



GSF – Forschungszentrum
für Umwelt und Gesundheit
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Schlussbericht

Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - *Chemische Charakterisierung von Verbrennungs- gasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge* - Partikel -

Erstelldatum: Juni 2007

Erstellt für: Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz

Erstellt von: C. Deuerling; R. Warnecke
Bearbeitungszeitraum: Oktober 2003 – Juni 2007

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Verbindungen

CaCl ₂	Calciumchlorid
CH ₂ Cl-COOH	Chloressigsäure
CO, CO ₂	Kohlenmonoxid, Kohlendioxid
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)oxid
FeCl ₂ , FeCl ₃	Eisen(II)chlorid, 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 , SO ₃	Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid
SO _x	Schwefeloxide (Summe SO ₂ + SO ₃ , berechnet als SO ₂)
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Abkürzungen

APS	Aerodynamic Particle Sizer
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer
IR	Infrarot
MK	Messkampagne
MVA	Müllverbrennungsanlage, thermische Restabfallbehandlungsanlage
PIXE	Proton-Induced X-ray Emission
PTD	Porous Tube Diluter
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ÜH	Überhitzer
Z	(Kessel-) Zug

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. R. Warnecke (09721 / 6580-120)

GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
Institut für ökologische Chemie
Ingolstädter Landstraße 1
85764 Neuherberg
Prof. Dr. R. Zimmermann (089-3187-4454)
Dr. J. Maguhn (089-3187-4531)
Dipl.-Phys. C. Deuerling

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

Inhalt

1	Einleitung.....	6
2	Ziel des Projektes.....	7
3	Stand des Wissens.....	8
3.1	Übersicht über Korrosionsmodelle	8
3.1.1	Allgemeine Modelle	8
3.1.2	Korrosion durch Sulfatierung chloridhaltiger Beläge – Modelle.....	14
3.1.3	Thermodynamische und reaktionskinetische Betrachtungen.....	18
3.1.4	Maßnahmen gegen Korrosion - Erfahrungen mit Additiven	20
3.2	Messmethodik für die Partikelphase in Rohgasen.....	22
3.3	Partikelmessungen in Großanlagen	24
3.4	Grundlagen zur Beschreibung der Vorgänge in der Partikelphase im Abgas ...	25
3.4.1	Definitionen.....	26
3.4.2	Partikelveränderung in der Flugphase.....	27
3.4.3	Deposition von Partikeln.....	30
3.4.4	Zeitlicher Verlauf der Belagsentstehung.....	36
4	Randbedingungen.....	38
4.1	Beschreibung der untersuchten Anlage	38
4.2	Planung und Ablauf der Arbeiten	41
4.2.1	Probenahmestellen	42
4.2.2	Planung der Messungen	43
4.2.3	Betriebsbedingungen der Anlage während der Probenahmen.....	44
4.3	Angewandte Methoden	44
4.3.1	Auswahl der Untersuchungsparameter	44
4.3.2	Methodenentwicklung	46
5	Ergebnisse.....	70
5.1	Routine-Betrieb.....	71
5.1.1	Gesamtstaub-Massenkonzentration.....	71
5.1.2	Chemische Zusammensetzung der Partikel	75
5.1.3	Sulfatierung.....	79
5.1.4	Belagsentwicklung im Einlasskrümmer	81
5.1.5	Partikelgrößenverteilung	83
5.1.6	Morphologie der Partikel	87
5.2	Einfluss besonderer Betriebsbedingungen	92
5.2.1	Veränderung der Feuerlage – „Kurzes Feuer“	92

5.2.2	Änderung der Abgasrezirkulation.....	95
5.2.3	Rußblasen	97
5.3	Auswirkung der Dosierung von Schwefelkomponenten als Additive	102
5.3.1	Zugabe von Schwefel-Pellets zum Brennstoff.....	102
5.3.2	Zugabe von Schwefeldioxid in den Feuerraum	105
6	Diskussion	109
6.1	Gesamt-Massenbilanz über die Züge	109
6.2	Partikelphase im Flugstrom	110
6.2.1	Massenbilanz	110
6.3	Korrosionsmodell.....	117
6.3.1	Phänomenologische Betrachtungen	117
6.3.2	Korrosionsmodell.....	118
6.3.3	Indikatoren.....	120
6.4	Folgerungen und weitere Schritte	121
6.4.1	Prozesstechnik	121
6.4.2	Weiterentwicklung der Probenahmetechnik	123
6.4.3	Weitere Messungen.....	124
7	Zusammenfassung	125
	Literaturverzeichnis.....	129
	Abbildungsverzeichnis.....	132
	Verzeichnis der Tabellen	136
	Anhang	137
	Anhang 1.....	137
	Anhang 2.....	138
	Anhang 3.....	139
	Anhang 4.....	140
	Anhang 5.....	141
	Anhang 6.....	142

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 von 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 beeinflusst 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.

Auf Grund allseits akzeptierter Beobachtungen finden sich in der unmittelbaren Nähe korrodierter Rohrwerkstoffe von Überhitzern in MVA nahezu ausschließlich die Elemente Chlor und Schwefel [s. z.B. Haider, 2005].

Die Wechselwirkung der Aerosole im Abgasweg und abgelagerter Partikel mit der Gasphase, insbesondere ihre Sulfatierung werden als Schlüsselreaktion für die Bereitstellung von Chlor in der Nähe der Korrosionsfront und damit für die Korrosion angenommen. 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 beim Korrosionsschutz 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.

2 Ziel des Projektes

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, die ebenfalls vom GKS durchgeführt werden, ist das übergeordnete Ziel des Projekts die Schaffung einer notwendigen Wissensgrundlage für eine prozessintegrierte Verminderung von Korrosionseffekten in MVA. Überhitzerrohre von MVA weisen im Allgemeinen auf der Anströmseite eine wesentlich stärkere Belagsbildung und stärkere Korrosionsschäden auf als auf der Abströmseite. Transportvorgänge, die bevorzugt auf der Anströmseite zur Deposition von Partikeln führen, sind also von besonderem Interesse. Ein zentrales Ziel ist deshalb, ein schlüssiges Modell zur Korrosion an den Überhitzerrohren zu erarbeiten, das den Nahbereich (Beläge/Rohr) mit dem Fernbereich (Verbrennungsaerosol = Partikel- und Gasphase) verknüpft.

Als Teil des Verbundprojektes kommt dem „Fernbereich - Partikel“ bei der Modellfindung die Aufgabe zu, das Verbrennungsaerosol und seine Dynamik bis zum „Nahbereich“, d. h. dem Belag, chemisch und physikalisch zu analysieren. Die Partikelphase ist dabei der eigentliche Belagsbildner auf den Wärmetauscherrohren und Träger reaktiver Komponenten wie z.B. Schwermetalle und Chloride. Die Mechanismen der Deposition von Partikeln stellen das Bindeglied zwischen Nah- und Fernbereich dar. Deren Kenntnis ermöglicht die Identifikation und Quantifizierung derjenigen Fraktionen aus dem Spektrum der Partikelphase, die zur Belagsbildung beitragen.

Auf Basis dieser Erkenntnisse können dann (Primär-) Maßnahmen zur (positiven) Beeinflussung von Korrosion in einer MVA konzipiert und untersucht werden. Dazu gehört beispielsweise, dass eine frühzeitige primärseitige Sulfatierung auf dem Abgasweg die Korrosion erheblich mindern könnte. 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 (SO₂) durch Bindung in den Belägen bereits zu 30 % und mehr erfolgt, während der Rest weitgehend in der Abgasreinigung abgeschieden wird. Dieser SO₂-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.

Die hier angestrebten Untersuchungen sind bisher an thermischen Abfallbehandlungsanlagen noch nicht durchgeführt worden und zielen darauf, eine wesentliche Verständnislücke zu schließen.

3 Stand des Wissens

In dem hier bearbeiteten Projekt werden zahlreiche Arbeitsgebiete behandelt. Daher ist der Stand des Wissens für verschiedene Bereiche zu analysieren:

- Korrosion
- Partikelmesstechnik
- Partikel in Großanlagen
- Grundlagen des Partikelverhaltens

Zu diesen Bereichen wird im Folgenden der Stand des Wissens dargestellt.

3.1 Übersicht über Korrosionsmodelle

3.1.1 Allgemeine Modelle

Die Mechanismen, die der während des Betriebs auftretenden Korrosion an Kesseln von Abfallverbrennungsanlagen (MVA) 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 kohlebefeuernten 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 kohlebefeuerte 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 Temperatu-

ren der Rohraußenwand liegen je nach Heizflächenbelastung, Wandstärke und Belagsstärke ca. 20-50 K über der Temperatur des im Rohr geführten Mediums.

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 erreichbare Standzeitverlängerung den gegenüber dem Einsatz von niedrig legiertem Stahl erheblichen Mehraufwand nicht rechtfertigt.

Korrosionsschäden an Überhitzerrohren von abfallbefeuerten Kesseln sind typischerweise dadurch gekennzeichnet, dass die Anströmseite der Rohre stärker angegriffen wird als die Abströmseite und sich im Belag eine typische Schichtenfolge ausgehend vom Rohr aufbaut. Diese umfasst eine innere dicht anliegende Schicht aus Eisenchloriden, darauf folgend eine weitgehend dicht anliegende Eisenoxidschicht und außerhalb der Eisenoxidschicht eine mehr oder weniger lockere äußere Belagsschicht, die vielfältig zusammengesetzt ist. Teilweise tritt zwischen der Eisenchlorid- und der Eisenoxidschicht eine Eisensulfidschicht auf. [s. z.B. Haider, 2005]

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 abfallbefeuerten 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. In der Literatur werden dafür die in Tabelle 1 dargestellten Mechanismen verantwortlich gemacht:

Tabelle 1: 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 1, Säule 2 und 3 bzw. 4).

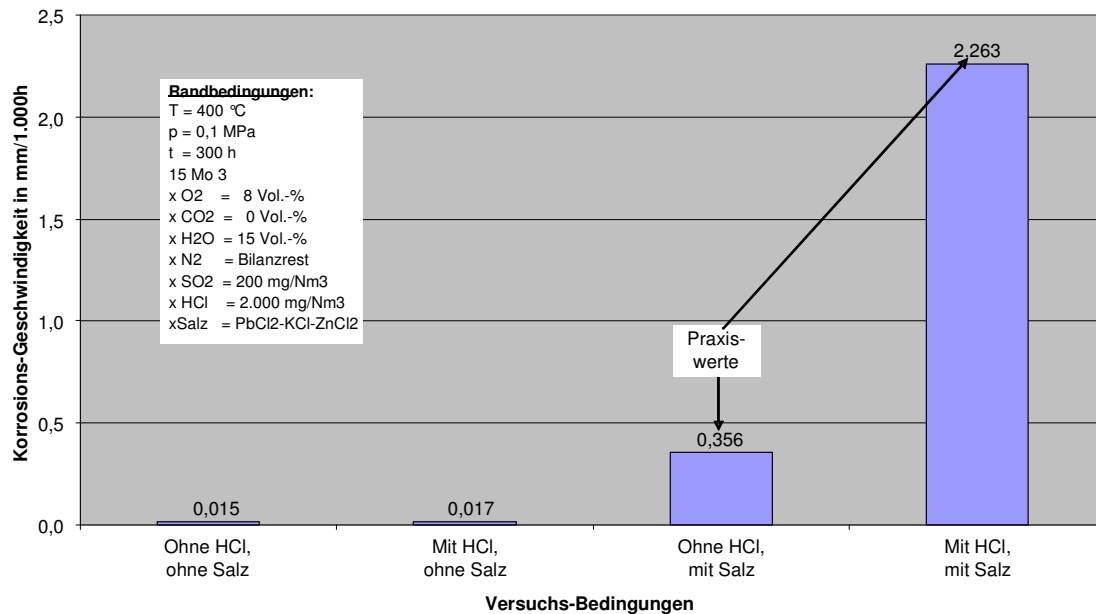


Abbildung 1: Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten bei Einsatz ohne Chlor, mit HCl, ohne HCl mit Salz sowie mit HCl und Salz (Untersuchungen von M. Spiegel, MPIE Düsseldorf, präsentiert von [Warnecke, 2005])

Mechanismus II ist relevant, wenn eine oxidierende Atmosphäre nicht zuverlässig aufrechterhalten werden kann. Dies kann der Fall sein beim Auftreten von Kohlenstoffmonoxid (CO)-Konzentrationsspitzen im Bereich einiger Vol.-% aufgrund inhomogenen Brennstoffs, unzureichender Feuerregelung oder bei der Bildung 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 sollten, sollte Mechanismus II für die Verhältnisse bei Normalbetrieb nicht relevant sein. Mit Hilfe von aufwändigen Netz-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass im MVA-Teil des GKS keine CO-Strähnen bzw. vor dem ÜH nur sehr geringe Mengen an CO auftreten (s. Abbildung 2). 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.

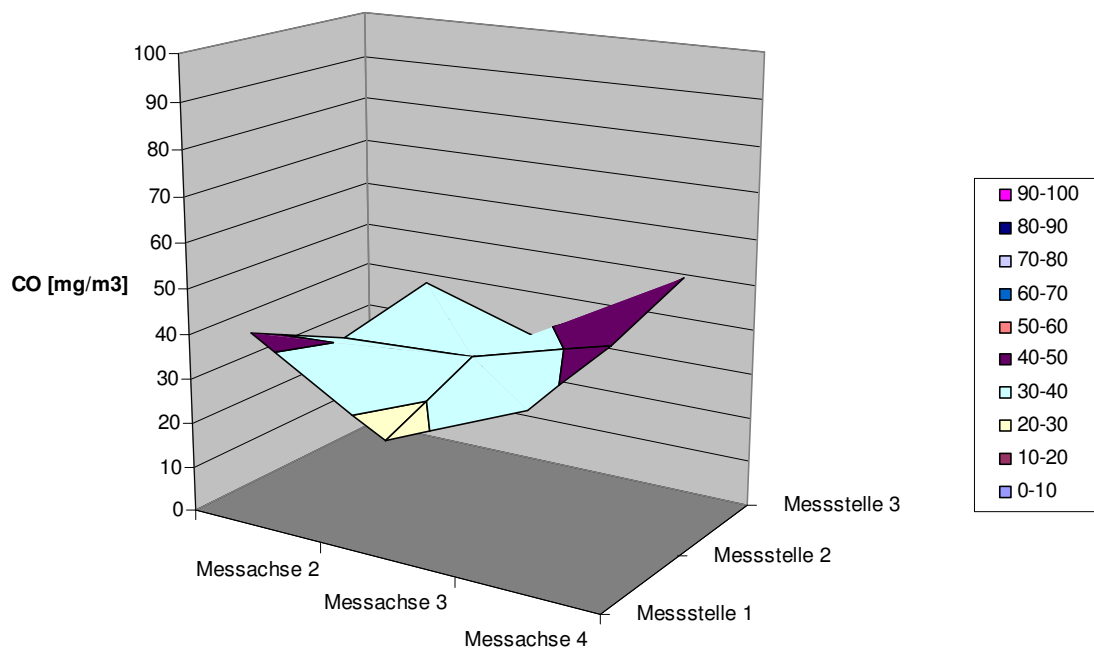


Abbildung 2: Ergebnis von Netzmessungen von CO vor den Überhitzern am GKS [Kross, 1998]

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 rund 200 °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 dieser Korrosionsmechanismus im Bereich von Verdampfer-Membranwänden hinter und oberhalb der Feuerfestauskleidung, weil hier wegen des hohen Temperaturgradienten zwischen Abgas und Rohroberfläche die Kondensation von Schwermetallchloriden begünstigt ist.

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 3 zeigt, liegen die Schmelztemperaturen der Sulfate über der Rohrwandtemperatur der End-Überhitzer. Lediglich das Natriumpyrosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) schmilzt im kritischen Bereich. Da die Pyrosulfate erst bei Temperaturen oberhalb von 500 °C das eigentlich korrosive Agens SO_3 freisetzen [Spiegel, 2003], können sie allein den korrodierenden Kreislaufprozess nicht in Gang halten.

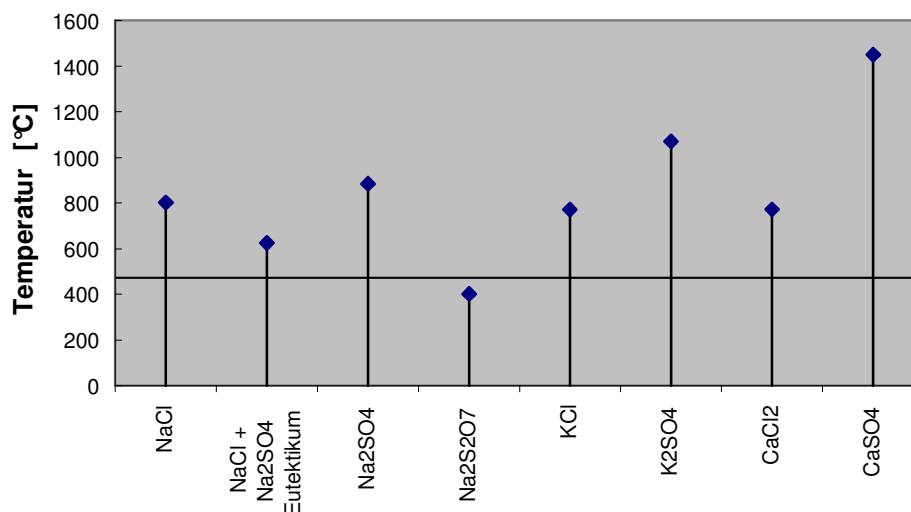


Abbildung 3: Schmelztemperaturen der Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Calcium

Bei **Mechanismus V** 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]. Das bei der Oxidation von Eisenchlorid an der Oberfläche des Eisenoxids freigesetzte 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 , Cl_2 , 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 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 aus Sicht der Projektbearbeiter mehrere Bedingungen erfüllt sein:

- Die Rohraußenwandtemperatur muss so hoch sein, dass der Partialdruck von FeCl_2 für die Transportreaktion ausreicht ($> 400 \text{ }^\circ\text{C}$).
- 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.

3.1.2 Korrosion durch Sulfatierung chloridhaltiger Beläge – Modelle

Als Quelle des zum Unterhalten der Korrosion erforderlichen Chlors wird die Sulfatierung von Chlorid-haltigen Partikeln auf den Belägen der Überhitzerrohre vermutet. Die Geschwindigkeit der Sulfatierung hängt nach den Untersuchungen von [Fielder, 1984] neben der Temperatur von dem Anteil an Schwefeltrioxid (SO_3) im Abgas ab. Damit ist die Kinetik der Sulfatierungsreaktion von eben so hoher Bedeutung für die Korrosionsgeschwindigkeit wie die Depositionsrate chloridhaltiger Partikel.

Im Temperaturbereich oberhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 die in Tabelle 2 aufgeführten Transferfaktoren.

Tabelle 2: Transferfaktoren für die Freisetzung einiger Abfallinhaltsstoffe in der Feuerung [Warnecke, 2005]

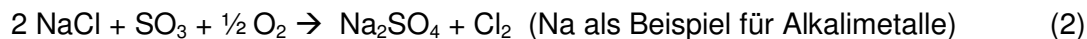
Element	Schlacken-Mittelwert aus 6 Messungen [% vom Input]	Standard-abweichung [%]	Schwankungsbreite (n. Belevi u. Morf) [%-Punkte vom Mittelwert]	Freisetzung [% vom Input]
SiO ₂	94,9%	3,08%	1%	5,1%
TiO ₂	91,3%	7,92%	3%	8,7%
Al ₂ O ₃	89,8%	5,75%	2%	10,2%
Fe ₂ O ₃	92,0%	8,22%	0,3%	8,0%
CaO	83,6%	5,27%	3%	16,4%
MgO	92,4%	1,18%	1,5%	7,6%
K ₂ O	65,1%	3,41%	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%	3,40%	2%	9,8%
F	66,1%	12,2%	10%	33,9%
Br	13,6%	3,77%	4%	86,4%

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

Entsprechend der Dampfdruckkurven und der im Abgas vorhandenen Konzentrationen kondensieren beim Abkühlen in der HCl-haltigen Atmosphäre zunächst die Alkalielemente als Chloride, beim weiteren Abkühlen kondensieren auch die Schwermetalle als Chloride, teilweise unter Ausbildung von Mischphasen [Spiegel, 1994]. Sulfate sind bei hohen Temperaturen wegen des zum SO₂ verschobenen Gleichgewichts zwischen SO₂ und SO₃ in der Regel nicht stabil. Bei den niedrigeren Temperaturen im Bereich der Überhitzer sind jedoch von den meisten Metallen die Sulfate thermodynamisch stabiler als die Chloride. Die Grenztemperatur der Stabilitätsbereiche ist bei Metallen unterschiedlich und 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, 1978] für Kalium beispielhaft beschrieben als:



Andere Autoren (z. B. [Kautz, 1972]) sehen elementares Chlor (Cl_2) als ein Produkt der Sulfatierung an, das direkt korrosiv wirken kann. 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 Cl_2 bei 200 °C [Brown, 1947] (zitiert bei [Vaughan, 1978]):



Letztere Reaktion ist zumindest für trockenes Gas vorherrschend, sie wurde von [Fielder 1984] eingehend untersucht. In feuchtem Gas ist die Bildung von elementarem Chlor thermodynamisch ungünstig, das Gleichgewicht (sog. Deacon-Gleichgewicht) zwischen HCl und Cl_2 in feuchten, sauerstoffhaltigen Gasgemischen



liegt bei den relevanten Temperaturen weit auf der Produktseite. Der Wassergehalt der Atmosphäre im Kessel beträgt typischerweise zwischen 15 und 20 Vol-%, der O_2 -Gehalt 5 bis 9 Vol%. Bei dieser Gaszusammensetzung und einer Temperatur von 600 °C beträgt nach Berechnungen der Gleichgewichtslage der Cl_2 -Anteil ca. 1% der HCl-Konzentration [Hack, GTT, pers. Mitteilung]. Damit kann die Freisetzung von gasförmigem 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, Matsuda, 2005]) nicht beobachtet.

Die Einstellung des Sulfatierungsgleichgewichts erfolgt zumindest zwischen Gasphase und Feststoffpartikel nicht spontan, weil der Umsatz von Gas-Feststoff-Reaktionen von den niedrigen Diffusionsraten im Feststoff abhängig ist. Eine mögliche Teilreaktion ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen O_2 , SO_2 und SO_3 , 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 O_2 , Cl_2 und H_2O .

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 erst dazu führt, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Rohroberfläche 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 [Grabke, 1995].

Literaturangaben zufolge ist die Sulfatierung durch SO_2 eine eher langsame Reaktion, deren Geschwindigkeit proportional zu der zugänglichen Oberfläche des Salzes und dem SO_2 -Partialdruck ist. Die Reaktionsraten liegen für Natriumchlorid (NaCl) bei 500 °C in der Größenordnung von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$ [Fielder, 1984; Matsuda, 2005]. Die Autoren berücksichtigten von den an der Reaktion beteiligten Gasen nur den SO_2 -Partialdruck, die Konzentrationen von Sauerstoff und Wasser wurden in dem für Verbrennungsanlagen typischen Konzentrationsbereich festgelegt und nicht variiert.

Eine weitgehende Sulfatierung des Flugstaubs durch SO_2 im Verlauf der Leerzüge ist angesichts der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu erreichen, auch wenn sich die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht. Die Umsetzungsgeschwindigkeit von NaCl mit SO_3 verläuft dagegen etwa 1000-fach schneller [Fielder, 1984]. Für die Sulfatierung im Flugstrom zur Vermeidung chloridhaltiger Beläge kommt damit dem SO_3 eine sehr viel höhere Bedeutung zu als dem SO_2 .

Die Sulfatierung auf den Wärmetauscherrohren einmal abgelagerter Chloride lässt sich nicht unterdrücken, weshalb Ansätze entwickelt werden müssen, die eine Ablagerung chloridischer Partikel am Überhitzer vermeiden. Abbildung 4 zeigt die grundsätzlichen Möglichkeiten dazu.

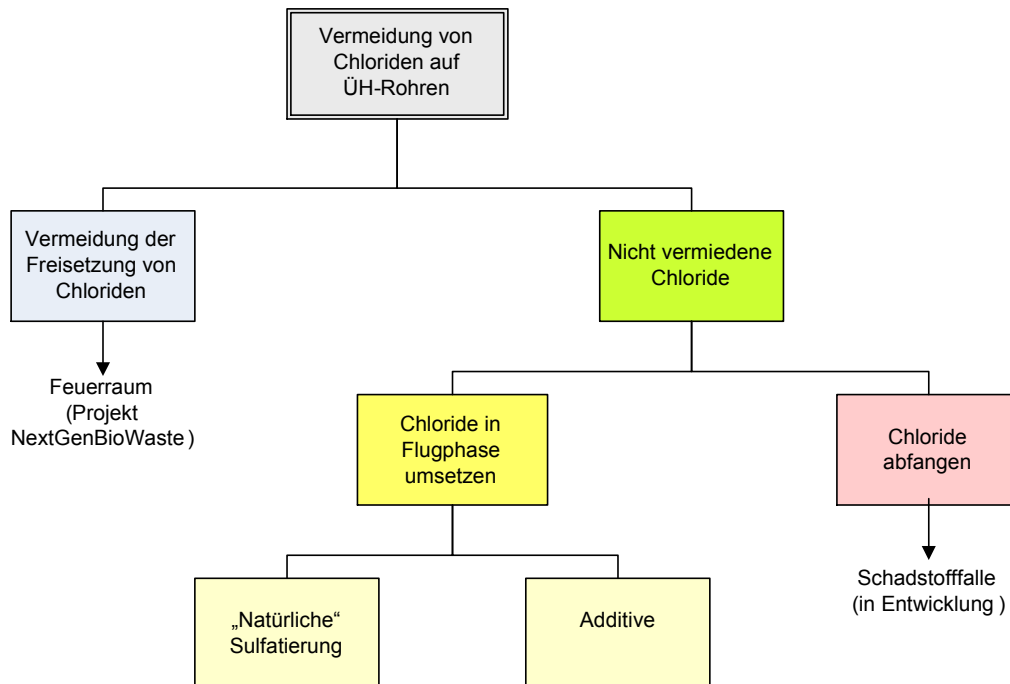


Abbildung 4: Wege zur Vermeidung der Ablagerung chloridhaltiger Gase und Partikel auf den Überhitzerflächen

3.1.3 Thermodynamische und reaktionskinetische Betrachtungen

Das Spektrum im Kessel möglicher chemischer Reaktionen wird vorgegeben durch die Konzentrationen der einzelnen Stoffe und der Lage thermodynamischer Gleichgewichte. Die Gleichgewichte werden in der Regel aber nicht erreicht, weil sich einerseits die Gleichgewichtslage aufgrund der vorhandenen Temperaturgradienten örtlich und Zeitlich verändert und weil viele der Reaktionen so langsam, dass sich das Gleichgewicht während der begrenzten Aufenthaltszeit des Abgases im Kessel nicht einstellen kann.

Die Lage der thermodynamischen Gleichgewichte zwischen den Abgasbestandteilen lässt sich aus Stoffdaten wie Schmelz- und Siedepunkten der Reinstoffe und den Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen und Phasenübergänge über die Minimierung der Gibbschen Freien Enthalpie abschätzen bzw. berechnen. Ein dafür gängiges Programmpaket mit einer sorgfältig recherchierten und anerkannten Datenbank als Grundlage ist das Programmpaket „FactSage“ [s. z.B. Hack, 2005]

Mit Hilfe dieses Programmpakets wurden im Rahmen des Projekts „Gas“ (EU12) [GKS, 2007] wichtige Reaktionsgleichgewichte berechnet.

Temperaturabhängigkeit der Lage des Sulfatierungsgleichgewichts

Das Gleichgewicht der Sulfatierungsreaktionen von NaCl, KCl und CaCl₂ ist stark temperaturabhängig. Abbildung 5 zeigt beispielhaft anhand der Umsetzung des Natriumchlorids die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte zwischen NaCl, HCl, Cl₂, SO₂, SO₃, H₂SO₄ und Na₂SO₄ in feuchtem Abgas.

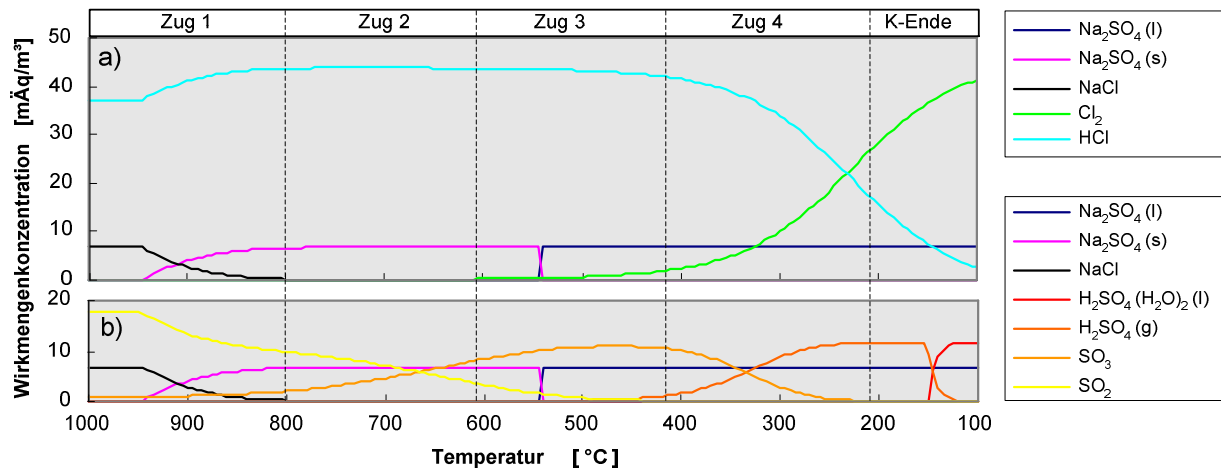


Abbildung 5: Darstellung der sich im Kesselverlauf verschiebenden Gleichgewichtslage von Natrium als Beispiel für ein Alkalimetall und den an der Sulfatierung beteiligten Elementen Chlor und Schwefel [EFRE-KORR EU12]
 a) Na-Salze und die Chlor-Spezies; b) Na-Salze und die Schwefel-Spezies
 (Temperatur nach rechts fallend. Zugrundegelegte Abgaszusammensetzung: 7% O₂, 17% H₂O, 11% CO₂, 1400 mg/m³ HCl, 590 mg/m³ SO₂, 610 mg/m³ NaCl)

Im Temperaturbereich oberhalb von 900 °C liegt das Gleichgewicht zwischen NaCl und Na₂SO₄ weitgehend auf der Seite des Chlorids. Erst bei Temperaturen deutlich unter 800 °C liegt das Sulfatierungsgleichgewicht vollständig auf der Produktseite.

Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung durch SO₂

Bei 800 °C, also einer Temperatur, die knapp unter dem Schmelzpunkt von NaCl liegt, ist die Geschwindigkeit der Sulfatierung durch SO₂ fast 6 mal so hoch wie bei Temperaturen, wie sie im Bereich der Überhitzer (600 °C) vorkommen (s.o.). Das weist darauf hin, dass eine Sulfatierung im Flugstrom nur im ersten Zug in nennenswertem Maß zu erwarten ist, auch wenn hier das thermodynamische Gleichgewicht mehr auf die Seite der Chloride verschoben ist.

Gasförmige Anteile von chloridischen Salzen in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei den hohen Temperaturen im Feuerraum und im ersten Teil des Kessels liegt ein großer Teil der Salze, insbesondere die Chloride gasförmig vor. Diese Anteile lassen sich mit den im Projekt zur Verfügung stehenden Methoden nicht direkt messen. Ein Messgerät, mit dem sich gasförmige Alkalichloride direkt spektrometrisch erfassen lassen, wurde erst in letzter Zeit entwickelt und im Kessel erfolgreich eingesetzt [Grundmann, 2007]. Daher

ist der Verlauf der Dampfdruckkurve wichtig für Überlegungen zu Transport- und Reaktionsmechanismen.

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. 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 und zur Schmelzphasenkorrosion unter Beteiligung bleihaltiger Eutektika führen (Korrosionsmechanismus III nach Tabelle 1 z.B. [Husemann, 1992; Spiegel, 1999; Spiegel, 2003]).

3.1.4 Maßnahmen gegen Korrosion - Erfahrungen mit Additiven

Zusätzlich zur „natürlichen“ (Anlagen-/Verfahrens-spezifischen) Sulfatierung in der Flugphase ist die Zugabe von verschiedenen Additiven möglich, um die Deposition chloridhaltiger Partikel auf den Überhitzerflächen zu verringern [Kautz, 2003]: 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.

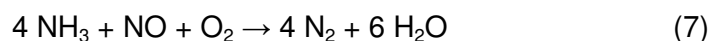
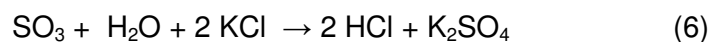
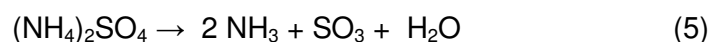
Die Erhöhung der SO_x -Konzentration im Abgas kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Seit langer Zeit wird die Zugabe von Schwefel zum Brennstoff untersucht. Vaughan et al [Vaughan, 1975] fanden eine Reduktion der Korrosion durch Schwefeldosierung mit dem Müll. Die Untersuchung der Schwefelzugabe 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 Di-

oxinbildung 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).

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“ (inzwischen „Acortech“) auf Basis von NH_3NO_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 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.

Von Vattenfall wird das Konzept der Eindüsung von Ammoniumsulfat ins Abgas unter dem Namen „ChlorOut“ (Patent SE 0100220-3) verfolgt. Die relevanten chemischen Reaktionen sind:



SO_3 steht dabei im chemischen Gleichgewicht mit SO_2 , das bei oxidierenden Bedingungen auf der Seite von SO_3 liegt.

Die in mehr als 10 Anlagen (Brennstoffe: Biomasse, Müll-Beimischung bei Kohle, Hack-schnitzel, Müll; verschiedene Kesseltypen) und über einen Zeitraum von mehr als fünf Jahren erzielten Effekte sind eine Reduktion der Alkalichloride (gemessen wird KCl) und der Stickoxide (NO , CO) bei Erhöhung des SO_2 -Gehaltes im Abgas. Das führt zu einer verminderten Belagsbildung, einer fast vollständigen Beseitigung von Chloriden in den Belägen und zu einer Halbierung der Korrosion [Henderson, 2006].

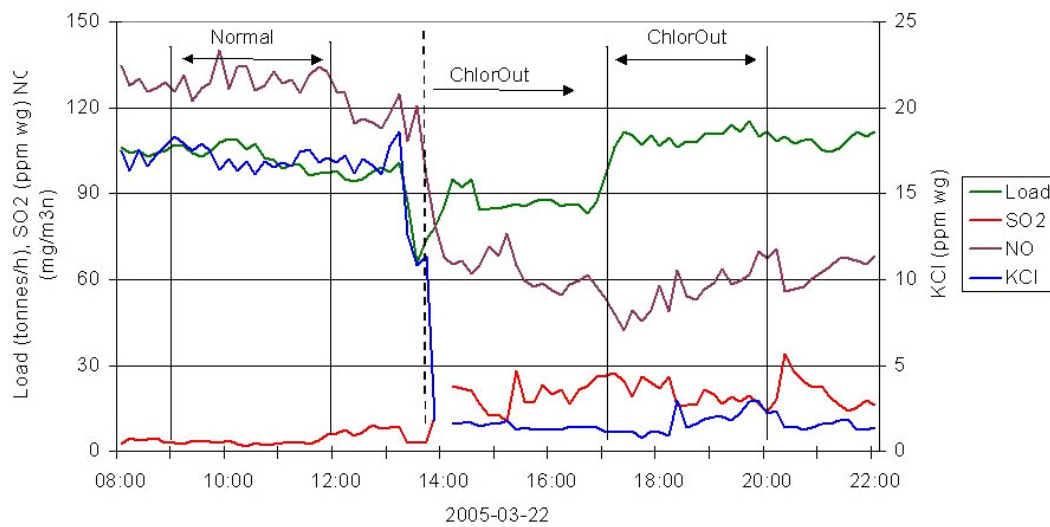


Abbildung 6: Kurzfristige Reduktion von Alkalichloriden (gemessen: KCl) bei Eindüsung von ChlorOut in einer Rindenverbrennungsanlage (Aus [Kassmann, 2007]).

3.2 Messmethodik für die Partikelphase in Rohgasen

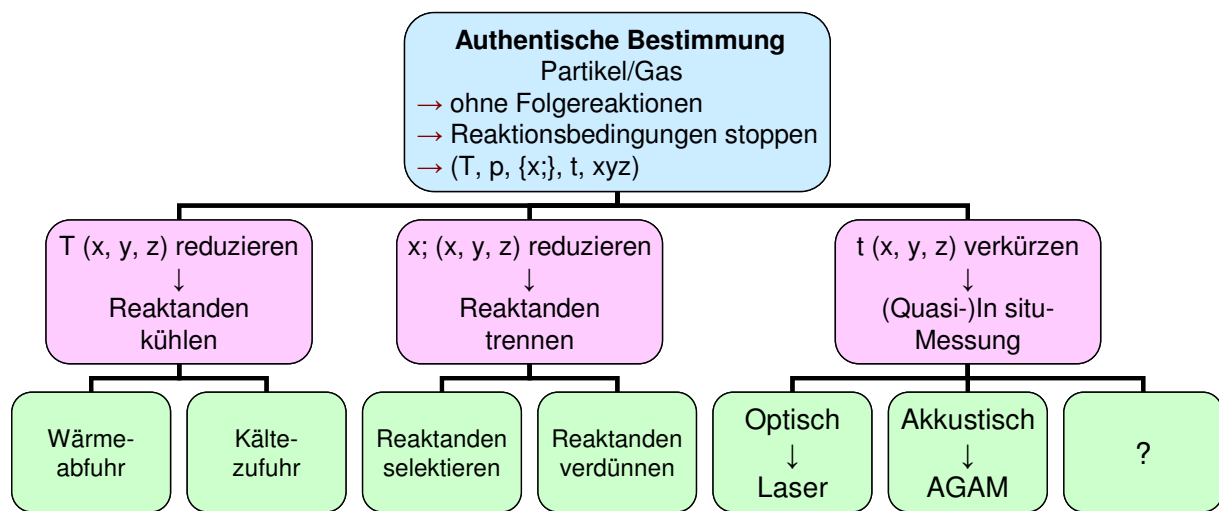


Abbildung 7: Möglichkeiten einer artefakt-minimierenden Hochtemperatur-Probenahme

Eine Hochtemperatur-Aerosol-Probenahme ist mittlerweile von verschiedenen Forschungsgruppen durchgeführt worden. Im einfachsten Fall wurde auf eine ungekühlte, temperaturbeständige Quarzlanze zurückgegriffen. Bei Temperaturen von über 1000 °C wurden wasser- oder luftgekühlte Sonden eingesetzt [z. B. Zimmermann 2000].

Optimierungen für eine artefaktminimierte Probenahme (Abbildung 7) wurden besonders bei der finnischen Forschungsgruppe des VTT (Tampere) verfolgt. Diese Gruppe entwickelte Prototypen für eine Verdünnung des eingesaugten Rohgases, die möglichst nahe am Eintritt in die Sonde stattfinden sollte. Eine Technik war, die Verdünnungsluft durch viele kleine radiale Bohrungen eines Stahlrohres in den Probegasweg eintreten zu lassen. Die Bohrungen wurden mit Laser erzeugt. Es kam auch zu ersten Tests eines Einlasskopfes, der noch vor der 90°-Umlenkung das Rohgas verdünnen sollte.

[Mikkanen, 1999] setzte eine „Quench probe“ (Abbildung 8) bei 900 °C und 150 °C ein. Diese sollte bereits im Einlass-Bereich das Rohgas um Faktor 10 mit Stickstoff verdünnen und mit 10^5 °C/s abkühlen. Der Kopf war so gestaltet, dass Partikel $> 10 \mu\text{m}$ abgesondert werden sollten. Die schnelle Abkühlung sollte durch Nukleation in der Sonde separate Modi – bei feineren Fraktionen – ausprägen, so dass die echte Zusammensetzung des Rohgases davon nicht beeinflusst werden sollte. Das Verdünnungsgas konnte allerdings nicht auf den anvisierten 150 °C gehalten werden, sondern blieb aufgrund von Isolierungsproblemen genauso heiß wie das Rohgas, damit 150 °C heißer als die Innenwände der Sonde, was zu starken thermophoretischen Verlusten führte.

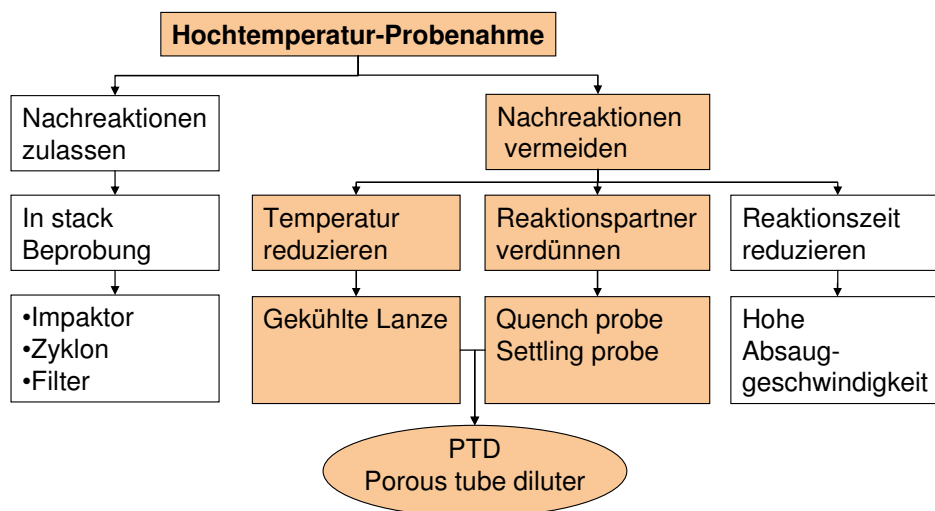


Abbildung 8: Möglichkeiten einer Hochtemperatur-Probenahme

In einem späteren Versuch von [Mikkanen 2001] wurde eine „Settling probe“ (Depositionssonde) eingesetzt, zusammen mit einem Doppel-Zyklon zum Sammeln von Grobpartikeln, die anschließend bzgl. Größe ($> 20 \mu\text{m}$, $3\text{-}20 \mu\text{m}$, $< 3 \mu\text{m}$), Morphologie und Zusammensetzung analysiert wurden. Die „Settling probe“ saugte das Rohgas mit 8 l/min ein, verdünnte im Verhältnis 1:2 (Verdünnungsgas bei 350 °C), bremste dann den Strom bis zur laminaren Strömung; schließlich wurde das Probegas gekühlt und mit Stickstoff verdünnt. Feinpartikel wurden über einen am Ausgang angeordneten Impaktor gesam-

melt. Die groben Partikel sollten sich auf Edelstahl-Substraten am Boden der Absetzkammer (settling chamber) absetzen. Zusätzlich wurden im Bereich der ÜH thermophoretische Sammler eingesetzt, die feine Partikel auf Kupfergittern sammelten.

Bei dieser Art der Probenahme kann nicht vermieden werden, dass die Substrate für die gesamte Probenahmedauer der erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, was ein Weiterreagieren mit dem Abgas bzw. Interagieren der Partikel nicht ausschließen kann.

Zusammenfassend wurde von [Turrek 2004] eine Gegenüberstellung der bekannten Verdünnungstechniken vorgenommen. Es wurde beschrieben, dass die unterschiedlichen Methoden zur Verdünnung von Abgasen (Verdünnungstunnel, Ejektorverdünner, PTD, Filtration diluter, rotating disk diluter) stets verschiedene Wirkungen auf die Partikelverteilung haben. Großen Einfluss haben dabei die Temperatur der Verdünnungsluft und die Feuchtigkeit im Probegas, genauso wie Schwefelkomponenten und flüchtige Stoffe des Verbrennungsaerosols. Vor dem Hintergrund der Messung von Dieselruß wurden weitere Untersuchungen in dieser Richtung angestellt [Lyyränen, 2004]. Die Verdünnung im PTD erwies sich als die für Hochtemperatur-Aerosol-Messungen am besten geeignete, da die Verdünnung so langsam abläuft, dass es keine Nukleationserscheinungen gibt. Der PTD erwies sich als die Verdünnungsart mit dem geringsten Einfluss auf die Größenverteilung. Bei Temperaturen von 200 °C wurden allerdings noch Kondensationseffekte beobachtet.

3.3 Partikelmessungen in Großanlagen

Bei Untersuchungen in Finnland an Schwarzlaugenkesseln (black liquor recovery boiler) der Papierindustrie wurde von [Mikkanen 2000] die Partikelphase vom Brennbett bis zum Kesselende untersucht. Dabei wurde eine trimodale Verteilung am Kesselanfang beobachtet, die sich im Verlauf des Kessels durch Agglomerationen zu einer bimodalen Verteilung umbildet. Dabei war ein ausgeprägtes Minimum zwischen der Feinfraktion und der Grobfraktion, im Bereich 5-20 µm festgestellt worden, in dem weniger als 5 % der gemessenen Staubfracht von etwa 25 g/m³ gemessen wurden. Als Hauptkomponente der Feinfraktion wurde aus der molaren Zusammensetzung Na : K : S : Cl von 1 : 0,06 : 0,43 : 0,04 am Kesselanfang und 1 : 0,08 : 0,45 : 0,04 am Kesselende auf Na₂SO₄, und in kleineren Anteilen auf K₃Na(SO₄)₂ und NaCl geschlossen. Ein sehr ähnliches Verhältnis zeigte sich bei der Grobfraktion mit 1 : 0,07 : 0,46 : 0 auf Höhe der Überhitzer bzw. 1 : 0,06 : 0,43 : 0,04 am Kesselende.

[Spiegel, W., 2003] setzt zum Sammeln von Partikeln Gewebeflächen ein, die senkrecht zum Flugstrom in den Kessel gehalten werden und durch die der Abgasstrom gesaugt wird. Die Gewebeflächen bestehen dabei aus einem tuchähnlichen Stoff mit ca. 15 µm dicken Fäden, der den größten Teil der Fläche bedeckt, was die Strömung größtenteils um und nur zum geringen Teil durch die Gewebefläche fließen lässt. Die Öffnungen im Gewebe werden mit einer Maschenweite von 2 µm angegeben.

Die Ergebnisse dieser Probenahme fließen in die Berechnung einer Asche-Salz-Proportion auf den gesammelten Partikeln ein, über die eine Aussage zur Korrosionsgefährdung in der jeweiligen Anlage gemacht wird.

[Oberberger, 2004] beschreibt einfache Messungen in Biomasse-Anlagen mittels Depositionssonden, mit denen allerdings keine Informationen über die Größe und Zusammensetzung von Einzelpartikeln gewonnen werden kann. Ähnlich geht [Harpeng, 2005] vor.

Die einzig bekannte Analyse von Partikeln in Großanlagen für thermische Abfallbehandlungsanlagen unter Detektion einzelner Partikel wurde von [Warnecke, 1999] durchgeführt. Allerdings handelte es sich hierbei eher um Tastversuche.

Eine zuverlässige, detaillierte Beprobung von Partikeln/Aerosolen in thermischen Abfallbehandlungsanlagen ist nach bisherigem Kenntnisstand noch nicht gelungen und soll in diesem Projekt erstmals realisiert werden.

3.4 Grundlagen zur Beschreibung der Vorgänge in der Partikelphase im Abgas

Die physikalischen und chemischen Vorgänge (siehe Abbildung 9Abbildung 11) innerhalb des Abgases auf seinem Weg vom Brennbrett durch den Kessel bis zum Kesselausgang sollen im Folgenden theoretisch und praxisorientiert dargestellt werden. Dabei wird in dieser Betrachtung die Partikelfreisetzung nicht behandelt, da sie als verbrennungstechnisches Problem hier nicht thematisiert werden soll.

