezeiträume (9 x ca. 1 h) betrug die HCl-Rohgas-Konzentration an Anlage B an der Referenzmessstelle im Zug 2  $1415 \text{ mg/m}^3 \text{ iN, tr}$ . Das Minimum des Mittels über einen Probenahmezeitraum lag bei  $962 \text{ mg/m}^3 \text{ iN, tr}$ , das Maximum bei  $1965 \text{ mg/m}^3 \text{ iN, tr}$ .

Im Kesselverlauf (Mittelwerte der nicht zeitgleich genommenen Proben) zeigte die HCl-Konzentration im Bereich der Züge 1 bis drei einen ansteigenden Trend (vgl. Abbildung 11). Dies weist auf eine Freisetzung von HCl durch die Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel hin. Die Proben von Zug 4 fallen aus diesem Schema, was aber darauf beruht, dass zur Zeit der Beprobung von Zug 4 die HCl-Konzentration im Kessel geringer als an den anderen Tagen war.

### Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>)

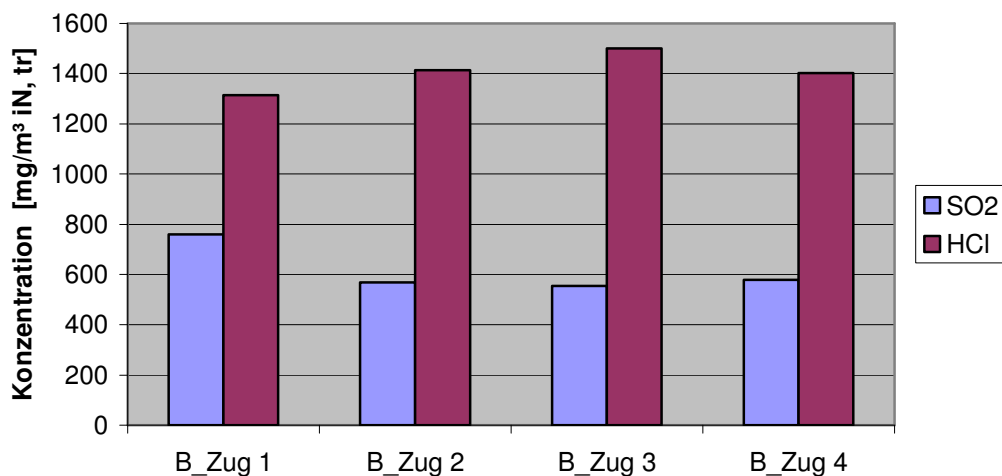
Die Schwefeldioxid-Konzentration im Rohgas zeigte ähnlich wie die HCl-Konzentration starke Schwankungen (vgl. Abbildung 10). Zusätzlich zu den Schwankungen der Grundlinie traten kurzzeitig Spitzen auf, die relativ höher als die Spitzen der HCl-Konzentration waren.



**Abbildung 10: Beispiel des Verlaufs der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas der Anlage B (Tagesgang, Auflösung 1 min)**

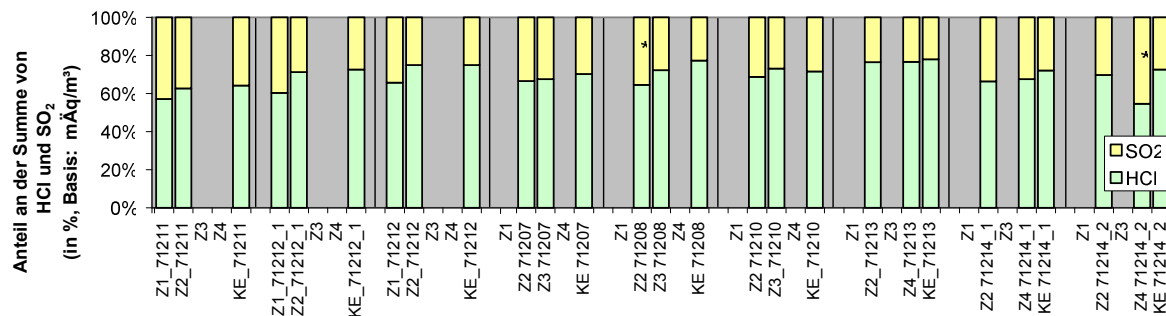
Im Mittel über die Probenahmezeiträume lag die SO<sub>2</sub>-Konzentration an der Referenzmessstelle bei 568 mg/m<sup>3</sup> iN, tr. Das Minimum des Mittels über einen Probenahmezeitraum lag bei 375 mg/m<sup>3</sup> iN, tr., das Maximum bei 727 mg/m<sup>3</sup> iN, tr..

Entsprechend der Zunahme der HCl-Konzentrationen im Verlauf des Kessels war eine Abnahme der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen zu beobachten (s. Abbildung 11). Auch hier ist bei der Interpretation zu beachten, dass die Probenahmen nicht zeitgleich erfolgten.



**Abbildung 11 Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxid-Konzentration im Verlauf des Kessels (Anlage B, Zug 1 bis Zug 4. Mittelwerte über die Probenahmezeiträume, nicht alle Proben sind zeitgleich genommen)**

Das Ausmaß der Veränderung der SO<sub>2</sub>- und der HCl-Konzentrationen wird klarer, wenn einerseits zusammengehörige Probenpaare einzeln betrachtet werden und andererseits nicht die Massenkonzentrationen, sondern die Stoffmengenkonzentrationen betrachtet werden. Weil SO<sub>2</sub> entsprechend Gl. 1 und Gl 2 zum zweibasigen Anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reagiert, entspricht ein halbes Mol SO<sub>2</sub> einem Mol HCl. Die im Folgenden verwendete Wirkmengenkonzentration ist bei HCl daher gleich der Stoffmengenkonzentration, bei SO<sub>2</sub> beträgt sie das Doppelte der Stoffmengenkonzentration.



**Abbildung 12: Anteile von SO<sub>2</sub> und HCl an der Summe von HCl und SO<sub>2</sub> (Wirkmengenkonzentration, alle Einzelmessungen, \*: vermutlich fehlerbehaftet)**

Unter Ausschluss der möglicherweise fehlerbehafteten Messungen ergab sich ein mittlerer Umsatz von 22% des SO<sub>2</sub> zwischen dem ersten und dem zweiten Zug, von 9% des SO<sub>2</sub> zwischen zweitem und drittem Zug und von 2% zwischen drittem und vierstem Zug.

## 5.1.2 Verteilung der Partikel im Probenahmesystem

Die eingesetzten online-Partikelmessgeräte waren für Partikel bis maximal 20 µm aerodynamischem Durchmesser geeignet. Im Abgas kommen aber auch weit größere Partikel vor. Um diese zu erfassen, wurde den parallel betriebenen online-Messgeräten ELPI und APS daher ein Zyklon mit einer Trenngrenze von 20µm vorgeschaltet. Den Messbereichen bzw. Trenngrenzen der drei Systeme zur Quantifizierung der Aerosolpartikel entsprechend wurden die größenfraktioniert quantifizierbaren Partikel in drei Größenfraktionen eingeteilt:

- 0,3 bis 1,6 µm: ELPI
- 1,6 bis 20 µm: APS
- > 20 µm : Zyklon

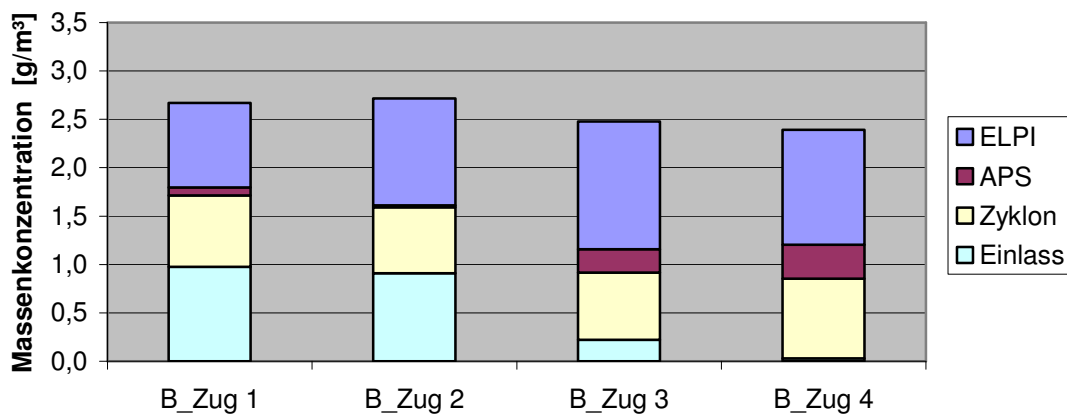
Untersuchungen zu Verlusten in den Rohrleitungen und innerhalb der Verdünnungssonde hatten gezeigt, dass diese sehr gering waren [Deuerling, 2007], so dass die Verluste innerhalb der Sonde und in den nachgeschalteten Leitungen vernachlässigt wurden. Nicht zu vernachlässigen waren dagegen die Staubanteile, die in dem der Sonde vorgeschalteten Krümmer abgeschieden wurden.

In Abbildung 13 ist die Partikelverteilung über die Messgeräte und den Einlasskrümmer grafisch dargestellt. Wichtig sind in diesem Zusammenhang die im heißen Bereich des Kessels (Zug 1 und Zug 2) hohen Anteile der Gesamt-Staubmenge, die im Krümmer auf-

gefangen wurden. Aus vorangegangenen Untersuchungen [Deuerling, 2007] ist bekannt, dass an Proben aus Anlage J teilweise mehr als die Hälfte der Gesamtprobenmasse im Krümmer abgeschieden wurde. Dies wird in Kapitel 6 im Zusammenhang mit den Haftigenschaften der Partikel diskutiert.

Weiterhin ist zu erkennen, dass der Anteil feiner Aerosolpartikel (ELPI,  $<1,6 \mu\text{m}$ ) im Kesselverlauf zunahm und dass sich ein Teil der Partikelmasse, die im heißen Teil des Kessels am Krümmer abgeschieden wurde, in der Fraktion  $1,6 - 20 \mu\text{m}$  und im Zyklon wieder fand.

Im Verlauf des Kessels nahm die als Summe der Fraktionen errechnete Gesamtstaubkonzentration um rund 10 % ab (Zug 1 bzw. 2:  $2,7 \text{ g/m}^3$  iN, tr, Zug 4:  $2,4 \text{ g/m}^3$ ). Über längere Zeiträume betrachtet müsste diese Abnahme genau der Summe aus Kesselasche und dem in Belägen abgelagerten Staub entsprechen. Auf der Basis der kurzen Zeit, die durch die Probenahmen abgedeckt wird, und in Anbetracht dessen, dass die Probenahmen in den verschiedenen Zügen nicht zeitgleich erfolgen konnten, ist die Veränderung nur als ein Indiz für die Abnahme der Gesamtstaubkonzentration im Kessel durch Abscheidung eines Teils der Staubfracht als Kesselasche bzw. in Belägen zu werten.



**Abbildung 13: Verteilung der Partikel im Probenahmesystem (Mittelwerte, nicht alle Proben wurden zeitgleich genommen)**

Die Veränderung der Verteilung der Partikel im Probenahmesystem ist in Tabelle 2 dargestellt. Während im ersten Zug je ungefähr ein Drittel der Gesamtstaubmasse auf den Einlass (Krümmer), Partikel  $> 20 \mu\text{m}$  (Zyklon) und Partikel  $< 20 \mu\text{m}$  (ELPI + APS) entfielen, verschob sich der Anteil des Feinstaubes  $< 20 \mu\text{m}$  auf fast  $2/3$  der Gesamtmasse im Zug 4. Dabei war die Zunahme der Fraktion  $1,6-20 \mu\text{m}$  (APS) am stärksten.

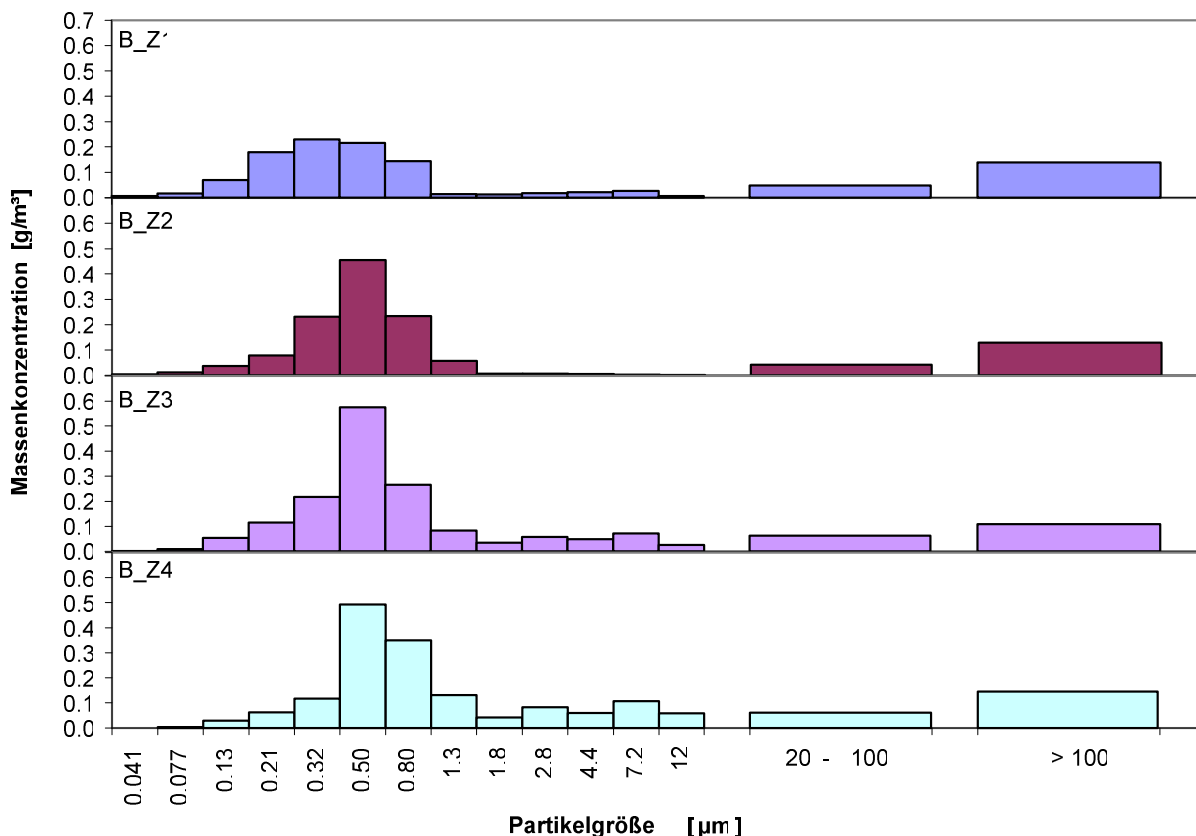
**Tabelle 2: Anlage B: Mittlere Verteilung des Gesamtstaubs im Probenahmesystem**

	Krümmer	Zyklon ( $> 20 \mu\text{m}$ )	ELPI+APS ( $< 20 \mu\text{m}$ )
<b>B_Zug 1</b>	37%	28%	36%
<b>B_Zug 2</b>	34%	25%	41%
<b>B_Zug 3</b>	9%	28%	63%
<b>B_Zug 4</b>	1%	34%	64%

### 5.1.3 Korngrößenverteilung

Im Folgenden wird nur die Größenverteilung der Partikel beschrieben, die in den online-Messgeräten und im Zyklon erfasst wurden. Die Korngrößenverteilung der in den Krümmern abgeschiedenen Partikel ließ sich nicht direkt ermitteln. Auf Größenverteilung der in den Krümmern abgeschiedenen Partikel wird bei der Diskussion von Haftbedingungen eingegangen.

Wie bei den Messungen im Rahmen des Vorhabens EU13 [Deuerling, 2007] zeigten die Partikelverteilungen ein erstes Maximum bei bzw. unterhalb von 0,5 µm. Das zweite Maximum im Bereich der im Zyklon aufgefangenen Partikel liegt schätzungsweise bei 200 - 300 µm. In der Abbildung 14 kann die Lage des zweiten Maximums nicht dargestellt werden, weil aus dem Zykloninhalt nur zwei verschiedene Korngrößenfraktionen gesiebt wurden. Klar zu erkennen ist dagegen die Verschiebung des ersten Maximums von 0,3 µm nach 0,5 µm und die Zunahme der Schärfe dieses Maximums. Die Verschiebung des ersten Maximums der Partikelgrößenverteilung im Verlauf des Kessels konnte im Rahmen des Vorhabens EU13 auf die schnell verlaufende Agglomeration sehr feiner Partikel zurückgeführt werden [Deuerling, 2007].



**Abbildung 14: Partikelgrößenverteilung der Staubproben aus Anlage B (ELPI, APS und Siebschnitte des Zykloninhalts, Einlasskrümmern nicht berücksichtigt)**

---

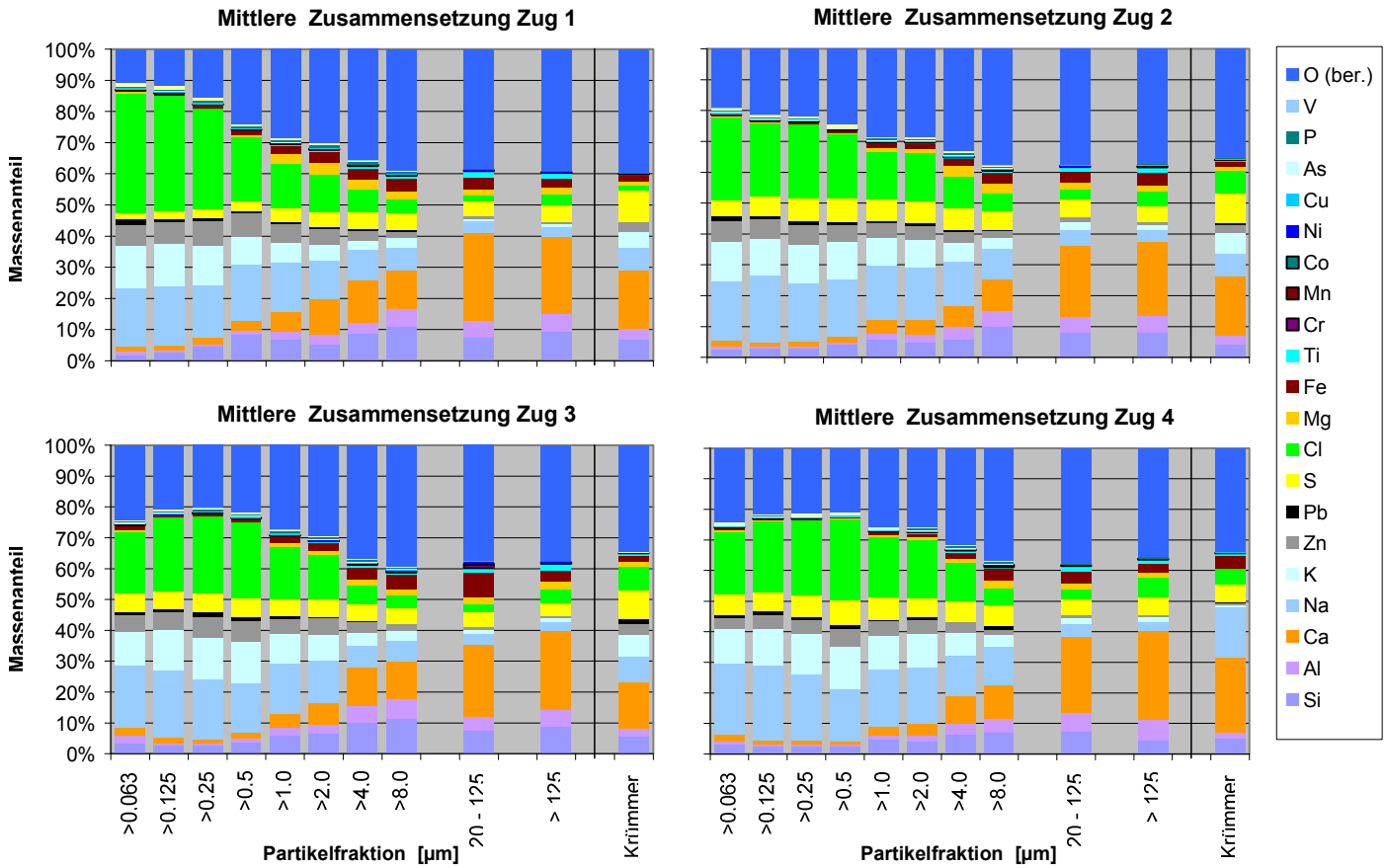
## 5.1.4 Partikelzusammensetzung

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Partikel wurde im Rahmen der Probenahme ein Berner-Niederdruck-Impaktor eingesetzt, in dem einerseits blindwertarme elektrisch isolierende Impaktorsubstrate zum Sammeln verwendet werden konnten, andererseits keine Verfälschung durch die Abscheidung feinsten Partikel in elektrischen Feldern auftritt.

In allen vier Zügen waren die Unterschiede von einer Korngrößenfraktion zur nächsten nur gering, über den Verlauf der Partikelgrößen hinweg war aber eine grundlegende Verschiebung von salzartigen Partikeln ( $< 1 \mu\text{m}$ , Alkalichloride und -sulfate) zu überwiegend oxidischen Partikeln mit hohen Calcium-, Silicium- und Aluminiumanteilen ( $> 20 \mu\text{m}$ ) zu erkennen. Der Übergangsbereich war geprägt von der Abnahme der Hauptbestandteile Natrium, Kalium, Chlor und Schwefel und der Zunahme von Calcium, Silicium, Aluminium und Sauerstoff.

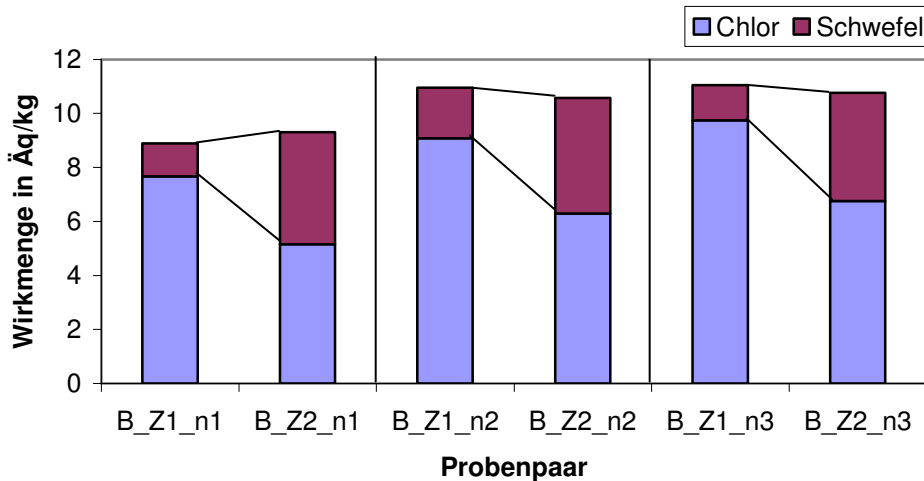
Bei den Nebenbestandteilen war in allen vier Zügen mit steigender Korngröße eine Abnahme der Anteile von Blei und Zink zu beobachten, die Gehalte an Magnesium und Eisen dagegen nahmen zu. Von den Spurenbestandteilen, die nur mit Anteilen von um oder unter 1% der Gesamtmasse auftraten, nahm nur Kupfer mit zunehmender Korngröße ab, Mangan, Chrom, Nickel und Titan dagegen zu. Die Gehalte der übrigen in den Stäuben quantifizierten Elemente zeigten keine klaren Veränderungen über die Korngröße.

Die Ablagerungen in den als Einlass in die Verdünnungssonde eingesetzten Krümmern zeigten eine Zusammensetzung, die auf Anteile grober Partikel ( $> 20 \mu\text{m}$ ) hinwies, aber auch nennenswerte Anteile an Chlor, Schwefel, Natrium und Kalium enthielt. In den Krümmern aus den Zügen 1 - 3 war das Verhältnis von Schwefel zu Chlor deutlich höher als in den anderen Partikelfractionen. Das weist darauf hin, dass diese Ablagerungen während der Probenahmedauer bereits teilweise sulfatiert wurden.



