



Schlussbericht EU 12

**Korrosion in Anlagen zur thermischen
Abfallbehandlung -
*Chemische Charakterisierung von
Verbrennungsgasen in Bezug auf
Korrosionsvorgänge*
- Gas -**

Erstelldatum: 20.7.2007

Erstellt für: Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und
Verbraucherschutz

Erstellt von: H. Nordsieck, R. Warnecke

Bearbeitungszeitraum: Oktober 2003 bis Juli 2007

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Verbindungen

CaCl ₂	Calciumchlorid
CH ₂ Cl-COOH	Chloressigsäure
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)oxid
FeCl ₂	Eisen(II)chlorid
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
HBr	Bromwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
KCl	Kaliumchlorid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
Na ₂ S ₂ O ₇	Natriumpyrosulfat
NaCl	Natriumchlorid
PbCl ₂	Bleichlorid
SiCl ₄	Siliziumtetrachlorid
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
SO _x	Schwefeloxide (Summe SO ₂ + SO ₃ , berechnet als SO ₂)
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Abkürzungen

DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECO	Economiser
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
IR	Infrarot
Min	Minimum
Max	Maximum
MK	Messkampagne
MVA	Müllverbrennungsanlage, thermische Restabfallbehandlungsanlage
RG	Rauchgas (Abgas, vor der Abgasreinigung)
s.	siehe
s. o.	siehe oben
ÜH	Überhitzer
UV	Ultraviolett
VD	Verdampfer
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) finanziert.

Projektbeteiligte

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

Bayerisches Institut für Angewandte Umweltforschung und –technik
Am Mittleren Moos 46 86163 Augsburg
Dipl.-Chem. H. Nordsieck (0821 / 7000-232)

Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung
Universitätsstraße 1a 86135 Augsburg
Dr. W. Biegel

Inhalt

1	Einleitung	5
2	Stand des Wissens	7
2.1	Übersicht über Korrosionsmodelle	7
2.2	Modellvorstellungen zur Sulfatierung chloridhaltiger Beläge als Korrosionsursache	14
2.3	Erfahrungen mit Messungen von Chlor und Schwefel in der Gasphase	17
2.4	Erfahrungen mit Additiven zur Korrosionsminderung.....	18
3	Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden	20
3.1	Beschreibung der untersuchten Anlage.....	20
3.2	Planung und Ablauf der Arbeiten.....	23
3.2.1	Planung der Messungen	23
3.2.2	Probenahmestellen	25
4	Durchführung.....	27
4.1	Auswahl der Untersuchungsparameter	27
4.2	Methodenentwicklung	28
4.2.1	Entwicklung einer Sonde zur artefaktminimierten Probenahme von Gasen und Partikeln	28
4.2.2	Bestimmung des Sulfatierungspotentials	36
4.3	Sonstige Methoden	40
4.4	Betriebsbedingungen der Anlage während der Probenahmen.....	41
5	Ergebnisse	42
5.1	Abgaszusammensetzung	42
5.1.1	Konzentrationsbereiche von Chlorwasserstoff und Schwefeloxiden.....	42
5.1.2	Untersuchung auf Siliziumtetrachlorid und Chloressigsäure als weitere möglicherweise am Korrosionsprozess beteiligte Verbindungen	44
5.1.3	Bromwasserstoff.....	44
5.2	Veränderung der Abgaszusammensetzung innerhalb des Kessels - Beobachtete Sulfatierung	45
5.3	Einfluss besonderer Betriebsbedingungen auf die Abgaszusammensetzung; Konzentrationsverläufe bei besonderen Betriebsbedingungen	52
5.3.1	Veränderung der Feuerlage	52
5.3.2	Änderung der Abgasrezirkulation	55
5.3.3	Rußblasen	56
5.4	Auswirkung der Dosierung von Schwefelkomponenten als Additive.....	58
5.4.1	Zugabe von Schwefel-Pellets zum Brennstoff	58
5.4.2	Zugabe von Schwefeldioxid in den Feuerraum	60
5.4.3	Zusammenhänge zwischen Chlor und Schwefel im Abgas am Kesselende.....	62
5.5	Thermodynamische und reaktionskinetische Betrachtungen.....	63
5.5.1	Temperaturabhängigkeit der Lage des Sulfatierungsgleichgewichts	63
5.5.2	Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung durch SO ₂	64
5.5.3	Gasförmige Anteile von chloridischen Salzen in Abhängigkeit von der Temperatur	66
6	Diskussion.....	69
6.1	Sulfatierung im normalen Anlagebetrieb.....	70
6.2	Einfluss von Betriebsparametern und der Abgaszusammensetzung auf die Sulfatierung	74
6.3	Beeinflussung der Sulfatierung durch Schwefel als Additiv	75
6.4	Folgerungen und weitere Schritte.....	78
7	Zusammenfassung	82

1 Einleitung

Korrosion im Bereich der Wärmetauscher von thermischen Anlagen zur Behandlung belasteter Brennstoffe, wie Biomasseverbrennungsanlagen (BVA), Ersatzbrennstoffverbrennungsanlagen (EVA) und insbesondere Müllverbrennungsanlagen (MVA), letztere sollen hier im Folgenden stellvertretend genannt werden, verursacht hohe betriebs- und volkswirtschaftliche Kosten. Durch die entstehenden Korrosionsschäden werden sowohl die Wartungs- und Instandhaltungskosten als auch die Revisions- und Stillstandszeiten der Anlage erhöht. Letzteres senkt die Anlagenverfügbarkeit und trägt dadurch ebenso wie die direkten Kosten zur Erhöhung der spezifischen Betriebskosten bei. Schwerpunkt der hier untersuchten Kesselbereiche sind die Überhitzer (ÜH) und insbesondere End-Überhitzer, deren Rohrwandtemperatur im Bereich 400 °C liegt.

Obwohl Korrosionsvorgänge unter wissenschaftlichen Aspekten bereits lange untersucht werden, ist die erfolgreiche Übertragung der Erkenntnisse auf die sehr komplexen Verhältnisse in MVA bisher nicht vollständig gelungen. Die bekannten Einzelmechanismen verschiedener Korrosionsvorgänge können im MVA-Betrieb nicht gezielt gebremst werden, da das Zusammenwirken von reaktiven Bestandteilen im Abgas, bereits gebildeten Reaktionsprodukten an den Kesselwänden und verschiedensten Kombinationen von Betriebszuständen der Anlage zu kompliziert ist, um mit singulären Ursache-Wirkungsketten erfasst werden zu können. Bisherige Beobachtungen zeigen, dass in der unmittelbaren Nähe korrodierter Rohrwerkstoffe von Überhitzern in MVA neben Eisen nahezu ausschließlich die Elemente Chlor und Schwefel in anionischer Form auftreten (vgl. Abbildung 1).

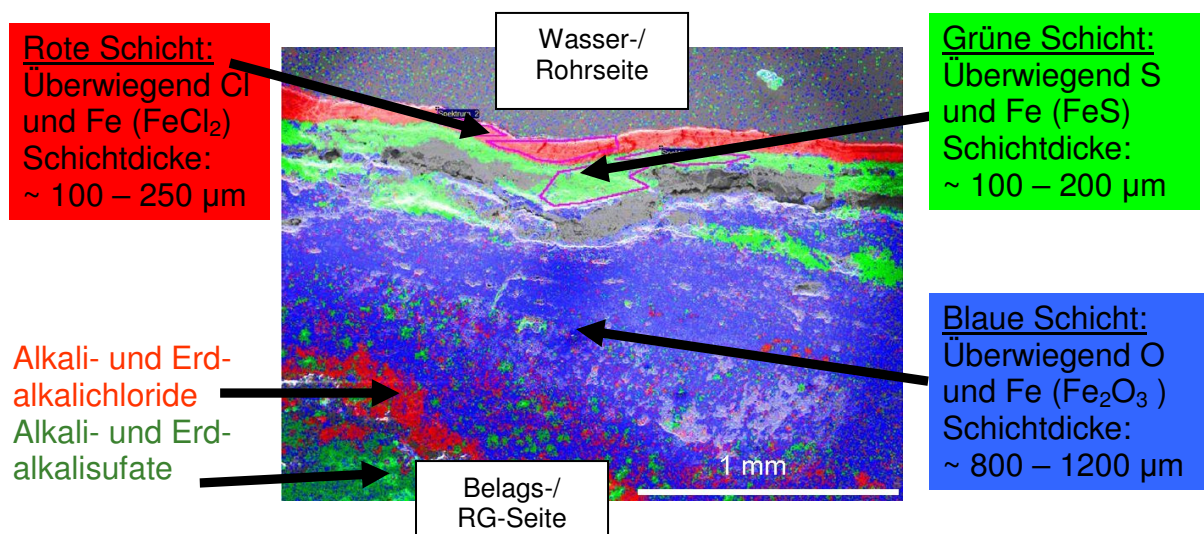


Abbildung 1: Schichtstruktur im rohrwandnahen Bereich bei der Hochtemperatur (HT)-Chlor-Korrosion [Haider, 2005]

Die Sulfatierung der Aerosole im Abgasweg und abgelagerter Partikel sowie ihre Wechselwirkung mit der Gasphase werden als Schlüsselreaktion für die Bereitstellung von Schwefel und Chlor in der Nähe der Korrosionsfront und damit für die Korrosion angesehen. Unvollständige Sulfatierung im Aerosol führt zu Reaktionen abgeschiedener Partikel in den Belägen, somit in Rohrwandnähe, wodurch die Korrosionsraten nach bisher gängiger Modellvorstellung erhöht werden.

Bisher wird im Wesentlichen der Weg des werkstofflichen Schutzes (z. B. mittels hoch-Nickel-haltiger Beschichtungen) besprochen. Dies ist ein sehr kostenintensiver Ansatz und nicht auf alle Anlagen und alle Brennstoffe übertragbar. Eine primärseitige frühzeitige Sulfatierung auf dem Abgasweg könnte die Korrosion erheblich mindern. Mit der Sulfatierung der Bestandteile des Abgases wird auch eine Veränderung der Anteile an Schwefeloxiden (SO_x) und Chlorwasserstoff (HCl) einhergehen. Schwefelbilanzen zeigen, dass im Kessel die Abscheidung von Schwefeldioxid (SO_2) durch Bindung in den Belägen bereits zu 30 % und mehr erfolgt, während der Rest weitgehend in der Abgasreinigung abgeschieden wird. Dieser SO_2 -Abbau soll beobachtet und Maßnahmen zur beschleunigten Umsetzung auf der Flugstrecke gefunden werden, um den Umsatz und damit die Chlorfreisetzung in den Belägen zu minimieren.

2 Stand des Wissens

2.1 Übersicht über Korrosionsmodelle

Die Mechanismen, die der während des Betriebs auftretenden Korrosion an Kesseln von Abfallverbrennungsanlagen zugrunde liegen, unterscheiden sich je nach Temperaturbereich und Zusammensetzung des Abgases. Im Bereich von Temperaturen deutlich unter 200°C kann Korrosion durch Taupunktunterschreitung auftreten, bei sehr hohen Wandtemperaturen, wie sie beispielsweise in kohlebefeuchten Hochdruckkesseln auftreten, sind Sulfatschmelzen am Korrosionsgeschehen beteiligt. Beide Mechanismen sind im Rahmen dieses Projekts nicht relevant, weil Korrosion durch Taupunktunterschreitung durch entsprechende Mindesttemperaturen im Economiser (Speisewasser-Vorwärmer) vermieden werden kann bzw. weil die Kessel von Abfallverbrennungsanlagen in der Regel mit geringeren Wandtemperaturen als kohlebefeuchte Hochdruckkessel betrieben werden.

Zur Interpretation der für Kessel von Abfallverbrennungsanlagen als relevant vorgeschlagenen Mechanismen ist es daher erforderlich, die in Frage kommenden Temperaturbereiche in Abhängigkeit von den Frischdampfparametern zu berücksichtigen. Die Temperaturen der Rohraußenwand liegen je nach Heizflächenbelastung, Wandstärke und Belagsstärke ca. 20-50 K über der Temperatur des im Rohr geführten Mediums.

Die Temperatur im Verdampfer wird hauptsächlich vom Druck des Dampfes bestimmt, die Überhitzertemperatur von der Temperatur des überhitzten Dampfes. Die Verdampferrohre erreichen deshalb auch bei Kesseln, die mit hohen Drücken betrieben werden, Außenwandtemperaturen von maximal rund 350°C (vgl. Tabelle 1). Typisch für Abfallverbrennungsanlagen und weit verbreitet sind Frischdampftemperaturen von 400°C oder kurz darüber bei Drücken um $40 \cdot 10^5$ Pa. Das entspricht Verdampferoberflächentemperaturen von ca. 270°C.

Korrosionsprobleme in diesem Temperaturbereich lassen sich durch Sekundärmaßnahmen wie dem qualitätsgesicherten Auftragsschweißen von Schutzschichten aus Nickelbasislegierungen wie Alloy 625 erfolgreich begrenzen.

Tabelle 1: Mediumtemperaturen im Verdampfer in Abhängigkeit des Drucks

Druck [10^5 Pa]	Temperatur [°C]
26	226
40	250
60	276
80	295
100	311

Weitaus schwieriger ist die Korrosionssituation im Bereich der Überhitzer von abfallbefeuernten Kesseln. Die Dampftemperaturen in den Endüberhitzern sehr vieler thermischer Abfallbehandlungsanlagen liegen im Bereich von rund 400 - 500 °C. Dies ist zwar höher als die Temperaturen im Verdampferbereich, aber geringer als die in Kohlekesseln auftretenden Temperaturen. In diesem Temperaturbereich hat sich der Einsatz von Nickelbasislegierungen als unwirtschaftlich erwiesen, weil die die erreichbare Standzeitverlängerung den gegenüber dem Einsatz von niedrig legiertem Stahl erheblichen Mehraufwand nicht rechtfertigt.

Korrosionsschäden an Überhitzerrohren von abfallbefeuernten Kesseln sind typischerweise dadurch gekennzeichnet, dass

- die Anströmseite der Rohre stärker angegriffen wird als die Abströmseite
- sich im Belag eine typische Schichtenfolge ausgehend vom Rohr aufbaut mit einer inneren dicht anliegenden Schicht aus Eisenchloriden, darauf folgend eine weitgehend dicht anliegenden Eisenoxidschicht und außerhalb der Eisenoxidschicht eine mehr oder weniger lockere äußere Belagsschicht, die vielfältig zusammengesetzt ist. Häufig tritt zwischen der Eisenchlorid und der Eisenoxidschicht eine Eisensulfidschicht auf.

Fossil befeuerte Kessel, die in demselben Temperaturbereich betrieben werden, weisen sehr viel geringere Korrosionsraten auf. Gleichzeitig zeichnet sich der Brennstoff dadurch aus, dass er sehr viel weniger Chlor enthält, dafür aber im Verhältnis zum Chlor deutlich mehr Schwefel. Das Schwefel/Chlor-Verhältnis liegt bei fossilen Brennstoffen bei Werten um 5, bei Abfall dagegen bei Werten um 0,2. Weiterhin ist der Gehalt an verdampfenden Natrium-, Kalium- und Schwermetallsalzen im Abfall in der Regel sehr viel höher als in fossilen Brennstoffen.

Modellvorstellungen zu den Korrosionsmechanismen in abfallbefeuernten Kesseln müssen die oben genannten Besonderheiten erklären können

Die im Kesselbau eingesetzten zunderarmen Stähle werden durch bei Erhitzen in oxidierender Atmosphäre oberflächlich ausgebildeter stabiler Oxidschichten vor weiterer Abzehrung geschützt. Verstärkte Korrosion tritt auf, wenn sich diese Oxidschichten entweder nicht ausbilden können, oder aber zerstört werden. Nach den Literaturangaben kommen dafür die in Tabelle 2 dargestellten Mechanismen in Betracht:

Tabelle 2: Derzeit diskutierte Korrosionsmodelle (vgl. [Warnecke, 2004])

I-IV: Mangel bzw. Zerstörung oxidischer Schutzschichten	
I	Eisen(II)chlorid (FeCl ₂)-Bildung am „blanken“ Stahl
II	FeCl ₂ -Bildung in „sauerstoffarmer“ Abgasatmosphäre (z. B. 1. Zug)
III	Korrosion durch eutektische Chloridschmelzen (oberhalb ca. 200 °C)
IV	Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen (z. B. Überhitzer bei Metalltemperaturen > 550 °C)
V: Angriff von „elementarem“ Chlor	
V	Korrosion durch Chlor bei der Sulfatierung von Chloriden im Belag (z. B. Überhitzer), Aufbau eines Kreisprozesses, bei dem Chlorverluste durch die Sulfatierung von Chloriden nachgeliefert werden (sog. „aktivierte Oxidation“).

Korrosion nach **Mechanismus I** tritt auf, wenn HCl-haltiges Abgas bei der Erst-Inbetriebnahme bzw. nach der Kesselreinigung auf blanke Wärmeaustauscherflächen trifft. Bei geeigneter Gaszusammensetzung wird das zunächst gebildete Eisenchlorid zu Oxiden umgesetzt, so dass der Korrosionsprozess zum Erliegen kommt [Neumann, 1997]. Die reine HCl-Korrosion erreicht nicht die in der Praxis beobachteten Korrosionsgeschwindigkeiten (siehe Abbildung 2, Säule 2 und 3 bzw. 4).

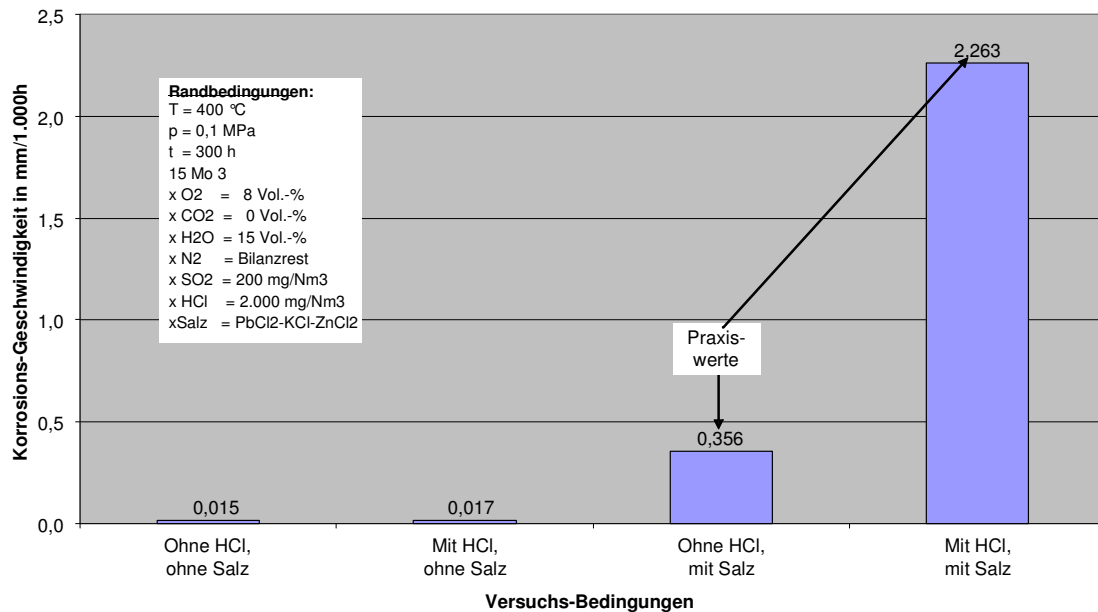


Abbildung 2: Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten bei Einsatz ohne Chlor, mit HCl, ohne HCl mit Salz sowie mit HCl und Salz (nach [Spiegel, 2006])

Mechanismus II ist relevant, wenn eine oxidierende Atmosphäre nicht zuverlässig aufrechterhalten werden kann. Dies kann der Fall sein beim Auftreten von Spitzen der Kohlenstoffmonoxid (CO) -Konzentration aufgrund inhomogenen Brennstoffs, unzureichender Feuerregelung oder beim Auftreten von Strähnen mit reduzierender Atmosphäre. Letztere können auftreten bei unzureichender dynamischer Mischung oder strömungstechnisch

ungünstiger Auslegung von Feuerraum und erstem Kesselzug. Wechsel zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen verhindern die Ausbildung dichter und damit vor Korrosionsangriff schützender Oxidschichten. Abhilfe schafft die Feuerfestauskleidung im ersten Zug, eine optimierte Feuerführung und eine strömungstechnisch günstige Ausführung von Feuerraum und erstem Kesselzug [Kassebohm, 1989]. Weil in richtig ausgelegten und ordnungsgemäß betriebenen thermischen Abfallbehandlungsanlagen der Ausbrand so gut ist, dass keine Strähnen mit sauerstoffarmer Abgasatmosphäre auftreten, ist Mechanismus II für die Verhältnisse bei Normalbetrieb nicht relevant. Mit Hilfe von aufwändigen Netz-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass im MVA-Teil des GKS keine CO-Strähnen auftreten (s. Abbildung 3). Dennoch sind hier sehr hohe Korrosionsraten am Überhitzer zu verzeichnen. Daraus lässt sich schließen, dass Mechanismus II im vorliegenden Fall nicht relevant für den Korrosionsmechanismus ist.

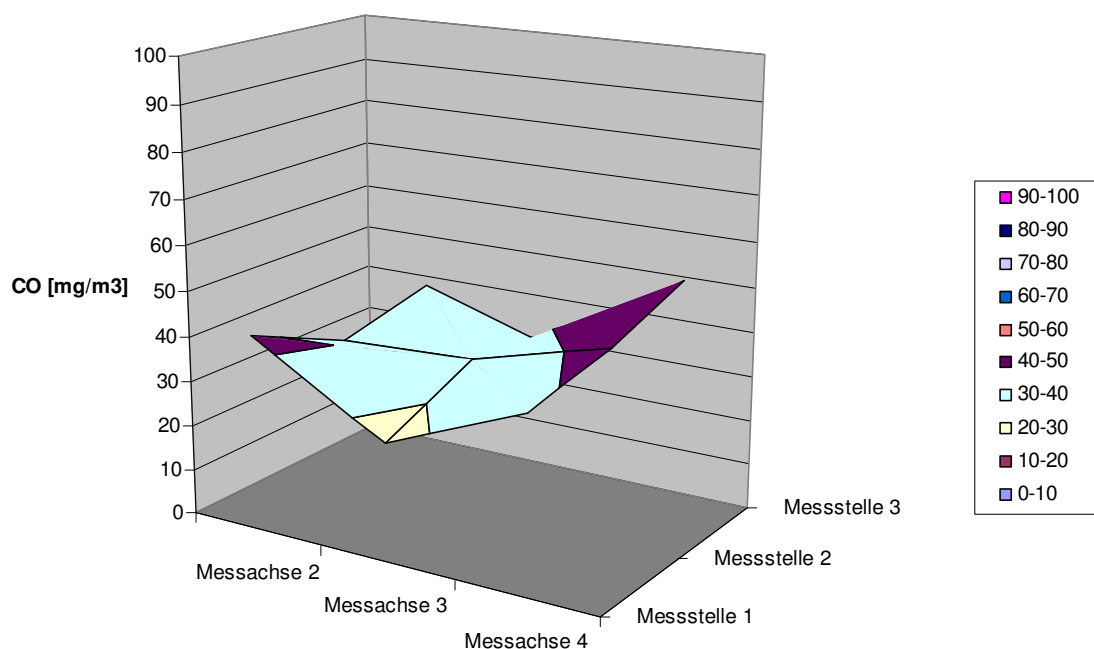


Abbildung 3: Ergebnis von Netzmessungen von CO vor den Überhitzern am GKS [Kross, 1998]

Als Korrosionsursache viel diskutiert werden niedrig schmelzende Salzmischungen (**Mechanismus III**), die sich an der Rohroberfläche anreichern können. In der Regel sind Alkalichloride und Zink- oder Bleichlorid beteiligt. Letztere bilden mit Natrium- bzw. Kaliumchlorid Eutektika, die bereits ab Temperaturen von 230 °C schmelzen. Die Schmelze soll Eisenoxide unter Bildung von eisenhaltigen Mischchloriden und elementarem Chlor angreifen, wobei das Chlor auch direkt mit dem Metall reagieren kann. Die Diffusion von Eisenchlorid an die Außenseite der Schmelze und die Zersetzung zu Eisenoxid und Chlor unter dem Einfluss von Sauerstoff und Rückdiffusion des Chlors wird als der Mechanismus angesehen, der eine Transportreaktion bewirkt [Spiegel, 1999; Spiegel, 2003]. Wichtig ist derartige Korrosion im Bereich von als Verdampfer geschalteten Membranwänden oberhalb der Feuerfestauskleidung, weil hier wegen des hohen Temperaturgradienten zwischen Abgas und Rohroberfläche die Kondensation von Schwermetallchloriden be-

günstig ist. An den Überhitzern sind die Temperaturdifferenzen zwischen Abgas und Rohrwandoberfläche sehr viel geringer, so dass eine Kondensation von Schwermetallchloriden nicht auftritt und sich somit die niedrig schmelzenden Eutektika nicht ausbilden. Abbildung 4 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer DSC-Messung an einer direkt von der Rohroberfläche eines korrodierten Überhitzers entnommenen Belagsprobe. Schmelzen hätten sich beim Aufheizen durch kräftige endotherme und beim Abkühlen reversible Ereignisse bei den jeweiligen Schmelztemperaturen bemerkbar machen müssen. Aus den Messungen ergab sich kein Anhaltspunkt für Schmelzvorgänge. Die an Überhitzern dennoch vielfach hohen Korrosionsraten müssen somit auf andern Mechanismen beruhen.

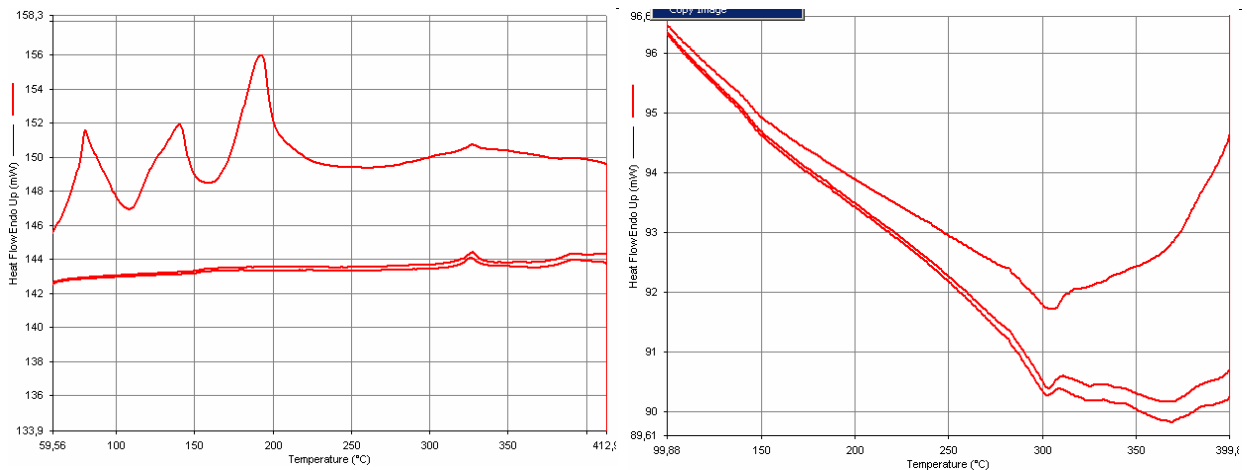


Abbildung 4: Ergebnis von DSC-Messungen an einer rohrnahen Belagsprobe von einem korrodierten Überhitzerrohr (links Aufheizen, rechts Abkühlen) [Warnecke, 2005]
Ergebnis aus dem Projekt EU 19. Die beim Aufheizen auftretenden irreversiblen Peaks sind die Abgabe von Kristallwasser, die kleinen reversiblen Peaks stellen nach der parallel erfolgten röntgendiffraktometrischen Untersuchung Phasenumwandlungen im festen Zustand dar, somit gibt es keinen Hinweis auf das Vorliegen von Schmelzen.

Mechanismus IV, die Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen ist bei Abfallverbrennungsanlagen nur im Bereich von Überhitzerflächen, die bei ausreichend hohen Temperaturen (> 550 °C) betrieben werden, zu erwarten. Er beruht auf dem Aufschluss von oxidischen Schutzschichten von Eisen bzw. Chrom und Nickel durch Alkalisulfate bzw. -pyrosulfate. Die gebildeten Eisensulfate zersetzen sich in Rohrnähe unter Bildung von Eisenoxid und Eisensulfid bzw. bei ausreichendem Sauerstoff-Partialdruck zu Eisenoxid und Schwefeltrioxid (SO₃). Neueren Untersuchungen zufolge sind entsprechende Aufschlussreaktionen bei etwas geringeren Temperaturen auch unter gemischten Chlorid/Sulfatschmelzen möglich [Spiegel, 2003]. Wegen der erforderlichen hohen Temperaturen an der Rohroberfläche tritt Korrosion durch Sulfatschmelzen bei den bei Abfallverbrennungsanlagen üblichen Dampfparametern auch an den Überhitzern nicht auf. Wie Abbildung 5 zeigt, liegen die Schmelztemperaturen der Sulfate über der Rohrwandtemperatur der End-Überhitzer. Lediglich das Natriumpyrosulfat (Na₂S₂O₇) schmilzt im kritischen Bereich. Da die Pyrosulfate erst bei Temperaturen oberhalb von 500 °C das eigentlich korrosive Agens SO₃ freisetzen [Spiegel, 2003], können sie allein den korrodierenden Kreislaufprozess nicht in Gang halten.

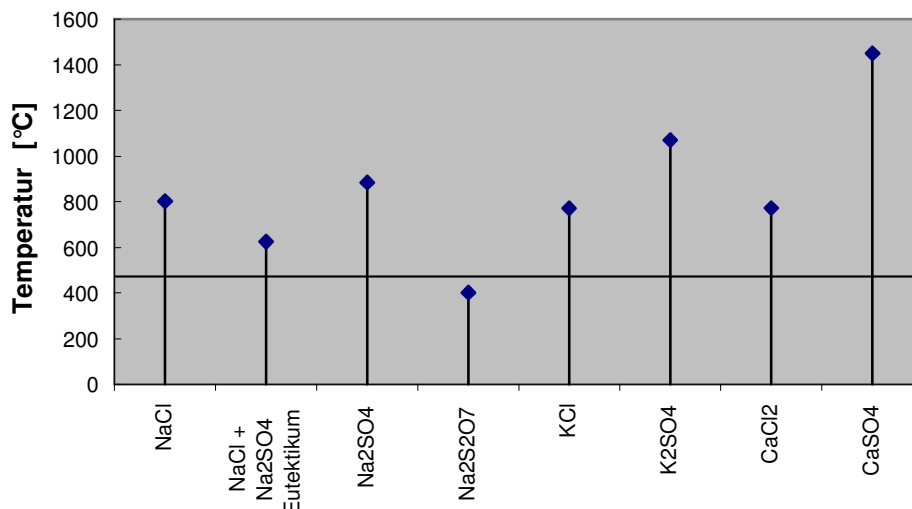


Abbildung 5: Schmelztemperaturen der Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Calcium

Von den genannten Mechanismen hebt sich der **Mechanismus V** insofern ab, als dass er nicht darauf basiert, dass Schutzschichten fehlen oder durch Aufschlüsse zerstört werden.

Es wird angenommen, dass unter Belägen aufgrund sauerstoffzehrender Reaktionen der Sauerstoffpartialdruck so gering ist, dass an der Rohroberfläche Eisen(II)chlorid stabil ist. Bei ausreichenden Temperaturen ist der Partialdruck des Eisenchlorids hoch genug, dass merkliche Mengen abdampfen und in äußeren Bereichen des Belags bei dort höherem Sauerstoffpartialdruck zu Eisenoxid und elementarem Chlor oxidiert werden. Der Modellvorstellung zufolge soll das dabei freigesetzte Chlor wieder an die Rohroberfläche diffundieren und erneut mit dem Metall reagieren. Solange ausreichend Chlor zur Verfügung steht, bewirkt diese Transportreaktion wegen der vergleichsweise hohen Durchlässigkeit der äußeren Schicht von Korrosionsprodukten hohe Korrosionsraten (sog. chlorkatalysierte „aktivierte Oxidation“) [Grabke, 1995]. Bei der Oxidation von Eisenchlorid an der Oberfläche des Eisenoxids freigesetztes Chlor kann natürlich auch nach außen diffundieren und so für den Kreislauf verloren gehen. Um den Korrosionsprozess aufrecht zu erhalten, müssen diese Verluste an Chlor ausgeglichen werden.

Für diesen Ausgleich kommt im Abgas einerseits gasförmig antransportiertes Chlor (HCl, Cl₂, ggf. auch kondensierbare Alkali- oder Schwermetallchloride) in Frage, andererseits partikulär antransportiertes Chlorid, das im Belag unter dem Einfluss von Schwefeloxiden umgesetzt wird. Es ist derzeit nicht klar, über welchen Mechanismus der Ausgleich von Chlorverlusten tatsächlich erfolgt.

Die Einordnung der genannten Modellvorstellungen zur Korrosion in das Feld der wichtigsten Einflussgrößen Temperatur und chemische Zusammensetzung von Abgas und Belägen zeigt Abbildung 6.

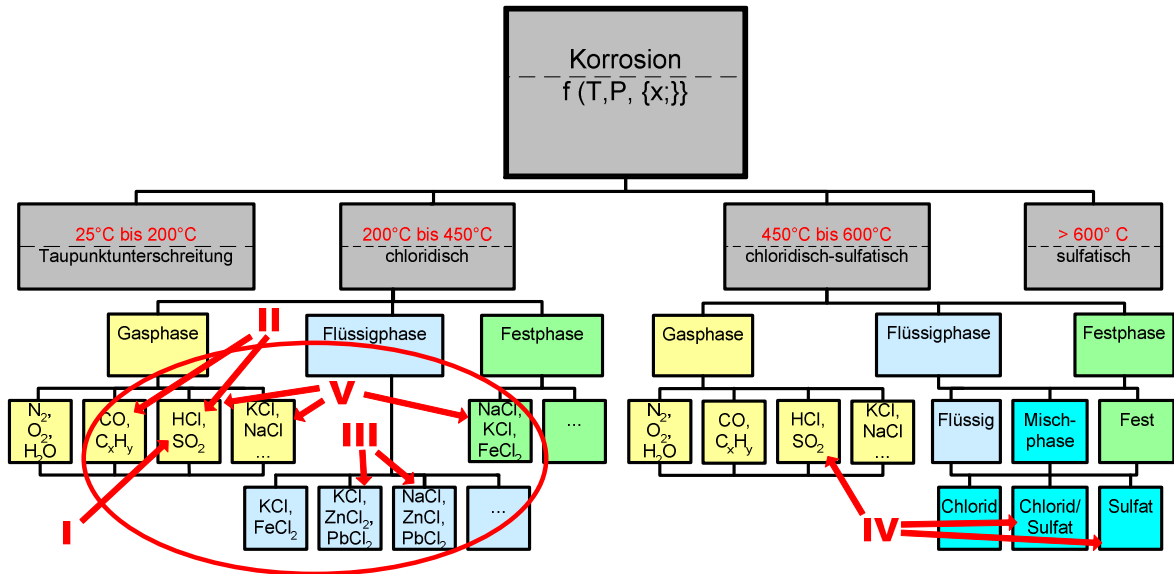


Abbildung 6: Einordnung der Korrosionsmodelle in das Feld möglicher Einflussgrößen (nach [Warnecke, 2004], bearbeitet)

Damit ergeben sich als wichtigste Untersuchungsobjekte die Konzentrationen der Gase SO_2 , SO_3 und HCl .

Die Schadensbefunde an Überhitzerrohren weisen übereinstimmend darauf hin, dass der Bereich des Rohres am stärksten angegriffen wird, an dem die größte Partikelfracht ankommt. Dies spricht dafür, dass dem Mechanismus V für die Korrosion an Überhitzerrohren eine besondere Bedeutung zukommt.

Damit das Modell der aktivierten Oxidation stimmig ist, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein:

- Die Rohraußenwandtemperatur muss so hoch sein, dass der Partialdruck von $FeCl_2$ für die Transportreaktion ausreicht ($> 400^\circ C$).
- Weil $FeCl_2$ nur bei sehr geringem Sauerstoffgehalt thermodynamisch stabil ist, müssen die Beläge eine so geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff aufweisen, dass der Sauerstoffverbrauch durch die Korrosionsvorgänge zu entsprechend niedrigen Partialdrücken führt.
- Verluste an Chlor durch Diffusion nach außen müssen ausgeglichen werden können, weil die Reaktion sonst zum Erliegen kommt. Für den Ausgleich der Chlorverluste kommt einerseits das im Abgas vorhandene HCl in Frage, andererseits gasförmig (Cl_2 , gasförmige Metallchloride) oder in Partikeln als Chlorid transportiertes Chlor.

2.2 Modellvorstellungen zur Sulfatierung chloridhaltiger Beläge als Korrosionsursache

Wie erwähnt, wird angenommen, dass die Sulfatierung in den Belägen auf den Überhitzerrohren eine relevante Quelle für Chlor im Modell der aktivierten Oxidation ist. Damit ist die Kinetik der Sulfatierungsreaktion von eben so hoher Bedeutung für die Korrosionsgeschwindigkeit wie die Depositionsrates chloridhaltiger Partikel.

Im Temperaturbereich oberhalb von 1000°C, der im Feuerraum erreicht wird, liegen sowohl Schwermetalle wie Zink, Blei und Zinn als auch Alkalimetalle im Abgas zu einem großen Teil als verdampftes Chlorid, teilweise auch als Hydroxid oder elementar dampfförmig vor. Aus der Verteilung zwischen Bodenkörper (Schlacke im Brennbett) und Abgas ergeben sich sie in Tabelle 3 aufgeführten Transferfaktoren.

Tabelle 3: Transferfaktoren für die Freisetzung einiger Abfallinhaltsstoffe in der Feuerung [Warnecke, 2005]

Element	Schlacken-Mittelwert aus 6 Messungen [% vom Input]	Standardabweichung [%]	Schwankungsbreite (n. Belevi u. Morf) [%-Punkte vom Mittelwert]	Freisetzung [% vom Input]
SiO ₂	95,0 %	3,1 %	1 %	5,0%
TiO ₂	91,3 %	7,9 %	3 %	8,7%
Al ₂ O ₃	89,8 %	5,8 %	2 %	10,2%
Fe ₂ O ₃	92,0 %	8,2 %	0,3 %	8,0%
CaO	83,6 %	5,3 %	3 %	16,4%
MgO	92,5 %	1,2 %	1,5 %	7,5%
K ₂ O	65,1 %	3,4 %	5 %	34,9%
Na ₂ O	72,3 %	13,0 %	3 %	27,7%
SO ₃	45,8 %	13,6 %	n.b.	54,2%
Cl	12,9 %	10,1 %	2 %	87,1%
ZnO	45,5 %	25,5 %	8,5 %	54,5 %
PbO	47,0 %	21,9%	8,5 %	53,0 %
P ₂ O ₅	90,2 %	3,4 %	2 %	9,8 %
F	66,1 %	12,2 %	10 %	33,9 %
Br	13,6 %	3,7 %	4 %	86,4 %

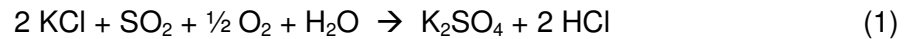
Untersuchungen zu den Freisetzungstemperaturen und Transferfaktoren für die Freisetzung in die Gasphase wurden u.a. von [Marzi, 2006] vorgestellt.

Beim Abkühlen in der HCl-haltigen Atmosphäre kondensieren zunächst die Alkalielemente als Chloride, beim weiteren Abkühlen kondensieren auch die Schwermetalle als Chloride, teilweise unter Ausbildung von Mischphasen. Sulfate sind bei hohen Temperaturen wegen des zum SO₂ verschobenen Gleichgewichts zwischen SO₂ und SO₃ in der Regel nicht stabil. Diese Instabilität der Sulfate wird beispielsweise beim Rösten sulfidischer Erze genutzt. Bei den niedrigeren Temperaturen im Bereich der Überhitzer sind jedoch von den meisten Metallen die Sulfate thermodynamisch stabiler als die Chloride. Die Grenztempe-

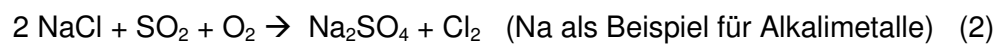
ratur der Stabilitätsbereiche ist bei verschiedenen Metallen unterschiedlich. Sie ist insbesondere auch von der Abgaszusammensetzung, speziell dem Verhältnis von SO₂ zu HCl abhängig.