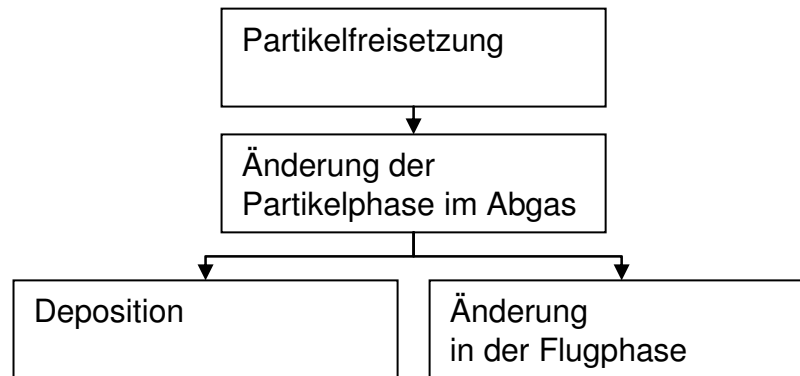


Abbildung 9: Vorgänge in der Partikelphase im Abgas

3.4.1 Definitionen

Man unterteilt die bei einer Verbrennung in einer MVA anfallende Asche grundsätzlich in drei Aschenfraktionen, die Rostasche, die Flugasche (bestehend aus Kesselasche, Economiserasche, Zyklonflugasche, etc.) und Aerosole (siehe Abbildung 10).

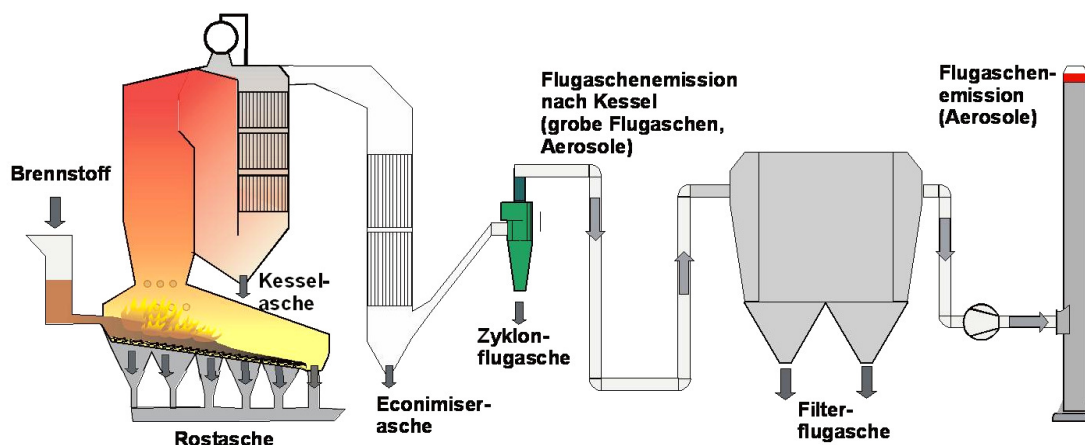


Abbildung 10: Anfallende Aschefraktionen in einer Verbrennungsanlage [Oberberger, 2004]

Die Grobasche bleibt auf dem Rost liegen und macht einen hohen Anteil der Gesamtmasse aus. Sie wird als Rostasche bezeichnet und setzt sich vor allem aus den Elementen Silizium, Calcium, Magnesium und Kalium zusammen, die in der Regel als Oxide, Carbonate oder Phosphate gebunden sind.

Grobe Flugaschen (Kesselasche, Economiserasche, Zyklonflugasche, Teil der Filterflugasche) haben Partikelgrößen von mehr als $1\ \mu\text{m}$ und gelangen vom Brennbett in den Kessel und werden mit dem Abgasstrom durch die Züge transportiert. Ihre Hauptbestandteile sind Silizium, Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, die meist als Oxide, Phosphate oder Sulfate vorliegen.

Die feine Partikelfraktion schließlich, mit Partikeldurchmessern von weniger als 1 μm , wird als Aerosol bezeichnet und entweder in den Filtern abgeschieden (Teil der Filterflugasche) oder verlässt den Kamin als Feinststaubemission. Aerosole sind in erster Linie Sekundärpartikel, die sich aus während der Verbrennung verdampften leicht flüchtigen, aschebildenden Stoffen bilden. Die fortschreitende Abkühlung des Abgases auf dem Weg durch die Wärmetauscher führt zu einer Übersättigung einzelner Gaskomponenten, so dass die Dämpfe wieder kondensieren oder durch Nukleation Partikel bilden, die durch weitere Kondensation und Koagulation wachsen können bzw. auf groben Partikeln äußere Schichten bilden können. Ihre Hauptbestandteile sind Kalium, Natrium und Chlor, des Weiteren Schwefel und leicht flüchtige Schwermetalle wie Zn und Pb, die miteinander reagieren. Die Freisetzung dieser Stoffe hängt von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes, sowie den chemischen Bindungen der relevanten Elemente im Brennstoff ab. [Oberberger, 2004]

3.4.2 Partikelveränderung in der Flugphase

Während der Flugphase der Partikel kommt es vor allem durch eine starke Temperaturerniedrigung zu Interaktionen mit den Dämpfen, die ab bestimmten Temperatur- bzw. Dampfdruckzonen im Kessel auf den Partikeln kondensieren (Abbildung 10). Gleichzeitig oder auch durch die Kondensatschichten verstärkt, agglomerieren die Partikel und reagieren chemisch mit den Dämpfen oder den Kondensaten.

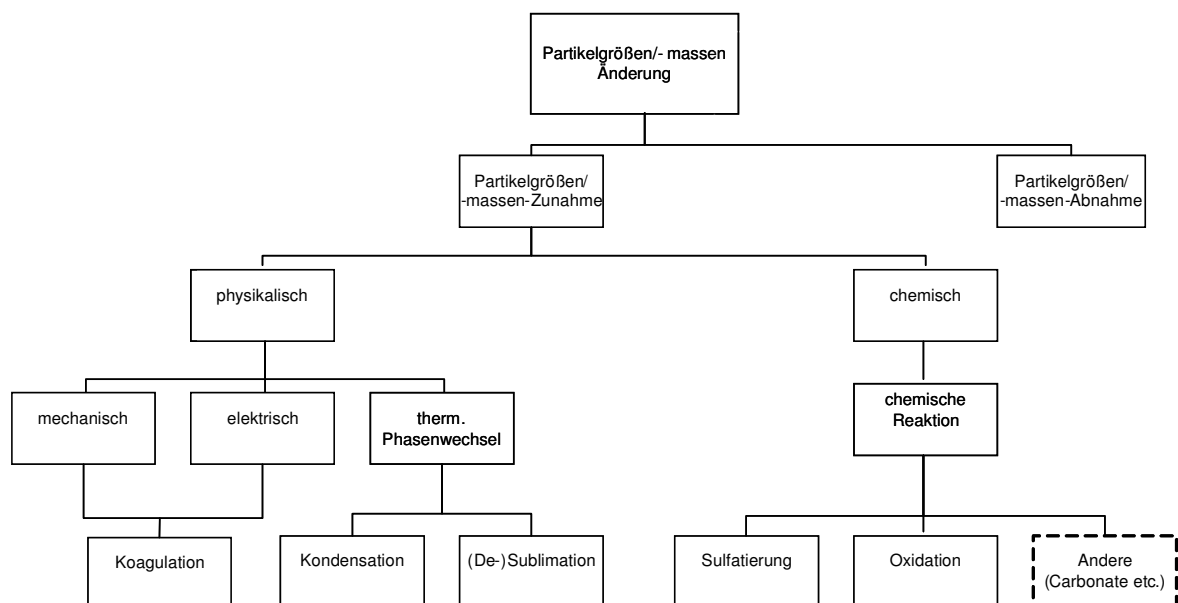


Abbildung 11: Ursachen zur Änderung der Partikelphase in der Flugphase im Kessel einer MVA

3.4.2.1 Partikelentstehung und –wachstum durch Kondensation und Desublimation (gasförmig – fest)

Bei einer Übersättigung, d.h. wenn der Partialdruck p größer als der Sättigungsdampfdruck p_{sat} ist, können sehr feine Nuklei (wenige nm Durchmesser) entstehen oder vorhandene Partikel durch aufkondensierende Schichten wachsen.

Das Wachstum der Partikel wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\frac{d}{dt} d_p = \frac{2v_m(p - p_{\text{sat}})}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{für } d_p < \lambda \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} d_p = \frac{4 v_m D (p - p_{\text{sat}})}{k_B T \rho_p d_p} \quad \text{für } d_p > \lambda \quad (9)$$

d_p	Partikeldurchmesser
v_m	Volumen eines Kondensatmoleküls
p	Partialdruck
p_{sat}	Sättigungsdampfdruck
m	Masse eines Kondensatmoleküls
D	Diffusionskoeffizient
λ	freie Weglänge im Gas
ρ_p	Dichte des Kondensattropfens
π	(Partial-)Druck des Dampfes
k_B	Boltzmann-Konstante

Die Integration beider Gleichungen zeigt, dass auf feinen Partikeln das Kondensat in höherer Konzentration vorliegt als auf großen. In absoluten Einheiten bildet sich jedoch unter sonst gleichen Bedingungen auf einem großen Partikel mehr Kondensat als auf einem kleinen. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass der Sättigungsdampfdruck p_{sat} auf kleinen Partikeln durch den Kelvin-Effekt erhöht wird.

3.4.2.2 Partikelwachstum durch Koagulation

Die Größenverteilung der durch Reaktion- und/oder Kondensation entstandenen Partikel ist nicht stabil. Die Partikel bewegen sich zufällig (Brown'sche Molekularbewegung), stoßen zusammen und bilden dabei schrittweise größere Agglomerate. Dieser Vorgang wird als Brown'sche oder als thermische Koagulation bezeichnet.

Die Grundgleichung für die Agglomeration ist für eine monodisperse Verteilung gegeben durch [Seinfeld, 1988]:

$$\frac{d}{dt} N = KN^2 \quad (10)$$

N: Anzahlkonzentration

K: Koagulationskoeffizient

Je höher die Partikelkonzentration ist, desto schneller erfolgt das Wachstum. Die Veränderung der mittleren Partikelgröße x_v ist in Abbildung 12 als Ergebnis einer numerischen Berechnung dargestellt [Koch, 1996]. Zu erkennen ist, dass die Partikelgröße nach hinreichend langer Zeit nicht mehr davon abhängt, ob die ursprünglichen Partikel wenige nm oder $1 \mu\text{m}$ groß waren. Parallel dazu strebt die Breite der Größenverteilung einem bestimmten Wert zu ($\sigma_g=1,33$) und auch ursprünglich vorhandene Unterschiede in der Zusammensetzung der Partikel vermischen sich. Die Komplexität eines durch Koagulation „alternden“ Aerosols verringert sich also deutlich.

Koagulation kann zusätzlich in allen Fällen auftreten, in denen Partikel durch äußere Felder (elektrisches Feld, Schallfeld, ...) oder durch das Strömungsfeld selbst (Scherströmung, Turbulenz) zur gegenseitigen Kollision gebracht werden. Wesentliche Korrekturen sind in den betrachteten Anlagenteilen nicht zu erwarten.

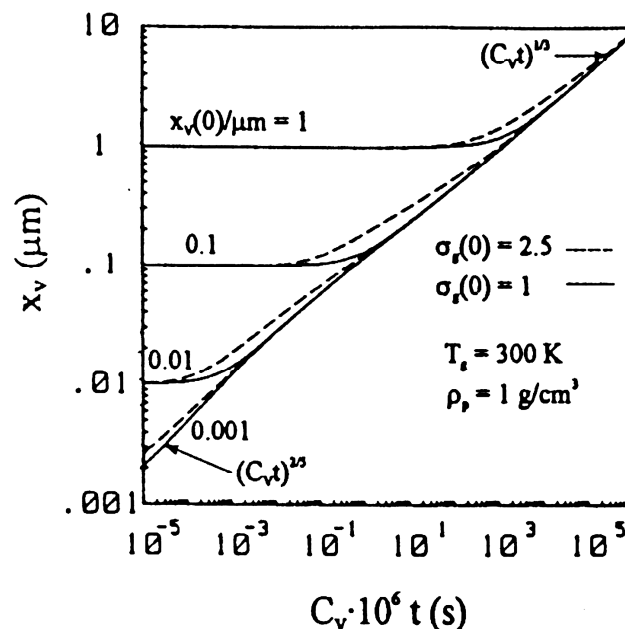


Abbildung 12: Änderung der mittleren Partikelgröße x_v durch thermische Koagulation als Funktion von $C_v \cdot t$ (C_v : Volumendichte [cm^3/m^3], t : Zeit [s]) bei einer Temperatur von 300 K [Koch, 1996].

3.4.3 Deposition von Partikeln

Die Kombination aus Abscheidung und Haftung wird als Deposition bezeichnet.

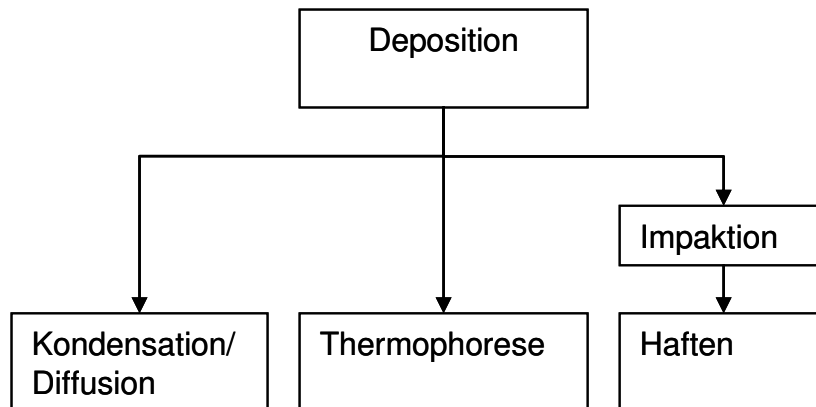


Abbildung 13: Deposition von Partikeln.

Mechanismen, die zur Depositionsbildung auf den Überhitzer-Oberflächen beitragen, sind:

- Direkte Kondensation. Diffusion durch Brown'sche Molekularbewegung und chemische Reaktionen zwischen dem Aerosol und dem Belag, wie Sulfatierung, Alkali-Absorption und Oxidation können aufgrund der gleichen Charakteristik wie Kondensation dieser zugeordnet werden.
- Thermophorese aufgrund eines Temperaturgradienten
- Turbulente oder Inerte Impaktion.

Weitere Mechanismen können hier vernachlässigt werden:

- Der Sperreffekt ist zu berücksichtigen, wenn die Abmessungen von Hindernis und Partikel in der gleichen Größenordnung sind, wie z. B. in Faserfiltern.
- Sedimentation lässt sich als maßgeblicher Mechanismus ausschließen, u. a., da die hier interessierenden Beläge auch in aufwärts gerichteter Strömung auftreten.
- Elektrische Kräfte tragen wirksam zum Partikeltransport bei, wenn äußere elektrische Felder vorliegen. Dies ist in Elektro"filtern" der Fall, im Kessel aber nicht.

Die abgeschiedene Masse kann als Summe der drei Depositionsmechanismen dargestellt werden:

$$\frac{dm}{dt} = K(t) + T(t) + I(t) \quad (11)$$

K(t): Kondensation

T(t): Thermophorese)

I(t): Impaktion

3.4.3.1 Kondensation, Diffusion, chemische Reaktionen

Der Beitrag durch direkte Kondensation K_d wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$K_d = \zeta \cdot \theta \cdot k_m \cdot (C_g - C_s) + \text{konvektiver Term} \quad (12)$$

ζ : Kondensations-Effizienz

θ : Stoßfaktor

k_m : Stoffaustauschkoeffizient

C_g : mol Anteil einer Spezies im Gas

C_s : mol Anteil einer Spezies auf der Rohroberfläche

Partikeldiffusion kann, wie in Abbildung 14 skizziert, als eine Folge der Brown'schen Molekularbewegung aufgefasst werden. Die formale Beschreibung des Partikeltransportes durch Diffusion ist analog zur molekularen Diffusion. Die Transportrate j ist proportional zum Konzentrationsgradient und zum Diffusionskoeffizienten D :

$$j = -D \nabla c \quad (13)$$

Es gilt:

$$D = \frac{k_B T C_C}{3\pi \eta d_p}, \quad \text{wobei:} \quad C_C = 1 + 2,514 \frac{\lambda}{d_p} + \dots \quad (14; 15)$$

Die Cunningham-Korrektur C_C beschreibt den Übergang von der Kontinuums- zur Molekularströmung. λ ist dabei die freie Weglänge von Molekülen im Gas ($\lambda \approx 70$ nm unter Standardbedingungen).

Eine anschauliche Größe ist die Depositionsgeschwindigkeit v_{dep} .

$$v_{\text{dep}} = \frac{D}{\delta}$$

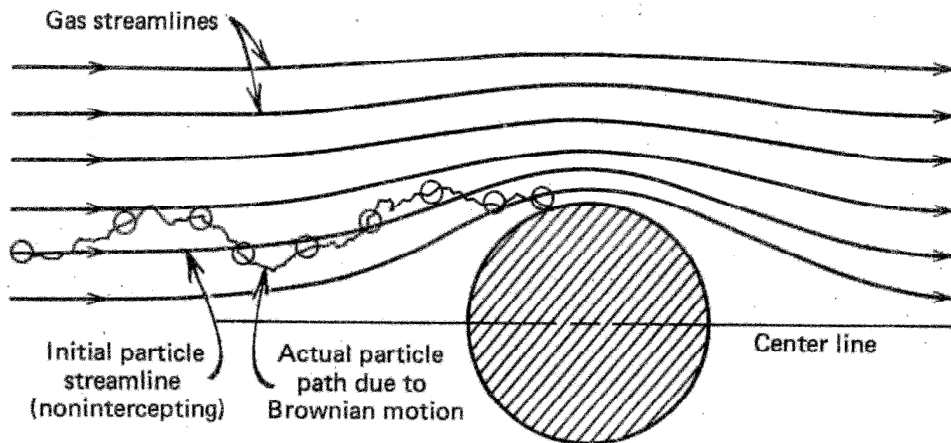


Abbildung 14: Prinzip der Abscheidung durch Diffusion [Hinds, 1982].

Je feiner die Partikel, desto größer ist die Depositionsgeschwindigkeit durch Diffusion. Je nach Größenbereich ist der Zusammenhang linear oder quadratisch. Für die Grenzschichtdicke gilt im Falle eines Zylinders [Fuchs, 1964]:

$$\delta = 0,22 \dots 0,4 \frac{d_{\text{Rohr}}}{\sqrt{\text{Re}_{\text{Rohr}}}} \quad (16)$$

Die Proportionalitätskonstante δ wächst von 0,22 bei $\theta = 0^\circ$ im Staupunkt, über 0,28 bei $\theta = 60^\circ$, auf 0,4 bei $\theta = 90^\circ$. Somit schwankt die Depositionsgeschwindigkeit am Umfang eines Rohres mit einem Faktor von nahezu 2.

Die Diffusion ist jedoch auch für feine Partikel (Größenordnung $d_p < 100 \text{ nm}$) kein effizienter Mechanismus. Der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft ist $2,4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, also um mindestens 3 Größenordnungen größer als der von 10 nm-Partikeln im Abgas $D = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, bei $T = 900 \text{ K}$, $u = 5 \text{ m/s}$, $d_{\text{Rohr}} = 5 \text{ cm}$, Grenzschichtdicke ca. 0,2 mm). Die Depositionsgeschwindigkeit ist ca. 1 mm/s. Der Vergleich mit der Geschwindigkeit der Hauptströmung von 5 m/s zeigt, dass nur ein kleiner Teil der feinsten Partikel abgeschieden wird.

3.4.3.2 Thermophorese

Der Transport durch Thermophorese tritt ein, wenn ein Temperaturgradient aus der heißen Kernströmung in Richtung der kühleren Rohroberfläche vorliegt. Auch er kann als Folge der Brown'schen Molekularbewegung der Gasmoleküle aufgefasst werden, die von allen Seiten gegen die Partikel stoßen.

Ein hinreichend kleines Partikel in einem Temperaturfeld erhält folgende Geschwindigkeit [Hinds, 1982]:

$$v_{th} = \frac{-0,55\eta\nabla T}{\rho T} d_p < \lambda \quad (17)$$

ρ und η beschreiben den Gaszustand. Thermophorese ist als Depositionsmechanismus hauptsächlich während des Beginns der Reisezeit eines Kessels von Bedeutung, da während dieser Phase die Temperaturunterschiede zwischen Abgas und Rohroberfläche noch am größten sind, und andere Mechanismen – vor allem die Impaktion – durch die noch glatte und harte Rohroberfläche noch nicht so effizient sind.

3.4.3.3 Impaktion

In Abbildung 15 sind die Stromlinien eines querangeströmten Rohres skizziert. Grobe Partikel können den gekrümmten Stromlinien aufgrund ihrer Massenträgheit nicht vollständig folgen und prallen gegebenenfalls auf das Hindernis (Impaktion).

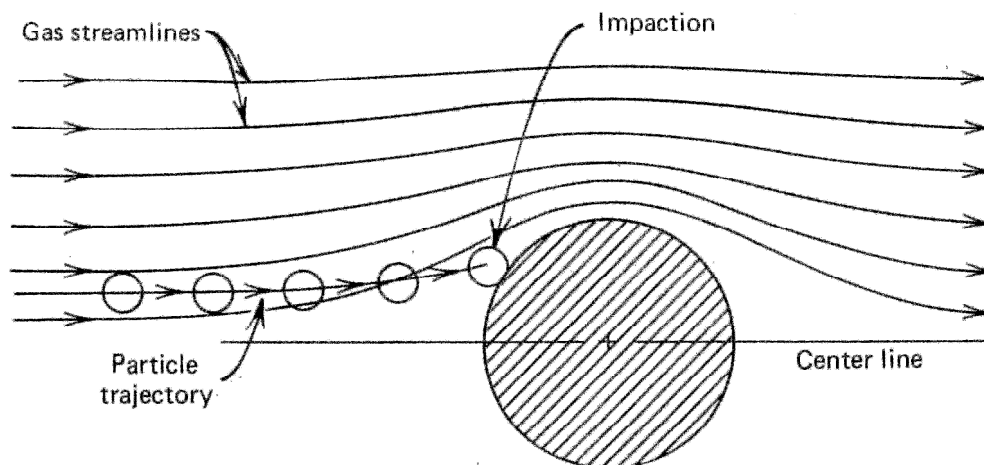


Abbildung 15: Prinzip der Abscheidung durch Impaktion [Hinds, 1982].

Den Stromlinien sind in der Regel turbulente Schwankungen überlagert, denen grobe Partikel nur teilweise folgen können. Dieser Mechanismus kann auch dort zur Partikelabscheidung führen, wo die Hauptströmung parallel zu einer Wand verläuft (turbulente Impaktion). An der Vorderseite des Rohres jedoch ist die Impaktion der wichtigere Mechanismus.

Von allen geradlinig auf das Rohr zufliegenden Partikeln trifft dort nur ein Anteil auf, der als Abscheidegrad bezeichnet wird. Eine empirische Näherungsformel für den Impaktionsabscheidegrad eines Zylinders ist [Fuchs, 1964]:

$$\varepsilon = \frac{\text{Stk}^3}{\text{Stk}^3 + 1,54\text{Stk}^2 + 1,76} \quad (18)$$

Die Haftwahrscheinlichkeit wird hier gleich 100% gesetzt. Die Stokes-Zahl St_k ist die Bremsstrecke s_0 bezogen auf den Rohrradius.

$$\frac{1}{2} St_k = St = \frac{w_g}{g} \frac{u}{d_{\text{Rohr}}} = \frac{s_0}{d_{\text{Rohr}}}, \text{ wobei } w_g = \frac{(\rho_p - \rho_g) g d_p^2}{18\eta} C_C \quad Re_p < 1 \quad (19; 20)$$

Die Partikelgröße, die das dynamische Verhalten in einer umgelenkten Strömung charakterisiert, ist demnach die stationäre Sinkgeschwindigkeit w_g , die im interessierenden Größenbereich quadratisch vom Partikeldurchmesser abhängt.

Offensichtlich können die Partikel durch Impaktion nur auf der Anströmseite abgeschieden werden. Aber auch dort wird, wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, eine starke Winkelabhängigkeit beobachtet. Alle Partikel, die auf das Rohr auftreffen, erreichen den Staupunkt $\theta = 0$ mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit als die Flanken des Rohres. Für Partikel mit $St = 1$ beträgt der maximale Auftreffwinkel ca. 25° , gemessen vom Staupunkt [Fuchs, 1964].

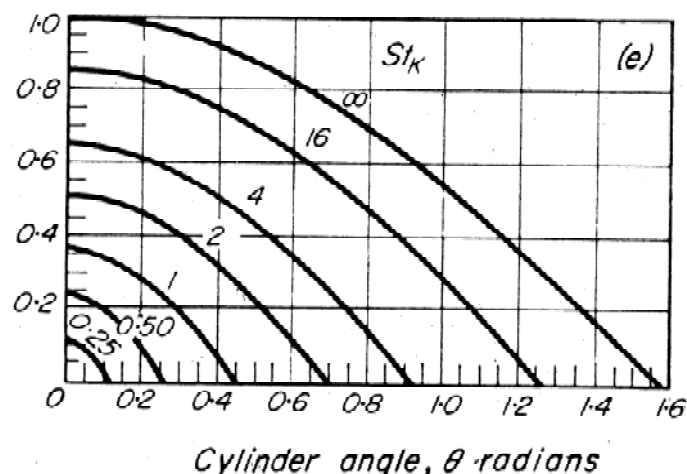


Abbildung 16: Winkelabhängigkeit des Abscheidegrades an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs, 1964]

Die Impaktion ist direkt geschwindigkeits- und größenabhängig und indirekt winkelabhängig, was bei der Abscheidung zu einer inhomogenen Deposition führt.

3.4.3.4 Haften von Partikeln auf Oberflächen

Auf Oberflächen auftreffende Partikel können anhaften oder abprallen und in die Strömung zurückgeschleudert werden. Für die Haftwahrscheinlichkeit sind der Aufprallwinkel und wiederum die Geschwindigkeit des Partikels, vor allem jedoch die Klebrigkeit des Flugaschenpartikels oder der Oberfläche bestimmend.

Die Klebrigkeit eines Partikels kann dabei mechanisch elektrostatisch oder über Van-der-Waals-Kräfte erzeugt werden (siehe Abbildung 17).

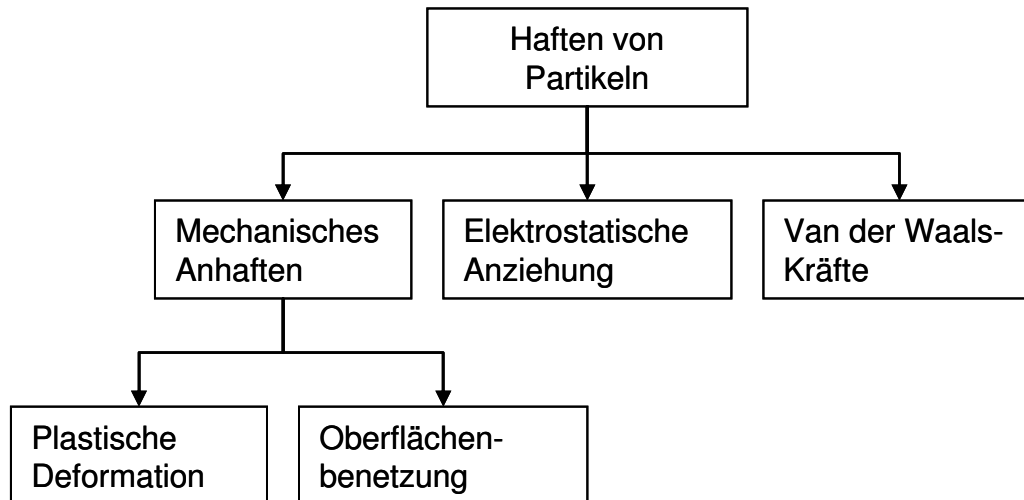


Abbildung 17: Möglichkeiten des Anhaftens von Partikeln auf Oberflächen.

Im Falle der mechanischen Betrachtung werden Partikel bzw. Depositionen durch das Auftreten von geschmolzenen Phasen klebrig und erhöhen somit die Haftwahrscheinlichkeit für auftreffende Flugaschenpartikel. Als Faustregel entsteht laut [Obernberger 2004] bei Biomasse-Anlagen eine hohe Haftwahrscheinlichkeit, wenn der Anteil der geschmolzenen Phase mehr als 15 Gew.-% erreicht. Der Kaliumgehalt wird als haftungsfördernd angesehen, da er die Schmelzpunkte der Aschebestandteile reduziert.

3.4.3.5 Deposition von Aerosolpartikeln - Zusammenfassung

Die Deposition durch Impaktion ist demnach eine Funktion der Massenkonzentration der groben Partikel im Abgas, der Impaktions- und der Haftwahrscheinlichkeit:

$$I(t) = dm/dt \cdot \eta_i \cdot \eta_h \quad (21)$$

dm/dt : Massenkonzentration

η_i : Impaktionswahrscheinlichkeit

η_h : Haftwahrscheinlichkeit

Während die Haftwahrscheinlichkeit vor allem von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, aber auch von Geschwindigkeit, Partikelgröße, Temperatur, ist die Impaktionswahrscheinlichkeit strömungsabhängig, was durch die dimensionslose Stokeszahl (Stk^c) ausgedrückt wird. Bei $Stk^c \gg 1$ ergibt sich Impaktion, bei $Stk^c \ll 1$ folgt der Partikel der Strömung und impaktiert nicht.

In Abbildung 18 ist der Abscheidegrad für Partikel an einem einzelnen Rohr für alle oben beschriebenen Mechanismen zusammengefasst (Haftwahrscheinlichkeit 100%).

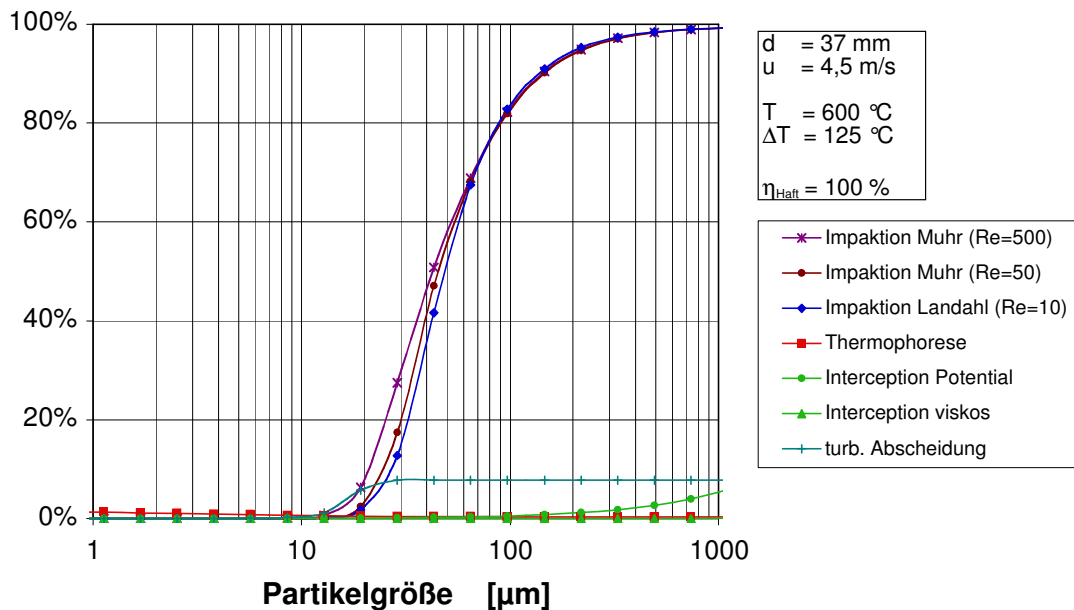


Abbildung 18: Abschätzung des Abscheidegrades an einem querangeströmten Rohr [Benker 2005]. Der Vollständigkeit halber ist auch die Interception für diese Konstellation berechnet, die jedoch keinen quantitativen Betrag zur Abscheidung liefert.

Bei [Bugge 2007] wurde zur Veranschaulichung der Wachstumsraten durch die verschiedenen Depositionsmechanismen die jeweilige Zeit abgeschätzt, bis ein 10 µm dicker Belag gebildet wurde:

Diffusion/Kondensation	10000-25000 s
Thermophorese	5000-15000 s
Impaktion	50-250 s

Die besondere Bedeutung der Impaktion ist unverkennbar, zumal auch dieser Mechanismus die verstärkte Belagsbildung an der Anströmseite erklärt.

3.4.4 Zeitlicher Verlauf der Belagsentstehung

Die bisherige Betrachtung der Deposition bezieht sich auf die Phase während der Reisezeit einer Anlage, bei der bereits Beläge auf den Rohren vorhanden sind. Die Belagsentstehung auf einem Überhitzer-Rohr, vom belagsfreien Rohr bis zum Einpendeln in einen quasi-stetigen Belagszuwachs gliedert sich allerdings in mehrere Phasen [Oberberger 2004, Harpeng 2006].

In der ersten Phase kommt es zu einer dünnen, weißen Schichtbildung auf dem noch sauberen und kalten Rohr. Impaktionen von groben Partikeln finden zwar statt, diese prallen allerdings noch mit einer hohen Wahrscheinlichkeit wieder ab. Dagegen ist der Temperaturunterschied der Belagsoberfläche zum Abgas in dieser Phase maximal, so dass Thermophorese und Kondensationen verstärkt werden.

In der zweiten Phase beginnt das stärkere Wachstum des Belages durch Impaktion, da die Rohroberfläche eine erste Elastizität aufgebaut hat. Der Belag baut eine Sinterstruktur auf und es entsteht eine bräunliche Farbe des Belages.

In der dritten Phase lassen die Kondensationen auf der Belagsoberfläche nach, da die Belagsdicke so zugenommen hat, dass die Oberflächentemperatur über die Taupunkte von kondensierbaren Aschedämpfen gestiegen ist. Die erhöhte Temperatur sorgt allerdings für eine zunehmende Klebrigkeit des vorhandenen Belags und beschleunigt dadurch wiederum das Belagswachstum. Es kommt zudem zu Depositionen aufgrund chemischer Reaktionen, wie beispielsweise Sulfatierung und Karbonatbildung (vorwiegend bei Biomasseanlagen) von Partikeln.

Bei der Belagsbildung ist die permanente, partielle Abreinigung der Belagsoberfläche durch das zyklische Rußblasen zu berücksichtigen. Es kommt zu einer stabileren, inneren Schicht, die nur um den Anteil wächst, der von der frischen Schicht nicht durch das Rußblasen wieder abgetragen wird – durchschnittlich wenige Mikrometer nach jedem Rußblasen (siehe Abbildung 19).

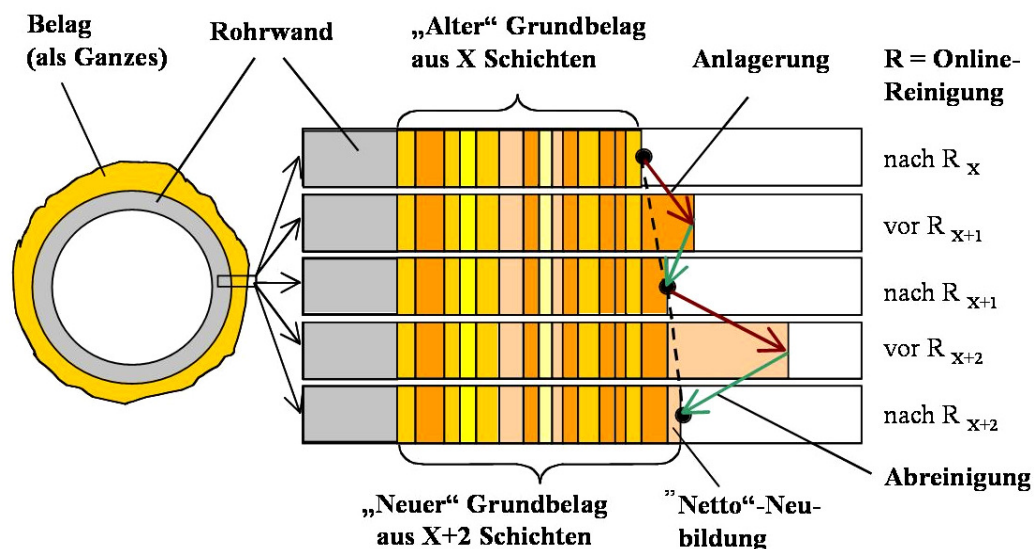


Abbildung 19: Quasikontinuierliche Belagsbildung bei Rohrbündeln, die mittels Rußblasen oder Klopfen stetig abgereinigt werden. [Harpeng, Vodegel 2005]

Der Belag wird auch durch permanentes Herabfallen von größeren Brocken in die Kesselasche dezimiert, allerdings wirkt die quasikontinuierliche Belagsbildung unter permanenter Reinigung stabilisierend auf den Belag und reduziert erosive Effekte [Harpeng, Vodegel 2005].

Alle weiteren Betrachtungen beziehen sich stets auf diese Phase, die in der längsten Dauer der Reisezeit vorliegt.

4 Randbedingungen

4.1 Beschreibung der untersuchten Anlage

Die Untersuchungen wurden an der Linie 11 der Müllverbrennungsanlage des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt GmbH durchgeführt.

Die 1994 in Betrieb genommene Müllverbrennungsanlage verfügt über drei weitestgehend baugleiche Verbrennungslinien mit jeweils separater Abgasreinigung. Der Abfalldurchsatz je Linie beträgt im Auslegungspunkt 8 Mg/h. Als Brennstoff wird zu 95 % Restabfall aus dem Gebiet der Gesellschafter 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 Netto-Wirkungsgrad von 62%.

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). Die Rezigas-Eindüsung tailliert den Abgasstrom und sorgt so für eine bessere Durchmischung und damit Vermeidung von Strahlenbildung. Rezigas wird eingesetzt, um den Sauerstoff-Überschuss im Rohgas zu begrenzen.

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.

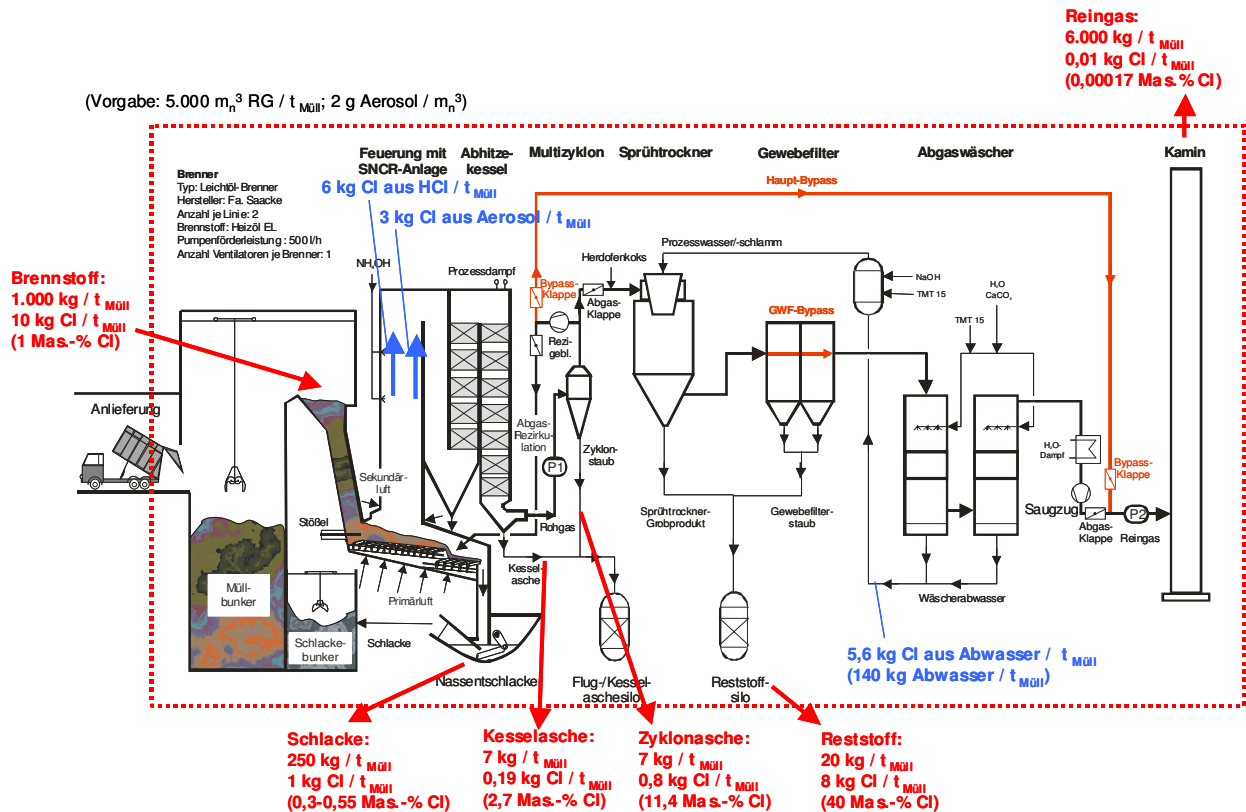


Abbildung 20: Schema einer Ofenlinie des GKS mit Angaben zur Verteilung der Frachten von Chlor und Schwefel [Warnecke, 2005]

Eine Übersicht über eine gesamte Müll-Ofenlinie des GKS mit der Schwefel- und Chlor-Grob-Bilanz der Anlage zeigt Abbildung 20.

Korrosionsdaten:

Alle drei abfallbefeueten Kessel des GKS zeigen starke Korrosion an den Endüberhitzern. Dank des Einsatzes von Schutzschalen beträgt die Laufzeit 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 21 zeigt die Lage der Wärmetauscherflächen im sogenannten „Fingernschen Korrosionsdiagramm“. Die Endüberhitzer ÜH5 und ÜH6 liegen in dem bzw. an der Grenze des für hohe Strömungsgeschwindigkeiten erweiterten Korrosionsbereiches nach [Warnecke, 2004].

4.2.1 Probenahmestellen

Es konnten Probenahmestellen in allen vier Kesselzügen sowie am Kesselende festgelegt werden, die die Anforderungen an eine passende Position und ausreichende Zugänglichkeit erfüllten. Jeder der Messpunkte wurde auf seine Eignung für die angestrebte Messgenauigkeit hin überprüft. Von der Kesselöffnung – entweder Standardflansch oder Schauluke – musste der Rohgas-Hauptstrom erreichbar sein. Die Strömung sollte möglichst laminar sein, weshalb Messpunkte in den Umlenkungsbereichen des Kessels vermieden wurden. Bei den Messungen im dritten und vierten Zug war darauf zu achten, nicht in den Strömungsschatten von Einbauten, v. a. Überhitzerrohren/-paketen zu geraten. Hierzu wurde mit einem S-Pitot-Rohr in verschiedenen Eintauchtiefen die Strömungsgeschwindigkeit und –richtung gemessen, was neben der Temperaturbestimmung auch als Basis für eine isokinetische Probenahme diente.

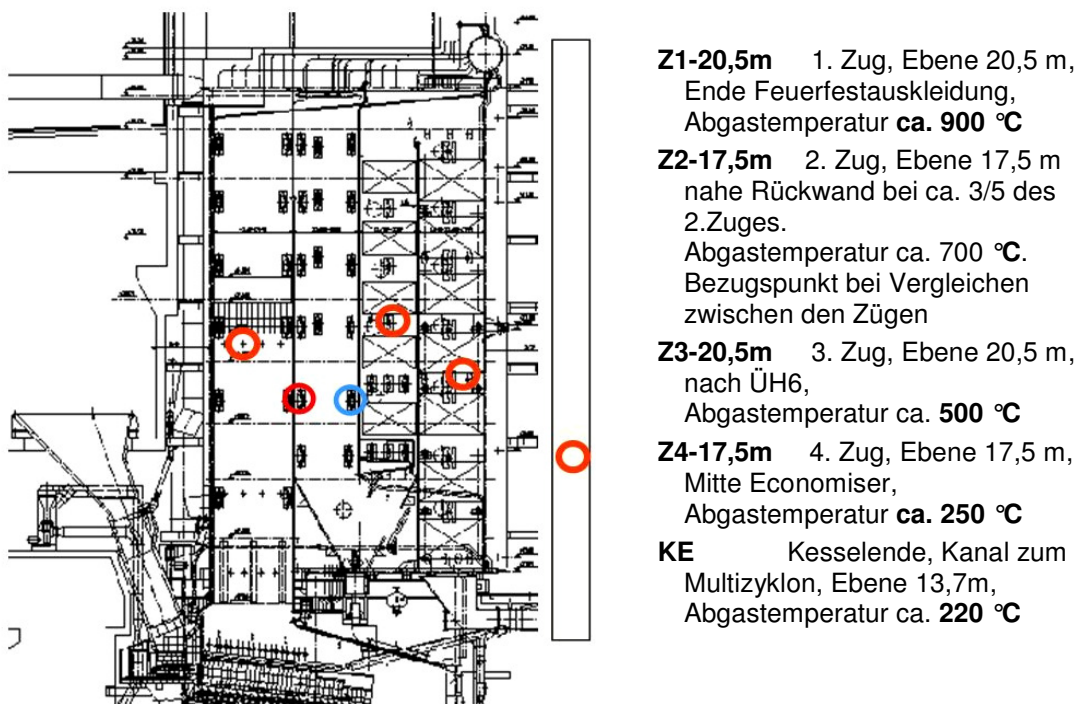


Abbildung 22: Schema des Kessels mit Markierungen für die Probenahmestellen Beschreibung der Probenahmestellen (in Richtung des Abgasweges):

In Abbildung 22 sind alle Probenahmestellen in einen 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. Die Probenahmestelle Z2-17,5m diente bei den Probe-

nahmen als Bezugspunkt, so dass bei jeder Synchronmessung eine Messung an diesem Punkt erfolgte.

4.2.2 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. Messkampagnen MK4 und MK5 umfassten einerseits ergänzende Messungen zum normalen Anlagenbetrieb als auch Messungen unter veränderten Betriebsbedingungen (Feuerlage, Abgasrezirkulation) und unter Dosierung von 2 Additiven.

Tabelle 3: Übersicht zu den Messkampagnen

	Equipment, Methodik	Validierung	Versuche
Messkampagne 1 12.-16.4. 2004	1x neue PN-Sonde, 1x ELPI, 1x APS, 1x Welas, 1x SMPS	<ul style="list-style-type: none"> Erprobung und Verifizierung der Probenahmetechniken für die Heißgasprobenahme. 	-
Messkampagne 2 (2a: 19.-23.07.2004 2b: ab 13.09. 2004 2c: Okt./Nov. 2004)	2x neue PN-Sonde, 2x ELPI mit PIXE 2x APS	<ul style="list-style-type: none"> Erprobung und Verifizierung der Probenahmetechniken für die Heißgasprobenahme. 	<ul style="list-style-type: none"> Normalbetrieb Z2 Normalbetrieb Z3 Gesamtstaubbeprobung
Messkampagne 3 (18.04.2005- 20.05.2005)	2x ELPI mit Dekati-Zyklon 2x Berner (zeitweise) zeitweise Johnas-Impaktor APS nicht quantitativ eingesetzt	<ul style="list-style-type: none"> Injektion Modellaerosol (Z2) Vergleich PN-Sonden (Z2-Z2) Vergleich Rohrbogen rund zu eckig (Kesselhaus) Krümmertests Elektrische Ladung der Partikel Berner Tests (Folienart, Beschichtung, Messzeit) 	<ul style="list-style-type: none"> Normalbetrieb Z1 Normalbetrieb Z2 Normalbetrieb Z3 Rußblasen Z3 Gesamtstaub KE (Johnas)
Messkampagne 4 (13.12.2005- 27.01.2006)	Neuer Probenahmeaufbau 2x ELPI mit Grobpartikel-Zyklon 2x Berner 2x APS	<ul style="list-style-type: none"> Aufbau neuer Zyklon (Heizung) 	<ul style="list-style-type: none"> Normalbetrieb Z1 Normalbetrieb Z2 Normalbetrieb Z3 Rußblasen Z3 Kurzes Feuer Z2-Z3 Reduzierte Rezi Z2-Z3
Messkampagne 5 (21.06.2006 03.08.2006)	2x ELPI mit Grobpartikel-Zyklon 2x Berner 2x APS	<ul style="list-style-type: none"> Aufbau Schwefel-Dosierungen 	<ul style="list-style-type: none"> Normalbetrieb Z2 Normalbetrieb Z3 Normalbetrieb Z4 Rußblasen Z3 Schwefelpellets Z2-Z3 SO₂ Z2-Z3

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 3.