**Abbildung 15: Zusammensetzung der Partikelfractionen bei Anlage B**

Die Unterschiede der Staubzusammensetzung zwischen den Zügen waren weit geringer als die Abhängigkeit von der Korngröße. Im ersten Zug bestanden die feinsten Partikel fast ausschließlich (> 80%) aus Alkali- und Zinkchloriden, daneben enthielten sie nur sehr wenig Sauerstoff, Schwefel, Calcium und Silicium. In den folgenden Zügen enthielten die feinsten Partikel dagegen deutlich mehr Sauerstoff und Schwefel, was auf Sulfatierung im Flugstrom hinweist. Die Sulfatierung war bei den Partikeln bis ca. 1 µm stark ausgeprägt, sie betrug in dieser Partikelfraktion im Mittel 27% der Summe von Chlor und Schwefel, bezogen auf die Stoff- bzw. Wirkmenge (vgl. Abbildung 16)



---

**Abbildung 16: Gehalte an Chlorid und Schwefel in Partikeln < 1 µm  
(Anlage B, Wirkmengenkonzentration, Einzelmessungen)**

Als Möglichkeit, die Daten zusammenzufassen, erscheint es sinnvoll, Größenklassen von Partikeln mit weitgehend ähnlicher Zusammensetzung einzuteilen:

- Partikel < 1 µm: überwiegend salzartig zusammengesetzt mit Alkalimetallen (Natrium, Kalium) und Chlor als Hauptbestandteilen
- Partikel > 20 µm: überwiegend oxidisch mit Calcium, Silicium und Aluminium als Hauptbestandteile neben Sauerstoff
- Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 20 µm: Übergang zwischen den beiden anderen Gruppen. Weil diese Gruppe nur untergeordnet zum Gesamtstaubgehalt beiträgt, erscheint eine weitere Unterteilung nicht erforderlich.
- Im Einlass (Krümmer) abgeschiedene Partikel: die Zusammensetzung der in den Krümmern abgeschiedenen Partikel ist mit keiner der drei anderen Gruppen identisch.

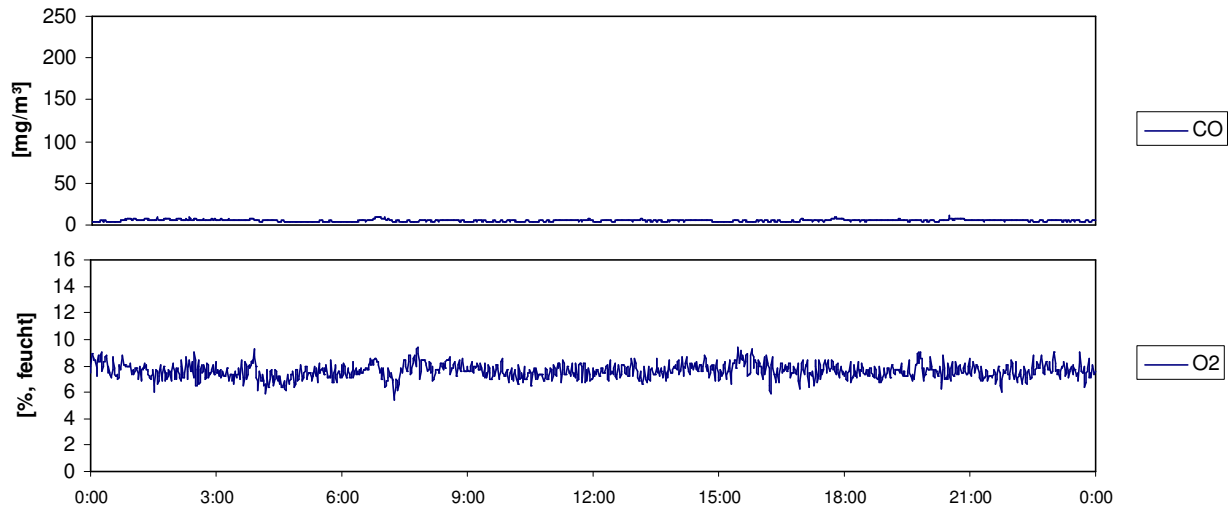
Eine derartige Zusammenfassung wurde bereits im Rahmen des Vorhabens EU 13 [Deuerling, 2007] für die Ergebnisse an Anlage J gewählt, sie passt auch zu den hier vorliegenden Daten der Anlage B.

## **5.2 Anlage J**

### **5.2.1 Gaszusammensetzung**

#### **Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff**

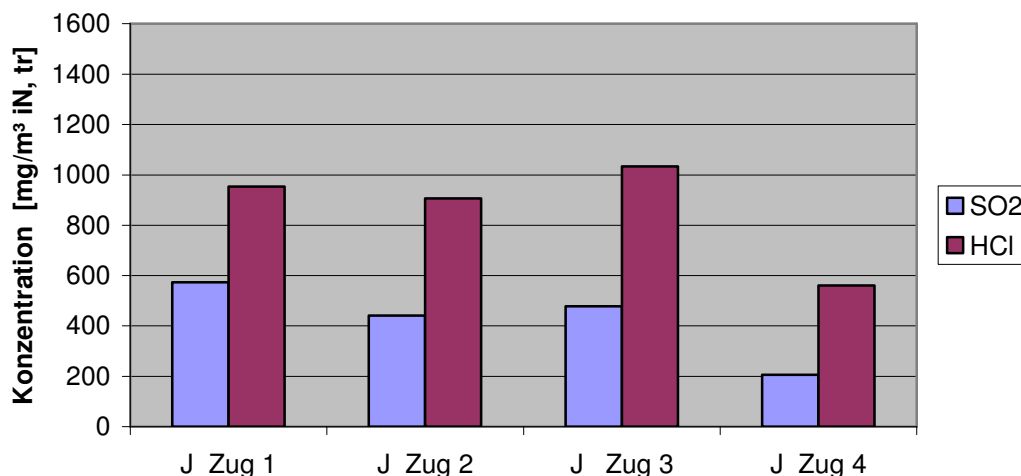
Die durchgehend sehr geringen Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen und der gleichmäßige Sauerstoffgehalt im Rohgas am Kesselende zeigen die Stabilität der Feuerung. Als Beispiel für einen typischen Tagesverlauf zeigt Abbildung 17 keine der nur vereinzelt auftretenden CO-Spitzen.



**Abbildung 17: Beispiel des Verlaufs der CO- und der O<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas der Anlage J (Tagesgang, Auflösung 1 min)**

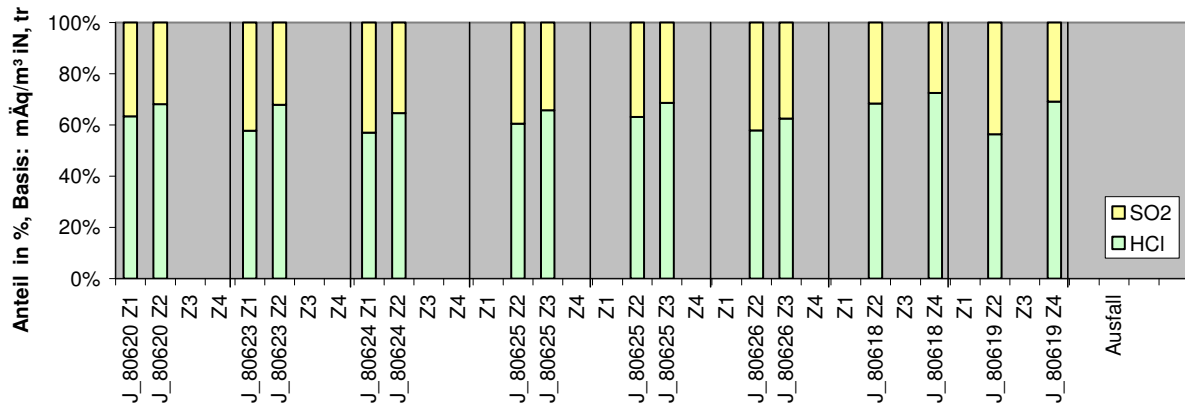
### Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

Während der Probenahmen war der Müllbunker der Anlage J sehr voll, so dass ein Mischen nur eingeschränkt möglich war. Dadurch schwankten die Chlorwasserstoff- und die Schwefeldioxidkonzentrationen an den einzelnen Messtagen so stark, dass anhand der Mittelwerte über die Probenahmezeiträume keine Aussage über den Verlauf über den gesamten Kessel möglich ist. Abbildung 18 zeigt die Mittelwerte über die Probenahmezeiträume. Nur die Messstelle in Zug 2 als die Referenzmessstelle wurde an allen Probenahmetagen untersucht, die übrigen an jeweils zwei oder drei Probenahmetagen. Ein erheblicher Teil der dargestellten Unterschiede zwischen den Zügen ergibt sich daher aus den Schwankungen in der Brennstoffzusammensetzung. Die HCl- und die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen waren insgesamt mit im Mittel 910 bzw. 440 mg/m<sup>3</sup> iN, tr. an der Referenzmessstelle deutlich geringer als an Anlage B. Ähnliche Konzentrationen, bei HCl aber auch bis um den Faktor 2 höhere Werte, waren an dieser Anlage im Rahmen anderer Untersuchungen bereits früher gemessen worden [Nordsieck, 2007].



**Abbildung 18: Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxid-Konzentration im Verlauf des Kessels (Anlage J, Zug 1 bis Zug 4. Mittelwerte über die Probenahmezeiträume, nicht alle Proben sind zeitgleich genommen)**

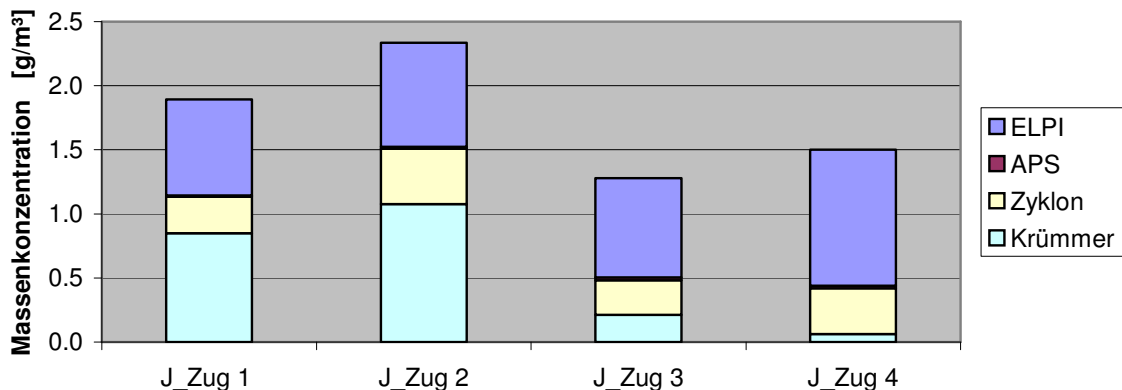
Die Verschiebung von SO<sub>2</sub> zu HCl im Abgas zwischen den einzelnen Zügen wird bei der in Abbildung 19 wiedergegebenen Darstellung der Einzelwerte als Anteile an der Wirkmenge von HCl und SO<sub>2</sub> deutlich. Bei allen Probenahmen war eine Zunahme der HCl-Konzentration im Verlauf des Kessels und eine dieser Zunahme korrespondierende Abnahme der SO<sub>2</sub>-Konzentration zu beobachten.



**Abbildung 19: Anteile von SO<sub>2</sub> und HCl an der Summe von HCl und SO<sub>2</sub> (Anlage J, Wirkmengenkonzentration, alle Einzelmessungen)**

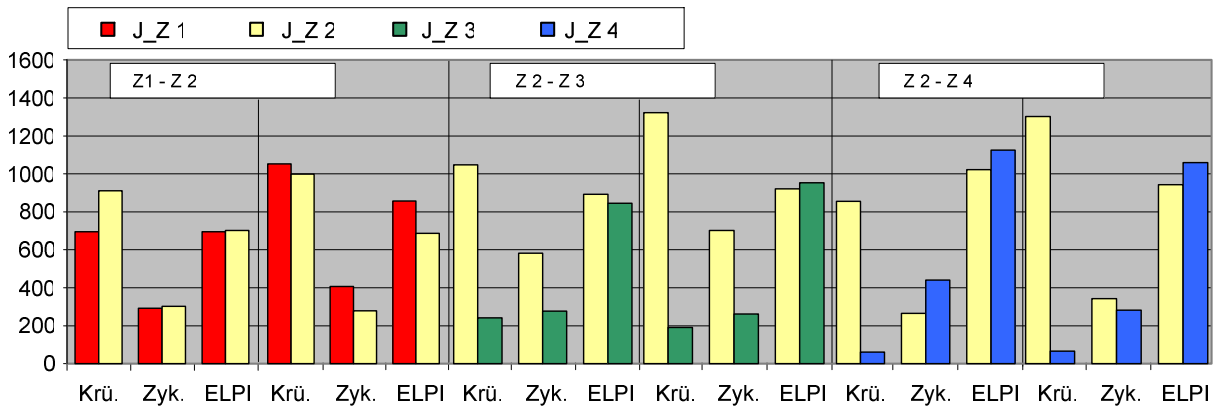
## 5.2.2 Verteilung der Partikel im Probenahmesystem

Die Inhomogenität des Brennstoffs spiegelte sich auch in recht stark schwankenden Partikelkonzentrationen wider. Abbildung 20 zeigt die Verteilung auf die Messsysteme, der direkte Vergleich der Mittelwerte über die etwa eine Stunde umfassenden Probenahmezeiträume lässt keine Rückschlüsse auf Veränderungen im Kesselverlauf zu. Bei Betrachtung der Einzelmessungen (Abbildung 21) ist zu erkennen, dass insbesondere bei zwei Probenahmen (jeweils die zweite Probenahme des Vergleichs Zug 2 – Zug 3 und Zug 2 – Zug 4) sehr hohe Anteile des Gesamtstaubs im Krümmer abgeschieden wurden



**Abbildung 20: Anlage J: Verteilung der Partikel im Probenahmesystem (Mittelwerte, nicht alle Proben wurden zeitgleich genommen)**

Daher muss für eine Analyse der Verteilung der Partikel im Probenahmesystem auf die Auswertung der Fraktionen an der Gesamtstaubmasse zurückgegriffen werden.



**Abbildung 21: Partikelmessungen an Anlage J: Einzelwerte Verteilung der Partikel auf Krümmer (Einlass), Zyklon (Grobfraktion) und ELPI (Feinfraktion), Darstellung als Massenkonzentration in mg/m³ iN, tr., die Proben innerhalb eines Rahmens wurden gleichzeitig genommen)**

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass bei den Probenahmen an den ersten beiden Zügen fast die Hälfte des Staubs im Einlass des Probenahmesystems aufgefangen wurde. Der Anteil der Fraktion < 20 µm, (ELPI und APS) an der Gesamtstaubkonzentration stieg von rund 40% im ersten und zweiten Zug auf über 70% am Kesselende. Weil die relative Abnahme der Grobfraktion auch bei den zueinander korrespondierenden Proben erkennbar ist, spricht dies für die Abscheidung eines großen Teils des Grobstaubs im Kessel.

**Tabelle 3: Mittlere Verteilung des Gesamtstaubs im Probenahmesystem**

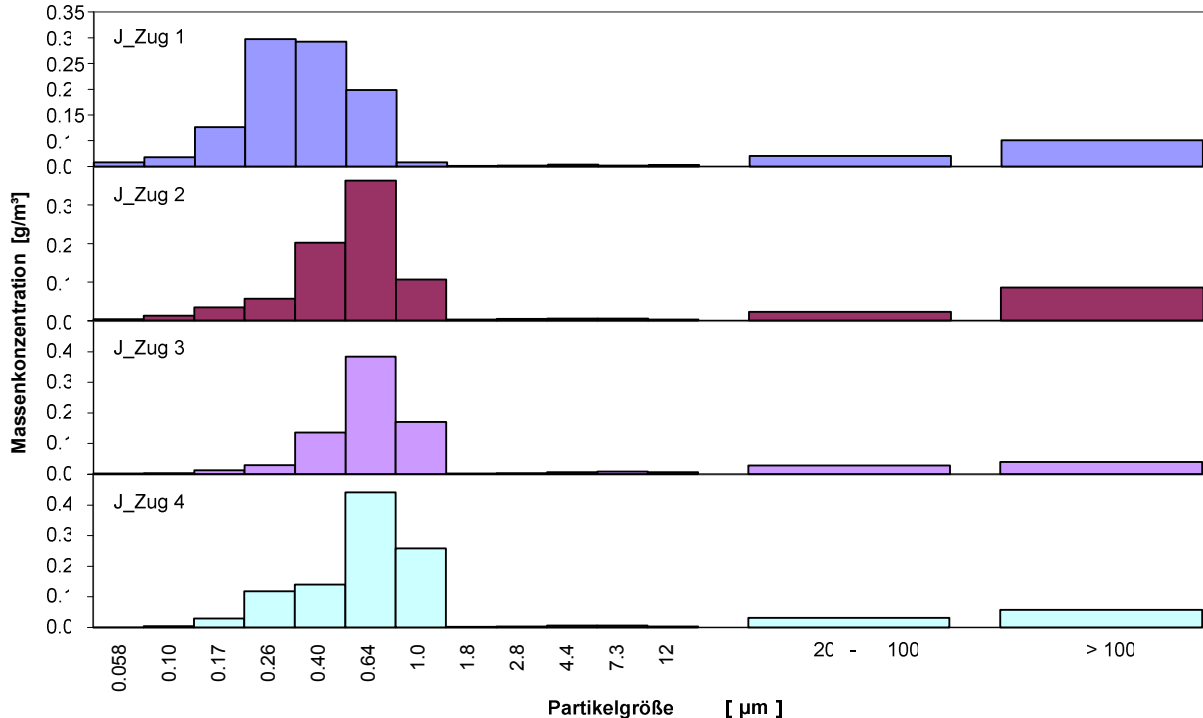
	Krümmer	Zyklon (> 20 µm)	ELPI+APS (< 20 µm)
<b>J_Zug 1</b>	46%	16%	38%
<b>J_Zug 2</b>	45%	18%	37%
<b>J_Zug 3</b>	16%	19%	65%
<b>J_Zug 4</b>	4%	24%	72%

### 5.2.3 Korngrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der an Anlage J entnommenen Staubproben entsprach dem erwarteten Bild einer bimodalen Verteilung mit einem Maximum zwischen 0,5 und 1 µm bei den Proben aus Zug 2 bis Zug 4 und einem zweiten Maximum bei dem Grobstaub > 20 µm. Bei Zug 1 war die Lage des ersten Maximums zu kleineren Partikeln verschoben.

Der Anteil an Grobstaub > 20 µm (Zyklon) war mit in der Regel rund 20 % relativ gering, dabei überwog die Fraktion > 100 µm.

Auffällig war der geringe Anteil an Partikeln in den Größenklassen zwischen 1,6 und 20 µm



**Abbildung 22: Partikelgrößenverteilung der Staubproben aus Anlage J (ELPI, APS und Siebschnitte des Zykloninhalts, Einlasskrümmer nicht berücksichtigt)**

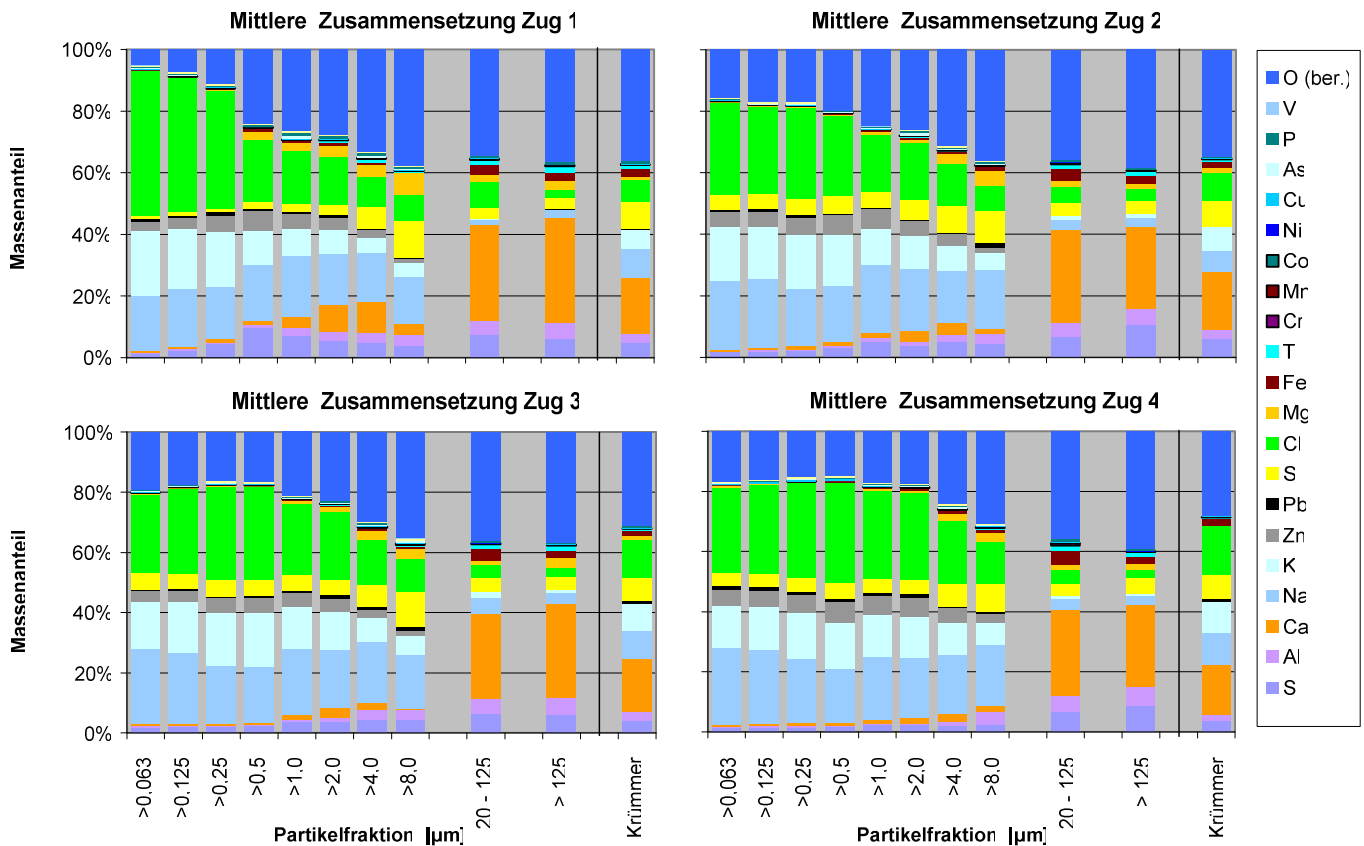
## 5.2.4 Partikelzusammensetzung

Abbildung 23 zeigt den Verlauf der Partikelzusammensetzung über die Korngröße an den vier Probenahmestellen. Auch die neu an Proben aus Anlage J ermittelten Partikelzusammensetzungen legen eine Einteilung in die Gruppen „< 1µm“, „1 – 20 µm“, „> 20 µm“ und „Krümmer“ nahe:

Wie an Anlage B zeigten die Massenanteile von Chlor und den Alkalimetallen eine Abnahme mit zunehmender Partikelgröße. Im Bereich zwischen 1 und 20 µm stieg der Gehalt an Calcium, Silicium, Aluminium und Magnesium mit steigender Partikelgröße deutlich an, während Natrium, Kalium und Chlor stark abnahmen. Sowohl die Fraktion 20 – 100 µm als auch in die Partikel > 100 µm waren durch ihren hohen Gehalt an Calcium charakterisiert. Im Mittel über diese beiden Fraktionen lag der Gehalt zwischen 27 % (Zug 4) und 33% (Zug 1).

Das neben den Alkali- und Erdalkalimetallen häufigste Metall war Zink. In den Partikeln < 1 µm betrug der Gehalt zwischen 4,1% (Zug 1) und 6,3% (Zug 4), in den Partikeln des Übergangsbereichs (1 – 20 µm) war der Gehalt mit 3,6% bis 6,0% etwas geringer. Dagegen waren die Zinkkonzentrationen im Zykloninhalt (Partikel > 20 µm) mit Werten zwi-

schen 0,8% und 1,2% deutlich geringer. Die in den Krümmern abgeschiedenen Partikel wiesen wiederum höhere Zinkgehalte auf (2,9% im Zug 1 bis 4,3% im Zug 3).