Im Bereich der Überhitzer abgelagerte Salze bestehen daher zu einem großen Teil aus Chloriden, die in den Belägen mit Schwefeloxiden zu Sulfaten reagieren.

Die Gesamtreaktion wurde von Vaughan et al. für Kalium beispielhaft beschrieben als [Vaughan, 1978]:



Andere Autoren (z. B. [Kautz, 1972]) sehen elementares Chlor (Cl₂) als ein Produkt der Sulfatierung an, das direkt korrosiv wirken kann:

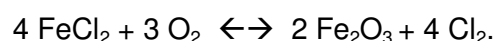


Letztere Reaktion ist zumindest für trockenes Gas vorherrschend, sie wurde von Fielder et al.³ eingehend untersucht. In feuchtem Gas ist die Bildung von elementarem Chlor thermodynamisch ungünstig, das Gleichgewicht zwischen Cl₂ + 2 H₂O ↔ 2 HCl + O₂ liegt bei den relevanten Temperaturen weit auf der Produktseite. Der Wassergehalt der Atmosphäre im Kessel beträgt typischerweise zwischen 15 und 20 Vol-%, er ist also sehr hoch. Damit kann die Freisetzung von gasförmigen elementarem Chlor bei der Sulfatierung im Kessel zwar nicht ausgeschlossen werden (Stufenregel nach Ostwald), sie ist aber nicht sehr wahrscheinlich und wurde von mehreren Autoren in Laborversuchen (z. B. [Fielder, 1984]) nicht beobachtet.

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt jedoch nicht spontan, weil der Umsatz von Gas-Feststoff-Reaktionen von den niedrigen Diffusionsraten im Feststoff abhängig ist. Eine mögliche Teilreaktion ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen O₂, SO₂ und SO₃, die ohne Katalyse nur langsam erfolgt. Die Sulfatierung von partikelförmig abgelagerten Chloriden kann somit lokal zu erhöhten Konzentrationen an elementarem Chlor führen, entweder direkt oder indirekt wegen der lokal erhöhten HCl-Konzentration über das Gleichgewicht von HCl mit O₂, Cl₂ und H₂O.

Wie erwähnt, wird von Kautz und anderen das elementare Chlor als die eigentlich aggressive Spezies angesehen [Kautz, 1972]. Nach Brown erreicht unter nicht kondensierenden Bedingungen der direkte Angriff von HCl auf Stahl erst bei Temperaturen oberhalb von 480 °C dieselben Korrosionsraten wie der Angriff von Cl₂ bei 200 °C [Brown, 1947] (zitiert bei [Vaughan, 1978]).

Nach dem bisherigen Modell diffundieren flüchtige Anteile des primär gebildeten Eisen(II)chlorids durch die Schicht der Korrosionsprodukte nach außen und werden bei höherem Sauerstoffpartialdruck oxidiert



Durch diese Reaktion wird der durch den Belag eindiffundierende Sauerstoff gezehrt, was es erst ermöglicht, dass an der Rohroberfläche der Sauerstoffpartialdruck für das stabile Auftreten von Eisen(II)chlorid ausreichend gering ist. Zur Metalloberfläche zurück diffundierendes Chlor hält einen Kreislaufprozess in Gang, der so lange aktiv bleibt, wie die

Chlorverluste durch Diffusion nach außen durch Gewinne über die Sulfatierung partikulär antransportierter Chloride ausgeglichen werden können [Fielder, 1984].

Literaturangaben zufolge ist die Sulfatierung durch SO₂ eine eher langsame Reaktion, deren Geschwindigkeit proportional zu der zugänglichen Oberfläche des Salzes und dem SO₂-Partialdruck ist. Die Reaktionsraten liegen für Natriumchlorid (NaCl) bei 500 °C in der Größenordnung von 1,2*10⁻³ Mol/(m²*atm*s) [Fielder, 1984; Matsuda, 2005]. Die Autoren berücksichtigten von den an der Reaktion beteiligten Gasen nur den SO₂-Partialdruck, die Konzentrationen von Sauerstoff und Wasser wurden in dem Konzentrationsbereich, der sich in Verbrennungsanlagen findet, festgelegt und nicht variiert.

Eine weitgehende Sulfatierung des Flugstaubs durch SO₂ im Verlauf der Leerzüge ist angesichts der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu erreichen, auch wenn sich die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht, weil mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht zwischen Chloriden und Sulfaten zur Seite der Chloride verschoben ist.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von NaCl mit SO₃ verläuft dagegen etwa 1000-fach schneller [Fielder, 1984]. Für die Sulfatierung im Flugstrom zur Vermeidung chloridhaltiger Beläge kommt damit dem SO₃ eine sehr viel höhere Bedeutung zu als dem SO₂. Aus thermodynamischer Sicht ist das wenig problematisch, weil auch bei Temperaturen über 600 °C in einem SO₂-SO₃-Gemisch erhebliche Anteile SO₃ stabil sind (gerechnet mit 5-8% O₂, s. Anhang A 3). Die Gleichgewichtseinstellung zwischen SO₂ und SO₃ erfolgt in der Gasphase durch eine langsame Radikalreaktion.

Die Sulfatierung einmal abgelagerter Chloride lässt sich nicht unterdrücken, daher müssen Vorstellungen entwickelt werden, eine Ablagerung chloridischer Partikel am Überhitzer zu vermeiden. Abbildung 7 zeigt die grundsätzlichen Möglichkeiten.

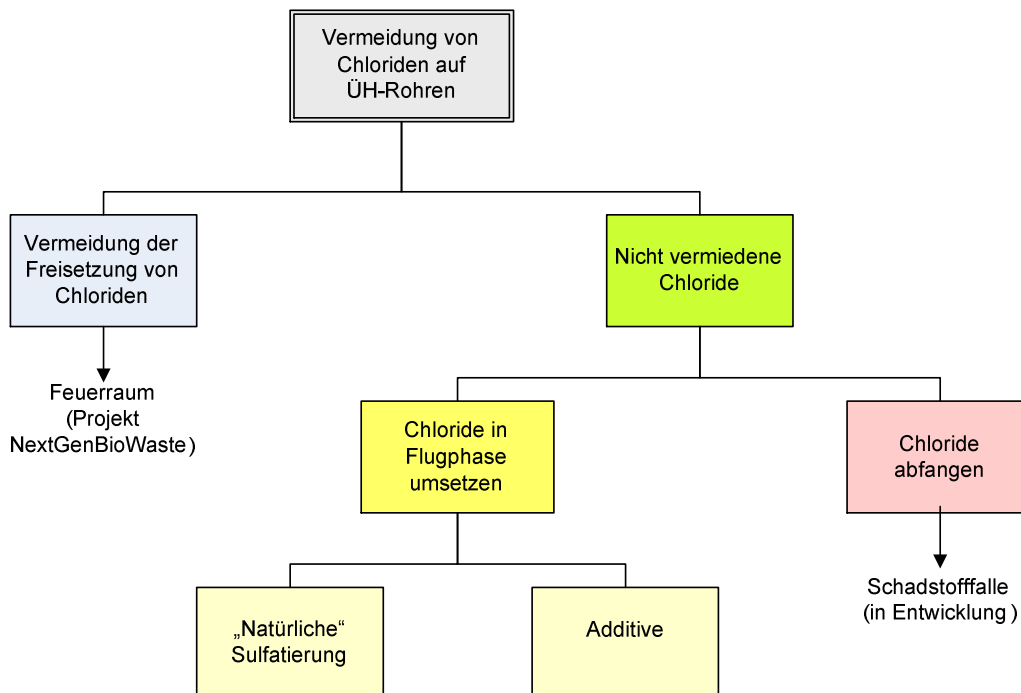


Abbildung 7: Wege zur Vermeidung der Ablagerung chlorid-haltiger Partikel auf den Überhitzerflächen

2.3 Erfahrungen mit Messungen von Chlor und Schwefel in der Gasphase

Die Messung von **HCl** im Abgas ist weitgehend unproblematisch. Neben der Absaugung eines Teilvolumenstroms, Absorption und nasschemischer Bestimmung steht mit der IR-Spektroskopie ein robustes on-line Bestimmungsverfahren zur Verfügung.

Elementares Chlor (**Cl₂**) hingegen lässt sich im Abgas nur sehr schwer analysieren, weil es stark oxidierend wirkt. Wenn gleichzeitig **SO₂** im Abgas vorliegt, wird **Cl₂** bei der Absorption schnell reduziert. Das dabei gebildete Chlorid lässt sich aber nicht von Chlorid aus der Absorption von **HCl** unterscheiden. Für die instrumentelle Bestimmung von **Cl₂** müssten UV-Spektrometer eingesetzt werden, weil es als symmetrisches Molekül nicht IR-aktiv ist. Weil aber nach der Literaturlauswertung das Auftreten von technisch erfassbaren Konzentrationen von elementarem Chlor nicht zu erwarten war, wurde auf die teure Beschaffung eines **Cl₂**-Analysators verzichtet.

Bei hohen Temperaturen flüchtige Anteile der **Metallchloride** (z. B. von **NaCl**, **KCl**, **PbCl₂**, **ZnCl₂**) können nicht durch extraktive Probenahme und Absorption o.ä. bestimmt werden, weil sie nur bei entsprechend hohen Temperaturen gasförmig bleiben. Neuere Entwicklungen zur Bestimmung von gasförmigen Anteilen der Alkalihalogenide beruhen auf der Fluoreszenz nach Anregung mittels Lasern. In faseroptischer Ausstattung ermöglichen derartige Geräte inzwischen auch den Einsatz an Feuerräumen, sofern geeignete, einander genau gegenüberliegende Öffnungen vorhanden sind. Für den Einsatz in abfallbefeueren Kesseln geeignete kommerzielle Geräte sind nicht auf dem Markt erhältlich.

Die Bestimmung von **SO₂** ist ähnlich der **HCl**-Bestimmung nicht sehr problematisch. Es stehen ebenfalls kommerzielle Analysengeräte auf der Basis der IR-Spektrometrie zur Verfügung. Bei Teilstromabsaugungen muss darauf geachtet werden, dass an Metalloberflächen **SO₂** zu **SO₃** katalytisch umgesetzt werden kann. Unterschreitung des Säuretaupunkts führt schnell zu groben Verfälschungen des Ergebnisses, weil sich **SO₂** in der gebildeten Schwefelsäure löst und mit Restsauerstoff zu weiterer Schwefelsäure reagiert. Der Einsatz von beheizten oder innenliegenden Filtern bei der Probenahme ist insofern problematisch als dass es bei staubbeladenem Abgas zur Reaktion mit abgelagerten Chloriden und dadurch zu Verlusten kommen kann.

Die nasschemische Bestimmung von **SO₃** ist sowohl aufwändig als auch sehr empfindlich gegen Störungen. Um **SO₃** getrennt von **SO₂** bestimmen zu können, wird beispielsweise in verdünntem 2-Propanol absorbiert, in dem **SO₂** nur wenig löslich ist. Fehler treten auf durch Esterbildung mit dem Alkohol, durch die Absorption von **SO₂** und durch Verluste (Reaktion mit Chloriden auf vorgeschalteten Filter, Kondensation an Kaltstellen). Die Unsicherheit der Methode führte dazu, dass die entsprechende VDI-Richtlinie 2463 zurückgezogen wurde.

Zur Beschreibung der Qualität des ungereinigten Abgases werden in der Regel die Konzentrationen von **SO₂** und **HCl** herangezogen.

2.4 Erfahrungen mit Additiven zur Korrosionsminderung

Neben der bisher theoretisch und praktisch nicht verstandenen Vermeidung der Bildung bzw. Freisetzung von Metallchloriden im Feuerraum und der bislang nicht umgesetzten Abscheidung von Partikeln aus dem Abgas bevor sie auf den Überhitzern abgeschieden werden („Schadstofffalle“) ist gemäß Abbildung 7 prinzipiell zusätzlich zur „natürlichen“ (Anlagen-/Verfahrens-spezifischen) Sulfatierung in der Flugphase die Zugabe von verschiedenen Additiven möglich, um die Deposition von chloridhaltigen Partikeln und deren auf den Überhitzerflächen zu verringern [Kautz, 2003]. Additive sollen Metallchloride durch Reaktion oder durch Absorption der Kationen aus dem Abgas entfernen:

- Zum einen kann die Sulfatierung der Partikel im Flugstrom vor der Deposition auf den Überhitzerrohren durch Erhöhung der SO_x -Konzentration bzw. Anregung der SO_3 -Bildung im Abgas intensiviert werden.
- Zum anderen kann die Bildung chloridhaltiger Partikel unterdrückt werden, indem die erforderlichen Kationen wie Natrium oder Kalium frühzeitig in stabilere Bindungsformen, wie z. B. Silikate eingebunden werden.

Die Erhöhung der SO_x -Konzentration im Abgas kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Seit langer Zeit wird die Zugabe von Schwefel zum Brennstoff untersucht. Vaughan et al [Vaughan, 1975] fanden eine Reduktion der Korrosion durch Schwefeldosierung mit dem Müll. Die Untersuchung der Schwefelzugabe bei der Verbrennung von Holz und Abfallholz zeigten eine deutliche Reduktion der Chloridkonzentration in der Flugasche und in den Belägen [Henderson, 2004]. Die deutliche Erhöhung des Sulfatanteils im Abgaskondensat wurde aber als problematisch für Korrosion am kalten Kesselende angesehen. Zu ähnlichen Ergebnissen kam eine Untersuchung an einer schwedischen Müllverbrennungsanlage [Pettersson, 2005]. Bei Untersuchungen zum Einfluss von SO_2 auf die Dioxinbildung in Müllverbrennungen fanden Hunsinger et al. bei konstant hohen SO_2 Konzentrationen nach Schwefeldosierung in den Brennstoff neben einer Abnahme der Dioxinbildung eine deutliche Abnahme des Cl/S Verhältnisses in den Flugaschen [Hunsinger, 2004]. Daraus wurde auf eine Abnahme der Korrosionsneigung geschlossen. Die selektive Rückführung von SO_2 zur Dioxin- und Korrosionsreduktion wurde patentiert (Patent DE 103 38 752 B4 2005.07.21). Dazu soll SO_2 aus dem Waschwasser der bei neutralem pH-Wert betriebenen 2. Stufe eines 2-stufigen Abgaswäschers durch Ansäuern und Strippen freigesetzt werden und das entstehende Gasgemisch der Verbrennungsluft zugeführt werden.

Der Einfluss der Zugabe von NH_3 -haltigen Additiven auf Belagsbildung und Korrosion wurde von Kautz et al. [Kautz, 2003] untersucht. Die Autoren fanden eine deutliche Abnahme des Chloridgehalts in den Belägen bei Zusatz des Additivs „Polarchem“ auf Basis von NH_4NO_3 / MgNO_3 , die auf eine Anregung der SO_3 -Bildung und damit einhergehende Verstärkung der Sulfatierung auf dem Abgasweg zurückgeführt wurde. Die während der Additivzugabe entstehenden Beläge ließen sich besser abreinigen als die normalerweise

entstehenden Beläge, so dass eine Verlängerung der Reisezeit des Kessels erreicht wurde. Eine korrosionsmindernde Wirkung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Zugabe von Ammoniumsulfat („ChlorOut“, Patent SE 0100220-3) zur Korrosionsminderung bei Wirbelschichtfeuerungen, in denen Holz und Müll verbrannt werden, untersuchte [Henderson, 2006]. In dieser Untersuchung wurde eine signifikante Reduktion der KCl-Konzentration im Abgas und fast vollständige Beseitigung von Chloriden in den Belägen festgestellt. Die Korrosionsrate an den Überhitzern konnte durch Eindüsen von Ammoniumsulfatlösung halbiert werden.

Die Bindung der Alkalimetalle in Form von (Alumo-)Silikaten stellt den zweiten Weg zur Reduktion der Alkalichloridkonzentration im Abgas dar. Ein von der Firma ICA entwickeltes Additiv, ein Hydrogel auf der Basis von sauer aktiviertem Bentonit und/oder SiO_2 und Al_2O_3 (Patent AT 413 106B), wurde Ende der 90er Jahre an der AVA in Augsburg erprobt (Eindüsung mit der Sekundärluft) [Barth, 1998]. Es wurde eine Abnahme der Alkalimetallkonzentration bei Dosierung von 2 kg Additiv /t Müll beobachtet. Eine korrosionsmindernde Wirkung konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

3 Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden

3.1 Beschreibung der untersuchten Anlage

Die Untersuchungen wurden an der Linie 11 der thermischen Abfallbehandlungsanlage der Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt GmbH durchgeführt.

Die 1994 in Betrieb genommene Abfallbehandlungsanlage verfügt über drei weitestgehend baugleiche Verbrennungslinien mit jeweils separater Abgasreinigung. Der Abfalldurchsatz je Linie beträgt im Auslegungspunkt 8 Mg/h. Als Brennstoff wird ausschließlich Restabfall eingesetzt. Insgesamt beträgt der Jahresinput 180 Gg/a (2004) bei einem Auslegungswert von 8,5 MJ/kg, entsprechend einer Wärmeleistung von 18,9 MW je Verbrennungslinie. Neben der thermischen Abfallbehandlungsanlage betreibt das GKS zwei kohlebefeuerte Kessel zur Strom- und Fernwärmeerzeugung. 2004 wurden mit den drei Mülllinien und zwei Kohlelinien für den Spitzenbedarf (Verbrauch in 2004: 44 Gg/a) 376,0 GWh Fernwärme und 117,6 GWh Strom produziert. Die GKS erreicht damit einen Nettowirkungsgrad von 62%.

Brennstoff:

Als Brennstoff wird nahezu ausschließlich Restabfall (ca. 95%) eingesetzt, der aus dem Gebiet der Gesellschafter bezogen wird.

Rost und Luftführung:

Die Verbrennung des Abfalls erfolgt auf einem Vorschubrost. In fünf unabhängigen Zonen wird die Verbrennungsluft durch ein Gebläse dem Rost von unten zugeführt. Die Feuerung wird im Gegenstrom betrieben, d.h. der erste Kesselzug steht über den Rostzonen 1 und 2. Sekundärluft wird am Übergang zum 1. Zug von der Stirn- und der Rückseite aus in ca. 3 m über dem Rost eingeblasen. Ferner wird aus dem Abgasstrom nach Austritt aus dem Kessel und einer Staubvorabscheidung in einem Multizyklon ein Teilstrom von ca. 15% abgezogen und als rezirkuliertes Abgas („Rezigas“) seitlich wieder in den Verbrennungsraum eingeleitet (ca. 2 m oberhalb des Rostes).

SNCR:

Bei der Verbrennung des Mülls werden Stickoxide freigesetzt. Durch ein Ammoniak-Wasser-Gemisch, das über einen Luftstrom etwa bei der Höhenkote +19 m in den Feuerraum eingedüst wird, werden diese nach dem sogenannten SNCR-Verfahren (Selective

NonCatalytic Reduction) direkt im 1. Zug reduziert. Dabei reagieren die schädlichen Stickoxide mit Ammoniak und es entsteht Wasserdampf und Stickstoff.

Kessel:

Die bei der Verbrennung des Abfalls freigesetzte Wärme wird in einem 4-Zug-Vertikalkessel mit Naturumlauf zur Produktion von Heißdampf genutzt. Die Abgase treten mit ca. 1050°C in den Dampferzeuger ein und kühlen beim Überstreichen der Heizflächen bis 210°C am Kesselende ab. Dadurch wird Frischdampf mit 435°C und 65 bar erzeugt, der den beiden Turbinen des Kohleheizkraftwerkes zugeleitet wird. Nach Bedarf wird dort Fernwärme ausgekoppelt.

Abgasreinigung und Reststoffe

Die Abgase durchlaufen nach Austritt aus dem Kessel eine mehrstufige Abgasreinigung. In einem Multizyklon findet zunächst eine Vorentstaubung statt. Organische Schadstoffe, v. a. Polychlordibenzodioxine und -furane, werden anschließend durch eine Aktivkokseindüsung adsorptiv entfernt. In einem nachgeschalteten Sprühtrockner werden die zuvor neutralisierten und von den Schwermetallen befreiten Suspensionen aus dem Abgaswäscher eingedampft, wodurch ein trockenes und deponiefähiges Sprühprodukt erzeugt wird. Das feststoffbeladene Abgas strömt in ein Gewebefilter. Hier wird das Abgasreinigungsprodukt zusammen mit dem Aktivkoks und noch im Abgasstrom enthaltener Flugasche abgeschieden.

Nach dem Gewebefilter gelangen die Abgase in den zweistufigen Nasswäscher. In der ersten Waschstufe werden insbesondere Halogenwasserstoffe (HCl, HF), filtergängige Reststoffe und gasförmige Schwermetallverbindungen durch eine saure Waschflüssigkeit abgeschieden. In der zweiten Wäscherstufe wird SO₂ abgeschieden, zur Einstellung des pH-Werts wird hierbei Kalkstein eingesetzt. Nach der Wiederaufheizung in einem Dampf-Gas-Vorwärmer (Dagavo) auf 100°C fördert ein Saugzuggebläse das Reingas durch den 97,5 m hohen Kamin in die Atmosphäre.

Die bei der Verbrennung anfallenden Schlacken werden über einen Nassentschlacker direkt dem Schlackebunker zugeführt.

Korrosionsdaten

Alle drei abfallbefeierten Kessel des GKS zeigen starke Korrosion an den Endüberhitzern. Dank des Einsatzes von Schutzschalen beträgt die Standzeit der Überhitzer

- derzeit rund 20.000 h (ca. drei Jahre), die Korrosionsrate beträgt somit rund 0,25 mm/1.000 h.
- Ohne Schutzschalen lägen die Korrosionsraten bei 0,5 bis 1 mm/1.000 h.

Abbildung 8 zeigt die Lage der Wärmetauscherflächen des GKS im sogenannten „Flingernschen Korrosionsdiagramm“. In dieser Art der Darstellung werden die Rohroberflächen- und die Abgastemperaturen am Ein- und Ausgang der Konvektionswärmetauscher als xy-Diagramm dargestellt. Grundlage für die Unterscheidung von Temperaturbereichen, in denen akzeptabel niedrige bzw. mit Sicherheit sehr hohe Korrosionsra-

ten zu erwarten sind, waren Untersuchungen zur Auslegung eines Kessels der MVA Düsseldorf-Flingern [Kümmel, 1994]. Die Endüberhitzer ÜH5 und ÜH6 liegen in dem bzw. an der Grenze des für hohe Strömungsgeschwindigkeiten erweiterten Korrosionsbereiches nach [Warnecke, 2004].

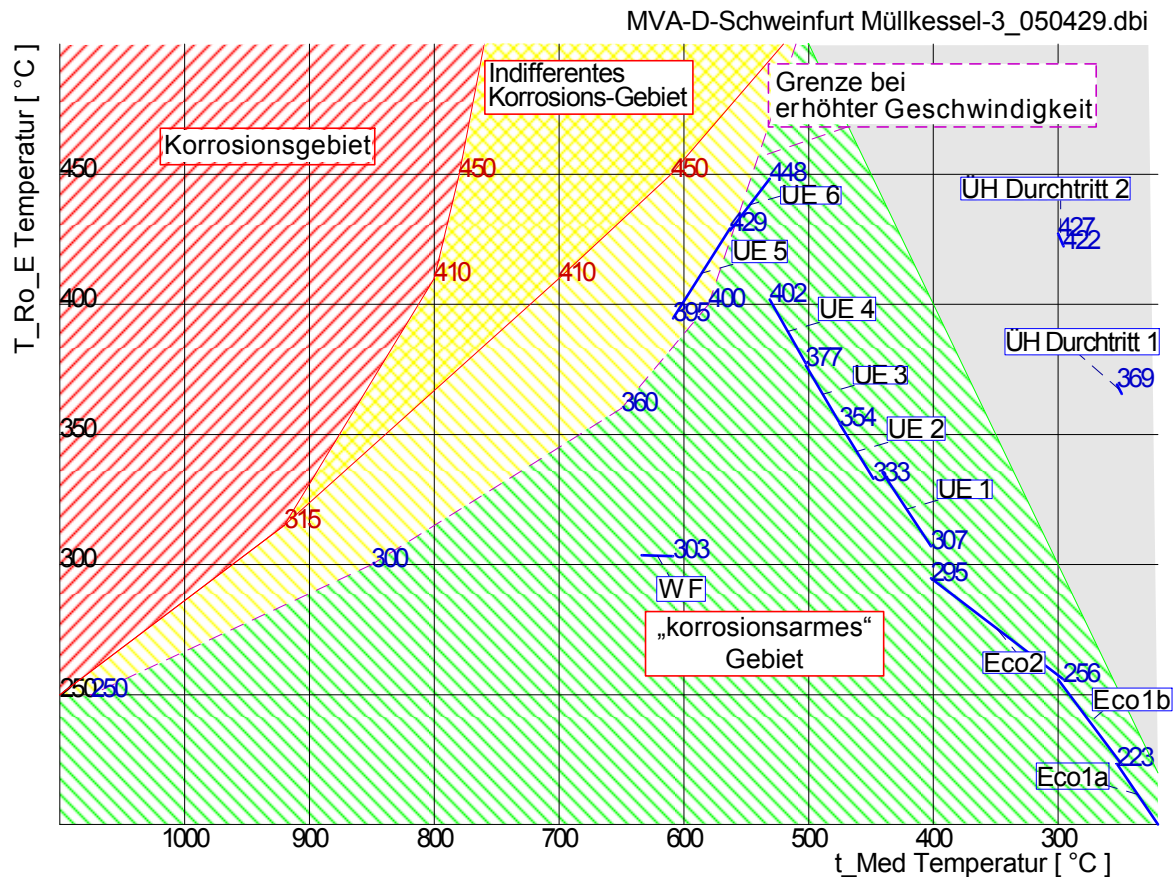


Abbildung 8: Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke, 2004] für das GKS
 x-Achse: Abgastemperatur (fallend), y-Achse: Rohroberflächentemperatur
 schraffiert: Bereiche, in denen akzeptable („korrosionsarmes Gebiet“ bis sehr hohe Korrosionsraten (Korrosionsgebiet) zu erwarten sind
 blau: Lage der Konvektionsheizflächen im Temperaturfeld mit Angabe der Eckpunkte der Rohroberflächentemperatur (UE: Überhitzer, ECO: Economizer, WF: Wärmefälle)

Eine Übersicht über eine gesamte Müll-Ofenlinie des GKS mit der Schwefel- und Chlor-Grob-Bilanz der Anlage zeigt Abbildung 9.

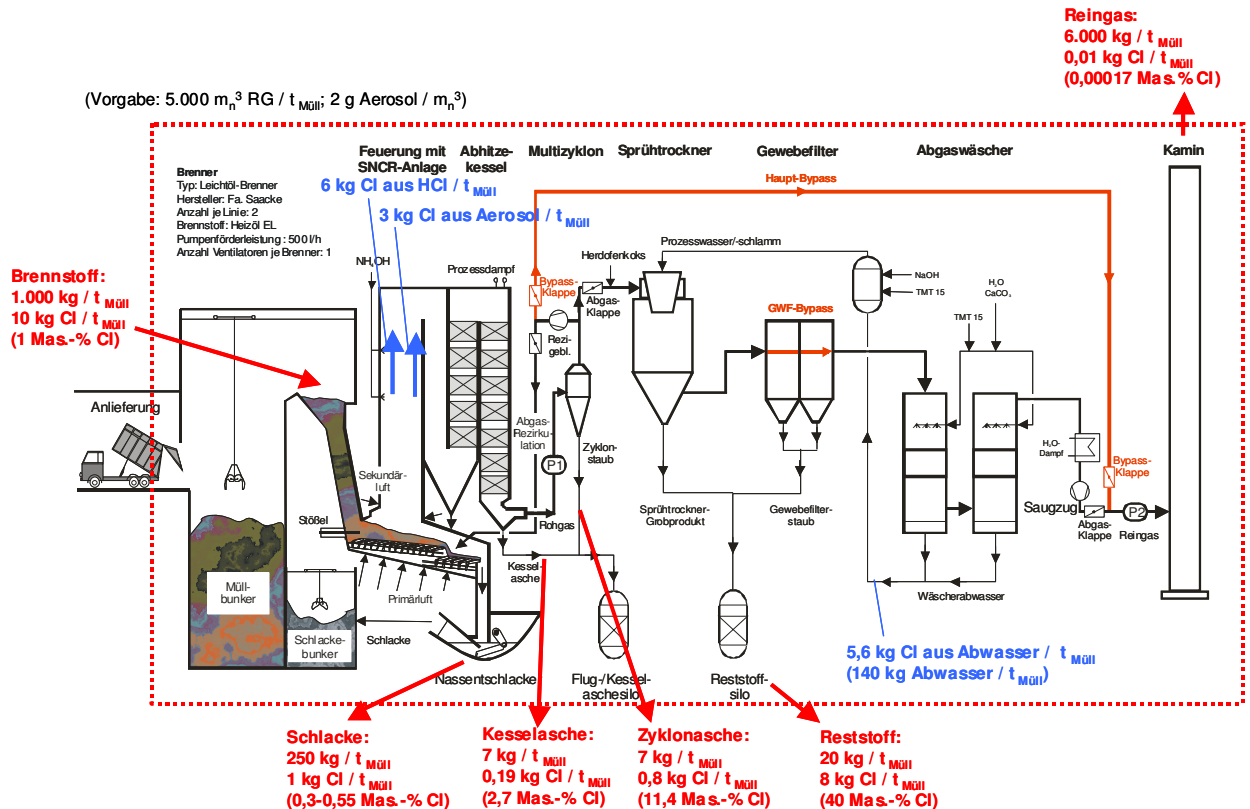


Abbildung 9: Schema einer Ofenlinie des GKS mit Angaben zur Verteilung der Frachten von Chlor [Warnecke, 2005]

3.2 Planung und Ablauf der Arbeiten

Das Projekt wurde in enger Abstimmung und teilweise gemeinsam mit dem Projekt EU13 („Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Untersuchung der Partikelphase im Abgas“) durchgeführt. Eine wichtige gemeinsame Aufgabe war die Entwicklung und der Bau einer Probenahmesonde zur artefaktminimierten Probenahme von Partikeln und Gas aus heißen Abgasen.

Nach der Fertigung des Prototyps der Probenahmesonde wurden 5 Messkampagnen am GKS durchgeführt (MK1 bis MK5). Weil die Probenahmen in Verbindung mit Partikelprobenahmen und online-Partikelanalysen (Projekt EU 13) erfolgen sollten, war eine gegenseitige Rücksichtnahme erforderlich und mussten die Probenahmen nicht nur mit dem Anlagenbetrieb, sondern auch eng mit diesem Projekt abgestimmt werden.

3.2.1 Planung der Messungen

Die erste dieser Messkampagnen diente überwiegend zum Test der Probenahmesonde und des Ansatzes zur Analytik. In den Messkampagnen MK2 und MK3 wurden Messungen bei „normalem“ Anlagenbetrieb einschließlich Rußblasen durchgeführt. Messkampagne 4 und 5 umfassten einerseits ergänzende Messungen zum normalen Anlagenbe-

trieb als auch Messungen unter veränderten Betriebsbedingungen (Feuerlage, Abgasrezirkulation) und unter Dosierung von 2 Additiven.

Während der Durchführung wurden aus betrieblichen Gründen, u.a. einer ungeplanten Zwischenreinigung, Verschiebungen erforderlich, so dass die Messkampagne MK5 erst im August 2006 abgeschlossen werden konnte.

Einen Überblick über die im Verlauf der Messkampagnen durchgeführten Messungen gibt Tabelle 4.

Tabelle 4: Übersicht über die Messkampagnen

	Schwerpunkt der Messungen	Messung	Parameter
Messkampagne 1 (12.-16.4. 2004)	Erprobung und Verifizierung der Probenahmetechniken für die Heißgasprobenahme. Z3-20,5m	-	HCl, SO ₂ , SO ₃
Messkampagne 2 (2a: 19.-23.07.2004 2b: 12.-16.09.2004 2c: 11.-20.11.2004)	2a, 2b: Erprobung und Verifizierung der Probenahmetechniken für die Heißgasprobenahme 2c: Aufnahme Normalbetrieb / Streubreiten Z2-17,5m / Z3-20,5m	MK2-1 bis MK2-5	HCl, SO ₂ , CO ₂ , CO ₂ unverdünnt
Messkampagne 3 (18.04.2005 – 20.05.2005)	weitergehende Tests der Ausrüstung (z. B. Test vorbehandelter Impaktorfolien) Aufnahme Normalbetrieb Z1-13,7m / Z2-17,5m (Zug 1) Z2-17,5m / Z3-20,5m (Bezugsmessg.) Rußblasen (Z2-17,5m / Z3-20,5m)	MK3-4; MK3-5 MK3-1; MK3-2 (MK3-3)	HCl, SO ₂ , CO ₂ , CO ₂ unverdünnt
Messkampagne 4 (13.12.2005 – 27.01.2006 mit Unterbrechung)	Aufnahme Normalbetrieb Z1-20,5m / Z2-17,5m (Zug 1) Z2-17,5m / Z3-20,5m (Bezugsmessg.) Rußblasen (Z2-17,5m / Z3-20,5m) veränderte Feuerlage (Z2-17,5m / Z3-20,5m) verringertes Anteil Rezirkulationsgas (Z2-17,5m / Z3-20,5m)	MK4-4; MK4-5 MK4-1; MK4-6; MK4-7 MK4-8; MK4-11 MK4-2; MK4-3 MK4-9; MK4-10	HCl, SO ₂ , CO ₂ , CO ₂ unverdünnt
Messkampagne 5 (21.06.2006 – 03.08.2006 mit Unterbrechung)	Aufnahme Normalbetrieb Z2-17,5m / Z3-20,5m (Bezugsmessg.) Z2-17,5m / Z4-17,5m (Zug 4) Rußblasen (Z2-17,5m / Z3-20,5m) Test von Additiven: S elementar (Z2-17,5m / Z3-20,5m) 31 kg/h 18 kg/h 12 kg/h 12 kg/h SO ₂ (Z2-17,5m / Z3-20,5m) 20 kg/h 20 kg/h	MK5-3; MK5-5; MK5-7 MK5-1; MK5-2 MK5-4; MK5-6 MK5-8; MK5-9; MK5-10; MK5-11 MK5-12; MK5-13; MK5-14	HCl, SO ₂ , CO ₂ , CO ₂ unverdünnt

3.2.2 Probenahmestellen

Im Lauf der Untersuchungen wurden an einer Vielzahl von Probenahmestellen Proben genommen. Die Auswahl erfolgte nach der erwarteten Aussagekraft der Messergebnisse, der Zugänglichkeit und nicht zuletzt danach, welche Probenahmestellen im zu untersuchenden Bereich des Kessels überhaupt vorhanden waren. Letztlich konnten Probenahmestellen in allen vier Kesselzügen sowie am Kesselende festgelegt werden.

In Abbildung 10 sind alle Probenahmestellen in einen vereinfachten Kesselschnitt eingezeichnet. Zur Bezeichnung wurden die in einem Kesselzug befindlichen Probenahmestellen anhand der Nummer des Kesselzugs und der Höhenkote der Gitterrostbodenebene, von der aus der Zugang möglich war, bezeichnet. Zwischen den Zügen vergleichende Probenahmen konnten zeitgleich nur an jeweils 2 Probenahmestellen durchgeführt werden, dabei diente die Probenahmestelle Z2-17,5m als Bezugspunkt. Einige der Probenahmestellen wurden nur im Rahmen von Sonderuntersuchungen, beispielsweise bei der Entwicklung der Reaktivprobenahme, genutzt.

Beschreibung der Probenahmestellen (in Richtung des Abgasweges):

Z1-13,7m	1. Zug, Ebene 13,7 m, rechte Kesselseite, oberhalb des Feuerraums, Abgastemperatur 950 - 1050 °C
Z1-20,5m	1. Zug, Ebene 20,5 m, Ende Feuerfestauskleidung, Abgastemperatur ca. 900 °C
Z2-23m	2. Zug, Ebene 23 m nahe Vorderwand oberes Drittel 2. Zug (nur Sulfatierungspotential)
Z2-20,5m	2. Zug, Ebene 20,5 m nahe Rückwand Mitte 2. Zug (nur Sulfatierungspotential)
Z2-17,5m	2. Zug, Ebene 17,5 m nahe Rückwand bei ca. 3/5 des 2.Zuges. Abgastemperatur 650 - 750 °C. Bezugspunkt bei Vergleichen zwischen den Zügen
Z3-13,7m	3. Zug, Ebene 13,7m vor dem ersten Endüberhitzer (nur Sulfatierungspotential)
Z3-20,5m	3. Zug, Ebene 20,5 m, nach zweitem Endüberhitzer, Abgastemperatur 500 - 550 °C
Z4-17,5m	4. Zug, Ebene 17,5m, Mitte Economiser, Abgastemperatur ca. 250 °C
KE	Kesselende, Kanal zum Multizyklon, Ebene 13,7m, Abgastemperatur 210 - 225 °C

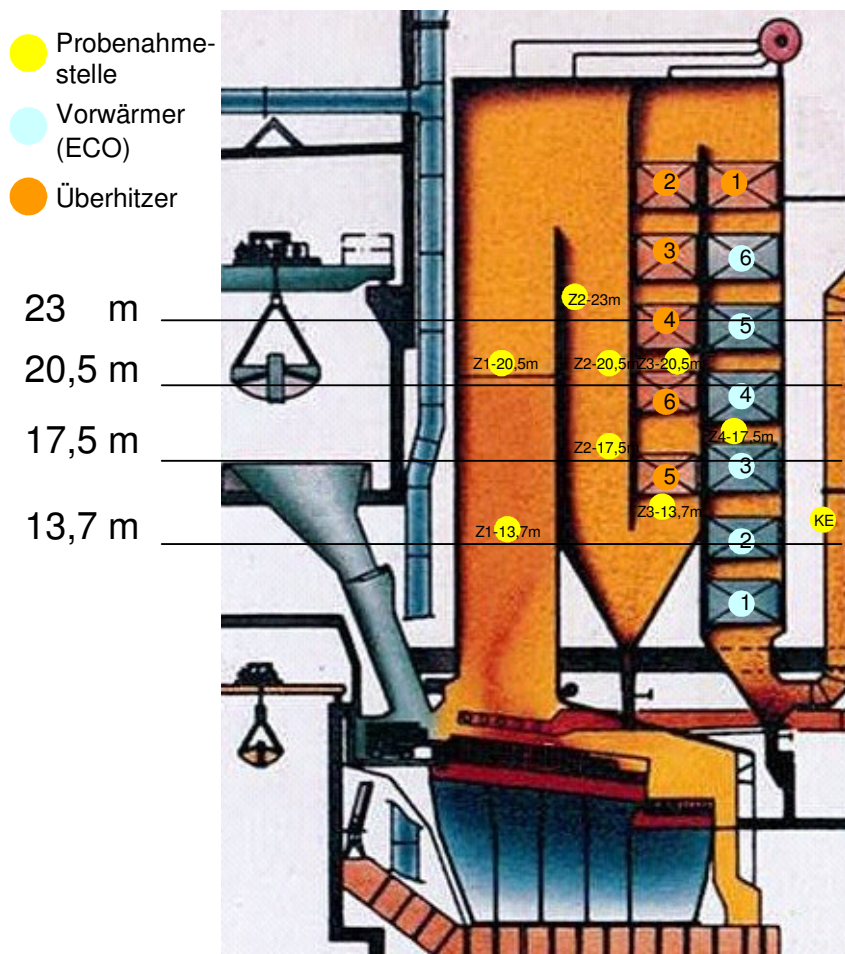


Abbildung 10: Schema des Kessels mit Markierungen für die Probenahmestellen Nummerierung der Vorwärmer- und Überhitzer-Rohrbündel nach Wasser- bzw. Dampfflussrichtung.

4 Durchführung

4.1 Auswahl der Untersuchungsparameter

Mit Ausnahme der Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen (Mechanismus IV) stehen alle der diskutierten Mechanismen zur Hochtemperaturkorrosion in Verbindung zu Chlor bzw. Chlorverbindungen. Chlor ist das häufigste Element aus der Gruppe der Halogene und es tritt dem entsprechend in den höchsten Konzentrationen im (ungereinigten) Abgas von Abfallverbrennungsanlagen auf. Zudem ist es nach Fluor das aggressivste der Halogene. Die Korrosivität von Chlor ist von der Bindungsform abhängig, so wurde z. B. berichtet, dass die Korrosionsraten unter einer Cl_2 -haltigen Atmosphäre um den Faktor 1000 höher sind als unter einer entsprechenden HCl -haltigen Atmosphäre [Brown, 1947] (zitiert von [Vaughan, 1978]). Das in Abbildung 11 dargestellte Schema zeigt wichtige Bindungsformen, in denen Chlor (in Abhängigkeit von der Temperatur) am Korrosionsprozess beteiligt sein kann.