4.2.3 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). Je nach 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 Schlackenausbrennzone, in der nur noch vereinzelte Nester ausbrennen. Dieser Zustand war im Allgemeinen bei den Probenahmen gegeben.

Der Anteil der Sekundärluft an der gesamten zugeführten Frischluftmenge war bei 22% stabil. 29% bezogen auf die der Frischluftmenge zugeführten Luft werden als Rezirkulationsgas aus dem Abgas nach dem Multizyklon entnommen und oberhalb des Brennbetts eingedüst. Der Volumenstrom sonstiger Luftquellen wie z.B. der Kühlluft der Brenner und Rußbläser betrug 13% (bezogen auf die zugeführte Verbrennungsluft) der Verbrennungsluft (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Volumenströme der Verbrennungsluftzufuhr und des Rezirkulationsgases in m³/h

Gesamt- Verbrennungs- luft	Gesamt- Unterwind	Gesamt- Sekundär- luft	Gesamt- Plattenluft	Rezigas	Sonstige
26.565	13.165	5.900	7.500	7.650	3.500
	50%	22%	28%	29%	13%
	100%				

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

4.3 Angewandte Methoden

4.3.1 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 Halogenide und tritt dem entsprechend in den höchsten Konzentrationen im (ungereinigten) Abgas von Abfallverbrennungsanlagen auf. Die Korrosivität 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 23 dargestellte Schema zeigt die Bindungsformen, in denen v. a. Chlor (in Abhängigkeit von der Temperatur) am Korrosionsprozess beteiligt sein kann.

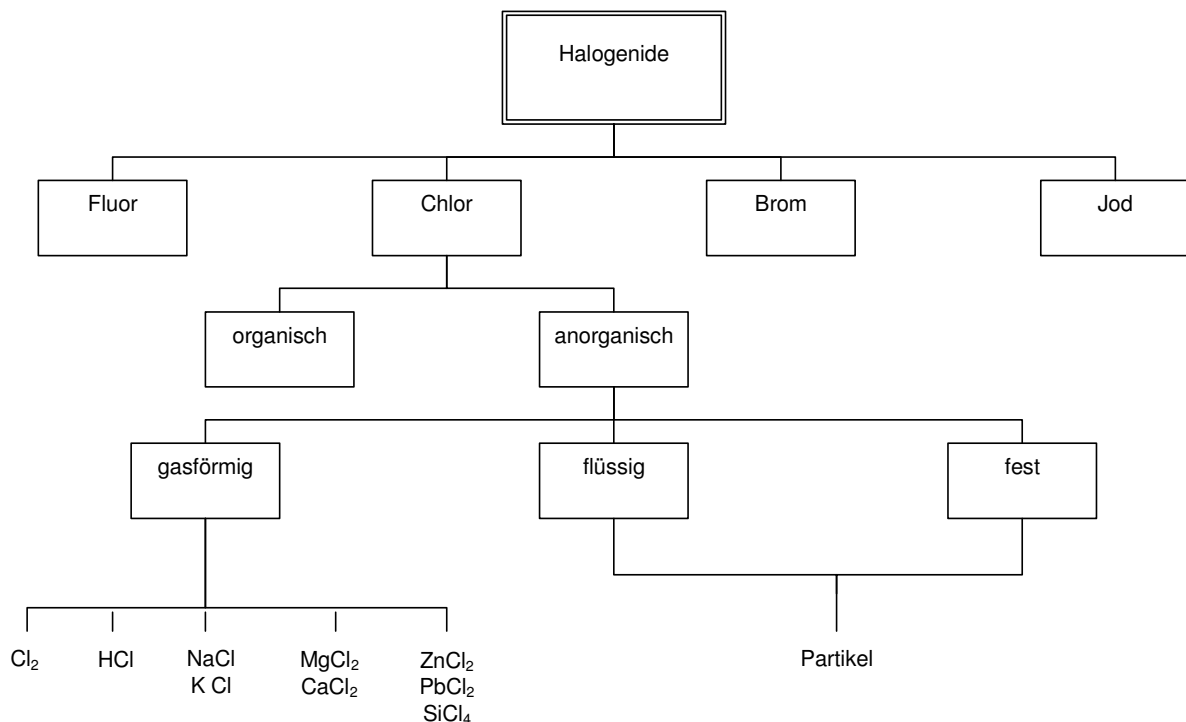


Abbildung 23: Schematische Darstellung einiger wichtiger Bindungsformen von Chlor, die am Korrosionsprozess beteiligt sein können

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 (Salzschmelzen) 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.

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.

4.3.2 Methodenentwicklung

4.3.2.1 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.

Für die Probenahme aus heißen Gasen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (s. Abbildung 7). Um die Veränderung der Abgaszusammensetzung im Verlauf des Kessels im Bereich zwischen $>800\text{ °C}$ und 200 °C zu verfolgen, sind eine Reihe von Maßnahmen notwendig:

- Reaktionen zwischen Partikel- und Gasphase bei der Beprobung müssen so weit wie möglich unterdrückt werden. Durch eine Verdünnung kann die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Gasphase und Partikeln stark herabgesetzt werden.
- Eine Abkühlung unter den Taupunkt darf erst nach ausreichender Abkühlung erfolgen.
- Turbulente Strömung muss vermieden werden, da sie zu verstärkter Abscheidung an den Leitungen führt.

Bei der technischen Umsetzung des Probenahmesystems müssen folgende Grundsätze beachtet werden:

- Verwendung elektrisch leitfähiger Materialien, um elektrostatische Aufladungen und entsprechende Abscheidungen zu vermeiden
- Verwendung inerter Materialien, die die aggressiven Bestandteile des Abgases tolerieren
- Kurze und gerade Leitungen mit einheitlichem Querschnitt. Rohrverbindungen müssen dicht, inert, nutfrei und jeweils temperaturgleich mit dem Probegas sein. Notwendige Umlenkungen müssen in weichen Biegeradien vollzogen 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, aus dem die Gasanalyse im Projekt EU12 erfolgte, und einen Teilstrom für die Partikelanalyse (Projekt EU 13) geteilt.

Die Konstruktion der Verdünnungssonde erfolgte von BIfA 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 Kühlluftzufuhrleitungen 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 24. In der Skizze sind die Heizung, die Einrichtung zum Verspannen der Sonde und das Pitot-Rohr nicht abgebildet.

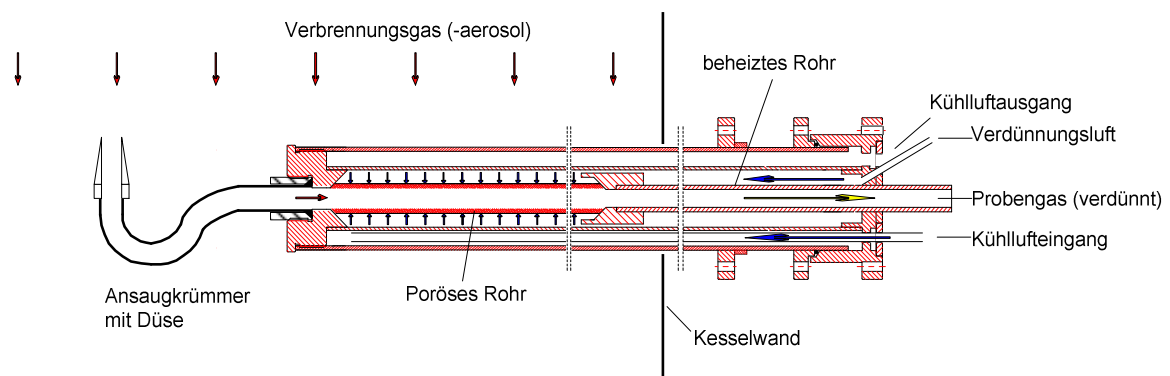


Abbildung 24: Vereinfachter Querschnitt durch die Probenahmesonde

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 $u = 21$ m/s und eine Reynoldszahl von

$$Re = u \cdot l \cdot \sigma / \xi = 3500, \quad (22)$$

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 μm für ein Partikel an, ergibt sich als Sinkgeschwindigkeit:

$$u_{\text{sink}} = g d^2(\sigma_1 - \sigma_2) / 18 \xi = 0,035 \text{ m/s} \quad (23)$$

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 Grobfraktion 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 Quarzglaskrümmen und des porösen Rohres, in Edelstahl ausgeführt oder es wurde – im Falle der Zuleitung zu den Niederdruck-Impaktoren – elektrisch leitfähiger Kunststoffschlauch eingesetzt.

Der erste Prototyp der PTD-Sonde wurde aus Edelstahl (Werkstoff 1.4301) gefertigt, er war bis 600 °C einsetzbar. Für die zweite Sonde wurde ein zunderbeständiger Edelstahl (1.4148) gewählt, diese sollte bis 1000 °C eingesetzt werden können. Zusätzlich wurde bei den Messungen im ersten Zug eine Umhüllung aus hochtemperaturbeständigem Mineralfaserfilz (Insulfrax) aufgebracht. Diese bewirkte neben der Schonung des Sondenkörpers auch eine Wärmeisolierung, die die Luftkühlung bei diesen Messungen erleichterte. Aus dem Filzmaterial wurden auch Dicht- und Lagerringe gefertigt, um die verschiedenen Kompartimente der Sonde gegeneinander abzudichten und das poröse Rohr bei Montage gegen Splintern an den Enden zu schützen.

Die Probenahmesonde wird stets horizontal positioniert, ihre Achse liegt somit senkrecht zum Rohgasstrom. 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 Krümmen aus hitzebeständigem Quarzglas eingesetzt, die aus einem Stück gefertigt wurden.



Abbildung 25: Quarzglaskrümmen nach dem Einsatz
 links: 90° Umlenk-Krümmen nach Einsatz im zweiten Zug. Zu erkennen sind fest haftende, harte Beläge.
 rechts: Schwanenhals-Einlasskrümmen nach Einsatz im 1. Zug. Außen anhaftend lockerer, grober Staub.

Es wurden einfache 90°-Krümmen eingesetzt bei Zugangsmöglichkeit über Schauluken (2. Zug), da hier ausreichend Platz war, um den Krümmen trotz seines Überstandes einzuführen. Der Biegeradius beträgt 70 mm und der Abstand zur Einlassöffnung 25 mm (siehe Abbildung 25). Die Verjüngung zum jeweiligen Einlassdurchmesser wird in einem ca. 15 mm langen Konus ausgeführt, um einen möglichst flachen Divergenzwinkel zu erzeugen. Im Falle von Normflanschen (1. Zug, 3. Zug, 4. Zug) mussten Schwanenhalskrümmen nach VDI-Norm eingesetzt werden, die eine etwas schlechtere Strömungsführung aufweisen als die 90°-Krümmen. 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 eines 90°-Krümmers im 2. Zug wurde gegenüber einer einheitlichen Verwendung von Schwanenhalskrümmern bevorzugt, weil im 2. Zug – so wie im 1. Zug – besonders hohe Partikel-Depositionen im Krümmen 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 elektrisch 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 Krümmen 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 auf 300 °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 μm und einem Anteil an offenen Poren von 28-30 % (siehe Abbildung 26). Es wurden auch Versuche mit porösen Rohren aus gesintertem Edelstahl 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.



Abbildung 26: REM-Aufnahme des porösen Rohres. Mittig im Bild ist ein Splitter des Materials zu sehen, der beim Präparieren des Rohres entstand. Er zeigt den dreidimensionalen Aufbau des porösen Materials

Der Volumenstrom der Verdünnungsluft durch das poröse Rohr und damit die Verdünnung des Probegases 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.



Abbildung 27: Probenahmesonden nach Einsatz im 1. und 2. Zug.
 Oben: Probenahmesonde nach Einsatz im 1. Zug. Zu sehen ist der keramische Isoliermantel aus Insulfrax, der nach jeder Messung erneuert wurde. Am Sondenkopf ist ein Schwanenhalskrümmer und ein Pitotrohr erkennbar.
 Unten: Probenahmesonde nach Einsatz im 2. Zug: Im 2. Zug kann ein 90°-Krümmer eingesetzt werden. Eine spezielle Isolierung gegen die Kesseltemperatur ist nicht notwendig. Zu sehen sind dagegen der Schraubflansch für die Fixierung der Sonde am Schaulukenschild und ein Steinwolle-Isolierrohr zur Isolierung im Kesselhaus.

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 (vgl. Abgastemperaturen an den Messstellen, Abbildung 22). Entsprechend werden die im Bereich der Kesselwand und im Kesselhaus liegenden Sondenabschnitte kaum 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.

4.3.2.2 Analytik und Messinstrumente

Die Probenahmesonde wird direkt an einen Zyklon zum Abscheiden der groben Partikelfraktion angeschlossen (s. Abbildung 28).

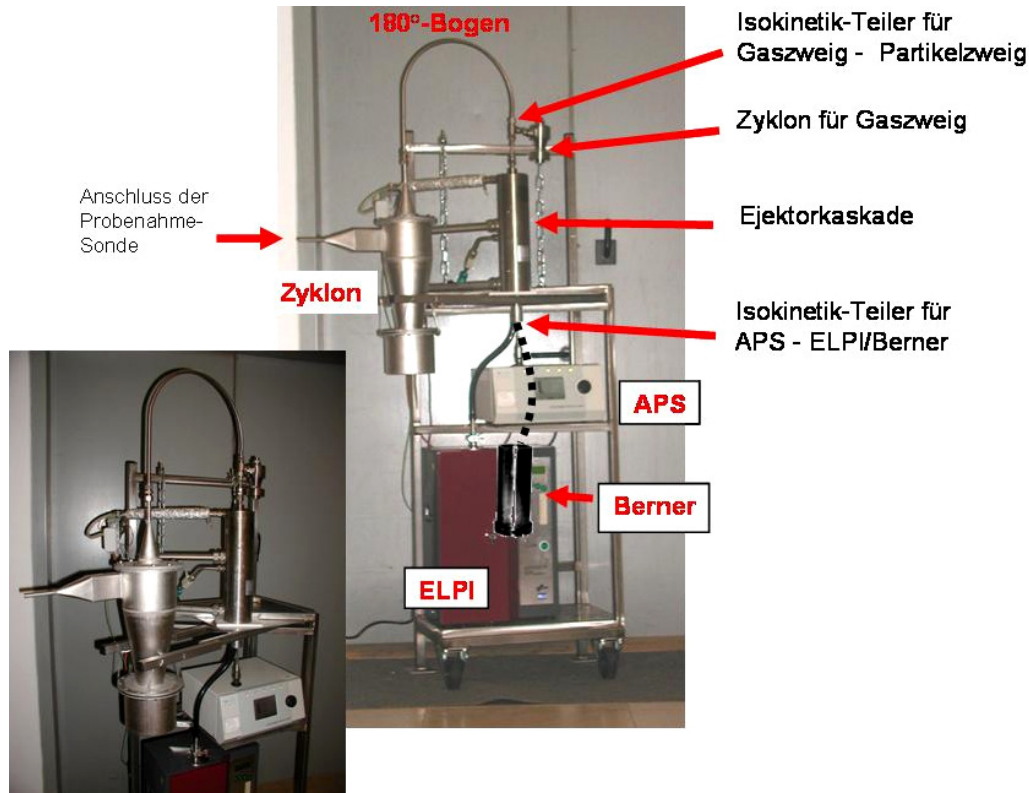


Abbildung 28: Aufbau des Probenahmesystems mit neuem, höhenverstellbarem Gestell. Alle Komponenten sind in ihrer Position zueinander auf der optimalen Position fixiert. Der neue, eigens konstruierte Hauptzyklon ist auf einer Gabel drehbar gelagert, wodurch der direkte Anschluss an die Probenahmesonde ermöglicht wird. Erst nach dem Zyklon wird der Regel- und Gasanalytikzweig abgetrennt. Hinter der Ejektor-Verdünnungskaskade misst nach gerader Verbindung der APS permanent. Zusätzlich wird abwechselnd mit dem ELPI oder dem Berner-Niederdruckimpaktor gemessen.

Der Zyklon (Abbildung 29) dient zum einen als Staubvorabscheider zum Schutz der folgenden Komponenten und Messinstrumente, zum anderen zur Beprobung und Analyse der Grobstaubfraktion. Der Zyklon ist während der Messung auf 300 °C temperiert. Hierzu wurde dem dreiteiligen Zyklonkörper ein zweiter Mantel angepasst, in dem Heizbänder, Thermofühler und Isoliermaterial montiert wurden. Der Gesamtfluss durch den Zyklon beträgt 32 l/min. Dies ergibt mit den Abmessungen des Zyklons eine Trenngrenze, die unter den Messbedingungen bei ca. 30 µm liegt. Diese Trenngrenze wurde gewählt, um eine weitgehend ungestörte Transmission der Partikelfraktion bis 20 µm durch den Zyklon sicher zu stellen, die von den angeschlossenen Messinstrumenten erfasst werden soll. Diese hohe Trenngrenze bedingte einen deutlich größeren Zyklon als den in den anfängli-

chen Versuchen verwendeten Zyklon der Firma Dekati, der primär zum Direkteinsatz vor dem elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI: Saugvolumen 30 l/min, 50 °C, Analysebereich bis max. 10 µm) von Dekati konzipiert wurde. Der Zyklon wurde in Edelstahl mit polierten Innenwänden ausgeführt. Als Dichtmaterial für Catchbox und Deckel werden aufgrund der hohen Betriebstemperatur Graphitdichtringe eingesetzt, die auf einem genuteten Ring mit 12 M6-Verschraubungen gleichmäßig angepresst werden.

Der Catchbox-Inhalt wird nach jeder Messung quantitativ in Probegläschen überführt und im Labor über Siebung in sechs Größenfraktionen zerlegt: < 63 µm, > 63 µm, > 125 µm, > 250 µm, > 500 µm und > 1000 µm. Die Fraktionen werden hinsichtlich ihrer Morphologie mit einem Transmissionsmikroskop charakterisiert und chemisch mit ICP-OES (Schwermetalle) und Ionenchromatographie (Anionen) analysiert.

Das vorverdünnte und grobentstaubte Rohgas verlässt den Zyklon über ein Steigrohr, das nach 150 mm in einer 180°-Biegung mit 200 mm Radius den Gasstrom in eine Abwärtsströmung umlenkt, die das Gas bis zu den Messgeräten für die Partikelanalyse beibehält. Der Biegung schließt sich eine 100 mm lange, gerade Strecke an, die eine laminare Strömung zurückbilden soll, und mündet dann in einen isokinetischen Teiler, der den Strom für die Partikelanalyse vom Hauptstrom abtrennt. Der Partikelstrom wird ohne Umlenkung isokinetisch aus dem Zentralstrahl des Rohres durch ein Edelstahlröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser und von außen gespitzter Kante ausgekoppelt.

Der für die Partikelanalyse bestimmte Teilstrom wird in einem zweistufigen Ejektor-Verdünner (je um 1:10) insgesamt um den Faktor 100 verdünnt. Die erste Ejektor-Stufe ist auf 300 °C geheizt, erst in der zweiten Ejektorstufe erfolgt die Abkühlung auf unter 100 °C, weil im verdünnten Gas eine Taupunktunterschreitung nicht mehr zu befürchten ist. Direkt hinter dem zweiten Ejektor ist ein weiterer isokinetischer Teiler angeordnet, der eine parallele Beschickung von APS und Berner-Impaktor oder ELPI ermöglicht. Die drei Messinstrumente zur Partikel-Fraktionierung sind auf kürzestem und möglichst geradem Weg positioniert (vgl. Abbildung 30).

Für die Vorwärmung der beiden auf 300 °C vorgeheizten Verdünnungsluftströme – am porösen Rohr der Probenahmesonde und bei der ersten Ejektorstufe – wurde ein neues Heizsystem konstruiert und ab Messkampagne 3 eingesetzt. Das neue temperaturgeregelte Heizsystem basiert auf Hochleistungs-Heizpatronen (Fa. Watlow), die deutlich kompakter sind als die vorher eingesetzten Heizschläuche.

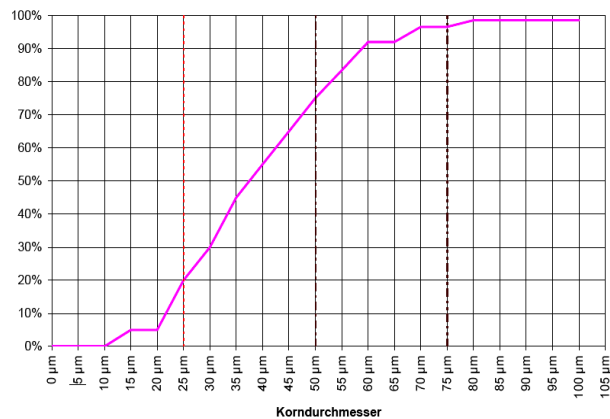


Abbildung 29: Zyklon des Probenahmesystems.
 Höhe über alles: ca. 635mm. Rechts: berechneter Trenngrenzenverlauf

Der Hauptstrom wird 40 mm hinter dem Eingang des Röhrchens für den Partikelzweig durch eine senkrechte Leitung mit justierbarem Volumenstrom abgesaugt und in einem zweiten Zyklon weiter entstaubt.

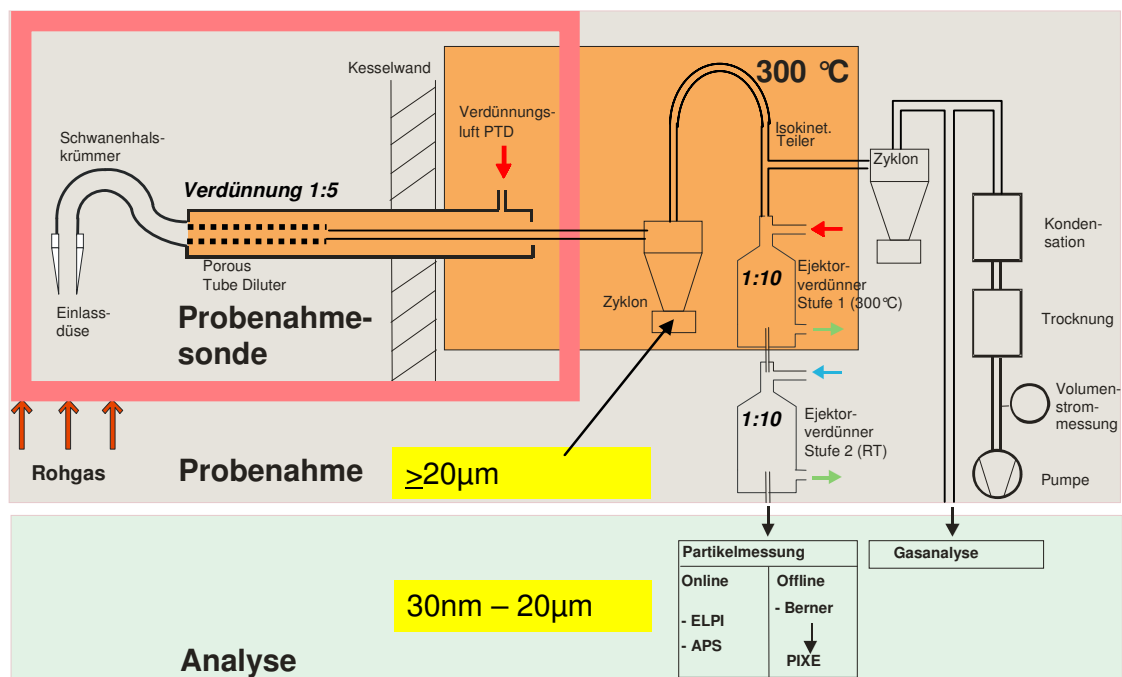


Abbildung 30: Schema des kompletten Probenahmeaufbaus.

Ein danach abgezogener Teilstrom dient 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 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 CO₂ auf wenig empfindlichen Wellenlängen noch gut erfassen, während für die Messung von Spurenhaltstoffen ausreichend Empfindlichkeit besteht. Der Hauptstrom des verdünnten Gases wurde nach Trocknung durch Kondensation mit einer Drehschieberpumpe abgesaugt.

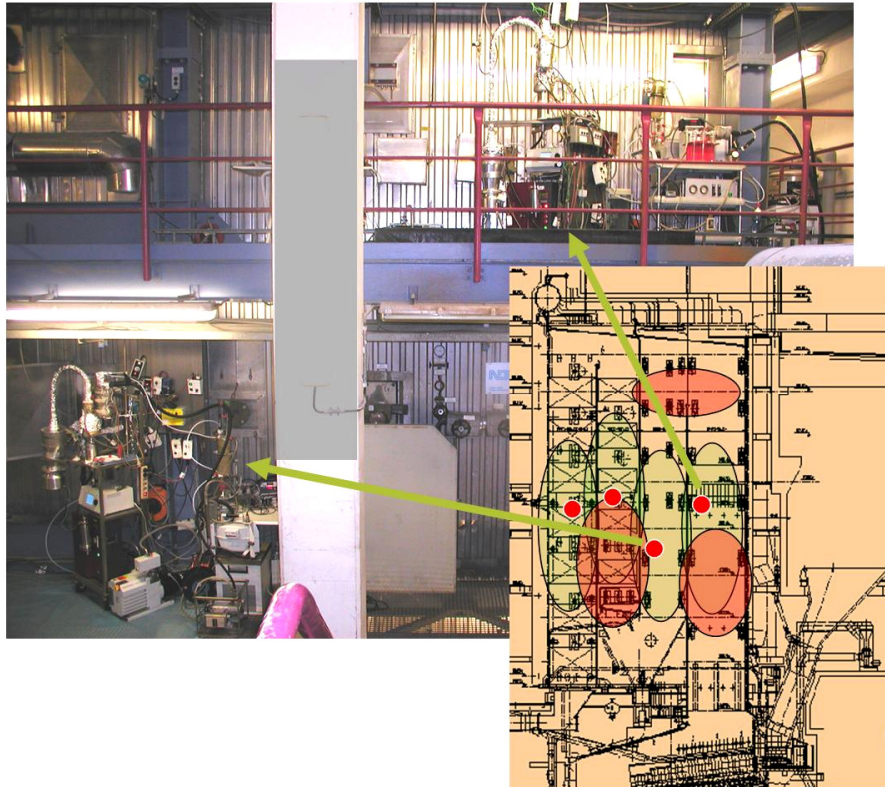


Abbildung 31: Synchron-Probenahmeaufbau während einer Messung im ersten (rechts oben) und zweiten (links unten) Zug.
 Der Kesselschnitt zeigt die Positionen graphisch.

Abbildung 32 stellt die Verfahren zur Partikelgrößenklassierung mit ihren jeweiligen Messbereichen hinsichtlich des aerodynamischen Partikeldurchmessers und den Möglichkeiten zur chemischen Analytik dar. Die Gasanalytik deckt den Grenzbereich zur Partikelphase ab. Der Belag im Einlasskrümmer kann keinem Partikelgrößenbereich direkt zugeordnet werden. Aufgrund strömungstheoretischer Überlegungen sollte er vor allem aus Partikeln > 20 µm bestehen.

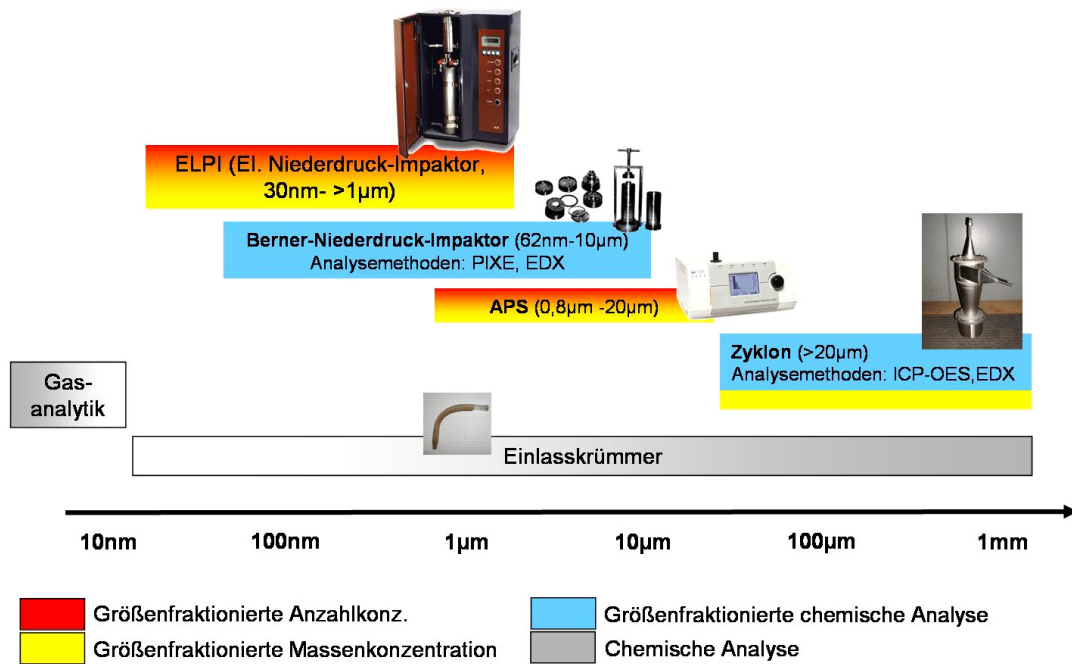


Abbildung 32: Messbereiche der eingesetzten Analyseverfahren.

4.3.2.3 Probenaufbereitung

Aufbereitung des Belags in den Krümmern

Zur Bestimmung der Anionen wurden die Proben sequentiell aufgeschlossen und anschließend mit einem DIONEX DX 100-Ionenchromatographen bestimmt. Der Schwermetallgehalt wurde mit einem ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma – optisches Emissionsspektrometer) analysiert.

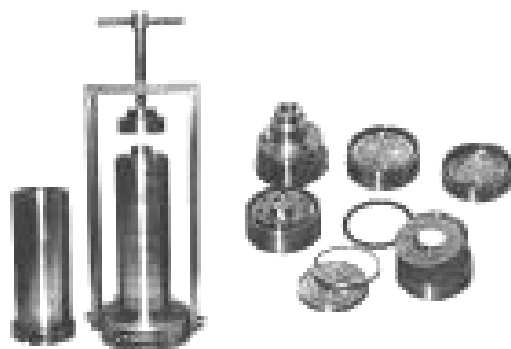
Herzstück des ICP-OES ist ein in einem elektromagnetischen Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas. Eine Besonderheit des ICP ist, dass sich das Plasma ringförmig ausbildet. Die hohen Temperaturen von 6000 - 10000 K und die lange Verweilzeit im Plasma sorgen zusammen mit der chemisch praktisch inerten Umgebung für einen sehr hohen Atomisierungsgrad. Damit verbunden ist eine weitgehende Freiheit von Verdampfungs- und Gasphasen-Interferenzen bei der ICP-OES. Zugrunde liegende Normen sind DIN EN 15587-1 (Salpetersaurer Aufschluss), DIN EN ISO 11885 (Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie) und DIN EN ISO 10304 (Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie).

Die Filtrerrückstände der beiden Filter aus der wässrigen bzw. salpetersauren Phase werden getrennt in der Mikrowelle aufgeschlossen. Die Messung der Schwermetalle erfolgt wieder mit ICP-OES. Der Rückstand, der nach dem Mikrowellenaufschluss abfiltriert wird, wird aufgehoben und gegebenenfalls noch alkalisch aufgeschlossen.

Chemische Analyse der Substrate des Berner-Niederdruckimpaktors

Zur chemischen Analyse der Substrate des Berner-Niederdruckimpaktors wird die protoneninduzierte Röntgenemission (proton induced x-ray emission – PIXE) eingesetzt. Beim PIXE-Verfahren wird die belegte Substratfolie mit hochenergetischen Protonen bestrahlt, wodurch die Atome in der Probe zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt werden.

Um die quantitative Aussagefähigkeit der PIXE-Analytik ideal ausnutzen zu können, wurde der Berner-Impaktor als Partikel-Klassierer gewählt, dessen Impaktorstufen die Partikelfracht großflächiger deponieren. Zudem sind die Düsen der Impaktorstufen stets auf einem Ring mit gleichem Durchmesser radialsymmetrisch angeordnet, so dass PIXE – nicht zuletzt auch wegen der am Institut für Strahlenschutz der GSF vorhandenen Hilfsmittel – rationell und mit hoher Stabilität eingesetzt werden kann.



Berner-Impaktor

- Auflösung: 8 Stufen
- Partikelgröße: 62,5 nm – 8 μm
- Ansaugvolumen: 30 l/min, über kritische Düse selbstjustierend
- Substrate auswägbar
- Ideal für PIXE-Analytik (Quantitative chemische Analyse)

Abbildung 33: Berner-Niederdruckimpaktor
 Hülse (links), Impaktorkaskade in der Montage-Vorrichtung (rechts daneben) und einzelne Impaktorstufen und Distanzringe (rechts).

PIXE ist bei einer hinreichend geringen Beladung von Analyse-Substrat eine quantitative Messmethode, mit Hilfe der – auch bei inhomogener Oberflächenstruktur – Aussagen über die Masse eines chemischen Elementes getroffen werden können. Während bei niederenergetischen Protonen der Wirkungsquerschnitt zur Anregung der K-Übergänge von schwereren Elementen zu klein ist, so dass diese durch ihre L-Linien nachgewiesen werden, werden bei hochenergetischen Protonen auch die K-Übergänge angeregt. Das tiefere Eindringen von hochenergetischen Protonen und die Anregung der höherenergetischen (und schwächer absorbierten) K-Linien ermöglicht eine zerstörungsfreie Elementanalyse in tiefen Schichten (mehrere 100 μm).

In der Praxis werden die ringförmigen Substratfolien unter dem fest-fokussierten Protonenstrahl rotiert. Der Durchmesser des Protonenstrahls kann dabei auf den der Proben-

häufchen abgestimmt werden. Auf diese Weise überstreicht der Protonenstrahl die gesamte Probenmenge einer Substratfolie.

Vorbereitung des Berner-Impaktors

Gemeinsam mit dem Institut für Strahlenschutz wurde durch Tests während der dritten Messkampagne als optimal geeignetes Material für die Substratfolien ein Polypropylen mit einer Stärke von 8 μm ausgewählt. Während Messkampagne 3 fand eine Vergleichsmessung zwischen Substratfolien, die mit einem speziellen Haftöl (Apiezon-L) besprüht waren, und unbehandelten Folien statt. Anhand der erhaltenen Spektren und der Masseverteilung konnte eine klare Reduzierung von Verblasungseffekten durch den Einsatz von Haftspray nachgewiesen werden.

4.3.2.4 Validierung und Optimierung

Vergleiche mit einer Quarzglassonde

In einer frühen Phase des Projektes wurden Versuche mit einer Quarzglas-Lanze zur Hochtemperatur-Probenahme durchgeführt und diese Sonde wurde dann im 3. Zug synchron mit der neu gebauten PTD-Sonde verglichen (siehe Abbildung 34). Sowohl die Feinfraktion unter 80 nm als auch bereits Partikel über 200 nm werden bei Probenahme über die Quarzsonde mit signifikant geringerer oder sogar nicht mehr messbarer Konzentration gemessen als über die PTD-Sonde. Die gleichzeitig höhere Anzahlkonzentration der dazwischen liegenden Partikelgrößenfraktion lässt auf Agglomerations- bzw. Kondensationseffekte in der Quarzglassonde schließen.

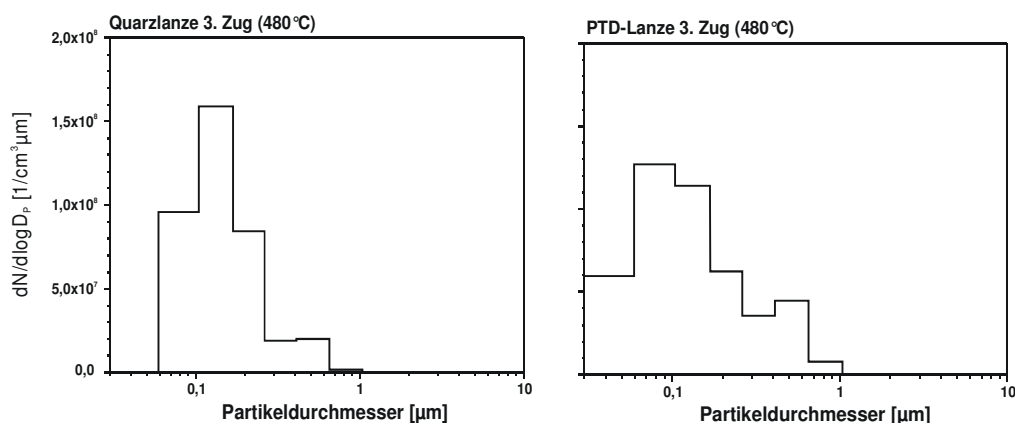


Abbildung 34: Vergleich der Abgas-Beprobung mit einer Sonde aus Quarzglas- (links) und der PTD-Sonde (rechts) Probenahme bei 480°C im 3. Zug. Die Messungen weisen auf eine höhere Sammeleffizienz der Sonde mit porösem Rohr sowohl bei feinen wie auch bei größeren Partikeln hin.

Krümmermaterial

Das Quarzglas wurde für die Krümmer trotz seiner isolierenden Eigenschaften und seiner Bruchgefahr beim Einführen der Sonde in den Kessel beibehalten, weil zur angestrebten Auswertung des Krümmerinhaltes die Inertheit und optische Kontrollierbarkeit des transparenten Materials große Vorteile zu Edelstahlkrümmern brachte. Die Krümmer wurden nur für jeweils eine Messung eingesetzt und dann bis zur Auswertung gelagert. Ihr Inhalt wurde dann nasschemisch analysiert, in einigen Fällen erfolgte auch ein Aufbrechen der Krümmer und rasterelektronenmikroskopische Analyse der Oberflächen. Insofern wurden die Krümmer als weiteres Messinstrument eingesetzt, weil sich bald zeigte, dass dort ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Gesamtmasse sich deponierte und da die Klebrigkeit der Partikel eine wichtige Fragestellung im Projekt einnahm, musste gerade den Ablagerungen in der ersten Kurve des Messaufbaus besondere Beachtung geschenkt werden.

Tests der Verdünnungssonde (PTD) am Kessel des GKS

Bei der zweiten Messkampagne im Juli 2004 wurde auf der Ebene 20,5 m am 2. und am 3. Zug des Kessels gemessen. Die Versuche waren bei Umgebungstemperaturen um 40 °C geprägt von thermisch verursachten Geräteausfällen, die die verfügbare Messzeit erheblich einschränkten. Die Messung der Gaszusammensetzung wurde hauptsächlich zur Kontrolle des Verdünnungsverhältnisses in der Verdünnungssonde eingesetzt. Dazu wurde unverdünntes Gas über das Pitot-Rohr der Sonde angesaugt und abwechselnd mit dem verdünnten Gasstrom mit Hilfe des FTIR-Spektrometers untersucht. Als Leitgröße zur Ermittlung des Verdünnungsverhältnisses diente der Gehalt an CO₂. Abbildung 35 zeigt beispielhaft den Verlauf der Messwerte von CO₂ am 23.7.04.

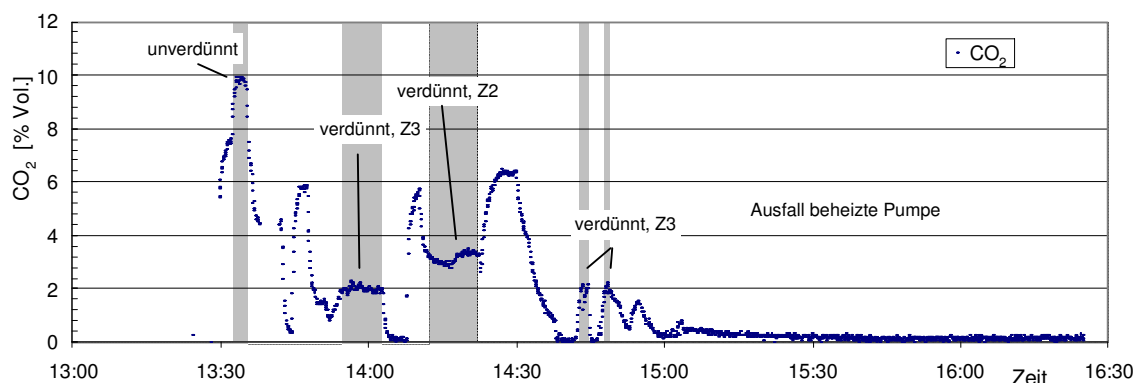


Abbildung 35: FTIR-Messungen am 23.7.04: Messwerte für CO₂.
 Zur Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses auswertbare Zeiträume sind hervorgehoben.

Aus dem Verlauf der CO₂-Messungen ist zu erkennen, dass am 3. Zug ein Verdünnungsverhältnis von 1:5 stabil eingestellt werden konnte, die gegen 14:00 und 14:45 h am Ausgang der Hauptstropmpumpe gemessenen Werte betragen mit 2 Vol-% CO₂ 1/5 des im Rohgas gemessenen Werts von 10 Vol.-%. Am Ausgang der Hauptstropmpumpe der im 2. Zug eingesetzten Sonde wurde mit ca. 3,3 Vol-% CO₂ 1/3 der Konzentration des Rohgases gemessen, entsprechend betrug hier das Verdünnungsverhältnis 1:3.

Laborversuche mit Testaerosolen

In einer Testserie wurde das Messsystem im Technikum des BIfA-Umweltinstituts aufgebaut und bei Raumtemperatur getestet, wobei trockene und mineralische Partikelgemische als Testaerosol eingesetzt wurden.

Ein Messsystem wurde komplett aufgebaut und unter Raumbedingungen auf seine Transmissionsrate hin untersucht (siehe Abbildung 36). Dazu wurde ein Aerosolstrom über ein T-Stück mit offenem Ende und dann auf einen Y-Verteiler geleitet, dessen eine Leitung dann zum Sondeneingang (ohne Krümmer) mit anschließender Gesamtapparatur des Messaufbaus und ELPI und APS als parallele Messinstrumente geleitet wurde. Die andere Leitung führte direkt auf die Ejektorverdünner-Kaskade (Gesamtverdünnung 100 x) und dann – über den Isokinetik-Teiler aus dem zweiten Messaufbau – auf eine Referenz-Parallelmessung von ELPI und APS. Für die zusätzlichen Leitungen wurden wiederum elektrisch-leitfähige Kunststoffschläuche eingesetzt (siehe Graph). Eine Referenzmessung ohne Ejektorverdünnung wäre aufgrund der hohen Partikelbeladung des Testaerosols (siehe unten) außerhalb der Konzentrations-Messbereiche der Messinstrumente gelegen.

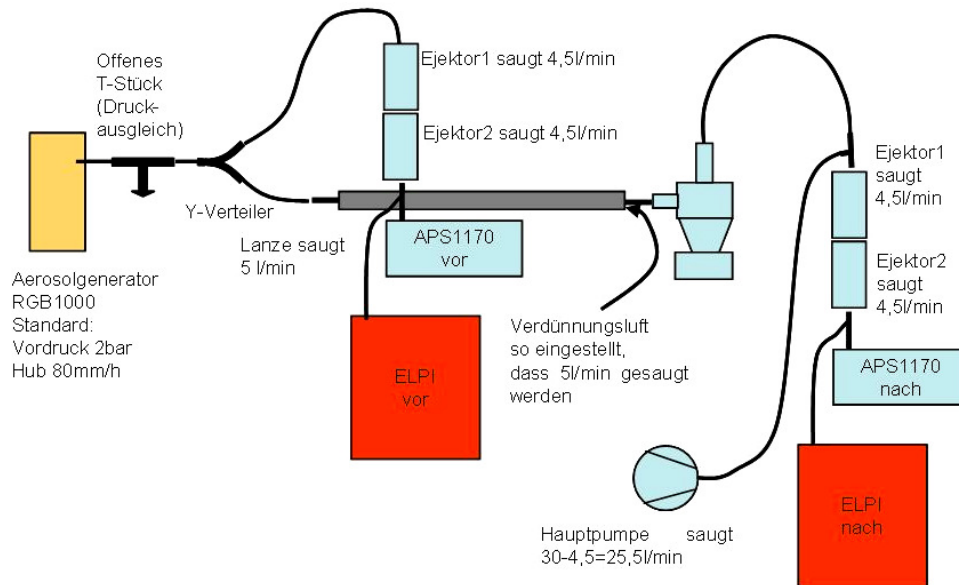


Abbildung 36: Schema des zweiten Laboraufbaus zur Transmissions-Messung der Probenahmesonde.

Nach einem Abgleich der Flussmesser und Flussregler auf ein neu-kalibriertes Flussmessgerät wurden die Flüsse so eingestellt wie während einer MVA-Messung. Der Abgleich auf die Systemverluste erfolgte über die Hauptstrompumpe. Eine Absaugung von 25,5 l/min über die Hauptstrompumpe plus 4,5 l/min über den Ejektor ergab an der Probenahmesonde einen Fluss von 29,0 l/min, also einen Verlust im System von 1 l/min bzw. ca. 3 %. Dieser Verlust wurde über die Hauptstrompumpenabsaugung so angeglichen, dass, nach Einstellen der Verdünnungsluft auf 25 l/min, die Probenahmesonde die gewünschten 5 l/min saugte, die Verdünnungsluft also wurde auf eine 5-fache Verdünnungszufuhr eingestellt war.

Über einen Pulver-Aerosolgenerator (RGB 1000, Fa. TSI) wurden anfangs Schleifpulver verschiedener mittlerer Korngröße als Aerosol eingesetzt. Später erwies sich ein Teststaub aus verschiedenen Schieferstäuben, dessen Zusammensetzung exakt beschrieben wird (Firma DMT, Korngrößenverteilung siehe Abbildung 37) als ideal für eine Überprüfung der Transmission von größeren Partikeln.

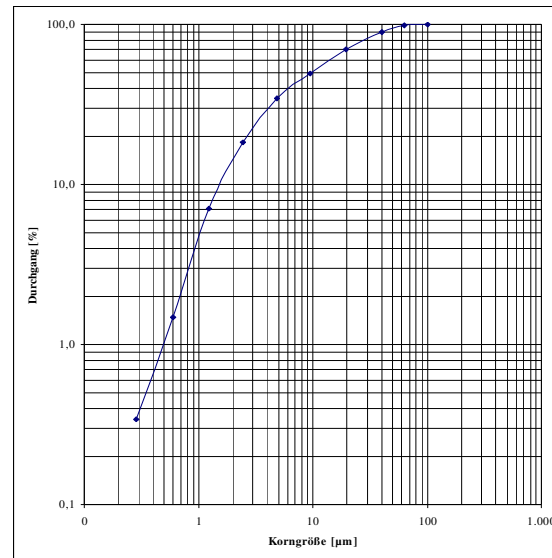


Abbildung 37: Körnungskennlinie DMT Staub ISO 12103 A2 fine/2-2006

Der Aerosolgenerator wurde bei den Versuchen mit 2 bar Vordruck und einem Vorschub von 80 mm/h bei Verwendung eines Zylinders mit einem Durchmesser von 14 mm betrieben. Diese Einstellungen erzeugten ein homogen ausströmendes Aerosol mit einem Volumenstrom von 35 l/min, einer Massenkonzentration von 5,8 g/m³ und ausreichend Flussgeschwindigkeit, um die Grobanteile gut fördern zu können. Aufgrund dieses Vordruckes wurde bei der Zuleitung zum Y-Adapter eine offene Verzweigung notwendig, über die das überschüssige Aerosolvolumen abströmen konnte. Die offene Verzweigung wurde anfänglich senkrecht nach oben ausgerichtet; Als jedoch deutlich wurde, dass ein hoher Anteil der groben Partikel sich bereits in diesem Leitungsstück stark absetzen (ca. 4 % der Gesamtmasse; ca. 11 % der Gesamtmasse, die nicht über den Offenast abströmt), wurde das offene Ende nach unten gedreht, um ein Zuwachsen der Leitung zu vermeiden.