**Abbildung 23: Zusammensetzung der Partikelfractionen bei Anlage J**

Blei und Kupfer zeigten im Verlauf des Kessels eine Zunahme der Konzentrationen im Feinstaub < 20 µm. Beide Elemente waren im Grobstaub > 20 µm durchgängig nur in geringen Konzentrationen (unter 0,15%) vorhanden, im Krümmereinhalte der Proben aus den Zügen 3 und 4 jedoch in deutlich höheren Konzentrationen (Blei bis 1,2%, Kupfer bis 0,3%) als im Grobstaub. Die Assoziation von Zink, Blei und Kupfer mit dem Feinstaub spricht für die Verflüchtigung dieser Elemente im Glutbett bzw. im Feuerraum als Chloride oder Oxide und für eine Abscheidung aus der Gasphase zusammen mit Alkalichloriden beim Abkühlen des Abgases.

Mangan, Nickel und Chrom als Elemente, die weniger zu Bildung von verdampfenden Chloriden neigen, finden sich überwiegend in den gröberen Partikeln.

Das Verhältnis von Chlor zu Schwefel veränderte sich insbesondere zwischen dem ersten und dem zweiten Zug durch Sulfatierung von Chloriden im Flugstrom. Abbildung 24 zeigt die Verschiebung des Verhältnisses bei den korrespondierenden Proben aus den Einzelprobenahmen an Zug 1 und Zug 2. Der Umsatz durch Sulfatierung betrug im Mittel 23% der Summe von Chlorid und Sulfat, bezogen auf die Wirkmengenkonzentrationen.

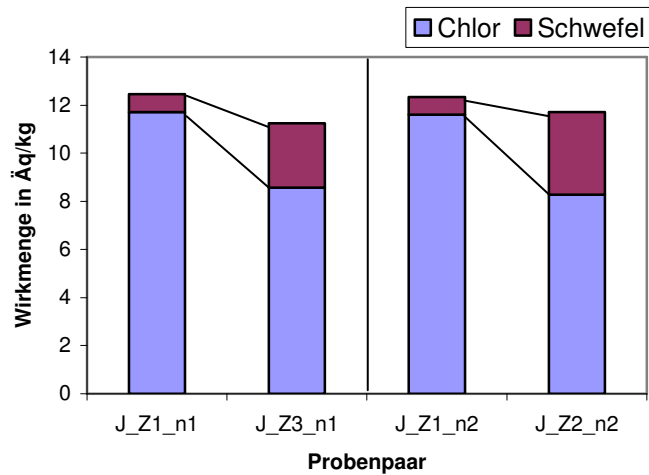


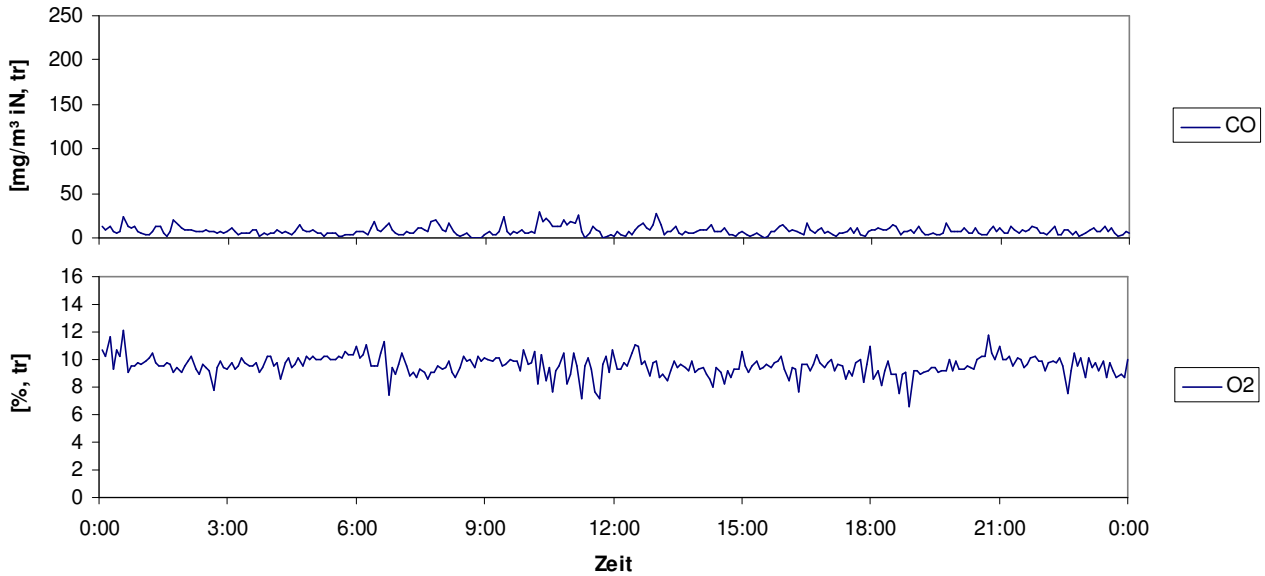
Abbildung 24: Gehalte an Chlorid und Sulfat (Schwefel) in Partikeln < 1 µm (Anlage J, Wirkmengenkonzentration, Einzelmessungen)

## 5.3 Anlage P

### 5.3.1 Gaszusammensetzung

#### Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid

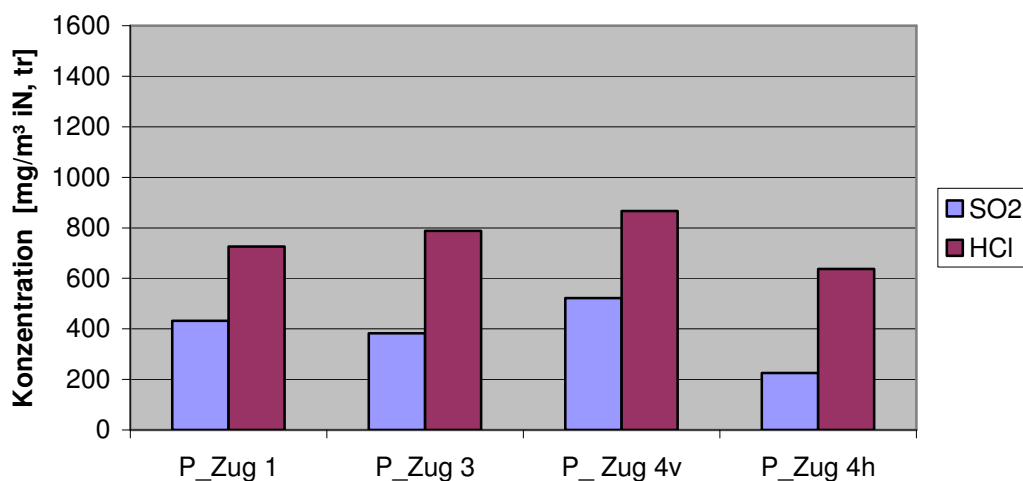
Die untersuchte Ofenlinie der Anlage P ist mit einer Feuerungswärmeleistung von 18 MW eine relativ kleine Anlage. Diese neigen zu weniger ruhigem Verhalten als größere Anlagen, weil sich Inhomogenitäten des Abfalls stärker auswirken. Bei mit Anlage J vergleichbarer Größe war die Stabilität der Feuerung etwas geringer, was sich u.a. an einem unruhigeren Gang der Sauerstoffkonzentration am Kesselaustritt zeigte (s. Abbildung 25). Die Ursache dafür kann beispielsweise daran liegen, dass der Abfall einen im Mittel höheren Heizwert hat als der an Anlage J eingesetzte Brennstoff und dass er ohne aufwendiges Mischen meist direkt aus dem Müllbunker verbrannt wird. Im Zeitraum der Probenahmen an Anlage P traten keine CO-Spitzen über 50 mg/m<sup>3</sup> auf, die CO-Konzentration war mit Werten bis 25 mg/m<sup>3</sup> etwas höher als an Anlage J.



**Abbildung 25: Beispiel des Verlaufs der CO- und der O<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas der Anlage P (Tagesgang, Auflösung 5 min)**

### Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

An Anlage P wurden mit im Mittel 760 mg/m<sup>3</sup> iN, tr. HCl und 390 mg/m<sup>3</sup> iN, tr. SO<sub>2</sub> relativ niedrige HCl- und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im rohen Abgas ermittelt. Ähnlich wie an Anlage J führte die Inhomogenität des Brennstoffs dazu, dass sich die Konzentrationen der beiden Gase häufig änderten und sich dadurch nur zeitgleich genommene Proben direkt vergleichen lassen. Die in Abbildung 26 dargestellten Messwerte an den verschiedenen Probenahmepunkten im Kesselverlauf lassen daher keinen Schluss auf Veränderungen der HCl- und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Kessel zu.



**Abbildung 26: HCl- und SO<sub>2</sub>-Konzentration im Kesselverlauf an Anlage P (Zug 1 bis Zug 4, Mittelwerte über die Probenahmezeiträume, nicht alle Proben sind zeitgleich genommen)**

Die Veränderung der Konzentrationen von SO<sub>2</sub> und HCl im Kesselverlauf wird anhand der Anteile der beiden Gase an der Summe von HCl und SO<sub>2</sub> in Abbildung 27 für die Einzel-

messungen dargestellt. Zu erkennen ist eine deutliche Zunahme von HCl mit korrespondierender Abnahme von SO<sub>2</sub> zwischen den Probenahmestellen im ersten und im dritten Zug, wogegen im weiteren Verlauf nur noch geringe Veränderungen auftraten.

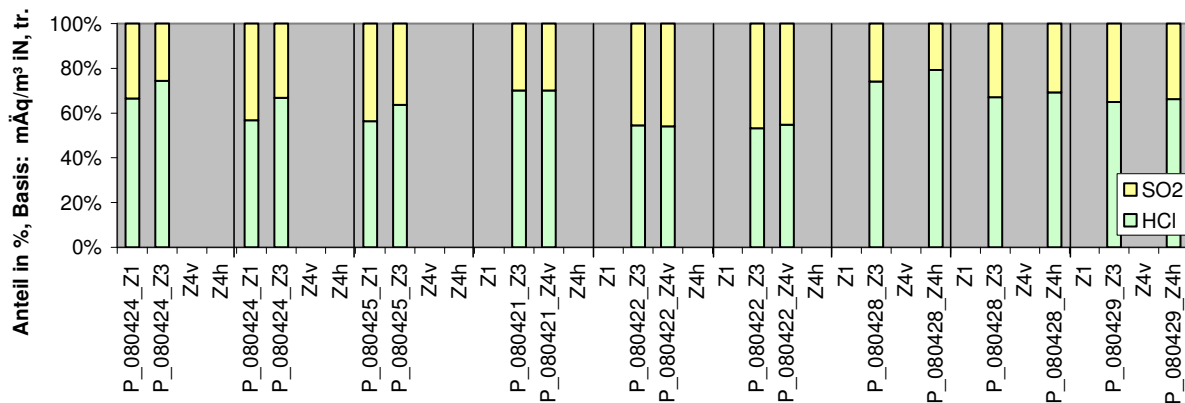


Abbildung 27: Anteile von SO<sub>2</sub> und HCl an der Summe von HCl und SO<sub>2</sub> (Anlage P, Wirkmengenkonzentration, alle Einzelmessungen)

### 5.3.2 Verteilung der Partikel im Probenahmesystem

Die Menge der in den einzelnen Bestandteilen des Probenahmesystems quantifizierten Partikel variierte von Probenahme zu Probenahme stark. Abbildung 28 zeigt die aus den Einzelmessungen an den Probenahmestellen errechneten Mittelwerte: Gegenüber der Veränderung der Gesamtkonzentration gab es mit Ausnahme der im Krümmer abgetrennten Fraktion scheinbar nur eher geringe Veränderungen der Verteilung im Kesselverlauf.

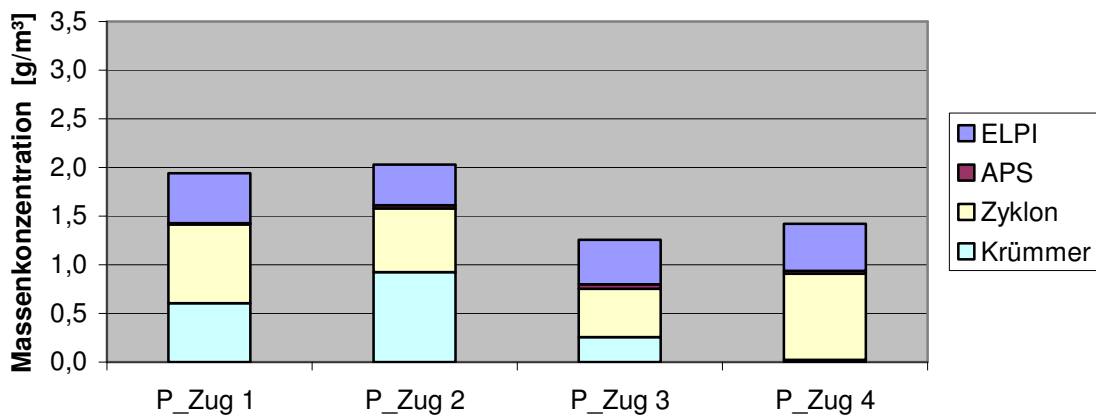
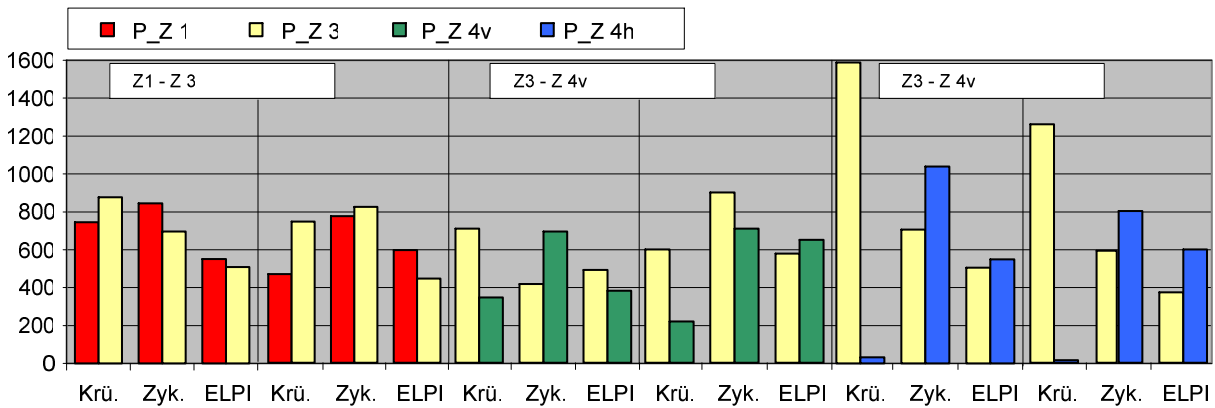


Abbildung 28: Anlage P: Verteilung der Partikel im Probenahmesystem (Mittelwerte, nicht alle Proben wurden zeitgleich genommen)

Die Darstellung der Einzelproben in Abbildung 29 macht deutlich, dass es erforderlich ist, Messungen paarweise auszuwerten und die relativen Veränderungen von Probenahmestelle zu Probenahmestelle zu verfolgen.



**Abbildung 29: Partikelmessungen an Anlage P: Einzelwerte**  
Verteilung der Partikel auf Krümmer (Einlass), Zyklon (Grobfraktion) und ELPI (Feinfraktion), Darstellung als Massenkonzentration in mg/m<sup>3</sup> iN, tr., die Proben innerhalb eines Rahmens wurden gleichzeitig genommen

Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tabelle 4 als Verteilung des Gesamtstaubs auf Einlass (Krümmer), Zyklon (Partikel > 20 µm) und die online-Messgeräte APS und ELPI zusammengefasst. Während der Probenahmen zum Vergleich von Zug 3 mit dem Economiser-Bereich von Zug 4 (Z 4h) wurde in Zug 3 ein außergewöhnlich hoher Anteil des Staubs im Einlassbereich abgeschieden. Weil diese Werte in die Berechnung der mittleren Verteilung eingingen, ist das Ergebnis für die Verteilung an der Probenahmestelle Zug 3 möglicherweise überhöht. Ohne die beiden extrem hohen Werte ergab sich eine Verteilung mit 37% Abscheidung von Partikeln im Krümmer.

**Tabelle 4: Anlage P: Mittlere Verteilung des Gesamtstaubs im Probenahmesystem**

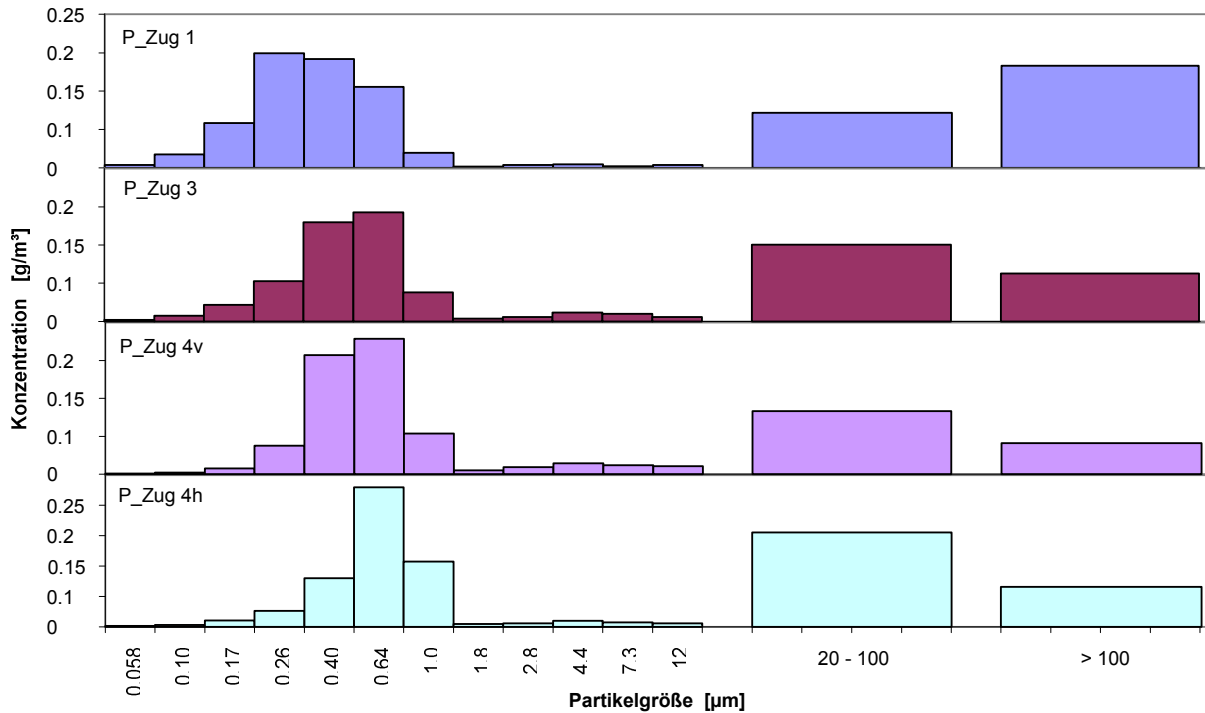
	Krümmer	Zyklon	ELPI+APS
<b>P_Zug 1</b>	30%	40%	30%
<b>P_Zug 3</b>	43%	33%	24%
	(37%)*	(35%)*	(28%)*
<b>P_Zug 4v</b>	18%	47%	35%
<b>P_Zug 4h</b>	2%	59%	40%

\*: ohne Extremwerte von 54 bzw. 56%

### 5.3.3 Korngrößenverteilung

Abbildung 30 zeigt die mittlere Korngrößenverteilung der Partikel aus dem Abgas der Anlage P, die nicht im Einlasskrümmer abgeschieden worden waren. Wie bei allen anderen Messungen ergab sich eine bimodale. Das erste Maximum der Proben aus den Zügen 2 bis 4 lag bei 0,6 µm, das zweite Maximum lag im Bereich 20 – 100 µm. Bei den Proben aus Zug 1 war das erste Maximum zu kleineren Partikeln verschoben und lag bei 0,3 µm. Das zweite Maximum lag im Bereich der Partikel >100 µm und war damit zu größeren Partikeln verschoben.

Auffällig an den Korngrößenverteilungen aus Anlage P war der hohe Anteil von Partikeln > 20 µm, der rund 60% der korngroßendifferenziert gesammelten Staubmenge ausmachte.

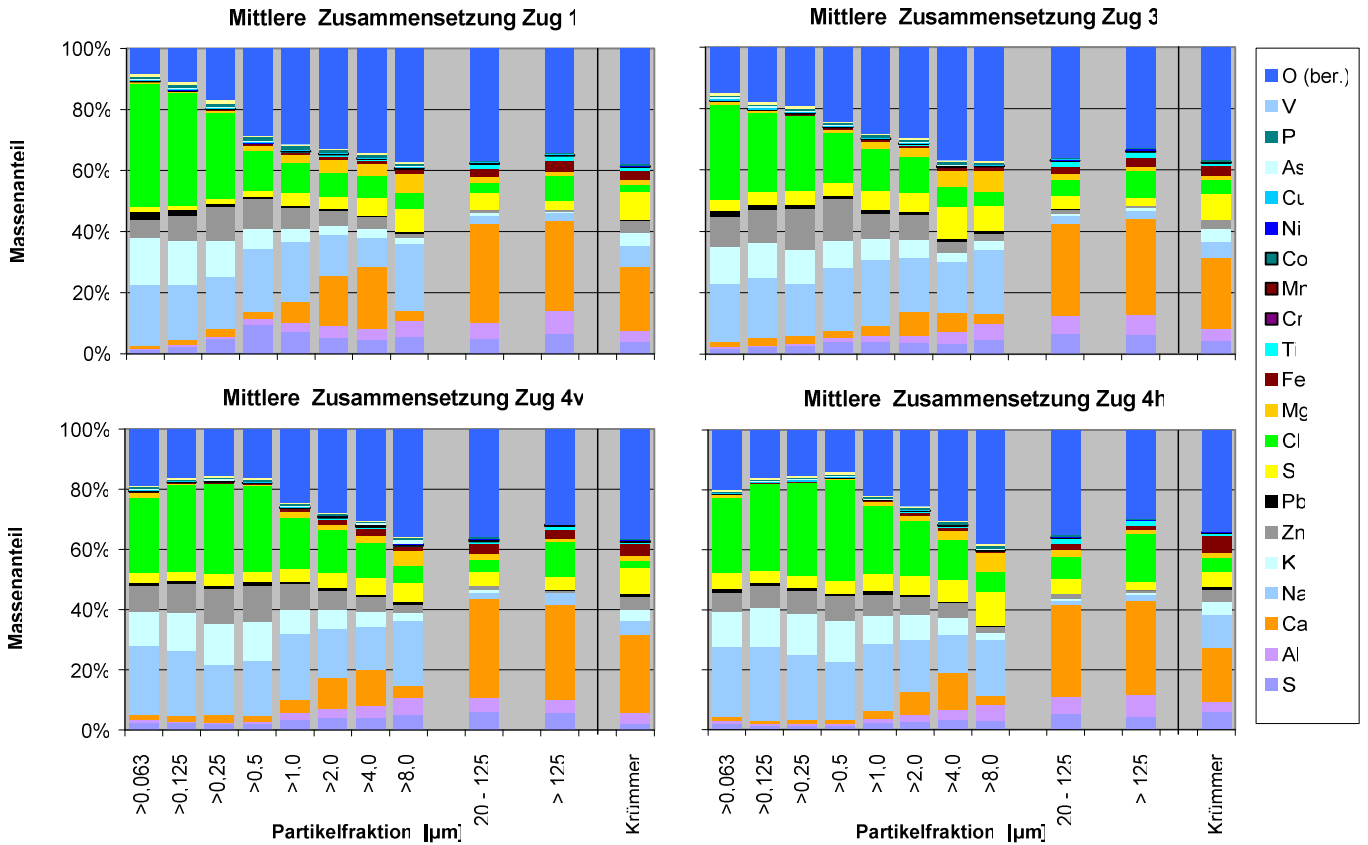


**Abbildung 30: Partikelgrößenverteilung der Staubproben aus Anlage P (ELPI, APS und Siebschnitte des Zykloninhalts, Einlasskrümmer nicht berücksichtigt)**

### 5.3.4 Partikelzusammensetzung

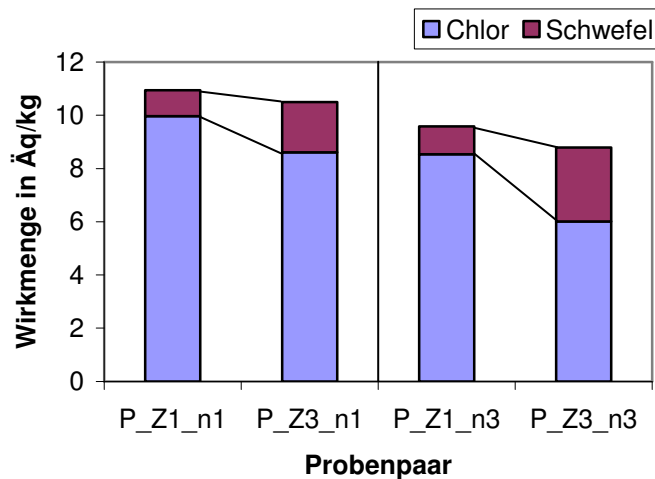
Bei Anlage P enthielten schon die Partikel der Klassen  $> 0,5 \mu\text{m}$  mit mehr als 10% merkliche Mengen Silicium (vgl. Abbildung 31). Dazu kamen Calcium, Aluminium und der korrespondierende Sauerstoffanteil, so dass der Anteil an Alkalichloriden und -sulfaten in dieser Korngrößenfraktion nur noch rund 50% ausmachte. Damit wäre bei diesen Proben die Fraktion  $> 0,5 \mu\text{m}$  bereits dem Übergangsbereich (1 – 20  $\mu\text{m}$ ) zuzuordnen. Die Proben der übrigen Probenahmestellen passten jedoch in die vorgeschlagene Einteilung der Gruppen  $< 1 \mu\text{m}$ , 1 – 20  $\mu\text{m}$ ,  $> 20 \mu\text{m}$  und Krümmer, so dass diese beibehalten wurde.