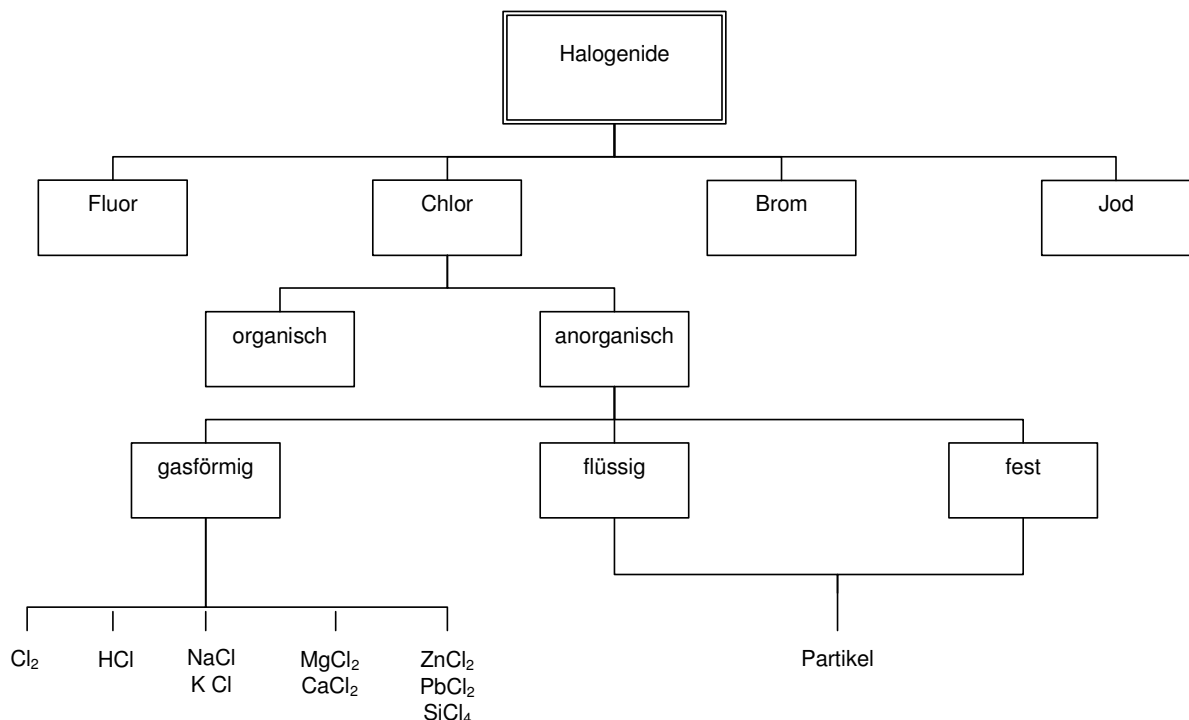


Abbildung 11: schematische Darstellung einiger wichtiger Bindungsformen von Chlor, die am Korrosionsprozess beteiligt sein können

Als korrosive Verbindung unter den organischen Chlorverbindungen wurde die Chloresigsäure im Abgas von MVA identifiziert [Mowrer, 1987]. Die anorganischen Chlorverbindungen liegen im Kessel gasförmig (Cl_2 , HCl , verdampfte Chloride), flüssig (Salzschmel-

zen) oder fest vor. Von den gasförmigen Chloriden ist HCl mengenmäßig am wichtigsten, dann folgen bei hohen Temperaturen verdampfte Chloride. Deren Anteil geht mit der Abkühlung im Kessel zurück, dafür gewinnt das elementare Chlor (Cl_2) an Bedeutung. SiCl_4 ist eine leicht flüchtige Verbindung, die Chlor in kovalenter Bindung enthält. Die Bildung von SiCl_4 wird mit dem Abreicherung von SiO_2 aus Belägen in Verbindung gebracht.

Von den genannten Chlorverbindungen lassen sich im Abgas HCl, Chloressigsäure und SiCl_4 durch Absaugung eines Teilstroms und Absorption der Analyten oder mit FTIR bestimmen. Neben diesen Verbindungen wurden Schwefeloxide und in einer Vielzahl von Proben auch HBr bestimmt.

Um Wechselwirkungen von SO_2 mit den im Abgasstrom enthaltenen Chlorid-haltigen Staubpartikeln zu minimieren und um Wechselwirkungen der Partikel untereinander wie die Agglomeration oder mit der Wand der Probenahmesonde beispielsweise durch Thermophorese auf ein Minimum zu reduzieren, musste eine artefaktminimierende Probenahmetechnik entwickelt werden. Diese wird im Folgenden beschrieben.

4.2 Methodenentwicklung

4.2.1 Entwicklung einer Sonde zur artefaktminimierten Probenahme von Gasen und Partikeln

Probenahme aus heißen Abgasen

Das bei der Verbrennung entstehende staubbeladene Gasgemisch („Abgas“) befindet sich nach Verlassen des Feuerraums nicht im chemischen Gleichgewicht, weil einerseits die Temperaturänderung im Verlauf des Kessels die Lage von Gleichgewichten fortlaufend verschiebt und andererseits die Verweilzeit zur Einstellung von Gleichgewichten nicht ausreicht. Dies bezieht sich nicht nur auf die Gasphase, in der sich Gleichgewichte teilweise nur langsam einstellen, sondern auch auf die Gleichgewichte zwischen Gas- und Partikelphase.

Um die Veränderung der Abgaszusammensetzung im Verlauf des Kessels im Bereich zwischen $>800\text{ °C}$ und 200 °C zu verfolgen, ist es daher erforderlich, Reaktionen auch zwischen den Staubpartikeln und der Gasphase bei der Beprobung so weit wie möglich zu unterdrücken. Weiterhin müssen Veränderungen beim Abkühlen des entnommenen Teilgasstroms vermieden werden; ein typisches Beispiel ist hier die Unterschreitung des Taupunktes, die zu gravierenden Verfälschungen bei den Gehalten an SO_3 und HCl führt.

Für die Probenahme aus heißen Gasen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (s. Abbildung 12).

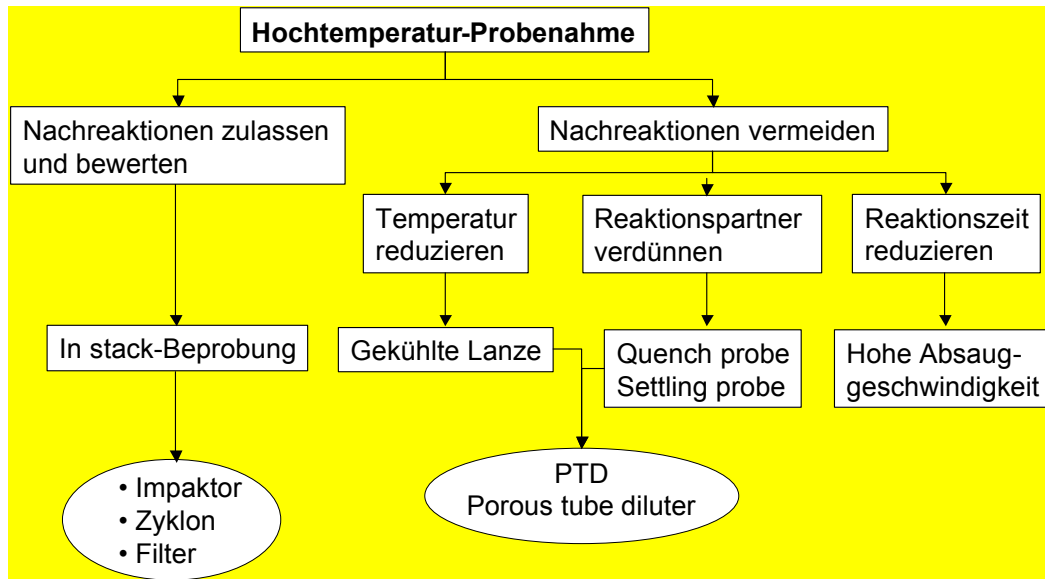


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Probenahme von Partikel- und Gasphase aus heißen Abgasen

Die einfachsten Methoden sind die Entnahme mit im Gasstrom liegenden („innen liegendem“) Filter bzw. mit einem „außen“ liegenden, beheizten Filter. Diese für Betriebsmessungen häufig angewandten Methoden sind für die Ziele des Vorhabens nur eingeschränkt geeignet, weil der sich aufbauende Filterkuchen eine große Oberfläche im Kontakt zur Gasphase darstellt, an der unkontrolliert Reaktionen ablaufen. Bei der Abkühlung auf für außen liegende Filter übliche Temperaturen von ca. 200 °C erfolgt zudem eine starke Verschiebung der Lage des SO₂/SO₃-Gleichgewichts. Damit erfolgen Sulfatierungsreaktionen im Filterkuchen außen liegender Filter u. U. sogar schneller als auf innen liegenden Filtern.

Durch eine Verdünnung des entnommenen Teilgasstroms kann die Geschwindigkeit sowohl der Gleichgewichtseinstellung in der Gasphase als auch der Reaktionen zwischen Gasphase und Partikeln stark herabgesetzt werden.

Ausführung der Probenahmesonde

Zur Probenahme aus heißem Abgasen wurde daher eine Verdünnungssonde eingesetzt, bei der der entnommene Teilgasstrom innerhalb der Sonde sofort nach Entnahme verdünnt und auf 300 °C temperiert wird. Für die Analyse des verdünnten Probegases wird der Gasstrom nach der Sonde isokinetisch in einen Hauptstrom und einen Teilstrom für die Partikelanalyse (Projekt EU 13) geteilt

Die Konstruktion der Verdünnungssonde erfolgte von BfA und GSF gemeinsam, um den Anforderungen beider Projekte Rechnung zu tragen. Als Verdünnungsprinzip wurde die Verdünnung über ein poröses Rohr (porous tube diluter, PTD) gewählt, weil dieses Konzept weit weniger zur Verstopfung neigt als Ejektorverdünner und weil sich dieser Verdünnertyp bei der Untersuchung von Kraftfahrzeugabgasen (Dieselruß) bewährt hat und auch im Vergleich zu anderen Probenahmesystemen an einer Verbrennungsanlage erfolgreich getestet wurde [Mikkanen, 2001].

Die Sonde wurde als Doppelmantelsonde mit drei axialen Kühlluftzuführleitungen ausgelegt. Der äußere Mantel dient dazu, die im Kessel aufgenommene Wärme abzuleiten und um ein Abkühlen des Gases beim Durchtritt durch die Kesselwand zu vermeiden. Der innere Mantel führt die Verdünnungsluft zum porösen Rohr und stellt die Temperierung des Probegasstroms sicher. Dazu wird das Verdünnungsgas außerhalb der Sonde vorgewärmt und ist eine zusätzliche innere Heizung vorhanden. Alle Dichtungen sind als Gleitdichtung bzw. als federbelastete Kegeldichtung ausgeführt, so dass Längenausdehnungen bei Veränderung der Temperatur der verschiedenen Rohre ausgeglichen werden. Damit auch bei sich ändernden Strömungsgeschwindigkeiten im Kessel isokinetisch abgesaugt werden kann, ist eine kontinuierliche Messung der Strömungsgeschwindigkeit erforderlich. Dafür wurde neben die Absaugdüse ein S-Pitot-Rohr eingebaut. Eine etwas vereinfachte Skizze der Sonde zeigt Abbildung 13. In der Skizze sind die Heizung, die Einrichtung zum Verspannen der Sonde und das Pitot-Rohr nicht abgebildet. Für Messungen bei hohen Temperaturen im ersten Zug wurde zusätzlich eine Umhüllung aus hochtemperaturbeständigem Mineralfaserfilz (Insulfrax) aufgebracht. Diese bewirkte neben der Schonung des Sondenkörpers auch eine Wärmeisolierung, die die Luftkühlung bei diesen Messungen erleichterte.

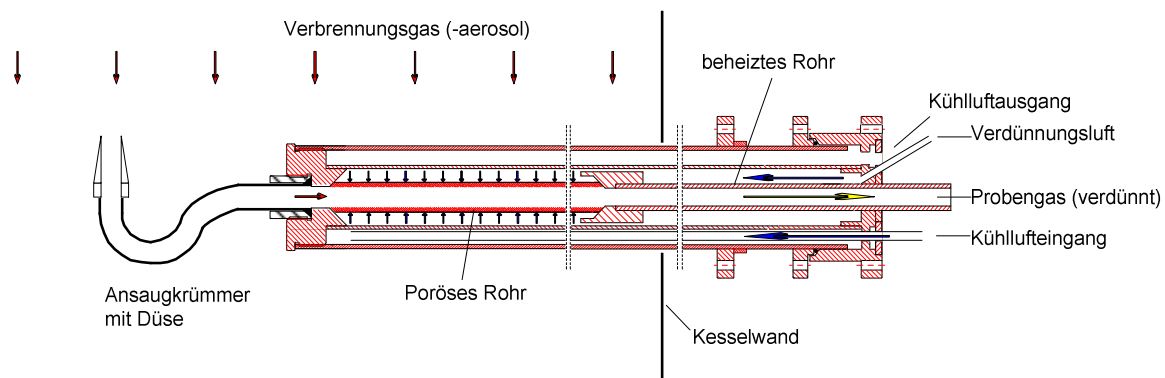


Abbildung 13: Vereinfachter Querschnitt durch die Probenahmesonde

Die Probenahmesonde wurde so konzipiert, dass alle Einzelkomponenten zwischen den Messungen geprüft und ggf. ausgetauscht werden können. Auch die Dichtigkeit der verschiedenen Sondenteile muss während einer Messkampagne durch leichtes Tauschen von Verschleißdichtungen gewährleistet werden können. Der Zusammenbau vor und die Demontage des Messaufbaus nach einer Messung müssen zügig und robust handhabbar sein. Die heiße Lanze muss sich schnell vom Probenahmeaufbau und den Verdünnungs- und Kühlluft-Zuleitungen lösen lassen und kompakt zu einem Lagerplatz transportierbar sein.

Um neben Schauluken auch übliche DN 65 mm-Flansche als Zugang zum Kessel nutzen zu können, erhielt der Sondenkörper, trotz der Doppelmantelkonstruktion, einen maximalen Außendurchmesser von 48 mm.

Die Gesamtlänge der Sonde wurde auf 145 cm festgelegt, um nach der Überbrückung der Kesselwand (ca. 40 cm) die Hauptströmung im Kessel zu erreichen, die nicht von Wandeffekten beeinflusst wird. Zudem musste über eine Mindestlänge von etwa 80 cm hinaus eine Flexibilität zum Ausweichen von Strömungshindernissen in der Nähe der Flansche

gewährleistet sein. Eine Verlängerung der Sonde – um die Kesselströmung mittig zu erreichen – wurde aufgrund der befürchteten Entmischung des Aerosols auf der horizontalen Absaug-Strecke verworfen [Baron, 2001].

Die gesamte Probenahmestrecke vom Einlasskrümmer über das poröse Rohr und das Proberohr der Sonde bis zum Eingangstrichter des Grobstaubzyklons wurde auf einem konstanten Innendurchmesser von 8 mm gehalten. Dieser Durchmesser erzeugt bei den gewählten Volumenströmen des Probegases eine Strömungsgeschwindigkeit von $u = 21 \text{ m/s}$ und eine Reynoldszahl von

$$Re = u \cdot l \cdot \sigma / \xi = 3500,$$

die somit unterhalb des Grenzwertes von 4000 für den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung liegt. Die Strömung des verdünnten Gases bleibt daher laminar, dennoch kann die Verweilzeit des Aerosols im Proberohr der Sonde auf weniger als 0,04 s begrenzt werden. Aufgrund der laminaren Strömung kann die Sinkstrecke der Grobfraction der Partikel mit der Stokes-Formel abgeschätzt werden. Nimmt man hierzu einen aerodynamischen Durchmesser von $30 \mu\text{m}$ für ein Partikel an, ergibt sich als Sinkgeschwindigkeit:

$$u_{\text{sink}} = g d^2(\sigma_1 - \sigma_2) / 18 \xi = 0,035 \text{ m/s}$$

Die Stokes-Formel wird nur auf die Strecke hinter dem porösen Rohr angewendet, da die groben Partikel durch das homogen aus der Innenwand des porösen Rohr ausströmende Verdünnungsgas aktiv im Rohr zentriert werden. Die anzusetzende Strecke zum Zyklon ergibt sich damit zu 120 cm resultierend in einer Sinkstrecke von $d_{\text{sink}} = 2 \text{ mm}$. Auch die Grobfraction wird also ausreichend gut im Probenahmestrom geführt, d. h. die meisten der Partikel werden ohne oder mit nur wenigen Wandberührungen in den Zyklon überführt.

Um eine elektrische Aufladung von Aerosolpartikeln und eine elektrostatisch bedingte Deposition der Feinfraktion zu vermeiden, wurden alle Probegas-Leitungen des Messaufbaus, mit Ausnahme der Quarzglaskrümmer und des porösen Rohres, in Edelstahl ausgeführt oder es wurde – im Falle der Zuleitung zu den Niederdruck-Impaktoren – elektrisch leitfähiger Kunststoffschlauch eingesetzt.

In einer frühen Phase des Projektes wurden zur Hochtemperatur-Probenahme Versuche mit einer Quarzglas-Lanze durchgeführt, die im 3. Zug parallel zu der neuen PTD-Sonde betrieben wurde (siehe Abbildung 14). Sowohl die Feinfraktion unter 80 nm als auch bereits Partikel über 200 nm werden bei Probenahme mit der Quarzsonde mit signifikant geringerer Konzentration gemessen als mit der PTD-Sonde. Die gleichzeitig höhere Anzahlkonzentration der dazwischen liegenden Partikelgrößenfraktion lässt auf Koagulations- bzw. Kondensationseffekte bei einer einfachen Probenahme schließen.

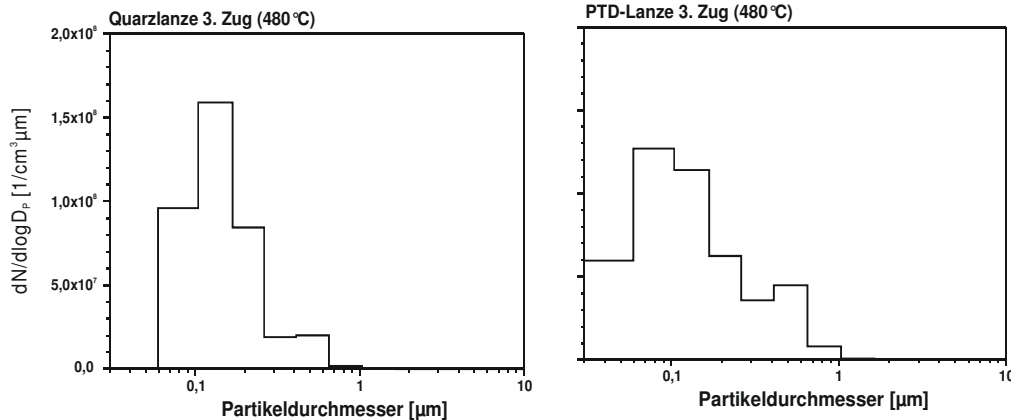


Abbildung 14: Vergleich der Abgas-Beprobung mit Quarzglas- (links) und PTD-Sonde (rechts) bei 480 °C im 3. Zug

Um Gasproben aus dem Kessel entnehmen zu können, muss die Achse der Probenahmesonde senkrecht zum Abgasstrom liegen. Damit werden 90°-Umlenkbögen für das Rohgas am Sondeneingang notwendig. Um eine isokinetische Absaugung zu ermöglichen, muss zudem bei konstanter Absaugung durch den Messaufbau die Einlassöffnung des Umlenkbogens an die an dieser Stelle im Kessel herrschende Strömungsgeschwindigkeit angepasst werden. Zwischen Einlassöffnung und Umlenkbogen wiederum sollte ein ausreichender Abstand eingehalten werden, damit sich die Strömung an den Innendurchmesser des Umlenkbogens angleichen kann, bevor durch die Umlenkung eine neue Störung der (laminaren) Strömung erfolgt [Baron, 2001]. Hierfür wurden Krümmer aus hitzebeständigem Quarzglas eingesetzt, die aus einem Stück gefertigt waren. Es wurden einfache 90°-Biegungen eingesetzt bei Zugangsmöglichkeit über Schauluken (2. Zug), da hier ausreichend Platz war, um den Krümmer trotz seines Überstandes einzuführen. Der Biegeradius beträgt 70 mm und der Abstand zur Einlassöffnung 25 mm. Die Verjüngung zum jeweiligen Einlassdurchmesser wird in einem ca. 15 mm langen Konus ausgeführt, um einen möglichst flachen Divergenzwinkel zu erzeugen. Bei den Probenahmestellen, die als DN 65mm-Flansch ausgeführt waren (1. Zug, 3. Zug, 4. Zug), mussten Schwanenhalskrümmer eingesetzt werden, die wegen des engeren Krümmungsradius und der 2-fachen Umlenkung eine etwas schlechtere Strömungsführung aufweisen als die 90°-Krümmer. An die Düse schließt sich hier eine 120°-Kurve mit 60 mm Radius an, der eine Gegenbiegung mit ca. 70 mm Radius bis zur 90°-Gesamtumlenkung folgt. Die Verwendung verschiedener Einlässe wurde gegenüber einer einheitlichen Verwendung von Schwanenhalskrümmern bevorzugt, weil gerade im 2. Zug besonders hohe Partikel-Depositionen im Krümmer erwartet wurden. Dies lässt sich auf die Temperatur dieser Messstelle, die nahe am Schmelzpunkt verschiedener Salze liegt, zurückführen, was eine erhöhte Klebrigkeit der Partikel hervorruft. Zudem haben bis zu diesem Messpunkt kaum Depositionen an Einbauten im Kessel stattgefunden.

Das Quarzglas wurde als Krümmermaterial trotz seiner isolierenden Eigenschaften und seiner Bruchgefahr beibehalten, weil die Inertheit und optische Kontrollierbarkeit des transparenten Materials zur Auswertung des Krümmerinhalts große Vorteile gegenüber Edelstahl darstellen. Die Krümmer wurden nur für jeweils eine Messung eingesetzt und bis zur Auswertung gelagert. Ihr Inhalt wurde dann nasschemisch analysiert, in einigen

Fällen erfolgte auch ein Aufbrechen der Krümmer und rasterelektronenmikroskopische Analyse der Oberflächen.

Direkt hinter dem Krümmer ist ein poröses Rohr platziert, durch dessen Wände vorgewärmte partikelfreie Luft gepresst wird. Die durch die Wände radial eintretende (Verdünnungs-) Luft verdünnt das angesaugte Aerosol schnell und homogen. Gleichzeitig erfolgt eine Abkühlung bis fast auf die Temperatur des Verdünnungsgases ($\rightarrow 300^\circ\text{C}$). Das poröse Rohr ist 450 mm lang, es besteht nach Herstellerangaben aus gesinterter Keramik (Al_2O_3) mit einem mittleren Porendurchmesser von $1,8\ \mu\text{m}$ und einem Anteil an offenen Poren von 28-30 %. Es wurden auch Versuche mit porösen Rohren aus gesintertem Edelstahl (Werkstoff 1.4348) durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass diese wegen der großen Oberfläche weit weniger korrosionsbeständig waren als massiver Edelstahl, so dass sie den hohen Anforderungen an Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit nicht standhalten konnten.

Der Volumenstrom der Verdünnungsluft durch das poröse Rohr und damit die Verdünnung des Probengases kann direkt über den Vordruck der Verdünnungsluft gesteuert werden. Als Standardwert wurde ein Verdünnungsfaktor von 5 eingestellt. Die tatsächliche Verdünnung wird kontinuierlich durch den Vergleich der CO_2 -Gehalte von Rohgas und verdünntem Gas gemessen. Für die CO_2 -Messung im unverdünnten Abgas wird ein geringer Teilstrom über ein dünnes Rohr in der Probenahmesonde aus dem Kessel abgesaugt, gefiltert, getrocknet und in eine CO_2 -IR-Messzelle geleitet. Das verdünnte Gas wird dem Gasanalysezweig entnommen, ebenso gefiltert und getrocknet und einer zweiten CO_2 -Messzelle zugeführt. Aus dem Verhältnis der Messwerte kann der Verdünnungsfaktor bestimmt und über den Vordruck der Verdünnungsluft geregelt werden. Über diese Messung kann auch ein erhöhender Absaugwiderstand festgestellt werden, hervorgerufen z. B. durch eine Verengung des Einlasskrümmers, und entsprechend reagiert werden, z. B. mit Abbruch der Messung.

Durch die sofortige Verdünnung der Probe beim Eintritt in die Probenahmesonde wird der Partialdruck flüchtiger und mittelflüchtiger Bestandteile reduziert und deren Kondensation unterdrückt. Gleichzeitig wird auch das Ausmaß der Koagulation von Partikeln reduziert, indem die Kollisionswahrscheinlichkeit deutlich gesenkt wird. Das radiale Luftkissen reduziert die Sedimentation größerer Partikel, ein Effekt, der durch die im Verlauf des porösen Rohrs steigende Strömungsgeschwindigkeit unterstützt wird.

Die gesamte Probegasleitung der Sonde wird auf einer Temperatur von 300°C gehalten.

Auf dem Weg durch die Sonde heizt sich die Kühlluft so weit auf, dass sie die kühleren, im Kesselhaus liegenden Bereiche der Sonde heizt. Je nach Kühl- bzw. Heizbedarf wird über den Kühlluftdruck – zwischen 0 und 3,5 bar – und die im Kesselhaus vorgenommene Wärmedämmung die Wärme dosiert und verteilt. Dieses Prinzip stößt beim 4. Zug an seine Grenzen, da die Sonde hier nicht mehr oder nur sehr wenig gekühlt werden muss. Entsprechend schlecht werden die im Bereich der Kesselwand und im Kesselhaus liegenden Sondenabschnitte geheizt. Deshalb wurde für diese Messung eine Luftheizung für die Kesselwand gebaut, realisiert mit einem speziellen Flansch, an den neben der Sonde eine Heißluftpistole angeschlossen werden konnte. Der in das Kesselhaus ragende Teil der Sonde wurde bei der Probenahme im 4. Zug mit Heizbändern beheizt.

Probenahmeaufbau

Der aus der Probennahmesonde abgasaugte Hauptstrom wurde in einem Zyklon als Vorabscheider grob entstaubt. Details zur Trenngrenze des Zyklons und zum Verhalten von Partikeln in der Probennahmesonde werden im Bericht zum Vorhaben EU13 dargestellt. Nach dem Zyklon wurde der Gasstrom über einen isokinetischen Teiler in einen Teilstrom für die Partikelanalyse und den Hauptstrom aufgeteilt. Der Hauptstrom wurde in einem zweiten Zyklon weiter entstaubt. Ein danach abgezogener Teilstrom diente zur Bestimmung der CO_2 -Konzentration und ein dritter Teilstrom für die Probenahme für die Bestimmung von HCl und SO_2 . Dieser Teilstrom wurde heiß filtriert (200°C) und in der Regel konventionell nasschemisch beprobt. Teilweise wurde dieser Teilstrom IR-spektroskopisch untersucht. Als Spektrometer wurde das mobile FTIR-Spektrometer GASMET DX 4000 (TEMET Instrument Oy, Helsinki, Vertrieb: Fa. Ansyco, Karlsruhe) eingesetzt. Die optische Länge der Küvette betrug 5 m (nach Defekt und Austausch 2 m). Damit lassen sich im Abgas die Hauptkomponenten Wasser und CO_2 auf wenig empfindlichen Wellenlängen noch gut erfassen, während für die Messung von Spureninhaltsstoffen ausreichend Empfindlichkeit besteht. Der Hauptstrom des verdünnten Gases wurde nach Trocknung durch Kondensation mit einer Drehschieberpumpe abgesaugt.

Abbildung 15 zeigt ein Schema des Probenahmeaufbaus.

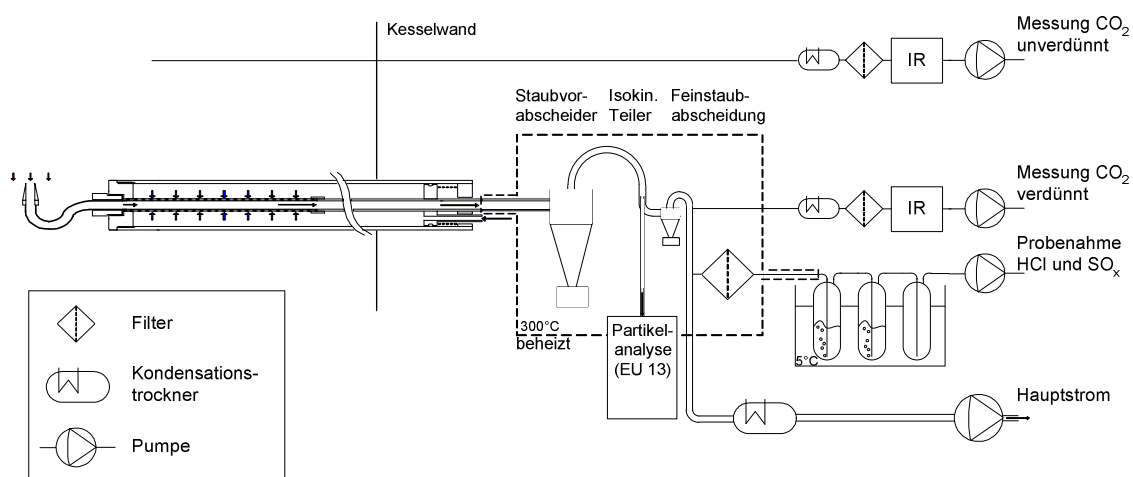


Abbildung 15: Probenahmeaufbau

Abschätzung der Probenahmefehler

Die Probenahme mit der PTD hat gegenüber einer konventionellen Probenahme zusätzliche Fehlermöglichkeiten. Einerseits ist die Gefahr einer Verfälschung der Ergebnisse durch Undichtigkeiten in dem komplizierten Aufbau größer als bei einer einfachen filtrierenden Probenahme, andererseits wirken sich Fehler bei der Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses direkt proportional auf die gemessenen HCl - und SO_2 -Konzentrationen aus.

Das Verdünnungsverhältnis wird aus dem Verhältnis der CO_2 -Konzentrationen im unverdünnten und im verdünnten Abgas berechnet (s. o.). Die Genauigkeit der zum Kalibrieren der CO_2 -Messzellen eingesetzten Prüfgase beträgt nach Angabe des Herstellers 5%. Die Reproduzierbarkeit der CO_2 -Messung ist nach Angabe des Herstellers der CO_2 -Messzellen besser als 1%, sie ist also gegenüber der Fehlergrenze des zum Kalibrieren

eingesetzten Prüfgases gering. Da die Messzellen für das verdünnte und für das unverdünnte Abgas mit dem selben Satz von Prüfgasen kalibriert wurden, liegt die Abweichung der CO₂-Zellen zueinander zwischen dem Fehler des Prüfgases und der Messunsicherheit der IR-Messzelle. Als Fehlergrenze für die CO₂-Messung wurde daher ein Wert von 5% angesetzt. Damit ergibt sich für das Verdünnungsverhältnis Vf eine Fehlergrenze von 10%. Das wird als akzeptabel angesehen, zumal sich dieser Fehler gleichermaßen auf die SO₂ wie auf die HCl-Konzentration auswirkt, das Verhältnis der Konzentrationen dieser Gase vom Verdünnungsfehler aber nicht betroffen ist.

Die Fehlergrenze der eigentlichen HCl- und der SO₂-Bestimmung wird auf 5% geschätzt, damit ergibt sich eine Fehlergrenze über das Gesamtsystem von 15%.

Die Sulfatierung von Partikeln im Probenahmesystem kann einen systematischen Fehler verursachen. Diesem wurde durch Verdünnen und Abkühlen des Gases entgegengewirkt. Nach der Ermittlung von Daten zur Sulfatierungskinetik (s. Kapitel 5.5.2) konnte analog zur Abschätzung der Sulfatierung im Flugstrom (Abbildung 39, Rechnung s. Anhang A 6) auch der Beitrag der Sulfatierung des Staubs in der Probenahmeeinrichtung auf den Gesamtfehler abgeschätzt werden.

Mit einer Temperatur von 300 °C und der aufgrund der Verdünnung um Faktor 5 verringerten Staub- und SO₂-Konzentration ergeben sich folgende Umsätze durch Sulfatierung in der Probenahmeeinrichtung (ohne Krümmer):

Tabelle 5: Abschätzung der Fehler durch Sulfatierung in der Probenahmeeinrichtung

	Aufenthaltszeit [s]	Umsatz durch Sul- fatierung* [mmol/m ³]	Relativer Fehler durch Sulfatierung	
			HCl	SO ₂
Bezugskonz.[mg/m ³] [mmol/m ³]			1000 28,2	200 3,1
Sonde	0,1	2,9*10 ⁻⁵	< 0,01 %	< 0,01% (-)
Zyklon und Leitung	53	1,2*10 ⁻²	0,04 %	0,08% (-)
beheizter Filter	2000	1,0*10 ⁻¹	0,36 %	0,7% (-)
Summe			0,4 %	0,8% (-)

*: bei β_{SO₂}= 500 mg/m³

Wie im Bericht zum Projekt EU 13 detailliert dargelegt, bilden sich in dem am Eingang der Sonde angebrachten Krümmer bei hohen Temperaturen ausgeprägte Ablagerungen. Im 2. Zug erreichen diese eine Stärke von bis zu 2 mm, im 3. Zug etwa 0,5 mm. Eine Abschätzung des Einflusses dieser Ablagerungen auf die SO₂-Konzentration ergab für die Messstelle im Zug 2 eine Veränderung von höchstens -4%, für die Messstelle im Zug 3 höchstens -1,5%.

4.2.2 Bestimmung des Sulfatierungspotentials

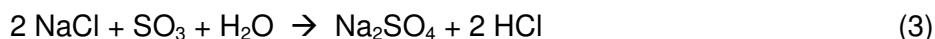
Als Quelle des zum Unterhalten der Korrosion erforderlichen Chlors wird die Sulfatierung von Chlorid-haltigen Partikeln vermutet.

Die Geschwindigkeit der Sulfatierung hängt nach den Untersuchungen von [Fielder, 1984] neben der Temperatur von dem Anteil an Schwefeltrioxid (SO₃) im Abgas ab. Wegen der Reaktivität und des hohen Taupunktes von SO₃ führt die Probenahme leicht zu Verfälschungen und ist die Messung schwierig. Das zeigt sich z. B. daran, dass die VDI-Richtlinie 2463 zur manuellen Probenahme und nasschemischen Bestimmung zurückgezogen wurde. Die Einsetzbarkeit von spektroskopischen SO₃-Analysatoren im Kesselverlauf erschien zum Zeitpunkt der Erstellung des Angebots zu wenig aussichtsreich, so dass entsprechende Mittel nicht eingestellt wurden.

Im Rahmen des Vorhabens wurde daher versucht, ob sich die Sulfatierungsgeschwindigkeit durch Exposition von Natriumchlorid oder anderen Chloriden direkt im Kessel unter geeigneten Bedingungen erfassen ließ. Dabei musste natürlich vermieden werden, dass die Probenahme durch die im Abgas enthaltenen Staubpartikel verfälscht wird.

Grundlagen, Methodenentwicklung

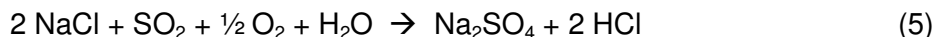
Die vorgesehene Reaktivprobenahme zur Bestimmung des Sulfatierungspotentials des Abgases beruht darauf, dass die in den Belägen im Kessel beobachtete Umsetzung der Gasphase mit chloridhaltigen Partikeln in einer Probenahme nachgestellt wird. Mit NaCl als Reagens in der Probenahme ist dies einerseits die Umsetzung mit im feuchten Abgas enthaltenen SO₃:



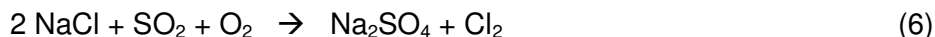
bzw. in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gleichgewichtslage zwischen SO₃, Wasser und H₂SO₄ die Reaktion mit Schwefelsäure:



Andererseits kommt für die Sulfatierung auch die Umsetzung mit SO₂, Sauerstoff und Wasser in Frage:



bzw. die u.a. von Kautz als Korrosionsursache angenommene Umsetzung ohne Beteiligung von Wasser [Kautz, 1972]:



Eine Reaktivprobenahme mit Hilfe entsprechend imprägnierter Filter setzt ein von Partikeln befreites Probegas voraus. Wegen der Schwierigkeiten, eine weitgehend artefaktfrei entstaubte Gasprobe zu erhalten, kam der Einsatz imprägnierter Filter nicht in Frage.

Alternativ zum Einsatz von Festbetten bzw. imprägnierten Filtern besteht die Möglichkeit zur Abscheidung von gasförmigen Bestandteilen aus Aerosolen mit Hilfe von Diffusionsabscheidern („Denudern“), welche die gegenüber der Beweglichkeit von Partikeln hohen Diffusionskonstanten von Gasen nutzen. Das Durchleiten von Aerosolen durch Röhren

mit reaktiver Oberfläche ermöglicht bei angepasster Geschwindigkeit des Aerosolstroms die selektive Abscheidung gasförmiger Aerosolbestandteile. Für die Bestimmung des Sulfatierungspotentials wurde daher auf das Prinzip der Diffusionsabscheider zurückgegriffen.

Zur Dimensionierung der Diffusionsabscheider wurden Berechnungen nach der Gormley-Kennedy-Gleichung [Zulfiquir, 1989; Slanina, 1992] herangezogen. Diese basiert darauf, dass die Reaktion an der reaktiven Rohroberfläche schnell gegenüber der Diffusion zur Wand erfolgt, und somit das Konzentrationsgefälle der gasförmigen Stoffe maximal ist und der Abscheidegrad nur vom Verhältnis von Diffusionsgeschwindigkeit und Diffusionsweg einerseits und dem konvektiven Stofftransport mit der axialen Strömung andererseits abhängt. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit an der Wand merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit des gesamten Vorgangs bekommt, bleiben die praktisch erzielbaren Abscheidegrade niedriger als theoretisch erreichbar. Die zugrundeliegenden Formeln und ausgewählte Ergebnisse der Berechnungen sind im Anhang A 1 dargestellt.

Nach Versuchen zur Belegung verschiedenartiger Röhrchen mit NaCl fiel die Wahl auf innen durch Sandstrahlen leicht angerauhte Quarzglasröhrchen. Diese lassen sich durch Abscheiden von NaCl aus methanolischer Lösung gleichmäßig mit einer feinen Schicht NaCl belegen, sie sind temperaturbeständig und wegen der Transparenz lassen sie sich vor und nach den Versuchen leicht visuell kontrollieren.

Probenahmen zur Erprobung der Diffusionsabscheider wurden durchgeführt im 3. Zug vor und nach Überhitzer 5 (Probenahmestellen Z3-13,7m und Z3-17,5m) und im 2. Zug bei 20,5 und bei 23 m (Probenahmestellen Z2-20,5m und Z2-23m). Teilweise wurde parallel zu den Probenahmen eine Bestimmung von SO₂ und SO₃ nach einer Modifikation der Richtlinie VDI 2463 durchgeführt [Heger, 2003]. Im Labor wurden zusätzlich grundlegende Versuche zur Reaktion von SO₃ bzw. H₂SO₄ und von SO₂ in den Diffusionsabscheidern und zum Einfluss der Temperatur und variierender HCl-Konzentrationen durchgeführt.