In einem voraus gegangenen Experiment wurden die beiden APS abwechselnd an den Referenzpunkt angeschlossen, um sie miteinander zu vergleichen und auch die Stabilität des Aerosolstromes zu beurteilen. Die geringe Abweichung zwischen den beiden Geräten ist in Abbildung 38 dargestellt. Der APS mit der Seriennummer 1170 hat im Mittel eine etwa 20 % niedrigere Konzentrationsanzeige als Sn 1171. Sn 1171 wurde in 2005 beim Hersteller überprüft und neu kalibriert, so dass seine Werte als Referenzwerte verwendet wurden und die beiden Geräte über die erhaltene Vergleichs-Messkurve aufeinander abgeglichen wurden.

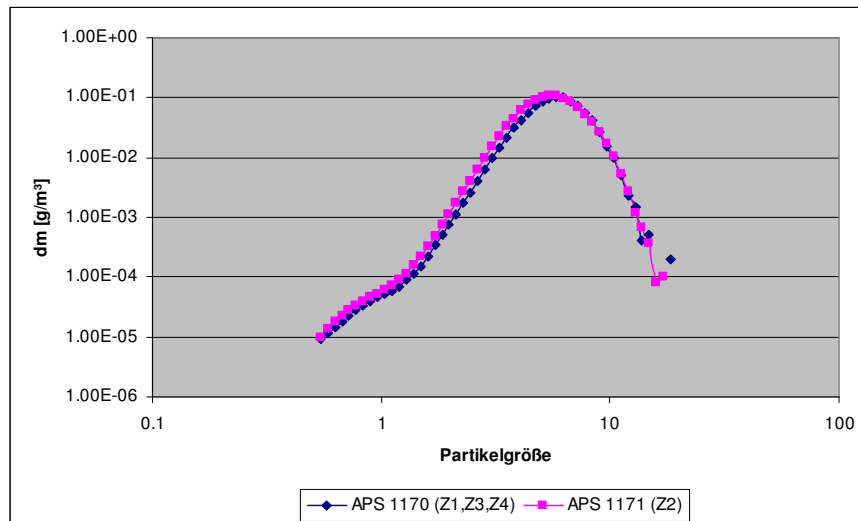


Abbildung 38: Vergleich der beiden in den Messkampagnen eingesetzten APS-Geräte. Seriennummer 1170 wurde bei den Messkampagnen im ersten, dritten und vierten Zug eingesetzt, Seriennummer 1171 ausschließlich im zweiten Zug.

Aus den in Abbildung 38 dargestellten Messkurven ergibt sich eine Anpassung der beiden APS aufeinander über einen mittleren Faktor von 1,2. In Abbildung 39 ist eine vergleichende Messung dargestellt, bei der die Messung „nach“ (blaue Kurve) mit dem APS Sn1171 aufgezeichnet wurde, die Messung „vor“ mit dem APS Sn1170, der auf Sn1171 abgestimmt werden soll. Deshalb sind 3 Kurven für die Messung von Sn1170 dargestellt: Die vom Messgerät ausgegebenen Werte (pink), die Werte, die sich nach Multiplikation mit der Verhältniskurve der beiden APS zueinander ergeben (rot) und schließlich die Kurve, die sich nach Multiplikation mit dem mittleren Anpassungsfaktor (1,2) ergibt (gelb).

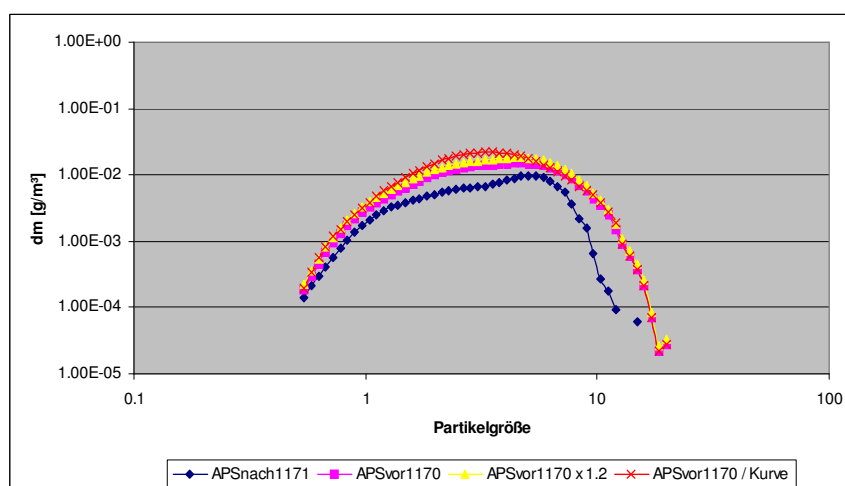


Abbildung 39: Simultan-Messung einer Aerosolprobe direkt am Aerosolgenerator vor ("vor", 3 Versionen) und nach Durchlauf des Messsystems ("nach", blau).

Die Ergebnisse des Validierungsversuches sind in Abbildung 40 dargestellt. Der komplette Partikelgrößenbereich von Interesse wird durch die Probenahmesonde und den Probe-

nahmeaufbau transferiert. Die realen Verhältnisse können somit über die bei diesen Messungen erhaltenen Kurven nachvollzogen werden.

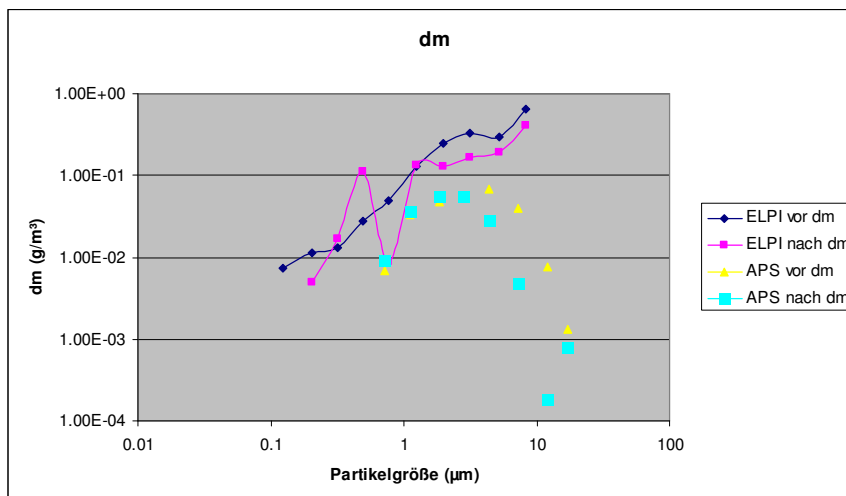


Abbildung 40: Massenkoncentrationsverteilung vor (blau, gelb) und hinter (pink, hellblau) dem Messaufbau

Eine geschlossene Gesamtmassebilanz ist unter den Bedingungen des Messaufbaus nicht möglich, da der Aerosolgenerator ab einem bestimmten Fördergasdruck den Teststaub homogen und komplett als Staubfracht in die Luftströmung überführt, die dabei erzeugte Luftmenge allerdings deutlich über der abgesaugten Menge am Eingang der Probenahmesonde liegt. Die Partikelzusammensetzung und die Massenkoncentration, die über das offene T-Stück abströmt, können jedoch nicht bestimmt werden.

Die bei den Versuchen während der Messkampagnen festgestellte Diskrepanz zwischen ELPI- und APS-Messwerten im überlappenden Messbereich ist auch während dieser Messungen und in nahezu gleicher Ausprägung aufgetreten. Als Ursache wird die Berechnungsroutine des ELPI vermutet, die bei den oberen Impaktionsstufen, also den Stufen der groben Partikel, Diffusionsabscheidungen rechnerisch kompensiert. Diese Rechnungen beruhen allerdings auf mittleren Annahmen zur Aerosolzusammensetzung und einer Extrapolation der gemessenen Feinfraktion, wodurch nur eine sehr begrenzte Genauigkeit erreichbar ist.

Aus den Validierungsversuchen ergeben sich zwei Korrekturen für die Messwerte zur Anzahl- und zur Massenkoncentration während der Messkampagnen (siehe Tabelle 5):

- Korrektur der beiden APS-Geräte zueinander (1)
- Korrektur der Verluste des Messaufbaus, vor allem bei der Grobfraktion des APS (2)

Tabelle 5: Korrekturfaktoren bei APS-Messungen als Ergebnis aus den Validierungsversuchen.

Messbereich (Geometr. Mittel)	1,8 μ m	2,8 μ m	4,4 μ m	7,2 μ m	12,00 μ m
1) Anpassung der beiden APS-Geräte	0,69	0,64	0,74	1,07	0,81
2) Verlustkompen- sation bei APS	2	2	2	5	13

Untersuchung der Effekte durch die Einlasskrümmen

Die Belagsbildung in den Einlasskrümmen wurde in einer Messreihe während der dritten Messkampagne untersucht. Dabei wurden die chemischen Veränderungen der in den Krümmen anhaftenden Partikel bei unterschiedlich langen Probenahmezeiten untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.1.4. dargestellt.

REM/EDX-Analyse eines porösen Rohres nach Einsatz

Ein poröses Rohr, das in einer etwa vierstündigen Messung im 2. Zug bei 650 °C eingesetzt war, wurde der Sonde entnommen, in etwa 3-5 cm lange Schalenstücke gebrochen (Abbildung 41) und an der Universität Augsburg, Lehrstuhl Prof. Horn, rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Ziel war, die Belagsbildung auf Rohr-Innenfläche und in den Poren im Rohrverlauf zu untersuchen und die Poren auf ihre Offenheit hin zu überprüfen.

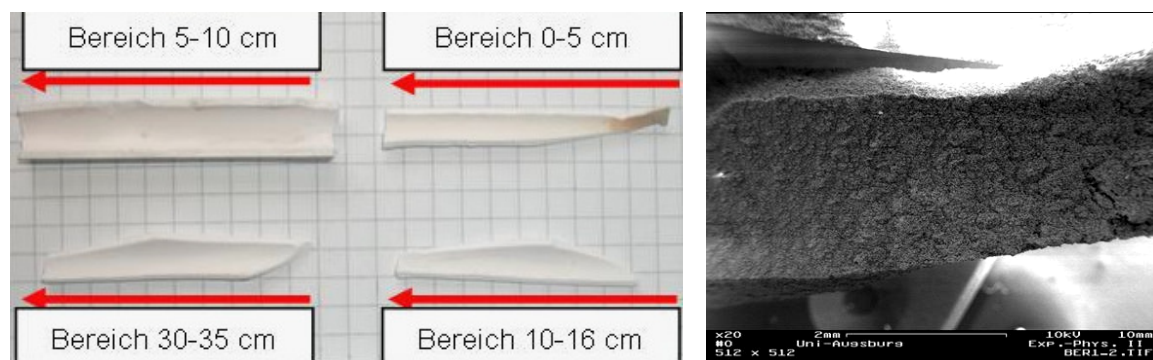


Abbildung 41: Links: Foto der Proben des untersuchten porösen Rohres.
 Rechts: REM-Aufnahme des porösen Rohres: Ausschnitt von einem Bruchstück des Bereiches ca. 0,2 (rechter Bildrand) – 0,8 cm (linker Bildrand) des porösen Rohres.

Das untersuchte poröse Rohr zeigte auf den ersten Millimetern in Probenahme-Richtung mit einer Schicht belegt, die nach ca. 5 mm deutlich abnimmt und nach weiteren 3-4 mm nahezu verschwunden ist. (siehe Abbildung 41 und Abbildung 42).

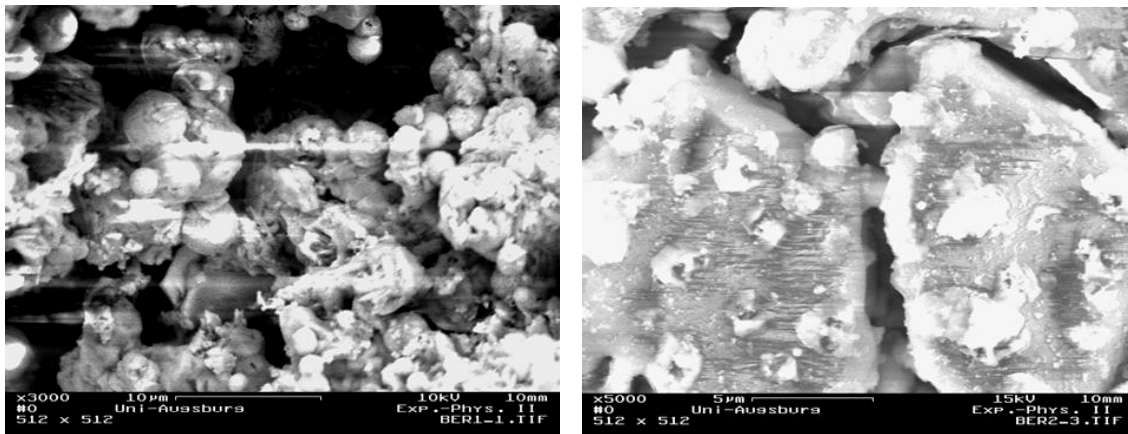


Abbildung 42: REM-Aufnahmen des porösen Rohres.
 Links: Detailstruktur des Belages
 Rechts: Offene Porenstruktur des porösen Rohres

Im weiteren Verlauf des Rohres, ab ca. 2 cm, ist die Innenwand frei von Belägen. Vereinzelt sind Verfärbungen auf den Sinterkörnern zu erkennen (siehe Abbildung 42), deren EDX-Analyse auf impaktierte Tröpfchen hinweist. Das poröse Rohr erwies sich insgesamt als weitgehend belagsfrei und bestätigte die Überlegungen, die dem durch die Poren einströmenden Verdünnungsgas eine Hüllstrom-Funktion zusprechen.

Elektrische Ladung der Partikel

In der Literatur wird auf eine vorhandene elektrische Ladung von Partikeln heißer Aerosole hingewiesen (z. B. Burtscher 1986). Eine solche Ladung der Partikel wirkte sich nicht auf die Probenahme aus, da alle Komponenten – mit Ausnahme des Einlasskrümmers und des porösen Rohres – aus leitfähigem Edelstahl oder elektrisch leitfähigen Schläuchen bestehen. Das Zählprinzip des ELPI beruht allerdings auf dem Registrieren der elektrischen Ladung, die von den beprobten Partikeln bei deren Impaktion auf den Prallplatten der Impaktorkaskade wieder abgegeben wird. Dabei wird die Ladung den Partikeln in der Ladekammer (Charger) des ELPI durch eine Corona-Entladung übertragen, die mit einer spezifischen Effizienz die Partikel auflädt. Die Zählalgorithmen interpretieren die gemessene Ladung anhand der Ladeeffizienz in eine Anzahlkonzentration um. Eine bereits vorhandene Ladung könnte die Ladeeffizienz verändern und so einen Messfehler verursachen. Um den Messfehler, der durch die bereits vorhandene Ladung für die Messung mit dem ELPI entsteht, in einer ersten Betrachtung zu beurteilen, wurde in einem ersten Versuch während der Messkampagne 3 der Charger des ELPI ausgeschaltet und der weitere Messverlauf der einzelnen Impaktorstufen verfolgt (Abbildung 43):

Phase 1: Ausschalten des Chargers (; „Charger off“).

Phase 2: Wechsel des ELPI von einem Probenahmesystem zum anderen. Dies war möglich, da sich während dieses Versuches beide Probenahmesysteme nebeneinander im 2. Zug befanden („Wechsel der Lanzen“).

Phase 3: Einschalten des Chargers In der dritten Phase wurde der Charger des ELPI wieder eingeschaltet („Charger on“)

Phase 4: Wechsel zurück auf das ursprüngliche Probenahmesystem („ursprüngl. Lanzen“).

Phase 5: Reduktion der Leitungen zum ELPI auf ideale Längen. („Kurze Schläuche“).

Nur die Stufen 2, 3 und 4 zeigten auch während des ausgeschalteten Chargers weiterhin eine von Null verschiedene Zählrate. Die Stufen 2 und 3 erreichten etwa 60 % der ursprünglichen Zählrate, in Stufe 4 fiel die Zählrate auf ca. 10 % ab. Dies würde nun bedeuten, dass nur in diesem engen Bereich von zwei Stufenbreiten des ELPI deutlich weniger Partikel existieren als gemessen wurden. Der Kurvenverlauf der Normal-Messungen zeigt im betroffenen Messbereich allerdings einen plausiblen, glatten Verlauf ohne Extremum. Da bei zehn der zwölf Stufen nahezu keine Störung durch eine potenziell bereits vorhandene Ladung auf den Aerosolpartikeln gefunden wurde, wurde der Test bis zu weiteren Ergebnissen dahingehend interpretiert, dass eine potenziell vorhandene Ladung auf den Partikeln für die Messungen sich nicht quantitativ auswirkt und entsprechend nicht berücksichtigt werden muss.

5 Ergebnisse

Die Messungen hatten zum Ziel, die Partikelphase während des Routinebetriebes der Anlage zu beschreiben und die Reaktionen von Modifikationen des Normalbetriebes auf die Partikelphase zu analysieren (siehe Abbildung 44).

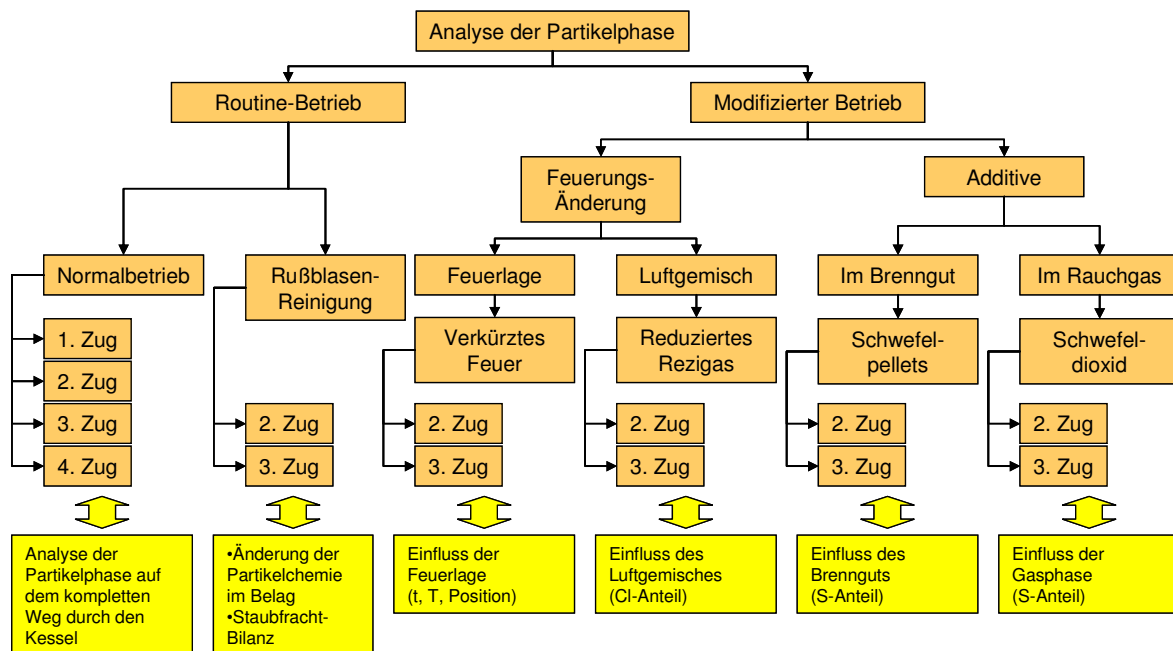


Abbildung 44: Gliederung der Messungen während EFRE-KORR EU13, um die Partikelphase im Routinebetrieb und ihre Reaktion bei Modifikation der Betriebsparameter zu analysieren.

In der ersten Hauptgruppe wurde der Routine-Betrieb der Anlage vermessen. Dabei wurden Probenahmen in den vier Zügen des Kessels durchgeführt, wobei ein Messsystem immer im zweiten Zug installiert war, und das zweite über die Züge 1, 3 und 4 wanderte. Der sog. Normalbetrieb wurde ergänzt durch Messungen während der Rußblasen-Reinigungszyklen, die im zweiten Zug (vor den Rußbläsern) und dritten Zug (hinter drei Rußbläsern) gemessen wurden.

In der zweiten Hauptgruppe der Messungen wurde in den Routinebetrieb der Anlage eingegriffen durch Änderung der Feuerparameter (Verkürzung des Feuers), der Luftversorgung (Reduktion des Rezirkulationsgases) und der Brenngut- bzw. Abgaszusammensetzung über schwefelhaltige Additive (Schwefelpellets, Schwefeldioxid).

Alle Messungen wurden mit einem identischen Messaufbau an jeweils zwei Messstellen durchgeführt und lieferten Ergebnisse zur größenfraktionierten Zusammensetzung der Partikelphase von 30 nm bis etwa 3 mm. Die Zusammensetzung wurde hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, ihrer Anzahl- und Massenkonzentration und der Morphologie der Partikel analysiert.

Es ist zu betonen, dass vor diesem Projekt solche Daten noch nicht für thermische Abfallbehandlungsanlagen bestimmt worden sind. Die Gewinnung dieser Informationen soll ermöglichen, die korrosionsrelevanten Prozesse zu verstehen und daraus Maßnahmen gegen die Korrosion zu entwickeln.

5.1 Routine-Betrieb

5.1.1 Gesamtstaub-Massenkonzentration

Um die Ergebnisse der Probenahmemessungen auf deren quantitative Aussagefähigkeit zu überprüfen, wurde einerseits die Wiederfindung des Staubs im Probenahmesystem geprüft und andererseits die Messwerte gemittelt und auf eine jährliche Staubfracht hochgerechnet. Die rechnerische Gesamtstaubfracht wurde mit den Daten verglichen, die seitens der GKS hierzu vorliegen.

5.1.1.1 Wiederfindung im Probenahme- und Messsystem

Während einer Probenahme teilt sich der im entnommenen Teilgasstrom enthaltene Staub auf die an der Messung beteiligten Geräte – ELPI, APS und Zyklon – und auf Verlustbereiche auf dem Weg des Gases bis zu den Messgeräten auf. Bei den Verlustbereichen ist an erster Stelle der Einlasskrümmer zu nennen, der deshalb bereits in einer frühen Phase in die komplette Analytik der Substrate integriert wurde. Die Belagsbildung im Krümmer weist zudem große Unterschiede zwischen den Zügen auf, mit starker Belagsbildung im ersten Zug und nur minimaler im vierten Zug.

Direkt hinter dem Einlasskrümmer kommt es bei Probenahmen an den ersten drei Zügen und mehrstündiger Probenahmedauer zu einer geringen Belagsbildung am Übergang zum porösen Rohr auf einer Strecke von etwa einem Zentimeter. Dieser Bereich des Proberohres ist der tendenziell am stärksten gekühlte des Sondenkörpers, da an der Spitze der Sonde die in drei Rohren zum Kopf der Sonde geleitete Kühlluft austritt und erst hier über die heißen Bereiche des Lanzenkörpers erwärmt wird. Entsprechend kann es hierdurch zu lokalen Depositionen durch Kondensation oder Thermophorese kommen. Die gemessene Belagsbildung ist jedoch nahezu vernachlässigbar für eine Gesamtbilanz und

konnte durch eine in der Tiefenposition versetzte Anordnung der drei Kühlleitungen weiter reduziert werden.

Im porösen Rohr und im Edelstahl-Proberohr der Probenahmesonde wurden nach jeder Messung nur sehr wenige, grobe Körner am Boden der Rohre entdeckt, die auf Ablagerung durch Schwerkraft-Abscheidung zurückzuführen war. Offensichtlich können auch grobe Partikel, die eine nicht vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit zum Absinken auf den Proberohrboden haben, sofern sie dort nicht haften bzw. flüssig sind, durch die Saugströmung mitgerissen und auf dem Boden rollend zum Zyklon befördert werden. Durch die Verdünnung im porösen Rohr wird die Strömungsgeschwindigkeit im Proberohr deutlich erhöht. Mehrere quantitative Reinigungsversuche, die nach einer Messung durchgeführt wurden, ergaben kaum messbare Ablagerungen.

Als letzte Passage mit sichtbaren Belägen ist der isokinetische Teiler vor den Ejektor-Verdünnern zu nennen. Dieser Übergang war längere Zeit kritisch im Bezug auf Undichtigkeiten, die dann wiederum Kaltstellen erzeugen konnten. Die Dichtigkeit wurde in den letzten beiden Messkampagnen durch Graphit-Dichtungen verbessert und so Ablagerungen zum größten Teil der Messungen auf ein vernachlässigbares Minimum reduziert.

Die Gesamt-Massenkonzentration, die durch das Messsystem wiedergefunden werden kann, gliedert sich somit in acht Teilbereiche:

1. Einlasskrümmer
2. Übergang Krümmer zum porösen Rohr
3. Poröses Rohr
4. Probenahmerohr der Sonde
5. Hauptzyklon
6. Isokinetischer Teiler zwischen Hauptstrom und Partikel-Analysezweig
7. ELPI
8. APS

Die gesamte, wieder gefundene Massenkonzentration ist in Tabelle 6 gelistet und in Abbildung 45 dargestellt. Die Gesamt-Massenkonzentration liegt im erwarteten Bereich zwischen 2 und 4 g/m³. Im 1. Zug ergeben sich 3,21 g/m³, im 2. Zug 3,18 g/m³, im 3. Zug (hinter der Wärmefalle und den Überhitzerpaketen 5 und 6) 2,64 g/m³ und im 4. Zug 2,08 g/m³.

Tabelle 6: Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen.

Massenkonzentrationen (g/m ³)	1. Zug	2. Zug	3. Zug	4. Zug
Einlasskrümmer	1,45	1,00	0,18	0,02
Übergang Krümmer-PTD	0,06	0,05	0,05	0,02
Poröses Rohr (PTD)	0,05	0,04	0,04	0,03
Zyklon	0,55	0,91	0,84	0,86
Isokinetischer Teiler	0,03	0,03	0,03	0,03
Probeleitungen (einschl. Ejektorverdünner)	0,05	0,04	0,03	0,03
ELPI	1,00	1,07	1,39	0,96
APS	0,015	0,045	0,075	0,125
Gesamt	3,205	3,18	2,635	2,075

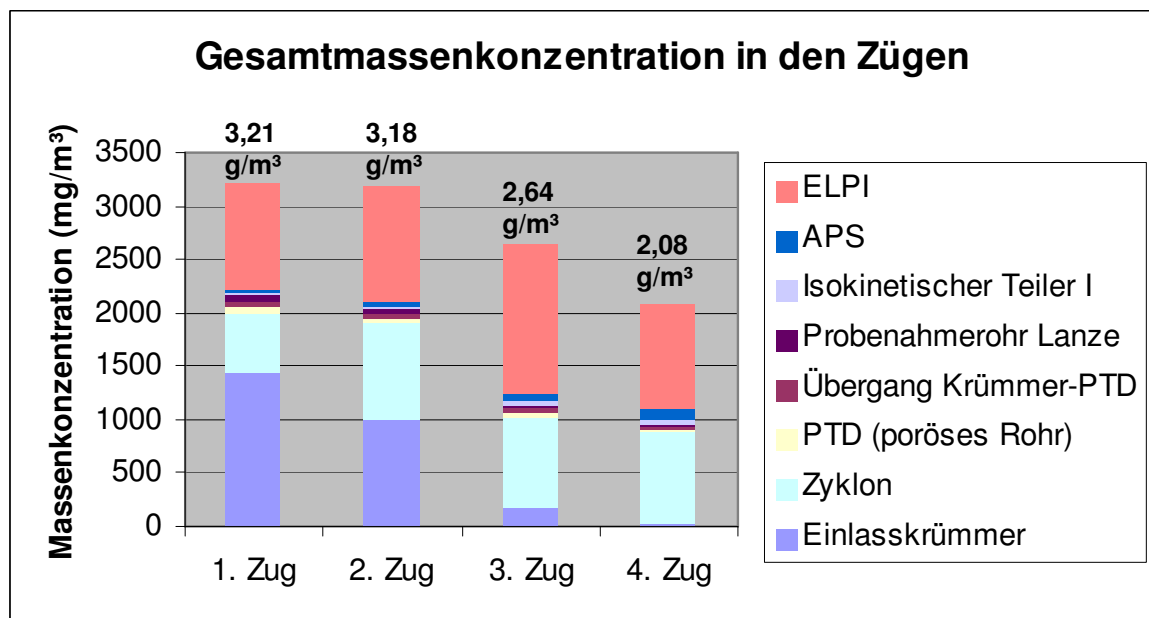


Abbildung 45: Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen

Durch den ELPI-Niederdruckimpaktor und den Zyklon werden, abgesehen vom Einlasskrümmer, in jedem Zug die Hauptanteile der Gesamtmassekonzentration registriert. Wie in Abbildung 45 erkennbar, ist der Krümmerinhalt die Massenkonzentrations-Komponente mit der größten Änderung des Anteils über die Züge, von ca. 45 % im ersten Zug bis zu einem Anteil von unter 1 % im 4. Zug.

Der stetige Abfall der Gesamt-Massenkonzentration über die Züge ist plausibel. Die Messstelle im 1. Zug liegt bereits auf einer Höhe im Kessel, wo nur noch solche Partikel sie erreichen, die auch die gesamte Höhe des 1. Zuges steigen können, so dass es im restlichen ersten Zug zu keinen nennenswerten Verlusten mehr kommt. Die Umlenkung in den 2. Zug findet dann im Wechsel von steigend nach fallend statt, was zur weitgehenden

Erhaltung der Partikel im Flugstrom beiträgt, so dass bis zur Messstelle im 2. Zug nur die geringen Verluste an den Verdampfer- und Schottwänden eintreten, was aber zu keinem messbaren Verlust der Massenkonzentration führt. Die Gesamt-Massenkonzentration nimmt dann aufgrund der zu passierenden Wärmefalle und der ersten beiden Überhitzerpakete (ÜH5 und ÜH6) stärker ab, laut den Messungen sogar um ca. 17 %, was nach Vergleich mit den Kesselasche-Aufzeichnungen der GKS allerdings als hoher Wert eingestuft werden muss. Zwischen den Messstellen im 3. Zug und im 4. Zug liegen die restlichen Überhitzerpakete (ÜH4-ÜH1) und die Economiser-Pakete, was weitere Verluste erklären kann, wenngleich der gemessene Abfall von ca. 21 % erneut als sehr hoch erscheint.

Die Partikelgrößenverteilung im Krümmer ist nach Eindruck der mikroskopischen Analyse (siehe Abbildung 61) heterogen. Auf den REM-Bildern sind allerdings viele Partikel im Größenbereich von mehr als 20 µm erkennbar, was auf einen erhöhten Anteil dieser Partikelgrößenfraktion im Krümmer hinweist.

Der im Krümmer abgeschiedene Staubanteil nimmt von Zug 1 bis Zug 4 stark ab. Das lässt sich dadurch erklären, dass sich im Krümmer Partikel sammeln, die bei Umlenkungen dieser Geometrie eine hohe Depositionswahrscheinlichkeit haben, und die in den folgenden Zügen bereits über Deposition an Wänden und anderen Hindernissen abgeschieden wurden. Zusätzlich kann eine erhöhte „Klebrigkeit“ der Partikel und/oder des Krümmerbelages im ersten Zug angenommen werden, die durch die hohe Temperatur der Partikel und des Krümmerbelages erklärbar ist, sowie der sich ändernden, chemischen Zusammensetzung der Partikel. Die hohen Temperaturen einerseits erhöhen die Deformierbarkeit der Partikel, und der noch höhere Chloranteil der Partikel mit der Bildung schmelzflüssiger Verbindungen sorgt für bessere Hafteigenschaften. Thermophoretische Effekte, die durch die Verbindung des Einlasskrümmers mit dem gekühlten Kern der Probenahmesonde entstehen könnten, sollten auch im 1. Zug kaum eine Rolle spielen, da Quarzglas – das Material des Krümmers – schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzt und somit die Temperatur des Kessel-Abgases annehmen wird, ohne durch die Probenahmesonde beeinflusst werden zu können.

5.1.1.2 Staubfracht – Vergleich von Experiment und Praxis

Die gesamte Staubfracht laut GKS-Aufzeichnungen ergibt sich aus den Jahresmengen der Kesselasche, des Staubs aus dem Multizyklon und des Zyklonschlupfes und ergibt einen Wert von 915 t/a Staubfracht je Linie.

Die Staubfracht aus den Experimenten errechnet sich aus:

- 3,21 g/m³ Gesamt-Massenkonzentration im ersten Zug
- 4900 m³ iN, tr. durchschnittliches Abgasvolumen pro Tonne Abfall
- 7,25 t Abfall/h (Linie 11)
- 7490 Betriebsstunden pro Jahr (Linie 11)

Es ergibt sich eine experimentell bestimmte Staubfracht von 850 t/a. Die Abweichung zwischen den beiden Werten beträgt 7 %, was eine recht gute Übereinstimmung von Experiment und Praxis bedeutet und quantitative Aussagen zulässt.

5.1.2 Chemische Zusammensetzung der Partikel

Die chemischen Hauptkomponenten bei den Partikeln < 20 µm sind die Elemente Chlor, Kalium und Natrium (siehe Abbildung 46, Säule 1-10). Sie weisen auf NaCl- und KCl-Salzpartikel hin, die als kondensierte Sekundärpartikel erst außerhalb des Brennbettes entstanden.

Bei den Partikeln > 20 µm (siehe Abbildung 46, 2.-7. Säule von rechts; die größenfraktionierte, chemische Analyse des Zykloninhalts wurde für jeden Zug jeweils einmal durchgeführt, und auch dann nur in allen 6 Fraktionen, wenn die Siebeinwaagen ausreichend groß für eine chemische Analytik waren) dominieren Silizium und Calcium. Diese Anteile variieren jeweils nur gering über die Züge und innerhalb der Größenfraktionen.

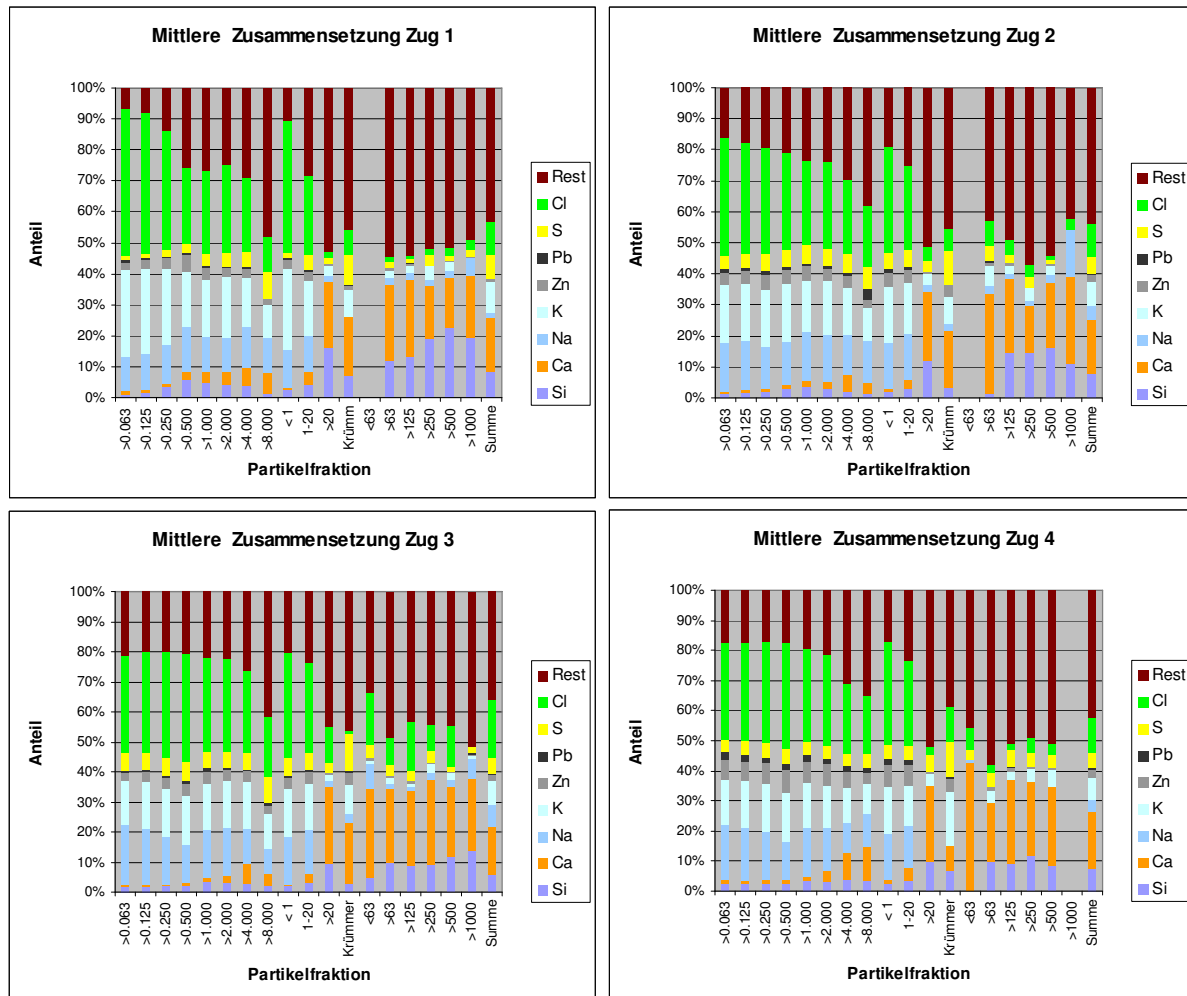


Abbildung 46 GröÙenfraktionierte chemische Zusammensetzung der Partikel der vier Züge
 Mittlere Zusammensetzung über alle Messungen; PIXE-Analyse von Substraten der Berner-Impaktors (< 20 µm), nasschemische Analyse der Siebschnitte aus den Zykloninhalten (> 20 µm).

Der chemische Anteil, der mit „Rest“ bezeichnet wurde, setzt sich aus den weniger häufigen und weniger relevanten Elementen der Analyse (Al, Mg, Fe, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, P, Br, V) und dem zugehörigen Sauerstoffanteil der als Oxide vorliegenden Elemente zusammen. Entsprechend der Zusammensetzung ist der Sauerstoffanteil bei den meist als Oxide vorliegenden Hauptelemente der Grobfraktion deutlich höher als bei den meist als Salz vorliegenden Feinfraktionen und damit auch der Anteil des „Restes“ in der Darstellung.

Die mittleren drei Säulen von Abbildung 46 zeigen die zu drei Fraktionen < 1 µm, 1 – 20 µm und > 20 µm (Zykloninhalt) zusammengefassten Zusammensetzungen und den Krümmerinhalt (8. von rechts). Es wird deutlich, dass eine Zusammenfassung der 15 PartikelgröÙenfraktionen in diese vier Hauptfraktionen ohne signifikanten Informationsverlust für weitere Betrachtungen geschehen kann.

Zuordnung des Krümmerinhaltes

In Abbildung 47 sind die chemischen Zusammensetzungen der vier Haupt-Größenfraktionen dargestellt.

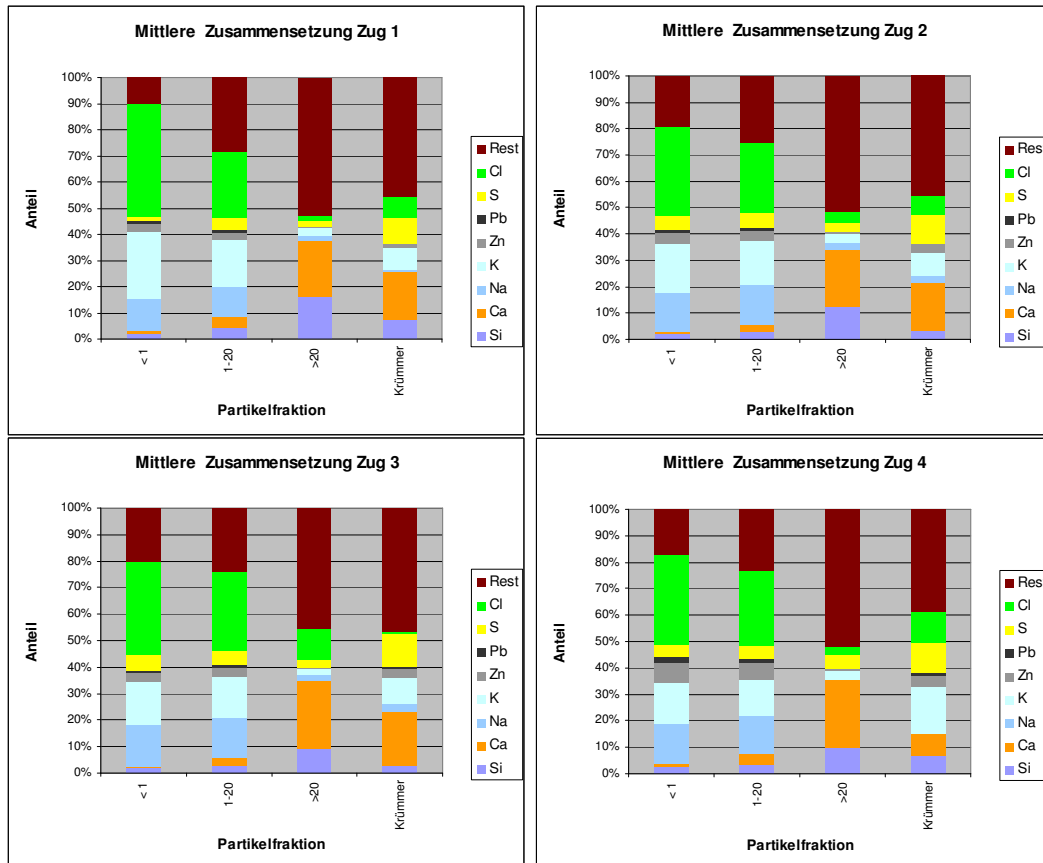


Abbildung 47 Zusammengefasste Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Hauptfraktionen der Staubproben aus den Zügen 1 - 4 (jeweils Mittelwert aller Messungen bei normalem Betrieb)

Eine Korrelationsbetrachtung der chemischen Zusammensetzung der obigen Größenfraktionen (siehe Tabelle 7) zeigt eine Korrelation auf zwischen Krümmerinhalt und der Partikelfraktion $\gt 20 \mu\text{m}$ (Zykloninhalt). Diese Korrelation erlaubt bei der Massenkonzentrationsbetrachtung die Zuordnung des Krümmerinhalts zur Grobfraktion. Dies geschieht auch in Übereinstimmung mit den Erläuterungen zur Deposition in Kapitel 3, wonach vor allem große Partikel ($\gt 20 \mu\text{m}$) bei der Umlenkung durch den Krümmer an der Wand deponiert werden, wohingegen die Feinfraktion den Krümmer ohne große Verluste passieren kann.

Tabelle 7: Korrelationskoeffizient r nach Pearson von fünf Partikel-Größenfraktionen mit dem Krümmereinhalte des jeweiligen Zuges

ZUG 1	0,0625 - 0,25 µm	0,25-1 µm	1,0-4,0 µm	4,0-20 µm	>20 µm
gesamt	0.49	0.49	0.56	0.60	0.79
ohne S, Cl	0.30	0.31	0.43	0.49	0.90
nur Na, K, Mg, Ca, Si	-0.09	-0.17	-0.11	-0.14	0.81
Si, K, Mg, Ca	-0.02	-0.04	0.03	0.19	0.76
ZUG 2	0,0625 - 0,25 µm	0,25-1 µm	1,0-4,0 µm	4,0-20 µm	>20 µm
gesamt	0.46	0.48	0.50	0.59	0.87
ohne S, Cl	0.24	0.27	0.32	0.46	0.92
nur Na, K, Mg, Ca, Si	-0.24	-0.23	-0.22	-0.03	0.90
Si, K, Mg, Ca	-0.05	-0.07	-0.02	0.26	0.88
ZUG 3	0,0625 - 0,25 µm	0,25-1 µm	1,0-4,0 µm	4,0-20 µm	>20 µm
gesamt	0.20	0.23	0.26	0.41	0.97
ohne S, Cl	0.05	0.07	0.13	0.36	0.97
nur Na, K, Mg, Ca, Si	-0.44	-0.40	-0.39	-0.11	0.95
Si, K, Mg, Ca	-0.23	-0.25	-0.19	0.08	0.95
ZUG 4	0,0625 - 0,25 µm	0,25-1 µm	1,0-4,0 µm	4,0-20 µm	>20 µm
gesamt	0.70	0.76	0.74	0.82	0.45
ohne S, Cl	0.52	0.62	0.60	0.73	0.50
nur Na, K, Mg, Ca, Si	0.19	0.35	0.28	0.46	0.22
Si, K, Mg, Ca	0.93	0.93	0.96	0.88	-0.02

Synchron-Messungen versus Gesamt-Mittelwerte

Die Ergebnisse der chemischen Analyse aus der mittleren Zusammensetzung über alle Messungen (siehe Abbildung 46) sind mit den Ergebnissen aus ausschließlich zeitgleichen Messungen (Synchron-Messungen) in ihren Streuungen vergleichbar (siehe Abbildung 48), weshalb die erste Methode beibehalten wurde. Die Vergleichbarkeit erklärt sich dabei auch daraus, dass auch die mittleren Zusammensetzungen aus allen Messungen (Abbildung 46) ausschließlich aus Datenpaaren von Synchronmessungen erhalten wird, so dass der die Mitte des Weges zum dritten Zug darstellende zweite Zug als ein arithmetisches Mittel aus den Mittelwerten der Synchronmessungen errechnet wird.