Die Zink-Gehalte in den Feinfraktionen waren zum Teil mit bis zu 14 % auffällig hoch. Hier sind insbesondere die Proben vor und hinter dem Endüberhitzer (Zug 3 bzw. Zug 4v) hervorzuheben. Bei einem ausreichend hohen Zink-Gehalt in Alkalichlorid-Partikeln kann der Schmelzpunkt durch Bildung von Eutektika so weit herabgesetzt sein, dass diese Partikel auch bei den an den beiden Probenahmestellen herrschenden Temperaturen von rund 600 °C bzw. 470 °C nicht fest sind, sondern je nach Homogenität breiige bis flüssige Konsistenz besitzen.



**Abbildung 31: Zusammensetzung der Partikelfractionen bei Anlage P**

Auch an den Feinstaubpartikeln aus der Anlage P ist beim Vergleich der Zusammensetzung der aus Zug 1 und Zug 3 stammenden Proben die Veränderung des Chlorid- und Sulfat-Gehalts durch Sulfatierung im Flugstrom zu erkennen. In Abbildung 32 sind die Chlor- und Schwefel-Gehalte der korrespondierenden Einzelproben aus Zug 1 und Zug 3 dargestellt. Die Veränderung entsprach einem mittleren Umsatz von 17%, bezogen auf die Summe von Chlor und Schwefel als Wirkmengen.



**Abbildung 32: Gehalte an Chlorid und Sulfat (Schwefel) in Partikeln < 1 µm (Anlage P, Wirkmengenkonzentration, Einzelmessungen)**

## 6 Diskussion

### 6.1 Abgaszusammensetzung

Wie in Abschnitt 5.1.1 dargestellt unterlag die Abgaszusammensetzung der einzelnen Anlagen teilweise deutlichen Schwankungen. Als Grundlage für den Vergleich zwischen den Anlagen wird daher bei Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid der Mittelwert der Probenahmen an der Referenzmessstelle (Zug 2 bzw. an Anlage P Zug 3) herangezogen. Die einzelnen Probenahmen dauerten etwas mehr als je eine Stunde, je Messtag wurden maximal zwei Probenahmen durchgeführt. Der Mittelwert stellt daher praktisch das Mittel aus 9 Stundenmittelwerten von verschiedenen Messtagen dar. Die Sauerstoff- und Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen wurden aus der anlageninternen Betriebsdatenaufzeichnung übernommen und über alle Messtage gemittelt. Die Mittelwerte sind in Tabelle 5 den Überhitzer-Korrosionsraten der drei Anlagen gegenübergestellt.

**Tabelle 5: Vergleich der Abgaszusammensetzung der untersuchten Anlagen**

	<b>Anlage B</b>	<b>Anlage J</b>	<b>Anlage P</b>
<b>Korrosionsrate</b> mm / 1000 h	< 0,05	0,33*	0,06
<b>CO</b> mg/m <sup>3</sup> iN, tr.	7,3	5,6	7,8
<b>CO Spitzen</b> mg/m <sup>3</sup> iN, tr.	1060	140	35
<b>HCl**</b> mg/m <sup>3</sup> iN, tr.	1500	880	780
<b>SO<sub>2</sub>**</b> mg/m <sup>3</sup> iN, tr.	650	450	380
<b>Verhältnis SO<sub>2</sub>/HCl</b>	0,43	0,51	0,49

\*: ohne Schutzschalen und vor Umbau

\*\* : an der Referenzmessstelle in Zug 2 bzw. Zug 3

#### **Kohlenstoffmonoxid**

Die Mittelwerte der Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen liegen dicht bei einander. Der niedrigste Wert wurde an Anlage J ermittelt, die die höchste Korrosionsrate aufweist. Gleichzeitig wies die Anlage mit der geringsten Korrosionsrate die höchsten CO-Spitzen auf, die zudem häufig auftraten. Aufgrund dieser Befunde kann an den untersuchten Anlagen bei den vorliegenden geringen CO-Konzentrationen eine positive Korrelation von CO mit den Korrosionsraten, wie sie bei höheren CO-Konzentrationen aus dem Kraftwerksbereich berichtet wurde, ausgeschlossen werden.

### Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

Die HCl- und die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen waren am höchsten an der Anlage B, die die geringste Korrosionsrate aufwies. Aus den Betriebsdatenaufzeichnungen der Anlage geht hervor, dass die HCl- und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen nicht ungewöhnlich hoch waren. Insbesondere die HCl-Konzentration erreichte häufig höhere Werte. Allerdings wurden im Rahmen früherer Messungen an Anlage J auch dort teilweise um den Faktor 2 höhere HCl-Konzentrationen gemessen. Die Messungen geben jedoch keinen Hinweis darauf, dass HCl allein, beispielsweise über Einstellung des Deacon-Gleichgewichts für hohe Korrosionsraten genug aktives Chlor bereitstellt und somit direkt am Korrosionsgeschehen beteiligt wäre. Das steht im Einklang mit Laborversuchen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung [Spiegel, 2006].

## 6.2 Vergleich der Partikelzusammensetzung

### Zug 1: Ende der Ausbrandzone

Die an der Probenahmestelle im ersten Zug am Ende der Ausbrandzone genommenen Proben zeigten hinsichtlich der Partikelzusammensetzung bei den feinen Partikeln (< 1 µm) und beim Grobstaub (> 20 µm) weitgehende Übereinstimmung zwischen den drei Anlagen (vgl. Abbildung 33). Auch Proben, die an Anlage J bei vorangegangenen Probenahmen im Rahmen des Projekts EU 13 genommen worden waren, wichen nur wenig ab.

Die Feinpartikel < 1 µm bestanden an allen Anlagen überwiegend aus Alkalichloriden. Bei den Feinpartikeln aus Anlage J war der Gehalt an Natrium, Zink und Blei sowie der Gehalt an Aluminium und Silicium geringer als bei den Proben aus den beiden anderen Anlagen. Dem standen höhere Gehalte an Kalium und Chlor gegenüber.

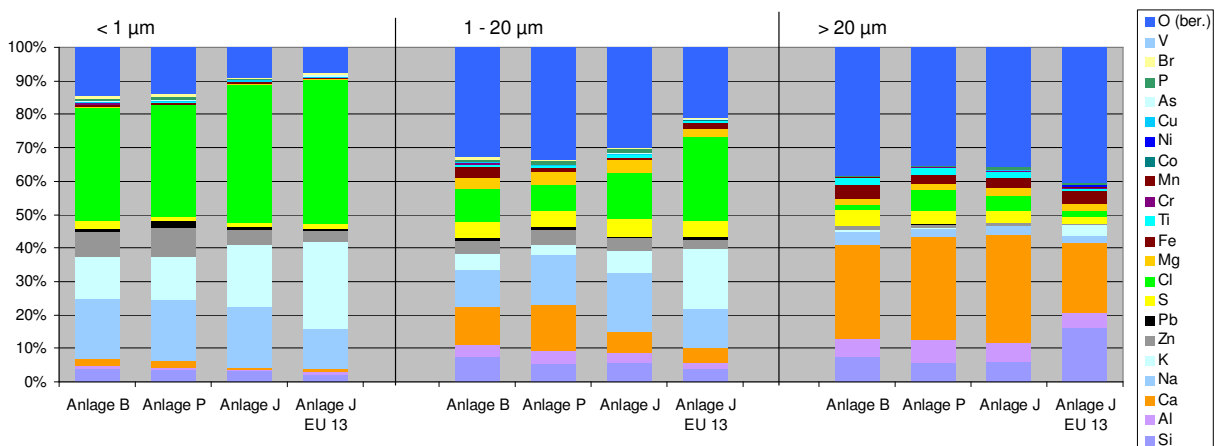


Abbildung 33: Übersicht über die Zusammensetzung der Partikel aus Zug 1

Im Gegensatz zu den Partikeln < 1 µm enthielten die Grobpartikel > 20 µm an allen drei Anlagen nur geringe Salzgehalte. Hauptbestandteile neben Sauerstoff waren Calcium mit

rund 30% (Masse), Aluminium und Silicium (zusammen 12 - 13%). Erst an fünfter Stelle der am stärksten vertretenen Elemente standen Chlor oder Schwefel. Die bei Messungen im Rahmen des Projekts EU 13 an Anlage J ermittelten Werte fallen insofern aus diesem Schema, als dass dort im Grobstaub der Calciumanteil mit nur 21% relativ gering war und die Anteile an Silicium mit 16% und Kalium (3,2% statt weniger als 1%) deutlich höher waren als bei den aktuellen Proben aller drei Anlagen. Die Gehalte von Chlor und Schwefel im Grobstaub aus dem ersten Zug der Anlagen B und P unterschieden sich stärker von einander als von den aktuellen Proben aus Anlage J.

Deutliche Unterschiede zwischen den Anlagen waren bei den Partikeln des Übergangsbereichs (Partikel 1 – 20 µm) zu erkennen: in den Proben aus den Anlagen B und P war die Summe von Natrium und Kalium (16% bzw. 18%) etwa gleich groß wie die Summe von Calcium und Magnesium (14% bzw. 18%). Bei den Proben aus Anlage J war der Anteil der Alkalimetalle dagegen mit 24% bzw. 29% deutlich höher und der Gehalt der Erdalkalien (Calcium und Magnesium) mit 10% bzw. 7% niedriger. Die Summe von Chlor und Schwefel betrug bei den Proben aus Anlage B 16% und bei Anlage P 13% der Massenkonzentration der Partikel 1 – 20 µm, bei den Proben aus Anlage J 19% bzw. 30%. Mithin war bei Anlage J der Anteil von Alkalichloriden und -sulfaten in der Partikelgrößenklasse 1 - 20 µm deutlich höher als bei den beiden anderen Anlagen. Der Gehalt an Zink und Blei, die die Schmelzpunkte der Alkalihalogenide durch Bildung von Eutektika herabsetzen können, lag in den Proben aller drei Anlagen zwischen 4% und 6,5%.

Die Tatsache, dass die Zusammensetzung der Feinstaubfraktion < 1 µm sich in den Hauptkomponenten nur wenig zwischen den Anlagen unterschied, spricht dafür, dass ein Großteil dieser Fraktion durch Kondensation von Alkalichloriden aus der Gasphase entsteht. Im Feuerraum und in der Ausbrandzone sind die Abgastemperaturen so hoch, dass der Dampfdruck der Alkalichloride höher ist als ihr Gehalt im Abgas und daher das gesamte Inventar an Alkalichloriden gasförmig vorliegen sollte. Bei Abkühlen des Abgases unter die Kondensationstemperatur kommt es zur Kondensation und in der Folge zu einer Agglomeration der Primärpartikel. Dies zeichnet sich neben der chemischen Homogenität ab in der zu geringeren Partikelgrößen verschobenen Korngrößenverteilung des Feinstaubes im ersten Zug der Kessel. Die Zusammensetzung des Staubs wird daher stark von thermodynamischen Randbedingungen vorgegeben, die wenig Spielraum für Variation lassen.

Bei den Nebenbestandteilen des Feinstaubes, die nicht aus der gesättigten Gasphase abgeschieden werden, ist die Variabilität größer, weil die Konzentrationen in der Gasphase stärker schwanken können. Das ist bei den Schwermetallen Zink und Blei der Fall. Schwefel kann in den Feinstaub eingebunden werden durch Sulfatierung von Chloriden. Die Gleichgewichtslage dieser Reaktion verschiebt sich mit abnehmender Temperatur in Richtung der Sulfate, so dass thermodynamischen Berechnungen zufolge im Abgas bei Temperaturen zwischen 900°C und 800°C Natriumchlorid und -sulfat stabil nebeneinander vorkommen können. Das chemische Gleichgewicht wird aber nicht erreicht, weil die Sulfatierung der Chloride kinetisch stark gehemmt ist. Der Schwefelgehalt in den Fein-

staub-Partikeln kann abhängig vom Temperaturverlauf und dem Fortschritt der Sulfatierung daher variieren.

Der Grobstaub  $> 20 \mu\text{m}$  besteht überwiegend aus dem nichtflüchtigen Anteil von Partikeln, die aus dem Brennbett ausgetragen wurden, also aus Aschepartikeln. Abgesehen von einem Anteil aufkondensierter Salze wird die Zusammensetzung daher weitgehend von den Brennstoffeigenschaften bestimmt (s. z.B. Abbildung 38 b). Angesichts der Tatsache, dass die Asche aus Abfallverbrennungsanlagen als Hauptkomponenten Oxide bzw. Mischoxide von Calcium, Silicium und Aluminium enthält, ist einerseits eine große Ähnlichkeit der Proben aus verschiedenen Anlagen zu erwarten, kann andererseits aber auch die Variabilität des Verhältnisses von Calcium zu Silicium und Aluminium erklärt werden.

Die Partikel aus den Übergangsbereich ( $1 - 20 \mu\text{m}$ ) haben ein viel größeres Verhältnis von Anzahl und Oberfläche zu Masse als der Grobstaub. Sie sind effektiv an Agglomerationsprozessen beteiligt, die in polydispersen Aerosolen schneller ablaufen als in monodispersen Aerosolen [Hinz, 2005]. Das Partikelwachstum durch Kondensation und Agglomeration mit Feinstaubpartikeln ist in erster Näherung proportional zur Oberfläche [Benker, 2005], daher nehmen feine Partikel im Verhältnis zu ihrer eigenen Partikelmasse stärker zu als grobe Partikel. Bei gleicher Ausgangszusammensetzung werden feine Aschepartikel daher durch Aufnahme von salzartigen Feinstaubpartikeln und durch Kondensation aus der Gasphase stärker verändert als die Grobstaubpartikel.

In ähnlicher Weise wirkt sich die Kondensation gasförmiger Abgasbestandteile beim Abkühlen auf die Partikel der Größenklasse  $1 - 20 \mu\text{m}$  stärker aus als bei den größeren Partikeln. Die Abhängigkeit des Stoffaustausches von den jeweiligen Konzentrationen und von den Strömungsverhältnissen macht plausibel, dass bei den Partikeln des Übergangsbereichs betriebs- bzw. anlagenbedingt Unterschiede in der Zusammensetzung auftreten können.

### **Probenahmestelle vor Konvektionsheizflächen (Zug 2 bzw. Zug 3)**

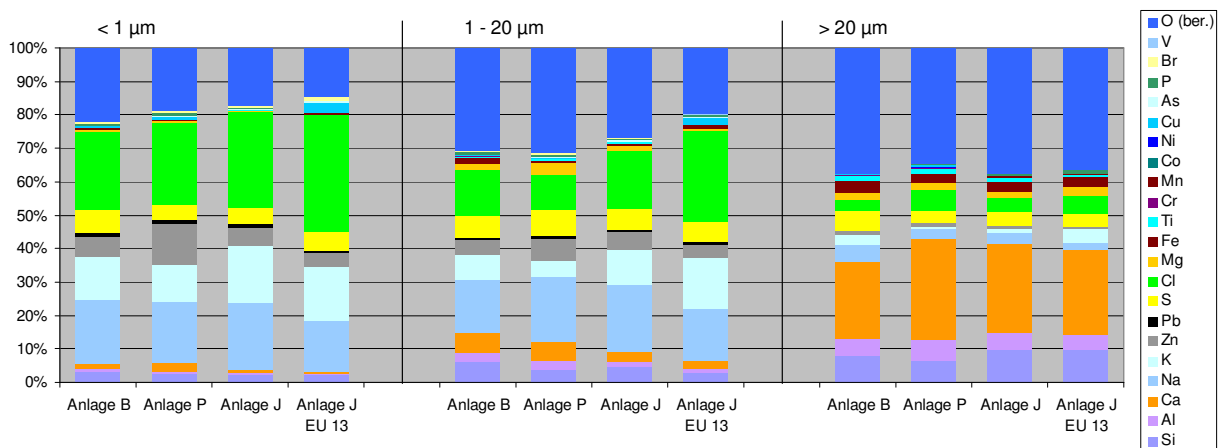
Abbildung 34 zeigt die Partikelzusammensetzung an der als Referenzmessstelle für die zeitgleichen Messungen gewählte Probenahmestelle vor dem Konvektionsteil der Kessel. Anders als bei den anderen Probenahmestellen, von denen jeweils zwei Probenahmen gemittelt wurden, liegen von dieser Probenahmestelle jeweils sechs Einzelmessungen vor.

Bei den Feinstaubpartikeln  $< 1 \mu\text{m}$  waren bei den Proben aus allen Anlagen die Gehalte an Schwefel und an Sauerstoff gegenüber den Messungen am Zug 1 erhöht und die Gehalte an Chlor in entsprechendem Maß geringer. Der bei Anlage P schon bei den Messungen am ersten Zug mit 9% hohe Gehalt von Zink im Feinstaub  $< 1 \mu\text{m}$  war weiter erhöht auf 12%. Weiterhin war bei den Feinstaubproben aus Zug 3 der Anlage P der Calcium-Gehalt mit 2,4% deutlich höher als an Anlage B (1,5%) und Anlage J (0,9%). An Anlage P wurde im Flugstrom zwischen Zug 1 und der Referenzmessstelle ein geringerer

Anteil der im Feinstaub enthaltenen Chloride sulfatiert als an den anderen Anlagen. Dem entsprechend war der Schwefelgehalt des Feinstaubs an der Referenzmessstelle geringer.

Anlage J zeigte bei den Messungen im Zug 2 wie bei den Messungen in Zug 1 gegenüber den anderen Anlagen erhöhte Alkalichlorid-Gehalte im Feinstaub. Abgesehen davon und von dem geringeren Calcium-Gehalt war die Zusammensetzung des Feinstaubs der des Feinstaubs aus Anlage B sehr ähnlich.

Bei den Ergebnissen der Zusammensetzung des Grobstaubs (Partikel > 20 µm) macht sich die am Referenzmesspunkt erhöhte Probenanzahl bemerkbar. Die Auffälligkeiten von Zug 1 an Anlage J treten weniger stark in Erscheinung: das Verhältnis von Calcium zu Silicium liegt bei der Probenahmestelle im Zug 2 in demselben Bereich wie bei den beiden anderen Anlagen. Der Anteil an Alkalisalzen (Summe von Na und K) war an den Anlagen J und B höher als an Anlage P. Jene hatte einen höheren Anteil von Calcium im Grobstaub. Die Summe von Silicium und Aluminium war bei allen Anlagen annähernd gleich.



**Abbildung 34: Zusammensetzung der Partikel vor Konvektionsheizflächen (Übersicht über die Proben aus Zug 2 bzw. Zug 3)**

Die Proben der Korngrößenfraktion 1 – 20 µm enthielten bei allen Anlagen an der Referenzmessstelle (Zug 2 bzw. Zug 3) höhere Natrium- Kalium, Chlorid- und Sulfat-Gehalte als an der Probenahmestelle in Zug 1 (vgl. auch Abbildung 43). Entsprechend waren die Anteile an Calcium, Magnesium, Silicium und Aluminium geringer als bei den Proben aus Zug 1. Mit Ausnahme der Anlage B waren auch die Zink-Gehalte im Staub der Korngrößenfraktion 1 – 20 µm an der Referenzmessstelle höher als im Zug 1.

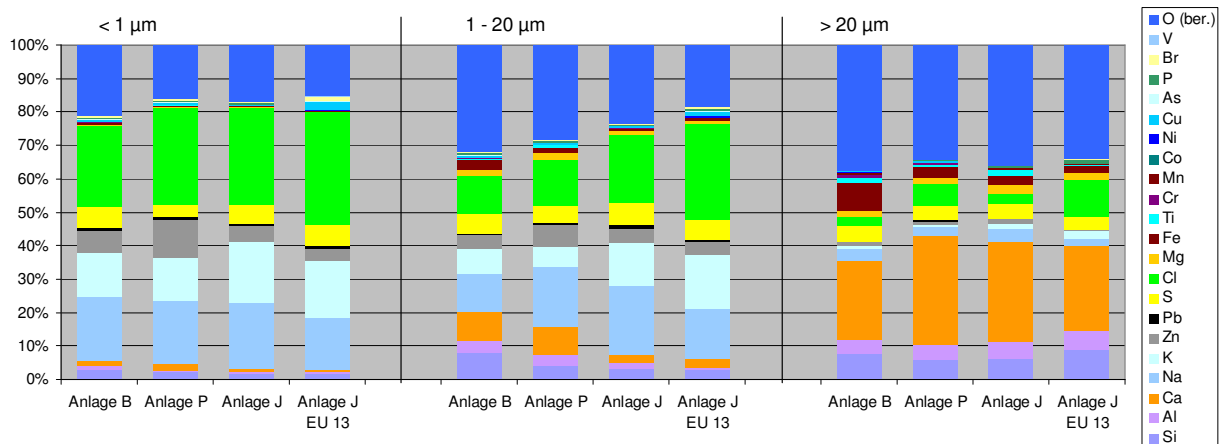
Die deutliche Veränderung der Zusammensetzung der Partikel zwischen der Messstelle in Zug 1 und der Referenzmessstelle vor den Konvektionsheizflächen (Zug 2 bzw. Zug 3) ist also auf zwei Mechanismen zurückzuführen, die sich in den drei Korngrößenfraktionen unterschiedlich stark auswirken:

- 1) Angleichung der Zusammensetzung unter Partikelwachstum durch Agglomeration. Dieser Mechanismus wirkt sich am stärksten auf die mittelgroßen Partikel aus, weil der Feinstaub ohnehin eine homogene Zusammensetzung aufwies und weil die einzelnen Partikel des Grobstaubs im Vergleich zu feinen Partikeln ein hohes Verhältnis von Masse zu Anzahl bzw. Oberfläche haben. Dadurch ist der relative Zuwachs der Grobstaubpartikel durch Anlagerung von Feinstaubpartikeln gering.
- 2) Sulfatierung der Chloride. Diese kinetisch gehemmte Oberflächenreaktion wirkt sich am stärksten auf den Feinstaub < 1 µm aus, weil dieser die größte spezifische Oberfläche hat. Der Sulfatierungsgrad kann aufgrund von Unterschieden in der Abgaszusammensetzung und unterschiedlichen Temperaturprofile bzw. Verweilzeiten im Kessel variieren.