Laborversuche zur Abscheidung von SO₃ bzw. H₂SO₄ in den Diffusionsabscheidern

In feuchtem Gas stehen Schwefeltrioxid, Wasser und Schwefelsäure in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, das sich schnell einstellt, weil die Reaktion eine einfache Hydratisierung ist. Berechnungen mit dem Programmpaket FactSage® zufolge liegt bei den für das Abgas von Abfallverbrennungsanlagen typischen Wassergehalt von 15% das Gleichgewicht bei 600 °C vollständig auf der Seite des SO₃, unterhalb von 200 °C liegt nur Schwefelsäure vor (s. Anhang A 3). Zur Untersuchung der Reaktion von SO₃ bzw. H₂SO₄ wurde in einem Prüfgasgenerator durch Verdampfen von verdünnter Schwefelsäure in Stickstoff ein Gasstrom hergestellt, der neben 15% Wasser verschiedene Konzentrationen von SO₃ bzw. H₂SO₄ enthielt. Der Gasstrom wurde in einen Rohrofen geleitet, aus dem ein Teilstrom des Gases bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten über mit NaCl belegte Diffusionsabscheiderröhrchen abgesaugt wurde. Nach Versuchsende wurde jeweils die Menge der im Diffusionsabscheider vorhandenen Schwefelverbindungen (als Sulfat) bestimmt. Zusätzlich wurde zur Kontrolle der Ergebnisse und zum Vergleich mit dem Gesamtgehalt das Gas nach den Diffusionsabscheidern

durch Absorption beprobt und hinsichtlich SO_x und HCl untersucht. Ein Schema des Aufbaus zur Reaktivprobenahme ist im Anhang A 1 dargestellt.

Die Reaktion des NaCl auf der Rohroberfläche mit SO_3 bzw. der mit SO_3 im feuchten Gas im Gleichgewicht stehenden H_2SO_4 erwies sich als stark abhängig von der Temperatur. Bei Temperaturen unter 600°C ($\beta_{\text{SO}_x} = 260 \text{ mg/m}^3$, Absaugrate = 1 l/min) lag der experimentell ermittelte Abscheidegrad von SO_3 mit maximal 77% deutlich unter den Werten, die in Abhängigkeit von der Temperatur nach den Berechnungen zur Auslegung der Denduder erwartet wurden ($>95\%$). Die Reaktion von SO_3 (und Feuchte) mit Natriumchlorid ist eine Gas-Feststoff-Reaktion, deren Geschwindigkeit u.a. abhängig ist von der zur Verfügung stehenden Oberfläche und den Diffusionskoeffizienten im Feststoff. Die Diffusionsgeschwindigkeiten in Feststoffen sind sehr viel geringer als in der Gasphase; sie nehmen aber mit steigender Temperatur stark zu. Damit wird plausibel, dass insbesondere bei geringeren Temperaturen die Abscheidegrade kleiner sind als erwartet.

Bei Halbierung der Absaugrate auf 0,5 l/min und im Übrigen gleichen Versuchsbedingungen lag der Abscheidegrad mit über 90% höher. Bei 0,24 l/min als geringster untersuchter Absaugrate konnte keine weitere Erhöhung des Abscheidegrads festgestellt werden.

Bei mit 510 mg/m^3 verdoppelter SO_x – Konzentration und einer Absaugrate von 1 l/min und Temperaturen unter 600°C wurden mit max. 57% geringere Abscheidegrade als bei einer SO_x -Konzentration von 260 mg/m^3 ermittelt. Dieser Einfluss der Konzentration war bei Temperaturen oberhalb von 600°C nicht festzustellen. Auch diese Beobachtung lässt sich mit dem Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mit festem NaCl erklären.

Die Reaktion von NaCl mit $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ im Diffusionsabscheider wird von HCl (1700 mg/m^3) nicht gestört.

In weiteren Versuchen wurde die Länge der Diffusionsabscheider variiert (10 cm, 20 cm) und die Stärke der Belegung (4 mg, 8 mg NaCl). Bei $260 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_x$ und 600°C war kein Unterschied zwischen den geprüften Längen und zwischen den unterschiedlich starken Belegungen festzustellen.

Als Standardbedingungen für Versuche mit den Diffusionsabscheidern wurde als Ergebnis der Laborversuche mit $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ eine Absaugrate von 0,5 l/min bei Röhrchen von 10 cm Länge, die mit 4 mg NaCl belegt sind, festgelegt. Der Mehraufwand für den Einsatz längerer Röhrchen, der bei hohen SO_3 -Konzentrationen ($>260 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_x$) im Temperaturbereich unter 600°C bessere Abscheidegrade erbringen könnte, erschien nicht gerechtfertigt, weil derart hohe SO_3 -Konzentrationen in der Praxis kaum zu erwarten sind.

Laborversuche zur Abscheidung von SO_2

Laborversuche mit Schwefeldioxid als reaktiver Komponente wurden durchgeführt, indem im Gasgenerator schweflige Säure (H_2SO_3) anstelle von H_2SO_4 eingesetzt wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass SO_2 im Temperaturbereich von $400\text{-}700^\circ\text{C}$ in dem praktisch sauerstofffreien Gasgemisch (Stickstoff als Trägergas!) nur in sehr geringem Maß direkt mit NaCl reagiert. Bei den Versuchen wurden Abscheidegrade von 1-2% erreicht.

Ohne Anwesenheit von Sauerstoff unterdrückte die Anwesenheit von HCl (1700 mg/m^3) im Gasgemisch die Reaktion mit SO_2 vollständig.

Mit Luft als Trägergas ist auch in Anwesenheit von HCl eine Sulfatierung durch SO_2 zu beobachten. Diese Versuche wurden so angelegt, dass Aussagen zur Reaktionskinetik der Sulfatierung mit SO_2 möglich sind (s. Abschn. 5.5.2).

Einsatz der Diffusionsabscheider an der Verbrennungsanlage

Nach den Vorarbeiten im Labor wurde getestet, ob sich die Diffusionsabscheider auch im partikelbeladenen Abgas einsetzen lassen. Dazu wurde an den Probenahmestellen Z2-23m, Z2-20,5m und Z3-17,5 m Messungen durchgeführt, bei denen parallel zu den Diffusionsabscheidern eine SO_3 -Probenahme nach VDI 2463 eingesetzt wurde. Die Apparatur für die SO_3 -Probenahme war gegenüber der Richtlinie etwas verändert, um Verfälschungen zu minimieren (s. Anhang A 2).

Die Versuche an der Anlage zeigten, dass auf den Diffusionsabscheidern in der Regel 1-7% des Gesamt- SO_x abgeschieden wurde.

Eine Ausnahme machte die Probenahme am 16.4.04 (Probenahmestelle Z2-23m, Gastemperatur ca. 680°C), bei der 15 bzw. 20% des Gesamt- SO_x in den Diffusionsabscheidern abgeschieden wurde. Die gleichzeitig bestimmte SO_3 -Konzentration lag bei 16 bzw. 30% des Gesamt SO_x . Diese Werte sind ungewöhnlich hoch in Relation zu den übrigen Messtagen.

Bei 680°C und vollständig eingestelltem Gleichgewicht zwischen SO_2 , Sauerstoff und SO_3 liegt bei einer typischen Abgaszusammensetzung der Anteil des SO_3 bei 40% des SO_x (s. Anhang A 3), so dass der ermittelte Wertebereich plausibel ist. Nicht auszuschließen ist aber, dass der in Abbildung 16 eingeklammerte Einzelwert von 30% SO_3 -Anteil am SO_x fehlerhaft ist, weil die modifizierte VDI-Methode zur SO_3 -Bestimmung zu Überbefunden neigt. Für die Annahme eines fehlerhaften Messwertes spricht auch, dass der an dem Diffusionsabscheider ermittelte Wert deutlich geringer ist.

An der Probenahmestelle Z3-13,7m (Abgastemperatur ca. 580°C) wurde bei 3 Messungen eine gute Übereinstimmung der SO_3 -Gehalte mit dem an den Diffusionsabscheidern ermittelten Anteil des SO_x gefunden. Insgesamt ist die Übereinstimmung der Befunde an den Diffusionsabscheidern mit den Ergebnissen der SO_3 -Bestimmung zufriedenstellend (vgl. Abbildung 16). Dies bestätigt die Ergebnisse der Laborversuche, die gezeigt hatten, dass an den Diffusionsabscheidern überwiegend SO_3 reagiert.

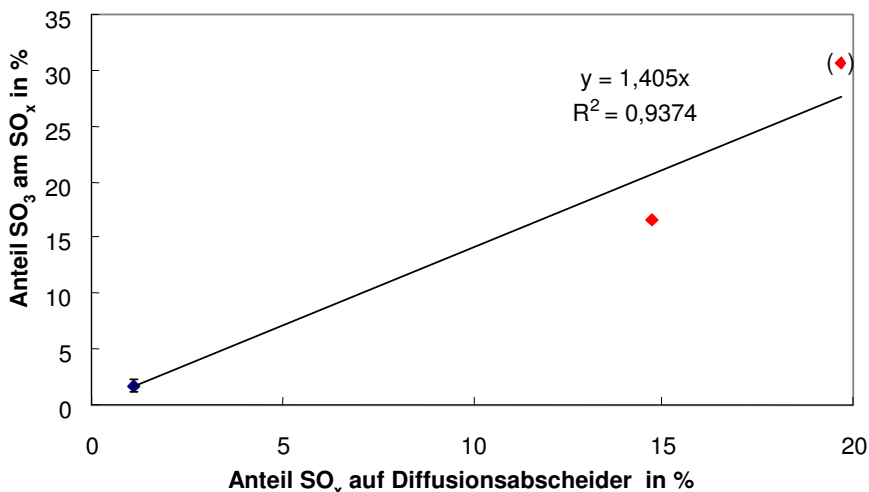


Abbildung 16: Auf den Diffusionsabscheidern abgeschiedene Anteile des SO_x im Vergleich zum Anteil von SO₃ am SO_x (blau: Dreifachmessung bei 580°C am 15.4.04, rot: 2 Einzelmessungen bei 680°C am 16.4.04, unsicherer Wert eingeklammert)

Der Einsatz der Diffusionsabscheider stellt somit ein einfach zu handhabendes Werkzeug dar, mit dem der SO₃-Gehalt des Abgases abgeschätzt werden kann.

4.3 Sonstige Methoden

Bei Messungen am Kesselende und zur Untersuchung des verdünntes Gases aus der artefaktminimierenden Probenahme im Kessel wurden Standardmethoden zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung eingesetzt:

Zur Analyse der Abgaszusammensetzung am Kesselende wurde entsprechend der Normen DIN EN 14791 und DIN EN 1911-1 ein Teilstrom des Abgases über ein innenliegendes Filter entnommen, der nach nochmaliger Filtration (180°C) IR-spektroskopisch untersucht wurde. Als Spektrometer wurde das mobile FTIR-Spektrometer GASMET DX 4000 (TEMET Instrument Oy, Helsinki, Vertrieb: Fa. Ansyco, Karlsruhe) eingesetzt. Die optische Länge der Küvette betrug 5 m (bei späteren Messungen 2 m). Damit lassen sich im Abgas die Hauptkomponenten Kohlenstoffdioxid und Wasser bei wenig empfindlichen Wellenlängen noch gut erfassen, es besteht aber auch ausreichend Empfindlichkeit für die Messungen von Spurenkomponenten.

Für die Untersuchung des Abgases aus dem Kessel wurde ferner ein Teilstrom des verdünnten Gases aus der PTD-Sonde heiß (180°C) über Quarzfaserfilter filtriert und in Anlehnung an DIN EN 1911 [DIN, 1998] bzw. DIN EN 14791 [DIN, 2006] nasschemisch auf HCl bzw. SO₂ untersucht. In Abweichung von den genannten Normen bestand die Absorptionslösung aus 0,1 M NaOH-Lösung mit 0,3% H₂O₂. Dadurch konnte bei den hohen HCl-Gehalten des Abgases bessere Wiederfindungsraten als mit den in den Normen vorgesehenen Absorptionslösungen erreicht werden. In dieser Absorptionslösung war eine gleichzeitige Bestimmung von HCl und SO₂ möglich.

Ein weiterer Teilstrom des verdünnten Abgases wurde filtriert und getrocknet und dann zur Bestimmung des CO₂-Gehalts mit Hilfe von IR-Messzellen (Fa. Dynament, Witham, UK) eingesetzt. Diese Messung wurde zur Kontrolle des Verdünnungsverhältnisses herangezogen:

$$V_f = \beta(\text{CO}_{2_KE}) / \beta(\text{CO}_{2_verd.})$$

V_f: Verdünnungsfaktor

β(CO₂_{KE}): Kohlenstoffdioxidkonzentration, gemessen im unverdünnten Abgas am Kesselende

β(CO₂_{verd.}): Kohlenstoffdioxidkonzentration im verdünnten Gas aus der Verdünnungs-sonde

Abbildung 15 enthält eine Darstellung aller für die Probenahme genutzten Teilströme.

4.4 Betriebsbedingungen der Anlage während der Probenahmen

Die Abfallbehandlungsanlage wurde während der Messungen bei Nennlast betrieben (Dampfleistung ≈ 22 t/h, ab Ende 2005 ≈ 23 t/h). Entsprechend der Unterschiede im Heizwert des Brennstoffs lag der Abfalldurchsatz zwischen 7,5 und 9,5 t/h (Tagesmittelwerte).

Im Normalbetrieb wird angestrebt, das Feuer auf die Rostzonen 2-4 zu verteilen. Rostzone 5 dient als Schlackenausbrennzzone, in der nur noch vereinzelt Nester ausbrennen. Dieser Zustand war bei den meisten Probenahmen gegeben. Ausnahmen waren die Versuche zu den Auswirkungen von „kurzem“ Feuer, bei denen durch Vertrimmen der Primärluftverteilung die Feuerlage auf die Rostzonen 1-3 verschoben wurde.

Der Anteil der Sekundärluft an der gesamten zugeführten Frischluftmenge war bei 22% stabil. Als Rezirkulationsgas wurde in der Regel ein Teilstrom entsprechend 29% der als Frischluftmenge zugeführten Luft nach dem Multizyklon entnommen und oberhalb des Brennbetts eingedüst. Der Volumenstrom sonstiger Luftquellen wie der Kühlluft der Brenner und Rußbläser betrug 13% der Verbrennungsluft.

Tabelle 6: Volumenströme der Verbrennungsluftzufuhr und des Rezirkulationsgases in m³/h

Gesamt-Verbrennungsluft	Gesamt-Unterwind	Gesamt-Sekundärluft	Gesamt-Plattenluft	Rezigas	Sonstige
26.565	13.165	5.900	7.500	7.650	3.500
	50%	22%	28%	29%	13%

Der Sauerstoffgehalt im Abgas lag in einem Bereich von 4 bis 9% (tr.), im Mittel bei 7% (tr.).

5 Ergebnisse

Die Untersuchungen umfassten eine Beschreibung des Ablauf der Sulfatierung im Verlauf des Kessels und darauf aufbauend die Veränderungen der Sulfatierung durch Veränderung der Betriebsbedingungen und der Dosierung von Additiven. Eine Übersicht über die durchgeführten Probenahmen ist in Tabelle 4 dargestellt. Ergänzend wurden Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Berechnungen zur Lage einzelner chemischer Gleichgewichte durchgeführt.

5.1 Abgaszusammensetzung

5.1.1 Konzentrationsbereiche von Chlorwasserstoff und Schwefeloxiden

Die einzelnen Probenahmen erfolgten an verschiedenen Tagen und teilweise mit mehrmonatigem Abstand. Wegen der Veränderlichkeit des Brennstoffs und ggf. Veränderungen der bei der Verbrennung freigesetzten Anteile des im Brennstoff enthaltenen Chlors und Schwefels ergaben sich recht weite Bereiche der Konzentrationen von HCl und SO₂ im Abgas. Die Probenahmedauer bei der Absaugung von Proben zur nasschemischen Untersuchung betrug in der Regel rund 60 Minuten.

Die Probenahme für das Sulfatierungspotential („Denuder“-Messungen) dauerten 20 Minuten, so dass in der Regel zwei Messungen des Sulfatierungspotentials während einer Absaugung durchgeführt werden konnten. Im Gegensatz zu den Vorversuchen war die Reproduzierbarkeit dabei unzureichend und viele der Messungen ergaben unplausible Werte (s. Anhang A 5)

Zum Vergleich der Wertebereiche von kontinuierlich gemessenen Werten wurden Mittelwerte entsprechend der Probenahmedauer der zu vergleichenden Absaugung herangezogen. Die Messwerte der Probenahmestelle Z2-17,5m von Probenahmen ohne Additivzugabe sind in Abbildung 17 grafisch dargestellt.

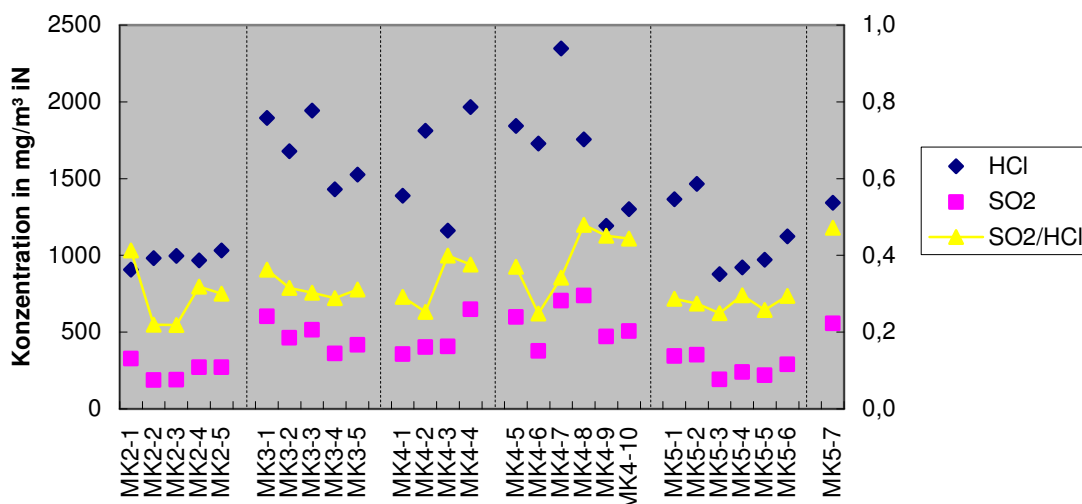


Abbildung 17: Probenahmestelle Z2-17,5m: Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxidkonzentrationen im Abgas
Vertikale Linien trennen nicht zusammenhängende Probenahmezeiträume, Probenahmen während Additivzugabe ausgeschlossen.

In Tabelle 7 sind die Messwerte der Probenahmestelle zu Mittelwerten aggregiert dargestellt

Tabelle 7: Minima, Maxima und Mittelwerte der Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxidkonzentrationen während der Messkampagnen. (Probenahmestelle Z2-17,5m)

	HCl in mg/m ³ iN, tr			SO ₂ in mg/m ³ iN, tr			SO ₂ /HCl aus MW
	min	max	Mittelwert	min	max	Mittelwert	
MK2	910	1030	980	190	330	250	0,29
MK3	1430	1940	1690	360	600	470	0,32
MK4	1160	2350	1680	360	740	520	0,36
MK5*	880	1470	1150	190	560	310	0,30
Alle MK*	880	2350	1420	190	740	410	0,33

*: ohne Versuche zu Additivzugabe

Bei Schwefeldioxid lag der Maximalwert mehr als dreimal so hoch wie der niedrigste gemessene Wert. Die Spannweite der HCl-Konzentrationen war etwas geringer, sie lag bei einem Faktor von 2,7. Auch bei Proben, die innerhalb einer Woche genommen wurden, sind die Unterschiede zwischen einzelnen Messungen höher als die durch Sulfatierung erwartete Veränderung der Konzentrationen von HCl- und SO₂. Dies war erwartet worden, das Konzept der Probenahmen sah deshalb vor, dass jeweils zeitgleich an 2 Messstellen gemessen werden sollte. Zur Ermittlung der Veränderung der Abgaszusammensetzung durch Sulfatierung stehen daher jeweils zeitgleich genommene Proben zur Verfügung, die direkt miteinander verglichen werden können.

5.1.2 Untersuchung auf Siliziumtetrachlorid und Chloroessigsäure als weitere möglicherweise am Korrosionsprozess beteiligte Verbindungen

Siliziumtetrachlorid

Im Rahmen umfangreicher Untersuchungen zur Zusammensetzung von Belägen in Kesseln von thermischen Abfallbehandlungsanlagen wurde regelmäßig eine Abnahme von Silicium im Kesselverlauf vom ersten Zug zu den Überhitzern beobachtet, gefolgt von einem leichten Anstieg zum Kesselende [Harpeng, 2006] insbesondere bei Vertikalkesseln (s.a. Abbildung 38). Als Ursache wurde u.a. die Umsetzung primär abgelagerter Silikate mit bei der Sulfatierung freigesetztem Chlor zum flüchtigen Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) unterstellt. Damit wäre das Auftreten von SiCl_4 im Abgas ein Hinweis darauf, dass trotz des Wassergehalts des Abgases nennenswerte Mengen elementares Chlor bei der Sulfatierung freigesetzt werden.

Wenn SiCl_4 im Abgas enthalten ist, sollte es in der alkalischen Waschlösung der HCl- und SO_2 -Bestimmung absorbiert werden und dort hydrolysieren. Für einen Test auf SiCl_4 wurden deshalb die Absorptionsflüssigkeiten nicht nur auf HCl und SO_4^{2-} untersucht, sondern mittels ICP-OES auch auf Silicium. Dabei wurde bei einer Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/l Si kein Silicium gefunden. Aus dem negativen Befund kann zumindest geschlossen werden, dass die Konzentration von SiCl_4 im Abgas geringer als 10 mg/m³ war.

Chloroessigsäure

Chloroessigsäure ($\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$) wurde als Produkt der unvollständigen Verbrennung von Halogenverbindungen im Abgas von thermischen Abfallbehandlungsanlagen nachgewiesen [Mowrer, 1987]. Der direkte Nachweis ist prinzipiell infrarotspektroskopisch (FTIR) möglich. In Ermangelung von Referenzspektren wurde das IR-Spektrum des Abgases durch Spektrenaddition ausgewertet. Dabei ergaben sich im Restspektrum keine Hinweise auf unbekannte Komponenten, die in wesentlichen Konzentrationen aufgetreten wären. Die Auswertung der Ionenchromatogramme aus der HCl- und SO_2 -Bestimmung ergab keinen Peak im Retentionsvolumenbereich der niedrigen Fettsäuren. Die Nachweisgrenze für Chloroessigsäure wird bei dieser Vorgehensweise auf 30 mg/m³ abgeschätzt.

5.1.3 Bromwasserstoff

Eine 2002 in einer niederländischen Studie veröffentlichte Abschätzung der spezifischen Erhöhung der Bromfracht durch den Anteil von Elektronikschrott [Rademakers, 2002] ergab, dass etwa 70% des gesamten Bromeintrags in thermische Abfallbehandlungsanlagen über Elektrokleingeräte bzw. Elektronikschrott erfolgte. Auch wenn diese Geräte mittlerweile getrennt entsorgt werden müssen, ist zu befürchten, dass chargenweise, ggf. auch mit Gewerbeabfall erhöhte Brom-Einträge erfolgen. Die daraus resultierenden Spitzen der Bromwasserstoff-Konzentration im Abgas können sich beispielsweise über die Bildung niedrig schmelzender Mischhalogenide auf das Korrosionsgeschehen auswirken. Ab der Messkampagne 4 wurden die Absorptionslösungen aus der HCl- und SO_2 -

Probenahme auch auf Bromid-Ionen untersucht. Die Ergebnisse (vgl. Tabelle 8) zeigen, dass die HBr-Konzentration im Abgas weitaus stärker variierte als die Konzentrationen von SO₂ und HCl. Häufig lagen die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 mg/m³ iN tr, der Spitzenwert lag dagegen bei 60 mg/m³ iN tr.

Tabelle 8: HBr-Konzentrationen im Abgas (n.a.: nicht ausgewertet)

	HBr [mg/m ³ iN, tr]		
	Minimum	Maximum	Mittelwert
MK4 (Dez. 05)	< 5	60	9
(Jan. 06)	< 5	< 5	< 5
MK5	< 5	9	5
	5	26	12
Alle MK	< 5	60	8

Die Größenordnung der HBr-Konzentrationen stimmt mit den von Öberg veröffentlichten Werten überein [Öberg, 1987].

Eine Abschätzung des Beitrags des im Restmüll enthaltenen Elektronikschrotts zur HBr-Konzentration im Abgas ist anhand von Ergebnissen von Versuchen zur Mitverbrennung von Elektronikschrott im MHKW Würzburg [Mark, 2006] und den Untersuchungen des bayerischen Landesamts für Umwelt (LfU) zur Restabfallzusammensetzung [LfU.(Hrsg.), 2003] möglich. Den Untersuchungen des LfU zufolge enthielt der untersuchte Restabfall im Mittel 0,8 % Elektronikschrott. Im Lauf der Versuche in Würzburg wurden bei einem Anteil von 11 % Elektronikschrott eine HBr-Konzentration im Abgas vor Abgasreinigung von im Mittel 160 mg/m³ gemessen. Damit errechnet sich als Anhaltswert für die HBr-Konzentration im ungereinigten Abgas eine Konzentration von 12 mg/m³ iN, tr, was gut mit dem im Rahmen der Messkampagnen ermittelten Wert von 8 mg/m³ in, tr übereinstimmt.

Die HBr-Konzentration betrug damit regelmäßig weniger als 1% der HCl-Konzentration.

5.2 Veränderung der Abgaszusammensetzung innerhalb des Kessels - Beobachtete Sulfatierung

Veränderungen des Verhältnisses von Chlorwasserstoff zu Schwefeloxiden im Abgas nach dem Feuerraum sind nur durch die Sulfatierung chloridhaltiger Partikel im Flugstrom oder in den Belägen zu erwarten. Zu verfolgen ist die Änderung über die Differenz der an verschiedenen Messpunkten im Verlauf des Kessels gemessenen Konzentrationen. Die Messunsicherheit der so ermittelten Werte steigt mit der Unsicherheit der zugrundeliegenden Messwerte und ist umgekehrt proportional zum Relativbetrag ihrer Differenz. Auch bei einer geringen Messunsicherheit der zugrundeliegenden Werte lassen sich geringe Veränderungen nur mit erheblicher Unsicherheit bestimmen.

Die Messunsicherheit der HCl- und der SO₂-Bestimmung im verdünnten Gas aus der PTD-Sonde beträgt nach einer Abschätzung über Fehlerfortpflanzungsrechnung rund

15% des Messwerts. Über eine Mittelwertbildung ist es in der Regel möglich, die Messunsicherheit zu verringern. Wie erwähnt, lassen sich aber aus dem Mittelwerten verschiedener Probenahmen keine Veränderungen der HCl- und SO₂-Konzentrationen im Kesselverlauf ermitteln, weil die Streubreite der Abgaskonzentrationen größer sind als die im Kesselverlauf zu beobachtenden Unterschiede. Bei der direkten Gegenüberstellung zeitgleicher Messungen an verschiedenen Positionen im Kessel kommt die Messunsicherheit der Einzelmessungen dagegen voll zum Tragen. Dennoch lassen sich bereits in einer einfachen grafischen Darstellung der Konzentrationswerte systematische Unterschiede im Verlauf der Konzentrationen von HCl und SO₂ über den Kessel erkennen. Abbildung 18 zeigt beispielhaft eine grafische Darstellung der Ergebnisse der Messungen bei Normalbetrieb aus der Messkampagne 4:

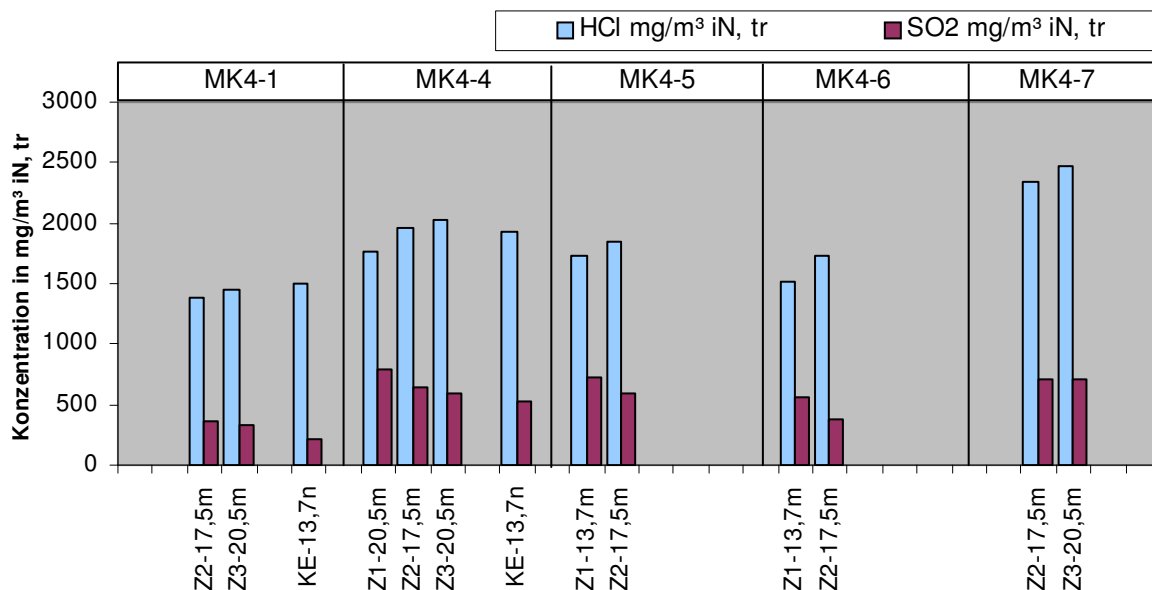


Abbildung 18: Messkampagne 4: Konzentrationen von HCl und SO₂ im Kesselverlauf (normaler Anlagenbetrieb)

Es ist zu erkennen, dass im Verlauf des Kessels die HCl-Konzentration zunahm, während die SO₂-Konzentration geringer wurde. Zusätzlich zu der Parallelmessung an je 2 Probenahmestellen wurden in Messkampagne 4 teilweise Proben am Zug 1 bei 20,5 m genommen und die Abgaszusammensetzung am Kesselende mittels FTIR verfolgt.

Bei der Freisetzung von HCl durch Sulfatierung von Chloriden entstehen je Mol Schwefeldioxid 2 Mol HCl. Zum direkten Vergleich ist daher weder die Masse noch die Stoffmenge der Reaktanden geeignet, stattdessen wird zum Vergleich die mit dem stöchiometrischen Äquivalent bewertete Stoffmenge herangezogen und als Wirkmenge bezeichnet. Die Wirkmengenkonzentration stellt die Stoffmengenkonzentration dar, die einer bestimmten Wirkung, hier dem Bindevermögen für Kationen, entspricht. Sie wird im Folgenden in Milliäquivalenten je Kubikmeter angegeben ($1 \text{ mÄq/m}^3 = (\text{mMol}/n)/\text{m}^3$; $n=1$ für HCl, $n=2$ für SO₂).

Dass die Zunahme der HCl-Konzentration im Rahmen der Messgenauigkeit der Abnahme von SO₂ entsprach, ist der Darstellung der Verläufe der Wirkmengenkonzentration in Abbildung 19 (oben) zu entnehmen. Daher ist es zulässig, auf die Summe der beiden

Wirkmengenkonzentrationen zu normieren und die Anteile der Gase wie in Abbildung 19 unten darzustellen.

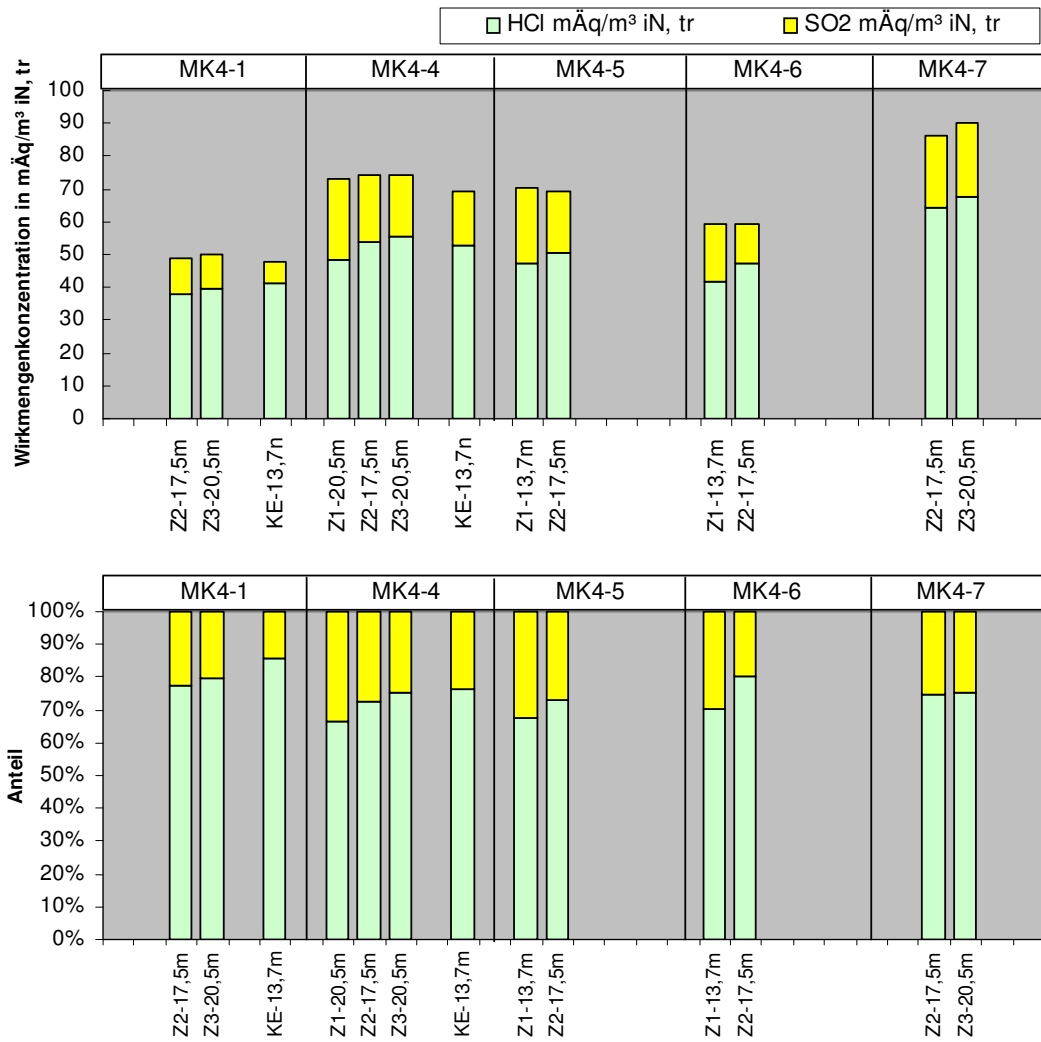


Abbildung 19: Messkampagne 4: Darstellung der Wirkmengenkonzentrationen und der Anteile von HCl und SO₂ an der Summe der beiden Gase im Verlauf des Kessels (normaler Anlagenbetrieb)

Ein entsprechendes Bild ergibt sich bei den Ergebnissen der Messkampagnen 2, 3 und 5 (vgl. Abbildung 20).

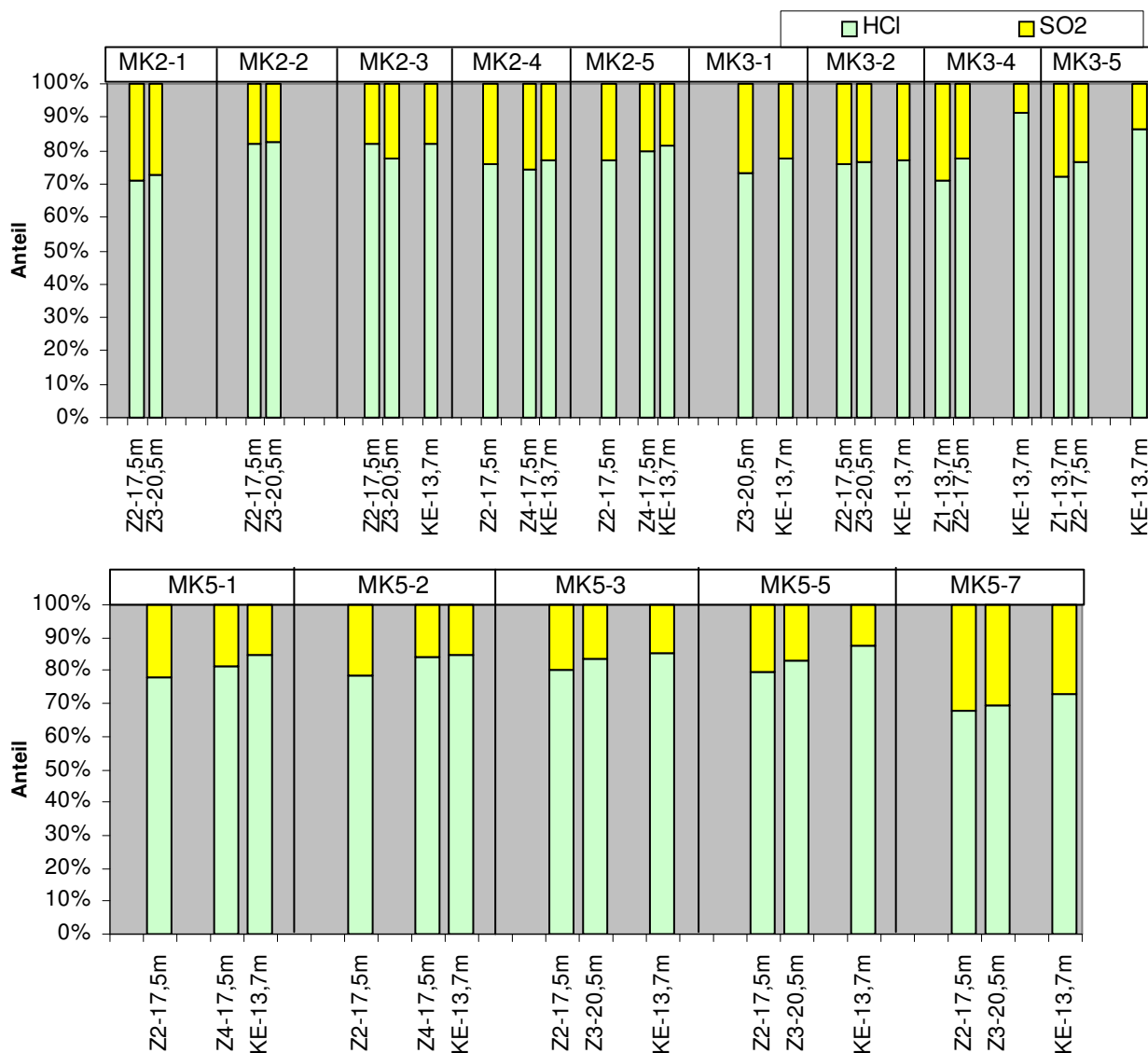


Abbildung 20: Messkampagnen 2, 3 und 5: Darstellung der Anteile von HCl und SO₂ an der Gesamt-Wirkmengenkonzentration (normaler Anlagenbetrieb)

Mit Ausnahme einiger Messungen der Messkampagne 2 war zwischen 2 Zügen und zu den am Kesselende gemessenen Konzentrationen durchgehend eine Abnahme des SO₂-Anteils und eine Zunahme von HCl festzustellen.

Mögliche Fehler bei der Probenahme und der nachfolgenden Analytik wirken sich unterschiedlich aus:

Während Fehler bei der Bestimmung des beprobten Gasvolumens, Fehler beim Überführen und beim Verdünnen der Probe sich bei gemeinsamer Probenahme gleichartig auf die Messwerte von HCl und SO₂ auswirken, verursachen Fehler der Kalibrierung des Messgeräts und Verluste bei der Probenahme Veränderungen des Verhältnisses von HCl zu SO₂. Weil die Fehler bei der Bestimmung des beprobten Gasvolumens erheblich zum Gesamtfehler beitragen, wurden ab Messkampagne 3 HCl und SO₂ aus einer gemeinsamen Absorptionslösung bestimmt. Daher ist bei den Ergebnissen der Messkampagnen 3 bis 5 das Verhältnis von HCl zu SO₂ als weniger fehlerbehaftet anzusehen als die Konzentrationswerte

Um die im Verhältnis zum Umsatz nicht zu vernachlässigende Messunsicherheit und damit Schwankung der Messwerte möglichst weitgehend zu unterdrücken, wurde zur Berechnung der Umsätze durch Sulfatierung zwischen zwei Probenahmestellen folgenderweise vorgegangen:

- 1) Die Messwerte für SO₂ wurden als Anteil an der Summe der Wirkmengenkonzentration von HCl und SO₂ ausgedrückt (Normierung)
- 2) Aus der Differenz der SO₂-Anteile zwischen zeitgleich genommenen Proben wurde ein „Relativumsatz“ berechnet
- 3) Aus dem Relativumsatz wurde der Umsatz durch Multiplikation mit dem Mittelwert der Summe der Wirkmengenkonzentrationen von HCl und SO₂ über alle zeitgleich genommenen Proben berechnet.