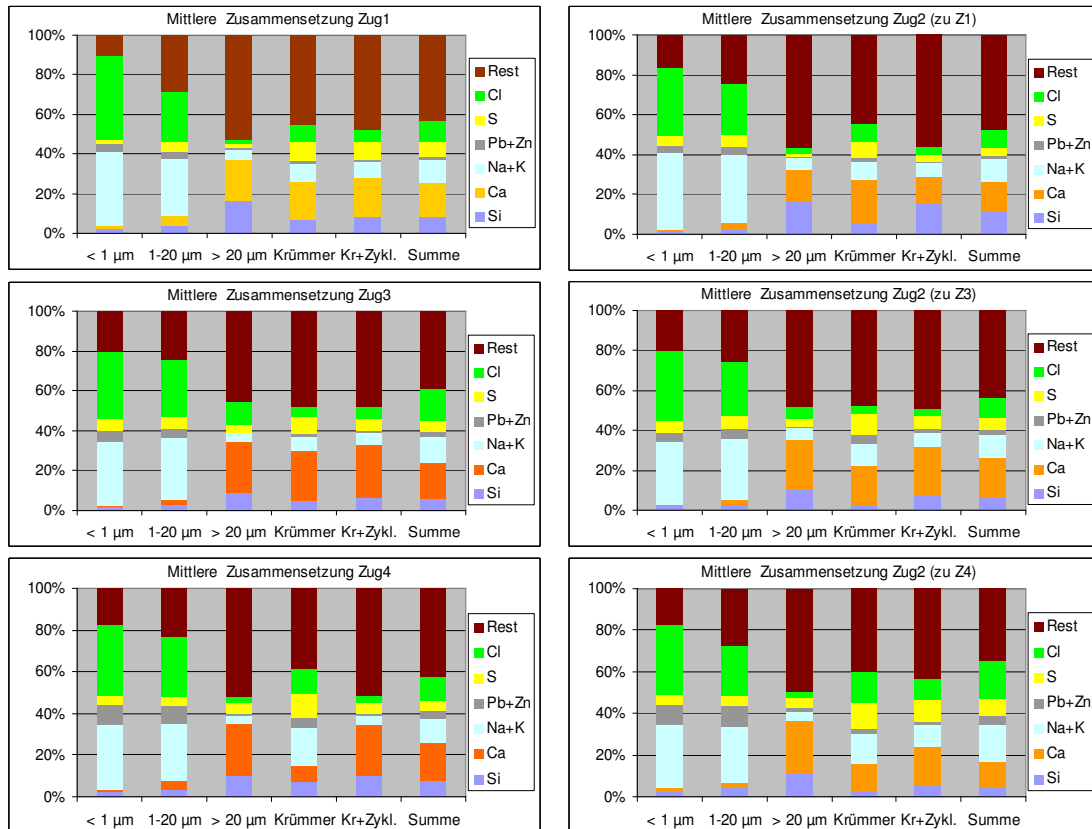


Abbildung 48: Chemische Zusammensetzung der Hauptfraktionen über die Züge. Pro Zeile sind die Mittelwerte aus den jeweiligen Synchronmessungen dargestellt, wobei rechts immer die jeweilige Referenzanalyse des 2. Zuges gezeigt wird und links die Messung des anvisierten Zuges. Links, von oben nach unten: Zug 1, Zug 3, Zug 4.

5.1.3 Sulfatierung

Die Veränderung der Chlor- und Schwefelanteile der Partikel über die vier Züge (vgl. Abbildung 46, rechte Säule: Summe über alle Fraktionen) ist in Tabelle 8 dargestellt. Der Schwefelanteil steigt vor allem vom ersten in den zweiten Zug schnell an, insgesamt von 2,0 % im ersten Zug auf 5,0 % im vierten Zug. Dazu gegenläufig sinkt der Chloranteil von 16,6 % im ersten Zug auf 11,5 % im vierten Zug, wiederum mit der größten Änderung vom ersten in den zweiten Zug. Dies ist ein Hinweis auf die Sulfatierung der Partikel über Schwefelanteile aus der Gasphase, die reaktionskinetisch vor allem bei den hohen Temperaturen des ersten und teilweise zweiten Zuges abläuft, und ab dem dritten Zug größtenteils abgeschlossen sein sollte. Der erhöhte Chloranteil im dritten Zug deutet auf eine bevorzugte Deposition von großen, Chlor-armen Partikeln im ÜH hin, was mit dem deutlich geringeren Anteil von im Krümmer abgeschiedenen Partikeln übereinstimmt...

Tabelle 8: Schwefel- und Chloranteil an der Gesamtfracht in den vier Zügen

	S-Anteil	Cl-Anteil
Zug 1	2.0%	16.6%
Zug 2	3.9%	12,0%
Zug 3	4.3%	21.2%
Zug 4	5.0%	11.5%

In der korrespondierenden Gasphase entstehen bei der Freisetzung von HCl durch Sulfatierung von Chloriden der Partikelphase je Mol Schwefeldioxid zwei Mol HCl. Die zum direkten Vergleich herangezogene 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 SO_2).

Die Zunahme der HCl-Wirkmengenkonzentration in der Gasphase entspricht – im Rahmen der Messgenauigkeit – der Abnahme von SO_2 (vgl. Abbildung 49, links). Die Abnahme von SO_2 und Zunahme von HCl im Verlauf des ersten und zweiten Zugs spricht für eine Sulfatierung von Partikeln im Flugstrom. Dies bestätigte sich bei der Untersuchung der an den Probenahmestellen im ersten und zweiten Zug 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 49, rechts)

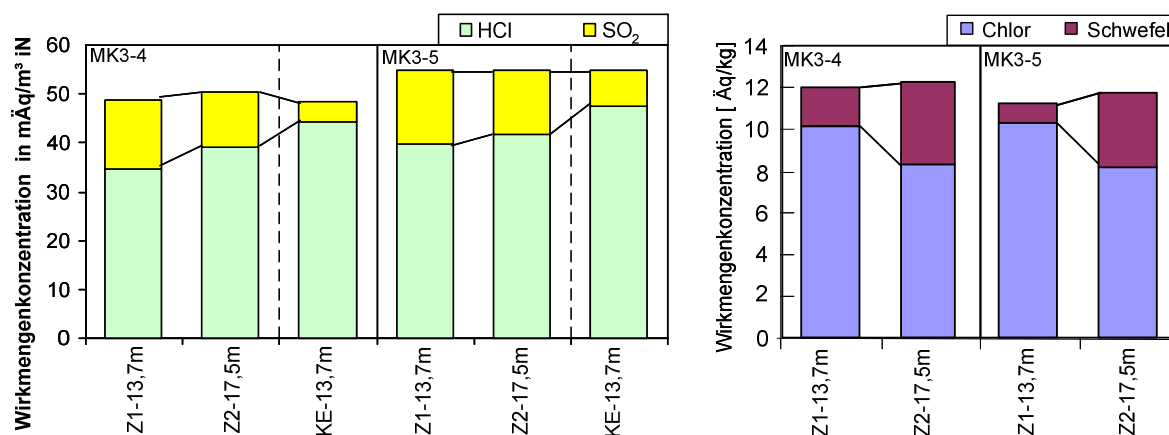


Abbildung 49: Chlor- und Schwefelgehalte in Abgas- und dazu korrespondierenden Staubproben (Partikel < 10 µm) aus Zug 1 und Zug 2

Bis zur Mitte des 2. Zugs ist bereits mehr als die Hälfte des gesamten Sulfatierungsumsatzes erfolgt. Zwischen der Mitte des 2. Zugs und der Probenahmestelle Z3-20,5m, die direkt hinter den Endüberhitzern liegt, findet ein weiteres Viertel des Sulfatierungsumsatzes statt, so dass in dem ganzen restlichen Verlauf des Kessels gerade ein Viertel des Umsatzes stattfindet.

5.1.4 Belagsentwicklung im Einlasskrümmer

Die Unterschiede zwischen den Zügen in der chemischen Zusammensetzung des Krümmers sind überlagert von einer zeitlichen Entwicklung der chemischen Zusammensetzung des Krümmerbelags. Um diese zeitliche Entwicklung abschätzen zu können, wurde in Messkampagne 3 eine Versuchsserie durchgeführt, bei der beide Probenahmesonden parallel im 2. Zug und mit unterschiedlichen, zueinander abgestimmten (s.u.) Probenahmezeiten betrieben wurden.

In 2 Messreihen wurden im 2. Zug über 90°-Einlasskrümmer für unterschiedliche Zeiten Rohgas wie bei den normalen Probenahmesituationen eingesaugt. Die gewählten Zeiten waren 5, 20 und 60 min. Parallel zur Serie aus 20 min und 60 min wurde an der 2. Sonde ein Krümmer 80 min lang durchströmt (siehe Abbildung 50).

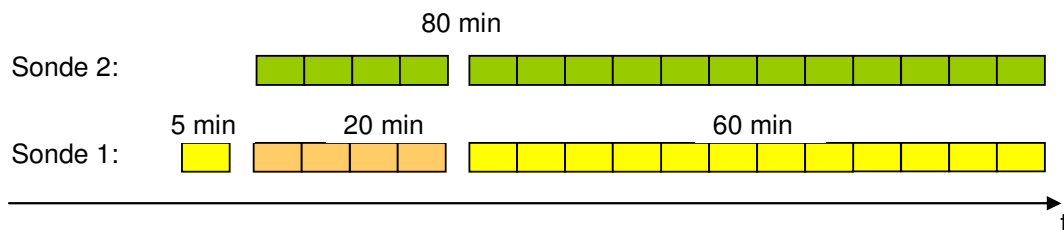


Abbildung 50: Schema des Versuchs zur Belagsbildung in den Einlass-Krümmer
 Nach der 20 min Phase von Sonde 1, als ihre Krümmer gewechselt wurden, wurde auch die Absaugung in Sonde 2 (ohne Krümmerwechsel) unterbrochen, so dass beide Sonden synchron betrieben wurden.

Das Ergebnis aus der Untersuchung ist in Abbildung 51 zusammengefasst. Nahezu alle analysierten Elemente zeigen ein additives Verhalten, wohingegen Chlor bereits bei den Fünfminuten-Proben die gleiche Masse erreicht hat wie bei den Achtzigminuten-Proben – ein deutlicher Hinweis auf eine chemische Umwandlung der Chlorverbindungen im Krümmer, z. B. durch Sulfatierung.

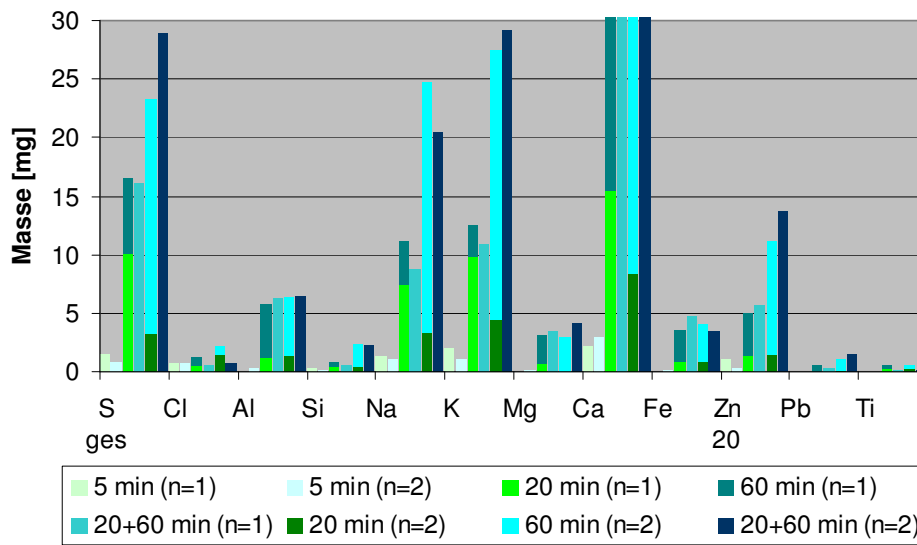


Abbildung 51: Zeitlicher Verlauf der Massen der relevanten Elemente in den Krümmern. Zu sehen sind 6 Säulen pro Element, die die jeweils 3 Doppelversuche abbilden: 2x 5 min (Säule 1 und 2), 20+60 min von Sonde 1 (Säule 3 bzw. 5) gegenübergestellt der zeitgleichen 80 min von Sonde 2 (Säule 4 bzw. 6)

Die zeitliche Entwicklung der Elemente Chlor und Schwefel ist in Abbildung 52 noch einmal gesondert dargestellt.

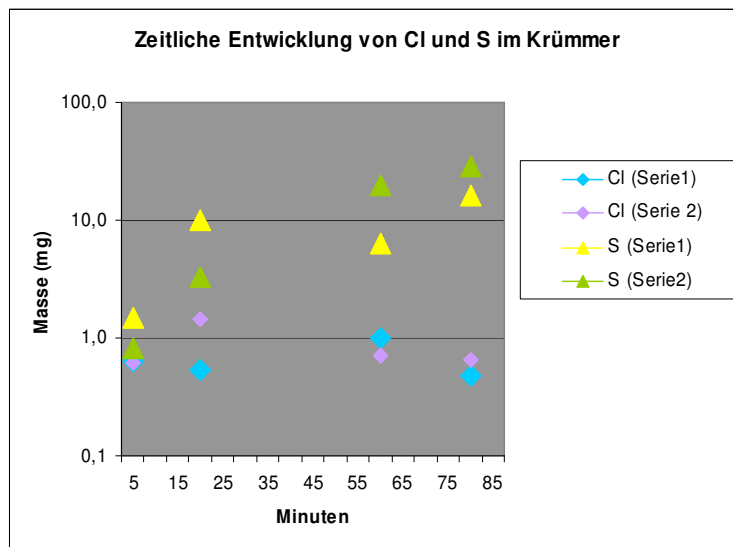


Abbildung 52: Zeitlicher Verlauf der Elementmassen von Chlor und Schwefel in den Krümmern.

Für die Auswertbarkeit des Krümmerbelages bedeutet dies, dass außer Chlor bei allen anderen Elementen eine grobe Proportionalität der Belagsmasse zur Dauer der Probenahme angenommen werden kann, wodurch eine Zuordnung zu den Zykloninhalten vereinfacht wird. Der Chloranteil im Krümmerbelag wird jedoch während einer Messphase permanent in seinem Aufbau gehemmt, wahrscheinlich durch Sulfatierung.

5.1.5 Partikelgrößenverteilung

Die vorgestellten Ergebnisse beruhen auf Messungen während der Messkampagnen 4 und 5, bei denen das endgültige, optimierte Messsystem eingesetzt wurde, das nur noch in Details der Überwachung und Handhabung verändert wurde. Jede Messung erfolgte als Synchronmessung zwischen dem Referenzzug (2. Zug) und einer zweiten Messstelle (1., 3. oder 4. Zug). Der Krümmerinhalt ist stets der Grobfraktion ($> 20 \mu\text{m}$) zugeordnet.

Die Verteilung der Partikelgröße wird als Massenkonzentration dargestellt, da die zugrunde liegende Anzahlverteilung kaum Interpretationen zulässt (vgl. Abbildung 56). Zudem stellt die Massenkonzentration die Basis für die anschließenden Betrachtungen dar. Die Massenkonzentration wird in der Einheit g/m^3 Abgas angegeben. Sie beschreibt die Masse an Staubfracht, die sich im Kessel in einem Kubikmeter Abgas befindet und ergibt sich aus der gemessenen Partikelanzahlverteilung unter der Annahme einer mittleren Partikeldichte von $2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$. Die Massenkonzentration wird größenfraktioniert dargestellt, so dass sich die Gesamtmassenkonzentration auf die Größenfraktionen der Messgeräte verteilt. Die Breite der Größenfraktionen ist stets logarithmisch eingeteilt und bestimmt den Wert der Massenkonzentration, die der jeweiligen Messstufe zugeordnet wird. Diese Breite ist bei jedem der eingesetzten Messgeräte unterschiedlich. Um die Relationen der Partikelgrößenverteilung über den gesamten Messbereich unverfälscht darstellen zu können, zieht man daher meist eine normierte Darstellung dm/dlogdp heran, die allerdings keine Aussagen mehr auf die Absolutmassenkonzentration zulässt. Daher wurde die Einheit dm beibehalten und die Einteilung des ELPI-Impaktors als Referenz eingesetzt, auf die die feinere Unterteilung des APS durch Addition der entsprechenden Stufen abgestimmt wurde. Im Falle des Zyklons war dies aufgrund der gröberen Unterteilung der 6 Siebfraktionen nicht möglich. Hier wurde eine Abstimmung erst im Graphen durch Multiplikation der Verhältnisse der Stufenbreiten durchgeführt.

5.1.5.1 Zeitliche Variabilität der Partikelgrößenverteilung

Abbildung 53 zeigt repräsentativ für die vier Züge die Partikelgrößenverteilung der Einzelmessungen im zweiten Zug in der Einheit Massenkonzentration (Andere Züge: siehe Anhang 1).

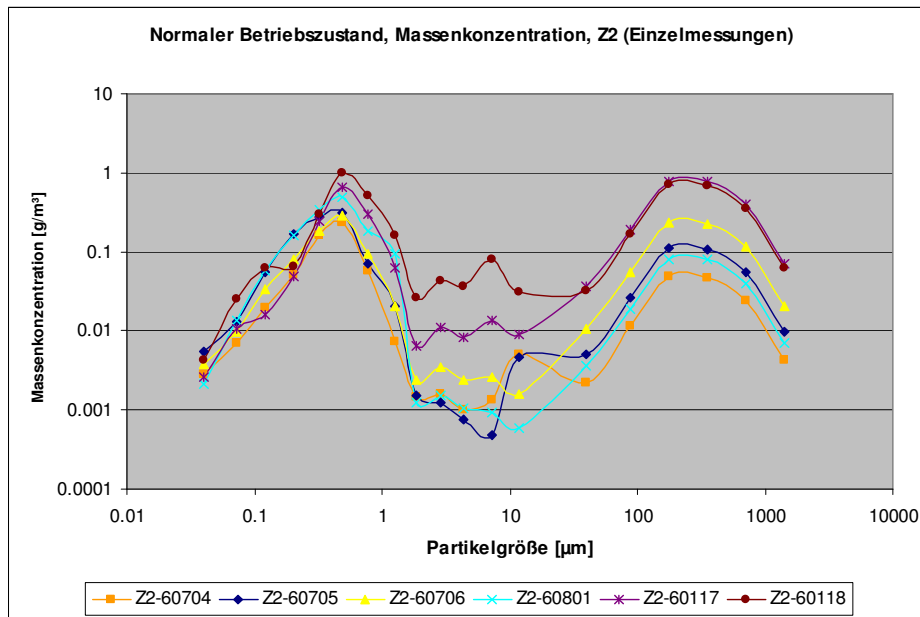


Abbildung 53: Massenkonzentration der Einzelmessungen im 2. Zug

Die Einzelmessungen zeigen stets eine ausgeprägte bimodale Verteilung und auch die Maxima dieser Moden sind an der gleichen Stelle positioniert. Die jeweiligen, absoluten Massenkonzentrationen weichen bei den Partikeln > 20 µm um etwa eine Größenordnung voneinander ab, im Bereich 1 – 20 µm um bis zu zwei Größenordnungen.

Für eine zeitliche Abhängigkeit oder für eine Verringerung der gemessenen Konzentrationen aufgrund von Alterungserscheinungen des Messsystems gab es keine Anzeichen, weswegen hauptsächlich statistische Schwankungen bei der Probenahme, vor allem auch im Betrieb der Anlage (insbesondere Änderungen im Brennstoff) und, in geringerem Maße, in der Strömung als Ursache gesehen werden.

Derartige Schwankungen im Rohgas waren erwartet worden, weswegen der Aufwand der Synchronmessungen betrieben wurde. Allerdings waren die Messungen so zeitaufwändig, dass die Anzahl der Synchronmessungen auf das Minimum für eine statistische Betrachtung beschränkt wurde. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 ausgeführt, war eine Konsequenz aus diesen Darstellungen und Überlegungen, dass bei der Partikelanzahl- und Massenkonzentration auf die Einschränkung einer Betrachtung nur synchroner Messungen zugunsten der Darstellung von gemittelten Messungen verzichtet wird, um die Schwankungen in den Messungen durch die maximal verfügbare Anzahl von Messungen absichern zu können. Der Effekt der Synchronmessungen bleibt dabei insofern erhalten, als die entstehenden Mittelwerte nur auf Messungen aus den synchronen Messungen beruhen.

5.1.5.2 Größenfraktionierte Partikelverteilung

Abbildung 54 zeigt die Partikelgrößenverteilung als Massenkonzentration der Mittelwerte aller Messungen bei Routine-Betrieb über die vier Züge des Kessels über den gesamten Messbereich, von 30 nm bis ca. 3 mm.

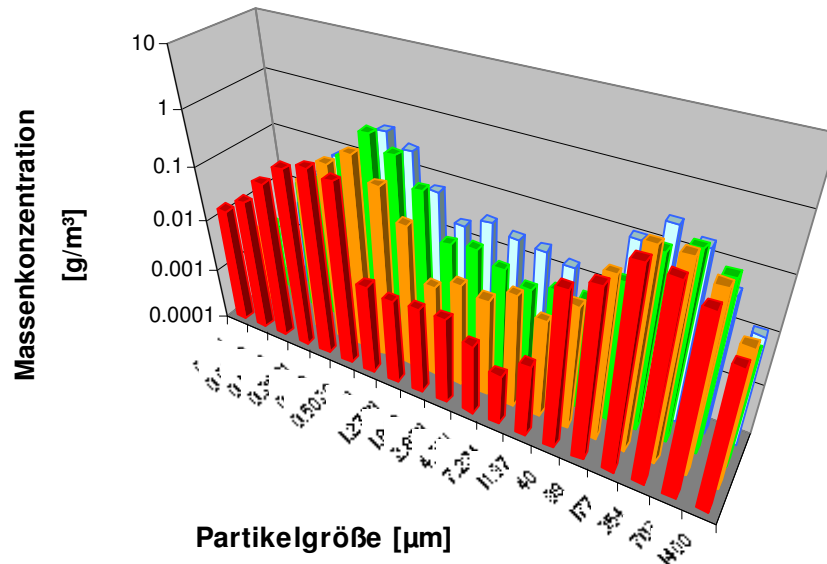


Abbildung 54: Partikelgrößenverteilung bei normalem Betrieb der Anlage
 Mittelwerte aller Messungen bei Normalbetrieb (1. Zug: rot; 2. Zug: orange; 3. Zug: grün; 4. Zug: blau).

Es ist eine ausgeprägte bimodale Verteilung zu erkennen, die im ersten Zug mit zwei scharfen Moden die stärkste Ausprägung hat und zum vierten Zug das Tal der mittleren Fraktion durch ein Verschieben und Zerfließen des ersten Maximums mehr und mehr aufüllt.

Die quantitative Beschreibung ist über die 2-dimensionale Auftragung deutlicher zu erfassen (siehe Abbildung 55). Das erste Massenkonzentrations-Maximum repräsentiert die Sekundärpartikel, die noch im Feuerraum aus der Gasphase als Salze kondensieren. Es liegt im 1. Zug bei 320 nm und fällt dann steil ab. Es folgt ein langsamer Anstieg zur zweiten Mode mit Maximum bei etwa 180 μm . Das erste Maximum liegt beim 2. Zug bei ca. 500 nm. Dritter und 4. Zug zeigen zwar kaum noch eine Verschiebung der ersten Mode, sie setzen die Verschiebung der Massenkonzentration aber weiter in Richtung zu größeren Partikeln fort.

Die zweite Mode setzt sich vor allem aus Primärpartikeln zusammen, die als Ascheteilchen oder Silizium- und Calciumverbindungen aus dem Brennbett getrieben wurden. Sein Maximum liegt bei 350 μm über alle Züge. Dieses Maximum nimmt über die Züge allerdings stetig ab, vor allem vom 2. Zug zum 3. Zug und zum 4. Zug.

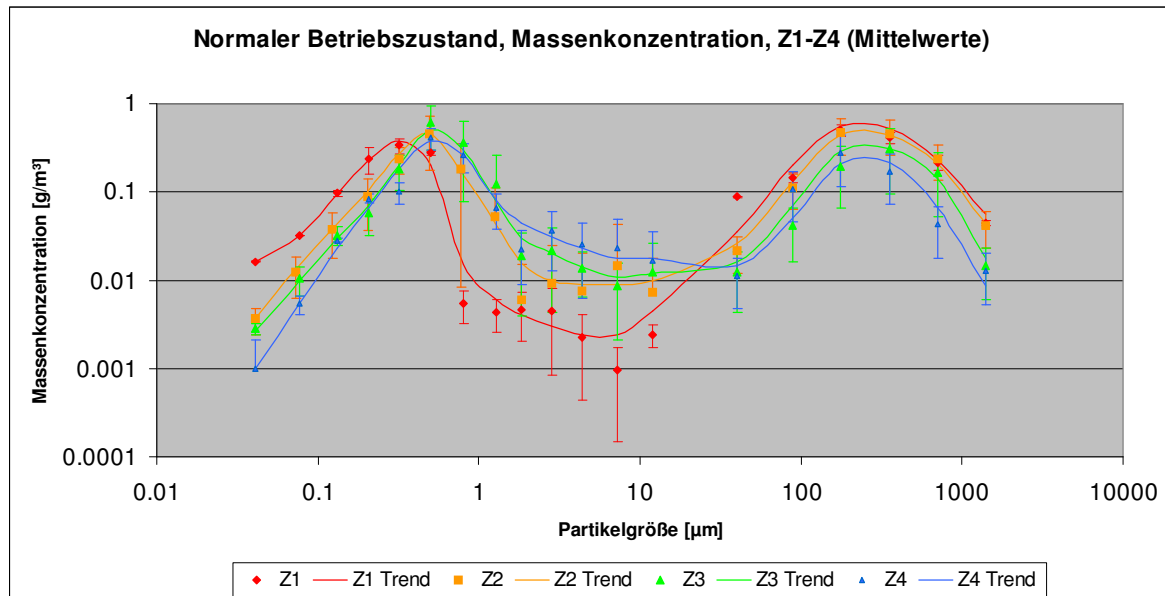


Abbildung 55: Partikelgrößenverteilung über die vier Züge als Massenkonzentration (Mittelwerte aller Messungen bei normalem Betrieb).

Das Partikelwachstum im ersten Zug lässt sich vor allem auf Kondensation zurückführen. Auf dem weiteren Weg der Gase durch den Kessel ist dessen Temperatur bereits so niedrig, dass der Dampfdruck der Salze NaCl, KCl sehr niedrig ist. Es ist dann also (außer Wasser) keine kondensierbare Masse mehr im Gas vorhanden. Dem entsprechend nimmt die Masse im feinen Mode auch nicht signifikant zu. Die beobachtete Verschiebung des feinen Modes zu größeren Partikeln geht also ab dem zweiten Zug im Wesentlichen auf Agglomeration zurück, was durch die homogene chemische Zusammensetzung bestätigt wird.

Mit zunehmender Partikelgröße nimmt die Anzahlkonzentration der Partikel drastisch ab und der Agglomerationsprozess kommt zum Erliegen. Aufgrund ihrer geringen Anzahl nehmen die großen Partikel am Agglomerationsprozess kaum teil. Dies gilt (in unterschiedlichem Maße) sowohl für die Stöße der großen Partikel untereinander als auch die Stöße mit den feinen Partikeln. Die Grobfraction ($> 20 \mu\text{m}$) wird dagegen durch Deposition an den Einbauten im Kessel stärker reduziert als die Feinfraktion.

Als typisches Ergebnis bleibt die bimodale Partikelverteilung so erhalten.

Größenfraktionierte Anzahlkonzentration

Die größenfraktionierte Partikelverteilung der 4 Züge ist als normierte Anzahlkonzentration ($dn/d\log dp$, Einheit $1/\text{cm}^3$) in Abbildung 56 dargestellt. Sie überstreicht im gemessenen Partikelgrößenbereich etwa fünfzehn Größenordnungen, weshalb die bimodale Verteilung (siehe Abbildung 55) nur noch als schwache Tendenz wahrnehmbar ist, die in der Mas-

senkonzentration die beiden Modi mit einer Ausprägung von immerhin zwei Größenordnungen erzeugen.

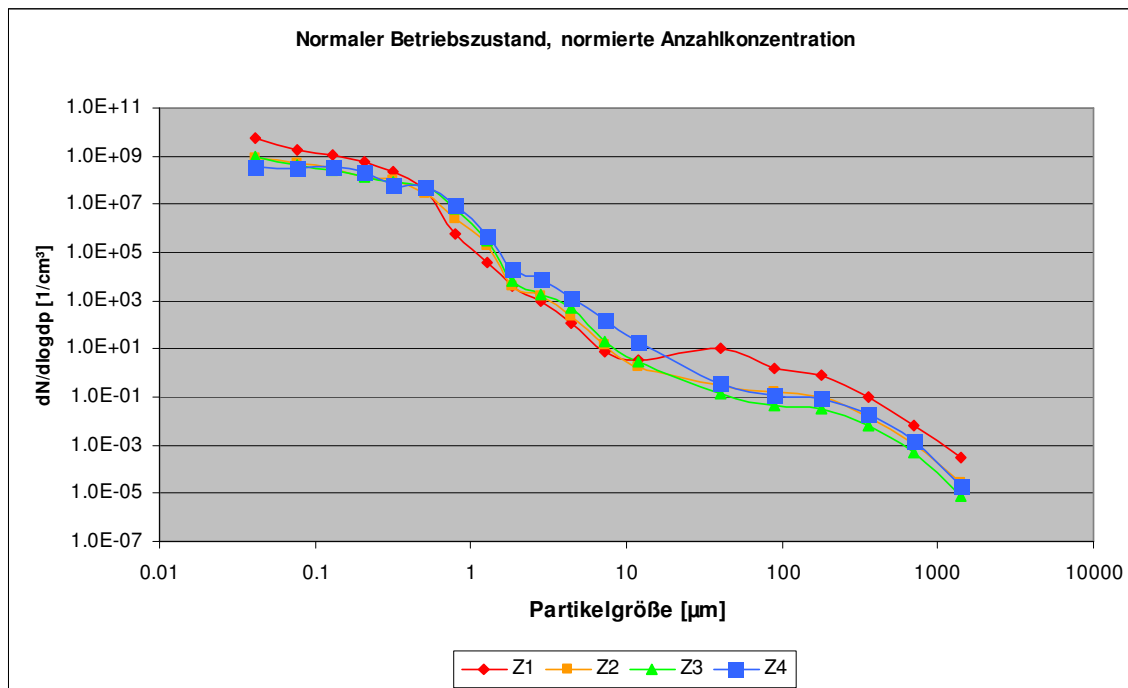


Abbildung 56: Partikelgrößenverteilung in den vier Zügen als Anzahlkonzentration (Mittelwerte aller Messungen bei normalem Betrieb).

5.1.6 Morphologie der Partikel

5.1.6.1 Partikel bei Berner-Impaktor und Zyklon

Um die Partikel in ihrer Konsistenz, Form und ihrem Aufbau näher untersuchen zu können, ursprünglich auch, um die Abscheideverhalten der Messinstrumente durch optische Begutachtung überprüfen zu können, wurden Ende 2006 mikroskopische Untersuchungen vorhandener Substrate aus der vierten und fünften Messkampagne durchgeführt. Dazu wurden Foliensubstrate vom Berner-Impaktor und von Staubproben der Zykloninhalte herangezogen. Beide Probenarten wurden sowohl am BfA-Umweltinstituts mit Transmissions-Lichtmikroskopie untersucht, als auch mit Rasterelektronenmikroskopie an der Universität Augsburg. Dort wurden zudem auch noch Krümmerbeläge untersucht.

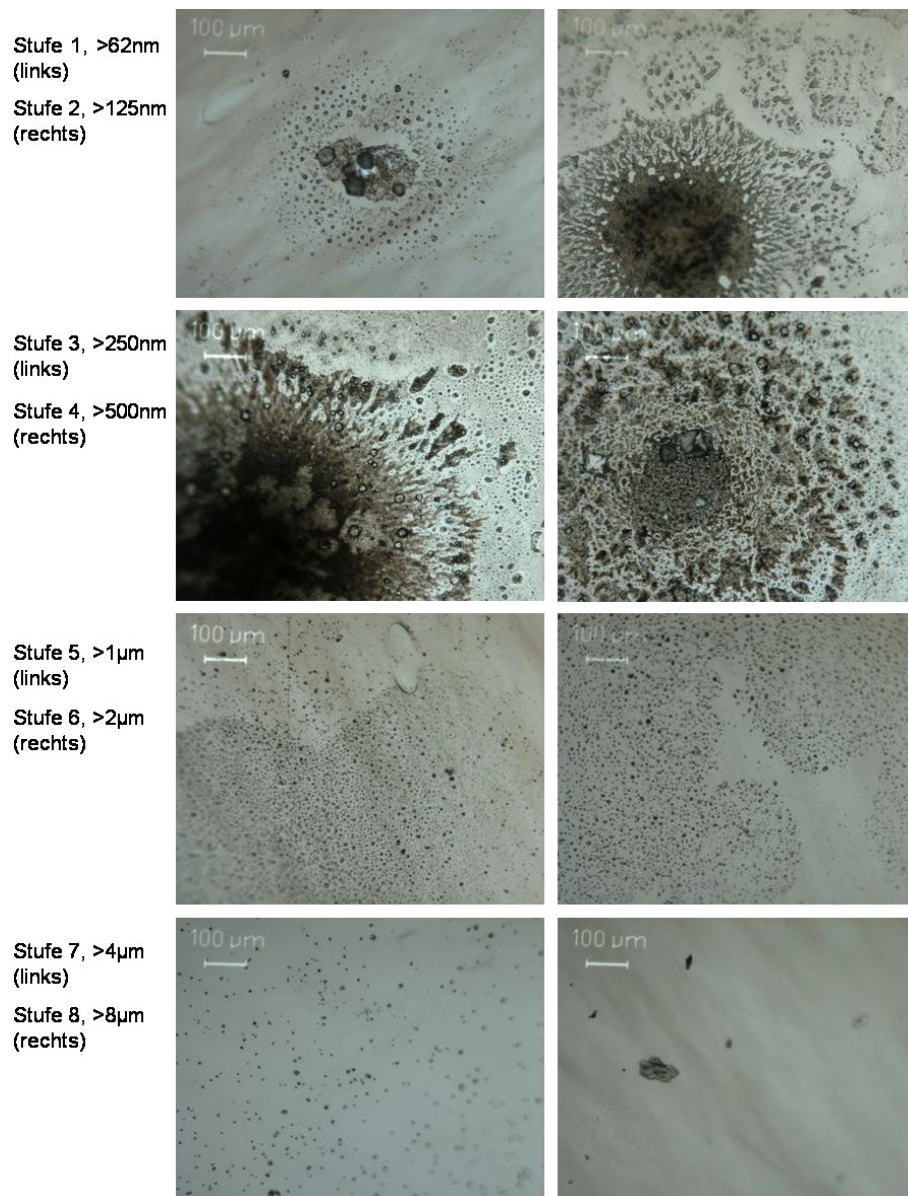


Abbildung 57: TM-Aufnahmen der Foliensubstrate einer Berner-Impaktor-Kaskade (2. Zug, MK5)

Die Fotos der Abbildung 57 zeigen Aufnahmen mit Transmissions-Mikroskopie, die von den acht Impaktionsstufen einer Berner-Kaskade gemacht wurden. Die Substrate stammen aus einer Messung im 2. Zug bei Normalbetrieb. Eingesetzt wurde bei diesen Aufnahmen stets eine Vergrößerung von 10 x. Jede Aufnahme zeigt den annähernd radial-symmetrischen Partikelhaufen oder einen Ausschnitt davon, soweit die jeweilige Partikelzahl eine solche Form aufgebaut hat.

Deutlich sind auf den unteren Stufen sehr viel größere (Salz-)Kristalle sichtbar, als sie dem Abscheideverhalten des Impaktors entsprechen. Die abgeschiedene Partikelgrößenfraktion der Impaktorstufe 1 beträgt 62 – 125 nm, die Salzkristalle haben aber eine um drei Größenordnungen größere Kantenlänge von ca. 30 µm, was nur durch ein nachträgliches Wachstum der Kristalle auf dem Substrat erklärt werden kann. Auch die Formen der

Partikelhäufchen weisen auf Komponenten hin, die entweder während der Probenahme flüssig auf dem Substrat aufgetroffen sind oder auf hygroskopische Effekte während der Lagerung. Das teilweise starke hygroskopische Verhalten vieler der vorliegenden Verbindungen, spricht für einen Lagerungseffekt. Die entstandenen Muster zeichnen allerdings die Strömungsrichtung nach, was für ein Vorhandensein flüssiger oder schmelz-flüssiger Partikel spräche.

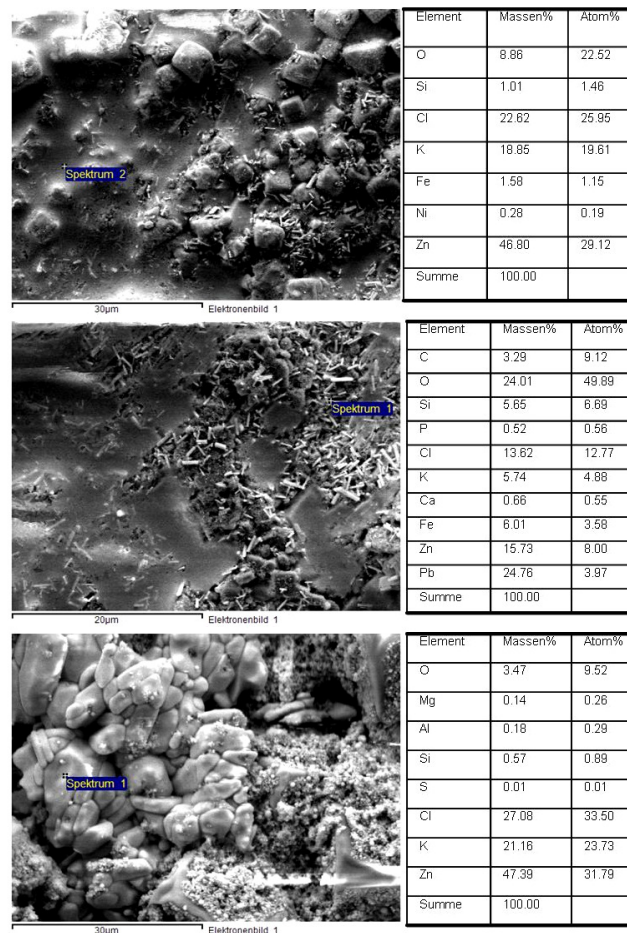


Abbildung 58: REM-Aufnahmen von Substraten des Berner-Impaktors. Oben und Mitte: Stufe 1; Unten: Stufe 4.

Zur Analyse der lokalen chemischen und morphologischen Zusammensetzung wurden die Substrate während einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung mit EDX auf ihre chemische Elemente-Zusammensetzung hin untersucht. Die drei Bilder von Abbildung 58 zeigen Ausschnitte aus der gleichen Probenserie wie oben, die ersten beiden von der Stufe 1 (62 - 125 nm) und das dritte Bild von der Stufe 4 (0,5 - 1 µm). Der Chloranteil in der schmelzenähnlichen Phase (Bild oben) ist mit 26 Atom-% erwartungsgemäß sehr hoch, der Zink-Anteil ist mit fast 30 Atom-% allerdings extrem hoch, was auf niedrigschmelzende Schwermetall-Eutektika hinweist. Dieser hohe Schwermetall- und Chlor-Anteil zeigt sich auch bei den Gebilden im unteren Bild, die wie erstarrte Schmelzentropfen wirken.

Die Fraktionen der Siebung des Zykloninhaltes einer Messung aus der 4. Messkampagne sind in Abbildung 59 gezeigt. Deutlich sichtbar sind die vielen, kugelförmigen Partikel der Fraktion bis $63\ \mu\text{m}$. Eine EDX-Analyse von 5 solcher Kugeln ergab, dass sie größtenteils aus Calciumoxiden bestehen. Die Siebfraktionen zeigen ansonsten ein relativ vergleichbares Bild von schwarzen Ascheteilchen, glasähnlichen Siliziumoxiden und bräunlichen Partikeln, die vor allem aus Calcium-Verbindungen bestehen.

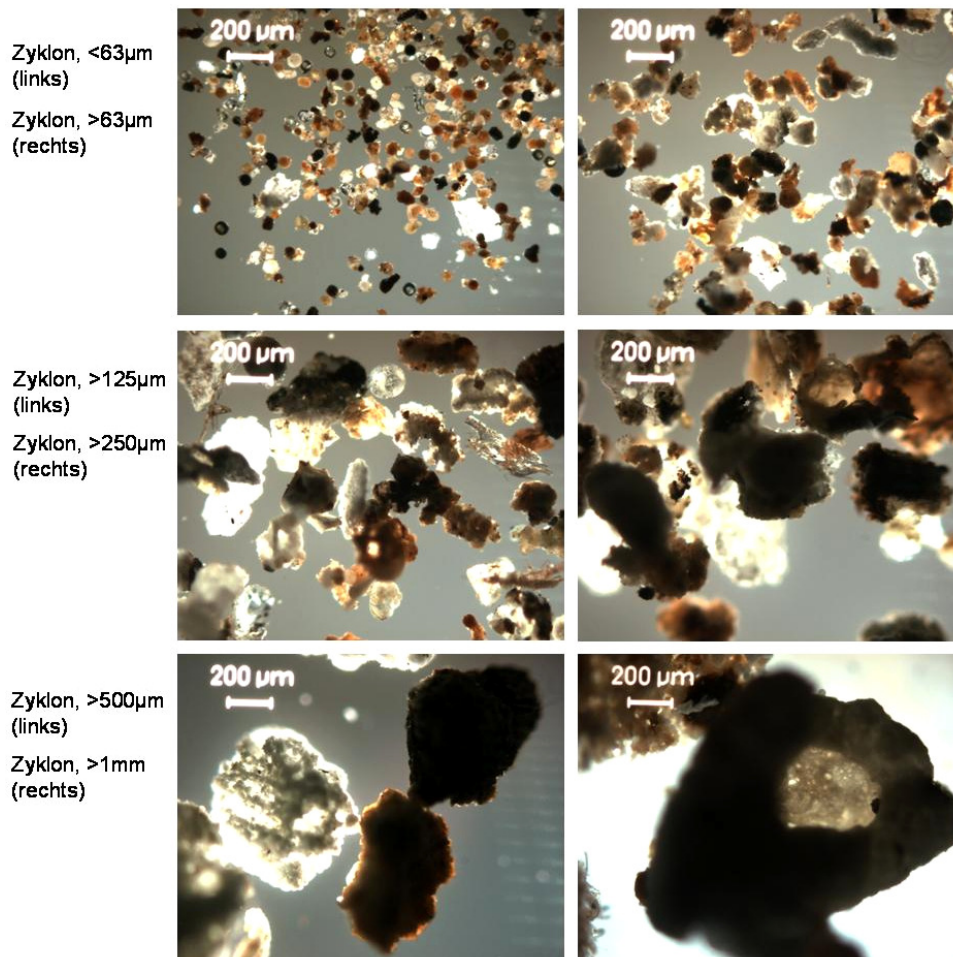


Abbildung 59: TM-Aufnahmen der 6 Siebstufen eines Zykloninhaltes (MK4, 2. Zug)

Über die kornförmigen Partikel hinaus gibt es auch flächige und faserförmige Partikel, deren Haupt-Dimensionen mehrere Millimeter betragen können (siehe Abbildung 60).



Abbildung 60: Zykloninhalt aus dem 1. Zug.

5.1.6.2 Morphologie des Krümmerinhaltes

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Beläge von zwei Krümmern an der Universität Augsburg, Lehrstuhl Prof. Horn, zeigte eine heterogene Struktur. Sofern Partikel noch erkennbar waren, wiesen diese Durchmesser von mehr als $10\ \mu\text{m}$ auf, was die Annahme bestätigte, dass im Krümmer vor allem grobe Partikel abgeschieden werden sollten.

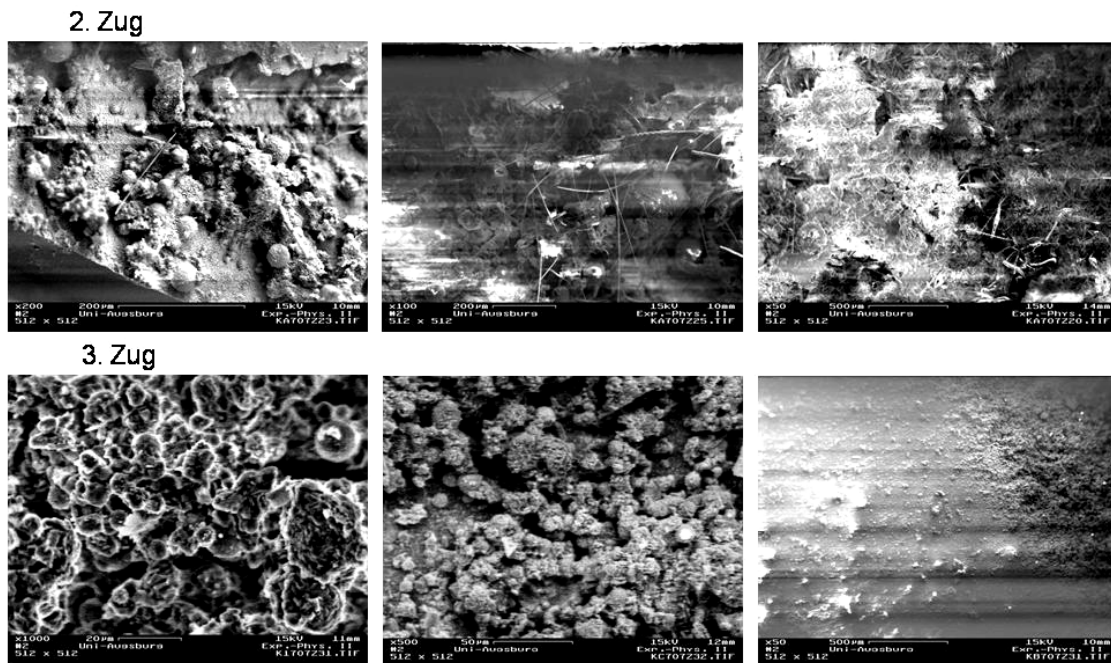


Abbildung 61: REM-Aufnahmen des Belages eines Krümmers nach Einsatz im zweiten Zug (obere Reihe) und im dritten Zug (untere Reihe).

Der Belag wies an vielen Stellen eine schwammartige Struktur auf und war von dünnen Fasern durchzogen, was entweder noch während der Probenahme oder während der Lagerung entstanden war.

5.2 Einfluss besonderer Betriebsbedingungen

5.2.1 Veränderung der Feuerlage – „Kurzes Feuer“

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. Bei kurzem Feuer liegen die Flammen häufig an der Stirnwand des ersten Kesselzuges an, der somit nicht im ganzen Querschnitt genutzt wird. Dementsprechend ist die Durchmischung durch die Sekundärluft schlechter, was sich in ungünstigen Fällen den Ausbrand des Abgases verzögert.

Tabelle 9: Luftverteilung im Normalbetrieb und für „kurzes Feuer“

Unterwindzone	1	2	3	4	5	Summe Primärluft	Gesamt- Luftzufuhr
Normal [m³/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 [m³/h]	1700	4200	3300	3500	600	13300	25600
Anteil an der Gesamtluft [%]	6,6	16,4	12,9	13,7	2,3	52,0	100
Änderung [m³/h]	1000	500	-1000	-500	0		
Änderung [%]	143	14	-23	-13	0		

Bei einem kurzen Feuer sind stärker oxidierende Bedingungen zu erwarten als bei langen Feuer. Berechnungen der chemischen Gleichgewichtslage 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. Unter den bei kurzem Feuer herrschenden oxidierenden Bedingungen sollte im Brennbett ein höherer Anteil des Chlors als Alkali- bzw. Erdalkalichlorid ausgetragen werden. Der Betrieb bei kurzem Feuer gilt deshalb als korrosionsfördernd.

Zur Veränderung der Feuerlage wurde unter Beibehalten der Gesamt-Primärluftmenge der auf die Unterwindzonen 3 und 4 entfallende Anteil gedrosselt und 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 9 und Abbildung 62). Die Folge war ein starkes Feuer auf den Rostzonen 1 und 2, die Hälfte der Zone 3 war bereits als Ausbrandzone anzusehen.

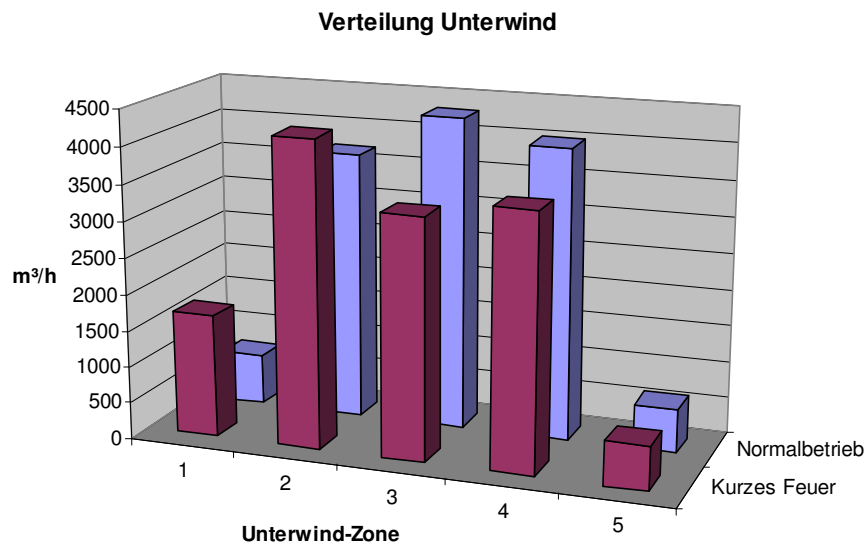


Abbildung 62: Umverteilung der Unterwindmengen bei „kurzem Feuer“.