### Probenahmestelle nach Endüberhitzer (Zug 3 bzw. Zug 4v)

Vor dieser Probenahmestelle sind in den Kesseln der Anlagen B und P ein Verdampfer-Rohrbündel zur Absenkung der Abgastemperatur und der Endüberhitzer angeordnet. In Anlage J befindet sich die Probenahmestelle hinter der „Schadstofffalle“, dem letzten Vorüberhitzer und dem Endüberhitzer. Zusätzlich zu den oben genannten Mechanismen kann die Partikelkonzentration und -zusammensetzung daher durch die Umlenkung zwischen Zug 2 und Zug 3 (Anlage B und J) und durch Partikelabscheidung an den Rohroberflächen verändert werden.

Ein Vergleich der in Abbildung 35 wiedergegebenen Zusammensetzung der Korngrößenfraktionen an der Messstelle nach Endüberhitzer mit der Zusammensetzung vor den Konvektionsheizflächen (Abbildung 34) zeigt weitgehende Übereinstimmung:



**Abbildung 35: Übersicht über die Zusammensetzung der Partikel nach Endüberhitzer (Zug 3 bzw. Zug 4v)**

- Die Zusammensetzung der Feinpartikel ist im Rahmen der Analysenunschärfe als gleich zu betrachten. Dementsprechend waren auch die Unterschiede zwischen den Anlagen gleich wie an der Messstelle vor den Konvektionsheizflächen.

- Bei den Partikeln der Korngrößenklasse 1 – 20 µm blieben die Unterschiede zwischen den Anlagen ebenfalls weitgehend gleich, zwischen den beiden Messstellen ergaben sich aber systematisch Verschiebungen:  
Von der Messstelle vor den Konvektionsheizflächen (Zug 2 bzw. Zug 3) zu der Messstelle nach Endüberhitzer (Zug 3 bzw. Zug 4v) nahmen die Gehalte an Natrium, Kalium, Chlor und Schwefel tendenziell ab, die Gehalte an Calcium, Aluminium und Silicium nahmen zu. Bei Anlage P war die Zunahme von Calcium so stark, dass auch der Anteil an Chlor zurückgedrängt wurde.
- Die Grobstaub-Partikel (> 20 µm) ergaben ein ähnliches Bild:  
Die Veränderungen waren auch hier so gering, dass die Unterschiede zwischen den Anlagen erhalten blieben. Durchgehend war der Gehalt an Calcium in den Partikeln, die die Messstelle nach den Konvektionsheizflächen erreichten, erhöht und die Gehalte an Chlor, Schwefel und Alkalimetallen erniedrigt. Unterschiedlich waren die Veränderungen bei Silicium und Aluminium, die bei den Anlagen P und J von der kräftigen Zunahme der Calcium-Konzentration zurückgedrängt wurden. Abweichend von diesem Bild ergab sich bei Betrachtung der Mittelwerte über alle Proben bei den alten Messungen an Anlage J eine scheinbare Zunahme des Chlor-Gehalts. Dieser Eindruck bestätigte sich aber bei Auswertung der zueinander korrespondierenden Proben nicht. Auch der hohe Eisen-Gehalt an den Proben aus Zug 3 der Anlage B stellt keine starke Zunahme des Eisengehalts zwischen den Zügen dar, sondern der Eisengehalt war auch in den zu den Proben aus Zug 3 korrespondierenden Proben aus Zug 2 hoch.

Die gleichartige Veränderung der Partikelzusammensetzung bei den Korngrößenfraktionen 1 - 20 µm und > 20 µm bei gleichzeitiger Abnahme der Gesamtstaubkonzentration spricht für eine selektierende Abscheidung durch Impaktion an Oberflächen. Diese Selektion kann auf Unterschieden in den Haft-Eigenschaften der Partikel beruhen. Aufschluss darüber könnte die Auswertung der Zusammensetzung der im Einlass des Probenahmesystems abgeschiedenen Partikel geben

## 6.3 Zusammensetzung haftender Partikel

Selektive Abscheidung an Oberflächen wurde oben als der Grund für die Verschiebung der Zusammensetzung der Partikelfractionen 1 – 20 µm und > 20 µm im Verlauf des Kessels angenommen. Im Folgenden wird die Zusammensetzung der im Einlass der Verdünnungssonde abgeschiedenen Partikel vergleichend betrachtet, weil diese einen Hinweis auf die in der Anlage an den Überhitzerrohren abgeschiedenen Partikel geben können.

Bei den Probenahmen ist es erforderlich, den entnommenen Teilstrom um 90° umzulenken, damit er seitlich aus dem Kessel herausgeführt werden kann. Weil die meisten Probenahmestellen als Rohrstummel mit 65 mm Innendurchmesser gebaut sind, können keine Bauteile längs zur Strömung in den Kessel eingebracht werden, die länger als etwa 55 mm sind. Die Umlenkung muss daher gleich nach Eintritt in das Probenahmesystem und vor der Verdünnung erfolgen. In dem dazu eingesetzten Krümmer impaktieren Grob-

staubpartikel zwangsläufig auf die Wand des Krümmers. Um die Korngrößenabhängigkeit der Impaktion im Krümmer zu prüfen, wurde ein CFD-Modell aufgestellt und mit Partikeln verschiedener Korngröße durchgerechnet. Dabei ergab sich, dass Partikel  $< 4 \mu\text{m}$  praktisch ohne Berührung mit der Wand den Krümmer passieren können, während alle Partikel  $> 40 \mu\text{m}$  mindestens einmal auf die Krümmerwand treffen. Ein Anteil der impaktierenden Partikeln bleibt haften und wird somit aus dem Teilstrom abgeschieden. Wie in Abschnitt 5.1.2 dargestellt, ist dieser Anteil an den verschiedenen Probenahmestellen sehr unterschiedlich groß. Weil die Impaktionsbedingungen im Krümmer an den verschiedenen Probenahmestellen weitgehend gleich sind, ist die Ursache dafür in einer Veränderung der Hafteigenschaften der Partikel im Verlauf des Kessels zu suchen.

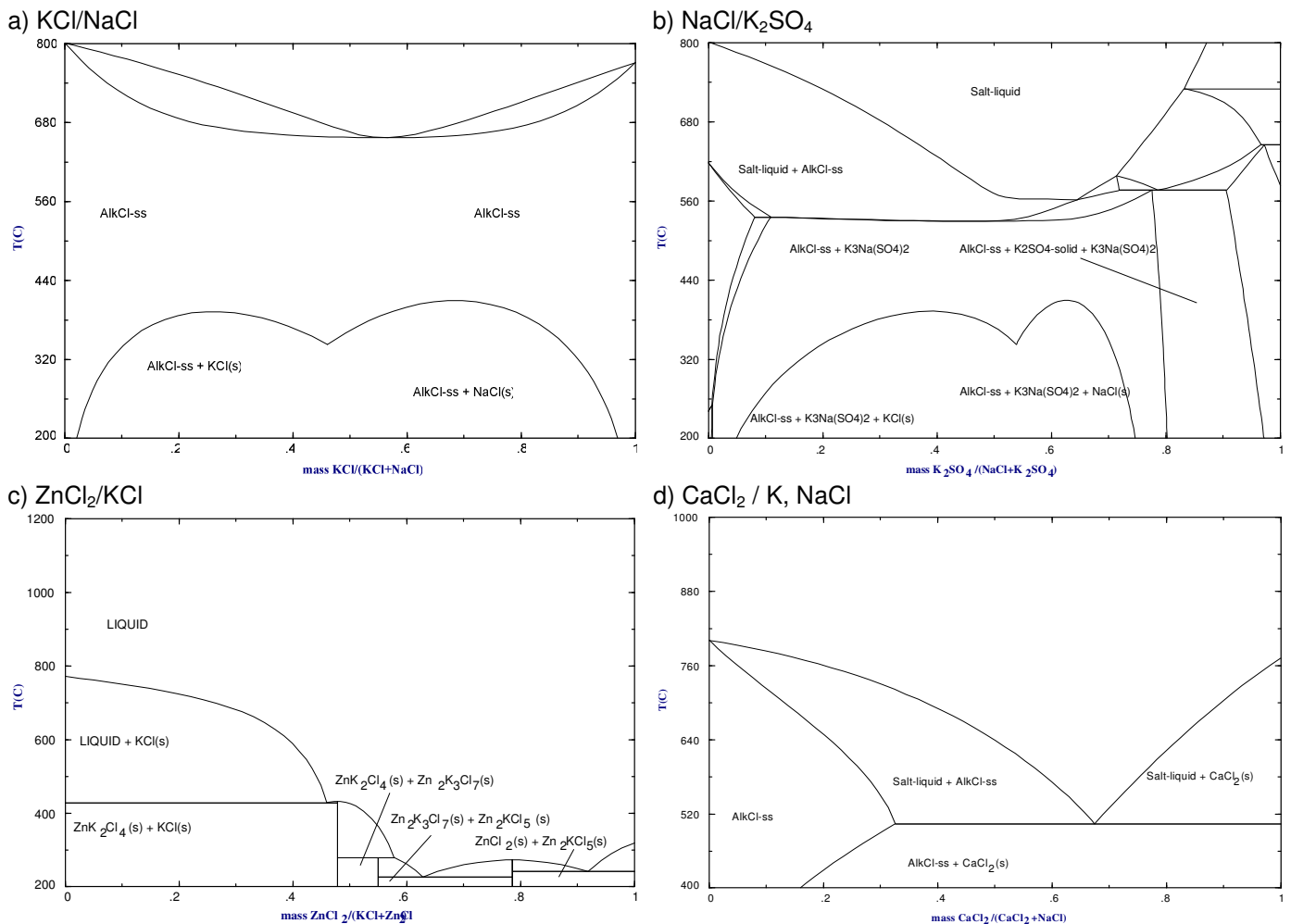
Beim Auftreffen von Partikeln auf eine Wand ist die Haftwahrscheinlichkeit sowohl von den Hafteigenschaften des Partikels als auch von den Hafteigenschaften der Wand abhängig (vgl. Abschnitt 3). Letztere sind abhängig von einer „Erstbelegung“, die im Fall hinreichender Temperaturdifferenz zum Abgas neben der Impaktion und turbulenter Impaktion von Partikeln durch thermophoretische Ablagerung feiner Partikel und ggf. durch Kondensation gasförmiger Salze beeinflusst wird. Die Krümmers als Einlass in das Probenahmesystem sind ungekühlt und haben eine geringe Wärmekapazität. Sie werden daher bereits vor der Probenahme beim Einbau der Sonde vom Abgasstrom aufgeheizt, so dass Thermophorese und Kondensation keine entscheidende Rolle bei der Erstbelegung spielen können. Möglich ist dagegen neben der Impaktion grober Partikel die Abscheidung feiner Partikel durch Diffusion und durch turbulente Impaktion.

Die Haftwahrscheinlichkeit der Partikel wird einerseits von der Korngröße bestimmt, ultrafeine Partikel können allein aufgrund von van-der-Waals - Kräften haften, andererseits vom Anteil an Schmelze an der Partikelmasse. Der Anteil an geschmolzener Phase ist abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung, insbesondere dem Salzanteil der Partikel. Reines Natrium- und Kaliumchlorid schmelzen erst bei  $770^\circ\text{C}$  bzw.  $800^\circ\text{C}$ . Durch Schmelzpunktniedrigung in den vorliegenden Gemischen beginnt die Schmelze bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen, so dass noch bei  $430^\circ\text{C}$  (Schmelztemperatur von  $\text{ZnK}_2\text{Cl}_4$ ) Anteile des Staubs geschmolzen vorliegen können. Abbildung 36 zeigt beispielhaft die Phasendiagramme von Mischungen aus Zink- und Kaliumchlorid, von Natrium- und Kaliumchlorid und von Mischungen von Alkalichloriden mit Alkalisulfaten (Berechnung an der Universität Augsburg mit Factsage). Auch Sulfatierung eines Teils der Chloride kann zunächst dazu führen, dass die Schmelztemperatur bis unter  $540^\circ\text{C}$  sinkt bzw. der geschmolzene Anteil zunimmt (s. Abbildung 36 b). Erst ab einem Sulfatierungsumsatz von mehr als 60% beginnt die Erstarrungstemperatur des Salzgemisches wieder zu steigen.

Für die drei oben unterschiedenen Partikelgrößenklassen ergeben sich aufgrund ihrer Zusammensetzung Unterschiede in den Hafteigenschaften:

- Die Partikel der Größenklasse  $< 1 \mu\text{m}$  weisen mit ihrem hohen Alkalisalzgehalt und ihrer geringen kinetischen Energie sehr gute Voraussetzungen für die Haftung auf. Wegen ihrer geringen Trägheit werden sie aber kaum durch Impaktion abgeschieden.

- Für die Partikel der Größenklasse 1 – 20 µm ist Impaktion abhängig von der Korngröße ein relevanter Abscheidemechanismus. Auch diese Partikel bringen gute Voraussetzungen für eine hohe Haftwahrscheinlichkeit mit: Einerseits ist der Impuls wegen der noch geringen Größe gering, andererseits ist der Salzgehalt mit über 50% hoch genug, um bei Abgastemperaturen oberhalb von etwa 540 °C mehr als 15% Schmelze zu enthalten. Mit Factsage berechneten Phasendiagrammen zufolge sind bei höheren Temperaturen sowohl Anteile von Gemischen von Alkalichloriden mit Calciumchlorid als auch von Gemischen von Alkalichloriden mit  $K_3Na(SO_4)_2$  geschmolzen (vgl. Abbildung 36).
- Von den in den Zyklonen abgeschiedenen Partikeln (Größenklasse > 20 µm) lag der Salzgehalt dagegen meist unter 20% (vgl. Abbildung 33 - Abbildung 35). Er war damit bei den nach dem ersten Kesselzug herrschenden Temperaturen (< 800 °C) zu gering für die Ausbildung schmelzflüssiger Phasen. Wegen der im Vergleich zu den kleineren Partikeln großen Masse muss beim Aufprall eine vergleichsweise hohe kinetische Energie umgesetzt werden. Dadurch ist die Haftwahrscheinlichkeit der Partikel gering und es ist davon auszugehen, dass die Abscheidung von Partikeln > 20 µm im Konvektionsteil der Kessel überwiegend durch die Hafteigenschaften der Wand bestimmt wird.

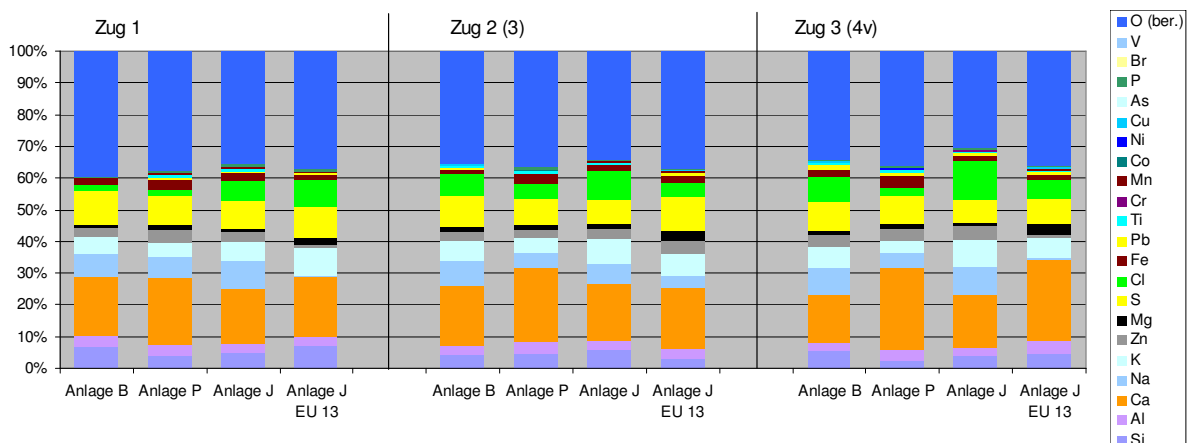


**Abbildung 36: Mit Factsage® berechnete Phasendiagramme binärer Mischungen einiger Bestandteile des Staubs in abfallbefeuerten Kesseln (s: feste Phase, ss: Gemisch fester Phasen)**

Damit stellen die Inhalte der Krümmen ein interessantes Modell für die in den Überhitzerbelägen abgeschiedenen Partikel dar. Abbildung 37 zeigt die Zusammensetzung der in den Krümmern des Probenahmesystems abgeschiedenen Partikel nach Zügen zusammengestellt.

Die in den Krümmern abgeschiedenen Partikel enthielten wesentlich mehr Alkali-Salze als die in den nachgeschalteten Zyklonen abgeschiedenen Partikel der Korngrößenklasse > 20 µm. Dies entspricht der Erwartung, dass Anteile der abgeschiedenen Salze geschmolzen vorlagen und so zur Haftung von Partikeln beigetragen haben.

Weiterhin zeigten die in den Krümmern abgeschiedenen Partikel durchweg ein höheres Verhältnis von Schwefel zu Chlor als die andern Partikelfractionen. Die Ursache für die Verschiebung des Verhältnisses von Schwefel zu Chlor ist die länger Expositionszeit gegenüber dem Abgas und die während dieser Zeit fortschreitende Sulfatierung. Die Proben aus dem ersten Zug der Anlagen B und P waren im Gegensatz zu den entsprechenden Proben von Anlage J weitgehend sulfatiert. Bei den Krümmern aus dem 2. bzw. 3. Zug war der Unterschied deutlich geringer.



**Abbildung 37: Übersicht über die Zusammensetzung der im Einlass des Probenahmesystems (Krümmen) abgeschiedenen Partikel**

Abgesehen vom Sulfatierungsgrad waren die Unterschiede zwischen den Zügen im Kesselverlauf weniger stark als die Unterschiede zwischen verschiedenen Probenahmen. Die Proben aus den aktuellen Probenahmen an der Anlage J waren in der Regel reich an Alkalisalzen. Dagegen wiesen die im Rahmen des Projekts EU 13 genommenen Proben neben einem relativ hohen Anteil an Chloriden und Sulfaten auffallend geringe Natrium-Gehalte und damit auch niedrige Werte für die Summe von Natrium und Kalium auf. Die Proben von Anlage P zeichneten sich durch einen durchweg erhöhten Calcium-Gehalt aus, der mit recht geringen Werten für Chlor und Schwefel einhergingen.

Die Summe der Schwermetalle Zink und Blei lag bei den aktuellen Proben anlagenunabhängig zwischen 3 und 5%. Entsprechend der Dampfdruckkurven von Blei- und Zinkchlorid nahmen die Konzentrationen der beiden Elemente im abgeschiedenen Staub zum Kesselende hin zu.

Wenn man annimmt, dass die Sulfatierung zum überwiegenden Teil erst nach Abscheidung der Partikel im Krümmer ablief, betrogen die ursprünglichen Alkalichlorid-Ge-

halte zwischen 20 und 40% (Masse). Zusammen mit dem Gehalt an Zink- und Bleichlorid reicht das aus, um geschmolzene Anteile der Partikel in der Größenordnung der erwähnten 15% Masse bis hinunter in den Temperaturbereich der Überhitzer und damit die Hafteigenschaften der Partikel zu erklären.

Die Anreicherung von Alkalisalzen in den in den Krümmern abgeschiedenen Partikeln gegenüber den in den Zyklonen abgeschiedenen Partikeln kann im Prinzip darauf beruhen, dass bei der Impaktion im Krümmer grobe Partikel mit hohem Alkaligehalt selektiv abgeschieden wurden, oder aber darauf, dass neben alkaliarmen Grobstaub-Partikeln auch Anteile feinerer, alkalireicher Staubfraktionen abgeschieden worden waren.

Wie oben gesagt, kommen im Krümmer die Kondensation gasförmiger Anteile und die thermophoretische Abscheidung von Feinststäuben nicht als relevante Mechanismen in Frage, weil die Krümmen praktisch dieselbe Temperatur wie der Abgasstrom haben. Damit verbleibt die wenig wirksame Abscheidung durch Diffusion als einziger Mechanismus für die Anreicherung feinsten Partikel ( $< 1 \mu\text{m}$ ) im Krümmer. Besser sind die Abscheidungsmöglichkeiten für Partikel der Korngrößenfraktion  $1 - 20 \mu\text{m}$ , weil für diese auch die Impaktion und die turbulente Impaktion in Frage kommen. Als Abschätzung des Anteil feiner Partikel am Inhalt der Krümmen wurde versucht, die Zusammensetzung der Krümmerinhalte über Linearkombinationen der Zusammensetzungen der Korngrößenfraktionen  $1 - 20 \mu\text{m}$  und  $> 20 \mu\text{m}$  abzubilden. Dabei wurden die Anteile von Chlor und Schwefel wegen der möglichen Veränderung durch Sulfatierung zusammengefasst und der sich ebenfalls durch Sulfatierung verändernde Sauerstoffgehalt vernachlässigt. Die in Tabelle 6 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass in allen Fällen erhebliche Anteile der Korngrößenfraktion  $1 - 20 \mu\text{m}$  am Aufbau der Ablagerung in den Krümmern beteiligt sein müssten. Bei Anlage P ist der rechnerische Anteil an feinen Partikeln im Krümmerinhalt geringer als bei den Anlagen B und J, das entspricht dem geringeren Alkali-Gehalt des Krümmerinhalts. Auch bei den im Rahmen des Vorhabens EU13 durchgeführten Messungen an Anlage J ist der in der Linearkombination benötigte Anteil Feinpartikel gering, hier ist die Ursache aber der vergleichsweise hohe Anteil an Alkalisalzen im Grobstaub  $> 20 \mu\text{m}$ .

**Tabelle 6: Rechnerische Anteile der Korngrößenfraktionen 1 - 20 µm und > 20 µm an den im Krümmer haftenden Partikeln**

	Anlage B	Anlage P	Anlage J	Anlage J (EU 13)
<b>Zug 1:</b>				
1 – 20 µm	57%	30%	47%	31%
> 20 µm	43%	70%	53%	69%
r	0,95	0,98	0,96	0,84
<b>Zug 2:</b>				
1 – 20 µm	46%	27%	33%	27%
> 20 µm	54%	73%	67%	73%
r	0,95	0,99	0,98	0,95
<b>Zug 3:</b>				
1 – 20 µm	35%	22%	34%	23%
> 20 µm	65%	78%	66%	77%
r	0,97	0,99	0,97	0,95

Trotz der guten Korrelation der Ergebnisse der Linearkombination mit der Zusammensetzung der in den Krümmern abgeschiedenen Partikel ergaben sich systematische Abweichungen:

- In den Linearkombinationen wurde der Kalium-Gehalt der Krümmerinhalte häufig unterschätzt, im Extremfall bis zu 70%.
- Überschätzt wurden dagegen häufig die Gehalte der schwerflüchtigen Schwermetalle und des Bleis.

Das weist darauf hin, dass die Vorstellung des Krümmerinhalts als in Feinstaub eingebettete Grobstaubpartikel zu einfach ist. Um mehr Aufschluss zu bekommen, wurden einzelne Krümmer, die nicht zur (zerstörenden) chemischen Analyse herangezogen worden waren, elektronenmikroskopisch untersucht.

Beispielhaft sind in Abbildung 38 Bilder von aus dem Krümmer ausgelösten Partikeln aus Zug 3 der Anlage J Bildern von Partikeln aus dem Zyklon gegenübergestellt.