Als Formel ausgedrückt:

$$X_{AB} = \left(\frac{C_{A;SO_2}}{C_{A;SO_2} + C_{A;HCl}} - \frac{C_{B;SO_2}}{C_{B;SO_2} + C_{B;HCl}} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i;SO_2} + C_{i;HCl})}{n}$$

Darin ist

X _{AB}	Umsatz zwischen den Zügen A und B
C _{A;SO₂}	Messwert der Wirkmengenkonzentration von Schwefeldioxid im Zug A
C _{A;HCl}	Messwert der Wirkmengenkonzentration von Chlorwasserstoff im Zug A
C _{B;SO₂}	Messwert der Wirkmengenkonzentration von Schwefeldioxid im Zug B
C _{B;HCl}	Messwert der Wirkmengenkonzentration von Chlorwasserstoff im Zug B
n	Zahl der zeitgleich beprobten Züge
i	Laufindex der Summierung

Auf diese Weise wurden von allen zeitgleichen Parallelmessungen die Umsätze berechnet. Die Mittelwerte und Streubreiten der Ergebnisse bei normalem Anlagenbetrieb sind in Tabelle 9 dargestellt. Die Tendenz der Ergebnisse der Messkampagne 2 passt zu den übrigen Messwerten. Die Streuung war aber deutlich größer, weil in Messkampagne MK2 HCl und SO₂ noch aus getrennten Absaugungen bestimmt worden waren (s. o.). Zwei Ergebnisse der Messkampagne MK2 wurden daher als Ausreißer angesehen und bei der Berechnung der Streubreiten nicht einbezogen.

Tabelle 9: Mittelwerte und Standardabweichungen der aus Messwerten an je 2 Zügen berechneten Sulfatierungsumsätze (normaler Anlagenbetrieb)

Zug	1 - 2	2 - 3	2 – 4**	4 – KE***
Mittelwert [mÄq/m ³ iN, tr]	4,0	1,0	1,2	1,0
Standardabweichung [mÄq/m ³ iN, tr]	1,3	0,4 *	1,2	0,5
Anzahl der Werte	5	8	4	4
entspricht Δ SO ₂ [mg/m ³ iN, tr]	127	32	40	31

*: 2 Messwerte der Messkampagne 2 ausgeschlossen

** : weil die Probenahmestelle Z2-17,5m durchgehend als Bezugspunkt herangezogen wurde, gibt es keine direkten Messungen zwischen Zug 3 und Zug 4, hier sind die Messungen zwischen Zug 2 und Zug 4 wiedergegeben.

*** : einschließlich möglicherweise durch das Messsystem bedingter Überbefunde

Wegen des hohen Aufwands bei der Probenahme, die parallel zu Partikelprobenahmen für das Projekt EU 13 erfolgte, waren für die meisten Probenahmestellen nur eine geringe Zahl von Probenahmen möglich, so dass eine klassische statistische Betrachtung nicht möglich ist.

Dennoch zeigt sich, dass der berechnete Umsatz durch Sulfatierung durchweg größer war als die Streubreite der Ergebnisse – er kann somit anhand der Untersuchung der Abgaszusammensetzung zumindest halbquantitativ erfasst werden. Der höchste Umsatz war zwischen den Zügen 1 und 2 zu ermitteln, er war im Mittel mehr als dreimal so hoch wie der Umsatz zwischen den nächsten Zügen. Die Umsätze zwischen den Zügen 2 und 3, 2 und 4 bzw. 4 und Kesselende waren zwar auch immer größer als die Streubreite (berechnet als Standardabweichung) es ließen sich aber keine signifikanten Unterschiede zwischen den Umsätzen in den einzelnen Zügen erkennen.

Bei vielen Probenahmen wurde auch die Abgaszusammensetzung am Kesselende gemessen. Analog zu der Berechnung zwischen zwei Zügen ließ sich in diesen Fällen auch der Gesamtumsatz zwischen den Probenahmestellen im Kessel und zum Kesselende berechnen. Die Messung am Kesselende ist aber nicht direkt vergleichbar, weil mit dem FTIR-Spektrometer ein anderes Messprinzip angewandt wurde: mit den Absaugungen und der nasschemischen Bestimmung wird die Summe von SO₂ und SO₃ (eigentlich also SO_x) erfasst, wogegen das FTIR nur SO₂ misst. Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass Umsetzungen auf dem FTIR vorgeschalteten Filter teilweise zu SO₂-Verlusten geführt haben. Die zum Kesselende hin ermittelten Umsätze können daher erhöht sein.

Um einen Vergleich der im Mittel umgesetzten SO₂-Mengen mit den am Kesselende mit der mittleren SO₂-Konzentration am Kesselende zu ermöglichen, wurde für Abbildung 21 der Umsatz als mittlere Veränderung der SO₂-Konzentration ausgedrückt (mÄq/m³ * 32 = mg/m³). Die mittlere SO₂-Konzentration am Kesselende betrug 490 mg/m³, aus Abbildung 21 ist zu entnehmen, dass rund ein Drittel des im Feuerraum freigesetzten SO₂ im Verlauf des Kessels umgesetzt wird. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer Abschätzung über die Chlor- und Schwefelbilanz der Anlage anhand der Mengen und Zusammensetzung von Abgas und Reststoffen [Warnecke, 2004].

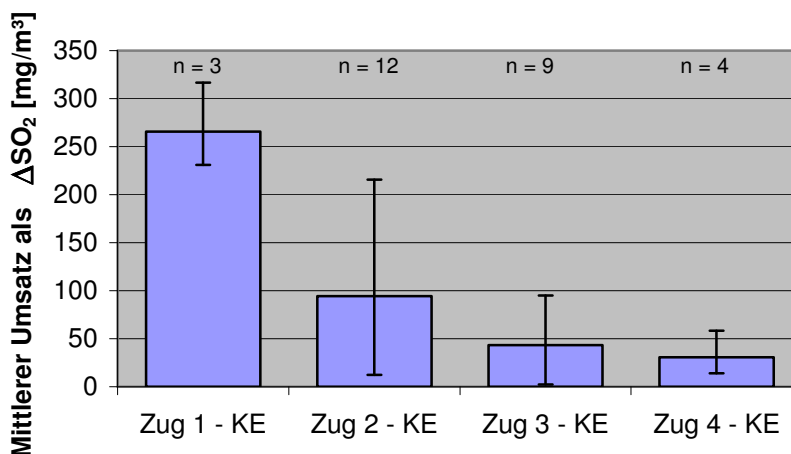


Abbildung 21: Mittlerer Umsatz durch Sulfatierung ab der Probenahmestelle bis zum Kesselende bei normalem Anlagenbetrieb, ausgedrückt als Veränderung der SO₂-Konzentration (Fehlerbalken: jeweils Minimal- und Maximalwert)

Die Abbildung zeigt eine im Rahmen der Messunsicherheit gute Übereinstimmung mit den in Tabelle 9 dargestellten Ergebnissen des Vergleichs zwischen den Probenahmestellen. Der mittlere Umsatz zwischen den Probenahmestellen im ersten und zweiten Zug ist fast doppelt so hoch wie der mittlere Umsatz im weiteren Verlauf des Kessels.

Wegen der vergleichsweise geringen Abscheiderate von Partikeln auf den Strahlungsheizflächen im ersten und zweiten Zug und dem dadurch geringen maximalen Stoffumsatz bei der Sulfatierung der Beläge spricht die Abnahme von SO₂ und Zunahme von HCl im Verlauf des ersten und zweiten Zugs für eine Sulfatierung von Partikeln im Flugstrom. Dies bestätigte sich bei der Untersuchung der an den Probenahmestellen Z1-13,7m und Z2-17,5m im Rahmen des Projekts EU13 entnommenen Partikel: Insbesondere bei geringen Korngrößen enthielten Partikel aus dem zweiten Zug geringere Chlor- und höhere Schwefelkonzentrationen als Partikel aus dem ersten Zug (vgl. Abbildung 22).

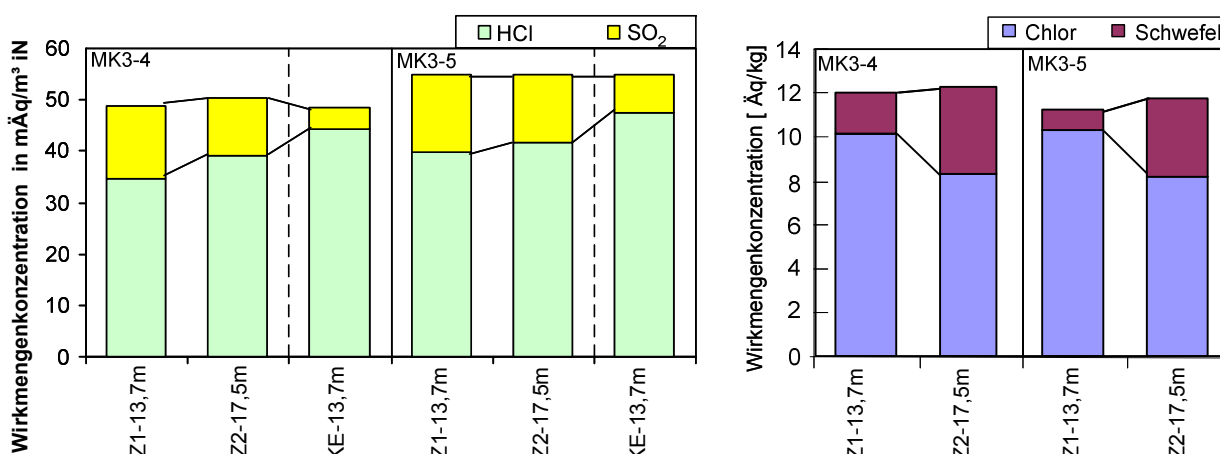


Abbildung 22: Chlor- und Schwefelgehalte in Abgas- und dazu korrespondierenden Staubproben (Partikel < 10 µm) aus Zug 1 und Zug 2

Nach den in Tabelle 9 vorgestellten Ergebnissen ist bis zur Mitte des 2. Zugs bereits mehr als die Hälfte des gesamten Sulfatierungsumsatz erfolgt. Die Umsätze zwischen den Probenahmestellen im weiteren Verlauf des Kessels sind geringer und nehmen von Zug zu Zug ab. Zwischen der Mitte des 2. Zugs und der Probenahmestelle Z3-20,5m, die direkt

hinter den Endüberhitzern liegt, findet ein Viertel des Sulfatierungsumsatzes statt, so dass in dem ganzen restlichen Verlauf des Kessels gerade ein Viertel des Umsatzes stattfindet.

Zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5 und Zug3-20,5m sind nur die Überhitzer 5 und 6 relevante Heizflächen für den konvektiven Wärmeaustausch. Zusammen haben diese beiden Überhitzer eine Fläche von 150 m². Das ist nur rund ein Fünfzehntel der gesamten Konvektionsheizfläche. Damit ist die flächenbezogene Sulfatierungsrate im Bereich der Überhitzer 5 und 6 weitaus höher als im weiteren Verlauf des Kessels. Die Abgas- wie auch die Rohroberflächentemperaturen nehmen nach dem im Gleichstrom geschalteten Endüberhitzer schnell ab. Am Ende des 3. Zuges, also nach drei Vorüberhitzerpaketen beträgt die Abgastemperatur nur noch rund 440 °C, die Rohroberflächentemperatur liegt bei ca. 350 °C. Damit sind nach den Endüberhitzern (Probenahmestelle Z3-20,5m) deutlich geringere Sulfatierungsgeschwindigkeiten zu erwarten.

5.3 Einfluss besonderer Betriebsbedingungen auf die Abgaszusammensetzung; Konzentrationsverläufe bei besonderen Betriebsbedingungen

5.3.1 Veränderung der Feuerlage

Ein sogenanntes „kurzes“ Feuer, das sich überwiegend auf die ersten Rostzonen konzentriert, ist zu erreichen, indem bereits in der ersten Rostzone viel Primärluft eingeblasen wird, statt die erste Rostzone als Trocknungs- und Zündzone zu nutzen. Ein derartiger Betriebszustand gilt als ungünstig, weil bei kurzem Feuer die Flammen häufig an der Stirnwand des ersten Kesselzuges anliegen, der somit nicht im ganzen Querschnitt genutzt wird. Dementsprechend ist die Durchmischung durch die Sekundärluft schlechter, was sich in ungünstigen Fällen auf den Ausbrand des Abgases auswirkt. Der Betrieb bei kurzem Feuer gilt als korrosionsfördernd.

Berechnungen der chemischen Gleichgewichtslage mit dem Programmpaket FactSage® zufolge [Waldmann, 2005] wird bei der Verbrennung das im Abfall enthaltene Chlor unter oxidierenden Bedingungen zu einem weitaus größeren Teil als Alkalichlorid freigesetzt als unter reduzierenden Bedingungen, unter denen überwiegend Chlorwasserstoff entsteht (s. Abbildung 23).

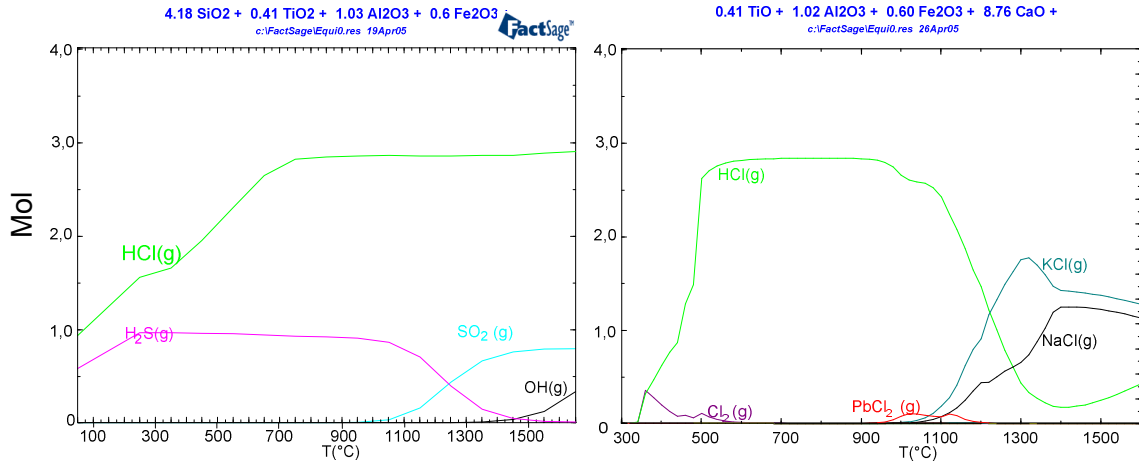


Abbildung 23: Gleichgewichtslage gasförmiger Reaktionsprodukte der Verbrennung bei reduzierenden (links) und oxidierenden Bedingungen (rechts) [Waldmann, 2005]
Eingangswerte der Berechnungen: im Feuerraum in reduzierender Flamme erwartete Abgaszusammensetzung (links) bzw. typische Abgaszusammensetzung (rechts)

Da bei einem langen Feuer eine vergleichsweise ausgedehnte Trocknungs- und Zündzone besteht, in der nur wenig Primärluft eingeblasen wird, sind hier größere Bereiche in Brennbett mit reduzierenden Bedingungen zu erwarten als bei kurzem Feuer. Dies sollte sich günstig auf den Anteil des als HCl aus dem Brennbett ausgetragenen Chlors auswirken. Umgekehrt sollte unter den bei kurzem Feuer herrschenden oxidierenden Bedingungen im Brennbett ein höherer Anteil des Chlors als Alkali- bzw. Erdalkalichlorid ausgetragen werden. Dieser Unterschied macht es plausibel, dass bei kurzem Feuer tatsächlich höhere Korrosionsraten auftreten.

Zur Veränderung der Feuerlage wurde unter Beibehalten der Gesamt-Primärluftmenge der auf die Unterwindzonen 3 und 4 entfallende Anteil gedrosselt und entsprechend die Luftzufuhr in Unterwindzone 1 und 2 verstärkt. Damit entfiel auf die Rostzone 1 mehr als doppelt so viel Luft wie unter normalen Bedingungen (vgl. Tabelle 10). Die Folge war wie erwartet ein starkes Feuer auf den Rostzonen 1 und 2, die Hälfte der Zone 3 war bereits als Ausbrandzone anzusehen. Am Anfang des ersten Zugs lag das Feuer teilweise wie beschrieben an der Stirnwand des Kessels an.

Tabelle 10: Luftverteilung im Normalbetrieb und für „kurzes Feuer“

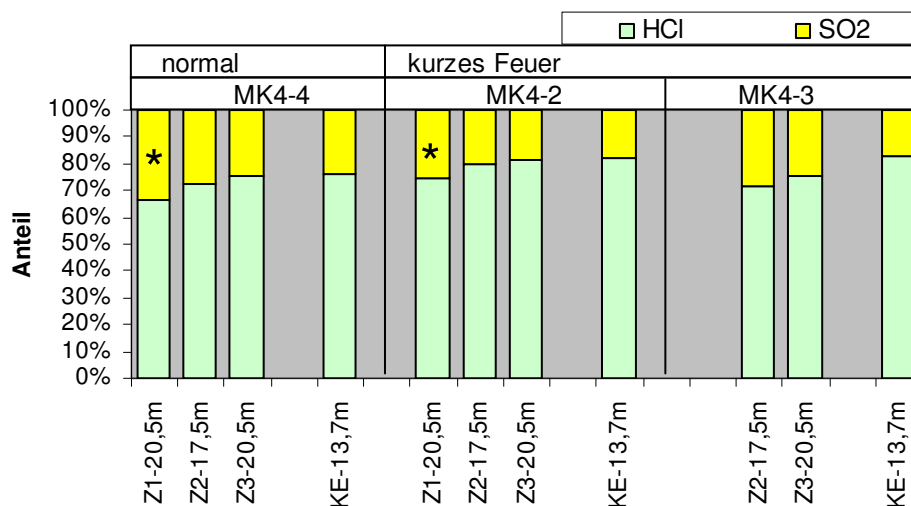
Unterwindzone	1	2	3	4	5	Summe Primärluft	Gesamt-Luftzufuhr
Normalwert [m ³ /h]	700	3700	4300	4000	600	13300	25600
Anteil an der Gesamtluft [%]	2,7	14,5	16,8	15,6	2,3	52,0	100
NEU [m ³ /h]	1700	4200	3300	3500	600		
Anteil an der Gesamtluft [%]	6,6	16,4	12,9	13,7	2,3		
Änderung [m ³ /h]	1000	500	-1000	-500	0		
Änderung [%]	143	14	-23	-13	0		

Trotz der beträchtlichen Verschiebung in der Primärluftverteilung unterschied sich die Abgaszusammensetzung bei kurzem Feuer nicht signifikant von der Zusammensetzung bei normaler Feuerlage (vgl. Tabelle 11 und Abbildung 24). Der Umsatz durch Sulfatierung war am ersten Versuchstag gegenüber dem normalen Anlagenbetrieb nicht erhöht; am zweiten Versuchstag wurde mit 5,2 mÄq/m³ (entsprechend 170 mg/m³ Δ SO₂) allerdings ein recht großer Umsatz auf der Stecke zwischen der Probenahmestelle Z2-17,5m und dem Kesselende ermittelt. Ähnlich hohe Umsätze wurden vereinzelt jedoch auch unter normalen Betriebsbedingungen gemessen.

Um zu klären, welche Veränderungen gegenüber dem normalen Anlagenbetrieb der Betrieb bei kurzem Feuer tatsächlich verursacht, ist ein Abgleich mit der Untersuchung der Menge und Zusammensetzung der zeitgleich beprobten Staubpartikel erforderlich. Dieser wird mit Vorliegen der entsprechenden Ergebnisse des Vorhabens EU13 möglich sein.

Tabelle 11: HCl- und SO₂-Konzentrationen und Umsatz durch Sulfatierung bei kurzem Feuer

			normal	Kurzes Feuer	
			Mittelwert	MK4-2	Mk4-3
Abgaskonzentration	[mg/m ³ iN, tr]	HCl	-	1718	1387
	(Kesselende) [mg/m ³ iN, tr]	SO ₂	-	347	248
Umsatz (als SO₂)	[mÄq/m ³ iN, tr]	Zug 2 - Zug 3	1	0,8	1,4
	[mÄq/m ³ iN, tr]	Zug 2 - KE	2,3	1,7	5,2



*: konventionelle Messung im 1. Zug

Abbildung 24: Bei kurzem Feuer ermittelte HCl- und SO₂-Wirkmengenanteile im Vergleich zu einer Messung bei normalem Betrieb (Auf die Angabe der Mittelwerte von HCl und SO₂ bei normalem Anlagebetrieb wurde verzichtet, weil diese wegen der brennstoffbedingten Schwankungsbreite der Werte irreführend wäre)

5.3.2 Änderung der Abgasrezirkulation

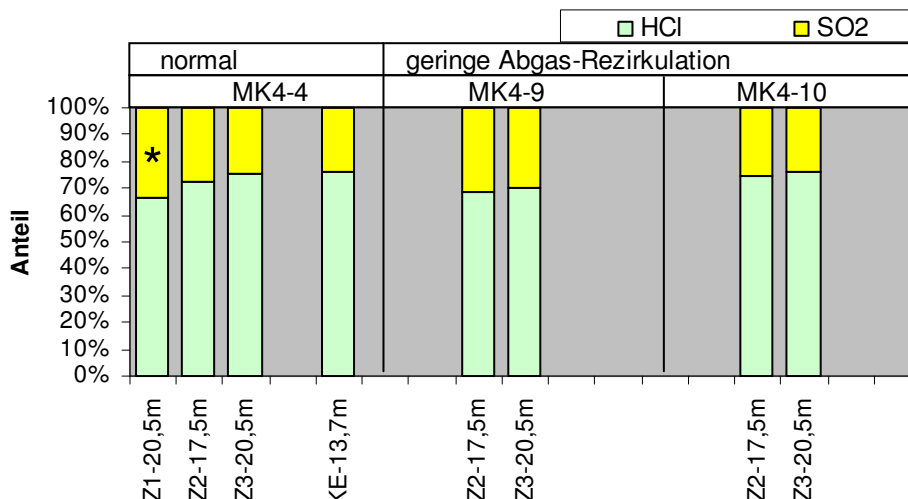
Im GKS wird ein Teilstrom des Abgases (etwa 15%) als Rezirkulationsgas hinter der Grobentstaubung entnommen und seitlich in den Feuerraum eingedüst. Da nur eine grobe Entstaubung erfolgt, enthält das Rezirkulationsgas nicht nur die als Chlorwasserstoff gasförmigen Anteile der Chlorfracht, sondern den Feinstaub, der einen hohen Anteil der partikelgebundenen Chlorfracht enthält. Daher wäre es möglich, dass die Abgasrezirkulation merklich zu einer Erhöhung der Chlorfracht im Kessel beiträgt und korrosionsfördernd wirkt.

Für den Versuch des Betriebs mit verminderter Abgasrezirkulation wurde kurz vor Beginn der Messungen der Volumenstrom des Rezirkulationsgases von 6000 m³/h auf 1000 m³/h abgesenkt. Dieser Zustand wurde nur während der Messungen beibehalten, weil bei unzureichender Durchströmung der Rezirkulationsgasdüsen damit gerechnet werden muss, dass diese durch Einwirkung des Feuers beschädigt werden. In Abbildung 25 sind die SO₂- und HCl-Anteile grafisch dargestellt.

Die in Tabelle 12 wiedergegebenen Umsätze zwischen den Probenahmestellen in Zug 2 und Zug 3 liegen in dem bei normalem Anlagebetriebs festgestellten Wertebereich, so dass kein eindeutig nachteiliger Einfluss der Abgasrezirkulation zu erkennen ist.

Tabelle 12: HCl- und SO₂-Konzentrationen und Umsatz durch Sulfatierung bei abgesenkter Abgasrezirkulation

			normal Mittelwert.	abgesenkte Rezirkulation	
				MK4-9	Mk4-10
Abgaskonzentration (Kesselende)	HCl	[mg/m ³ iN, tr]	-	1200	1960
	SO ₂	[mg/m ³ iN, tr]	-	450	550
Umsatz (als SO₂)	Zug 2-Zug 3	[mÄq/m ³ iN, tr]	1	0,5	1,0



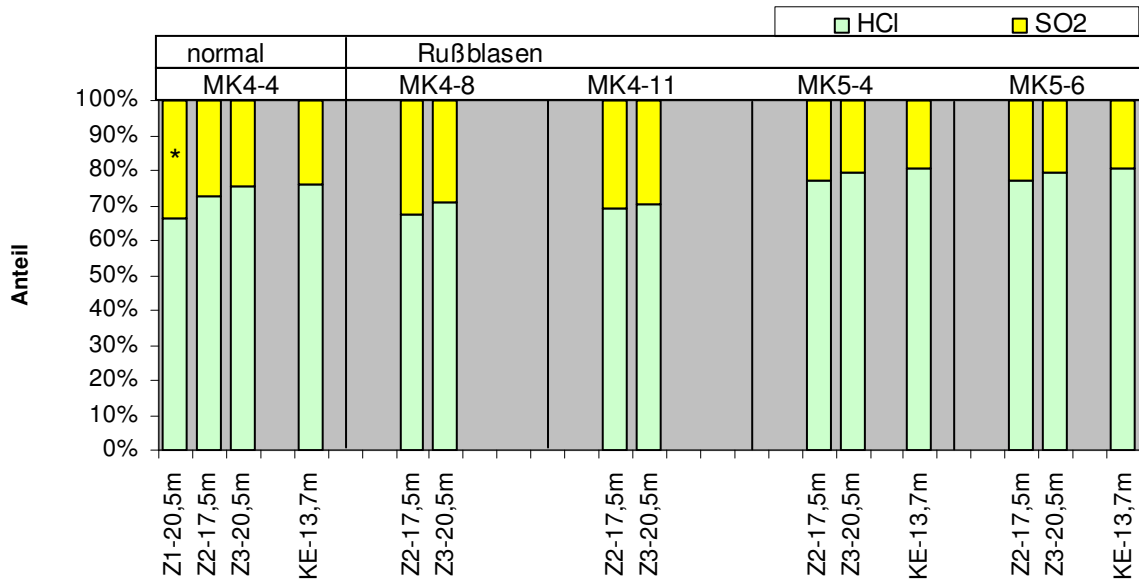
*: konventionelle Messung im 1. Zug

Abbildung 25 HCl- und SO₂-Anteile an der Wirkmengenkonzentration bei abgesenkter Abgas-Rezirkulation im Vergleich zu einer typischen Messung bei normalem Betrieb

5.3.3 Rußblasen

Wie bei allen festbrennstoffbefeuerten Kesseln kommt es in den Kesseln von Abfallverbrennungsanlagen unvermeidlich zu Staubablagerungen auf den Konvektionsheizflächen. Ein Großteil dieser Ablagerungen wird regelmäßig durch Rußblasen entfernt. Im GKS sind Dampf-Rußbläser verschiedener Ausführung oberhalb, zwischen und unterhalb der Rohrbündel angeordnet, dass jedes Rohrbündel sowohl von oben als auch von unten abgereinigt werden kann.

Dadurch, dass die mittlere Verweilzeit der bei dieser online-Reinigung abgeblasenen Partikel im Kessel im Mittel die Hälfte des Intervalls zwischen zwei Rußblasevorgängen beträgt und somit im GKS normalerweise 4 Stunden, ist zu erwarten, dass sich die Zusammensetzung des beim Rußblasen anfallenden Staubs aufgrund von Sulfatierungsreaktionen signifikant von der Zusammensetzung des sonst anfallenden Staubs unterscheidet. Beim Rußblasen wird die auf den Rohren abgelagerte Staubmenge und damit die für Reaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche periodisch verringert. Damit ist zu erwarten, dass sich der Umsatz durch Sulfatierung verringert, wenn der abgeblasene Staub nicht bereits weitgehend sulfatiert ist. Dies sollte sich an der Abgaszusammensetzung bemerkbar machen. Abbildung 26 zeigt die Veränderung der Anteile von HCl und SO₂ an der während des Rußblasens gemessenen Wirkmengenkonzentration.



*: konventionelle Messung im 1. Zug

Abbildung 26 HCl- und SO₂-Anteile an der Wirkmengenkonzentration während Rußblasevorgängen im Vergleich zu einer typischen Messung bei normalem Betrieb

Die Probenahmen während des Rußblasens wurden derart durchgeführt, dass die einzelnen Rußbläser im 3. Zug von Hand ausgelöst wurden, dabei wurde die selbe Reihenfolge eingehalten wie beim automatischen Betrieb. Die Probenahme wurde gestartet kurz vor dem Rußblasen des auf der Probenahmeebene liegenden Rußbläfers. Die darüber liegenden Rußbläser sollten in dem von unten nach oben durchströmten 3. Zug keine Auswirkung auf die Abgaszusammensetzung in der Probenahmeebene haben. Nach dem Zurückfahren des untersten Rußbläfers wurde die Probenahme beendet, so dass sie möglichst genau das Rußblasen der Überhitzerpakete 5 und 6 erfasste.

Die bei Messungen während des Rußblasens ermittelten Umsätze zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Umsatz durch Sulfatierung zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m während des Rußblasens im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb

	normal	Rußblasen
Minimum	0,4	0,3
Maximum	1,9	1,4
Mittelwert	1,0	0,8
Anzahl	8	4

Sowohl der Mittelwert als auch Minimum und Maximum der während des Rußblasens ermittelten Umsätze sind kleiner als die beim normalen Anlagenbetrieb gemessenen Werte. Angesichts der hohen Streuung der Werte kann das nicht als ein signifikanter Unterschied angesehen werden, wohl aber scheinen die Werte einen Trend zu geringeren Umsätzen während des Rußblasens wiederzugeben. Bei der Interpretation ist auch zu beachten, dass frischer Staub schneller als „alter“ Staub sulfatieren sollte und dass sich

auch während des Rußblasens in den Pausen zwischen der Aktivität der einzelnen Rußbläsern und auf den bereits abgereinigten Rohren frischer Staub abgelagert.

Insgesamt wird der Sulfatierungsumsatz im Bereich der Endüberhitzer (Überhitzer 5 und 6) durch das Rußblasen höchstens geringfügig verringert. Der während des Rußblasens merklich erhöhte Wassergehalt im Abgas führt nicht zu einer feststellbaren Erhöhung der Sulfatierungsgeschwindigkeit.

Aus den Abgasuntersuchungen kann daher geschlossen werden, dass die Sulfatierung auf den Überhitzerrohren wahrscheinlich so schnell verläuft, dass der überwiegende Teil des auf den Überhitzern abgelagerten Staubes innerhalb der mittleren Verweilzeit auf den Rohren sulfatiert. Einen genaueren Aufschluss wird hierzu die Analyse der abgeblasenen Partikel im Vorhaben EU13 geben.

5.4 Auswirkung der Dosierung von Schwefelkomponenten als Additive

Entsprechend dem in Abbildung 7 wiedergegebenen Schema der Möglichkeiten zur Vermeidung der Sulfatierung von Chloriden in den Überhitzerbelägen wurde der Einsatz von Additiven zur Verbesserung der Sulfatierung im Flugstrom getestet. Für den Einsatz im GKS kam am ehesten der Einsatz schwefelhaltiger Additive in Betracht, weil diese im Gegensatz zu silikatischen Additiven mehr Erfolg versprachen und weil sie ohne aufwändige Dosiervorrichtungen in den Feuerraum eingebracht werden können.

5.4.1 Zugabe von Schwefel-Pellets zum Brennstoff

Für die Versuche mit Schwefel als Brennstoffadditiv wurden Schwefel-Pellets (Durchmesser 3 bis 8 mm) in den Müllaufgabeschacht durch einen ehemals zur Klärschlamm dosierung vorgesehenen Fallschacht mit Hilfe einer Vibrorinne dosiert. Die Förderraten betragen konstant 12, 18 und 31 kg/h. Da die Müllaufgabe auf das Brennbett über Stößel schubweise erfolgt, und sich damit der Inhalt des Aufgabetrichters ungleichmäßig bewegt, ergaben sich periodische Spitzen in der Schwefelaufgabe auf das Brennbett. Diese sind über Spitzen der SO_2 -Konzentration im Abgas zu erkennen (s. Abbildung 27). Diese Spitzen machten sich abgeschwächt auch in der HCl-Konzentration am Kesselende bemerkbar, allerdings bei den verschiedenen Versuchen in sehr unterschiedlichem Maß.

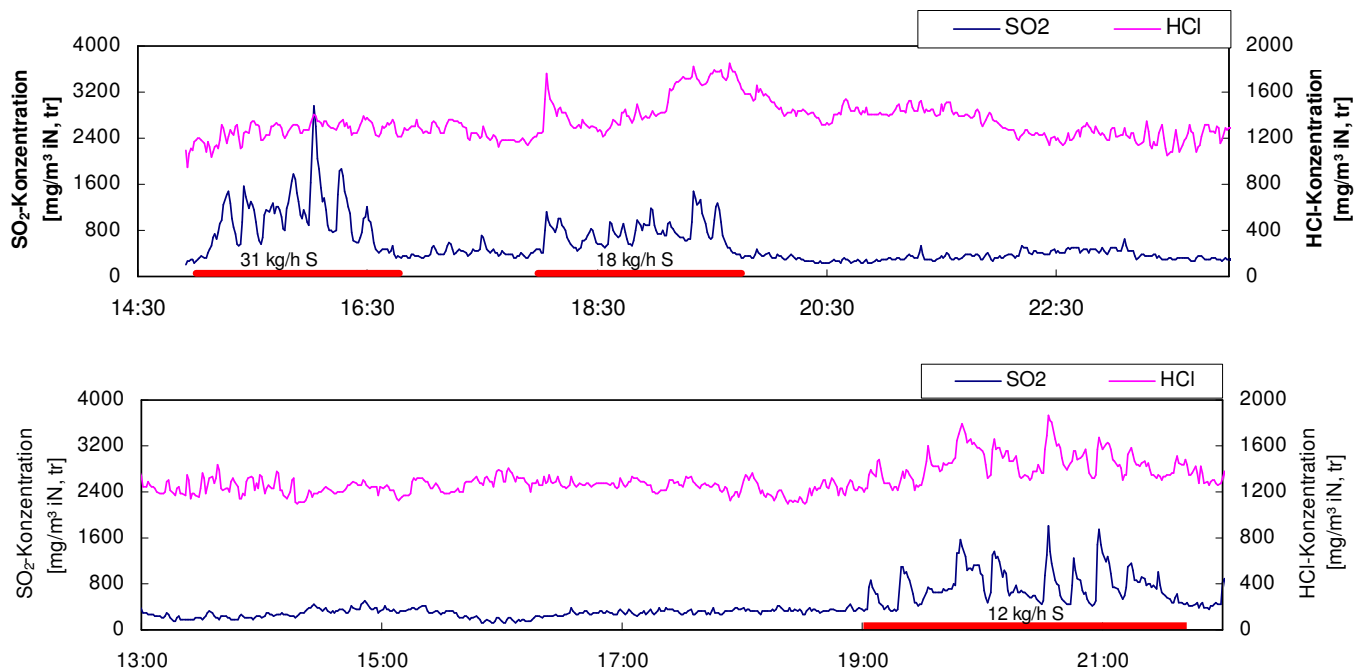


Abbildung 27: SO₂- und HCl-Konzentration während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-Pellets (oben: MK5-8 und MK5-9, unten MK5-10, Messung am Kesselende)

Abbildung 28 zeigt den Verlauf der HCl- und SO₂-Anteile an der Wirkmengenkonzentration bei Zudosierung von Schwefel-Pellets, in Tabelle 14 sind die gemittelten Umsätze wiedergegeben. Auffällig ist zunächst, dass der Umsatz keine Proportionalität zu der Schwefel-Dosierrate erkennen ließ. Vielmehr war der Umsatz zwischen den Zügen 2 und 3 während der Versuche mit der geringsten Dosierate von 12 kg/h höher als während des Versuchs mit einer Dosierate von 31 kg/h.

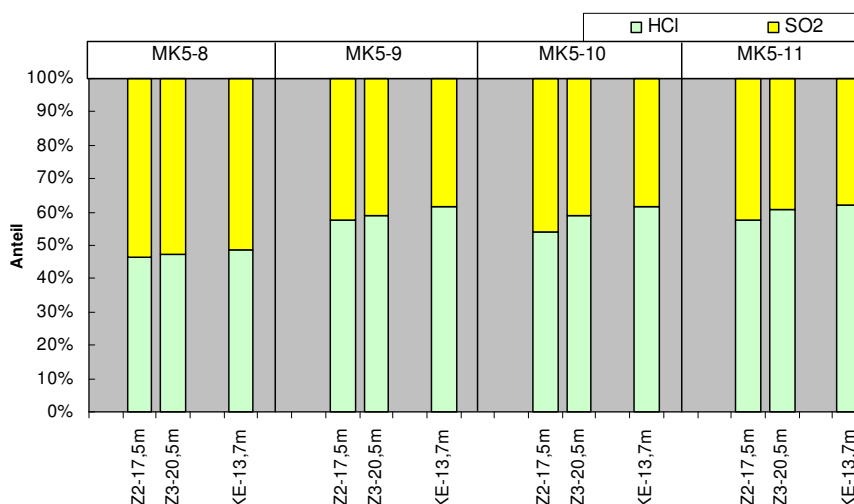


Abbildung 28: Verlauf der SO₂- und HCl-Anteile an der Wirkmengenkonzentration über den Kessel während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-Pellets

Die Unterschiede zwischen den sonstigen Bedingungen zur Sulfatierung waren also größer als der Einfluss der unterschiedlich hohen SO₂-Konzentration. Insgesamt zeigte sich bei der Dosierung von Schwefel-Pellets eine geringe bis deutliche Verstärkung der Sulfatierung zwischen den Probenahmestellen im 2. und 3. Zug. Dabei konnte ein Zusammenhang mit der dosierten Schwefelmenge nicht festgestellt werden Tabelle 14.

Tabelle 14: Umsatz durch Sulfatierung zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m während der Dosierung von Schwefel-Pellets im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb in mÄq/m³ iN

	0 kg/h S	31 kg/h S	18 kg/h S	12 kg/h S
		MK5-8	Mk5-10	MK5-11;-12
Minimum	0,4			1,9
Maximum	1,9			3,2
Mittelwert	1,0	0,7	1,7	2,5
Anzahl	8	1	1	2

Die Aufgabe von Schwefel-Pellets mit dem Brennstoff ist zwar einfach zu realisieren, es ist aber damit zu rechnen, dass ein Teil des bei der Verbrennung entstehenden SO₂ in die Rostasche eingebunden wird und somit verloren geht. Weiterhin ist das Abbrandverhalten der trockenen Schwefel-Pellets anders als das des Abfalls. Dadurch ist es möglich, dass das SO₂ nicht gleichmäßig auf dem Rost freigesetzt wird, und somit nicht optimal im Feuerraum verteilt wird.

5.4.2 Zugabe von Schwefeldioxid in den Feuerraum

Alternativ zur Dosierung von Schwefel-Pellets mit dem Brennstoff wurde Schwefeldioxid gasförmig über das Rezirkulationsgas zudosiert. Die Dosierstelle befand sich vor dem Rezirkulationsgas-Gebläse, damit war eine homogene Vermischung mit dem Rezirkulationsgas und ein gutes Einmischen im Feuerraum garantiert. Schwierigkeiten ergaben sich bei den Bemühungen, den Massenstrom konstant zu halten: Das Gas sollte aus Flüssiggasflaschen über eine Drossel und eine kurze Edelstahlleitung direkt in die Rezirkulationsgasleitung dosiert werden. Bei Raumtemperatur (20°C) beträgt der Dampfdruck von SO₂ (flüssig) 3,26 bar. Der Überdruck in der Flasche ist zu gering, um den gewünschten Massenstrom von 20 – 40 kg/h SO₂ mittels eines Druckminderers einstellen zu können. Stattdessen wurde vorgesehen, die Dosierrate des Gases über die Zufuhr der zur Verdampfung erforderlichen Wärme mit einer elektrischen Heizung der Flasche einzustellen.