Abbildung 63 zeigt die gemessenen Massenkonzentrationsverläufe bei kurzem Feuer im Vergleich zum Normalbetrieb. Die bimodale Verteilung bleibt erhalten, es kommt allerdings zu einer Erhöhung der rechten Flanke der ersten Mode, also im Bereich von Partikeldurchmessern $> 0,5\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 64).

Durch die erhöhte Temperatur kommt es zu einem erhöhten (Halogenid-) Ionenaustrag aus dem Feuer, und diese Ionen kondensieren im Abgasstrom wieder zu Salzpartikeln. Diese Salzpartikel waren als Erhöhung der Massenkonzentration im Bereich ab ca. $0,5\mu\text{m}$ nachweisbar.

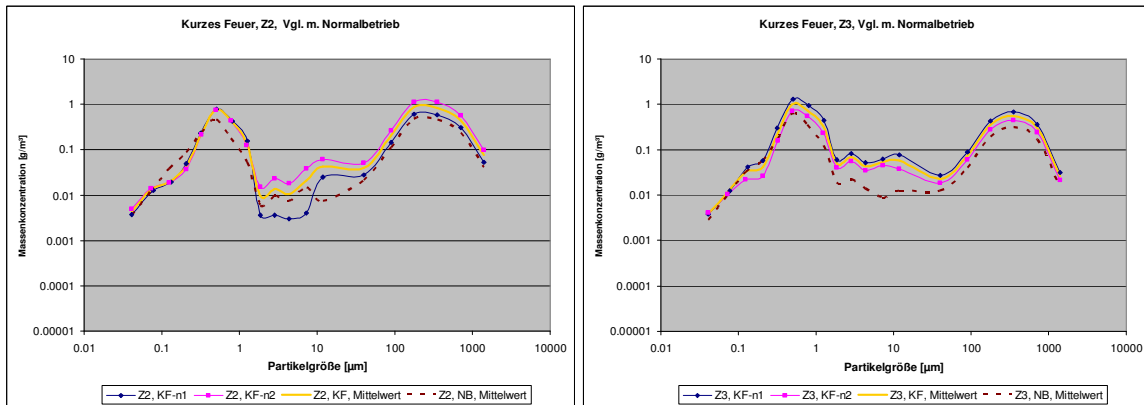


Abbildung 63: Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „kurzem Feuer“ im 2. Zug (links) und 3. Zug (rechts). Gezeigt werden die Einzelmessungen (blau, pink) und der sich daraus ergebende Mittelwert (gelb). Zum Vergleich ist der Verlauf bei Routinebetrieb als gestrichelte Linie eingezeichnet.

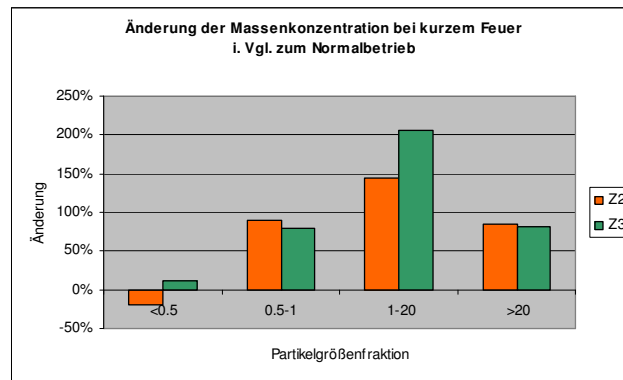


Abbildung 64: Änderung der Massenkonzentration bei kurzem Feuer im Vergleich zum Normalbetrieb im zweiten und dritten Zug.

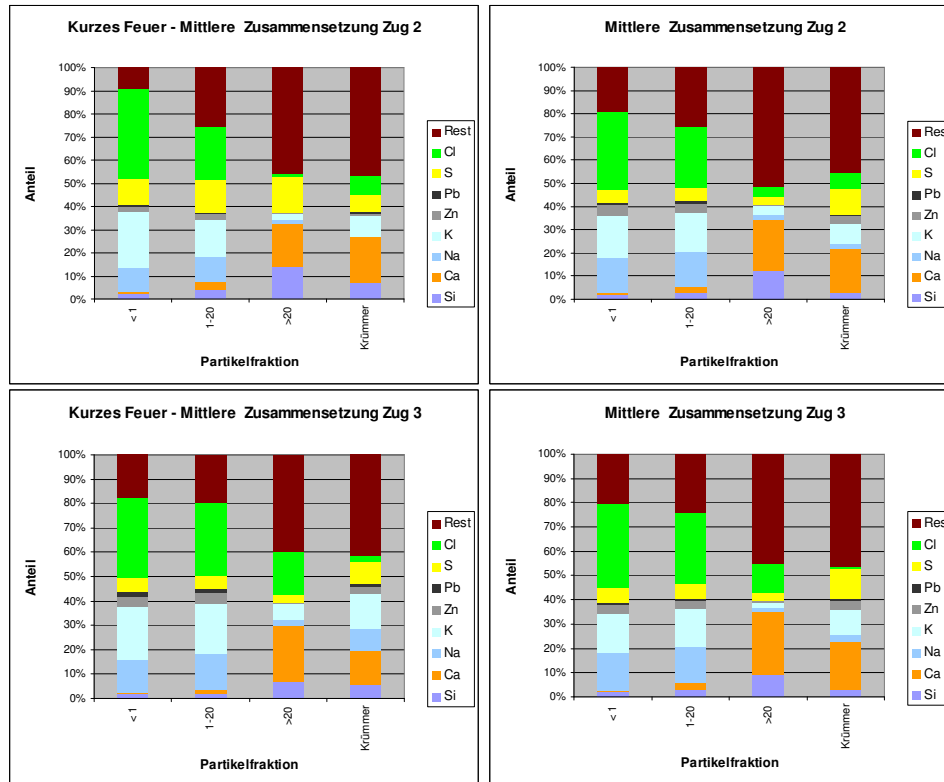


Abbildung 65: Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei kurzem Feuer (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts). Zug 2 ist oben dargestellt, Zug 3 unten.

Die chemische Zusammensetzung der Partikel (siehe Abbildung 65) weist eine Zunahme des Anteils an Halogeniden und Schwefel bei gleichzeitigem Rückgang des „Rest“-Anteils auf, was den zusätzlichen Anteil an Salzpartikeln bestätigt.

5.2.2 Änderung der Abgasrezirkulation

Im GKS wird ein Teilstrom des Abgases (etwa 15%) als Rezirkulationsgas (Rezigas) hinter der Zyklon-Grobentstaubung entnommen, die im GKS die erste Reinigungskomponente hinter dem Kessel darstellt, und seitlich in den Feuerraum eingedüst, um über eine Einschnürung des Abgasweges eine verbesserte Durchmischung des Abgases zu erreichen. Hintergrund zum Einsatz des Rezigases ist, über die Verwendung von sauerstoffarmem Abgas keine weitere Sauerstoff-Überhöhung im Kessel zu erzeugen.

Da das Rezigas nur grob entstaubt wird, enthält es noch sowohl die als Chlorwasserstoff gasförmigen Anteile der Chlorfracht, als auch den Feinstaub, der einen hohen Anteil der partikelgebundenen Chlorfracht enthält. Bei Analysen von Belägen an den Rezigas-Düsen, die an der GKS im Jahr 2003 durchgeführt wurden, zeigte sich ein Chloranteil von

23,5 %. 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 5300 m³/h auf 2000 m³/h abgesenkt, d. h., das Rezigas wurde auf ca. 1/3 und damit der Anteil am Gesamt-Rohgas-Volumenstrom von 12 % auf 5 % reduziert. 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.

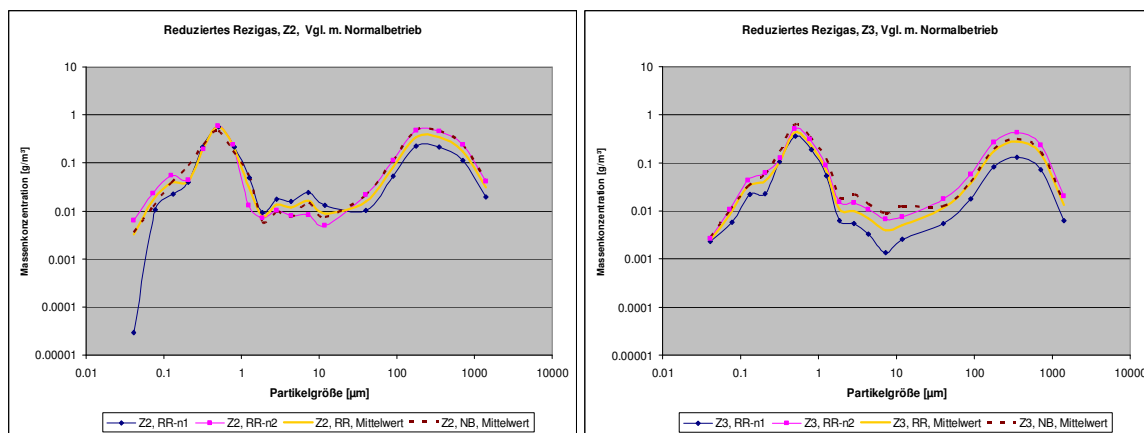


Abbildung 66: Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „reduziertem Rezigas“ im 2. Zug (links) und 3. Zug (rechts). Gezeigt werden die Einzelmessungen (blau, pink) und der sich daraus ergebende Mittelwert (gelb). Zum Vergleich ist der Verlauf bei Routinebetrieb als gestrichelte Linie eingezeichnet.

In Abbildung 66 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen dargestellt. Die erhaltenen Mittelwerte aus den beiden Messungen liegen sehr nahe bei den Mittelwert-Verläufen des Normalbetriebes. Es ergab sich also kein signifikanter Unterschied zum Routinebetrieb. Auch die chemische Zusammensetzung (siehe Abbildung 67) zeigte keine Änderungen zum Normalbetrieb auf.

Aus den Versuchsergebnissen lässt sich daher ableiten, dass am GKS der Betrieb mit Abgasrezirkulation nicht entscheidend zu den hohen Korrosionsraten beiträgt.

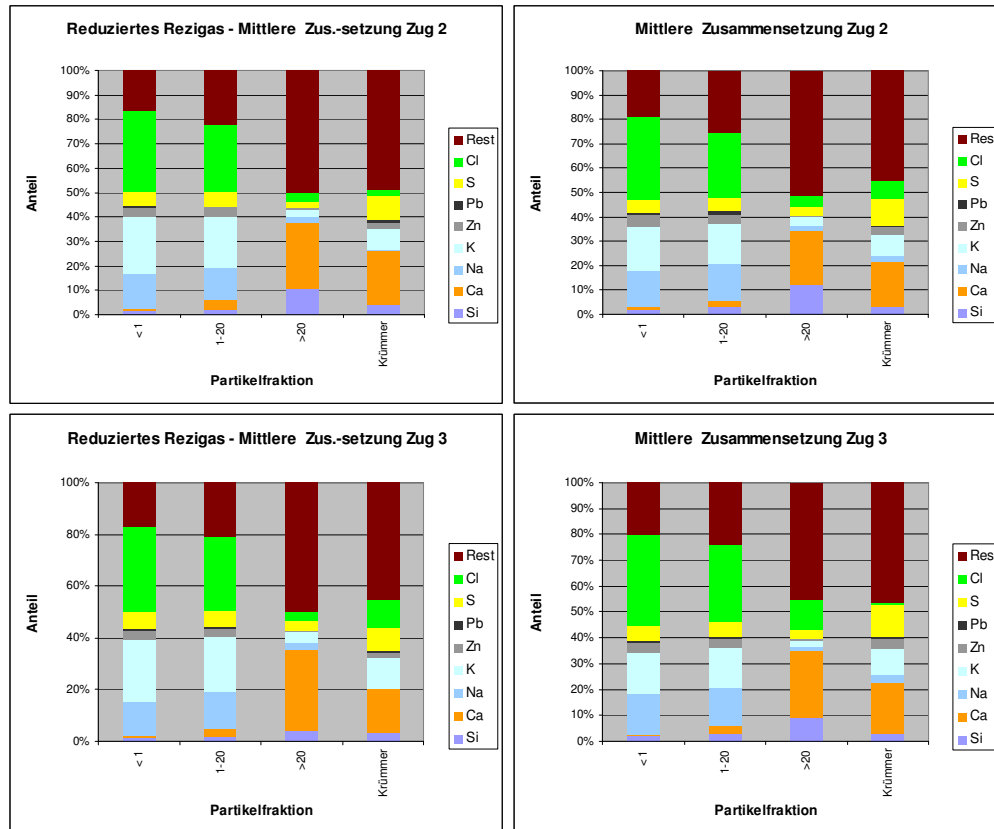


Abbildung 67: Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei reduziertem Rezigas (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts) Zug 2 ist oben dargestellt, Zug 3 unten.

5.2.3 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 so angeordnet, dass jedes Rohrbündel sowohl von oben als auch von unten abgereinigt werden kann.

Die mittlere Verweilzeit der beim Rußblasen abgeblasenen Partikel beträgt im Kessel im Mittel die Hälfte des Intervalls zwischen zwei Rußblasevorgängen, im GKS normalerweise 4 Stunden. Daher ist zu erwarten, dass sich die Zusammensetzung des beim Rußblasen anfallenden Staubs aufgrund von Sulfatierungsreaktionen signifikant von der Zusammensetzung des sonst anfallenden Staubs unterscheidet. Der abgeblasene Staub kann als Massenkonzentration quantifiziert werden und lässt Rückschlüsse auf die Gesamtdeposition auf den ÜH-Rohren und auf den Stoffumsatz zu.

Bei den Probenahmen zum Rußblasen wurden die einzelnen Rußbläser im 3. Zug von Hand ausgelöst. Dabei wurde dieselbe Reihenfolge eingehalten wie beim automatischen Betrieb. Die Probenahme wurde kurz vor dem Rußblasen der vor der Probenahmeebene liegenden Rußbläser gestartet. 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 und der Wärmefalle erfasste.

Abbildung 68 zeigt eine zeitaufgelöste Darstellung der Aerosolprobenahme während einer Rußblasen-Messung. Zu erkennen sind die 3 Rußbläser im 3. Zug, die im Abgasweg vor der Messstelle des 3. Zuges liegen. Die Aktivität jedes Rußbläfers erzeugt einen Aerosolpeak, wenn die Dampfdüse beim Einfahren in den Kessel die Probenahmeestelle passiert und einen kleineren beim Zurückfahren. Während der Rußblasen-Messungen wurde nur der APS und der Berner-Impaktor eingesetzt, da aufgrund der Messsituation ein serielles Messen von Berner-Impaktor und dem ELPI nicht durchgeführt werden konnte. Da bei dieser Messung der Schwerpunkt der Fragestellung auf der chemischen Zusammensetzung lag, wurde der Berner-Impaktor-Einsatz gegenüber dem Einsatz des ELPI priorisiert. Der Informationsgehalt der Messungen wird dadurch kaum geschmälert, lediglich die Online-Information über die Partikelgröße stand nicht zur Verfügung.

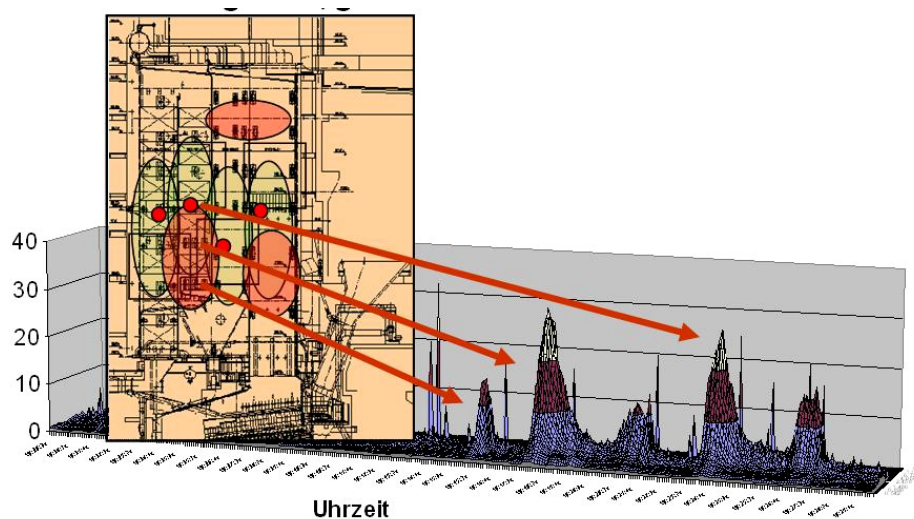


Abbildung 68: 3D-Darstellung einer Online-Messung von 3 Rußbläsern mit dem APS am 27.01.2006

Die sich bei den Probenahmen ergebende Partikelgrößenverteilung setzt sich einerseits aus den Partikeln zusammen, die – entsprechend dem Normalbetrieb – aus dem Brennbett durch den Kessel in den dritten Zug gelangt sind, und andererseits aus abgereinigten

Partikeln von den Belägen, die als zusätzliche Partikelfracht in den dritten Zug geblasen werden.

Von den insgesamt vier Messungen zum Rußblasen sind drei auswertbar. Die Messung vom 20.01.2006 zeigte bereits während der Messung unregelmäßige Flüsse und schlussendlich ein Verstopfen der Probenahmesonde. Die übrigen Messungen weisen zueinander größere Unterschiede in den Massenkonzentrationen auf als üblich (siehe Anhang 3). Die Messungen zeigen allerdings während der Einzelmessungen eine gute Stabilität in den Verhältnissen der Messwerte von Zug 3-Rußblasen, Zug 3-vor-Rußblasen und Zug 2-Rußblasen. Es bot sich daher an, für eine quantitative Abschätzung der Massenkonzentration der Partikelfractionen die Daten vom Normalbetrieb als Basis zu verwenden, und sie über Verhältnisrechnungen mit den Rußblasen-Ergebnissen zu kombinieren (siehe Abbildung 69).

Die Messung der Anzahlkonzentration in dem Partikelgrößenbereich bis ca. 2 µm, der bei Standard-Messungen durch den ELPI abgedeckt wird, kann beim Rußblasen nur durch die PIXE-Auswertung der Berner-Impaktoren abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der PIXE-Analysen wurden bisher nur hinsichtlich der Zusammensetzung der Partikel, also als Relativergebnisse verwertet, obwohl die PIXE-Analytik grundsätzlich die Masse des jeweiligen Elements in der Probe ergibt. Die Interpretation der Ergebnisse als Masse je Probe setzt aber u.a. voraus, dass bei der Messung die Proben vollständig durchstrahlt werden und dass jeder Probenpunkt des Impaktorsubstrats vom anregenden Strahl voll getroffen wird.

Deswegen wurde auch beim Rußblasen nur die Relation von PIXE-vor-Rußblasen zu PIXE-während-Rußblasen herangezogen, um mit diesen Faktoren die ELPI/APS-Werte im Berner-Messbereich zu multiplizieren (im Graph: pinke Punkte). Annahme bei diesem Verfahren ist, dass die PIXE-Werte eine ähnliche Reaktion auf sich ändernde Massenkonzentration zeigen wie der ELPI oder der APS.

Der APS-Bereich wird während des Rußblasens in seiner gesamten, möglichen Breite eingesetzt. Die Daten zeigten eine mittlere, relative Standardabweichung von 1,09 bei Vergleich der Einzelmessungen (Stufen zusammengefasst auf ELPI-Stufenbreite). Das Verhältnis der Einzelmessungen von Zug 3 zu Zug 2 zeigte eine mittlere, relative Standardabweichung von „nur“ 0,52. Für die Abschätzung wurden diese Faktoren ($Z3 / Z2$) mit den Werten des Mittelwertes des Normalbetriebes multipliziert (im Graph: gelbe Linie und Punkte).

Die Zykloninhalte der Messungen waren ebenso variabel wie die anderen Messwerte. Die Standardabweichung beträgt 1,17 bei den Zykloninhalten, allerdings wiederum deutlich bessere 0,47 bei den Verhältnissen von Zug 3 zu Zug 2. Für die Abschätzung wurde das mittlere Verhältnis von Zug 3 zu Zug 2 von 2,2 herangezogen.

Beim Krümmerinhalt sind die Abschätzungen auf nur einen vorhandenen Wert angewiesen (Rußblasen vom 06.07.2007). Leider stellt auch dieser Krümmerinhalt eine Kombination aus den beiden Messungen des Tages – Normalbetrieb und Rußblasen – dar. Für die Abschätzung wurde sein Relativinhalt (ca. 40 % des Zykloninhaltes der Messung) dem Zykloninhalt zugerechnet (im Graph: orange Punkte). Die Verteilung der Zyklon-Massenkonzentration erfolgte in der Verteilung einer Standard-Siebung eines Zykloninhaltes des 3. Zuges.

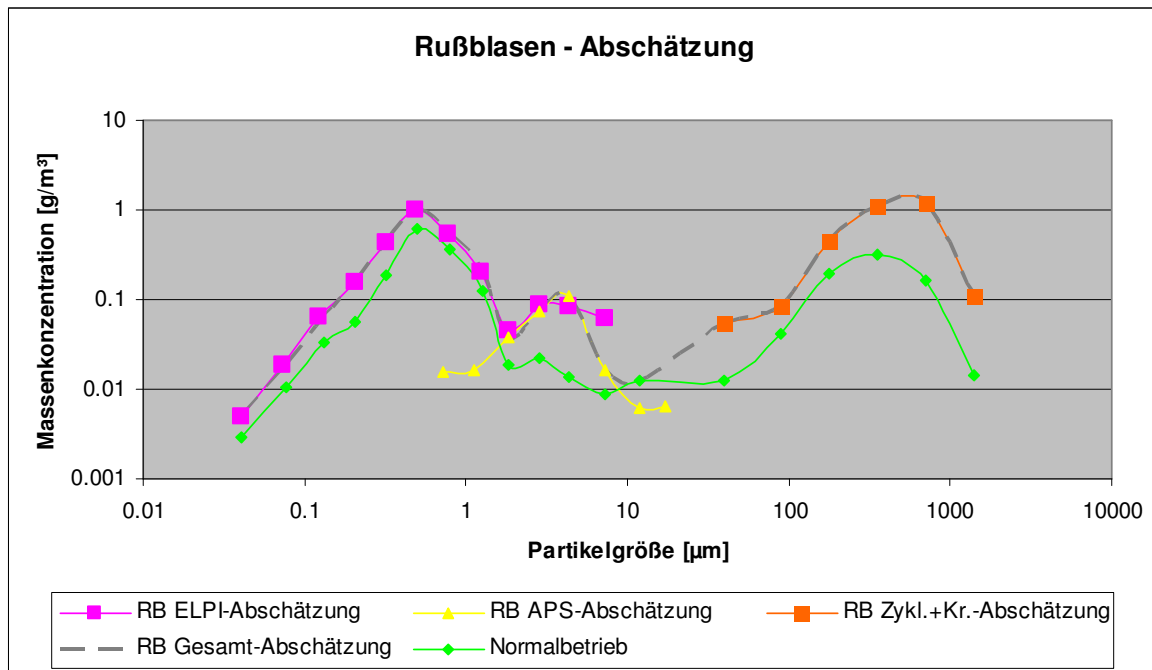


Abbildung 69: Abschätzung der Massenkonzentration beim Rußblasen im 3. Zug.

Die sich aus den einzelnen Abschätzungen ergebende Gesamtverteilung ist in Abbildung 69 mit einer grauen, gestrichelten Linie wiedergegeben. Die Position der drei Teil-Abschätzungen und die Lage der Gesamtkurve relativ zum Normalbetrieb im dritten Zug erscheinen plausibel. Interessant ist eine dritte Mode im Bereich von ca. 5 µm, die sich bei allen Echt-Einzelmessungen und damit auch bei dieser Abschätzung gebildet hat.

Die resultierende Gesamtmassenkonzentration aus dieser Abschätzung beträgt 7,1 g/m³, woraus sich – als Differenz zum Normalbetrieb im 3. Zug – eine Netto-Rußblasen-Massenkonzentration von rund 5 g/m³ ergibt.

Abbildung 70 zeigt die chemische Zusammensetzung der Partikelphase während Rußblasens. Die jeweils mittlere Säule ergibt sich aus der Subtraktion der Mittelwerte des Normalbetriebes von der Gesamtverteilung (Rußblasen gesamt) und stellt die chemische Zusammensetzung der Partikel dar, die ausschließlich durch das Rußblasen im dritten Zug vorhanden sind. Beim Vergleich der Grobfraction dieser Rußblasen-Netto-

Zusammensetzung mit dem Normalbetrieb zeigt sich ein um ca. 25 % geringerer Chlorgehalt zum Mittelwert von 2. und 4. Zug, bzw. um 58 % zum Wert des dritten Zuges bei Normalbetrieb. Gleichzeitig ist der Schwefelgehalt der Grobfraction bei den Partikeln, die im Mittel vier Stunden auf den Überhitzern deponiert waren, um 20 % höher. (vgl. Tabelle 10).

Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich bei Betrachtung der mittleren Fraktion. Diese Werte sind allerdings, genauso wie die Zunahme des Calciumanteils, weniger aussagefähig, da der Anteil der mittleren Fraktion an der Gesamtmassenkonzentration nahezu vernachlässigbar ist und auch eine chemische Auswertung durch die geringen Mengen deutlich unschärfer ausfällt.

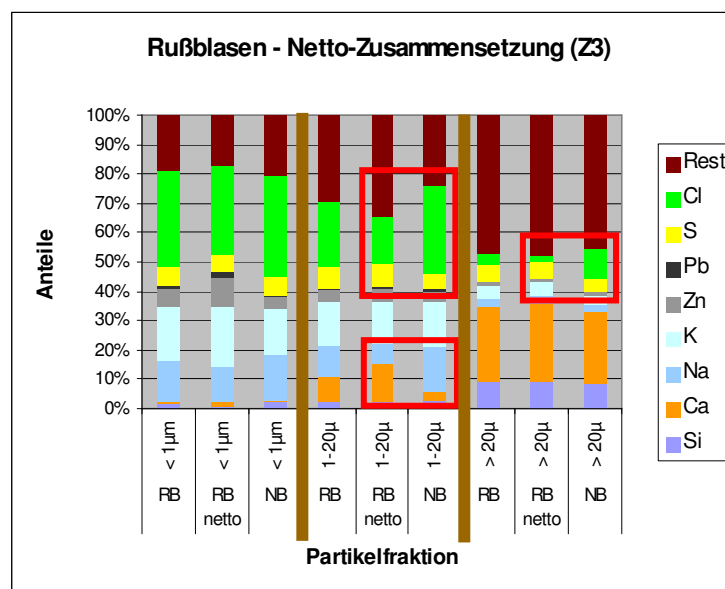


Abbildung 70: Chemische Zusammensetzung der Partikelphase während des Rußblasens im 3. Zug hinter den Überhitzer-Paketen 5 und 6 und der Wärmefalle. 3 Sektoren: links: < 1 µm, Mitte: 1-20 µm, rechts: > 20 µm. Darin: „RB“, links: Chemie der gesammelten Partikelfraktion während Rußblasen „RB-netto“, Mitte: „RB“ nach Subtraktion von „NB“ „NB“, rechts: Mittelwert des Normalbetriebes im 3. Zug.

Tabelle 10: Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Rußblasen-Netto-Zusammensetzung.

	S-Anteil	Cl-Anteil
Zug 1	2.0%	16.6%
Zug 2	3.9%	12,0%
Zug 3	4.3%	21.2%
Zug 4	5.0%	11.5%
Rußblasen (Netto)	6,0%	8,9%

Die Rußblasen-Netto-Massenkonzentration lässt sich auch zum Abschätzen der Brutto-Belagsbildung auf den Überhitzerrohren nutzen. Es ergibt sich eine jährliche Staubmenge von 48 t, die beim Rußblasen abgereinigt werden. Hinzukommen noch etwa 7 t Belag auf den Überhitzern 5+6, die auf den Rohren verbleiben und erst bei Stillstand der Anlage abgereinigt werden können. Die Gesamt-Belagsmasse erhöht sich auf 100 t/a, wenn die spontan in die Kesselasche herunterfallenden Belagsteile hinzugerechnet werden (Abbildung 71).

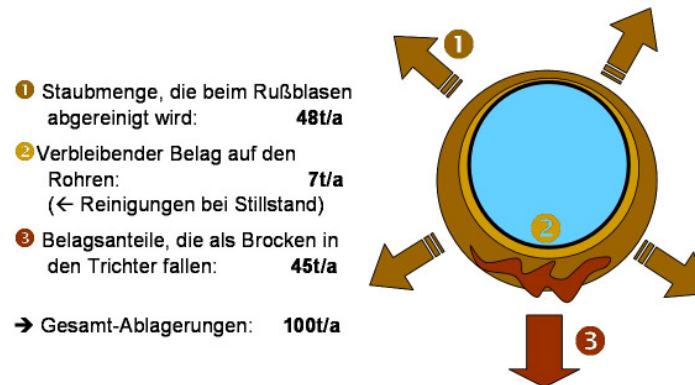


Abbildung 71: Massenbilanz für Überhitzer 5 und 6 und die Wärmefalle

Aus den Abgasuntersuchungen kann bereits geschlossen werden, dass die Sulfatierung auf den Überhitzerrohren so schnell verläuft, dass der überwiegende Teil des auf den Überhitzern abgelagerten Staubes innerhalb der mittleren Verweilzeit auf den Rohren sulfatiert.

5.3 Auswirkung der Dosierung von Schwefelkomponenten als Additive

Entsprechend dem in Abbildung 4 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 experimentellen Einsatz im GKS wurden schwefelhaltige Additive gewählt.

5.3.1 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 dosie-

rung vorgesehenen Fallschacht mit Hilfe einer Vibrorinne dosiert. Die Förderraten betru-
 gen 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 SO₂-Konzentration im Abgas zu erkennen (siehe Abbildung 72).

Gasphase

Diese Spitzen machten sich abgeschwächt auch in der HCl-Konzentration am Kesselende
 bemerkbar, allerdings bei den verschiedenen Versuchen in sehr unterschiedlichem Maß.

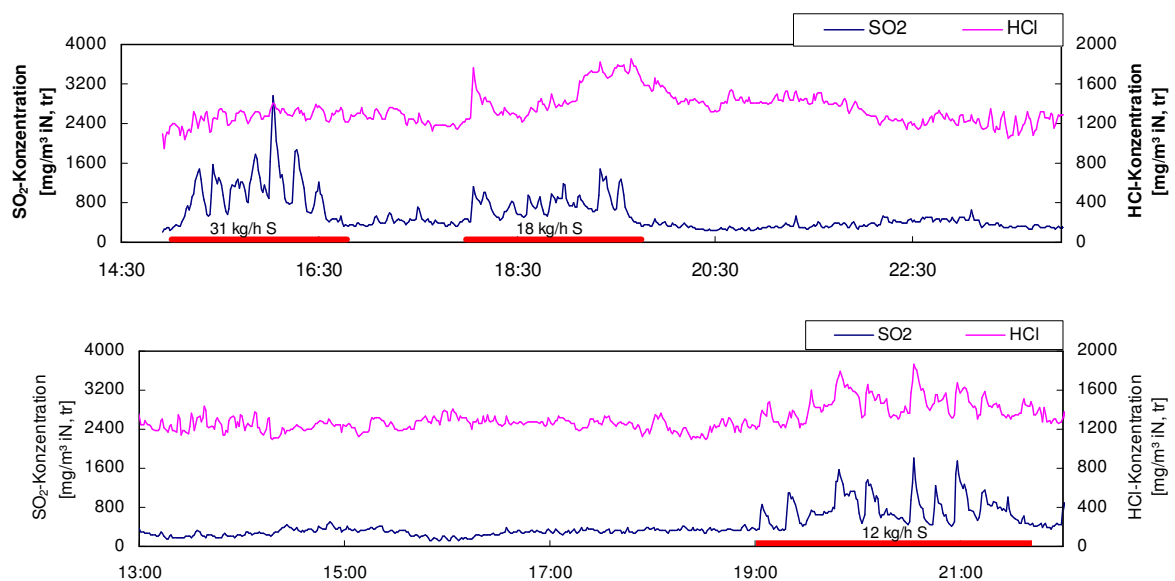


Abbildung 72: SO₂- und HCl-Konzentration während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-
 Pellets (oben: MK5-8 und MK5-9, unten MK5-10, Messung am Kesselende)

Abbildung 72 zeigt den Verlauf der HCl- und SO₂-Anteile der Gasphase an der Wirkmen-
 genkonzentration bei Zudosierung von Schwefel-Pellets. Der Umsatz zwischen den Zü-
 gen 2 und 3 war während der Versuche mit der geringsten Dosierate von 12 kg/h höher
 als während des Versuchs mit einer Dosierate von 31 kg/h. Ein möglicher Grund dafür
 ist, dass ein Teil des bei der Verbrennung entstehenden SO₂ in die Rostasche eingebun-
 den wird und somit verloren geht.

Partikelphase

Die Verteilung der Massenkonzentration der Schwefelpellet-Messungen zeigt bei Ver-
 gleich mit den Mittelwerten des Normalbetriebes deutliche Veränderungen (Abbildung 73,
 links): Vergleicht man die Messungen allerdings mit der Einzelmessung des Normalbe-
 triebes, die den Versuchen mit den Schwefelpellets zeitlich am nächsten liegt

(01.08.2006), so verschwinden die Unterschiede und die beobachteten Veränderungen lassen sich schlüssig nur noch als eine allgemeine, über mehrere Tage stabil laufende Veränderung im Betrieb der Anlage interpretieren (Abbildung 73, rechts).

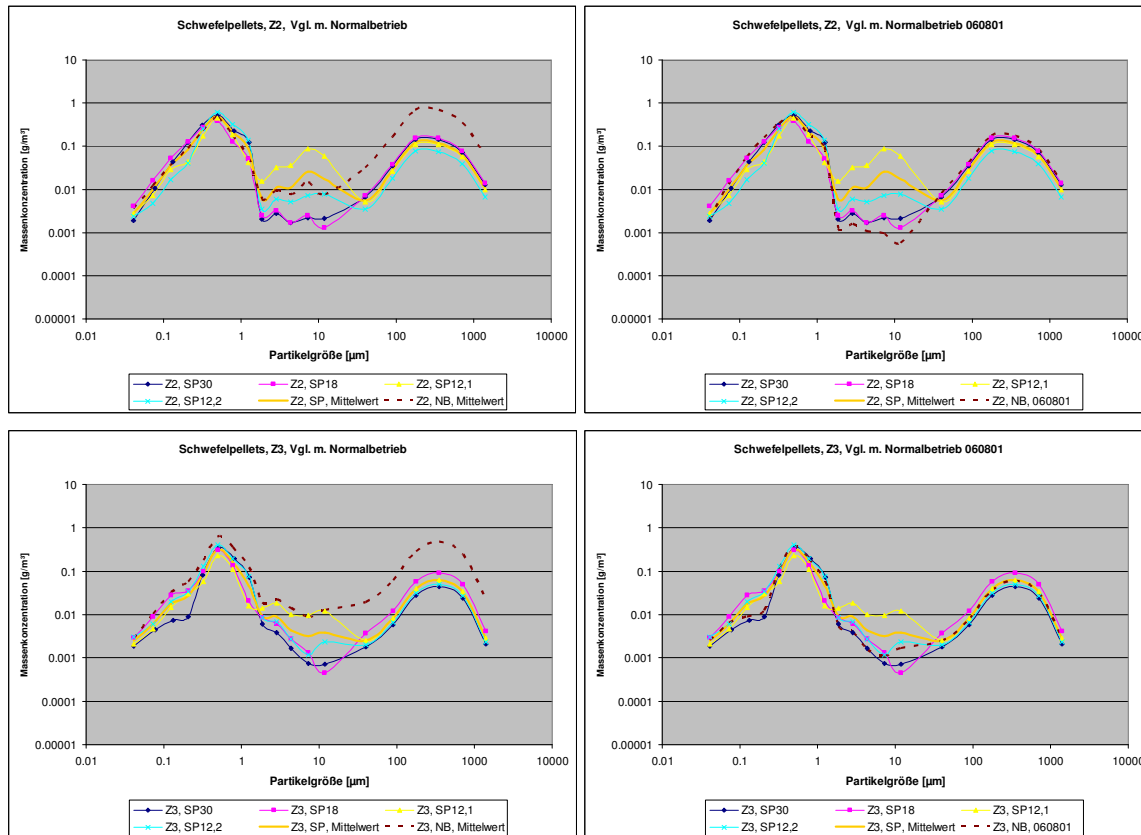


Abbildung 73: Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges (oben: Zug 2, unten: Zug 3) mit Schwefelpellet-Zugabe ins Brennbett. Verschiedene Schwefelkonzentrationen wurden zugegeben; In der Reihenfolge der Versuche: i) 30 kg/g, ii: 18 kg/h, iii und iiiii: 12 kg/h.

Die chemische Zusammensetzung zeigt bei den Partikelfractionen ohne den Krümmerinhalt zwar eine Erhöhung des Schwefelgehaltes, allerdings keine Reduktion des Chlorgehaltes (siehe Tabelle 11 und Abbildung 74).

Tabelle 11: Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Schwefelpellets-Messung.

	S-Anteil	Cl-Anteil
Zug 1	2,0%	16,6%
Zug 2	3,9%	12,0%
Zug 3	4,3%	21,2%
Zug 4	5,0%	11,5%
Rußblasen (Zug 3)	6,0%	8,9%
Schwefelpellets (Zug 3)	9,3%	22,2%
Schwefelpellets (Zug 3, Krümmer)	14,1%	8,7%

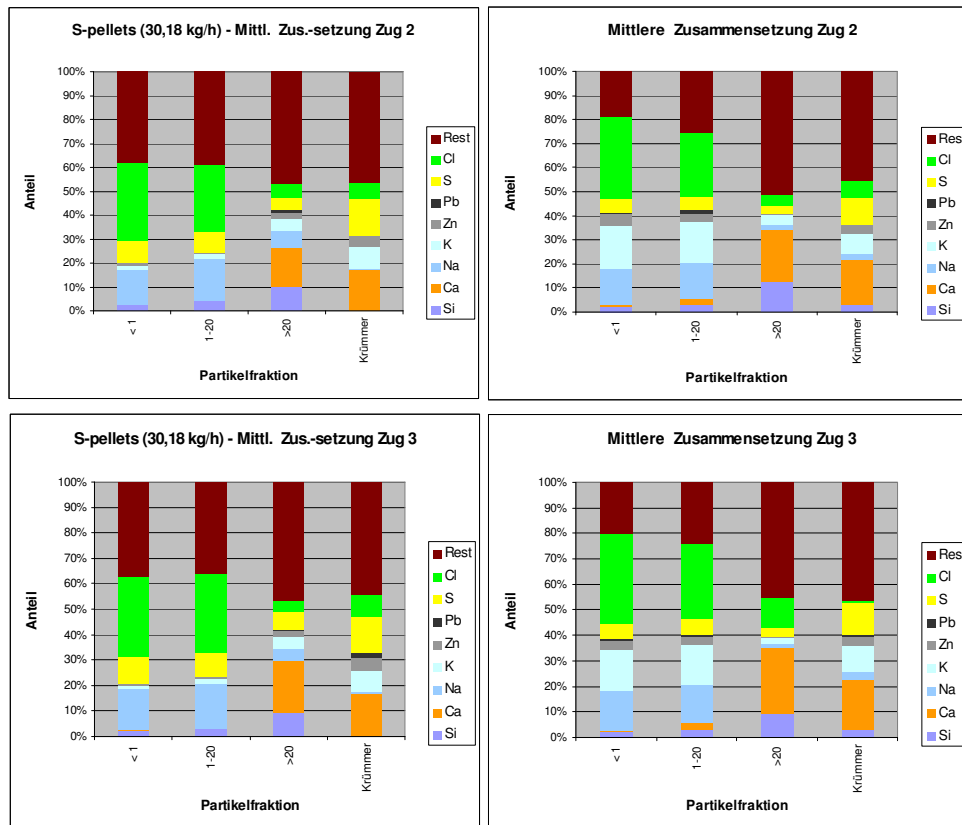


Abbildung 74: Chemische Zusammensetzung der 4 Haupt-Partikelfractionen bei Zugabe von Schwefelpellets (links; Mittelwerte der Messungen mit Zugabe von 30 kg/h und 18 kg/h) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts).

Der Schwefelgehalt im Krümmer (Tabelle 11, unterste Zeile) ist mit einer Änderung von 4,3 % auf 14,1 % noch deutlicher gestiegen. Andererseits ist der Chlorgehalt mit 8,7 % auf dem gleichen Niveau wie bei der Zusammensetzung der beim Rußblasen remobilisierten Beläge (Tabelle 11, 6. Zeile). Da bei diesem Versuch die Probenahmesonde ca. 5 Stunden ohne Unterbrechung im Kessel positioniert war, also annähernd genauso lange wie die mittlere Verweildauer der abgeblasenen Beläge des Rußblasens, so kann man sowohl die Situation als auch den Chloranteil der Partikel-Zusammensetzung mit der des Rußblasens vergleichen. Es ergibt sich also kein Unterschied in der Sulfatierungsgeschwindigkeit zur Situation ohne Schwefelzugabe.

5.3.2 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 gewährleistet. Das Gas wurde aus Flüssiggasflaschen über eine Drossel und eine kurze Edelstahlleitung direkt in die Rezirkulationsgasleitung dosiert. Die eingestellte Dosierrate lag bei ca. 20 kg/h.

Die Messungen mit Schwefeldioxid erfolgten einen Tag nach den Versuchen mit der Schwefelpellet-Zugabe, also am zweiten Tag nach der letzten Messung des Normalbetriebes. Eine Messung des Normalbetriebes wurde nicht mehr zwischen die Schwefel-Versuche eingeschoben, um durch die ununterbrochene Folge von Schwefel-Versuchen eventuelle Sättigungseffekte im Kessel zu ermöglichen.

Gasphase

Aus Abbildung 75 ist zu entnehmen, dass während der Versuche die am Kesselende gemessene SO_2 -Konzentration mehr als verdoppelt werden konnte. Die Schwankungen der SO_2 -Konzentration machten sich weniger deutlich in Veränderung der HCl-Konzentration am Kesselende bemerkbar als in den Versuchen zur Dosierung von Schwefel in das Brennbett.

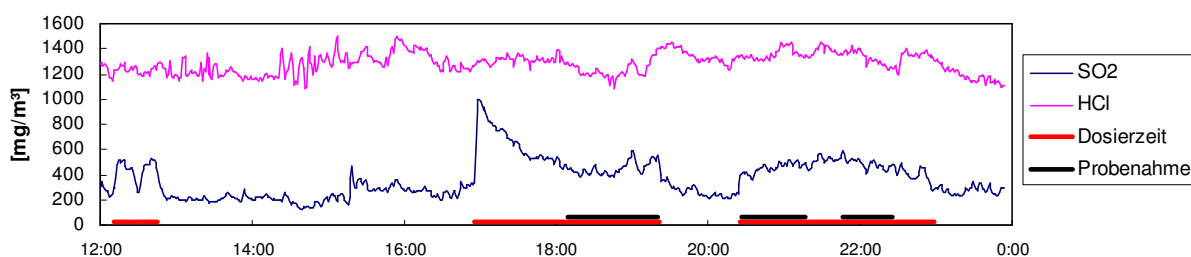


Abbildung 75: SO_2 - und HCl-Verläufe während der Versuche zum Einsatz von SO_2 als Additiv (Messung am Kesselende)

Auch bei der Erhöhung des SO_2 -Angebots durch die Dosierung von SO_2 über das Rezirkulationsgas war im Mittel eine Verdopplung der Sulfatierung zu beobachten.

Partikelphase

Die Massenkonzentrationsverteilung der Schwefeldioxid-Messungen zeigt eine deutlich höhere Ähnlichkeit zu den Mittelwerten des Normalbetriebes als die Messungen mit Schwefelpellets. Leichte Abweichungen vom Mittelwert des Normalbetriebes lassen sich zudem erklären über den Vergleich mit der Messung des Normalbetriebes vom 01.08.2006. Es ist bei der Veränderung der Verteilung der Massenkonzentration also wiederum eher von einer Abweichung des allgemeinen Betriebes auszugehen, als von einer nachweisbaren Wirkung der Schwefeldioxid-Zugabe. Diese Änderung scheint, in Interpre-

tation der gemessenen Werte – am 03.08.2006 rückläufig zu sein und der Kessel scheint sich wieder in seinen langfristigen Mittelwert zurück begeben zu haben.

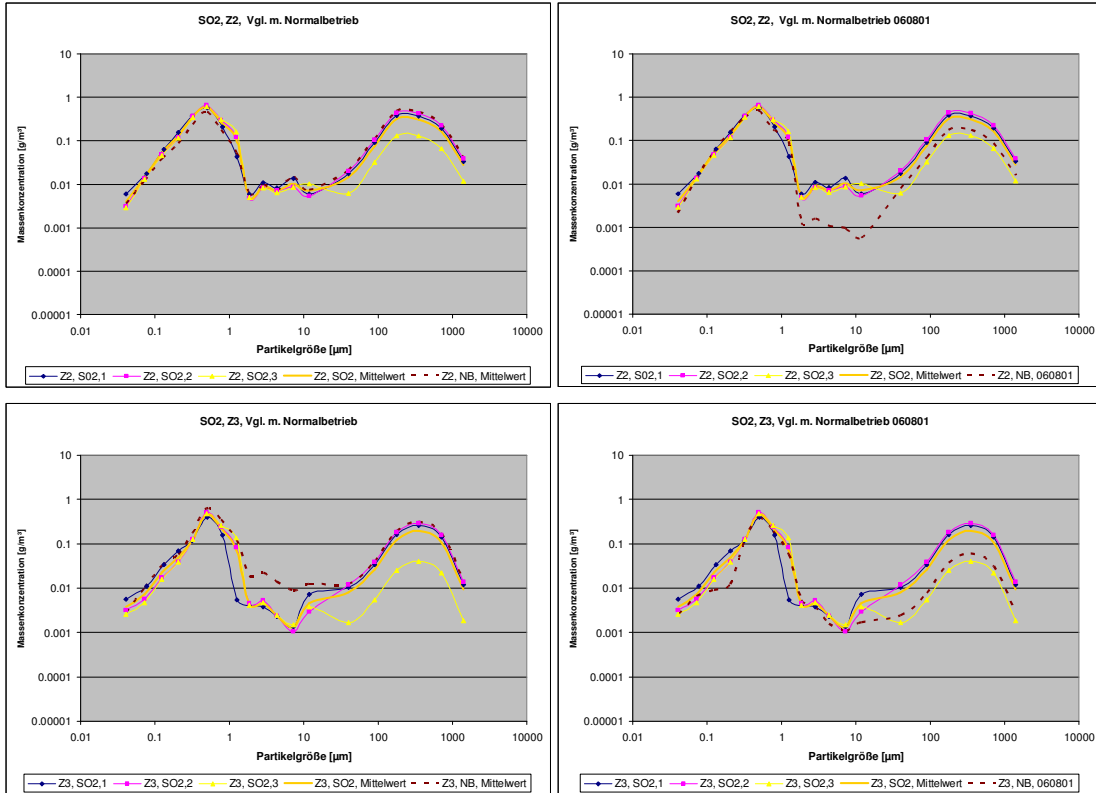


Abbildung 76: Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges (oben: Zug 2, unten: Zug 3) mit Schwefeldioxid-Zugabe ins Brennbett. Vergleich mit Normalbetrieb (links, gestrichelte Linie) und der nächstgelegenen Einzelmessung des Normalbetriebes (01.08.2006; rechts, gestrichelte Linie).