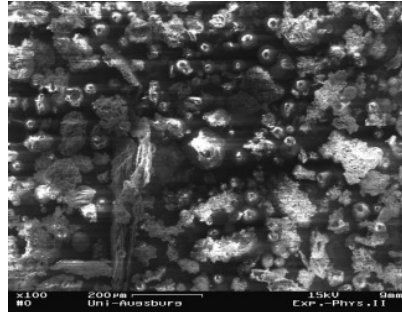
Die Aufnahme lassen erkennen, dass der Krümmerinhalt sich grundsätzlich von den im Zyklon abgeschiedenen Partikeln unterschied: Während die im Zyklon abgeschiedenen Partikel beider Siebfraktionen weitgehend voneinander getrennte Einzelpartikel darstellten, bestanden die im Zyklon abgeschiedenen Partikel aus Agglomeraten von meist stark inkrustierten Partikeln mit Durchmesser zwischen 1 und 30 µm. Dazwischen waren vereinzelt größere Partikel eingelagert. Element-Mapping – Aufnahmen von mehreren Ausschnitten des Gesamtbildes ergaben eine breite Elementverteilung mit großen Anteilen von Alkalimetallen, Schwefel und Sauerstoff in den Inkrustationen, die klare kristallartige Strukturen erkennen ließen. Die Inkrustationen enthielten als wichtige Bestandteile weiterhin Chlor, Zink und (vermutlich) Blei. Als Beispiel ist eine der Mapping-Aufnahmen im Anhang wiedergegeben. Die kugelförmigen Partikel bestanden überwiegend aus Calcium,

Silicium, Aluminium und Sauerstoff. Diese Elemente erscheinen auch unter den Krusten, so dass die Anhäufungen inkrustierenden Materials als Verbackungen kaum oder nicht mehr erkennbarer Calcium-(Alumo-)silikat-Kugeln angesehen werden müssen.

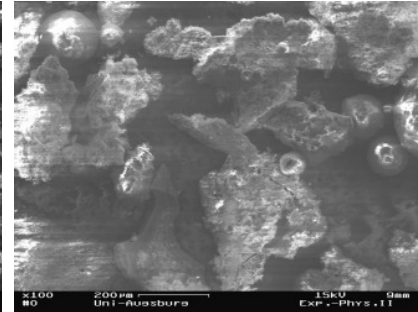
a) Krümmer-Belag, losgelöst  
(1:100)



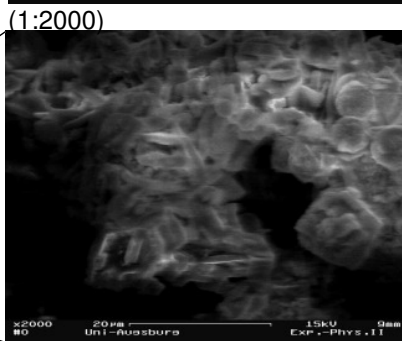
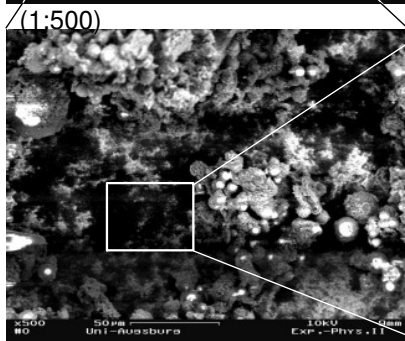
b) Zykloninhalt (1:100):  
20 - 125 µm,



>125 µm



c)



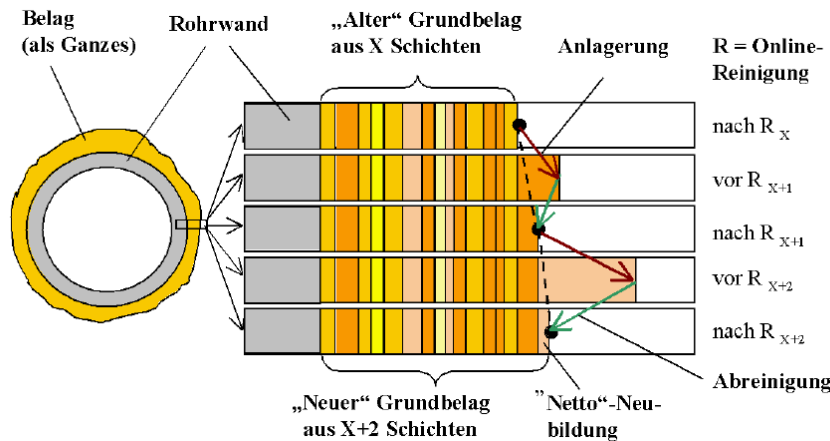
**Abbildung 38: Anlage J, Zug 3: Partikel aus a) Krümmer und b) Zyklon, c) Ausschnittvergrößerungen der Partikel aus dem Krümmer (kantige grobe Körner in Bild a) Kieselglas-Splitter des Krümmers) Aufnahme: Anwendungszentrum Material- und Umweltforschung der Universität Augsburg)**

Dem eingangs erwähnten CFD-Modell des Krümmers zufolge passieren annähernd alle Partikel  $< 4 \mu\text{m}$  den Krümmer ohne Wandberührung. Die Abscheidung von großen Mengen feinerer Partikel im Krümmer kann somit nur erfolgen, wenn diese bereits vor dem Eintritt in den Krümmer agglomeriert waren. Im Gegensatz zu den Partikeln  $< 4 \mu\text{m}$  treffen alle Partikel mit Durchmessern  $> 40 \mu\text{m}$  auf die Wand des Krümmers. Weil in den Krümmern kaum Einzelkörner mit Durchmessern  $> 40 \mu\text{m}$  gefunden wurden, müssen diese in nach elastisch verlaufenden Stößen weitertransportiert worden sein, so dass sie den Probenahmezyklon erreicht haben.

Die Ausbildung von Aggregaten im Flugstrom bei ausreichendem Angebot an Alkalisalzen könnte auch erklären, warum in Anlage J nur sehr geringe Staubmengen im Korngrößenbereich  $1 - 20 \mu\text{m}$  gefunden wurden.

## 6.4 Relevanz bezüglich Belagsaufbau und Korrosion

Die Beläge auf Überhitzerrohren entstehen langsam durch das Anlagern von Partikeln auf den Rohren in einem Wechsel von Anlagerung und Abreinigung durch Rußblasen bzw. Klopfen. Der Aufbau erfolgt also nicht kontinuierlich, sondern „quasikontinuierlich“ in kleinen Schritten [Harpeng, 2005].

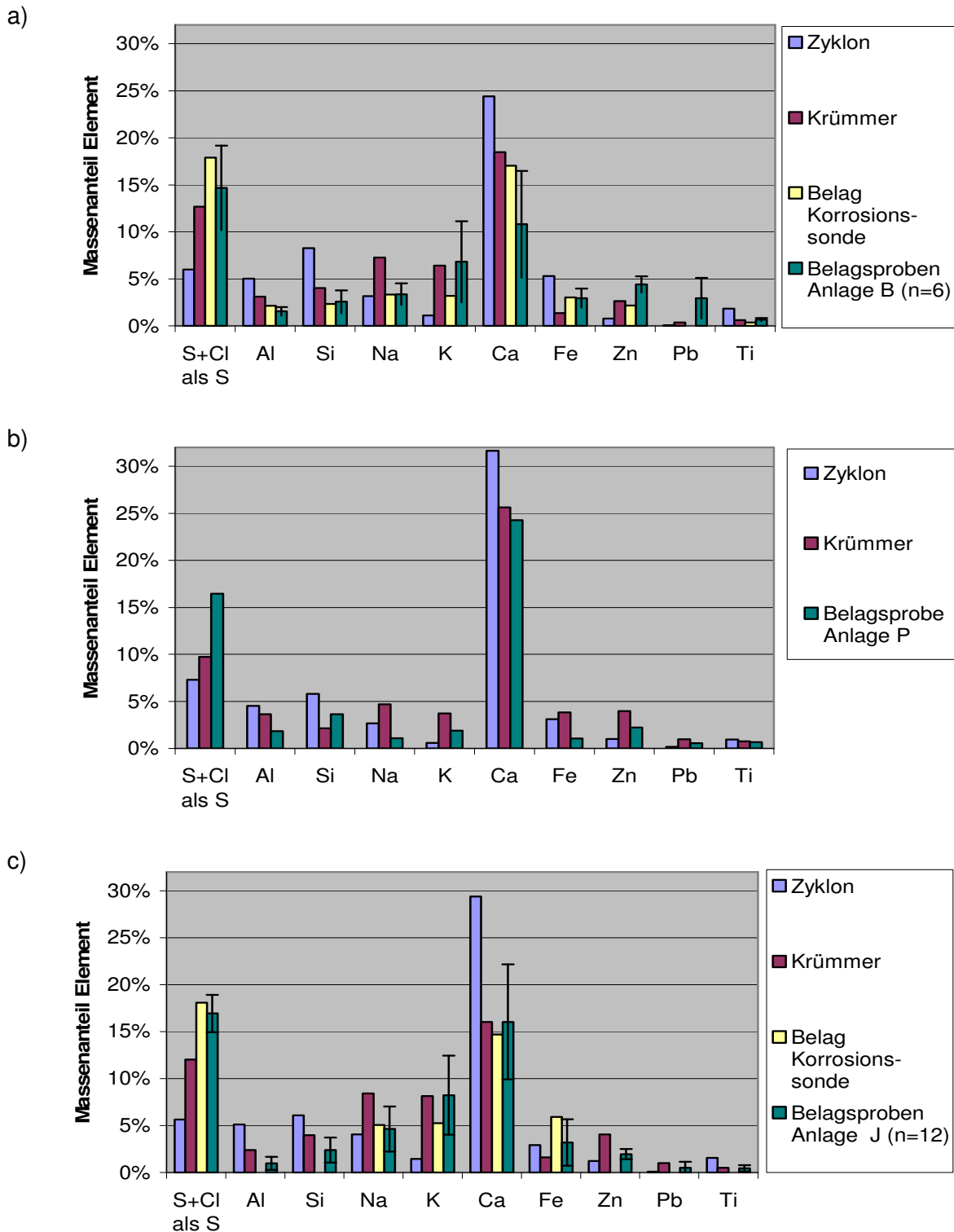


**Abbildung 39: Schema der „quasikontinuierlichen Belagsbildung“ [Harpeng, 2005]**

Das häufige Abreinigen der Belagsoberfläche, chemische Reaktionen im Belag und Kristallbildung im Belag führen dazu, dass in gealterten Belägen die Strukturen der ursprünglich abgelagerten Partikel nur in teilweise geringen Spuren noch zu erkennen sind. Anhand von Schnitten durch Überhitzerbeläge kann daher in der Regel nicht rekonstruiert werden, welche Partikel maßgeblich zum Belagsaufbau beigetragen haben.

Dennoch ist auffallend, dass in Überhitzerbelägen kaum Partikel wiedergefunden werden, die so groß sind, dass sie eine hohe Impaktionswahrscheinlichkeit haben. Dies steht im Kontrast dazu, dass bei abfallbefeuerten Kesseln rund die Hälfte der gesamten Staubfracht aus Partikeln  $> 20 \mu\text{m}$  besteht. Auch ist vielfach die chemische Zusammensetzung der Korngrößenfraktion  $> 20 \mu\text{m}$  von der Zusammensetzung der Beläge sehr verschieden.

Eine Auswertung der an den in den Projekten EU 16 und EU 19 eingesetzten Korrosionssonde abgelagerten Beläge und von zahlreichen Belagsuntersuchungen an verschiedenen thermischen Abfallbehandlungsanlagen ergab Übereinstimmung darin, dass die Beläge zwar wechselnde Anteile an Schwermetallen, Sulfaten und Chloriden aufwiesen, der Gehalt an den Alkalielementen Natrium und Kalium aber in der Regel höher war als in den Grobstaub-Partikeln der oben dargestellten Probenahmen. In Abbildung 40 ist die Zusammensetzung der Grobstäube  $> 20 \mu\text{m}$  von Probenahmen im Bereich der Überhitzer (Zug 3 bzw. Zug 4v) der Zusammensetzung von Belägen gegenübergestellt.



**Abbildung 40: Zusammensetzung von Grobstaub > 20 µm (Zykloninhalt), Belag im Krümmer und Belägen auf Überhitzern und auf einer Korrosionssonde**  
**a) Anlage B, b) Anlage P, c) Anlage J, Probenahme und Betrieb der Korrosionssonde nach Überhitzer**  
**Fehlerbalken: Streubreite (1S) der Analysen von Überhitzerbelägen**

Für die Anlagen B und J standen jeweils mehrere Analysen (6 bzw. 12) von Überhitzerbelägen zur Verfügung, so dass hier Streubreiten angegeben werden können. Von diesen Anlagen können auch Belagsanalysen einer Korrosionssonde zum Vergleich herangezogen werden [Horn, 2007]. Weil die Zusammensetzung der Beläge sich durch Sulfatierung

abgeschiedener Chloride verändert und damit das Verhältnis von Chlor zu Schwefel nicht stabil ist, wurde der Gesamtgehalt von Chlor und Schwefel auf Sulfat umgerechnet und als Schwefel angegeben.

Neben dem erwähnten Unterschied im Verhältnis von Calcium zu Natrium und Kalium war der Gehalt an Aluminium und Silicium im Grobstaub > 20 µm höher als in den Belägen.

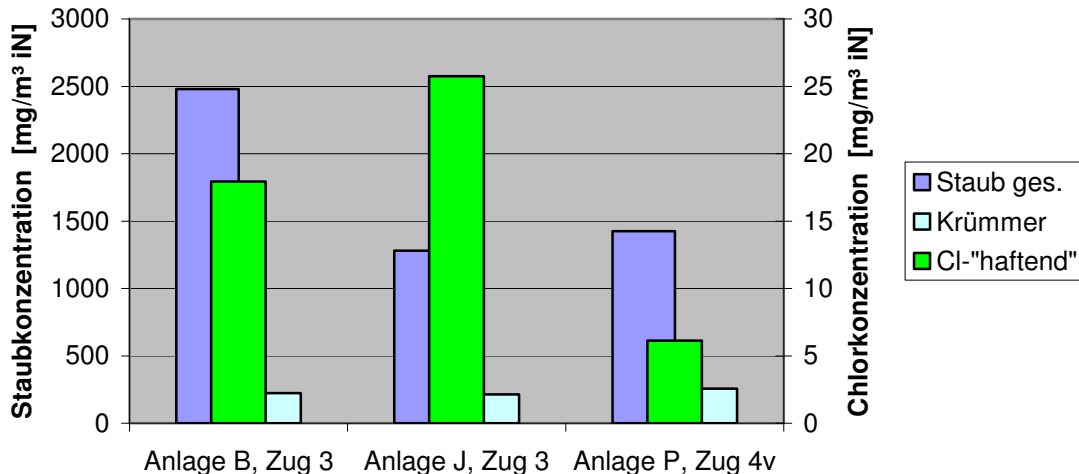
Besser als die Zusammensetzung der Grobstaub-Partikel passte die Zusammensetzung des in den Einlasskrümmern abgeschiedenen Staubs zur Belagszusammensetzung. Als Maß für die Ähnlichkeit der Zusammensetzungen sind in Tabelle 7 die Koeffizienten der Korrelation der Zusammensetzungen angegeben.

**Tabelle 7: Korrelationskoeffizient r der Zusammensetzung von Grobstaub > 20 µm und von in den Krümmern abgeschiedenen Partikeln zur Zusammensetzung von Überhitzerbelägen (S und Cl als S zusammengefasst)**

Anlage B		Anlage P		Anlage J	
Grobstaub	Krümmern	Grobstaub	Krümmern	Grobstaub	Krümmern
r = 0,89	r = 0,97	r = 0,96	r = 0,98	r = 0,90	r = 0,99

Unter der Annahme vollständiger Sulfatierung (Chlor zu Sulfat-Schwefel umgerechnet) korrelierte bei allen drei Anlagen die Zusammensetzung der in den Krümmern abgelagerten Partikel gut mit der Belagszusammensetzung ( $r > 0,97$ ). Die Grobstaubzusammensetzung zeigte erwartungsgemäß eine schlechtere Korrelation bei den Anlagen B und J. Bei Anlage P unterschied sich die Korrelation zwischen Grobstaub und Überhitzerbelag aber nicht signifikant von der Korrelation zum Krümmer, weil sowohl der Überhitzerbelag als auch die im Krümmer abgeschiedenen Staubanteile geringere Alkalianteile als bei den beiden anderen Anlagen enthielten und damit der Unterschied zu dem alkali-armen Grobstaub geringer war.

In Abschnitt 5 wurden die bei den Probenahmen ermittelten Gesamtstaubkonzentrationen und die Verteilung der Partikel auf die verschiedenen Teile der Probenahmeeinrichtung dargestellt und gezeigt, dass die Gesamtstaubkonzentration an den drei Anlagen mit Werten zwischen 1,2 und 2,3 g/m<sup>3</sup> in sehr unterschiedlich war. Die Unterschiede zwischen den bei den Probenahmen im Überhitzerbereich (Zug 3 bzw. Zug 4v) der drei Anlagen in den Krümmern abgeschieden Staubmengen war deutlich geringer (220 – 260 mg/m<sup>3</sup> in). Wegen des unterschiedlichen Chlor-Gehalts der in den Krümmern abgeschiedenen Partikel war die mit den Partikeln abgeschiedene Chlor-Konzentration wiederum sehr unterschiedlich. In Abbildung 41 sind die Staubkonzentrationen und die in den abgeschiedenen Partikeln partikulär gebundene Chlorkonzentration einander gegenübergestellt.



**Abbildung 41: Messungen im Überhitzerbereich: Gesamtstaubkonzentration und Konzentration „haftender“ Partikel (Krümmer) und daran gebundenes Chlor**

Wenn die in den Krümmern abgeschiedenen Partikel entscheidend zum Belagsaufbau beitragen und das eingangs vorstellte Korrosionsmodell stimmt, sollte eine Korrelation zwischen der Chlorfracht und der Korrosionsrate bestehen.

Die partikulär abgelagerte Chlorfracht lässt sich nicht direkt bestimmen, weil die Wachstumsrate der Beläge unbekannt ist. Sie hängt neben der Partikelzusammensetzung von der Strömungsgeschwindigkeit im Überhitzer ab, weil diese das Abgasvolumen bestimmt, das je Zeiteinheit an einem Rohrabschnitt vorbeiströmt. Die Abgasgeschwindigkeiten in den Kesseln der drei Anlagen sind unterschiedlich, in Tabelle 8 sind die abgeschiedenen Chlorkonzentrationen und die Abgasgeschwindigkeit im Überhitzer-Rohrbündel der mit Hilfe der Korrosionssonde gemessenen Korrosionsrate gegenübergestellt.

**Tabelle 8: An haftende Partikel gebundenes Chlor, Abgasgeschwindigkeit (u), Abgastemperatur und Korrosionsraten während der Messungen im Überhitzerbereich**

	Anlage B	Anlage J	Anlage P
<b>Messstelle</b>	Zug 3	Zug 3	Zug 4v
<b>an haftende Partikel gebundenes Chlor [mg/m³]</b>	18	26	6,1
<b>u Rohrbündel [m/s]</b>	5	5	3
<b>Abgastemperatur [°C]</b>	500	500	440
<b>Korrosionsrate [mm/1000 h]*</b>	0,13	0,55	0,05

\* Daten aus dem Projekt EU 46 [Maisch, 2008]

Die an den drei Anlagen gemessenen Korrosionsraten unterscheiden sich um den Faktor 11, die an hauffähigen Partikeln transportierte Chlorfracht als Produkt von Abgasgeschwindigkeit und Chlorkonzentration um den Faktor 7. Angesichts der bei Anlage P deutlich niedrigeren Temperatur an der Probenahmestelle passen Chlorfracht und Korrosionsrate gut zueinander. Der mit einem Faktor von 4 deutliche Unterschied zwischen den an

den Anlagen J und B gemessenen Korrosionsraten ließ sich mit diesem Ansatz aber noch nicht zufriedenstellend erklären.

## 6.5 Anwendbarkeit der Erkenntnisse

Von den Partikelfractionen  $< 1 \mu\text{m}$ ,  $1 - 20 \mu\text{m}$ ,  $> 20 \mu\text{m}$  und den in den Krümmern am Einlass des Probenahmesystems abgeschiedenen Partikeln erscheinen letztere als gut haftende Partikel mit einem für die Impaktion ausreichendem Durchmesser als diejenigen, die entscheidend zur Belagsbildung beitragen können. Die gute Übereinstimmung der Zusammensetzung stützt diese Annahme.

Die als gut haftende Partikel identifizierten Agglomerate können im Kessel nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich entstehen, weil die Einzelpartikel zunächst durch Kondensation verdampfter Salze oder durch Agglomeration mit Feinstpartikeln die für die Haftung untereinander erforderliche Oberflächenbelegung mit Salzen bekommen müssen. Dies begrenzt den Temperaturbereich nach oben, weil dazu das Abgas unter die Kondensationstemperatur verdampfter Salze abkühlen muss. Nach unten ist das Temperaturfenster begrenzt durch das Schmelzverhalten der Salze und durch die im Überhitzerbereich noch herrschende Temperatur. Die Agglomeration verläuft bei Feinststaub  $< 1 \mu\text{m}$  überwiegend durch Diffusion. Bei größeren Partikeln ist die Diffusion so langsam, dass die Turbulenz der Strömung ein wichtiger Transportfaktor für agglomerierende Partikel wird [Hinz, 2005]. Wegen der Relativbewegung von kleinen und größeren Partikeln zueinander verläuft die Agglomeration in polydispersen Aerosolen schneller als in monodispersen Aerosolen.

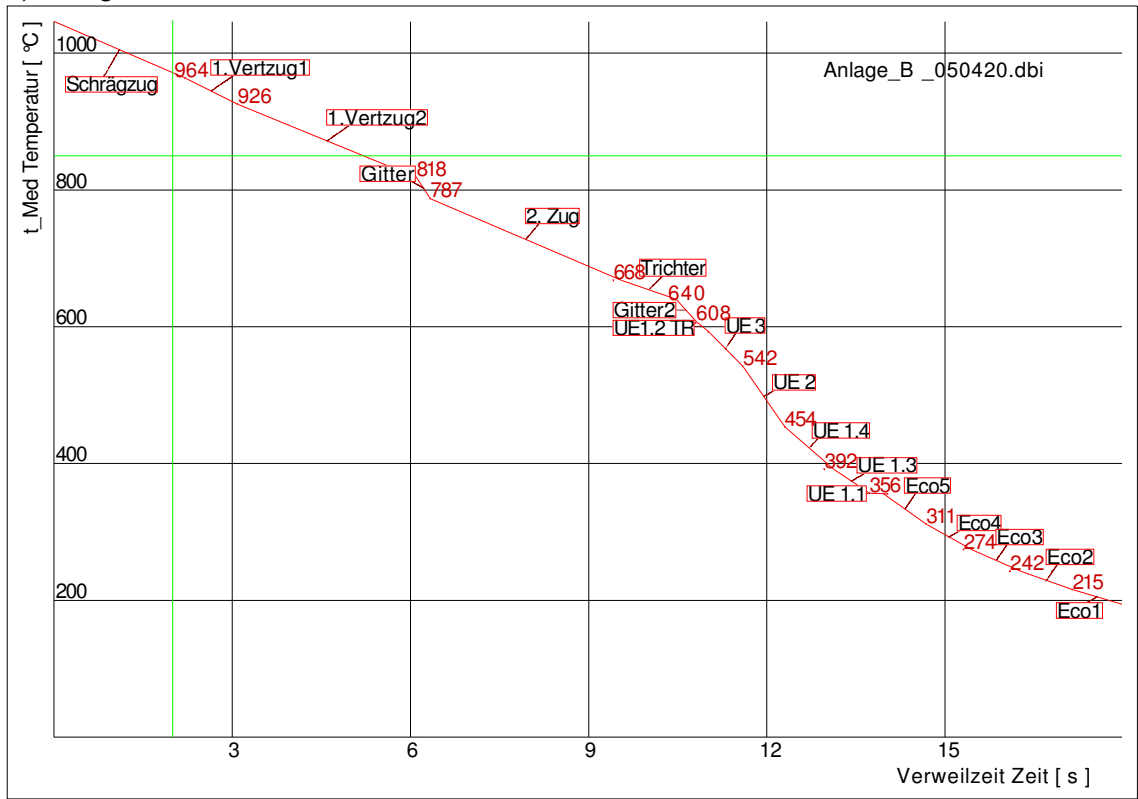
Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass das Profil der Temperaturabsenkung in den Leerzügen des Kessels und die Strömungsbedingungen die Bildung von großen Agglomeraten beeinflussen. Ein Faktor, der die Reaktivität der Agglomerate beeinflusst, ist die Sulfatierung im Flugstrom – mit zunehmendem Sulfatierungsgrad sinkt die für eine Sulfatierung im Belag erforderliche Chlorfracht.