In der Praxis konnten hohe Dosierraten auf diese Weise nicht stabil realisiert werden, weil der Wärmeübergang von den eingesetzten Heizbändern unzureichend war. Die maximal einstellbare Dosierrate lag bei ca. 20 kg/h. Während der Versuche kam es zu einer Abkühlung der Flasche mit Betauung durch die Luftfeuchtigkeit. Abfließendes Tauwasser brachte in der Folge einmal den Fehlerstromschutzschalter des Heizkreises zum Ansprechen, so dass die Heizung außerhalb der Messreihen für einige Zeit ausfiel. Aus Abbildung 29 ist zu entnehmen, dass während der Versuche die am Kesselende gemessene SO₂-Konzentration mehr als verdoppelt werden konnte. Die Schwankungen der SO₂-Konzentration machten sich weniger deutlich in Veränderung der HCl- Konzentration

am Kesselende bemerkbar als in den Versuchen zur Dosierung von Schwefel in das Brennbett.

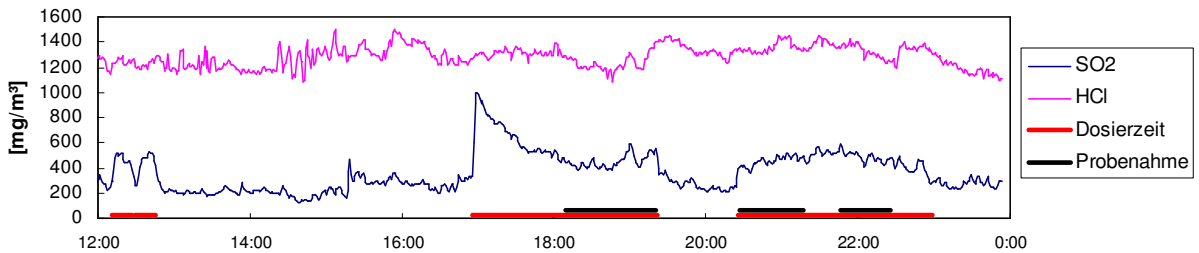


Abbildung 29: SO₂- und HCl-Verläufe während der Versuche zum Einsatz von SO₂ als Additiv (Messung am Kesselende)

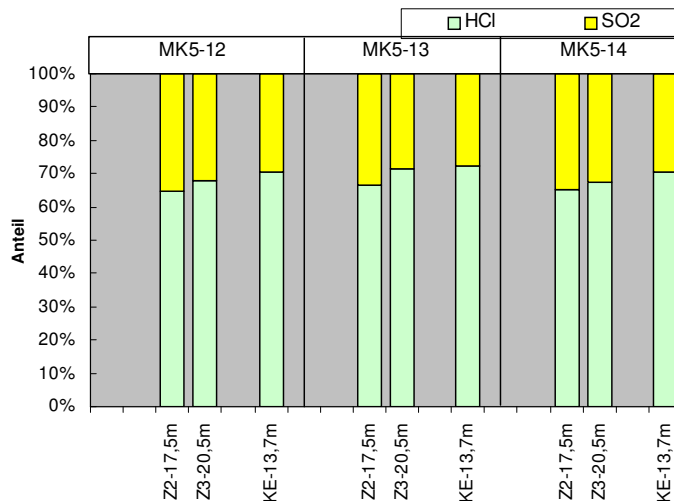


Abbildung 30: Dosierung von SO₂: Veränderung der Anteile von SO₂ und HCl im Verlauf des Kessels

Auch bei der Erhöhung des SO₂-Angebots durch die Dosierung von SO₂ über das Rezirkulationsgas war eine merkliche Verstärkung der Sulfatierung zu beobachten. In Tabelle 15 sind während der SO₂-Dosierung erzielten Umsätze dem Umsatz bei normalem Anlagenbetrieb gegenübergestellt. Im Mittel wurde fast eine Verdopplung des Umsatzes erreicht.

Tabelle 15: Umsatz durch Sulfatierung in mÄq/m³ zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m während der Dosierung von SO₂ in das Rezirkulationsgas im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb

	normal	SO ₂ - Dosierung
Minimum	0,4	1,3
Maximum	1,9	2,6
Mittelwert	1,0	1,8
Anzahl	8	3

5.4.3 Zusammenhänge zwischen Chlor und Schwefel im Abgas am Kesselende

Während der Versuche zum Einsatz von elementarem Schwefel als Additiv verursachten die periodischen Schwankungen der auf das Brennbett aufgegebenen Schwefelmengen stärker als normal schwankende SO₂-Konzentrationen, zu denen abgeschwächt gleichlaufende Veränderungen der HCl-Konzentration zu beobachten war. Die Datensätze waren daher gut geeignet, um die Korrelation zwischen HCl und SO₂ zu ermitteln

In Abbildung 31 sind die Zusammenhänge zwischen SO₂ und HCl grafisch dargestellt. Für die Zeiten der Additivzugabe ergaben sich klar positive Trends mit Korrelationskoeffizienten R zwischen 0,64 und 0,80 (vgl. Tabelle 16)

Die Trendlinien stellen den als linear angenommenen Zusammenhang zwischen der SO₂- und der HCl-Konzentration am Kesselende dar. Dieser Zusammenhang könnte einerseits dadurch „zufällig“ verursacht sein, dass HCl und SO₂ gleichzeitig aus dem Brennstoff freigesetzt werden, oder aber bedeuten, dass der über die Steigung m der Trendlinie $y = mx + b$ beschriebene Anteil der HCl-Konzentration durch Sulfatierung aus Chloriden freigesetzt wurde. Für letztere Interpretation spricht die weitaus geringere Korrelation der Messwerte aus den Zeiträumen ohne Additivzugabe.

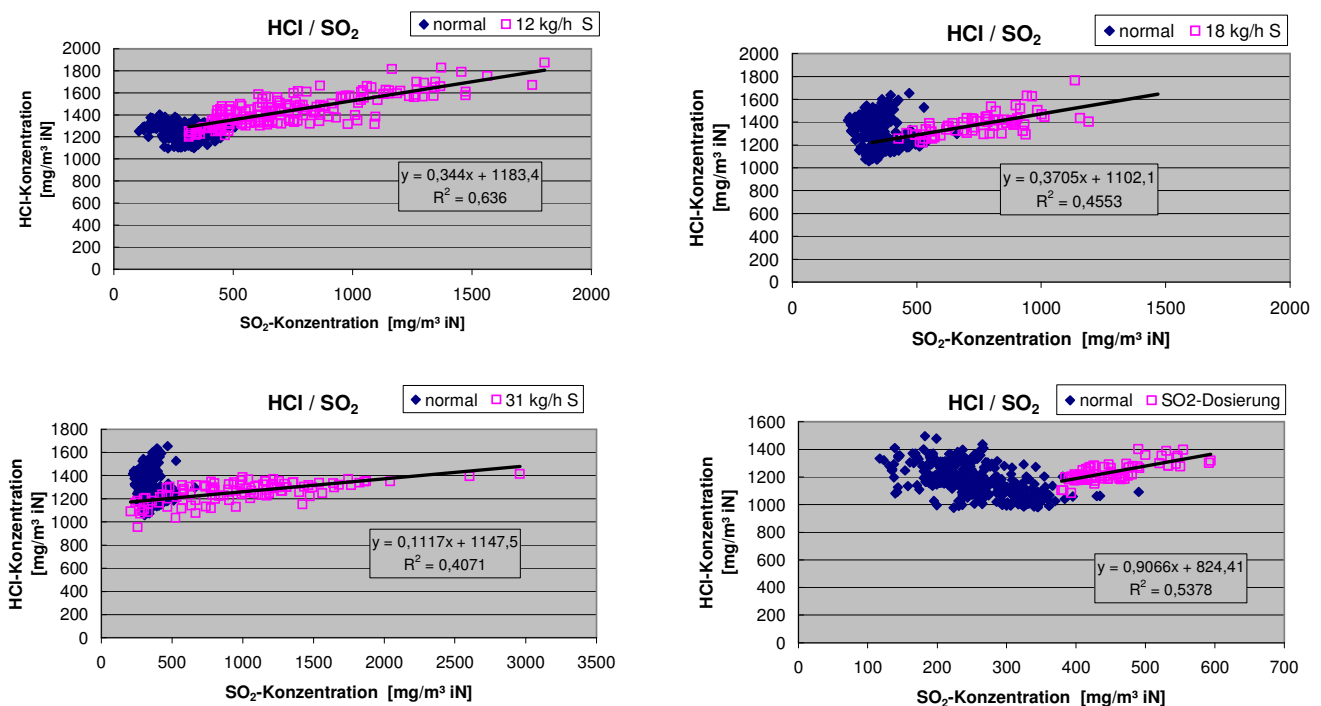


Abbildung 31: Zusammenhang zwischen der SO₂ und der HCl-Konzentration während der Versuche zum Einsatz von Schwefel-haltigen Additiven. Die eingezeichneten Trendlinien beziehen sich jeweils auf die Daten aus der Zeit der Additivzugabe

Der nach dieser Interpretation aus der Steigung der Trendlinien abgeschätzte mittlere Umsatz durch Sulfatierung ist neben den der Berechnung zugrunde liegenden Daten in Tabelle 16 aufgeführt. Da sie den Umsatz durch Sulfatierung im gesamten Kessel wider-

spiegeln, ist sowohl plausibel, dass sie deutlich größer sind als die in Tabelle 14 und Tabelle 15 angegebenen Umsätze zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m. Sie liegen im Bereich der Umsätze, die zwischen den Probenahmestellen im Zug 1 und dem Kesselende ermittelt worden waren (vgl. Abbildung 21).

Tabelle 16: Bestimmungsmaß, Korrelationskoeffizient und Steigung der in Abbildung 31 dargestellten Trendlinien, die mittlere SO₂-Konzentration während der Dosierzeiten) und der aus der m berechnete Umsatz

Additivzugabe	R ²	R	m	SO ₂ (Mittel) [mg/m ³ iN]	mittlerer Umsatz (nach m)	
					[mg/m ³ iN]	[mÄq/m ³ iN]
12 kg/h S	0,64	0,80	0,34	738	251	6,9
18 kg/h S	0,45	0,67	0,37	752	278	7,6
31 kg/h S	0,41	0,64	0,11	988	109	3,0
20 kg/h SO ₂	0,54	0,73	0,91	450	410	11

5.5 Thermodynamische und reaktionskinetische Betrachtungen

5.5.1 Temperaturabhängigkeit der Lage des Sulfatierungsgleichgewichts

Das Gleichgewicht der Sulfatierungsreaktionen von NaCl, KCl und CaCl₂ ist stark temperaturabhängig. Um Abschätzen zu können, ob die Gleichgewichtslage die Umsetzung bei hohen Temperaturen beschränkt, wurde mit Hilfe des Programmpakets Factsage® die Lage der Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer typischen Abgaszusammensetzung berechnet. Abbildung 32 zeigt beispielhaft anhand der Umsetzung des Natriumchlorids die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte zwischen NaCl, HCl, Cl₂, SO₂, SO₃, H₂SO₄ und Na₂SO₄ in feuchtem Abgas. Analoge Rechnungen wurden für KCl und CaCl₂ durchgeführt.

Die Lage des Sulfatierungsgleichgewichts verschiebt sich unter Einbinden eines Teils des SO₂-Vorrats bereits innerhalb des ersten Kesselzugs praktisch vollständig auf die Seite der Sulfate. Bei der angesetzten NaCl-Konzentration von 610 mg/m³ beginnt die Umsetzung aber erst unterhalb von 950 °C, darüber ist gasförmiges NaCl stabil. Im Verlauf des 2. Zugs beginnt sich die Lage des Gleichgewichts zwischen SO₂ und SO₃ zugunsten des SO₃ zu verschieben.

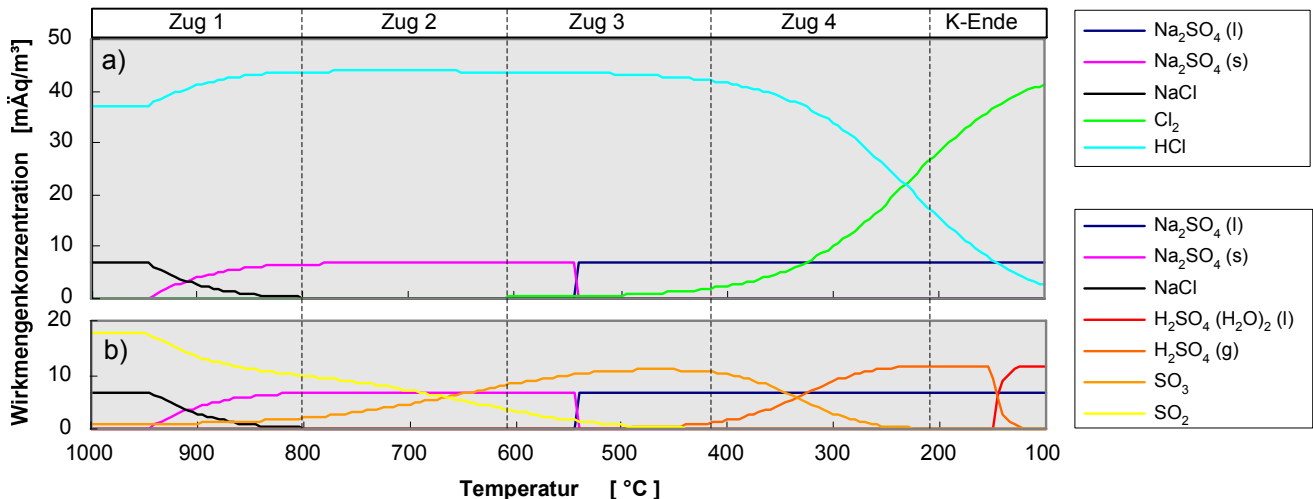


Abbildung 32: Darstellung der sich im Kesselverlauf verschiebenden Gleichgewichtslage von Natrium als Beispiel für ein Alkalimetall und den an der Sulfatierung beteiligten Elementen Chlor und Schwefel
a) Na-Salze und die Chlor-Spezies; b) Na-Salze und die Schwefel-Spezies
(Temperatur nach rechts fallend. Zugrundegelegte Abgaszusammensetzung: 7% O₂, 17% H₂O, 11% CO₂, 1400 mg/m³ HCl, 590 mg/m³ SO₂, 610 mg/m³ NaCl)

Wegen der Bedeutung für die Geschwindigkeit der Sulfatierung ist dieses Gleichgewicht im Anhang A 3 etwas detaillierter mit dem Bereich der in der Praxis vor den Überhitzern gemessenen SO₂- und SO₃-Anteile dargestellt. Das für die direkte Korrosionswirkung des Abgases wichtige Deacon-Gleichgewicht ($2 \text{ HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) beginnt sich erst im Verlauf des 3. Zuges sich in Richtung des elementaren Chlors zu verschieben. Im Gleichgewicht beträgt der Anteil an Cl₂ bei der Temperatur der Rohroberfläche der End-Überhitzer (450°C) nur 0,6% der Summe von HCl und Cl₂ (vgl. Anhang A 4).

5.5.2 Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung durch SO₂

Im Labor wurden analog zu der Untersuchung der Diffusionsabscheider Versuche zur Reaktionskinetik der Sulfatierung durchgeführt, wobei anstelle des Denuders ein kurzes Bett von Natriumchlorid (0,1-0,125 mm Korngröße) eingesetzt wurde. Das Gasgemisch bestand aus Luft mit 15% H₂O, 500 mg/m³ SO₂ und zusätzlich bei den Versuchen zum Einfluss von HCl 1300 mg/m³ HCl.

Weil in HCl-haltiger Atmosphäre gearbeitet wurde, ließ sich die Umsetzung nicht direkt durch Messung des freigesetzten HCl verfolgen, vielmehr wurden die einzelnen Versuche nach definierter Zeit gezielt abgebrochen und die Zusammensetzung des Salzes untersucht. Der Umsetzungsgrad wurde anhand der Menge des bei der Sulfatierung gebildeten Natriumsulfats ermittelt und die Plausibilität anhand der Veränderung des Chloridgehalts geprüft. Der lineare Anstieg des Umsetzungsgrads mit der Zeit zeigte, dass in den untersuchten Zeiträumen keine Sättigung hinsichtlich der Sulfatierung aufgetreten war.

Aufgrund der linearen Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration in der Versuchsatmosphäre erwies sich die Reaktion als pseudo-erster Ordnung bezüglich SO_2 . Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 und Tabelle 17 dargestellt.

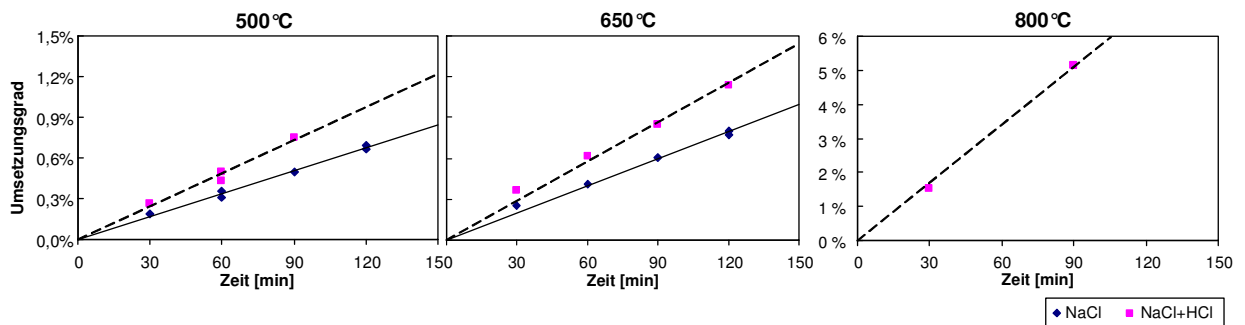


Abbildung 33: Umsatz bei den Versuchen zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Sulfatierung von NaCl

Tabelle 17: Experimentell ermittelte Reaktionsraten der Sulfatierung von NaCl und CaCl_2 (Feststoff)

Reaktionsraten k in $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$			
	500 °C	650 °C	800 °C
NaCl	$2,1 \cdot 10^{-03}$	$2,5 \cdot 10^{-03}$	n.b.
NaCl + HCl	$3,0 \cdot 10^{-03}$	$3,6 \cdot 10^{-03}$	$2,1 \cdot 10^{-02}$
$\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$	n.b.	$8,1 \cdot 10^{-03}$	n.b.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit den Diffusionsabscheidern unter sauerstofffreier Atmosphäre bewirkte in feuchter Luft die Anwesenheit von HCl eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als ein Drittel. Bei 800 °C, also einer Temperatur, die knapp unter dem Schmelzpunkt von NaCl liegt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit fast 6 mal so groß wie bei Temperaturen, wie sie im Bereich der Überhitzer (600 °C) vorkommen. Das weist darauf hin, dass eine Sulfatierung durch SO_2 im Flugstrom nur im ersten Zug in nennenswertem Maß zu erwarten ist, auch wenn hier die thermodynamischen Gleichgewichte mehr auf der Seite der Chloride liegen.

Da die Sulfatierung eine Oberflächenreaktion ist, lassen sich nur flächenbezogene Reaktionsraten miteinander vergleichen. Daher können von den in der Literatur verfügbaren Daten zum Vergleich am ehesten die Ergebnisse von [Boonsongsup, 1997] herangezogen werden. Die Autoren ermittelten für NaCl in feuchten SO_2 -haltigen Gasgemischen eine Reaktionsrate k von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{min})$ bei 500 °C, dabei war in den dem Abgas von Verbrennungsanlagen entsprechenden Gasgemischen keine Abhängigkeit von der Sauerstoff- oder der Wasserkonzentration zu beobachten. Dieses Ergebnis liegt etwas niedriger als die von uns ermittelten Werte. Wenn die von anderen Arbeitsgruppen (z. B. [Matsuda, 2005]) als massebezogen angegebenen Reaktionsraten anhand der angegebenen Korngrößenverteilung und der Annahme würfelförmiger Partikel umgerechnet werden, liegen sie in der selben Größenordnung wie die im Rahmen des Vorhabens ermittelten Werte ebenso wie die von [Fielder, 1984] für die Untersuchung an Einkristalloberflächen angegebenen Ergebnisse

Die Aktivierungsenergie der Reaktion ist im Temperaturbereich von 500 bis 650 °C mit rund 14 kJ/Mol gering. Eigene Auswertungen der bei 500°C und 600°C durchgeführten Versuche bestätigten eine geringe Aktivierungsenergie. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie wird in der Literatur davon ausgegangen [Fielder, 1984; Boonsongsup, 1997; Matsuda, 2005], dass die Physisorption von SO₂ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei. Diese Annahme kann aber nicht erklären, warum die Anwesenheit von HCl die Reaktion deutlich beschleunigt.

Bei 800 °C wurde eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt, als sich aus der wegen der geringen Aktivierungsenergie geringen Temperaturabhängigkeit ergibt. Auch [Matsuda, 2005] beschreibt einen Sprung in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von 650 °C (923 K). Für Temperaturen oberhalb 650 °C geben die Autoren in einer anderen Veröffentlichung eine Aktivierungsenergie von 90 kJ/Mol an, was eine starke Temperaturabhängigkeit bedeutet [Ozawa, 2003]. Abbildung 34 zeigt die von der Arbeitsgruppe von Matsuda erarbeiteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der Arrhenius-Darstellung. [Iisa, 1999] führen die im Bereich hoher Temperaturen ebenfalls hohe Sulfatierungsgeschwindigkeit von KCl auf eine schnelle Reaktion in der Gasphase zurück. Dies kann für NaCl analog angenommen werden, weil bei Temperaturen oberhalb von 650 °C merkliche Anteile des Salzes flüchtig sind. Im Abschnitt 5.5.3 wird die Verteilung der gasförmigen und festen Anteile einiger Chloride beschrieben.

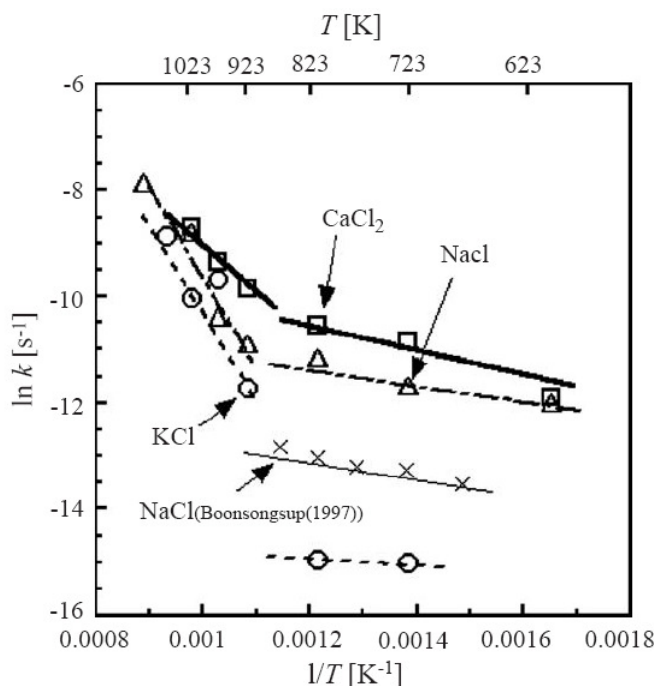


Abbildung 34: Arrhenius-Darstellung der von [Matsuda, 2005] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Sulfatierung von NaCl, KCl und CaCl₂

5.5.3 Gasförmige Anteile von chloridischen Salzen in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei den hohen Temperaturen im Feuerraum und im ersten Teil des Kessels liegen große Anteile von Salzen, insbesondere von Chloriden gasförmig vor. Diese Anteile lassen sich

mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht direkt messen. Daher ist der Verlauf der Dampfdruckkurve wichtig für Überlegungen zu Transport- und Reaktionsmechanismen.

Die Sättigungsdampfdrücke von Reinstoffen lassen sich anhand ihrer thermodynamischen Daten berechnen. Da die Dampfdrücke über Gemischen immer niedriger liegen als über den Reinsubstanzen, können die maximal kondensierbaren Anteile verdampfender Salze anhand der Dampfdruckkurven und den im Abgas typischerweise vorliegenden Gesamtkonzentrationen berechnet werden. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse solcher Berechnungen mit dem Programmpaket FactSage® für die Chloride von Natrium, Kalium und Blei wiedergegeben.

Tabelle 18: Beispielrechnung für kondensierbare Salzfrachten auf dem Abgasweg (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
ΔT [°C]		150	150	80	70	110	140	90	
ΔNaCl [mg/m ³]	673	< 1	602	64	5	1	< 1	< 1	
ΔKCl [mg/m ³]	170	< 1	110	47	11	2	< 1	< 1	
ΔPbCl_2 [mg/m ³]	42	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	42	< 1	

Messungen der Summe von NaCl und KCl, gemessen an der MVA Hamburg-Borsigstraße von Fa. Vattenfall [Grundmann, 2007], zeigen real eine brauchbare Übereinstimmung mit den theoretischen Werten (Abbildung 35).

Den Berechnungen zufolge liegen Natrium- und Kaliumchlorid im ersten Zug gasförmig vor, sie kondensieren bzw. desublimieren aber vor Erreichen der Überhitzer fast vollständig. Bei den im Verhältnis zu Natriumchlorid geringen Konzentrationen von Bleichlorid im Abgas bleibt dieses bis in den Temperaturbereich der Vorüberhitzer gasförmig, es ist also nur an den Wänden der Verdampfer- und der ersten Vorüberhitzer mit der Kondensation von Bleichlorid zu rechnen. Dementsprechend sind die Beläge der Endüberhitzer regelmäßig arm an Bleiverbindungen. Im Gegensatz dazu kann es an Verdampferwänden zur Anreicherung kommen und diese zur Schmelzphasenkorrosion unter Beteiligung bleihaltiger Eutektika führen (Korrosionsmechanismus III nach Tabelle 2, z. B. [Husemann, 1992; Spiegel, 1999; Spiegel, 2003]).

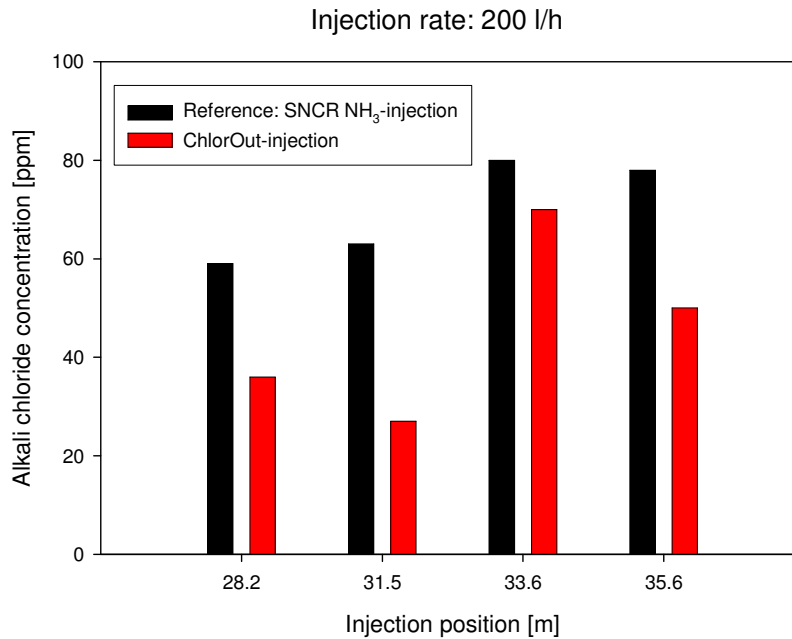


Abbildung 35: Alkali-Chloride gemessen in der MVA Hamburg-Borsigstraße bei Versuchen mit und ohne Injektion des Additivs „ChlorOut“ (Dosierung im 1. Zug, Messung 2.Zug) [Grundmann, 2007]

Die Anteile gasförmiger Salze im beprobten Abgas ließen sich auch mit dem Prinzip der Verdünnungssonde nicht korrekt ermitteln, weil das Verdünnungsverhältnis aus praktischen Gründen auf Werte unter 10 begrenzt werden musste, aber beispielsweise der Sättigungsdampfdruck von NaCl im ersten Zug zwischen der Probenahmetemperatur (> 850 °C) und der Maximaltemperatur des verdünnten Gases (300 °C) um den Faktor 1000 abnimmt.

6 Diskussion

Auf der Basis der bisherigen Literatur zeigten sich die Halogenide:

- Fluor
- Chlor
- Brom

als die relevante Spezies für die Hoch-Temperatur-Korrosion. In abfallbefeuerten Anlagen kann Chlor im weit überwiegenden Maße an der Korrosionsfront gefunden werden. Der gelegentlich diskutierte Einfluss von Brom als HBr wurde untersucht, aber wegen der sehr geringen Konzentration als nicht relevant eingestuft.

Im Bezug auf Chlor ist sowohl ein Einfluss von

- organischen Chloriden und
- anorganischen Chloriden

denkbar. Von den organischen Chloriden ist in dieser Arbeit stellvertretend Chloressigsäure untersucht worden und ebenfalls (wie HBr) aufgrund der sehr geringen Konzentration als nicht relevant für die Korrosion befunden worden.

In diesem Projekt liegt der Focus auf den gasförmigen Spezies. Bezug nehmend auf die Hauptspezies, die im Belag gefunden werden und dem Chlor als Kationen bzw. Bindungspartner dienen können, sind die folgenden Chloride von Bedeutung:

- HCl, NaCl, KCl
- MgCl₂, CaCl₂
- ZnCl₂, PbCl₂, SiCl₄.

Um aggressiv reagieren zu können, muss das Chlor von den Kationen abgespalten werden. Da in Abhängigkeit von der Zeit die Kationen vermehrt als Sulfate statt als Chloride vorliegen, wird der Sulfatierungsreaktion eine herausragende Bedeutung beigemessen.

Somit erwiesen sich von den untersuchten Abgasbestandteilen die Schwefeloxide, Chlorwasserstoff und als Chlorid gebundenes Chlor als relevant für das Korrosionsgeschehen an Überhitzerrohren.

SiCl₄ trat nur in so geringen Konzentrationen oder nicht auf, dass es als nicht direkt in relevantem Maß korrosionswirksam angesehen wird. Da HCl als alleinige Ursache für die in der Praxis beobachteten hohen Korrosionsraten nicht in Betracht kommt (s. Abbildung 2) hat sich die Bedeutung der Sulfatierung Chlorid-haltiger Aerosole (hier als feste und flüssige Partikel sowie Gase) als die Schlüssel-Reaktion des Korrosionsprozesses gezeigt.

6.1 Sulfatierung im normalen Anlagebetrieb

Die als Chlorquelle im Korrosionsmodell der aktivierten Oxidation wichtige Sulfatierung chlorid-haltiger Partikel wurde anhand des Verlaufs der SO_x -Konzentrationen entlang des Abgasweges nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Dazu wurde die Differenz der an 2 (teilweise 3 oder 4) Probenahmestellen zeitgleich gemessenen SO_x -Konzentrationen im Zusammenhang mit den gleichzeitig ermittelten HCl-Konzentrationen ausgewertet. Abbildung 36 zeigt beispielhaft typische Verläufe der Anteile von HCl und SO_2 an der Summe der beiden Gase und den jeweils ermittelten Umsatz durch Sulfatierung von Chlorid-haltigen Partikeln bzw. Belägen.

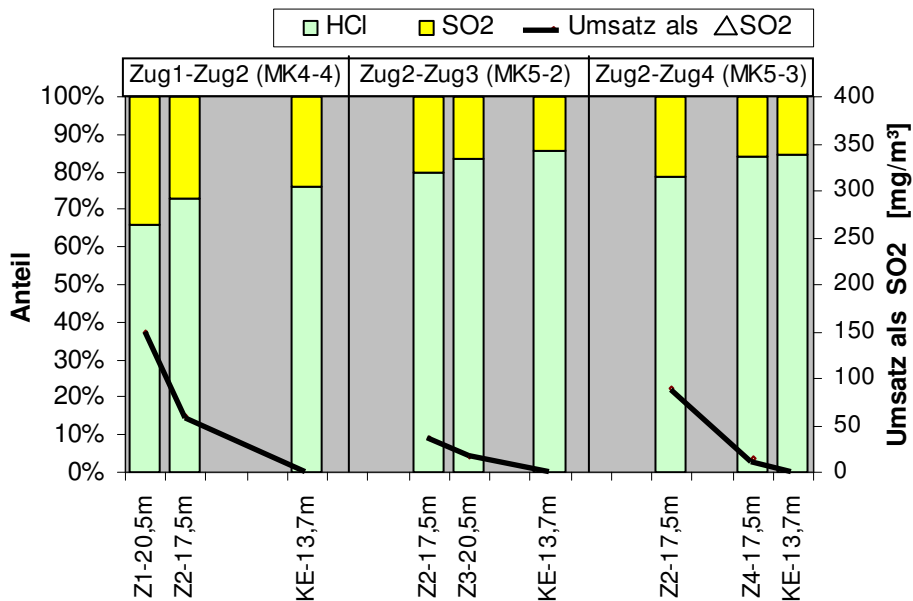


Abbildung 36: Typische Verläufe des Verhältnisses von SO_2 und HCl und des Sulfatierungsumsatzes zwischen den Probenahmestellen (Einzelproben)

Dabei ist als ein wichtiges Ergebnis festzustellen, dass der Umsatz von Chloriden durch Sulfatierung bis zur Mitte des zweiten Kesselzugs mehr als doppelt so hoch war wie der Umsatz im weiteren Kesselverlauf. Die Einzelwerte des zwischen den Probenahmestellen ermittelten Umsatzes schwanken allerdings erheblich, was sowohl durch die unvermeidlich auftretenden Konzentrationsschwankungen im Abgas als auch teilweise durch die Messunsicherheit aufgrund der zwangsläufig indirekten Bestimmung über Konzentrationsdifferenzen bedingt ist. Abbildung 37a zeigt beispielhaft die Mittelwerte der Umsätze zwischen dem Kesselende und den Probenahmestellen in den Zügen Z1 bis Z4. Aus den bei den jeweiligen Probenahmen ermittelten Umsätzen und dem Mittelwert der an der Referenzmessstelle Z2-17,5m gemessenen HCl- und SO_2 -Konzentrationen lässt sich ein normierter Verlauf der Konzentrationen von HCl und SO_2 im Kessel berechnen. Daraus ergeben sich die mittleren Umsätze zwischen den einzelnen Zügen (Abbildung 37b)

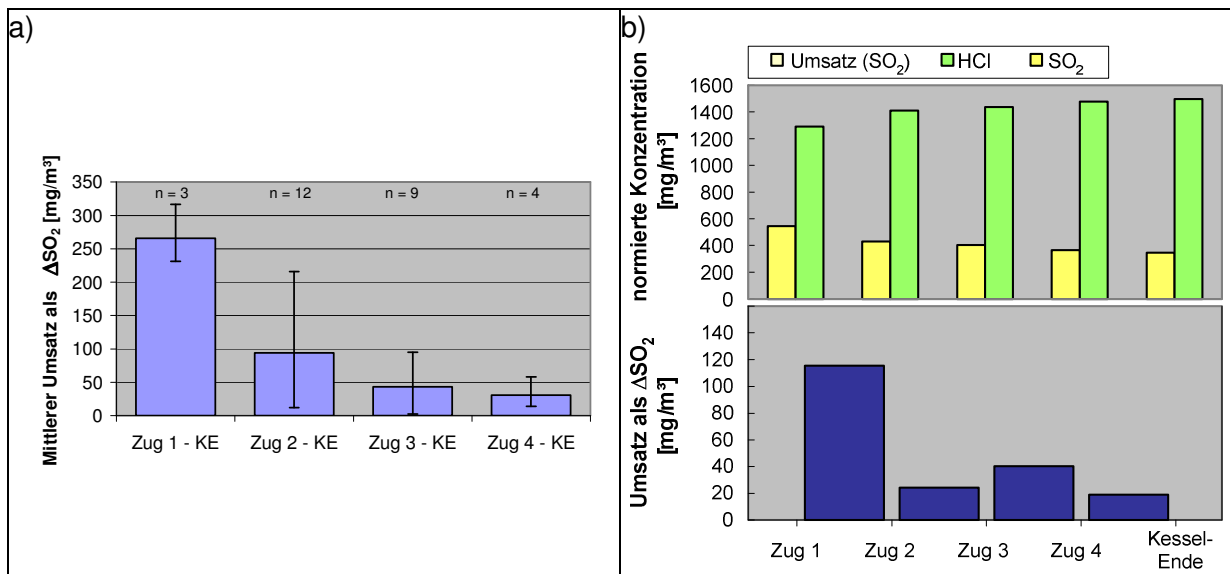


Abbildung 37: Mittlerer Umsatz durch Sulfatierung ausgedrückt als Veränderung der SO₂-Konzentration
a): ab der jeweiligen Probenahmestelle bis zum Kesselende bei normalem Anlagenbetrieb, (Fehlerbalken: jeweils Minimal- und Maximalwert)
b): Verlauf der gemittelten und auf Zug 2 normierten HCl- und der SO₂-Konzentration im Kessel und daraus berechneter Umsatz zwischen den Zügen als ΔSO_2

Die Abnahme des Sulfatierungsumsatzes im Verlauf des Kessels muss auf der mit der Abnahme der Temperatur im Kesselverlauf sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit beruhen, weil nach dem Strahlungsteil das Reaktionsgleichgewicht ganz auf Seite der Sulfate liegt und auf der großen Fläche der Wärmetauscherrohre ein großes Angebot nicht vollständig sulfatierter Partikel besteht. Wenn sich diese Gleichgewichte schnell einstellen, müsste der am Kesselende anfallende Staub praktisch vollständig sulfatiert sein. Die Praxis zeigt, dass der im Abgas enthaltene Staub beim Austritt aus dem Kessel $\approx 20\%$ Chlorid enthält, also keineswegs das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hat.

Daher ist die mit der Temperatur abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit die Ursache für die Beobachtung im Kesselverlauf abnehmender Umsätze der Sulfatierung.

Nach [Lisa, 1999] findet die Sulfatierung von KCl als einem der relevanten Alkalihalogenide im Temperaturbereich von 1100°C – 900°C in einer schnellen Gasphasenreaktion statt. Unter diesen Bedingungen reichen wenige Sekunden Verweilzeit für das Erreichen des im Gleichgewicht möglichen Sulfatierungsgrads aus. Unter diesen Bedingungen ist allerdings der maximale Umsatz durch die Lage des Reaktionsgleichgewichts begrenzt, das bei hohen Temperaturen auf Seite des Chlorids liegt. Anhand der aus der Literatur entnommenen und selbst ermittelten Reaktionsraten lässt sich sowohl abschätzen, wie groß der Sulfatierungsumsatz im Flugstrom ist, als auch wie sich der Umsatz an den auf Oberflächen abgelagerten Partikeln im Verlauf des Kessels ändert.

Für die Abschätzung der Sulfatierung von auf Rohroberflächen deponierter Partikel müssen einige Annahmen hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Oberfläche und hinsichtlich des Chloridanteils in den Belägen getroffen werden. Bei der Auswertung zahlreicher

Belagsuntersuchungen (s. Abbildung 38) zeigte sich, dass die Beläge auf Überhitzerrohren im Mittel 3,5 % Chlor und die Beläge auf Economiserrohren etwa 6 % Chlor enthalten [Harpeng, 2006]. Die Streubreiten der Einzelmessungen waren jedoch groß.