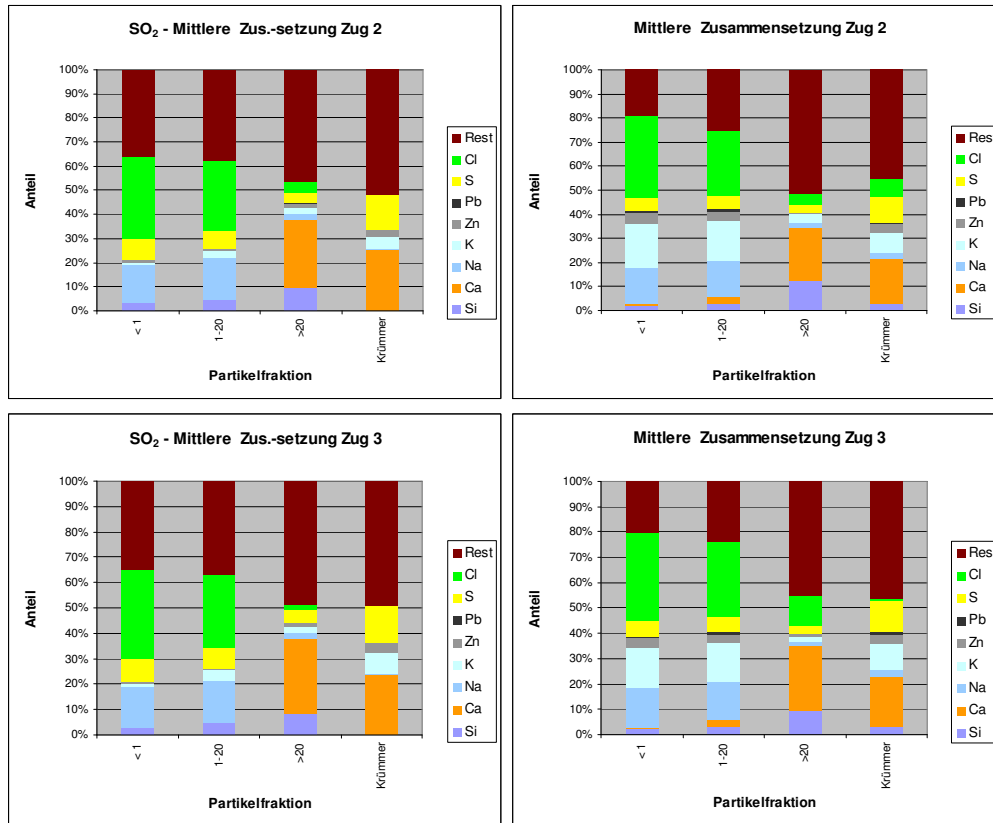


Abbildung 77: Zusammenstellung der Hauptkomponenten der Partikelfractionen bei Zugabe von SO₂ (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts).

6 Diskussion

Im Rahmen der Diskussion wird dargestellt:

- Gesamt-Massenbilanz
- Partikelphase im Flugstrom
- Erkenntnisse für das Korrosionsmodell
- Folgerungen aus den Ergebnissen

6.1 Gesamt-Massenbilanz über die Züge

Abbildung 78 zeigt eine Zusammenfassung der in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse zur Gesamt-Massenbilanz durch die Züge des Kessels. Alle Werte der Staubfracht sind als Massenkonzentration angegeben, die abgeschiedenen Mengen sind auf die jährliche Aschemenge der GKS umgerechnet.

Die Gesamt-Massenkonzentration an jeder Messstelle setzt sich zusammen aus den Anteilen der Partikelphase und Kondensaten aus der Gasphase, die sich wiederum aufteilen in die Anteile, die bereits im Kessel kondensiert sind (türkis) und die Anteile, die erst in der Probenahme kondensieren (dunkelblau). Die Abschätzungen in Kapitel 5 ergaben, dass in der Probenahme nicht vermieden werden konnte, an jeder Messstelle alle kondensierbaren Anteile auch kondensiert vorliegen zu haben, so dass der Gesamt-Anteil aus der Gasphase über alle vier Messstellen bei dieser Darstellung als konstant angesehen werden kann. Dabei bleibt unberücksichtigt, dass die kondensierbaren Anteile auch auf Partikeln Beläge bilden, die im Verlauf des Kessels abgeschieden werden.

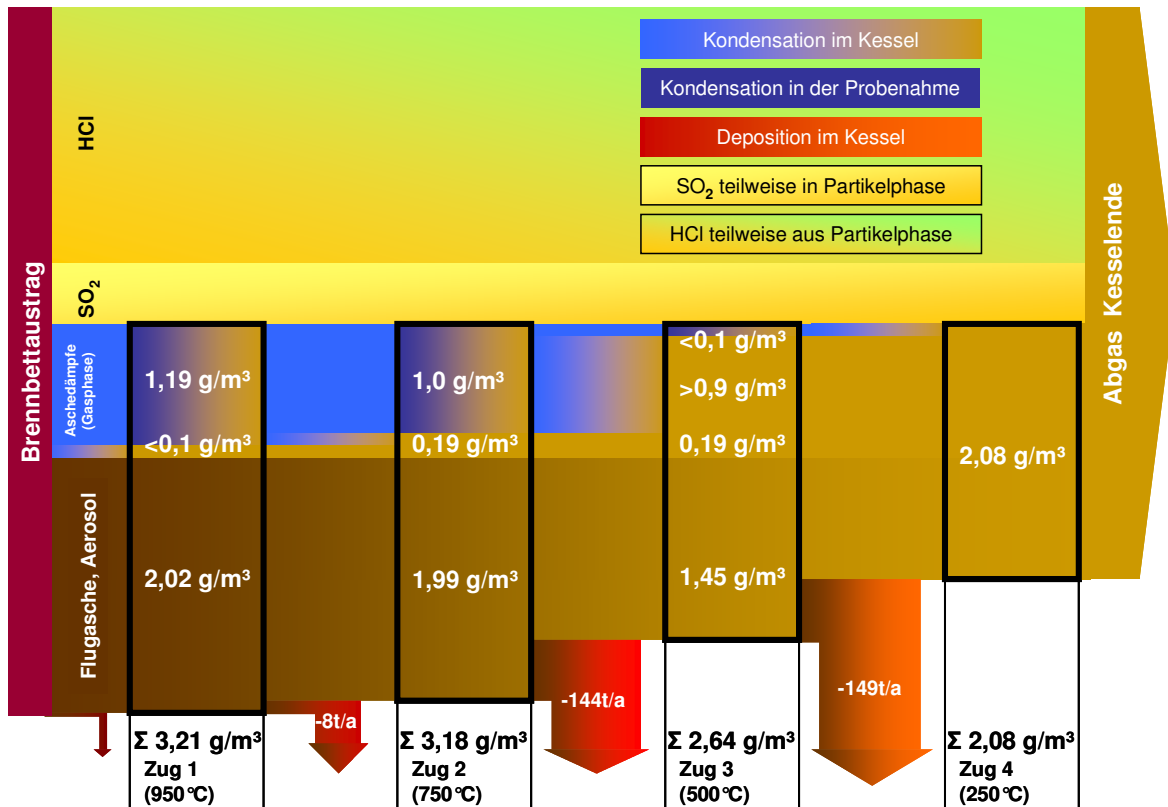


Abbildung 78: Modell der Gesamt-Massebilanz im Kessel, vom Austrag aus dem Brennbett (links), über die 4 Züge und die jeweiligen Messstellen bis zum Abgas am Kesselende (rechts). Konzentrationen an den Messstellen in g/m³, Frachten in t/a.

6.2 Partikelphase im Flugstrom

Die Veränderungen der Partikelverteilung im Verlauf des Kessels ergibt sich überwiegend durch physikalische Prozesse wie Kondensation, Agglomeration und die Abscheidung beispielsweise durch Deposition. Im Folgenden wird die Bedeutung dieser Teilprozesse dargestellt und bilanziert.

6.2.1 Massenbilanz

6.2.1.1 Kondensation, Agglomeration

Kondensation

In Abbildung 79 sind für die im zweiten Zug des Kessels vorhandenen Frachten an Natriumchlorid (0,67 g/m³) und Kaliumchlorid (0,52 g/m³) die Verläufe der gasförmigen Anteile dargestellt. Beide Salze liegen vom Feuerraum bis in den zweiten Zug dampfförmig vor, und kondensieren dann bis zum Ende des zweiten Zuges nahezu vollständig. Die Kondensation der Aschedämpfe (z.B.: Alkalichloride, Alkalisulfate) ist also bereits in den ers-

ten beiden Zügen weitgehend abgeschlossen. Nach Dampfdruck-Berechnungen sind kondensierbare Salze in der Gasphase vor den Überhitzerflächen im 3. Zug nur noch in sehr geringen Mengen vorhanden. Ihr Beitrag zur Belagsbildung ist daher niedrig und eher indirekt, da sie auch in kleinen Mengen zur Haftvermittlung bei der Deposition beitragen.

Die freie Weglänge im Kessel bei 600 °C beträgt ca. 0,2 µm. Die feinen Partikel bewegen sich also im Bereich der Molekularströmung. Dort ist die Wachstumsrate bei Kondensation dr/dt keine Funktion der Partikelgröße, sondern $dr/dt = k(p_i, T)$.

Der Zuwachs des Radius durch Kondensation ist also größenunabhängig; der relative Beitrag bei den feinsten Partikeln am größten. Ein konstantes Δr von z.B. 100 nm bedeutet für ein Partikel mit ursprünglich 10 nm, dass die alte Substanz kaum noch nachweisbar ist und das Kondensat die chemische Zusammensetzung dieser Partikelfraktion dominiert. Bei einem Startradius von z.B. 500 nm halten sich altes und neues Material in etwa die Waage und bei 200 µm-Partikeln der Grobfraction wird das Kondensat dagegen kaum nachweisbar sein.

An der Messstelle im 1. Zug und auch im 2. Zug (Temperatur an der Messstelle ca. 750 °C) würden beide Elemente noch vollständig gasförmig vorliegen, werden aber durch die Abkühlung auf 300 °C – bei unvermeidbar nicht ausreichender Verdünnung – der Probenahme näherungsweise vollständig kondensiert gemessen werden. Die Anteile gasförmiger Salze im beprobten Abgas ließen sich auch mit dem Prinzip der Verdünnungs-sonde 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.

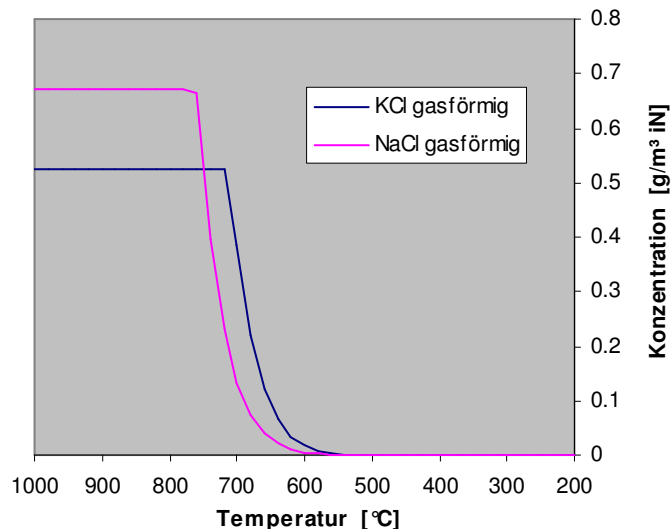


Abbildung 79: Anteil der gasförmigen Natrium- und Kaliumspezies an der Gesamtfracht dieser Elemente

Gemäß Beobachtung ist die chemische Zusammensetzung der feinen Fraktion ziemlich konstant. Nur im 1. Zug lässt sich die Anreicherung noch ansatzweise beobachten. Die Bildungsphase der Partikel ist schon im 1. Zug abgeschlossen. Die „Alterung“, insbesondere das Wachstum durch Koagulation hat Vorrang.

Agglomeration

Die Feinfraktion ($< 4 \mu\text{m}$) erfährt über den Flugweg durch den Kessel eine Veränderung in der größenfraktionierten Zusammensetzung, die auf Agglomerationen schließen lässt. Wie in Tabelle 12 zu sehen, nimmt der Partikeldurchmesser, bei dem ein bestimmter Anteil der Gesamtmassenkonzentration der Feinfraktion erreicht wird, stetig zu (Tabelle 12, Zeile 2-4), d. h., die Partikel vergrößern sich. Gleichzeitig nimmt die geometrische Standardabweichung der Partikelverteilung bis zum dritten Zug ab (Tabelle 12, Zeile 5), die Verteilung wird also schmaler.

Tabelle 12: Entwicklung der Feinfraktion über die Züge.

Zug	1	2	3	4
Partikeldurchmesser (nm) bei 16,3 % Massenkonz.	130	195	270	280
Partikeldurchmesser (nm) bei 50,3 % Massenkonz.	240	340	410	435
Partikeldurchmesser (nm) bei 84,3 % Massenkonz.	380	520	610	660
Standardabweichung	1,71	1,63	1,50	1,54

Auf dem Weg von Z1 zu Z2 wächst der Massenmedian von 0,24 μm auf 0,34 μm . Dies bedeutet fast eine Verdreifachung des Partikelvolumens, d.h. bei monodisperser Betrachtung haben sich drei kleine Partikel zu einem großen zusammengelagert. Eine Plausibilitätsprüfung nach [Hinds 1982] bestätigt für eine monodisperse Abschätzung, unter Annahme einer log-Normalverteilung, für den „diameter of average mass“ einen Zeitbedarf von 0,4 s im ersten Zug für eine Verdopplung des Ausgangs-Partikeldurchmessers von 140 nm (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Agglomeration auf den doppelten Durchmesser in den Zügen

	d diameter of average mass	(d \rightarrow 2d) Zeit
1. Zug	140 nm	0,41 s
2. Zug	210 nm	2,7 s
3. Zug	290 nm	9,5 s
4. Zug	300 nm	8,9 s

Mit den gleichen Mitteln lässt sich auch die Koagulation zwischen feiner und grober Fraktion abschätzen. Grundsätzlich ist diese heterogene Koagulation sogar schneller, der entsprechende Ratenkoeffizient ist um den Faktor r_2 / r_1 höher als für die monodisperse Koagulation. Die geringe Anzahl der groben Partikel, die um etwa 10 Größenordnungen im Vergleich zur Feinfraktion abnimmt, lässt die Rate aber ins Bedeutungslose sinken. Die feine Partikel koagulieren also bevorzugt untereinander, die Verteilung bleibt bimodal.

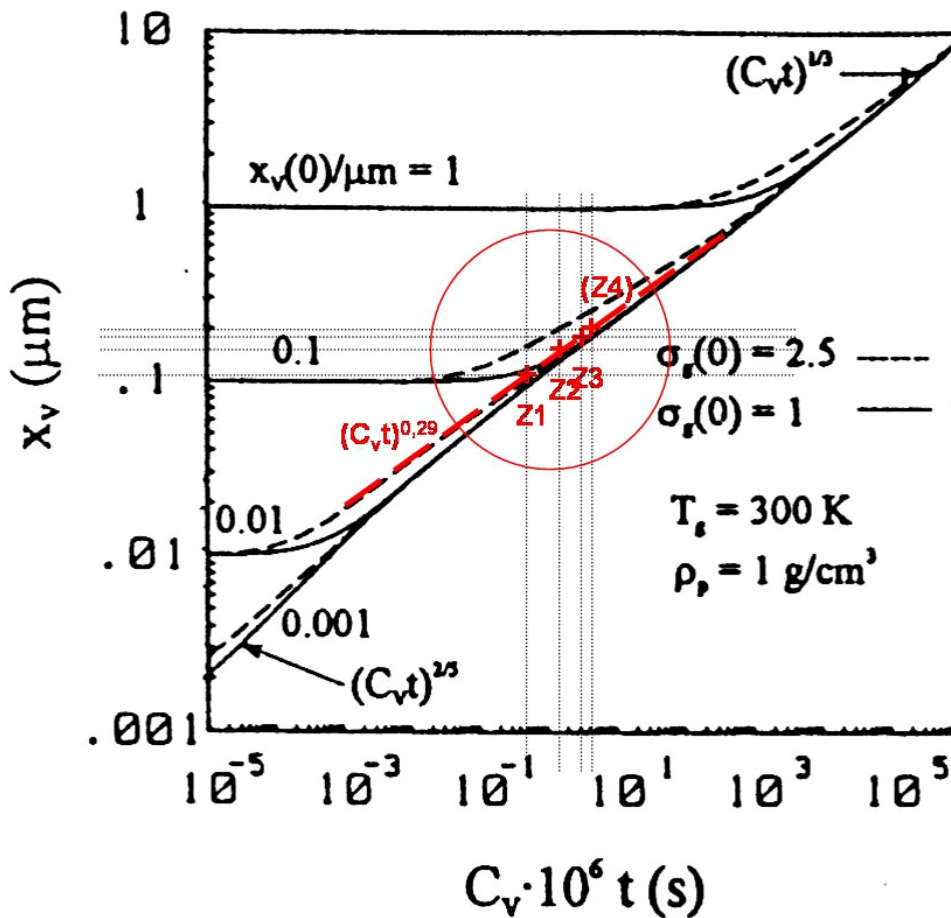


Abbildung 80: Diagramm zur thermischen Koagulation nach [Koch, 1986; vgl. Abbildung 12], ergänzt um die Werte aus den Messungen der Feinfraktion ($< 4 \mu\text{m}$) der vier Züge. C_v : Volumenkonzentration, X_v : Diameter of average mass. Für Z4 wurde die gleiche Massenkonzentration wie für Z3 angenommen.

Die Entwicklung des Modes der Feinfraktion über die vier Züge ist in Abbildung 80 in das Diagramm zur thermischen Koagulation nach [Koch, 1986] (vgl. Abbildung 12) eingetragen. Die Volumenkonzentration C_v ergibt sich dabei aus der Gesamt-Massenkonzentration der Feinfraktion $< 4 \mu\text{m}$, und einer mittleren Dichte von $2,2 \text{ g/cm}^3$. Um vom Betriebszustand in den Normzustand zu gelangen, werden das Volumen, die Temperatur und die Dichte entsprechend umgerechnet.

Die Massenkonzentration von Z4 war laut Messungen niedriger als von Z3, was auf Verluste durch Depositionen zurückgeführt werden kann. Deshalb wurde für diese Abschätzung die Massenkonzentration von Z4 identisch mit Z3 gesetzt, der sich ergebende Wert für Z4 eingeklammert.

Die Flugzeit t ergibt sich aus einer Abschätzung der Flugstrecke von Messpunkt zu Messpunkt und einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 5 m/s . X_v (Diameter of average mass) ergab sich nach Annahme einer log-Normalverteilung der Partikelgröße durch eine Um-

rechnung der in Tabelle 12 angeführten Massenmediane (50,3% der Gesamt-Massenkonzentration für die Feinfraktion $< 4 \mu\text{m}$).

Die vier so erhaltenen Punkte liegen in der doppelt-logarithmischen Darstellung auf einer Geraden mit Steigung 0,29 auf der Asymptote des Koch'schen Diagramms, was eine sehr gute Übereinstimmung zu der im monodispersen Modell bei Raumtemperatur berechneten Steigung von 0,33 darstellt, zumal die Partikelverteilung der Messung mit einer log-Normalverteilung bei $\sigma=1,8$ liegt und damit zwischen den beiden, in dem Ursprungsdiagramm dargestellten Fällen ($\sigma=1$ und $\sigma=2,5$). Die Steigung von 0,33 wird nur bei einem $\sigma=1$ schnell erreicht, bei größeren σ erst mit der Zeit.

Die Partikelvolumina der Feinfraktion nehmen also mit einer Geschwindigkeit zu, die sehr gut mit der thermischen Koagulation vergleichbar ist.

Die feinen Partikel bauen über Kondensation und Agglomeration einen Durchmesser von maximal etwa $1 \mu\text{m}$ auf. Über die gleichen Mechanismen kann auf den groben Partikeln höchstens eine Schicht der gleichen Dicke wachsen. Ein Δr von $1 \mu\text{m}$ ist bei einem Partikel von $0,1 \text{ mm}$ oder 1 mm aber nicht messbar (weder in der Größe noch in der chemischen Zusammensetzung).

6.2.1.2 Deposition

In Tabelle 14 sind die Massenkonzentrationen der Feinfraktion ($< 4 \mu\text{m}$) und der Grobfraktion ($> 4 \mu\text{m}$) über die Züge zusammengestellt und die sich aus der Gesamt-Massenkonzentration ergebenden Veränderungen von Zug zu Zug beigefügt, in jährlicher Staubmenge. Die gemessene Feinfraktion-Massenkonzentration bleibt nahezu unverändert, wohingegen die Grobfraktion deutlich abnimmt. Die hohe Massenkonzentration der Feinfraktion im 3. Zug könnte mit wieder abgeprallten Partikel-Agglomeraten zusammenhängen, die durch den Aufprall auf den Rohroberflächen zerkleinert wurden (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 14: Massenkonzentrationen von Fein- und Grobfraktion über die Züge (g/m^3) und zugehörige jährliche Staubmenge (t/a)

Zug	1. Zug	2. Zug	3. Zug	4. Zug
dm ($<4\mu\text{m}$) [g/m^3]	1,02	1,11	1,43	1,08
dm ($>4\mu\text{m}$) [g/m^3]	2,12	2,00	1,11	0,93
Zugehörige jährl. Menge:		-8 t/a	-144 t/a	-149 t/a

6.2.1.3 Staubfracht-Massenbilanz an den Überhitzern

Für eine Abschätzung der Anteile, die von der gesamten Staubfracht an den Einbauten zwischen den Messstellen im 2. Zug und 3. Zug – das sind die Wärmefalle und ÜH5 und UH6 – deponiert werden, werden die Anteile der Partikel, die durch Diffusion und Thermophorese abgeschieden werden (Feinfraktion) getrennt von der Partikelfraktion betrachtet, die vor allem durch Impaktion abgeschieden werden (Grobfraktion).

Die Staubfracht, die nach Aufzeichnungen der GKS beim Eintritt die Wärmefalle (WF) im 3. Zug 915 t/a beträgt, teilt sich nach ihren Depositionsmechanismen in die Grobfraktion ($> 4 \mu\text{m}$) und in die Feinfraktion ($< 4 \mu\text{m}$). Die Grobfraktion wird an den Einbauten, der Wärmefalle und den Überhitzern 5 und 6 mit einer mittleren Wahrscheinlichkeit von 84 % über die Trägheits-Impaktion die Oberflächen berühren. Die Abscheidung erfolgt allerdings nur für den Anteil der Partikel, die im Bereich der projizierten Fläche der Einbauten fliegen. Bei der Wärmefalle sind dies 22 Flächen-Prozent, bei den dann folgenden Überhitzern 5 und 6 sind es jeweils 17 Flächen-Prozent. Insgesamt ist bei dieser Abschätzung der Anteil an der Gesamt-Grobfraktion 46 % (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Abschätzung des deponierten Anteils der Gesamt-Staubfracht auf der Wärmefalle und den Überhitzer-Paketen

	Feinfraktion ($< 4 \mu\text{m}$)	Grobfraktion ($> 4 \mu\text{m}$)
Betroffener Anteil	ca. 100%	ca. 46% WF: 22% von 100% = 22% ÜH5: 17% von 78% = 13% ÜH6: 17% von 65% = 11%
Oberflächen-Kontakt	ca. 3% (Thermophorese, Turbophorese; ein Rohr: ca. 0,8%, 3 Pakete)	ca. 84% (Trägheits-Impaktion)
Haften	? ($> 90\%$)	? ($< 50\%$)
Erwarteter Depositionsgrad	$\leq 3\%$	$\leq 20\%$

Die Deposition wird schließlich noch bestimmt von der Haftwahrscheinlichkeit der impaktierten Partikel. Diese Eigenschaft ist schwer greifbar, so dass bei der obigen Bilanz die in Kapitel 3.4. errechnete Gesamt-Deposition von 100 t/a herangezogen wird, anhand derer sich eine Haftwahrscheinlichkeit für die Grobfraktion von 37 % ergibt.

Die Feinfraktion hingegen wird in ihrer Deposition nur durch die Wahrscheinlichkeit der Thermo- bzw. Turbophorese bestimmt, die eine Deposition von etwa 3 % voraussagt.

Als Gesamt-Depositionswahrscheinlichkeit der Staubfracht ergeben sich 11% (Grobfraktion: 15%, Feinfraktion: 3%), die Haftwahrscheinlichkeit der rohrberührenden Partikel ergibt sich zu 40% (Grobfraktion: 38%, Feinfraktion: <100%).

Die Abschätzung ist graphisch in Abbildung 81 zusammengefasst. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich für die Gesamt-Staubfracht im Kessel eine Wahrscheinlichkeit von 11% (Grobfraktion: 15%, Feinfraktion: 3%), an den Überhitzern 5 oder 6 oder der Wärmefalle deponiert zu werden bzw. eine Wahrscheinlichkeit von 40% zur Haftung der rohrberührenden Partikel (= „Klebrigkeit“; Grobfraktion: 38%, Feinfraktion: $\leq 100\%$).

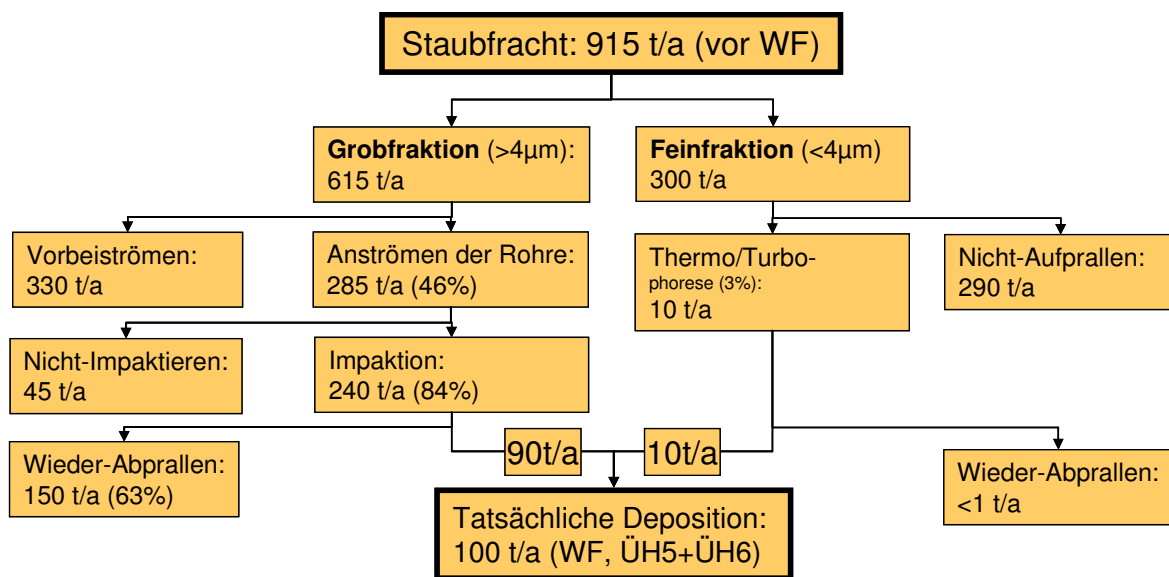


Abbildung 81: Depositionsbilanz der Staubfracht, die vor der Wärmefalle ankommt

6.3 Korrosionsmodell

Anhand einer phänomenologischen Betrachtung von Praxisbeobachtungen zum Korrosionsgeschehen und der in diesem Projekt neu gewonnenen Erkenntnisse lassen sich die eingangs genannten Korrosionsmodelle detaillierter als bislang möglich diskutieren.

6.3.1 Phänomenologische Betrachtungen

Die folgenden phänomenologischen Beobachtungen (siehe Tabelle 16) werden der Diskussion als Basis vorangestellt. Sie gelten aufgrund ihrer Evidenz oder direkten Nachweise als valide und sollten in ein Modell zur Korrosion integrierbar bzw. nicht im Widerspruch dazu stehen.

Tabelle 16: Sammlung von Phänomenen zum Korrosionsverhalten von MVA

Phänomen	Evidenz durch:
Höhere Korrosion auf Anströmseite	⇐ Untersuchung von mehr als 10 Anlagen
Geringere Korrosion auf Abströmseite	⇐ Untersuchung von mehr als 10 Anlagen
Höhere Strömungsgeschwindigkeit steigert Korrosionsrate	⇐ Warnecke [Warnecke, 2004] ⇐ Sonde
S/Cl-Verhältnis beeinflusst Korrosionsrate	⇐ Kohle-Literatur, Lit. von Born, Kautz, Hunzinger ⇐ Vattenfall (Nutzen von ChlorOut) ⇐ Schwefelversuche
Cl-Nachschub erforderlich	⇐ Ausheizexperiment (Projekt EU 19) ⇐ M. Spiegel
HCl erzeugt weniger Korrosion als Chlorid	⇐ Sonde EU 19(NaCl, HCl) ⇐ M. Spiegel [Spiegel, 2003]
Innerhalb einer Anlage hat eine Chlorerhöhung Potenzial zur Korrosionserhöhung (zu klären, welche Form von Cl)	⇐ M. Spiegel [Spiegel, 2003]
Belag baut sich kontinuierlich auf	⇐ Harpeng [Harpeng, 2005]
Temperatureinfluss Rohrwand/Abgas	⇐ Korrosionsdiagramm [Kümmel, 1994] ⇐ Sondenexperiment mit unterschiedlichen Temperaturen (Projekt EU 19)
Wenn $(Cl > Cl_{min})$, Verfahrenstechnik & Konstruktion für Korrosionsrate entscheidend	⇐ Warnecke (Vergleich von Anlagen mit ähnlichen Dampfparametern)
Anlagen weisen bei ähnlichen Randbedingungen unterschiedliche Korrosionsraten auf	⇐ Statistik (50 Anlagen)
Gleichstromfeuerungsanlagen haben geringere Korrosionsrate	⇐ Statistik (50 Anlagen)
Auf Schutzschalen findet deutlich weniger Korrosion statt als am Rohr an gleicher Stelle	⇐ gesicherte Beobachtung im GKS

6.3.2 Korrosionsmodell

Die Feinfraktion hat bei den physikalischen und chemischen Untersuchungen die größere Dynamik aufgezeigt. Die Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von unter 200 nm sind chemisch primär als Salze anzusehen, mit einem sehr hohen Anteil an Chlo-

riden (NaCl, KCl). Während ihres Weges durch den Kessel nehmen diese Partikel an mittlerer Größe zu und verlagern so den Scheitel des einen Partikelmodos um einige hundert Nanometer. Dieses Partikelwachstum ist auf Kondensationen in den ersten beiden Zügen zurückzuführen, vor allem aber auf Agglomerationen. Die Feinfraktion zeigt auch am deutlichsten eine Sulfatierung über die Züge auf, ist also auch – aufgrund ihrer größten relativen Oberfläche - chemisch am aktivsten.

Allerdings zeigt eine Betrachtung der Abscheidemechanismen, dass die Feinfraktion nur mit einem kleinen Anteil, über Diffusion und Thermophorese, deponiert wird. Dies bestätigt sich auch durch die chemische Zusammensetzung der Beläge, die eindeutig nicht mit derer der Feinfraktion korrelieren, dagegen signifikant mit der Grobfraktion ($> 20 \mu\text{m}$). Die Grobfraktion ist also eindeutig der Belagsbildner der Rohre. Die Konzentration der korrosiven Bestandteile ist zwar deutlich geringer in dieser Fraktion als in der Feinfraktion, dennoch sind ausreichend Halogenide und Schwermetalle vorhanden für die Versorgung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion. An den Überhitzern sind die Temperaturdifferenzen zwischen Abgas und Rohrwandoberfläche so gering, dass eine Kondensation von Schwermetallchloriden nicht auftritt und sich somit niedrig schmelzende Eutektika nicht ausbilden.

Ein Phänomen der Korrosion ist, dass sie auf der strömungszugewandten Seite am größten ist. Diese Seite ist gleichzeitig einerseits die Seite mit dem dicksten Belag, andererseits mit der geringsten Alkalien-Konzentration (Na, K) im Belag. Die Belagsdicke scheint also nicht oder nur verhältnismäßig geringe, abschirmende Eigenschaften zu besitzen. Vielmehr wurde eine Porosität von ca. 50 Volumenprozent festgestellt, und durch diese Poren können Transportmechanismen der Chloride stattfinden, die auf Diffusion beruhen. 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 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 so genannte 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.

Eine Gesamtdarstellung des in dem Verbundprojekt aufgestellten Korrosionsmodells wird in Abbildung 95 (Anhang 6) gezeigt.

6.3.3 Indikatoren

Die ausgeprägte Übereinstimmung des Krümmerinhalts mit dem Zykloninhalt bedeutet, dass die Partikel offensichtlich primär nach Größenklassen, nicht jedoch selektiv nach Stoffeigenschaften abgeschieden werden. Die als Marker geeigneten Elemente Natrium und Calcium finden sich zudem im Krümmer in ähnlichen Anteilen wieder, wie sie im Zykloninhalt vorliegen.

Bei Natrium findet sich im Krümmer eine Konzentration, die noch unter der des Zykloninhalts liegt, was auf eine Reduktion durch chemische Reaktion des Krümmerbelages schließen lässt. Dieses Phänomen findet sich auch auf den Belagsanalysen: Der Natriumanteil sinkt stetig und stark von einem hohen Anteil an der Belagsaußenseite auf eine Konzentration nahe der Rohrwandnähe, die wiederum unter allen Natriumgehalten der Partikelfractionen liegt.

Es scheint zwei Grenzschichten zu geben: Eisen abfallend von der Rohrseite, Natrium abfallend von der Belagsoberfläche nach innen. Die Konzentration von Na/Ca in der Außenschicht ist abströmseitig höher, weil dort relativ viel feines Aerosol abgeschieden wird. Die tatsächlich absolut antransportierte Menge an Natrium ist aber an der Anströmseite viel größer.

Die Alkalisalz-Fracht über das Grobgut per Impaktion scheint offensichtlich eine Indikatorfunktion übernehmen zu können. Bei den Messungen bei kurzem Feuer wurde eine Zunahme der Alkalisalze vor allem bei der Feinfraktion beobachtet. Beim „kurzen Feuer“ geht man zwar von einer Erhöhung des Austrages von Salzen aus dem Brennbett aus, die sonst in der Rostasche verbleiben würden. Es wäre andererseits vorstellbar, dass über eine Steuerung der Verbrennung die Alkalifracht nicht erhöht wird, jedoch stärker auf diejenige Partikelfraktion – die Feinfraktion – geladen wird, deren Depositionswahrscheinlichkeit deutlich geringer ist als die der Grobfraktion. Damit wäre eine korrosionsmindernde Wirkung erreichbar.

Diese Überlegungen sollen weiter untersucht und vor allem anhand von Messungen an anderen Anlagen überprüft bzw. konkretisiert werden.

6.4 Folgerungen und weitere Schritte

6.4.1 Prozesstechnik

Nachdem es nach den o. g. Ergebnissen wenig realistisch erscheint, mit den untersuchten Additiven durch Verstärkung der Sulfatierung chloridhaltiger Partikel im Flugstrom deren 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 4 nimmt damit folgende Gestalt an:

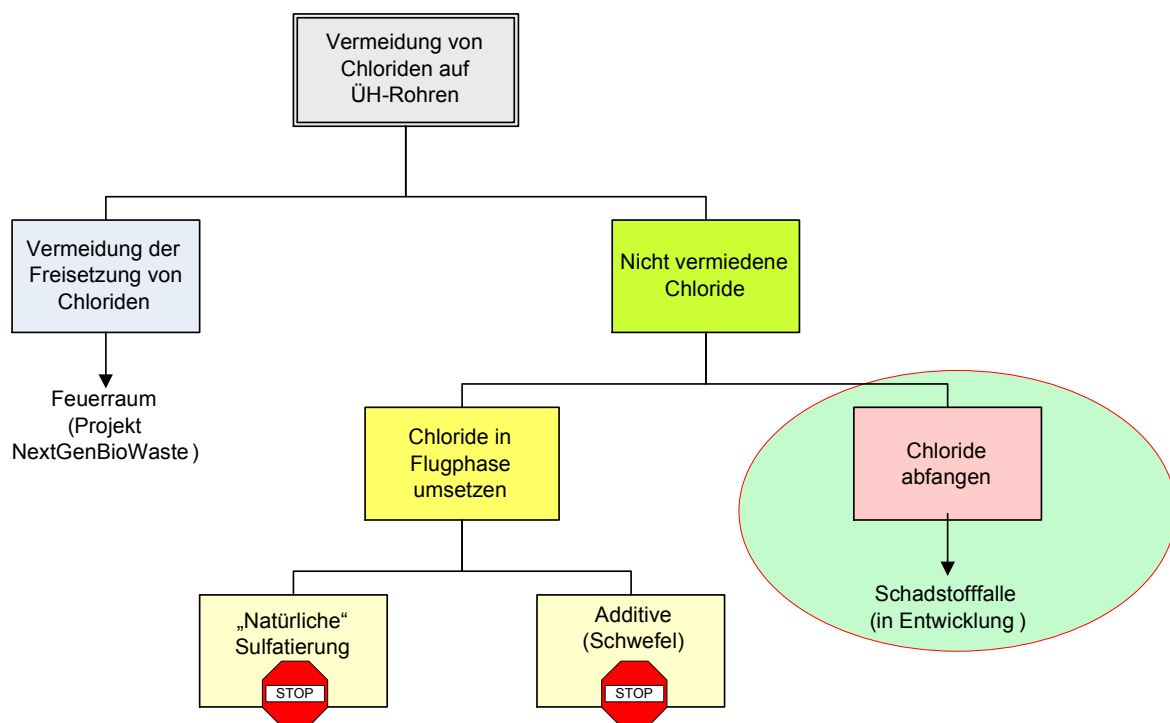


Abbildung 82: Verbleibende Möglichkeiten um die Abscheidung Chlorid-haltiger Partikel auf Überhitzerrohren zu vermeiden

Einer der verbliebenen Wege ist nach dem in Abbildung 82 dargestellten Schema die Vermeidung bzw. Minimierung der Bildung bzw. Freisetzung von Alkalichloriden im Feuerraum. Hierzu müsste die der Feuerraum so gestaltet sein, dass möglichst große Bereiche des Brennbetts unterstöchiometrisch mit Verbrennungsluft versorgt werden. In dem dadurch erzielten Bereich reduzierender Bedingungen sollte dann 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 Feuer-

rungskonzepte zielt naturgemäß eher auf Erkenntnisse für den Neubau von Anlagen oder für grundlegende Umbauten und ist in erster Linie keine Lösung für bestehende Anlagen. In bestehende Anlagen nachrüstbar ist die letzte verbleibende Möglichkeit nach dem genannten Schema, nämlich das Abfangen von Chlorid-haltigen Partikeln. Das von [Müller, 2006] vorgestellte Konzept einer „Schadstofffalle“ sieht ein als Vorwärmer betriebenes Rohrbündel mit enger Teilung vor, das als Senke für Partikel und für kondensierbare Abgasbestandteile wirkt (s. Abbildung 83). Parallel zur Entwicklung dieses Konzepts wurde die Möglichkeit zur Abreinigung der Schadstofffalle entwickelt. Ein Test des Konzepts „Schadstofffalle“ am GKS ist in Planung. Dieses Konzept ist unter den Patentnummern PCT/EP2007/000751 (für die Schadstofffalle) und PCT/EP2007/000752 (für die Belagsreinigungseinrichtung) als Patent eingereicht (das StMUGV hat dazu seine Zustimmung erteilt).

Weiterhin lässt sich folgern, dass kleine Abmessungen des Hindernisses (hier: d_{Rohr}) für die Abscheidung förderlich sind. Um z. B. an einem Rohr mit $d = 50$ mm einen Abscheidegrad von 50% zu erzielen, muss die Stokes-Zahl $Stk = 1$ sein. Die zugehörige Sinkgeschwindigkeit ist 9 cm/s, die im heißen Abgas ($T = 900$ K, $u = 5$ m/s) erst bei Partikeln von 50 μm Größe auftritt. Beträgt die Breite des Hindernisses nur 1 mm, dann werden dort schon Partikel mit $d_P = 7$ μm zu 50% abgeschieden.

Die Zahlen gelten für ein einzelnes, frei angeströmtes Rohr. Für die Vielzahl der Rohre in einem Wärmetauscher sind wesentlich höhere Werte zu erwarten. Da sich die überwiegende Zahl der Rohre in der Nachlaufströmung von vorgeschalteten Rohren befindet, ist eine genaue Berechnung sehr aufwändig.

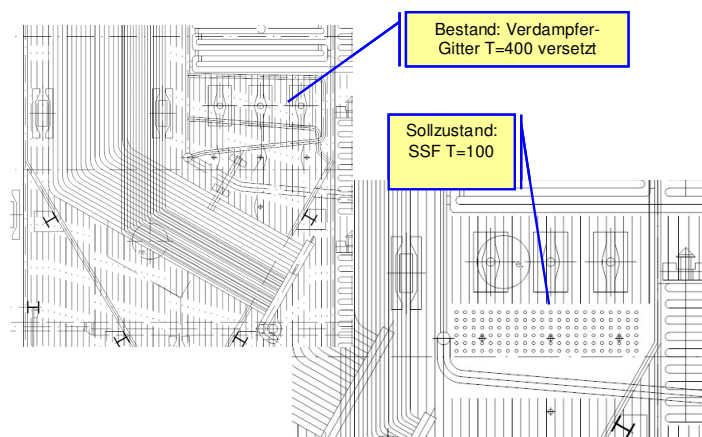


Abbildung 83: Konzept einer Schadstofffalle (SSF) im Übergang 2.-3. Zug (Ausschnitte aus der Schnittzeichnung von Ist-Zustand und Planung)

Die Bedeutung von NaCl 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 Na₂SO₄-Schicht im Einflussbereich der Aerosolquelle als auch ein Anwachsen der am Rohr anliegenden Eisenchlorid-Schicht festzustellen.

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.

Weiterhin sollte sich dann beim Vergleich von verschiedenen Anlagen herausstellen, ob hohe Korrosion mit einer hohen Salzfracht im Grobmode verknüpft ist. Diese rein quantitative Ursache würde erklären, warum sich bisher über die Belagsanalysen kein eindeutig korrosionsförderndes Element nachweisen ließ.

Die lokal unterschiedliche Freisetzung von Chloriden im Feuerraum und die Bildung chloridhaltiger Partikel lässt sich experimentell nur durch Messungen direkt im Feuerraum untersuchen. Solche Messungen sind im Rahmen des EU-Projekts „NextGenBioWaste“ geplant.

6.4.2 Weiterentwicklung der Probenahmetechnik

Die angewandte Probenahmetechnik mit Umlenkung des entnommenen Teilstroms in einen inerten (Quarzglas-) Krümmer und nachfolgender Verdünnung hat sich bei den Probenahmen im Temperaturbereich bis 950 °C weitestgehend bewährt. Die eingesetzten Materialien erwiesen sich als ausreichend inert und, abgesehen vom Einlasskrümmer, konnte die unkontrollierte Abscheidung von Partikeln vermieden werden.

In dem Einlasskrümmer wurden jedoch insbesondere bei hoher Abgastemperatur Anteile des Grobstaubs selektierend abgeschieden, so dass es nicht möglich war, die Korngrößenverteilung dieser Fraktion direkt zu ermitteln. Durch die gezielte Untersuchung der im Krümmer abgeschiedenen Partikel konnten andererseits wichtige Hinweise auf die Haftwahrscheinlichkeit der Partikel gewonnen werden. Eine Weiterentwicklung der Probenahmetechnik sollte daher dahin gehen, die Abscheidung von Partikeln im Einlasskrümmer zu minimieren.

Um Freisetzungsprozesse im Feuerraum direkt verfolgen zu können, sind allerdings Probenahmen bei noch höheren Temperaturen erforderlich. Dafür ist das bislang eingesetzte Material nur noch sehr eingeschränkt verwendbar, unter anderem, weil Quarzglas bei höheren Temperaturen zu schnell mit Alkalisalzen reagiert.



Abbildung 84: Bild eines 90°-Krümmers aus Quarzglas, nach Einsatz im 2. Zug

Entsprechend ist geplant, die Umlenkung in die Probenahmesonde durch verschiedene Ansätze zu verbessern, um die Abscheidung von Partikeln an dieser Stelle zu reduzieren. Ein Prototyp eines Einlasskrümmers mit radialem Verdünnungskanal noch vor der Umlenkung wurde bereits konzipiert und bei der feinmechanischen Werkstatt der GSF in Auftrag gegeben. Andere Ansätze beschäftigen sich mit Impaktoren, die direkt am Einlass die Grobfraction größenfraktioniert separieren oder dem Einsatz von Zyklonkaskaden, die bis hinab zum Partikeldurchmesser von 1 μm sammeln, um so einen zweiten Eindruck auch derjenigen Fraktionen zu erhalten, die während der bisherigen Messungen um Größenordnungen geringere Konzentrationen gezeigt haben.

6.4.3 Weitere Messungen

Die angestrebten Messungen nahe des Brennbetts im Feuerraum des MVA-Kessels der GKS sind in der Planungsphase. Die Probenahmesonde hat sich bei den Messungen im ersten Zug bereits bei Temperaturen von ca. 950 °C bewährt, als der Einsatz ohne Ausfälle und ohne Verlust der Temperaturkontrolle möglich war. Hier sind allerdings noch weitere Erwägungen zu beachten bzgl. der Entnahmegeschwindigkeit des Aerosols, da für eine artefaktminimierte Zustandsaufnahme der Quasi-Feuersituation ein extrem schnelles Verarbeiten des Aerosols notwendig ist.

Angestrebt sind weiterhin Vergleichsmessungen über den Abgasweg bei anderen MVA in Bayern, um die in Schweinfurt gewonnenen Resultate vergleichen und überprüfen zu können hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit und Aussagefähigkeit zum Korrosionsgeschehen.

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. Für die Erklärung der hohen Korrosionsgeschwindigkeiten ist offensichtlich die Gasphase nicht ausreichend. Ferner wären die großen Unterschiede in Bezug auf die Korrosionsgeschwindigkeit an der An- und Abströmseite der Rohre durch eine ausschließliche Betrachtung der Gasphase nicht erklärbar. Vielmehr ist der Antransport der im Abgas enthaltenen Partikel (Aerosole) entscheidend für die Korrosionsvorgänge. In Rahmen dieses Projektes konnten die Partikel auf ihrem Weg durch den gesamten Kessel erstmals detektiert und analysiert werden (Abbildung 90, Abbildung 86).