Von den Anlagen B und J sind sog. Wärmetechnische Berechnungen vorhanden, in denen der Temperaturverlauf im Kessel und der Wärmeübergang an den Heizflächen modelliert werden. Abbildung 42 zeigt die Verweilzeit / Temperatur-Diagramme der beiden Anlagen.

Aus den Dampfdrücken der Chloride (vgl. Abbildung A 1 im Anhang) und der Gesamtkonzentration der Alkalichloride lässt sich abschätzen, ab welcher Temperatur Kondensation eintritt und bei welcher Temperatur sie weitgehend abgeschlossen ist. Für typische Alkalichlorid-Gehalte im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen wurde diese Abschätzung im Rahmen des Projekts EU12 durchgeführt. Das im Anhang (Tabelle A 1) wiedergegebene Ergebnis zeigt, dass bei  $850^\circ\text{C}$  der überwiegende Teil der Alkalichloride noch in der Gasphase vorliegt, bis Mitte des zweiten Zugs ( $700^\circ\text{C}$ ) aber kondensiert ist. Die aus den Temperatur-Verweilzeit-Diagrammen abgelesenen Verweilzeiten sind in Tabelle 9 zu-

sammengestellt. Für Anlage P, von der keine Wärmetechnische Berechnung vorliegt, wurden die Verweilzeiten aus Betriebsdaten und der Kesselgeometrie abgeschätzt.

a) Anlage B



B( Anlage J

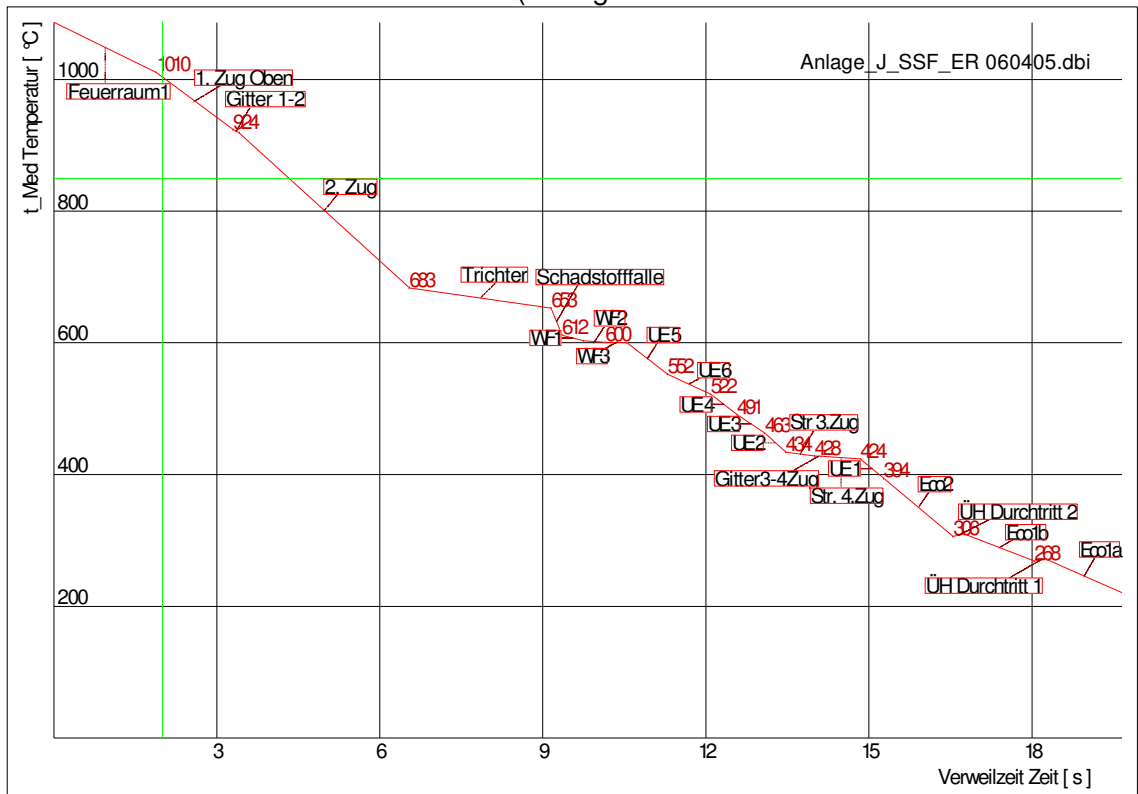


Abbildung 42: Temperatur / Verweilzeit-Diagramme für die Anlagen B und J

**Tabelle 9: Verweilzeiten im Strahlungsteil des Kessels**

	<b>Anlage B</b>	<b>Anlage J</b>	<b>Anlage P</b>
Feuerraum bis Konvektionsheizflächen	10,5 s	9 s	11,4 s
ab 850 °C-Ebene bis Konvektionsheizflächen	5,5 s	5 s	5,5 s
ab 850 °C-Ebene bis 700 °C - Ebene	4 s	2 s	4 s

Die Verweilzeit im Temperaturfenster zwischen 850 und 700 °C ist bei den drei Anlagen sehr unterschiedlich – in der Anlage mit den höchsten Korrosionsraten ist die Verweilzeit mit 2 s nur halb so lang wie in den beiden andern Anlagen.

Damit steht in Anlage J nur wenig Zeit für die Sulfatierung im Flugstrom zur Verfügung, so dass die über haftende Partikel im Konvektionsteil abgelagerte Chlor-Fracht höher ist als bei den anderen Anlagen.

Die Unterschiede in den Verweilzeiten in dem Temperaturbereich, in dem der überwiegende Teil der Kondensation der Alkalichloride erfolgt (850 – 700 °C), weisen darauf hin, dass die Korrosionsraten in Kesseln, die in diesem Temperaturfenster lange Verweilzeiten aufweisen, geringer sind als in Anlagen mit kurzen Verweilzeiten in dem genannten Temperaturfenster.

Neben dem Hinweis auf die Verweilzeit im Kessel hat sich der aus dem erweiterten Korrosionsdiagramm [Warnecke, 2004] bekannte Einfluss von Abgastemperatur und -geschwindigkeit auf die Korrosionsraten bestätigt.

Diese Zusammenhänge können bei der Auslegung neuer Kessel berücksichtigt werden, indem nicht nur die Temperaturdifferenz zwischen Abgas- und Rohroberflächentemperatur zu Lasten der erforderlichen Heizfläche minimiert wird, sondern auch auf geringe Anströmgeschwindigkeiten und auf lange Verweilzeit im Strahlraum geachtet wird.

Der Stand der Erkenntnisse lässt es noch nicht zu, die Wirtschaftlichkeit konstruktiver Maßnahmen zur Vermeidung von Korrosion durch größer ausgelegte Kessel zu beurteilen.

Neben einer besseren Quantifizierbarkeit der Zusammenhänge bleibt als Untersuchungsbedarf zu klären in wie weit Unterschiede in den Strömungsbedingungen der Anlagen die Agglomeration von Partikeln der Korngrößenklasse 1 - 5 µm beeinflussen.

## 7 Zusammenfassung

Korrosion im Bereich der Wärmetauscher thermischer Anlagen zur Behandlung belasteter Brennstoffe, insbesondere bei Müllverbrennungsanlagen (MVA), verursacht hohe betriebs- und volkswirtschaftliche Kosten. Während sich im Bereich mäßig hoher Rohrwandtemperaturen (Verdampfer) korrosionsfeste Werkstoffe wirtschaftlich einsetzen lassen, haben sich diese Werkstoffe im Bereich der Überhitzer bei Rohrwandtemperaturen über 400 °C nicht ausreichend bewährt. Die insbesondere werkstofflichen Lösungsansätze langjähriger Korrosionsforschung waren insofern unbefriedigend, als dass es bisher nicht möglich ist, an betroffenen Anlagen durch gezielte Maßnahmen die Korrosionsraten unter wirtschaftlichen und betrieblichen Randbedingungen drastisch abzusenken.

Aufbauend auf den Projekten EU 12 und EU 13 wurde mit diesem Projekt ein neuer Ansatz weiterverfolgt, nämlich durch umfassende Analyse des Abgases auf seinem Weg durch den gesamten Kessel eine valide Datenbasis für Diskussionen adäquater Korrosionsmodelle aufzubauen und daraus insbesondere verfahrenstechnische Maßnahmen abzuleiten.

Die höchsten Korrosionsraten werden regelmäßig an den Anströmseiten der Rohre unter ausgeprägten Belägen angetroffen. Dabei sind an Überhitzerrohren in der Regel keine als korrosiv geltenden Salzsäuren an der Rohroberfläche nachzuweisen. Laborexperimente zeigten, dass die Einwirkung von HCl allein nicht ausreicht, um die in der Praxis beobachteten hohen Korrosionsraten zu erklären. Damit erscheint von den gängigen Vorstellungen ein verfeinertes Modell der durch Chlor „aktivierten Oxidation“ die Korrosionsursache am besten zu beschreiben. Nach dieser Vorstellung besteht der eigentliche Korrosionsprozess in einem quasi-zyklisch ablaufenden Prozess in einer Eisenchloridschicht auf der Rohroberfläche, bei dem der Werkstoff von Eisen(III)chlorid bzw. aktivem Chlor unter Bildung von Eisen(II)chlorid angegriffen wird. Am abgaszugewandten Rand der Eisenchloridschicht wird ein Teil des Eisen(II)chlorids zu Eisenoxid und zu aktivem Chlor (elementares Chlor oder Eisen(III)chlorid) oxidiert. Letzteres beteiligt sich nach Diffusion an die Rohroberfläche wieder am Korrosionsvorgang. Verluste an Chlor werden ausgeglichen durch die sogenannte Sulfatierung chloridhaltiger Partikel an der Belagsaußenseite. Bei der Sulfatierung wird Schwefeldioxid in die Beläge eingebaut und Chlorwasserstoff, möglicherweise auch elementares Chlor freigesetzt. Trotz mancher Unstimmigkeiten kann die Vorstellung der aktivierten Oxidation als einziges der bestehenden Modelle erklären, warum die beobachteten Korrosionsraten mit der Belagsbildung zusammenhängen. Aufgabe war es, die aus Messungen an einer Abfallverbrennungsanlage gewonnenen Erkenntnisse an weiteren Anlagen zu prüfen und darauf aufbauend primärseitige Maßnahmen zur Verminderung der rauchgasseitigen Korrosion zu entwickeln

Im Rahmen des Vorhabens wurde an drei Abfallverbrennungsanlagen einerseits die Partikelgrößenverteilung und –zusammensetzung und andererseits die Zusammensetzung

der Gasphase an verschiedenen Messstellen im Kesselverlauf untersucht. Aus Veränderungen der Größenverteilung und der Zusammensetzung sollte zurückgeschlossen werden, welche Partikel am Aufbau der Überhitzerbeläge überwiegend beteiligt sind und ggf. Maßnahmen abgeleitet werden, mit denen sich die Ablagerung korrosiv wirkender Partikel minimieren lässt.

Für die Untersuchungen wurden neben einer Ofenlinie des GKS („Anlage J“) zwei Verbrennungsanlagen mit unterschiedlichen Feuerungs- und Kesselkonzepten ausgesucht, die deutlich geringere Korrosionsraten als das GKS aufwiesen. Die als Anlage B bezeichnete Anlage war eine Gleichstromfeuerung mit Walzenrost und 4-Zug-Vertikalkessel, die als Anlage P bezeichnete Anlage war als Mittelstromfeuerung mit Rückschubrost und 4-Zug-Horizontalkessel ausgelegt.

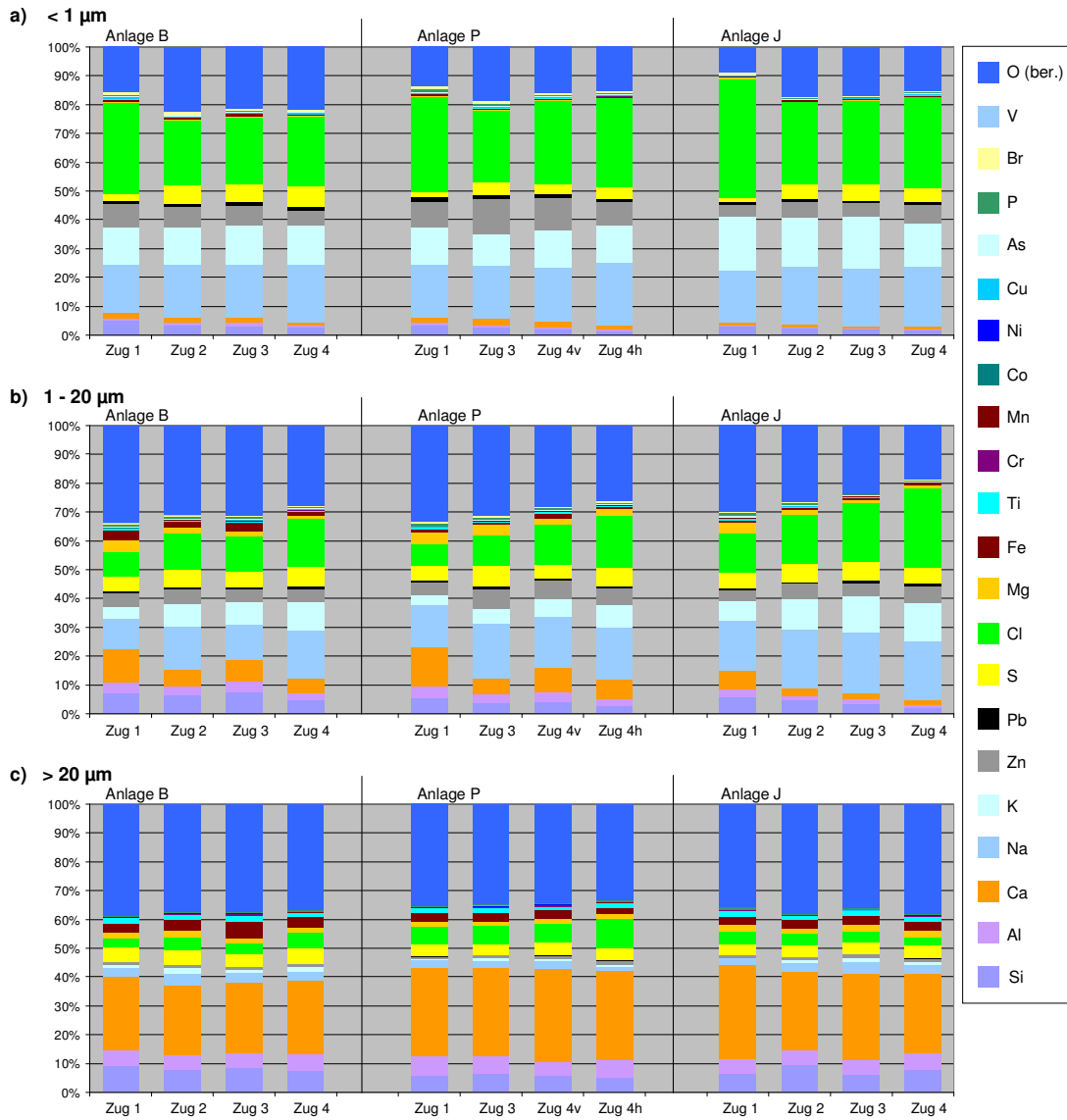
An allen Anlagen ähnlich war die bimodale Korngrößenverteilung mit einem Maximum im Feinststaubbereich  $< 1 \mu\text{m}$  und dem zweiten Maximum im Grobstaubbereich  $> 20 \mu\text{m}$ . Auch der Zusammenhang der Partikelzusammensetzung mit der Korngröße war an allen Anlagen ähnlich:

- Partikel  $< 1 \mu\text{m}$  bestanden überwiegend aus Alkalichloriden und -sulfaten, die zwischen 3% und 14% (Masse) Zink enthielten. Daneben waren in der Regel geringere Anteile an Calcium, Aluminium, Silicium neben einigen Schwermetallen (Blei, Kupfer) vorhanden.
- Partikel im Korngrößenbereich 1 – 20  $\mu\text{m}$  enthielten mit in Summe 5% -30% deutlich höhere Anteile an Calcium, Aluminium und Silicium, die Alkalisalz- und Zinkanteile waren entsprechend geringer.
- Die Grobstaubpartikel  $> 20 \mu\text{m}$  wiesen eine deutlich andere Zusammensetzung auf, die geprägt war von hohen Anteilen an Calcium, Silicium und Aluminium. Die Gehalte an den Alkalielementen Natrium und Kalium und an Zink lagen in Summe unter 10 %. Als Anionen traten Chlorid und Sulfat auf.

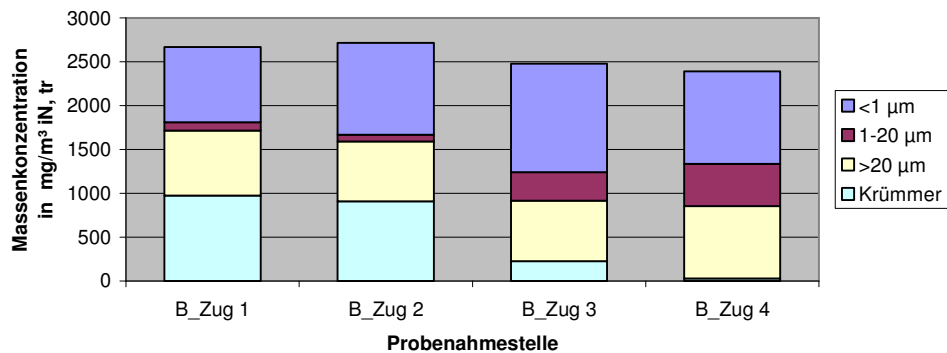
Neben der auch von andern Autoren beobachteten bimodalen Verteilung spricht die Zusammensetzung der Partikel dafür, dass der Feinststaub  $< 1 \mu\text{m}$  überwiegend aus Salzen besteht, die aus dem Brennbett verdampfen und im Kessel wieder kondensieren und teilweise agglomerieren. Die Grobstaubpartikel  $> 20 \mu\text{m}$  bestehen überwiegend aus Aschepartikeln, die aus dem Brennbett ausgeblasen wurden und nach mikroskopischem Befund zum Teil glasartig geschmolzen sind.

Im Kesselverlauf ergab sich an allen Anlagen eine Verschiebung des Maximums der Partikelgrößenverteilung im Feinststaubbereich von  $< 0,5 \mu\text{m}$  (Zug 1) zu  $> 0,5 \mu\text{m}$  (Zug 2 - Zug 4). Abgesehen von der Sulfatierung eines Teils des Feinststaubs veränderten sich die Zusammensetzungen des Feinststaubs  $< 1 \mu\text{m}$  und des Grobstaubs  $> 20 \mu\text{m}$  im Kesselverlauf kaum. Bei den Partikeln der Korngrößenklasse 1 - 20  $\mu\text{m}$  war eine Zunahme des Gehalts an Alkalisalzen festzustellen (vgl. Abbildung 43). Diese entspricht einer Angleichung der Zusammensetzung mit den Feinststaubpartikeln durch Agglomeration.

Ein Teil der Gesamtstaubmasse ließ sich nicht nach Partikelgrößen getrennt auffangen, sondern setzte sich im Einlasskrümmer des Messsystems ab. Dieser Anteil nahm im Kesselverlauf von etwa 50% der Staubmassenkonzentration im Bereich der Strahlungsheizflächen auf  $< 5\%$  im Bereich der Speisewasservorwärmer (Economiser-Bereich) ab (s. Abbildung 44).



**Abbildung 43: Verläufe der Partikelzusammensetzung (Zug 1 – Zug 4: Bezeichnung der Probenahmestelle, Zug 4v bzw. Zug 4h: Probenahmestelle im Horizontalzug vorn (Überhitzerbereich) bzw. hinten (Economiser-Bereich))**



**Abbildung 44: Beispiel für die Partikelgrößenverteilung (Anlage B)**

Die Zusammensetzung der in den Krümmern abgeschiedenen Partikel unterschied sich signifikant von den Zusammensetzungen der übrigen Partikelfractionen. Bei den Probenahmestellen im Überhitzerbereich enthielten die in den Krümmern abgeschiedenen Partikel rund 30% (Masse) an Alkalichloriden und –sulfaten. Ihre Zusammensetzung war der der Überhitzerbeläge sehr ähnlich (Korrelationskoeffizienten  $r = >0,97$ ). Die elektronenmikroskopische Untersuchung wies auf mit Salzen inkrustierte Agglomerate aus Partikeln von ca. 1 – 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser hin, zwischen die einzelne größere Partikel eingestreut waren. Nach Berechnungen mit dem Programmpaket Factsage<sup>®</sup> war bei der Probenahmetemperatur der überwiegende Teil der Salze geschmolzen. Literaturangaben zufolge haften Aschepartikel dann, wenn ein Anteil von mehr als 15% der Gesamtmasse geschmolzen vorliegt. Das erklärt die Impaktion im Krümmer und kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass diese Partikel wegen ihrer Größe und Hafteigenschaften an den Überhitzerrohren durch Impaktion abgeschieden werden können und somit wesentlich zum Belagsaufbau beitragen. Gestützt wird diese Hypothese durch die Ähnlichkeit der Zusammensetzung.

Aus den an den Probenahmestellen im Überhitzerbereich (Zug 3 bzw. Zug 4v) in den Krümmern abgeschiedenen Chlormengen wurden an den Überhitzern abgeschiedene Chlorfrachten abgeschätzt. Die Unterschiede dieser Zahlen passten gut zu Korrosionsraten, die in demselben Zeitraum im Rahmen des Projekts EU 46 an den Anlagen ermittelt worden waren (vgl. Tabelle 10).

Die Unterschiede in den Korrosionsraten zeigten einen Zusammenhang mit der Verweilzeit des Abgases in dem Temperaturbereich, in dem bei hohen Temperaturen gasförmige Alkalichloride aus der Gasphase auskondensieren (850 – 700 °C). Von Alkalisalzen verklebte Agglomerate können sich erst in diesem Temperaturbereich bilden, weil bei höheren Temperaturen die inkrustierende Substanz fehlt. Gleichzeitig ist nach Erkenntnissen aus dem Projekt EU 13 die Geschwindigkeit der Sulfatierung im Flugstrom in diesem Temperaturbereich am höchsten, so dass eine lange Verweilzeit sich günstig auf das Korrosionsverhalten auswirken kann.

**Tabelle 10: An haftende Partikel gebundenes Chlor, Abgasgeschwindigkeit (u), Abgastemperatur Verweilzeit und Korrosionsraten während der Messungen im Überhitzerbereich**

	<b>Anlage B</b>	<b>Anlage J</b>	<b>Anlage P</b>
<b>Messstelle</b>	Zug 3	Zug 3	Zug 4v
<b>an haftende Partikel gebundenes Chlor [mg/m<sup>3</sup>]</b>	18	26	6,1
<b>u Rohrbündel [m/s]</b>	5	5	3
<b>Abgastemperatur [°C]</b>	500	500	440
<b>Verweilzeit zwischen 850°C und 700°C [s]</b>	4	2	4
<b>Korrosionsrate [mm/1000 h]*</b>	0,13	0,55	0,05

\* Daten aus dem Projekt EU 46 [Maisch, 2008]

---

Als Ansatz zur Korrosionsminderung durch Primärmaßnahmen sollte daher auf eine ausreichende Dimensionierung des Strahlungsheizraums geachtet werden.

Auf Basis dieser Ergebnisse sollten als verbliebene offene Punkte einerseits geklärt werden, wie groß die Unterschiede in der Verweilzeit im als kritisch angesehenen Temperaturbereich in Wirklichkeit sind (was genaue Temperaturmessungen voraussetzt) und die Vorgänge im Kessel in diesem Temperaturbereich quantifiziert werden. Andererseits sollte die Haftwahrscheinlichkeit der entsprechenden Partikel quantifiziert werden.