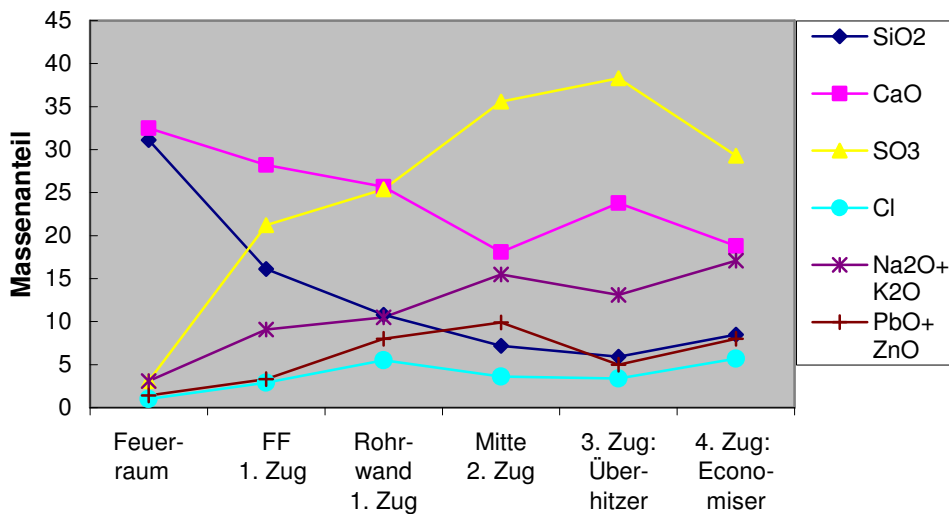


Abbildung 38: Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel)
 Mittelwerte einer Vielzahl von Belagsuntersuchungen an verschiedenen abfallbefeueten Kesseln. Daten aus [Harpeng, 2006]

Für die o.g. Abschätzung wurde daher davon ausgegangen, dass auf einer weitgehend sulfatierten und damit chloridarmen Unterlage eine relativ dünne Schicht kleiner Partikel (10 µm) frisch abgelagert wurde. Als zur Sulfatierung zur Verfügung stehende Oberfläche wurde die Oberfläche der im Flugstrom mitgeführten bzw. der abgelagerten Partikel, die über die Korngröße abgeschätzt wurde, angesetzt. Für die Rechnung wurde der Kessel in 8 Zellen unterteilt, in denen jeweils die mittlere Temperatur des Abgases und der Wand als Reaktionstemperatur angenommen wurde. Die Randbedingungen und Details zu den getroffenen Annahmen sind im Anhang A 6 dargestellt, Tabelle 19 zeigt einen Ausschnitt der Randbedingungen

Tabelle 19: Übersicht zu den Randbedingungen der Abschätzung des Sulfatierungsumsatzes

	Temperatur Abgas (Flugstrom)	Temperatur (Rohr-) Wand	Lage Glgw. Sulfatierung	NaCl Staubkonz.	Schichtstärke	Volumen	Fläche Wand + Schotten; 3.+ 4. Zug: Rohrbündel
	°C	°C		g/m ³	mm	m ³	m ²
Zug 1-1 Anfang-Mitte	1050	700	0	0,67	0,01	133,2	149 (VD)
Zug 1-2 Mitte-Ende	900	500	0	0,67	0,01	133,2	149 (VD)
Zug 2-1 Anfang-Mitte	780	500	0,3	0,67	0,01	88,2	185 (VD/ÜH)
Zug 2-2 Mitte-Ende	650	500	1	0,67	0,01	88,2	185 (VD/ÜH)
Zug 3-1 Anfang-Mitte	550	530	1	0,67	0,1	78,8	150 (ÜH)
Zug 3-2 Mitte-Ende	450	400	1	0,67	0,1	78,8	256 (ÜH)
Zug 4-1 Anfang-Mitte	350	300	1	0,67	0,1	78,8	800 (ECO)
Zug 4-2 Mitte-Ende	250	210	1	0,67	0,1	78,8	1234 (ECO)

VD = Verdampfer; ÜH = Überhitzer; ECO = Economizer

Abbildung 39 zeigt die unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik und der Gleichgewichtslage erhaltene Abschätzung der Sulfatierungsumsätze im Kessel.

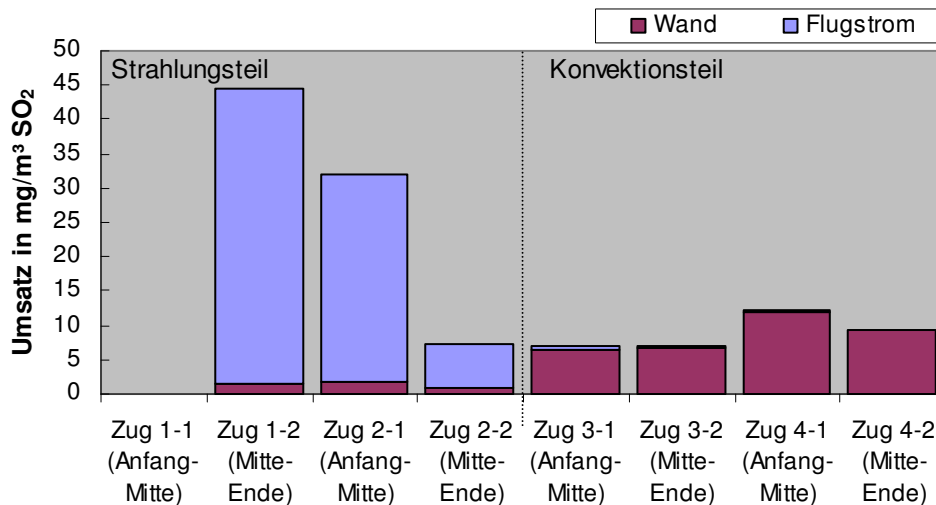


Abbildung 39: Abschätzung des Umsatzes durch Sulfatierung anhand von Daten zur Gleichgewichtslage, Reaktionskinetik, Staubkonzentration und abgelagerten Chloridmengen am Beispiel der Linie 11 des GKS

Der Gesamtumsatz nach dieser relativ groben Schätzung entspricht einer Konzentration von $120 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$. Das ist um etwa den Faktor 2 weniger als der Mittelwert der gemessenen Werte (Abbildung 37a, erste Säule). Angesichts der zu treffenden Annahmen bezüglich der Staubkonzentration, der Reaktionsoberfläche und der z.T. extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten ist das Ergebnis aber als plausibel anzusehen und ermöglicht eine Einschätzung, in welchem Teil des Kessels der Umsatz überwiegend erfolgt. Nachdem im ersten Teil von Zug 1 die Temperatur für die Sulfatierung zu hoch ist, findet der Großteil des Umsatzes in der zweiten Hälfte von Zug 1 und der ersten Hälfte von Zug 2 statt. Diese Strecke entspricht ziemlich genau der Strecke zwischen den Probenahmestellen Z1-20,5m und Z2-17,4m. Im weiteren Verlauf des Kessels ergeben sich nach der Abschätzung in weitgehender Übereinstimmung mit den Messungen deutlich geringere Umsätze. Für eine detailliertere Ausarbeitung, die als Modell der Sulfatierung im Kessel dienen könnte, sind genauere Angaben zu der Oberfläche der an der Reaktion beteiligten Partikel erforderlich und es müsste ein dynamischer Ansatz für die Massenveränderung an den Wärmetauschern durch Deposition und Abreinigung beim Rußblasen gefunden werden. Auf dem bisherigen Stand zeigt die Schätzung aber schon klar, wie groß der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf den Umsatz und auf die Verteilung des Gesamtumsatzes im Kessel auf Strahlungs- und Konvektionsteil ist. Weiterhin zeigt sie, dass ein nennenswerter Umsatz in der Flugphase nur bei den hohen Temperaturen im Strahlungsteil des Kessels erfolgt. Hier aber wird der Reaktionsumsatz durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts begrenzt.

6.2 Einfluss von Betriebsparametern und der Abgaszusammensetzung auf die Sulfatierung

Die vorgenommenen Veränderungen der Betriebsbedingungen zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Veränderung der Abgaszusammensetzung im Kesselverlauf. Untersucht wurde der Einfluss der Feuerlage, weil bei kurzem Feuer mit einem nur geringen Anteil reduzierender Zonen im Brennbett ein höherer Anteil an Alkalichloriden im Abgas erwartet worden war. Der Betrieb mit zu kurzem Feuer gilt als ungünstig, nicht zuletzt, weil dabei das Feuer an der Vorderwand anliegt und die Gefahr der Strahlenbildung durch unzureichende Durchmischung des Abgases höher ist als bei normalem Betrieb. Da sowohl die HCl- und SO₂-Konzentrationen als auch die Umsätze durch Sulfatierung sich nicht signifikant von den Messungen bei normalem Anlagenbetrieb unterschieden, war anhand der Untersuchungsparameter trotz der erheblichen Verschiebung in der Luftzufuhr kein negativer Einfluss der Feuerlage zu erkennen.

Die andere untersuchte Veränderung der Betriebsbedingungen betraf den Anteil an Rezirkulationsgas. Weil die nach der Grobentstaubung im Multizyklon abgenommene Rezirkulationsluft noch den hoch chlorid-haltigen Feinstaub-Anteil enthält, wird ein Teil des partikulär gebundenen Chlorids in die Feuerung zurückgeführt. Die Vermeidung dieser Rückführung könnte zu einer Verminderung der partikelgetragenen Chlorfracht führen. Die starke Verminderung des Rezirkulationsgas-Anteils hatte weder auf die gasförmigen Abgasbestandteile noch auf die Veränderung derselben durch Sulfatierung im Kesselverlauf eine Auswirkung.

Die Abhängigkeit des Sulfatierungsumsatzes von der Abgaszusammensetzung wurde mit Hilfe von Korrelationsanalysen untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

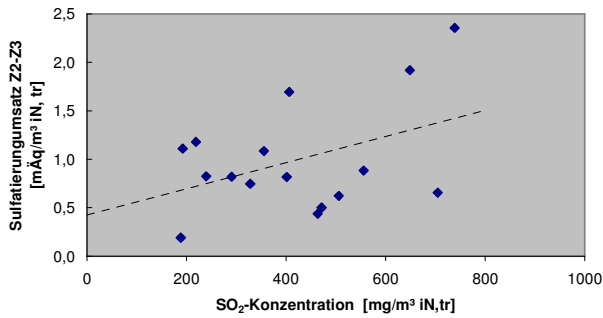
Die Sulfatierungsumsätze waren zu keinem der untersuchten Parameter eng korreliert. Während sich zu der Konzentration von SO₂ und zum Verhältnis von SO₂/HCl noch positive Trends ergaben, war zur HCl-Konzentration überhaupt keine Korrelation zu erkennen. Eine der Ursachen für diesen Befund kann man darin vermuten, dass die Sulfatierung nur geringe Änderungen der HCl-Konzentration verursacht, die HCl-Konzentration aber aufgrund der Schwankungen in der Brennstoffzusammensetzung stark schwankt. Die Messergebnisse wurden im Lauf von über einen langen Zeitraum verteilten Probenahmen gewonnen, so dass die Schwankungen der HCl-Konzentration einen größeren Bereich als den Bereich kurzfristiger Schwankungen abdecken. Ähnlich erklären sich die geringen Korrelationskoeffizienten zur SO₂-Konzentration.

Über die kurzen Zeiträume der Versuche mit Schwefel bzw. Schwefeldioxid als Additiv ergaben sich hingegen so deutliche Korrelationen zwischen HCl und SO₂, dass daraus mit überraschend gutem Erfolg auf den Sulfatierungsumsatz geschlossen werden konnte (s. Tabelle 16).

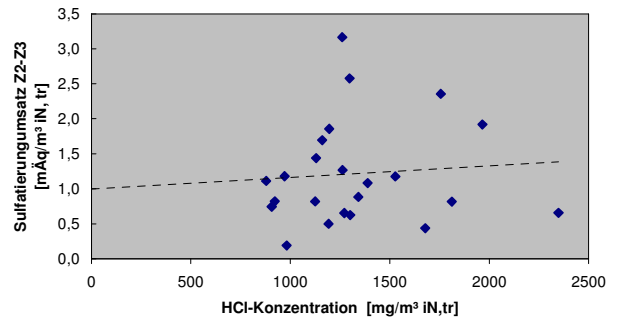
Der Sulfatierungsumsatz zeigt auch zu der HBr-Konzentration einen positiven Trend. Obwohl wegen der geringen HBr-Konzentrationen kein direkter Einfluss auf die Korrosionsra-

ten zu erwarten ist, kann der Brom-Gehalt des Abgases sich indirekt auswirken. Wenn dem Abgas beim Eintritt in den Kessel Bromide enthalten sind, werden diese in das Kristallgitter der beim Abkühlen des Abgases entstehenden Chloride unter Mischkristallbildung eingebaut. In das Kristallgitter von Chloriden eingebautes Bromid führt durch sie dabei entstehenden Gitterstörungen zu einer Erleichterung der Diffusion durch das Gitter. Dadurch kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Sulfatierung steigen.

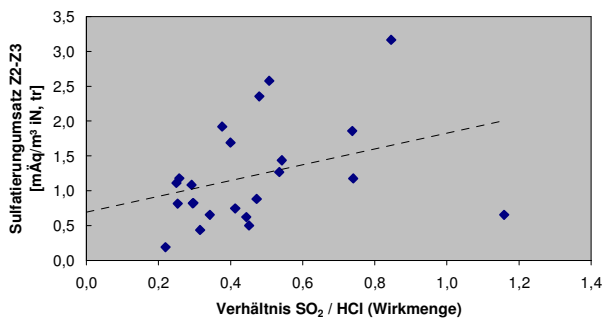
SO₂ R= 0,42



HCl R= 0,08



SO₂/HCl R= 0,35



HBr R= 0,50

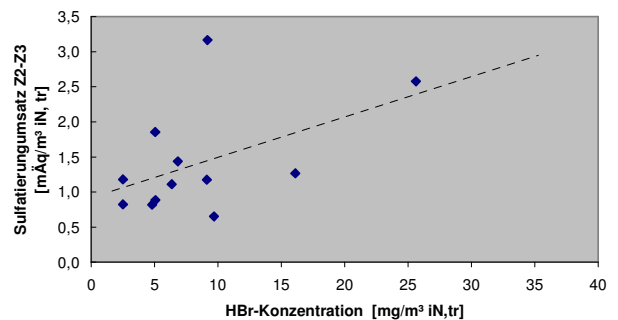


Abbildung 40: Korrelationsanalyse der Sulfatierungsumsätze mit der Abgaszusammensetzung

Die Eingriffsmöglichkeiten auf die Freisetzung von Alkalichloriden in der Feuerung durch Veränderung der Betriebsbedingungen erwiesen sich in der bestehenden Anlage als so beschränkt, dass keine Auswirkung auf die Zusammensetzung der Gasphase beobachtet werden konnte.

6.3 Beeinflussung der Sulfatierung durch Schwefel als Additiv

Anders als die Versuche zur Veränderung der Betriebsbedingungen ergaben die Versuche zur Beeinflussung der Sulfatierung durch Additivzugabe eine klare Verbesserung des Sulfatierungsumsatzes.

Von den verschiedenen Möglichkeiten Additive zur Korrosionsminderung einzusetzen, wurde die Zugabe von elementarem Schwefel zum Brennstoff und die Dosierung von SO₂ in den Feuerraum untersucht, weil sich diese Möglichkeiten an der gegebenen Anlage

sowohl mit vergleichsweise geringem Aufwand realisieren ließen und weil sie nach der Literaturobwertung im Vergleich zum Einsatz silikatischer Additive mehr Erfolg versprechen. Bei beiden Ansätzen konnte im Mittel etwa eine Verdoppelung des Sulfatierungsumsatzes erreicht werden.

Sowohl bei der Zugabe von Schwefel als Pellets in den Brennstoff als auch bei der Dosierung von SO₂ stieg beim Anstieg der SO₂-Konzentrationen im Abgas auch die HCl-Konzentration an, was beim Umsatz von Chloriden mit SO₂ unter Freisetzung von HCl zu erwarten war. Die an Kesselende gemessene HCl-Konzentration ergibt sich aus der Addition des direkt in der Feuerung freigesetzten HCl und des durch die Sulfatierung entstandenen HCl. Weil die Freisetzung von HCl in der Feuerung brennstoffbedingt erheblich schwankt, ist die Korrelation zwischen den am Kesselende gemessenen HCl- und SO₂-Konzentrationen von den HCl-Schwankungen überlagert. Dennoch ergab sich bei den Versuchen mit Schwefel als Additiv aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ein Maß für den Umsatz durch Sulfatierung über den gesamten Kessel und damit zusätzliche Information zu den Ergebnissen der Messungen an den Zügen 2 und 3, die naturgemäß nur die Vorgänge in Bereich der Endüberhitzer abbilden können. Der große Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden zeigt, dass der überwiegende Teil des HCl unabhängig vom SO₂ in der Feuerung entsteht. Die Korrelationsanalyse ermöglicht es, ohne großen messtechnischen Aufwand das Ausmaß der Sulfatierung im Kessel abzuschätzen

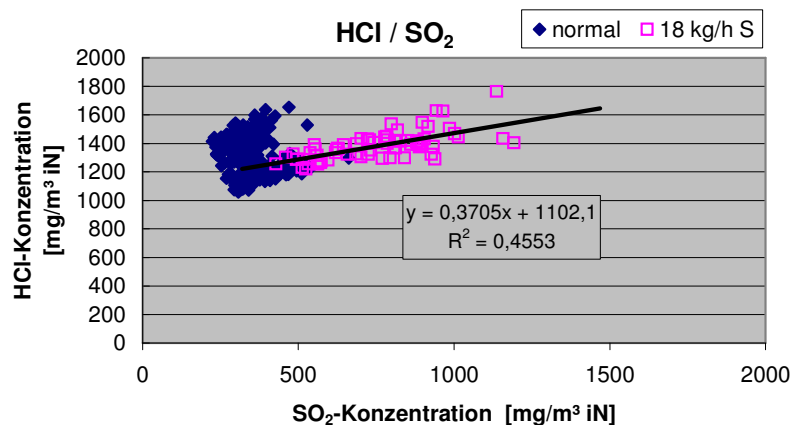


Abbildung 41: Beispiel für die Korrelation der HCl und SO₂-Konzentrationen am Kesselende (Dosierung von 18 kg/h Schwefel mit dem Brennstoff, R= 0,65)

Ein Vergleich der über die Untersuchung der Gasphase erhaltenen Umsätze mit den ersten Ergebnissen der Partikelanalyse (Vorhaben EU13) zeigte, dass sich Unterschiede im Sulfatierungsumsatz auch in der Zusammensetzung des Feinstaubes widerspiegeln (vgl. Tabelle 20). Das bedeutet, dass ein Teil des durch Additivzugabe zusätzlich erreichten Umsatzes tatsächlich in der Flugphase erfolgt und nicht nur vorhandene Beläge verstärkt sulfatiert werden.

Im Gegensatz zu der Auswertung der Gasanalysen, die den geringsten Umsatz durch Sulfatierung bei der höchsten Schwefel-Dosierung ergeben hatten, verlaufen die Verhältnisse von Schwefel zu Chlor in den Partikeln wie erwartet parallel zu den Dosieraten des Additivs.

Tabelle 20: Partikelgetragene Schwefel- und Chlorkonzentrationen und das Verhältnis von S/Cl an der Probenahmestelle Z2-17,5m während der Dosierung von Schwefel-Pellets im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb (Ergebnisse aus EU13, Angabe in mÄq/m³)

	0 kg/h S (Mk5-5)	31 kg/h S (MK5-8)	18 kg/h S (Mk5-9)	12 kg/h S (MK5-10)
Feinstaub <10 µm				
[Cl] in mÄq/m ³	4,4	2,4	5,7	3,5
[S] in mÄq/m ³	1,4	1,8	3,1	1,7
S/Cl	0,30	0,78	0,54	0,48
Umsatz Z2-17,5m-Z3-20,5m in mÄq/m ³	0,4	0,7	1,7	2,5
Umsatz gesamt nach Korrelations- analyse in mÄq/m ³	-	3,0	7,6	6,9

Obwohl die Dosieraten mit bis zu 31 kg/h Schwefel entsprechend ≈ 4 kg/t Abfall teilweise hoch waren konnte es nicht erreicht werden, dass der überwiegende Teil der partikelgetragenen Chloride im Flugstrom sulfatiert wurden. Höhere Dosieraten sind abgesehen von den Kosten wegen der Grenzen der Aufnahmefähigkeit der Abgasreinigung im GKS nicht realisierbar. Entsprechend der auch während der Dosierung schwefelhaltiger Additive immer noch hohen Chlorid-Anteile in den Partikeln war es nicht möglich, die Sulfatierung in den Überhitzerbelägen zu verringern. Dem entsprechend konnte auch keine Veränderung der Signale einer Korrosionssonde, die im Rahmen des Projekts EU 19 zeitgleich zu den Additiv-Versuchen in dem untersuchten Kessel betrieben wurde, festgestellt werden.

Mit Schwefel als Additiv konnte am GKS somit keine wesentliche Verbesserung der Sulfatierung im Flugstrom und auch keine merkliche Verminderung der Korrosionsraten erzielt werden. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Sulfatierung im Flugstrom aus reaktionskinetischen Gründen im ersten Zug erfolgen müsste (s. o.). Dort liegt bei der gegebenen Abgaszusammensetzung aber das Gleichgewicht zu weit auf der Seite der Chloride. Dieser Befund steht nicht im Gegensatz zum erfolgreichen Einsatz schwefelhaltiger Additive in Biomasseverbrennungsanlagen, weil dort die Chlorkonzentrationen weitaus geringer sind, mithin sich über das Verhältnis Schwefel zu Chlor die Gleichgewichtslage wesentlich weiter verschieben lässt.

Auch bei der Dosierung von SO₂ blieb das Verhältnis von Schwefel zu Chlor in den Partikeln < 10µm bei 0,55 im Mittel der drei Versuche.

Für die Praxis bedeutet das, dass im Fall des GKS auch bei Verbesserung der Sulfatierungsbedingungen das Aerosol im Flugstrom kaum für einen korrosionsarmen Betrieb ausreichend weit sulfatiert werden kann.

Damit müssen andere Wege beschritten werden, um die Ablagerung Chlorid-haltiger Partikel auf den Überhitzerrohren zu vermeiden.

6.4 Folgerungen und weitere Schritte

Nachdem es nach den o.g. Ergebnissen wenig realistisch erscheint, durch Verstärkung der Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel im Flugstrom die Abscheidung auf den Überhitzerflächen zu vermeiden, sind von den eingangs erwähnten Möglichkeiten noch die Veränderung des Feuerraums und die Abscheidung der Partikel vor dem Überhitzer verblieben. Das Schema aus Abbildung 7 nimmt damit folgende Gestalt an:

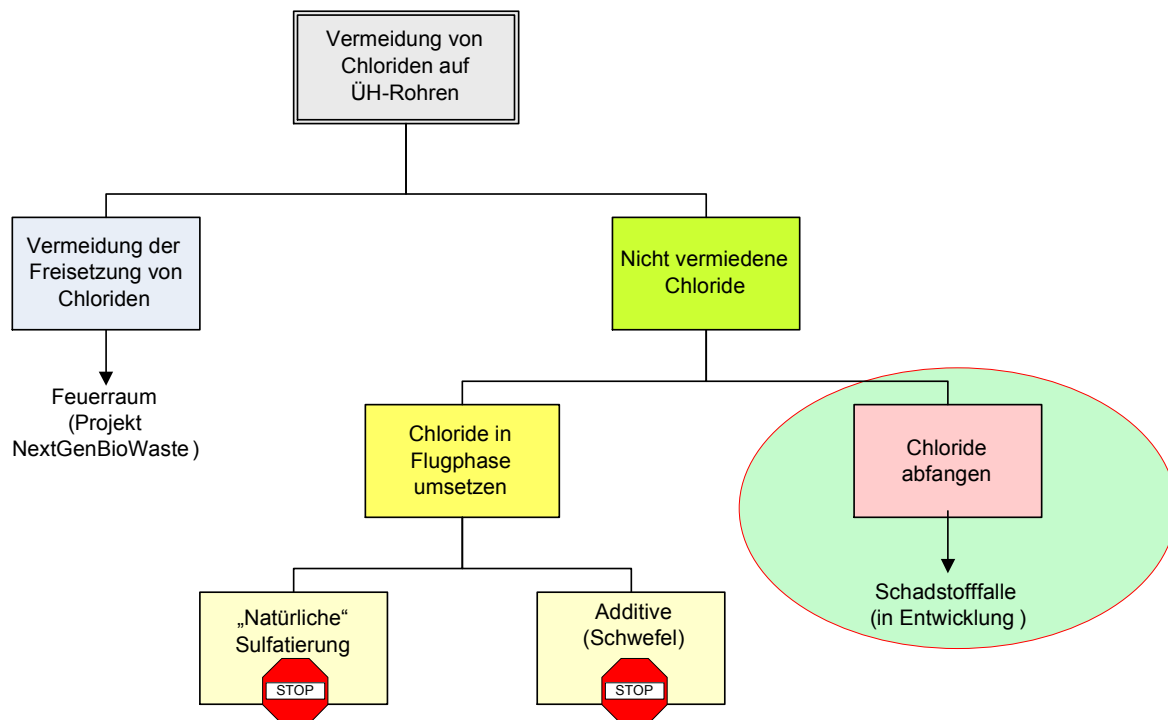


Abbildung 42: Verbleibende Möglichkeiten um die Abscheidung Chlorid-haltiger Partikel auf Überhitzerrohren zu vermeiden

Einer der verbliebenen Wege ist nach dem in Abbildung 42 dargestellten Schema die Vermeidung bzw. Minimierung der Freisetzung bzw. Bildung von Alkalichloriden im Feuerraum. Hierzu müsste die der Feuerraum so gestaltet sein, dass möglichst große Bereiche des Brennbetts understöchiometrisch mit Verbrennungsluft versorgt werden. In dem dadurch erzielten Bereich reduzierender Bedingungen sollte dann entsprechend Abbildung 23 das im Brennstoff enthaltene Chlor überwiegend als HCl und nur in geringem Maß als Alkalichlorid freigesetzt werden. Feuerräume, die bei geeigneter Fahrweise dieser Forderung nahe kommen, sind beispielsweise Gleichstromfeuerungen. Das Erarbeiten und Erproben neuartiger Feuerungskonzepte zielt naturgemäß eher auf Erkenntnisse für den Neubau von Anlagen oder für grundlegende Umbauten und ist in erster Linie keine Lösung für bestehende Anlagen. Als Grundlage sind umfassende thermodynamische und kinetische Betrachtungen der Vorgänge im Brennbett und im Feuerraum erforderlich.

In bestehende Anlagen nachrüstbar ist die nach dem genannten Schema noch verbleibende Möglichkeit, nämlich das Abfangen von Chlorid-haltigen Partikeln. Die bislang den Überhitzern vielfach vorgeschalteten Schutzverdampfer haben überwiegend die Funktion die Abgastemperatur vor Eintritt in den Überhitzer so weit abzusenken, dass dieser bei geringeren Temperaturdifferenzen zwischen Rohrwand- und Abgastemperatur betrieben

werden kann. Um Verschmutzung zu vermeiden, werden sie mit großen Rohrabständen gebaut. Das von [Müller, 2006] vorgestellte Konzept einer „Schadstofffalle“ sieht hingegen ein als Vorwärmer betriebenes Rohrbündel mit enger Teilung vor, das als Senke für Partikel und für kondensierbare Abgasbestandteile wirkt (s. Abbildung 43). Parallel zur Entwicklung dieses Konzepts wurde die Möglichkeit zur Abreinigung der Schadstofffalle entwickelt. Ein Test des Konzepts „Schadstofffalle“ am GKS ist in Planung.

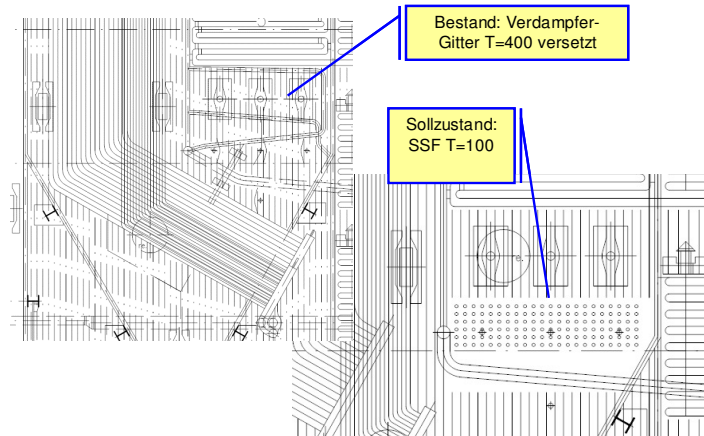


Abbildung 43: Konzept einer Schadstofffalle im Übergang 2.-3. Zug (Ausschnitte aus der Schnittzeichnung von Istzustand und Planung)

Die bei der Darstellung der Ergebnisse gezeigten Messungen während des Rußblasens werden zusammen mit den zugehörigen Partikeluntersuchungen zu den Informationen über den Aufbau und die Abreinigung von Belägen im Kessel beitragen und so eine Bilanz ermöglichen. Damit kann das oben vorgestellte Modell zur Sulfatierung ausgebaut werden.

Die Bedeutung der Sulfatierung als Quelle von aktivem Chlor im Korrosionsvorgang an Überhitzern wurde im Vorhaben EU 19 nachgewiesen, indem eine im Kessel installierte Korrosionssonde gezielt mit NaCl-Aerosol beaufschlagt wurde. Dabei war ab Beginn der NaCl-Dosierung ein Anstieg des Korrosionssignals zu beobachten. Nach Beendigung des Versuchs war sowohl eine klar erkennbare Na_2SO_4 -Schicht im Einflussbereich der Aerosolquelle als auch ein Anwachsen der am Rohr anliegenden Eisenchlorid-Schicht festzustellen.

Dennoch ist das bisherige Modell der durch elementares Chlor aktivierten Oxidation („HT-Chlor-Korrosion“) ist bei eingehender Betrachtung in einigen Punkten nicht stimmig:

- die Annahme, dass bei der Sulfatierung freigesetztes elementares Chlor (Cl_2) den Chlorkreislauf aufrecht erhält, ist unwahrscheinlich, weil im feuchten Gas im relevanten Temperaturbereich HCl thermodynamisch stabiler ist. Da zudem nach [Fielder, 1984] die Sulfatierungsreaktion in trockenem Gas, bei der Cl_2 als Reaktionsprodukt auftritt, um den Faktor 10 langsamer abläuft als in feuchtem Gas mit HCl als Reaktionsprodukt, ist zu erwarten, dass HCl als Reaktionsprodukt weit überwiegt. Weder [Fielder, 1984] noch [Matsuda, 2005] konnten bei ihren Versuchen zur Sulfatierungsreaktion in feuchten Gasgemischen elementares Chlor als Reaktionsprodukt feststellen.

- HCl allein und damit auch gasförmig bei der Sulfatierung freigesetztes HCl kann in den im Abgas auftretenden Konzentrationen die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten nicht allein erklären [Spiegel, 2006]
- Aufgrund der vergleichsweise offenen Porenstruktur der äußeren Belagschichten, die nur ein geringes Hindernis für die Gasdiffusion darstellt [Harpeng, 2006], muss die innere Schicht die erforderliche Barriere für O₂ darstellen. Die Eisenchloridschicht an der der Rohroberfläche ist nur stabil, wenn im Fließgleichgewicht extrem niedrige Sauerstoffkonzentrationen auftreten. Solange Gasdiffusion als der Transportmechanismus durch diese Schicht angenommen wird, ist es nicht plausibel, dass diese für das im Vergleich zu Cl₂ und FeCl₂ bzw. FeCl₃ kleine Sauerstoffmolekül schlechter durchlässig ist als für die genannten Verbindungen. Unter der Annahme von Transportprozessen im Festkörper ist die Situation anders, weil die Diffusionsprozesse in Festkörpern sehr selektiv sind.

Um die Fragen nach der Bindungsform des aktiven Chlors und nach den im Belag wirkenden Transportmechanismen im Modell der aktivierten Oxidation zu klären, wären Untersuchungen erforderlich, die nicht direkt Aufgabe des Projekts waren und auch nicht mehr im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführt werden können.

Weil entsprechende Messgeräte vor Projektbeginn nicht verfügbar waren, konnten gasförmige Anteile der Alkalichloride und SO₃ nicht online gemessen werden. Mittlerweile ist die Entwicklung von „In Stack“- Spektrometern, die auch im Kessel eingesetzt werden können, weiter fortgeschritten, so dass solche Messungen, die direkte Aussagen erlauben, möglich geworden sind. Mit Hilfe einer direkten on-line Messung der gasförmigen Anteile der Alkali-Chloride erscheint es auch erwägenswert, Untersuchungen zu Additiven, die wie ChlorOut, ACorTech (früher Polarchem) direkt mit den Alkalichloriden reagieren, aufzunehmen. Versuche mit diesen Additiven konnten im Rahmen des Projektes nicht durchgeführt werden.

Weiterführende Arbeiten müssen eine Bestätigung der am GKS gewonnenen Erkenntnisse an anderen Anlagen umfassen, dabei sollten nach Möglichkeit auch Anlagen mit geringen Korrosionsraten einbezogen werden.

Um die o.g. offenen Fragen im Modell der durch Chlor aktivierten Oxidation als Korrosionsursache zu beantworten, müssten gezielte Laborversuche zum Transportmechanismus und zur –kinetik im Belag und zur Kinetik der Sulfatierung durch SO₃ durchgeführt werden. Darauf aufbauend könnte das Korrosionsmodell auf eine quantitative Basis gestellt werden und dann zur Prognose des Korrosionsangriffs dienen.

Damit ergibt sich folgender Bedarf nach weiterführenden praxisorientierten und grundlegenden Untersuchungen:

Tabelle 21: Übersicht über weiterführende Untersuchungen

Aufgabe:	Ziel:
Grundlagen-Untersuchungen:	
Transportmechanismus und -raten für Chlor im Belag	Basis für quantitative Aussagen im Korrosionsmodell
Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung von Chloriden mit SO ₃	Quantitative Bewertung des Einflusses von SO ₃ auf die Sulfatierung
Online-SO ₃ -Messung im Verlauf des Kessels	Quantifizierung des Verhältnisses von SO ₂ zu SO ₃
Online-Messungen von Alkali-Chloriden im Verlauf des Kessels	Quantifizierung des gasförmigen Anteils der Alkali-Chloride
Thermodynamische (und kinetische) Untersuchungen zu den Vorgängen im Feuerraum	Umfassende Erkenntnisse zur primären Vermeidung von korrosionsfördernden Chloriden
Praxis-Untersuchungen:	
Messungen in anderen Anlagen	Bewertung der Übertragbarkeit und Allgemeingültigkeit der am GKS gewonnenen Ergebnisse
Versuche zur Wirkung anderer Additive	Bewertung des Einflusses der Additive auf Belagsbildung und Korrosion

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 Lösungsansätze langjähriger Korrosionsforschung waren insofern unbefriedigend, als dass es nicht möglich ist, an betroffenen Anlagen durch gezielte Maßnahmen die Korrosionsraten unter wirtschaftlichen und betrieblichen Randbedingungen drastisch abzusenken.

Mit diesem Projekt wurde ein neuer Ansatz verfolgt, nämlich durch umfassende Analyse des Abgases auf seinem Weg durch den gesamten Kessel eine valide Datenbasis für Diskussionen adäquater Korrosionsmodelle aufzubauen und daraus 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 das 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, bei dem der Werkstoff von Chlor angegriffen wird. Das gebildete Eisenchlorid diffundiert vom Rohr nach außen und wird an einer Grenzfläche durch eindringenden Sauerstoff zu Eisenoxid und Chlor umgesetzt. Das Chlor diffundiert zurück zur Rohroberfläche und reagiert erneut. Verluste an Chlor werden ausgeglichen durch die sogenannte Sulfatierung chlorid-haltiger Partikel an der Belagsaußenseite. Bei der Sulfatierung wird Schwefeldioxid in die Beläge eingebaut und Chlorwasserstoff, möglicherweise auch 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.

Folgende Punkte wurden im Rahmen des Vorhabens untersucht:

- Umfang der Sulfatierung über den Verlauf des Kessels bei Normalbetrieb
- Ermittlung von Daten zur Reaktionskinetik und zur Gleichgewichtslage
- Einfluss von Veränderungen des Betriebszustandes (Feuerlage, Abgasrezirkulation)
- Beeinflussung der Sulfatierung durch schwefelhaltige Additive.

Die Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel wurde an einem Kessel der thermischen Abfallbehandlungsanlage des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt (GKS) anhand des Verlaufs der Konzentrationen von Schwefeloxiden und Chlorwasserstoff entlang des Abgasweges nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Wegen der brennstoffbedingten Schwankungen der Konzentrationen wurden Sätze zeitgleich durchgeführter Messungen einzeln ausgewertet und die Ergebnisse zusammengeführt (vgl. Abbildung 44).

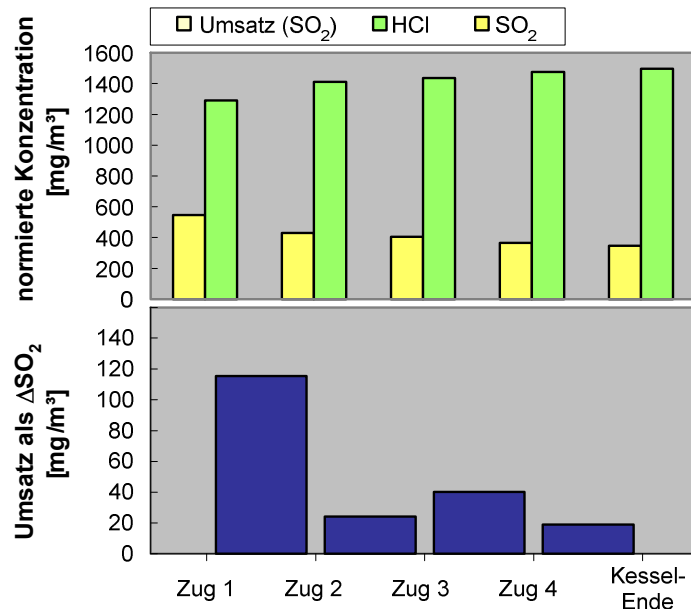


Abbildung 44: Typischer Verlauf der HCl- und der SO₂-Konzentration im Kessel und daraus berechneter Umsatz zwischen den Messstellen als ΔSO₂ (Mittelwerte aus verschiedenen Probenahmen, normiert)

Dabei konnte trotz starker Schwankungen der Einzelwerte ein Bild der Sulfatierung über den Verlauf des Kessels gewonnen werden, das es zuließ, den Einfluss geänderter Betriebsbedingungen und den Einsatz von schwefelhaltigen Additiven zu bewerten. Ergänzend wurden Daten zur Reaktionskinetik erarbeitet und die Lage der beteiligten chemischen Gleichgewichte mit Hilfe thermodynamischer Modellrechnungen (Programmpaket Factsage®) ermittelt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung sinkt im Kessel mit abnehmender Abgastemperatur zunächst schnell ab. Im Bereich der Konvektionswärmetauscher wird diese Abnahme weitgehend kompensiert durch die Zunahme der Wärmetauscherflächen. Insgesamt erfolgt im GKS mehr als die Hälfte des Umsatzes durch Sulfatierung in den ersten beiden Kesselzügen.

Als gegenüber dem Normalbetrieb veränderte Betriebsbedingungen wurden der Betrieb bei „kurzem“ Feuer und bei verringerter Abgasrezirkulation untersucht. Während ein kurzes Feuer, bei dem hauptsächlich der vordere Teil des Rostes zur Verbrennung genutzt wird, als bezüglich der Korrosion ungünstig gilt, könnte sich eine Verringerung der Abgasrezirkulation günstig auswirken, weil die mit dem rezirkulierten Abgas in die Feuerung zurückgeführte Staubfracht entfällt. Trotz des starken Eingriffs in die Anlagenbetriebsweise ließen sich bei keiner der beiden Veränderungen anhand der Abgaszusammensetzung signifikante Auswirkungen auf das Ausmaß der Sulfatierung erkennen.

Hieraus und aus der Tatsache, dass es andere MVA gibt, in denen bei ähnlicher Luftverteilung viel geringere Korrosionsraten auftreten, folgt, dass der Geometrie des Feuerraums und dem Ort der Sekundärluftzugabe, möglicherweise auch der Bewegung des Brennbetts eine höhere Bedeutung zukommt als bisher diskutiert.

Schwefel als Additiv hat nach Angaben in der Literatur korrosionsmindernde Wirkung, weil die Sulfatierung der Staubpartikel im Flugstrom verbessert werde und somit die korrosionsfördernde Sulfatierung in den Belägen zurückgedrängt werden könne. In Versuchen mit verschiedenen Dosieraten von elementarem Schwefel mit dem Brennstoff und bei Dosierung von Schwefeldioxid in den Feuerraum ließ sich zwar der Sulfatierungsgrad des Feinstaubes verbessern, allerdings nicht so weit, dass eine entscheidende Verminderung der Sulfatierung in den Belägen erwartet werden könnte. Diese Versuche zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen der am Kesselende gemessenen Schwefeldioxidkonzentration und der Chlorwasserstoffkonzentration, aus dem sich plausible Schlüsse auf den Sulfatierungsumsatz im gesamten Kesselverlauf ziehen ließen. Beim normalen Anlagenbetrieb waren die Sulfatierungsumsätze schwach positiv korreliert mit der SO_2 -Konzentration und der Konzentration an Bromwasserstoff.