## 8 Literatur

- Benker, B., J. Harpeng und R. Warnecke (2005): Deposition und Permeation. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430505, Hannover, 14.-15.6.2005.
- Boonsongsup, L., K. Lisa und W. Frederick (1997): Kinetics of the sulfation of NaCl at combustion conditions. *Industrial Chemical Engineering and Research* **36**: 4212-4216.
- Deuerling, C. und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge - Partikel -. Bericht für das BayStMUGV, EU 13, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Fielder, W. L., C. A. Stearns und F. J. Kohl (1984): Reactions of NaCl with gaseous SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society* **131**: 2414-2417.
- Haider, F., S. Horn, B. Waldmann und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Entwicklung und Betrieb einer online Korrosionssonde - Sonde. Bericht für das BayStMUGV, EU 19, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Harpeng, J., S. Vodegel und R. Warnecke (2005): Beurteilung der Online-Belagsabreinigung durch Rußbläser und Klopfer. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar 430505, Hannover, 14./15.6.2005.
- Harpeng, J. und R. Warnecke (2006): Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25./26.04.2006.
- Hinz, W. C. (2005): Physical and chemical changes in the particulate phase. In: P. A. Baron und K. Willecke (Hrsg.). *Aerosol measurement: principles, techniques and applications* S. 83 - 98. Hoboken, NJ, John Wiley and Sons, Inc.
- Horn, S., F. Haider, B. Waldmann und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Charakterisierung und Analyse der Beläge und des Korrosionsangriffs in MVA - Beläge. Bericht für das BayStMUGV, EU 16, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Kaufmann, H., T. Nussbaumer, L. Baxter und N. Yang (2000): Deposit formation on a single cylinder during combustion of herbaceous biomass. *Fuel* **79**(2): 141-151.
- Koch, W. (1996): Über die Koagulation von Aerosolen und ihre Bedeutung für Umwelt und Verfahrenstechnik. Habilitationsschrift, TU Clausthal, Clausthal.
- Lyyränen, J., J. Jokiniemi und E. Kauppinen (2004): Comparison of different dilution methods for measuring diesel particle emissions. *Aerosol Science and Technology* **38**: 12-23.
- Maisch, S. (2008): Aus dem Materialverlust von Korrosionssonden ermittelte Korrosionsraten im Überhitzerbereich, Daten aus dem Projekt EU 46. Augsburg, Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik II: S.
- Mikkanen, P., J. K. Jokiniemi, E. I. Kauppinen und E. K. Vakkilainen (2001): Coarse ash particle characteristics in a pulp and paper industry chemical recovery boiler. *Fuel* **80**: 987-999.
- Mueller, C., M. Selenius, M. Theis, B. J. Skrifvars, R. Backman, M. Hupa und H. Tran (2005): Deposition behaviour of molten alkali-rich fly ashes - development of a submodel for CFD applications. *Proceedings of the Combustion Institute* **30**: 2991-2998.

- Nordsieck, H. und R. Warnecke (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge - Gas -. Bericht für das BayStmUGV, EU 12, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt.
- Ozawa, S., K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima, H. Matsuda, S.-i. Mishimata, M. Endo und T. Yanase (2003): Evolution of HCl from KCl, CaCl<sub>2</sub> and NaCl in an SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Atmosphere under a simulated condition of municipal wastes incineration. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **36**: 867-873.
- Sandberg, J., U. Sand und R. B. Fdhila (2006): Measurements, theories and simulations of particle deposits on super-heater tubes in a CFB biomass boiler. *International Journal of Green Energy* **3**(1): 43-61.
- Scharler, R., M. Jöller, G. Hofmeister, M. Braun, S. Kleditzsch und I. Obernberger (2005): Depositionsmodellierung in Biomasse-befeuerten Kesseln mittels CFD. VDI-Berichte Nr. 1888 **IV-16**(493-503).
- Shenassa, R., D. C. S. Kuhn und H. N. Tran (2003): The role of liquid content in carryover deposition in kraft recovery boilers - A fundamental study. *Journal of Pulp and Paper Science* **29**(4): 132-136.
- Spiegel, M. und D. Vogel (2006): Laboruntersuchungen zur Korrosion in thermischen Anlagen. In: M. Faulstich und D. Bendix (Hrsg.). *Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung* S. 51-67. Sulzbach-Rosenberg, Verlag Förster Druck und Service.
- Theis, M., C. Mueller, B. J. Skrifvars, M. Hupa und H. H. Tran (2006): Deposition behaviour of model biofuel ash in mixtures with quartz sand. Part 1: Experimental data. *Fuel* **85**(14-15): 1970-1978.
- Tran, H. N., X. Mao, D. C. S. Kuhn, R. Backman und M. Hupa (2002): The sticky temperature of recovery boiler fireside deposits. *Pulp & Paper-Canada* **103**(9): 29-33.
- Tsukada, M., K. Kawashima, H. Yamada, Y. Yao und H. Kamiya (2008): Analysis of adhesion behavior of waste combustion ash at high temperatures and its control by the addition of coarse particles. *Powder Technology* **180**(1-2): 259-264.
- Wang, H. F. und J. N. Harb (1997): Modeling of ash deposition in large-scale combustion facilities burning pulverized coal. *Progress in Energy and Combustion Science* **23**(3): 267-282.
- Warnecke, R. (2003): Neue Ansätze zum Verständnis der rauchgasseitigen belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.). *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen - Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen*. Düsseldorf, VDI-Verlag.
- Warnecke, R. (2004): Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. *VGB PowerTech* **9**(4): 52-59.
- Warnecke, R. und K. Kautz (2002): Belag-Kennwerte zu Müllverbrennungsanlagen. *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen*.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Korrosionsfördernde Spezies .....	10
Abbildung 2: Größenverteilung von Partikeln im Kesselverlauf einer Abfall- verbrennungsanlage [Deuerling, 2007]) .....	11
Abbildung 3: Veränderung und Angleichung der Korngrößenverteilung mono- dispenser Aerosole durch Agglomeration [Koch, 1996].....	12
Abbildung 4: Wahrscheinlichkeit der Rohrberührung in Abhängigkeit vom Korn- durchmesser [Benker, 2005] .....	13
Abbildung 5: Schema der Verdünnungssonde („porous tube diluter“, PTD).....	17
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Probenahmeeinrichtung.....	19
Abbildung 7: Lage der Probenahmestellen .....	20
Abbildung 8: Beispiel des Verlaufs der CO- und der O <sub>2</sub> -Konzentration im Roh- gas der Anlage B .....	22
Abbildung 9: Beispiel des Verlaufs der HCl-Konzentration im Rohgas der Anlage B.....	22
Abbildung 10: Beispiel des Verlaufs der SO <sub>2</sub> -Konzentration im Rohgas der Anlage B.....	23
Abbildung 11 Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxid-Konzentration im Verlauf des Kessels.....	23
Abbildung 12: Anteile von SO <sub>2</sub> und HCl an der Summe von HCl und SO <sub>2</sub> .....	24
Abbildung 13: Verteilung der Partikel im Probenahmesystem.....	25
Abbildung 14: Partikelgrößenverteilung der Staubproben aus Anlage B .....	26
Abbildung 15: Zusammensetzung der Partikelfractionen bei Anlage B .....	28
Abbildung 16: Gehalte an Chlorid und Schwefel in Partikeln < 1 µm .....	29
Abbildung 17: Beispiel des Verlaufs der CO- und der O <sub>2</sub> -Konzentration im Roh- gas der Anlage J.....	30
Abbildung 18: Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxid-Konzentration im Verlauf des Kessels.....	31
Abbildung 19: Anteile von SO <sub>2</sub> und HCl an der Summe von HCl und SO <sub>2</sub> .....	31
Abbildung 20: Anlage J: Verteilung der Partikel im Probenahmesystem .....	32
Abbildung 21: Partikelmessungen an Anlage J: Einzelwerte.....	32
Abbildung 22: Partikelgrößenverteilung der Staubproben aus Anlage J.....	33
Abbildung 23: Zusammensetzung der Partikelfractionen bei Anlage J.....	34
Abbildung 24: Gehalte an Chlorid und Sulfat (Schwefel) in Partikeln < 1 µm .....	35
Abbildung 25: Beispiel des Verlaufs der CO- und der O <sub>2</sub> -Konzentration im Roh- gas der Anlage P .....	36
Abbildung 26: HCl- und SO <sub>2</sub> -Konzentration im Kesselverlauf an Anlage P .....	36
Abbildung 27: Anteile von SO <sub>2</sub> und HCl an der Summe von HCl und SO <sub>2</sub> .....	37
Abbildung 28: Anlage P: Verteilung der Partikel im Probenahmesystem .....	37
Abbildung 29: Partikelmessungen an Anlage P: Einzelwerte .....	38
Abbildung 30: Partikelgrößenverteilung der Staubproben aus Anlage P .....	39
Abbildung 31: Zusammensetzung der Partikelfractionen bei Anlage P .....	40
Abbildung 32: Gehalte an Chlorid und Sulfat (Schwefel) in Partikeln < 1 µm .....	40
Abbildung 33: Übersicht über die Zusammensetzung der Partikel aus Zug 1 .....	42
Abbildung 34: Zusammensetzung der Partikel vor Konvektionsheizflächen .....	45
Abbildung 35: Übersicht über die Zusammensetzung der Partikel nach Endüberhitzer .....	46
Abbildung 36: Mit Factsage® berechnete Phasendiagramme binärer Mischungen einiger Bestandteile des Staubs in abfallbefeuerten Kesseln .....	49
Abbildung 37: Übersicht über die Zusammensetzung der im Einlass des Probe- nahmesystems (Krümmer) abgeschiedenen Partikel .....	50
Abbildung 38: Anlage J, Zug 3: Partikel aus a) Krümmer und b) Zyklon, c) Aus- schnittsvergrößerungen der Partikel aus dem Krümmer .....	53
Abbildung 39: Schema der „quasikontinuierlichen Belagsbildung“ [Harpeng, 2005].....	54

Abbildung 40: Zusammensetzung von Grobstaub > 20 µm (Zykloninhalt), Belag im Krümmer und Belägen auf Überhitzern und auf einer Korrosionssonde.....	55
Abbildung 41: Messungen im Überhitzerbereich: Gesamtstaubkonzentration und Konzentration „haftender“ Partikel (Krümmer) und daran gebundenes Chlor.....	57
Abbildung 42: Temperatur / Verweilzeit-Diagramme für die Anlagen B und J .....	59
Abbildung 43: Verläufe der Partikelzusammensetzung .....	63
Abbildung 44: Beispiel für die Partikelgrößenverteilung (Anlage B).....	63

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Hauptcharakteristika der untersuchten Anlagen .....	16
Tabelle 2: Anlage B: Mittlere Verteilung des Gesamtstaubs im Probenahmesystem .....	26
Tabelle 3: Mittlere Verteilung des Gesamtstaubs im Probenahmesystem .....	33
Tabelle 4: Anlage P: Mittlere Verteilung des Gesamtstaubs im Probenahmesystem .....	39
Tabelle 5: Vergleich der Abgaszusammensetzung der untersuchten Anlagen.....	42
Tabelle 6: Rechnerische Anteile der Korngrößenfraktionen 1 - 20 µm und > 20 µm an den im Krümmer haftenden Partikeln .....	53
Tabelle 7: Korrelationskoeffizient r der Zusammensetzung von Grobstaub > 20 µm und von in den Krümmern abgeschiedenen Partikeln zur Zusammensetzung von Überhitzerbelägen (S und Cl als S zusammengefasst) .....	57
Tabelle 8: An haftende Partikel gebundenes Chlor, Abgasgeschwindigkeit (u), Abgastemperatur und Korrosionsraten während der Messungen im Überhitzerbereich .....	58
Tabelle 9: Verweilzeiten im Strahlungsteil des Kessels .....	60



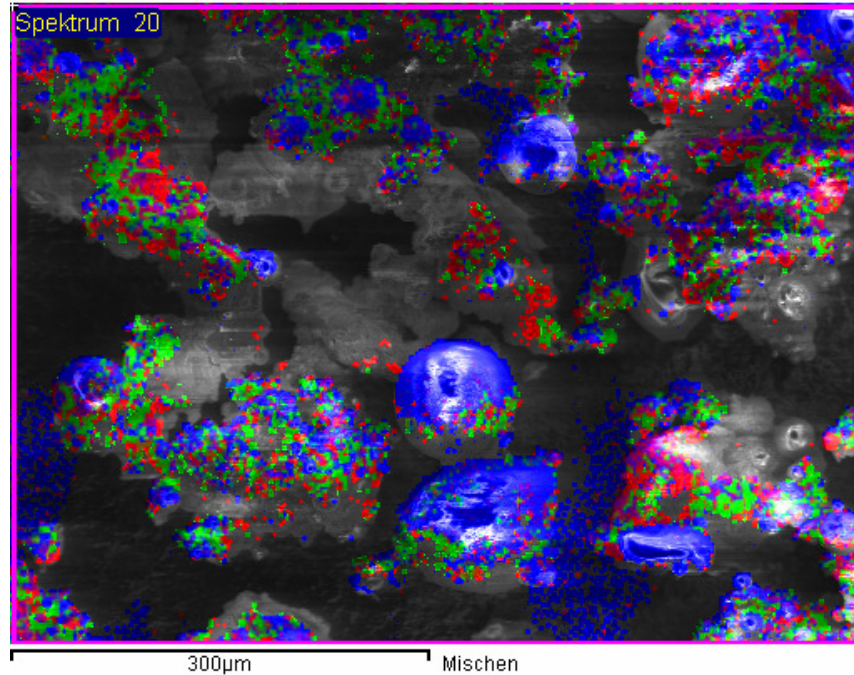
Titel: EU 47 - Schlussbericht (Entwurf)  
Erstellt von: H. Nordsieck, R. Warnecke

---

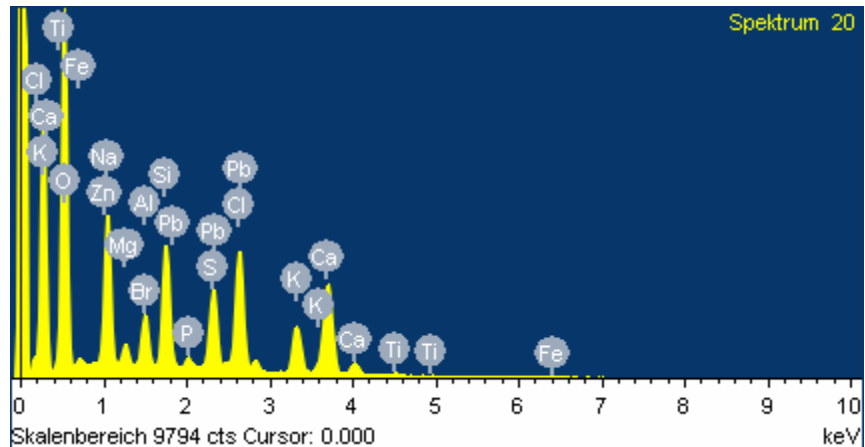
# Anhang

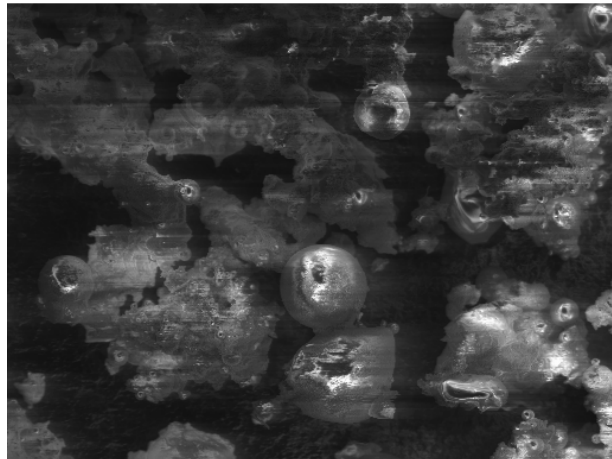
Spektrumverarbeitung :  
Keine Peaks weggelassen

Element	Massen%	Atom%
O K	38.63	57.78
Na K	6.54	6.81
Mg K	0.93	0.91
Al K	2.02	1.80
Si K	6.24	5.32
P K	0.65	0.50
S K	5.65	4.22
Cl K	11.37	7.68
K K	6.15	3.76
Ca K	14.86	8.87
Ti K	0.66	0.33
Fe L	2.64	1.13
Zn L	1.69	0.62
Br L	0.22	0.07
Pb M	1.75	0.20
Insgesamt	100.00	



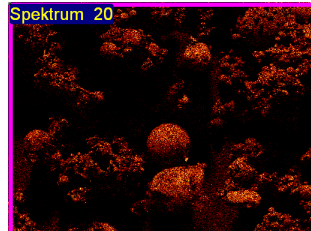
Kommentar:  
Anlage J, Zug 3, Krümmerinhalt  
C ausgeschlossen, weil große Feläche des Kohlenstoffpads zu sehen waren – C ist in der Probe praktisch nicht vorhanden  
Blei-Werte unzuverlässig wg. Überlagerung mit Schwefel



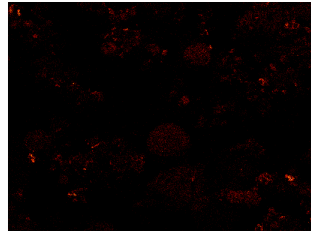


300µm Elektronenbild 1

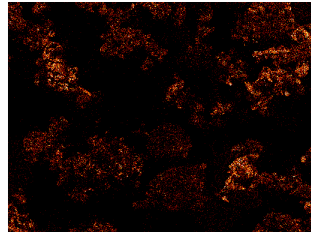
Kommentar:  
Anlage J, Zug 3 Krümmerinhalt, Bild 10



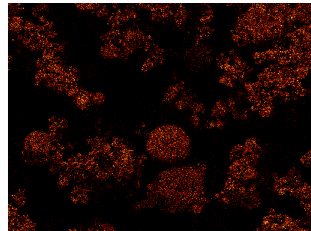
O Ka1



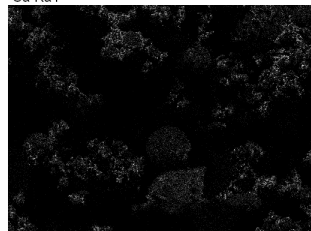
Al Ka1



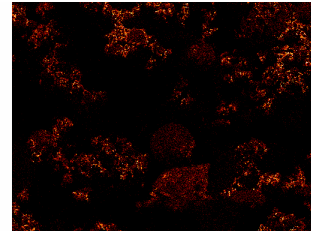
S Ka1



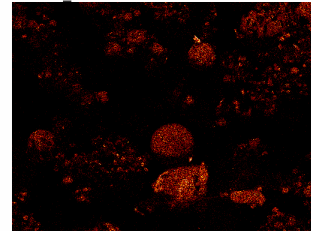
Ca Ka1



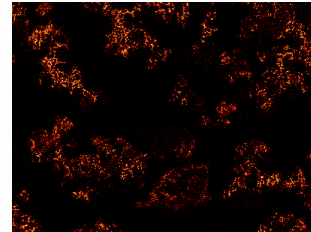
Zn La1\_2



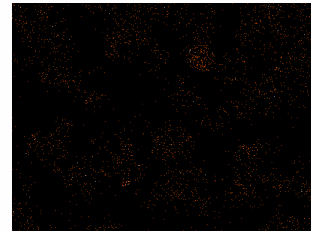
Na Ka1\_2



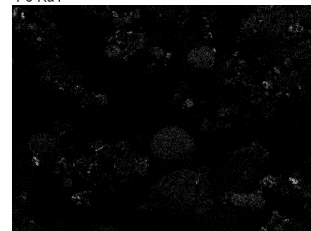
Si Ka1



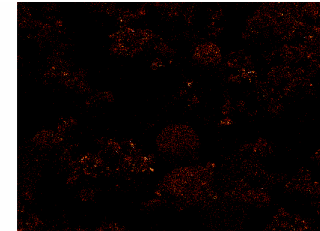
Cl Ka1



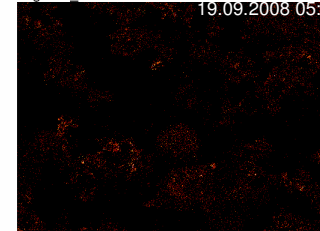
Fe Ka1



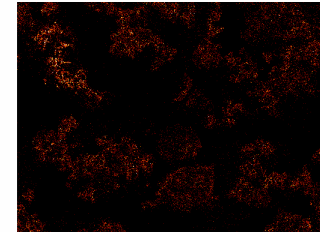
Br La1\_2



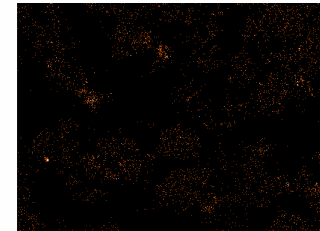
Mg Ka1\_2



P Ka1



K Ka1



Ti Ka1

19.09.2008 05:3

### Dampfdruckkurven der Chloride von Natrium, Kalium, Calcium, Eisen, Blei und Zink

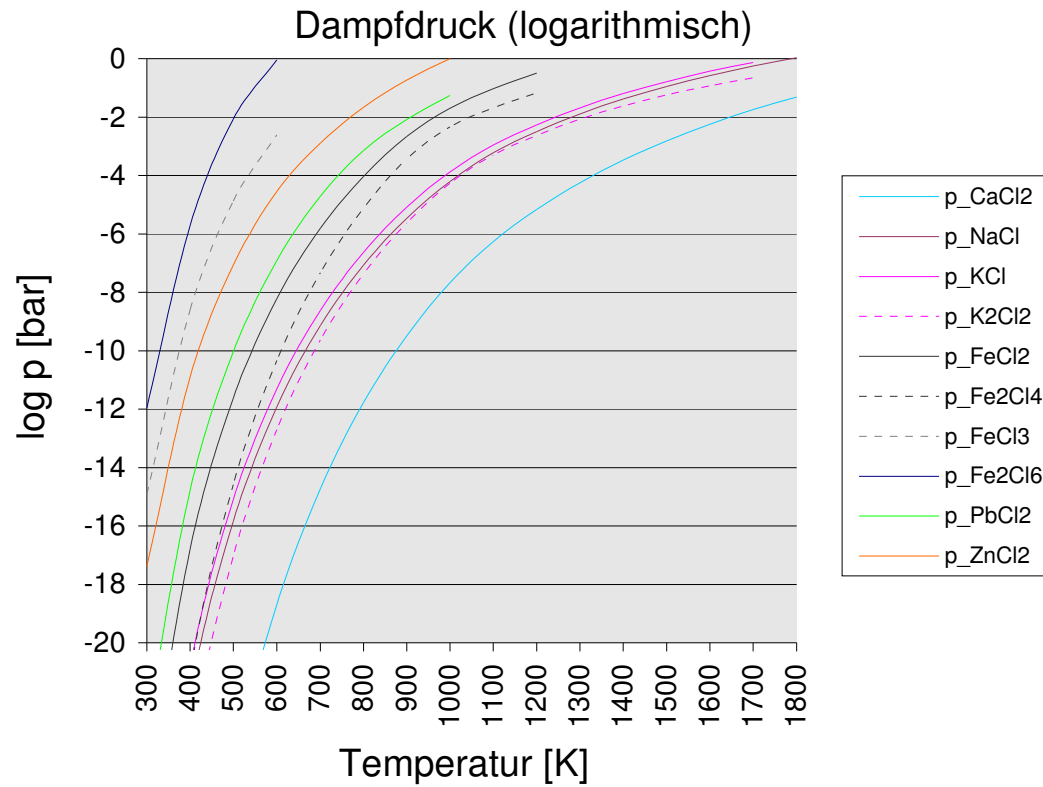


Abbildung A 1: Dampfdruckkurven verschiedener Chloride

**Tabelle A 1: Beispielrechnung für kondensierbare Salzfrachten auf dem Abgasweg [Nordsieck, 2007]**

**(Aus dem Temperaturverlauf der Sättigungsdampfdrücke nach FactSage® berechnete Veränderung zwischen den in Zeile 2 aufgeführten Punkten.  
Ausgangskonzentration gewählt nach einer typischen Abgaszusammensetzung)**

	gesamt	Feuer- raum	Ende Zug1	Mitte Zug 2	Zug 3 v. ÜH 5	Zug3 n. ÜH6	Ende Zug3	Mitte Zug 4	Ende Zug4
Temperatur [°C]		1000	850	700	620	550	440	300	210
$\Delta T$ [°C]		150	150	80	70	110	140	90	
$\Delta \text{NaCl}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	673	< 1	602	64	5	1	< 1	< 1	
$\Delta \text{KCl}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	170	< 1	110	47	11	2	< 1	< 1	
$\Delta \text{PbCl}_2$ [mg/m <sup>3</sup> ]	42	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	42	< 1	