Aus den vorgestellten Ergebnissen lässt sich ableiten, dass es nicht wahrscheinlich ist, durch Zugabe von Schwefel und Schwefeldioxid zur Verbesserung der Sulfatierung eine deutliche Verminderung der Korrosionsraten zu erzielen. Im Rahmen des Projekts erarbeitete Daten können zusätzlich in ein geschlossenes Modell zur Erklärung der Korrosionsvorgänge an den Überhitzern von belasteten Anlagen einfließen.

Als eine Alternative zu der untersuchten Möglichkeit durch weitgehende Sulfatierung kommt für die Vermeidung der Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel in Überhitzerbelägen die Abscheidung in einem darauf ausgelegten zusätzlichen Wärmeaustauscher im Kessel als „Schadstofffalle“ in Betracht. Am GKS ist der Einbau einer solchen Schadstofffalle in Planung.

Insgesamt konnte das Projekt zum ersten Mal die Sulfatierung Chlorid-haltiger Partikel im Flugstrom, also vor der Ablagerung auf den besonders korrosionsanfälligen Überhitzerrohren quantifizieren. Damit ließen sich die Auswirkungen von Betriebsbedingungen und Additivzugabe auf die Sulfatierung der Partikel im Flugstrom beschreiben.

Literaturverzeichnis

- Baron, P. A. und K. Willeke (2001): Aerosol measurement : principles, techniques and applications. New York, John Wiley and Sons, Inc.
- Barth, E. und H. Heinz (1998): Primärmaßnahmen zur Reduzierung von Kossosion und Verschmutzungen durch geregelte Zugabe von Rauchgasadditiven bei der AVA GmbH in Augsburg. VGB Kraftwerkstechnik(11): 101-103.
- 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.
- Brown, M. H., W. B. DeLong und J. R. Auld (1947): Corrosion by chlorine and by hydrogen chloride at high temperatures. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **39**: 839-844.
- DIN (1998): DIN EN 1911:1998 Emissionen aus stationären Quellen - Manuelle Methode zur Bestimmung von HCl (3 Teile). Berlin, Beuth Verlag.
- DIN (2006): DIN EN 14791:2006 Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid - Referenzverfahren. Deutsche Fassung von EN 14791:2005., Beuth Verlag, Berlin.
- Fielder, W. L., C. A. Stearns und F. J. Kohl (1984): Reactions of NaCl with gaseous SO₃, SO₂ and O₂. Journal of the Electrochemical Society **131**: 2414-2417.
- Grabke, H. J., E. Reese und M. Spiegel (1995): The effects of chlorides, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. Corrosion Science **37**: 1023-1043.
- Grundmann, J., P. Henderson, A. Hjörnhede und H. Söth (2007): Reduzierung von Korrosion und Belagsbildung in müllgefeuerten Kesseln duch Zugabe von Schwefel. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen, Frankfurt, 12.-13. 06.2007.
- 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.
- Heger, S. (2003): Entwicklung und Validierung eines Probenahmeverfahrens zur Differenzierung von SO₂/SO₃ im Rohgas von Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung. Diplomarbeit, Fachhochschule Weihenstephan Abteilung Triesdorf, Fachbereich Umweltsicherung.
- Henderson, P., C. Andersson und H. Kassman (2004): Verwendung von Brennstoffzusätzen in mit Holz und Holzabfällen gefeuerten Kesseln zur Reduzierung von Korrosion und Verschmutzung. VGB PowerTech(6): 58-62.
- Henderson, P., P. Szakálos, R. Pettersson, C. Andersson und J. Högberg (2006): Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers. Materials and Corrosion **57**(2): 128-134.
- Hunsinger, H., G. J. Song, H. Seifert und K. Jay (2004): Influence of SO₂ on the formation of PCDD/F in MSWI. 3rd International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control, Hangzhou, China, 21.-23. Oktober 2004.
- Husemann, R. U. (1992): Korrosionserscheinungen und deren Reduzierung an Verdampfern und Überhitzerbauteilen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen. VGB Kraftwerkstechnik **72**: 918-927.
- lisa, K. und Y. Lu (1999): Sulfation of potassium chloride at combustion conditions. Energy & Fuels **13**: 1184-1190.
- Kassebohm, B. (1989): Prevention of corrosion by improved incineration quality. Werkstoffe und Korrosion **40**: 153-156.
- Kautz, K. und J. Tichatschke (1972): Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. VGB Kraftwerkstechnik **52**(3): 249-263.

- Kautz, K. und R. Warnecke (2003): Der Einsatz rauchgasseitiger Additive vor dem Hintergrund der verschieden starken Korrosions- und Verschmutzungsgefährdungen unterschiedlich ausgelegter Müllheizkraftwerke. Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion (Erfahrungen bei der Schadensminimierung. M. Born (Hrsg), S. 279 - 289. Freiberg, Verlag Saxonia Standortentwicklungsgesellschaft.
- Kross, S. (1998): Einfluss der Verbrennungsluftverteilung und der Rauchgasdurchmischung auf rauchgasseitige Korrosionen am Beispiel des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt. Diplomarbeit, TU Clausthal, Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik der TU Clausthal, Clausthal.
- Kümmel, J. (1994): Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen. Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken, Düsseldorf, 21./22.2.1994, VDI Bildungswerk.
- LfU.(Hrsg.) (2003): Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Siedlungsabfällen. Augsburg, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.
- Mark, F. E., H. Dresch, B. Bergfeldt, B. Dima, W. Grüttner, F. Kleppmann, K. Kramer, T. Lehner und J. Vehlow (2006): Cocombustion of residues from recycling of electric and electronic scrap in the waste-fired heating power station Würzburg 2004. Müll und Abfall **38**: 27-34.
- Marzi, T. und R. Warnecke (2006): Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25.4.2006 - 26.4.2006.
- Matsuda, H., S. Ozawa, K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima und T. Yanase (2005): Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. Chemical Engineering Science **60**: 545-552.
- 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.
- Mowrer, J. und J. Nordin (1987): Characterization of halogenated organic acids in flue gases from municipal waste incinerators. Chemosphere **16**: 1181-1192.
- Müller, V. und R. Warnecke (2006): Verfügbarkeitssteigerung an MVA. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25./26.04.2006.
- Neumann, J. und H. R. Kautz (1997): Auswertung der internationalen Literatur zur Hochtemperaturkorrosion in Kohle- und Müllkraftwerken. VGB Kraftwerkstechnik **77**: 329-334.
- Öberg, T., K. Warman und J. Bergström (1987): Brominated aromatics from combustion. Chemosphere **16**: 2451-2465.
- Ozawa, S., K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima, H. Matsuda, S.-i. Mishimata, M. Endo und T. Yanase (2003): Evolution of HCl from KCl, CaCl₂ and NaCl in an SO₂-O₂-H₂O Atmosphere under a simulated condition of municipal wastes incineration. Journal of Chemical Engineering of Japan **36**: 867-873.
- Pettersson, J., C. Pettersson, N. Folkesson, L. G. Johansson, E. Skog und J. E. Svensson (2005): The influence of sulphur additions on the corrosive environment in a waste-fired CFB boiler. High-Temperature Oxidation and Corrosion: 522-523.
- Rademakers, P., W. Hesselting und J. v. d. Wetering (2002): Review on corrosion in waste incinerators and possible effect of bromine. TNO Bericht: I02/01333/RAD, Apeldoorn, NL. (<http://www.ebfrip.org/statements/TNO-AKZO-corrosion-study2002-Final.pdf>)
- Schwierz, T. (2000): Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen in Luft. Dissertation, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, Fachbereich Chemie, Wuppertal.
- Slanina, J., P. J. d. Wilde und P. Wyers (1992): The application of denuder systems to the analysis of atmospheric components. Advances in Environmental Science and Technology **24**: 129-154.

- Spiegel, M. (1999): Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants. *Materials and Corrosion* **50**: 373-393.
- Spiegel, M. (2003): Reaktionen und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallische Rohrwerkstoffe. Habilitationsschrift, Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Aachen.
- Spiegel, M. und D. Vogel (2006): Laboruntersuchungen zur Korrosion in thermischen Anlagen. *Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung*. M. Faulstich und D. Bendix (Hrsg), S. 51-67. Sulzbach-Rosenberg, Verlag Förster Druck und Service.
- Vaughan, D. A. (1975): Fireside corrosion im municipal incinerators versus refuse composition. *Materials Performance* **1975**(5): 16 - 24.
- Vaughan, D. A., H. H. Krause und W. K. Boyd (1978): Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing. *Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gas*. R. W. Bryers (Hrsg), S. 473-493. New York, Hemisphere Publishing Corporation.
- Waldmann, B. (2005): Modellrechnungen mit Factsage zur Freisetzung von Chlorspezies aus dem Brennbett (persönliche Mitteilung), Universität Augsburg: S.
- 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. (2005): Diskussion eines geschlossenen Modells für die HT-Chlor-Korrosion in MVA. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Hannover, 14.-15.5.2005.
- Zulfiquir, A., C. L. P. Thomas und J. F. Alder (1989): Denuder tubes for sampling of gaseous species. *The Analyst* **114**: 759-769.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schichtstruktur im rohrwandnahen Bereich bei der Hochtemperatur (HT)-Chlor-Korrosion [Haider, 2005]	5
Abbildung 2:	Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten bei Einsatz ohne Chlor, mit HCl, ohne HCl mit Salz sowie mit HCl und Salz (nach [Spiegel, 2006])	9
Abbildung 3:	Ergebnis von Netzmessungen von CO vor den Überhitzern am GKS [Kross, 1998]	10
Abbildung 4:	Ergebnis von DSC-Messungen an einer rohrnahen Belagsprobe von einem korrodierten Überhitzerrohr (links Aufheizen, rechts Abkühlen) [Warnecke, 2005]	11
Abbildung 5:	Schmelztemperaturen der Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Calcium	12
Abbildung 6:	Einordnung der Korrosionsmodelle in das Feld möglicher Einflussgrößen	13
Abbildung 7:	Wege zur Vermeidung der Ablagerung chlorid-haltiger Partikel auf den Überhitzerflächen	16
Abbildung 8:	Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke, 2004] für das GKS	22
Abbildung 9:	Schema einer Ofenlinie des GKS mit Angaben zur Verteilung der Frachten von Chlor [Warnecke, 2005]	23
Abbildung 10:	Schema des Kessels mit Markierungen für die Probenahmestellen	26
Abbildung 11:	schematische Darstellung einiger wichtiger Bindungsformen von Chlor, die am Korrosionsprozess beteiligt sein können	27
Abbildung 12:	Schematische Darstellung der Probenahme von Partikel- und Gasphase aus heißen Abgasen	29
Abbildung 13:	Vereinfachter Querschnitt durch die Probenahmesonde	30
Abbildung 14:	Vergleich der Abgas-Beprobung mit Quarzglas- (links) und PTD-Sonde (rechts) bei 480 °C im 3. Zug	32
Abbildung 15:	Probenahmeaufbau	34
Abbildung 16:	Auf den Diffusionsabscheidern abgeschiedene Anteile des SO _x im Vergleich zum Anteil von SO ₃ am SO _x	40
Abbildung 17:	Probenahmestelle Z2-17,5m: Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxidkonzentrationen im Abgas	43
Abbildung 18:	Messkampagne 4: Konzentrationen von HCl und SO ₂ im Kesselverlauf	46
Abbildung 19:	Messkampagne 4: Darstellung der Wirkmengenkonzentrationen und der Anteile von HCl und SO ₂ an der Summe der beiden Gase im Verlauf des Kessels (normaler Anlagenbetrieb)	47
Abbildung 20:	Messkampagnen 2, 3 und 5: Darstellung der Anteile von HCl und SO ₂ an der Gesamt-Wirkmengenkonzentration (normaler Anlagenbetrieb)	48
Abbildung 21:	Mittlerer Umsatz durch Sulfatierung ab der Probenahmestelle bis zum Kesselende bei normalem Anlagenbetrieb, ausgedrückt als Veränderung der SO ₂ -Konzentration	51
Abbildung 22:	Chlor- und Schwefelgehalte in Abgas- und dazu korrespondierenden Staubproben (Partikel < 10 µm) aus Zug 1 und Zug 2	51
Abbildung 23:	Gleichgewichtslage gasförmiger Reaktionsprodukte der Verbrennung bei reduzierenden (links) und oxidierenden Bedingungen (rechts) [Waldmann, 2005]	53
Abbildung 24:	Bei kurzem Feuer ermittelte HCl- und SO ₂ -Wirkmengenanteile im Vergleich zu einer Messung bei normalem Betrieb	54

Abbildung 25	HCl- und SO ₂ -Anteile an der Wirkmengenkonzentration bei abgesenkter Abgas-Rezirkulation im Vergleich zu einer typischen Messung bei normalem Betrieb	56
Abbildung 26	HCl- und SO ₂ -Anteile an der Wirkmengenkonzentration während Rußblasevorgängen im Vergleich zu einer typischen Messung bei normalem Betrieb	57
Abbildung 27:	SO ₂ - und HCl-Konzentration während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-Pellets	59
Abbildung 28:	Verlauf der SO ₂ - und HCl-Anteile an der Wirkmengenkonzentration über den Kessel während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-Pellets	59
Abbildung 29:	SO ₂ - und HCl-Verläufe während der Versuche zum Einsatz von SO ₂ als Additiv (Messung am Kesselende)	61
Abbildung 30:	Dosierung von SO ₂ : Veränderung der Anteile von SO ₂ und HCl im Verlauf des Kessels	61
Abbildung 31:	Zusammenhang zwischen der SO ₂ und der HCl-Konzentration während der Versuche zum Einsatz von Schwefel-haltigen Additiven.	62
Abbildung 32:	Darstellung der sich im Kesselverlauf verschiebenden Gleichgewichtslage von Natrium als Beispiel für ein Alkalimetall und den an der Sulfatierung beteiligten Elementen Chlor und Schwefel	64
Abbildung 33:	Umsatz bei den Versuchen zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Sulfatierung von NaCl	65
Abbildung 34:	Arrhenius-Darstellung der von [Matsuda, 2005] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Sulfatierung von NaCl, KCl und CaCl ₂	66
Abbildung 35:	Alkali-Chloride gemessen in der MVA Hamburg-Borsigstraße bei Versuchen mit und ohne Injektion des Additivs „ChlorOut“	68
Abbildung 36:	Typische Verläufe des Verhältnisses von SO ₂ und HCl und des Sulfatierungsumsatzes zwischen den Probenahmestellen (Einzelproben)	70
Abbildung 37:	Mittlerer Umsatz durch Sulfatierung ausgedrückt als Veränderung der SO ₂ -Konzentration	71
Abbildung 38:	Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel)	72
Abbildung 39:	Abschätzung des Umsatzes durch Sulfatierung anhand von Daten zur Gleichgewichtslage, Reaktionskinetik, Staubkonzentration und abgelagerten Chloridmengen am Beispiel der Linie 11 des GKS	73
Abbildung 40:	Korrelationsanalyse der Sulfatierungsumsätze mit der Abgaszusammensetzung	75
Abbildung 41:	Beispiel für die Korrelation der HCl und SO ₂ -Konzentrationen am Kesselende	76
Abbildung 42:	Verbleibende Möglichkeiten um die Abscheidung Chlorid-haltiger Partikel auf Überhitzerrohren zu vermeiden	78
Abbildung 43:	Konzept einer Schadstofffalle im Übergang 2.-3. Zug (Ausschnitte aus der Schnittzeichnung von Istzustand und Planung)	79
Abbildung 44:	Typischer Verlauf der HCl- und der SO ₂ -Konzentration im Kessel und daraus berechneter Umsatz als ΔSO ₂	83

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Mediumtemperaturen im Verdampfer in Abhängigkeit des Drucks	7
Tabelle 2: Derzeit diskutierte Korrosionsmodelle (vgl. [Warnecke, 2004])	9
Tabelle 3: Transferfaktoren für die Freisetzung einiger Abfallinhaltsstoffe in der Feuerung [Warnecke, 2005]	14
Tabelle 4: Übersicht über die Messkampagnen	24
Tabelle 5: Abschätzung der Fehler durch Sulfatierung in der Probenahmeeinrichtung	35
Tabelle 6: Volumenströme der Verbrennungsluftzufuhr und des Rezirkulationsgases in m ³ /h	41
Tabelle 7: Minima, Maxima und Mittelwerte der Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxidkonzentrationen während der Messkampagnen. (Probenahmestelle Z2-17,5m)	43
Tabelle 8: HBr-Konzentrationen im Abgas (n.a.: nicht ausgewertet)	45
Tabelle 9: Mittelwerte und Standardabweichungen der aus Messwerten an je 2 Zügen berechneten Sulfatierungsumsätze (normaler Anlagenbetrieb)	50
Tabelle 10: Luftverteilung im Normalbetrieb und für „kurzes Feuer“	53
Tabelle 11: HCl- und SO ₂ -Konzentrationen und Umsatz durch Sulfatierung bei kurzem Feuer	54
Tabelle 12: HCl- und SO ₂ -Konzentrationen und Umsatz durch Sulfatierung bei abgesenkter Abgasrezirkulation	55
Tabelle 13: Umsatz durch Sulfatierung zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m während des Rußblasens im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb	57
Tabelle 14: Umsatz durch Sulfatierung zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m während der Dosierung von Schwefel-Pellets im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb in mÄq/m ³ iN	60
Tabelle 15: Umsatz durch Sulfatierung in mÄq/m ³ zwischen den Probenahmestellen Z2-17,5m und Z3-20,5m während der Dosierung von SO ₂ in das Rezirkulationsgas im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb	61
Tabelle 16: Bestimmungsmaß, Korrelationskoeffizient und Steigung der in Abbildung 31 dargestellten Trendlinien, die mittlere SO ₂ -Konzentration während der Dosierzeiten) und der aus der m berechnete Umsatz	63
Tabelle 17: Experimentell ermittelte Reaktionsraten der Sulfatierung von NaCl und CaCl ₂ (Feststoff)	65
Tabelle 18: Beispielrechnung für kondensierbare Salzfrachten auf dem Abgasweg	67
Tabelle 19: Übersicht zu den Randbedingungen der Abschätzung des Sulfatierungsumsatzes	72
Tabelle 20: Partikelgetragene Schwefel- und Chlorkonzentrationen und das Verhältnis von S/Cl an der Probenahmestelle Z2-17,5m während der Dosierung von Schwefel-Pellets im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb (Ergebnisse aus EU13, Angabe in mÄq/m ³)	77
Tabelle 21: Übersicht über weiterführende Untersuchungen	81

Anhang

Anhang A1: Versuche mit Diffusionsabscheidern zur Bestimmung des Sulfatierungspotentials

Berechnungen zur Auslegung der Diffusionsabscheider

Bei laminarer Strömung kann die Effektivität der Abscheidung gasförmiger Komponenten in Diffusionsabscheidern durch den Quotienten der GORMLEY-KENNEDY-Gleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{c}{c_0} = 0,819 \cdot e^{-14,6272\Delta} + 0,0976 \cdot e^{-89,22\Delta} - 0,01896 \cdot e^{-212\Delta}$$

- c Konzentration des Gases beim Austritt aus dem Diffusionsabscheider
c₀ Konzentration des Gases beim Eintritt in den Diffusionsabscheider
Δ dimensionslose Größe

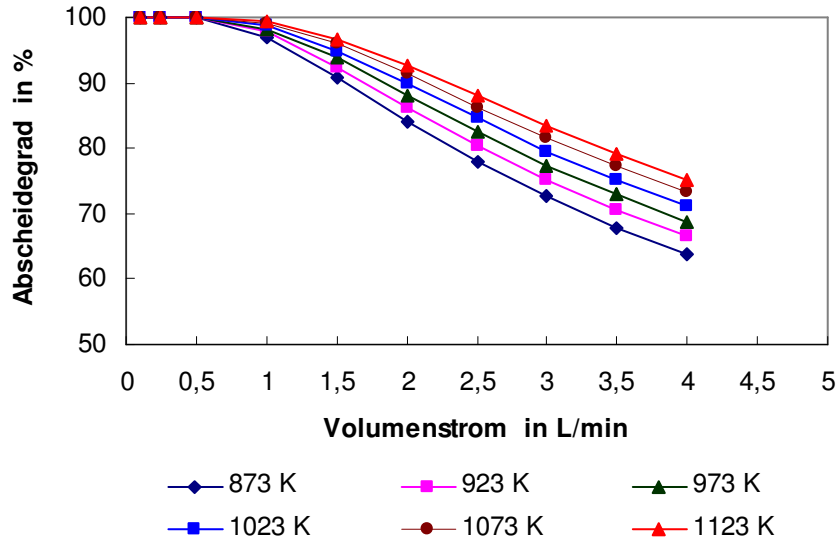
Δ hängt von dem Diffusionskoeffizienten der abzuscheidenden Gas-Komponente, der Länge der reaktiven Schicht und vom Gasfluss ab [Schwierz, 2000]:

$$\Delta = \frac{\pi \cdot D_G \cdot L}{4 \cdot F_V}$$

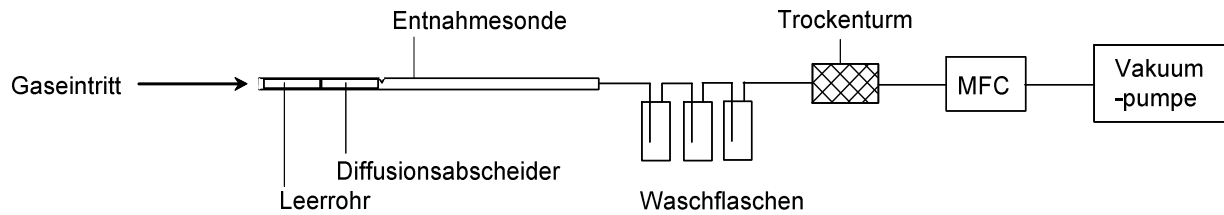
- D_G Diffusionskoeffizient der Gas-Komponente [cm²/s]
L Länge der reaktiven Schicht [cm]
F_V Gasfluss [cm³/s]

Zur Dimensionierung wurden im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 800 °C der Rohrdurchmesser, die Strömungsgeschwindigkeit und die Länge der reaktiven Schicht variiert. Ziel war ein theoretischer Abscheidegrad von über 90%.

Theoretischer Abscheidegrad von SO₃ in Diffusionsabscheidern in Abhängigkeit von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit (l = 10 cm, iD = 8 mm)



Aufbau der Probenahme mit Diffusionsabscheidern



MFC: Durchflussregler („mass flow controller“)

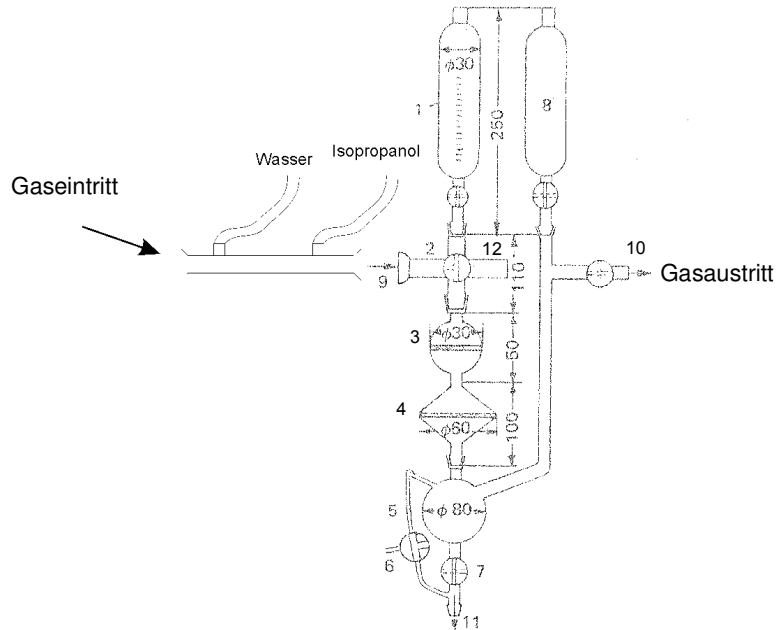
Die Entnahmesonde wurde ca. 0,9 m tief in den Kessel eingeführt. Für die Laborversuche wurde eine verkürzte Entnahmesonde 25 cm weit in einen Rohrofen eingetaucht.

Diffusionsabscheider nach der Probenahme



links: Sondenrohr (oben), Diffusionsabscheider (unten links) und vorgeschaltetes Leerröhrchen (unten rechts) nach einer Probenahme,
 rechts: Blick von oben in den Diffusionsabscheider (links) und in das vorgeschaltete Leerröhrchen mit abgelagerten Grobstaubpartikeln (rechts)

Anhang A2: Schematische Darstellung der modifizierten VDI-Apparatur zur SO₃-Bestimmung (aus [Heger, 2003])

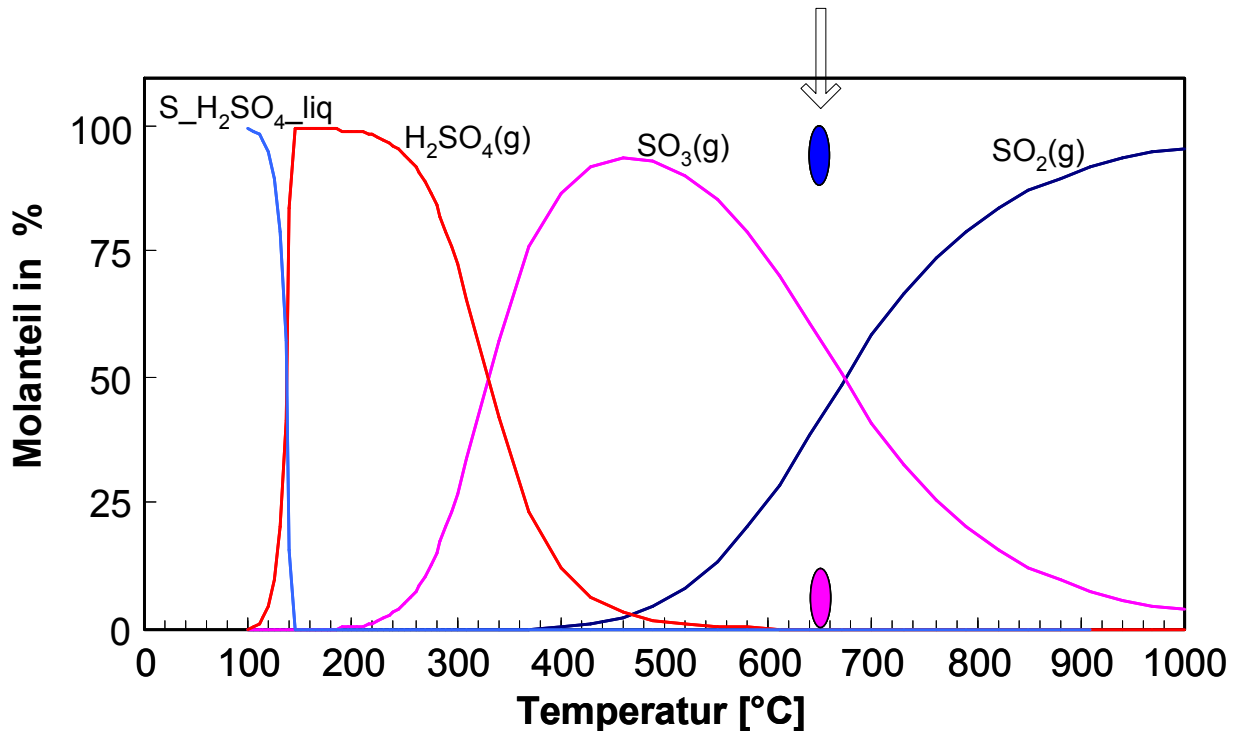


1	Tropftrichter	2	Dreiwegehahn
3	Glasfritte D2	4	Glasfritte D3
5	Kugelgefäß	6	Belüftungshahn
7	Ablasshahn	8	Tropftrichter 2
9	Probegaseintritt	10	Probegasaustritt
11	Schliffansatz für Erlenmeyerkolben	12	Belüftungsstutzen

Anhang A3: Gleichgewicht zwischen O₂, SO₂ und SO₃ in feuchtem Abgas

Grundlage: Berechnungen des FES, Schwabach, mit dem Programmpaket Factsage

Randbedingungen:	Sauerstoff:	8%
	Wasser:	15%
	SO _x	ca. 260 mg/m ³
	Rest:	Argon



Der Pfeil markiert die Probenahmeestelle Z2-17,5m. Die Ellipsen zeigen den Bereich der dort gemessenen SO₂- und SO₃-Anteile

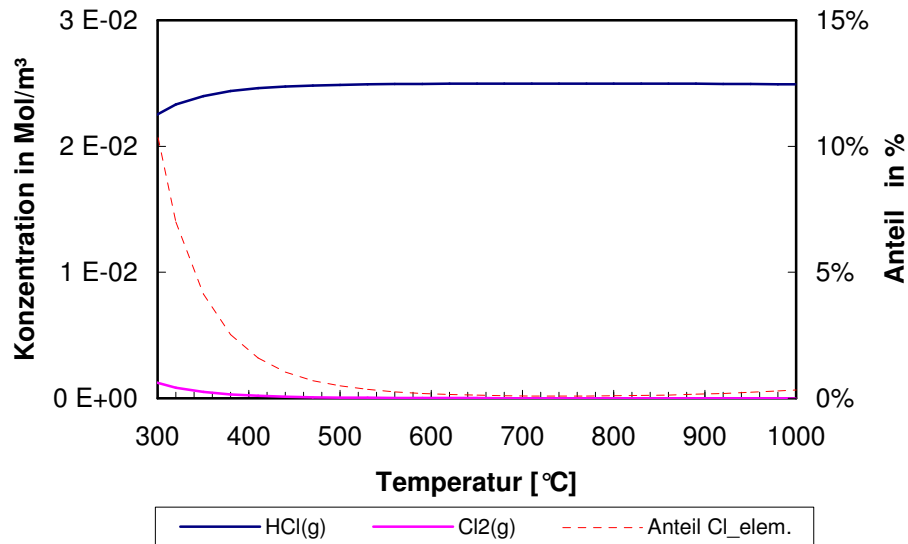
Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen SO₂, O₂ und SO₃ liegt im Bereich der Überhitzer bei Gastemperaturen zwischen 500 und 700°C weitgehend bis vollständig auf Seite des SO₃. Weil die Oxidation des SO₂ jedoch langsam verläuft, ist der SO₃-Gehalt des Gases immer weit geringer, als der Gleichgewichtslage entspricht. Auffällig ist, dass im feuchten Abgas bei Temperaturen unterhalb 500°C durch Anlagerung von Wasser gasförmiges H₂SO₄ auftreten kann und dieses unterhalb von ca. 320°C im Gleichgewicht die wichtigste Spezies darstellt. Bei Temperaturen unterhalb von 140°C ist bei der gewählten Schwefeloxidkonzentration der Säuretaupunkt unterschritten und H₂SO₄ tritt in verschiedenen Hydratisierungsstufen flüssig auf. Diese sind in der Grafik als Summe (S-H₂SO₄-liq) zusammengefasst.

Die Anlagerung von Wasser an SO₃ ist eine schnelle Reaktion, so dass sich das Gleichgewicht $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ schnell einstellt. Damit ist der Einsatz von verdünnter H₂SO₄ als Quelle für sowohl SO₃ als auch H₂SO₄ (gasf.) in den Versuchen mit dem Diffusionsabscheider gerechtfertigt.

Anhang A4: Gleichgewicht zwischen HCl und Cl₂ in feuchtem Abgas

Grundlage: Berechnungen mit dem Programmpaket Factsage

Randbedingungen:	Sauerstoff:	5%
	Wasser:	15%
	HCl	ca. 1000 mg/m ³



Die Berechnungen zeigen, dass im Bereich der Rohroberflächentemperatur der Überhitzerrohre im GKS (450°C) ein Anteil von 0,6% der gasförmigen Chlorverbindungen als elementares Chlor stabil ist. Auch über die an Fe₂O₃ katalytische Einstellung des Deacon-Gleichgewichts sind an der Rohroberfläche keine Cl₂-Konzentrationen von mehr als maximal 20 mg/m³ über längere Zeit zu erwarten (entsprechend 3000 mg/m³ HCl)

Anhang A 5: Messwerte zum Sulfatierungspotential

Zusammenstellung der Ergebnisse der Reaktivprobenahmen (Denuderversuche)

Probenahme	Messstelle	Messwerte		Anteil am SO _x		SO ₃ nach	
		SO _x als SO ₂ [mg/m ³ iN]	SO _x Denuder als SO ₂ [mg/m ³ iN]	SO _x Denuder	SO ₃ nach VDI 2642 Blatt 7 als SO ₂ [mg/m ³ iN]	SO ₃ nach VDI 2642 Blatt 7	
11.03.2004	Z3-17,5m	704	13,4				
11.03.2004	Z3-17,5m	920	10,2				
11.03.2004	Z3-17,5m	735	8,1				
12.03.2004	Z3-17,5m	825	10,4				
12.03.2004	Z3-17,5m	960	10,6				
12.03.2004	Z3-17,5m	588	8,5				
15.04.2004	Z3-13,7m	288	2,8		5,7	1,0%	2,0%
15.04.2004	Z3-13,7m	353	3,4		5,9	1,0%	1,7%
15.04.2004	Z3-13,7m	544	6,3		4,8	1,2%	0,9%
16.04.2004	Z2-23m	218	43,0		67,0	19,7%	30,7%
16.04.2004	Z2-23m	304	44,5		49,3	14,7%	16,2%
MK2-1	Zug2	328	3,0			0,9%	
MK2-1	Zug3	335	3,5			1,1%	
MK2-2	Zug2	189	2,1			1,1%	
MK2-2	Zug3	182	0,8			0,4%	
MK2-3	Zug2	191	4,2			2,2%	
MK2-3	Zug3	216	0,7			0,3%	
MK3-2	Zug2	464	3,5			0,8%	
MK3-2	Zug3	447	4,6			1,0%	
MK3-4	Zug1	449	n.a.				
MK3-4	Zug2	362	22,3			6,2%	
MK3-5	Zug1	485	6,1			1,3%	
MK3-5	Zug2	417	11,3			2,7%	
MK4-1	Zug2	356	5,3			1,5%	
MK4-1	Zug3	326	3,1			0,9%	
MK4-2	Zug2	402	3,7			0,9%	
MK4-2	Zug3	378	3,4			0,9%	
MK4-4	Zug2	649	5,9			0,9%	
MK4-4	Zug3	586	5,3			0,9%	
MK4-9	Zug2	471	4,7			1,0%	
MK4-9	Zug3	452	15,1			3,3%	
MK4-10	Zug2	580	5,7			1,0%	
MK4-10	Zug3	550	4,9			0,9%	

Anhang A 6: Abschätzung des Sulfatierungsumsatzes anhand der Reaktionskinetik

Annahmen und Randbedingungen:

Temperaturen	Flugstrom: Mittlere Mediumtemperatur im Zug Wand: abgeschätzt aus Mediumtemperatur und Dampf- bzw. Wassertemperatur
Belegung Wand mit sulfatierbaren Chloriden	Rohrbündel: Schicht von im Mittel über Rußblase-Zyklus 0,1 mm angesetzt in Zug 1 und 2 dünnere Schicht, weil die Wände vertikal stehen
Korngröße und Formfaktor	Flugstrom: Korngröße 0,5 µm entsprechend dem Maximum der ermittelten Korngrößenverteilung, Formfaktor: Würfel Wand: Korngröße 10µm, weil Impaktion zur Abscheidung erforderlich ist, Formfaktor: Würfel
Reaktionskonstanten	Im Bereich 200 – 650 °C eigene Messungen, soweit erforderlich umgerechnet nach Arrhenius-Ansatz oberhalb > 650 °: Berechnung nach Arrhenius-Ansatz mit angepasstem Wert für die Aktivierungsenergie

Rechnung zur Abschätzung des Sulfatierungsumsatzes (Zug 1 und Zug 2)

		Zug 1-1 (Anfang-Mitte)		Zug 1-2 (Mitte-Ende)		Zug 2-1 (Anfang-Mitte)		Zug 2-2 (Mitte-Ende)	
		Flugstrom	Wand	Flugstrom	Wand	Flugstrom	Wand	Flugstrom	Wand
Temperatur	°C	1050	700	900	500	780	510	650	500
k	mol/(bar*m ² *s)	1,49E+00	7,84E-02	5,23E-01	3,05E-03	1,83E-01	3,16E-03	4,29E-02	3,05E-03
p _{SO₂}	bar	1,75E-04		1,75E-04		1,59E-04		1,48E-04	
Partikelgröße	µm	0,5	10	0,5	10	0,5	10	0,5	10
Partikelgröße	M	5,00E-07	1,00E-05	5,00E-07	1,00E-05	5,00E-07	1,00E-05	5,00E-07	1,00E-05
Dichte	Kg/m ³	2100		2100		2100		2100	
Verweilzeit	S	2	10000	2	10000	2		2	
Fläche Wand	m ²		149		149		185		185
Belegung Wand									
	Kg/m ² ≈ mm		0,02		0,02		0,02		0,01
Volumen	m ³	133		133		88		88	
NaCl-Konz. im Abgas	g/m ³	0,67		0,67		0,67		0,67	
Lage Sulfatierungsgleichgewicht (im Gleichgewicht sulfatierter Anteil n. Factsage)		0	0	0,3	1	1	1	1	1
Masse Chlorid	Kg	0,09	2,98	0,09	2,98	0,06	3,70	0,06	1,85
Spezif. Oberfl.	m ² /kg	5,71E+03	2,86E+02	5,71E+03	2,86E+02	5,71E+03	2,86E+02	5,71E+03	2,86E+02
Reaktionsfläche	m ²	5,10E+02	8,51E+02	5,10E+02	8,51E+02	3,38E+02	1,06E+03	3,38E+02	5,29E+02
Umsatz	mol/s	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-02	4,55E-04	9,83E-03	5,32E-04	2,15E-03	2,39E-04
Δ SO ₂	mÄq/m ³ iN	0,00E+00	0,00E+00	1,34E+00	4,37E-02	9,44E-01	5,11E-02	2,06E-01	2,30E-02
	mg/m ³	0,0	0,0	43,0	1,4	30,2	1,6	6,6	0,7

Rechnung zur Abschätzung des Sulfatierungsumsatzes (Zug 3 und Zug 4)

		Zug 3-1 (Anfang-Mitte)		Zug 3-2 (Mitte-Ende)		Zug 4-1 (Anfang-Mitte)		Zug 4-2 (Mitte-Ende)	
		Flugstrom	Wand	Flugstrom	Wand	Flugstrom	Wand	Flugstrom	Wand
Temperatur	°C	550	530	450	400	350	300	250	210
K	Mol/(bar*m ² *s)	3,58E-03	3,37E-03	2,54E-03	2,06E-03	1,61E-03	1,21E-03	8,62E-04	6,24E-04
p _{SO₂}	bar	1,46E-04		1,43E-04		1,41E-04		1,37E-04	
		0,5	10	0,5	10	0,5	10	0,5	10
Partikelgröße	m	5,00E-07	1,00E-05	5,00E-07	1,00E-05	5,00E-07	1,00E-05	5,00E-07	1,00E-05
Dichte	kg/m ³	2100		2100		2100		2100	
Verweilzeit	s	3	14400	3	14400	3,5	14400	3,5	14400
Fläche Wand	m ²		150,4		256,04		800		1234
Belegung Wand	kg/m ²		0,1		0,1		0,1		0,1
Volumen	m ³	79		79		79		79	
NaCl-Konz. im Abgas	g/m ³	0,67		0,67		0,67		0,67	
Lage Sulfatierungsgleichgewicht (im Gleichgewicht sulfatierter Anteil n. Factsage)		1	1	1	1	1	1	1	1
Masse Chlorid	kg	0,05	15,04	0,05	25,60	0,05	80,00	0,05	123,40
Spezif. Oberfl.	m ² /g	5,71E+03	2,86E+02	5,71E+03	2,86E+02	5,71E+03	2,86E+02	5,71E+03	2,86E+02
Reaktionsfläche	m ²	3,02E+02	4,30E+03	3,02E+02	7,32E+03	3,02E+02	2,29E+04	3,02E+02	3,53E+04
Umsatz	Mol/s	1,58E-04	2,11E-03	1,10E-04	2,16E-03	6,86E-05	3,90E-03	3,55E-05	3,00E-03
Δ SO ₂	mÄq/m ³ iN	1,51E-02	2,03E-01	1,05E-02	2,07E-01	6,58E-03	3,75E-01	3,41E-03	2,88E-01
		0,5	6,5	0,3	6,6	0,2	12,0	0,1	9,2