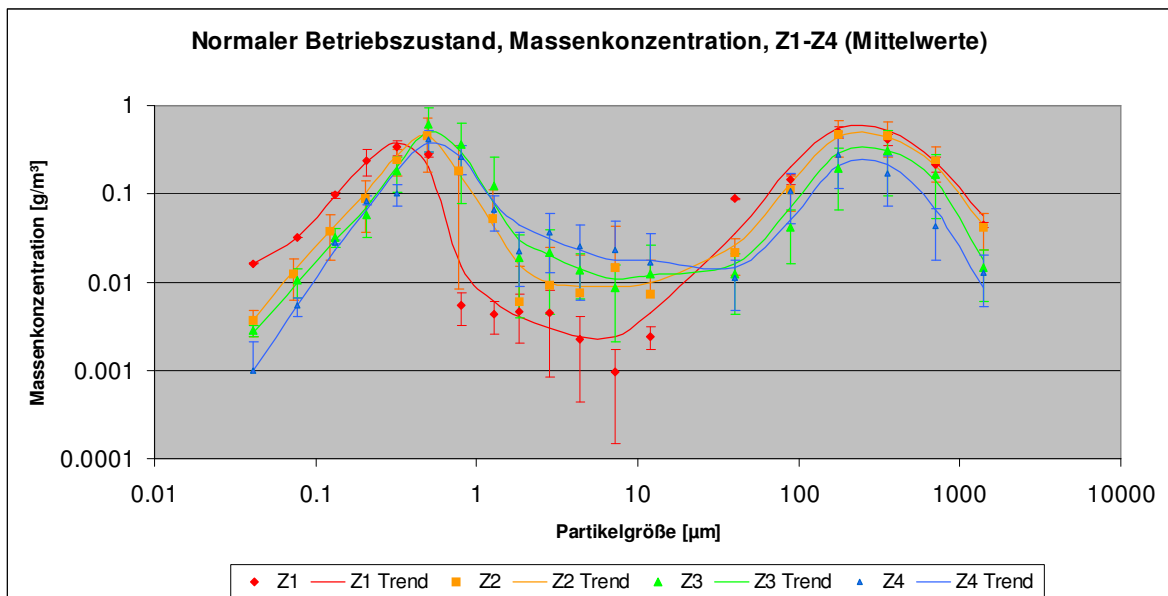


Abbildung 85: Partikelgrößenverteilung über die vier Züge als Massenkonzentration (Mittelwerte aller Messungen bei normalem Betrieb).

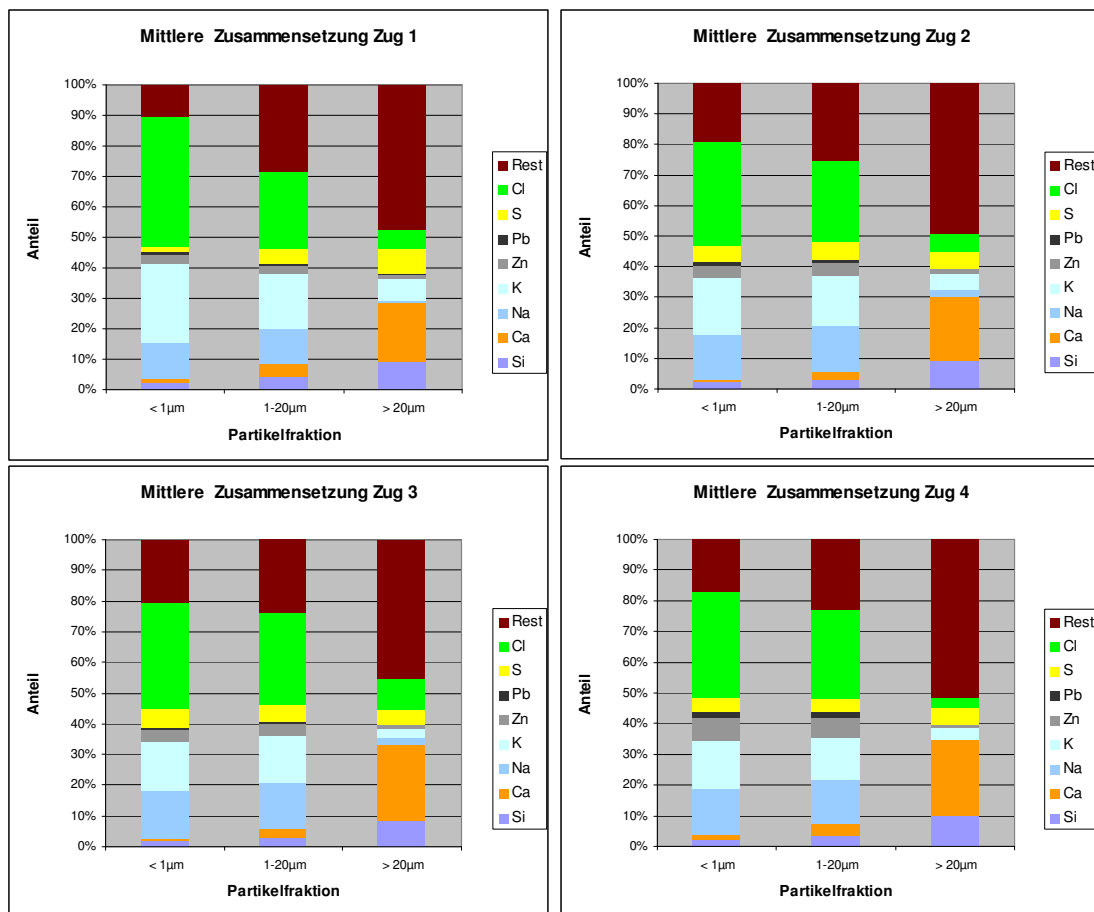


Abbildung 86: Mittlere chemische Zusammensetzung der drei Haupt-Größenfraktionen der Partikelphase in den vier Zügen.

Damit steht nunmehr eine valide Datenbasis mit einer deutlichen Erkenntniserweiterung für Diskussionen adäquater Korrosionsmodelle zur Verfügung. Aus diesen neuen Erkenntnissen sind bereits Maßnahmen abgeleitet worden (und es können noch weitere entwickelt werden), um die Korrosion besser zu beherrschen und einzuschränken.

Die als Chlorquelle im Korrosionsmodell der aktivierten Oxidation wichtige Sulfatierung chloridhaltiger Partikel wurde anhand des Verlaufs der SO_x -Konzentrationen entlang des Abgasweges nachgewiesen und quantitativ bestimmt (Abbildung 86).

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.

Mit Schwefel als Additiv konnte am GKS somit keine wesentliche Verbesserung der Sulfatierung im Flugstrom und auch keine merkliche Verminderung der Korrosionsraten erzielt werden. 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.

Es konnte eine nahezu geschlossene Massenbilanz der Staubfrachten im Kessel der Linie 11 des GKS-Schweinfurt erstellt werden, die eine Beziehung zwischen der mikroskopischen Betrachtung der Partikeldynamik und den Jahres-Aschemengen der GKS herstellen konnte und eine gute Übereinstimmung von Experiment und Praxis zeigte.

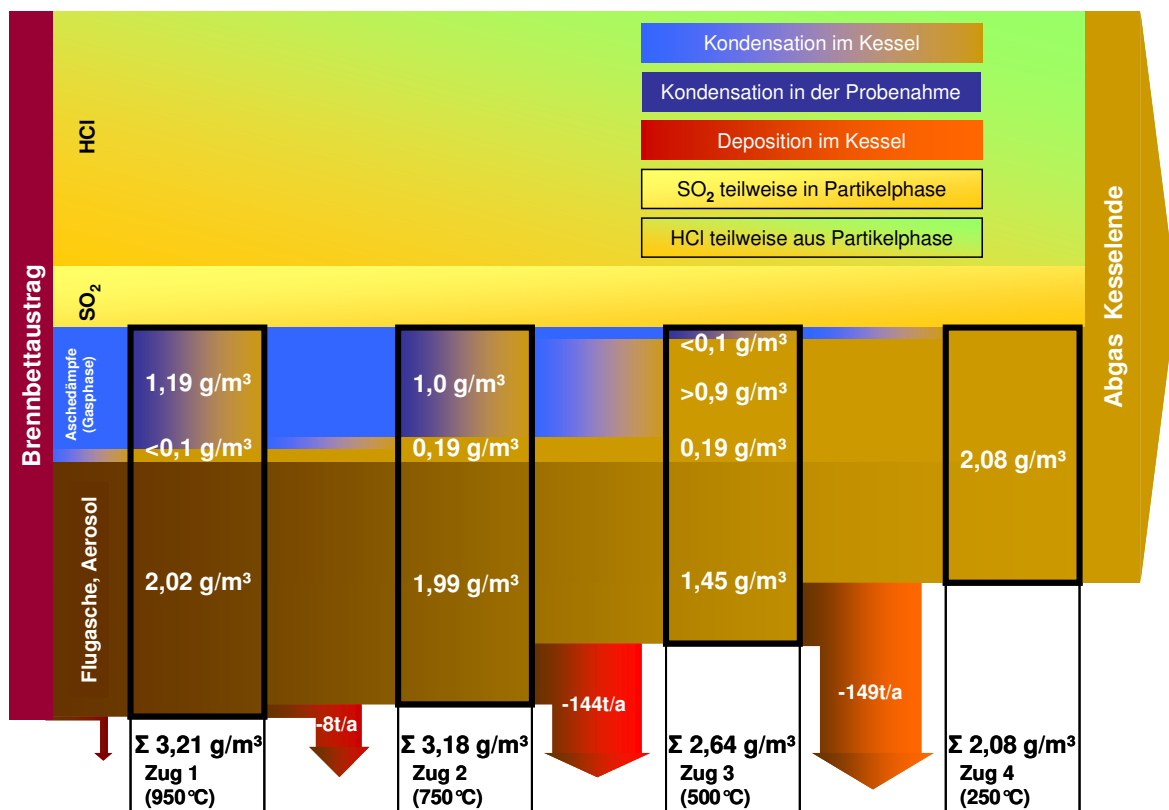


Abbildung 87: Modell der Gesamt-Massebilanz im Kessel, vom Austrag aus dem Brennbett (links), über die 4 Züge und die jeweiligen Messstellen bis zum Abgas am Kesselende (rechts). Konzentrationen an den Messstellen in g/m³, Frachten in t/a.

Die Korrosion an den Konvektionsheizflächen einer MVA wird vor allem durch die Grobfraction der Partikelphase bestimmt, obwohl die Feinfraktion mehr korrosive Bestandteile enthält. Verantwortlich dafür sind die unterschiedlichen Abscheidemechanismen, die weit- aus größere Mengen grober Partikel auf den Rohren deponieren lassen. Phänomenolo-

gisch wird dies gestützt durch die Tatsache, dass die stärkste Korrosion an den Stellen mit den größten Belagsdicken stattfindet.

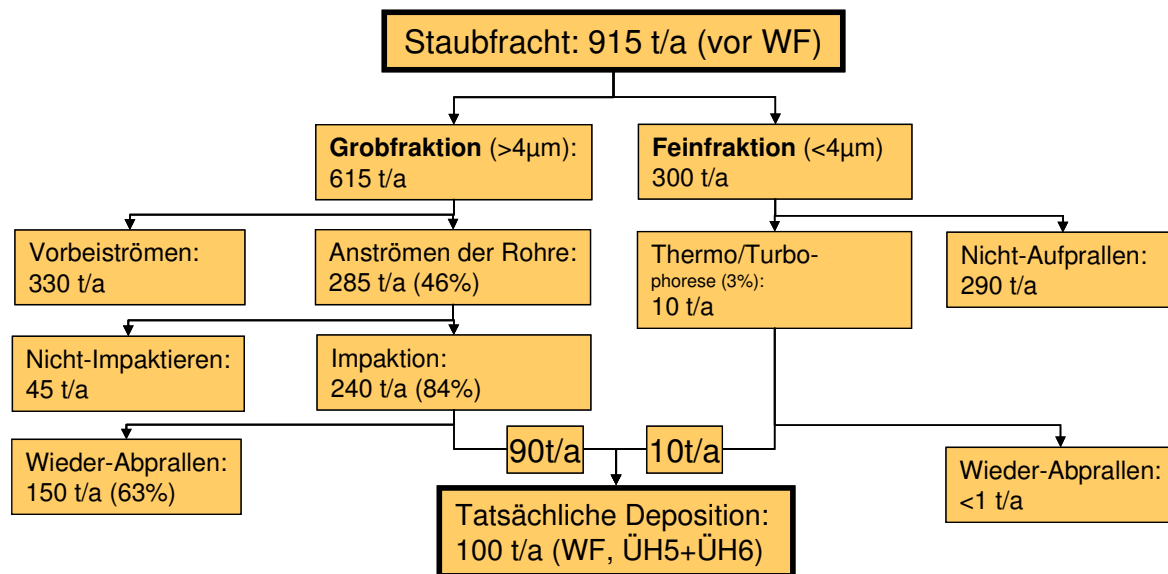


Abbildung 88: Depositionsbilanz innerhalb Wärmefalle, ÜH5 und ÜH6 der Staubfracht, die vor der Wärmefalle ankommt

Als Korrosions-Indikatoren wurden im Belag Natrium als Marker für Gesamt-Chlormenge am Belag und Calcium als Marker für Grobfraktion eruiert, was aber noch anhand von Messungen an anderen Anlagen verifiziert und konkretisiert werden muss.

Aus den Ergebnissen der Projekte des Projekt-Clusters konnte ein ganzheitliches Korrosionsmodell generiert werden, das den Fernbereich mit dem Nahbereich verknüpft.

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 Korrosion und Verschmutzungen durch geregelte Zugabe von Abgasadditiven bei der AVA GmbH in Augsburg. VGB Kraftwerkstechnik(11): 101-103.
- Benker, B., J. Harpeng und R. Warnecke (2005): Deposition an und Permeation in Belägen. Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover. VDI-Verlag, Düsseldorf
- 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.
- Bugge, M. (2007), SINTEF Energy Research: Corrosion and fouling mechanisms in biomass combustion, Literature review. Projekt NextGenBioWaste, Interner Bericht
- Burtscher, H., Reis, A., Schmidt-Ott, A. (1986): Particle Charge in Combustion Aerosols. J. Aerosol Science 17, 47-51
- Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H., Reznikov, G., Zimmermann, R., Warnecke, R. (2005): Particle sampling in the hot flue gas of a municipal waste incineration plant. Poster, EAC2005, Gent, Ref. 697.
- Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H., Zimmermann, R., Warnecke, R. (2005): Gas- und Aerosoldynamik in Leerzügen von MVA. Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover. VDI-Verlag, Düsseldorf
- Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H., Zimmermann, R., Warnecke, R. (2006): Einfluss geänderter Betriebszustände auf die Gas- und Partikelphase in Leerzügen von MVA. Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. VDI-Verlag, Düsseldorf
- 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.
- Fuchs, N. A. (1964): The Mechanics of Aerosols, Pergamon Press.
- 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. Hendersen, A. Hjörnhede, H. Söth (2007): Reduzierung von Korrosion und Belagsbildung in Müllgefeuerten Kesseln durch Zugabe von Schwefel (Reducing Corrosion and Fouling in Waste-Fired Boilers by Addition of Sulfur). Seminar am 12. und 13. Juni 2007 in Frankfurt. VDI-Verlag, Düsseldorf
- Hack, K. (2005): Entwicklung von Datenbasen und thermochemische Modellierung von Vorgängen bei der Hochtemperatur-Korrosion von Wärmetauscher-Materialien. In: M. Born (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion. SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg
- Harpeng, J. (2005): Abschlussbericht zum VGB-Forschungsvorhaben 228. Essen: VGB, 2005
- Harpeng, J., S. Vodegel und R. Warnecke (2005): Beurteilung der Online-Belags-Abreinigung durch Rußbläser und Klopfer. Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover. VDI-Verlag, Düsseldorf

-
- Harpeng, J. und R. Warnecke (2006): Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen. Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. VDI-Verlag, Düsseldorf
- 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.
- Hinds, W.C. (1982): Aerosol Technology, John Wiley.
- 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.
- Kassebohm, B. (1989): Prevention of corrosion by improved incineration quality. Werkstoffe und Korrosion 40: 153-156.
- Kassmann, H., und A. Hjörnhede (2007): Application of the ChlorOut concept in a biomass fired CFB boiler. Vortrag beim VGB, 14th meeting of the WP Biomass, Hamburg, März 2007
- Kautz, K. und J. Tichatschke (1972): Zusammenhänge zwischen Abgasverhältnissen, 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 verschiedenen starken Korrosions- und Verschmutzungsgefährdungen unterschiedlich ausgelegter Müllheizkraftwerke. Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion (Erfahrungen bei der Schadensminimierung. M. Born (Hrsg), S. 279 - 289. Freiberg, Verlag Saxonia Standortentwicklungsgesellschaft.
- Koch, W. (1996): Über die Koagulation von Aerosolen und ihre Bedeutung für Umwelt und Verfahrenstechnik, Habilitationsschrift TU-Clausthal.
- 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.
- Lyyränen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E., et al. (2004): Comparison of different dilution methods for measuring diesel particle emissions. Aerosol Science and Technology, Vol 38, S. 12-23
- Maguhn, J., Zimmermann, R., Karg, E., Kettrup, A. (2000): On-line measurement of the particle-size distribution in the stack gas of a waste incineration plant. J. Aerosol Science 31, Suppl. 1, S873-S874

- Maguhn, J., Karg, E., Kettrup, A., Zimmermann, R. (2003): On-line Analysis of the Size Distribution of Fine and Ultrafine Aerosol Particles in Flue and Stack Gas of a Municipal Waste Incineration Plant: Effects of Dynamic Process Control Measures and Emission Reduction Devices. *Environmental Science & Technology* 37, 4761-4770
- Marzi, T. und R. Warnecke (2006): Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum. Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. VDI-Verlag, Düsseldorf
- 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., Kauppinen, E.I., Pyykönen, J., et al. (1999): Alkali Salt Ash Formation in Four Finnish Industrial Recovery Boilers. *Energy & Fuels* 1999, 13, 778-795,.
- Mikkanen, P. (2000): Fly ash particle formation in kraft recovery boilers. Thesis, VTT Publications 421, Technical research centre of Finland, ESPOO
- 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.
- Obernberger, I. (2004): Depositionen und Korrosion in Biomassefeuerungen, Seminar am 4.-5. Mai 2004 in Göttingen. VDI-Verlag, Düsseldorf
- 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* 2005: 522-523.
- Schroer, C., Konys, J.: Rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen. *Wissenschaftliche Berichte des FZ Karlsruhe, FZKA 6695*
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N. (1998): *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. New York, N. Y.: John Wiley & Sons
- Spiegel, M. (1994): Hochtemperaturkorrosion niedrig- und hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen. Dissertation Universität Dortmund.
- 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, W. (2003): Der Einfluß partikelförmiger Schadstoffe auf die Kesselkorrosionen – Systematische Untersuchungen in MVAs und KVAs. Solothurn, 14.05.2003.
- Turrek, Timo (2004): Diluting techniques for combustion aerosol sampling, NaPES-project, Technical report. Kupio

- Vaughan, D. A., H. H. Krause und W. K. Boyd (1978): Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing. In: Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gas. R. W. Bryers (Hrsg), S. 473-493. New York, Hemisphere Publishing Corporation.
- VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1 (1975): Messen von Partikeln; Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung; Übersicht.
- Waldmann, B. (2005): Modellrechnungen mit Factsage zur Freisetzung von Chlorspezies aus dem Brennbett (persönliche Mitteilung), Universität Augsburg
- Warnecke, R. (1999): Messungen an unterschiedlichen Messebenen in Feuerraum und 1. Zug der Linien 1 und 3 einer MVA. Würzburg: Noell - Interner Bericht.
- Warnecke, R. (2003): Neue Ansätze zum Verständnis der rauchgasseitigen belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen. Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen. VDI-Verlag, Düsseldorf
- 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.
- Zimmermann, R., Maguhn, J., Kettrup, A. (2000): On-line analysis of combustion aerosols in the state of formation (900-300 °C) at industrial incinerators. J. Aerosol Science 31, Suppl. 1, S622-S623

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten bei Einsatz ohne Chlor, mit HCl, ohne HCl mit Salz sowie mit HCl und Salz (Untersuchungen von M. Spiegel, MPIE Düsseldorf, präsentiert von [Warnecke, 2005])	11
Abbildung 2:	Ergebnis von Netzmessungen von CO vor den Überhitzern am GKS [Kross, 1998]	12
Abbildung 3:	Schmelztemperaturen der Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Calcium	13
Abbildung 4:	Wege zur Vermeidung der Ablagerung chloridhaltiger Partikel auf den Überhitzerflächen	18
Abbildung 5:	Darstellung der sich im Kesselverlauf verschiebenden Gleichgewichtslage von Natrium als Beispiel für ein Alkalimetall und den an der Sulfatierung beteiligten Elementen Chlor und Schwefel [EFRE-KORR EU12]	19
Abbildung 6:	Kurzfristige Reduktion von Alkalichloriden (gemessen: KCl) bei Eindüsung von ChlorOut in einer Rindenverbrennungsanlage (Aus [Kassmann, 2007]).	22
Abbildung 7:	Möglichkeiten einer artefakt-minimierenden Hochtemperatur-Probenahme	22
Abbildung 8:	Möglichkeiten einer Hochtemperatur-Probenahme	23
Abbildung 9:	Vorgänge in der Partikelphase im Abgas	26

Abbildung 10:	Anfallende Aschefractionen in einer Verbrennungsanlage [Oberberger, 2004]	26
Abbildung 11:	Ursachen zur Änderung der Partikelphase in der Flugphase im Kessel einer MVA	27
Abbildung 12:	Änderung der mittleren Partikelgröße x_v durch thermische Koagulation als Funktion von $C_v \cdot t$ (C_v : Volumendichte [cm^3/m^3], t : Zeit [s]) bei einer Temperatur von 300 K [Koch, 1996].	29
Abbildung 13:	Deposition von Partikeln.	30
Abbildung 14:	Prinzip der Abscheidung durch Diffusion [Hinds, 1982].	32
Abbildung 15:	Prinzip der Abscheidung durch Impaktion [Hinds, 1982].	33
Abbildung 16:	Winkelabhängigkeit des Abscheidegrades an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs, 1964]	34
Abbildung 17:	Möglichkeiten des Anhaftens von Partikeln auf Oberflächen.	35
Abbildung 18:	Abschätzung des Abscheidegrades an einem querangeströmten Rohr [Benker 2005]. Der Vollständigkeit halber ist auch die Interception für diese Konstellation berechnet, die jedoch keinen quantitativen Betrag zur Abscheidung liefert.	36
Abbildung 19:	Quasikontinuierliche Belagsbildung bei Rohrbündeln, die mittels Rußblasen oder Klopfern stetig abgereinigt werden. [Harpeng, Vodegel 2005]	37
Abbildung 20:	Schema einer Ofenlinie des GKS mit Angaben zur Verteilung der Frachten von Chlor und Schwefel [Warnecke, 2005]	40
Abbildung 21:	Korrosionsdiagramm nach [Kümmel, 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke, 2004] für das GKS	41
Abbildung 22:	Schema des Kessels mit Markierungen für die Probenahmestellen Beschreibung der Probenahmestellen (in Richtung des Abgasweges):	42
Abbildung 23:	Schematische Darstellung einiger wichtiger Bindungsformen von Chlor, die am Korrosionsprozess beteiligt sein können	45
Abbildung 24:	Vereinfachter Querschnitt durch die Probenahmesonde	47
Abbildung 25:	Quarzglaskrümmen nach dem Einsatz	50
Abbildung 26:	REM-Aufnahme des porösen Rohres.	51
Abbildung 27:	Probenahmesonden nach Einsatz im 1. und 2. Zug.	52
Abbildung 28:	Aufbau des Probenahmesystems mit neuem, höhenverstellbarem Gestell.	53
Abbildung 29:	Zyklon des Probenahmesystems.	55
Abbildung 30:	Schema des kompletten Probenahmeaufbaus.	55
Abbildung 31:	Synchron-Probenahmeaufbau während einer Messung im ersten (rechts oben) und zweiten (links unten) Zug.	56
Abbildung 32:	Messbereiche der eingesetzten Analyseverfahren.	57
Abbildung 33:	Berner-Niederdruckimpaktor	58
Abbildung 34:	Vergleich der Abgas-Beprobung mit einer Sonde aus Quarzglas- (links) und der PTD-Sonde (rechts)	59
Abbildung 35:	FTIR-Messungen am 23.7.04: Messwerte für CO_2	60
Abbildung 36:	Schema des zweiten Laboraufbaus zur Transmissions-Messung der Probenahmesonde.	62
Abbildung 37:	Körnungskennlinie DMT Staub ISO 12103 A2 fine/2-2006	63
Abbildung 38:	Vergleich der beiden in den Messkampagnen eingesetzten APS-Geräte	64
Abbildung 39:	Simultan-Messung einer Aerosolprobe direkt am Aerosolgenerator	64
Abbildung 40:	Massenkonzentrationsverteilung vor (blau, gelb) und hinter (pink, hellblau) dem Messaufbau	65
Abbildung 41:	Links: Foto der Proben des untersuchten porösen Rohres.	66
Abbildung 42:	REM-Aufnahmen des porösen Rohres.	67
Abbildung 43:	Zählraten der ELPI-Stufen während eines Validierungs-Versuches mit zeitweise ausgeschaltetem Charger des ELPI (2. Zug).	69

Abbildung 44:	Gliederung der Messungen während EFRE-KORR EU13, um die Partikelphase im Routinebetrieb und ihre Reaktion bei Modifikation der Betriebsparameter zu analysieren.	70
Abbildung 45:	Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen	73
Abbildung 46:	Größenfraktionierte chemische Zusammensetzung der Partikel der vier Züge	76
Abbildung 47:	Zusammengefasste Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Hauptfraktionen der Staubproben aus den Zügen 1 - 4	77
Abbildung 48:	Chemische Zusammensetzung der Hauptfraktionen über die Züge.	79
Abbildung 49:	Chlor- und Schwefelgehalte in Abgas- und dazu korrespondierenden Staubproben (Partikel < 10 µm) aus Zug 1 und Zug 2	80
Abbildung 50:	Schema des Versuchs zur Belagsbildung in den Einlass-Krümmern	81
Abbildung 51:	Zeitlicher Verlauf der Massen der relevanten Elemente in den Krümmern.	82
Abbildung 52:	Zeitlicher Verlauf der Elementmassen von Chlor und Schwefel in den Krümmern.	82
Abbildung 53:	Massenkonzentration der Einzelmessungen im 2. Zug	84
Abbildung 54:	Partikelgrößenverteilung bei normalem Betrieb der Anlage	85
Abbildung 55:	Partikelgrößenverteilung über die vier Züge als Massenkonzentration	86
Abbildung 56:	Partikelgrößenverteilung in den vier Zügen als Anzahlkonzentration	87
Abbildung 57:	TM-Aufnahmen der Foliensubstrate einer Berner-Impaktor-Kaskade (2. Zug, MK5)	88
Abbildung 58:	REM-Aufnahmen von Substraten des Berner-Impaktors.	89
Abbildung 59:	TM-Aufnahmen der 6 Siebstufen eines Zykloninhaltes (MK4, 2. Zug)	90
Abbildung 60:	Zykloninhalt aus dem 1. Zug.	91
Abbildung 61:	REM-Aufnahmen des Belages eines Krümmers nach Einsatz im zweiten Zug (obere Reihe) und im dritten Zug (untere Reihe).	91
Abbildung 62:	Umverteilung der Unterwindmengen bei „kurzem Feuer“.	93
Abbildung 63:	Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „kurzem Feuer“ im 2. Zug (links) und 3. Zug (rechts).	94
Abbildung 64:	Änderung der Massenkonzentration bei kurzem Feuer im Vergleich zum Normalbetrieb im zweiten und dritten Zug.	94
Abbildung 65:	Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei kurzem Feuer (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts).	95
Abbildung 66:	Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „reduziertem Rezigas“ im 2. Zug (links) und 3. Zug (rechts).	96
Abbildung 67:	Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei reduziertem Rezigas (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts)	97
Abbildung 68:	3D-Darstellung einer Online-Messung von 3 Rußbläsern mit dem APS am 27.01.2006	98
Abbildung 69:	Abschätzung der Massenkonzentration beim Rußblasen im 3. Zug.	100
Abbildung 70:	Chemische Zusammensetzung der Partikelphase während des Rußblasens im 3. Zug hinter den Überhitzer-Paketen 5 und 6 und der Wärmefalle.	101
Abbildung 71:	Massenbilanz für Überhitzer 5 und 6 und die Wärmefalle	102
Abbildung 72:	SO ₂ - und HCl-Konzentration während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-Pellets (oben: MK5-8 und MK5-9, unten MK5-10 , Messung am Kesselende)	103
Abbildung 73:	Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges (oben: Zug 2, unten: Zug 3) mit Schwefelpellet-Zugabe ins Brennbett.	104
Abbildung 74:	Chemische Zusammensetzung der 4 Haupt-Partikelfraktionen bei Zugabe von Schwefelpellets (links; Mittelwerte der Messungen mit Zugabe von 30 kg/h und 18 kg/h) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts).	105

Abbildung 75:	SO ₂ - und HCl-Verläufe während der Versuche zum Einsatz von SO ₂ als Additiv (Messung am Kesselende)	106
Abbildung 76:	Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges (oben: Zug 2, unten: Zug 3) mit Schwefeldioxid-Zugabe ins Brennbett.	107
Abbildung 77:	Zusammenstellung der Hauptkomponenten der Partikelfractionen bei Zugabe von SO ₂ (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts).	108
Abbildung 78:	Modell der Gesamt-Massebilanz im Kessel, vom Austrag aus dem Brennbett (links), über die 4 Züge und die jeweiligen Messstellen bis zum Abgas am Kesselende (rechts). Konzentrationen an den Messstellen in g/m ³ , Frachten in t/a.	110
Abbildung 79:	Anteil der gasförmigen Natrium- und Kaliumspezies an der Gesamtfracht dieser Elemente	112
Abbildung 80:	Diagramm zur thermischen Koagulation nach [Koch, 1986; vgl. Abbildung 12], ergänzt um die Werte aus den Messungen der Feinfraktion (< 4 µm) der vier Züge. C _v : Volumenkonzentration, X _v : Diameter of average mass. Für Z4 wurde die gleiche Massenkonzentration wie für Z3 angenommen.	114
Abbildung 81:	Depositionsbilanz der Staubfracht, die vor der Wärmefalle ankommt	117
Abbildung 82:	Verbleibende Möglichkeiten um die Abscheidung Chlorid-haltiger Partikel auf Überhitzerrohren zu vermeiden	121
Abbildung 83:	Konzept einer Schadstofffalle (SSF) im Übergang 2.-3. Zug	122
Abbildung 84:	Bild eines 90°-Krümmers aus Quarzglas, nach Einsatz im 2. Zug	124
Abbildung 85:	Partikelgrößenverteilung über die vier Züge als Massenkonzentration	125
Abbildung 86:	Mittlere chemische Zusammensetzung der drei Haupt-Größenfraktionen der Partikelphase in den vier Zügen.	126
Abbildung 87:	Modell der Gesamt-Massebilanz im Kessel, vom Austrag aus dem Brennbett (links), über die 4 Züge und die jeweiligen Messstellen bis zum Abgas am Kesselende (rechts). Konzentrationen an den Messstellen in g/m ³ , Frachten in t/a.	127
Abbildung 88:	Depositionsbilanz innerhalb Wärmefalle, ÜH5 und ÜH6 der Staubfracht, die vor der Wärmefalle ankommt	128
Abbildung 89:	Einzelmessungen der Messstellen im 1. Zug, 3. Zug und 4. Zug	137
Abbildung 90:	Mittlere chemische Zusammensetzung der vier Hauptfraktionen < 1 µm, 1 – 20 µm, > 20 µm und Inhalt des Einlasskrümmers der vier Züge, dargestellt als Massenkonzentrationen	138
Abbildung 91:	Einzelmessungen vom Rußblasen und Vergleich mit dem Normalbetrieb.	139
Abbildung 92:	Schwefelpellets: Einzelmessungen im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (links) und der nächstgelegenen Einzelmessung des Normalbetriebes (01.08.2006, rechts)	140
Abbildung 93:	Darstellung der Einzelmessungen vom 03.08.2006 mit Schwefeldioxid-Zugabe ins Brennbett	141
Abbildung 89:	Zusammenfassende Darstellung des im Projekt-Cluster aufgestellten Korrosionsmodells.	142

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Derzeit diskutierte Korrosionsmodelle (vgl. [Warnecke, 2004])	10
Tabelle 2:	Transferfaktoren für die Freisetzung einiger Abfallinhaltsstoffe in der Feuerung [Warnecke, 2005]	15
Tabelle 3:	Übersicht zu den Messkampagnen	43
Tabelle 4:	Volumenströme der Verbrennungsluftzufuhr und des Rezirkulationsgases in m ³ /h	44
Tabelle 5:	Korrekturfaktoren bei APS-Messungen als Ergebnis aus den Validierungsversuchen.	66
Tabelle 6:	Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen.	73
Tabelle 7:	Korrelationskoeffizient r nach Pearson von fünf Partikel-Größenfraktionen mit dem Krümmerinhalt des jeweiligen Zuges	78
Tabelle 8:	Schwefel- und Chloranteil an der Gesamtfracht in den vier Zügen	80
Tabelle 9:	Luftverteilung im Normalbetrieb und für „kurzes Feuer“	92
Tabelle 10:	Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Rußblasen-Netto-Zusammensetzung.	101
Tabelle 11:	Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Schwefelpellets-Messung.	104
Tabelle 12:	Entwicklung der Feinfraktion über die Züge.	112
Tabelle 13:	Agglomeration auf den doppelten Durchmesser in den Zügen	113
Tabelle 14:	Massenkonzentrationen von Fein- und Grobfraktion über die Züge (g/m ³) und zugehörige jährliche Staubmenge (t/a)	115
Tabelle 15:	Abschätzung des deponierten Anteils der Gesamt-Staubfracht auf der Wärmefalle und den Überhitzer-Paketen	116
Tabelle 16:	Sammlung von Phänomenen zum Korrosionsverhalten von MVA	118

Anhang

Anhang 1

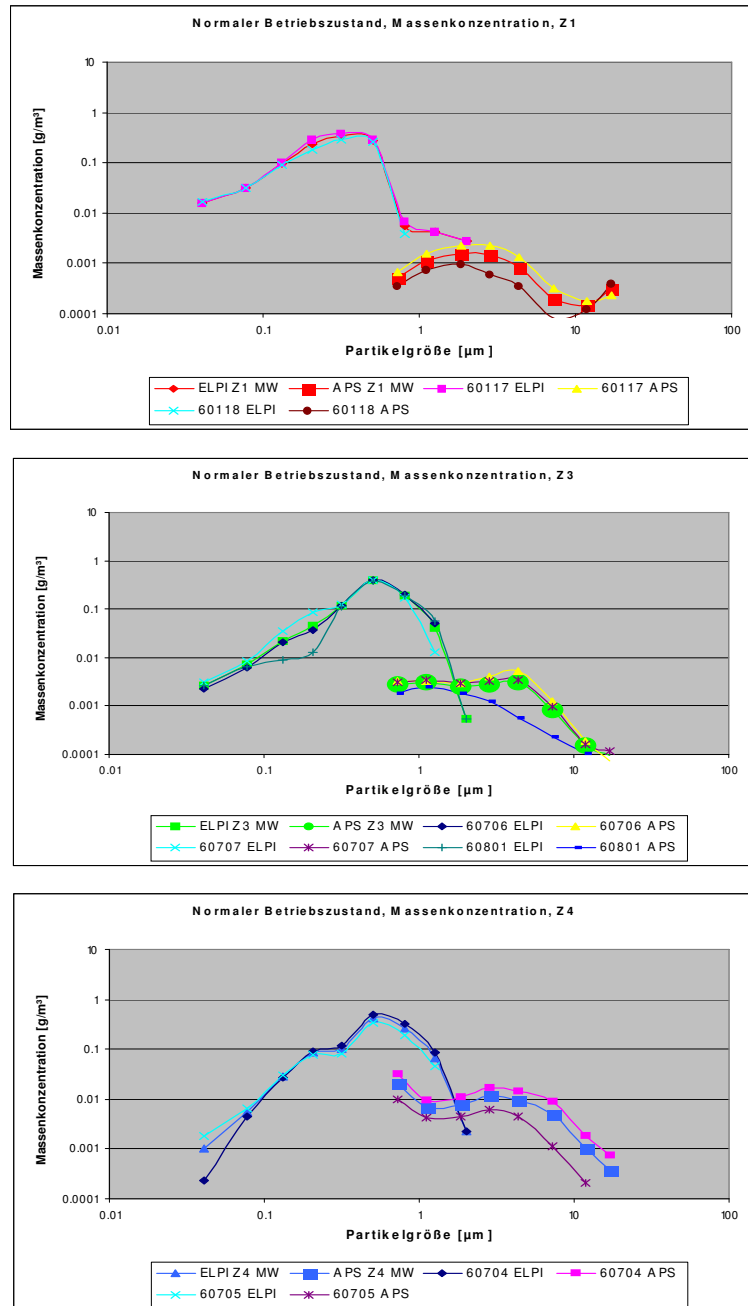


Abbildung 90: Einzelmessungen der Messstellen im 1. Zug, 3. Zug und 4. Zug

Anhang 2

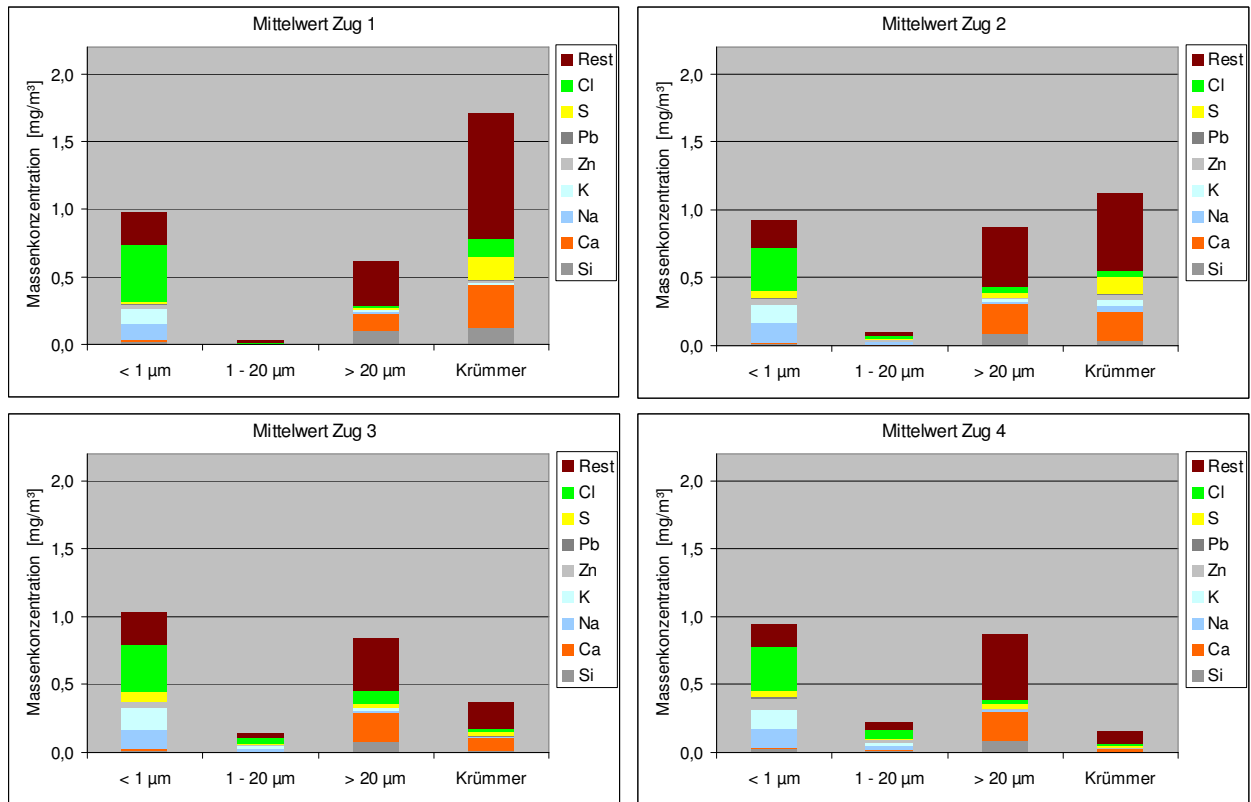


Abbildung 91: Mittlere chemische Zusammensetzung der vier Hauptfraktionen $< 1 \mu\text{m}$, $1 - 20 \mu\text{m}$, $> 20 \mu\text{m}$ und Inhalt des Einlasskrümmers der vier Züge, dargestellt als Massenkonzentrationen

Anhang 3

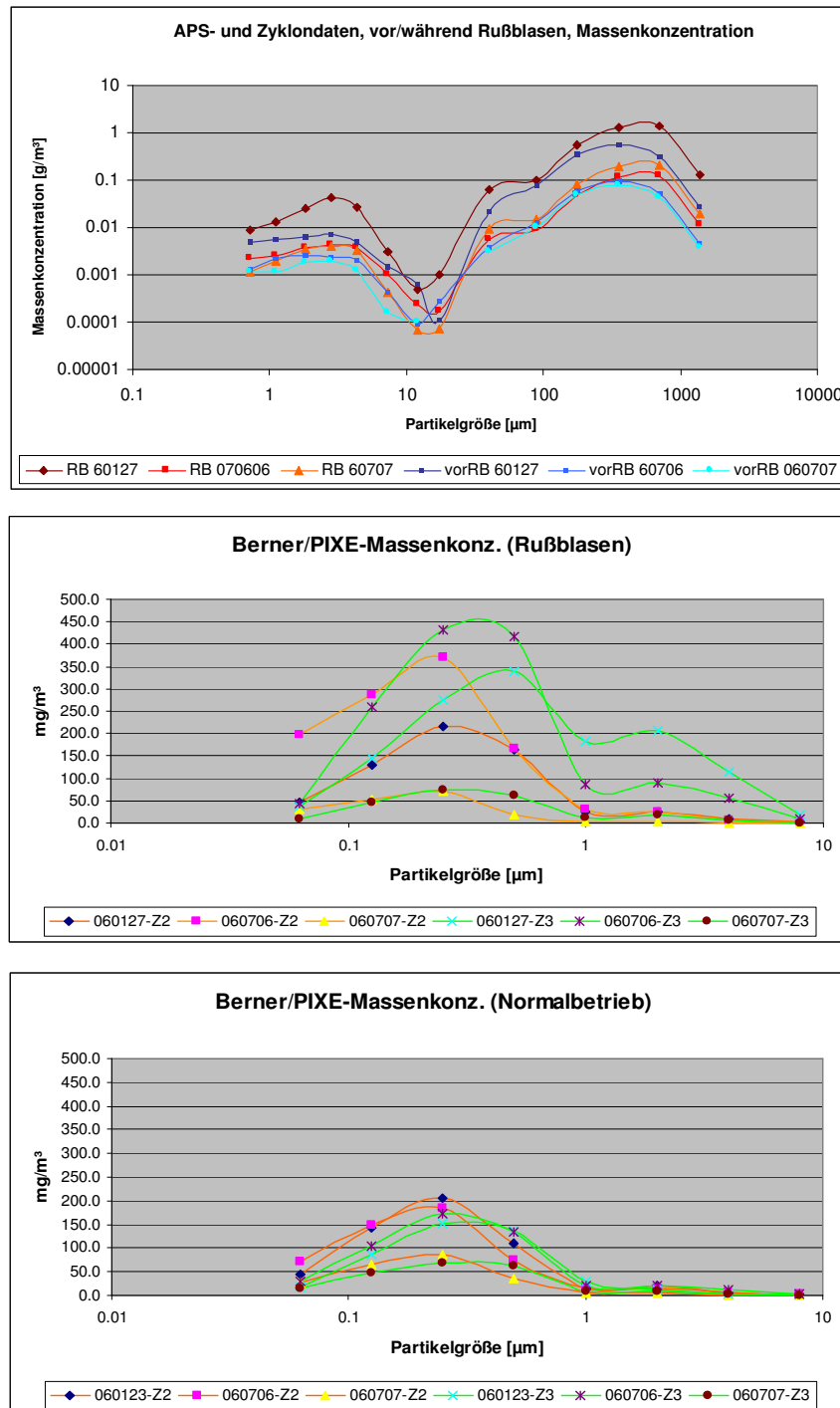


Abbildung 92: Einzelmessungen vom Rußblasen und Vergleich mit dem Normalbetrieb. Oben: APS- und Zyklonwerte der Massenkonzentration der 3 Rußblasen-Messungen (andere Teilung der x-Achse als bei den unteren Graphen!) Mitte: geschätzte Massenkonzentration während Rußblasen nach Auswertung der PIXE-Analysen der Berner-Impaktorsubstrate Unten: geschätzte Massenkonzentration während Normalbetrieb nach Auswertung der PIXE-Analyse der Berner-Impaktorsubstrate

Anhang 4

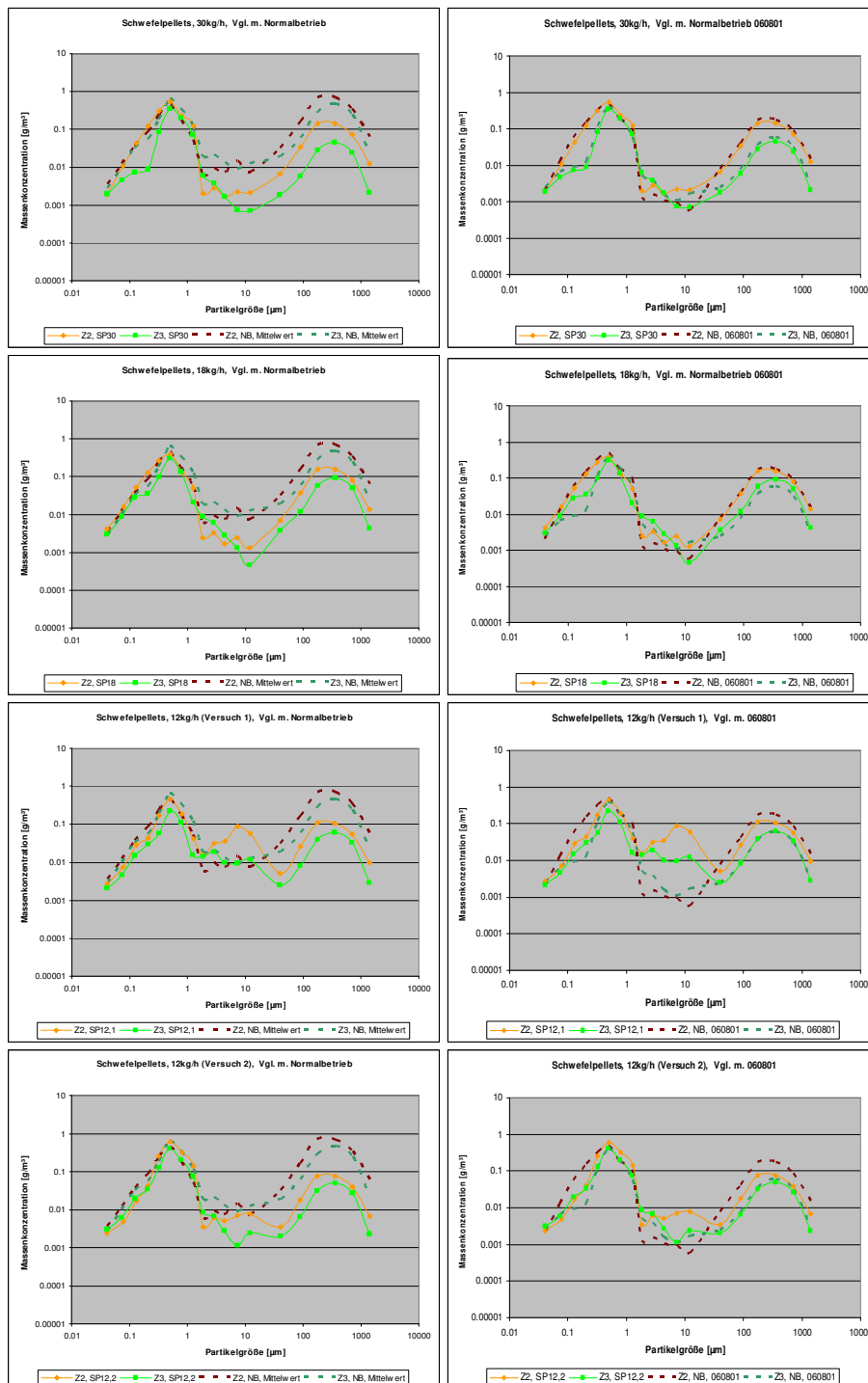


Abbildung 93: Schwefelpellets: Einzelmessungen im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (links) und der nächstgelegenen Einzelmessung des Normalbetriebes (01.08.2006, rechts)

Anhang 5

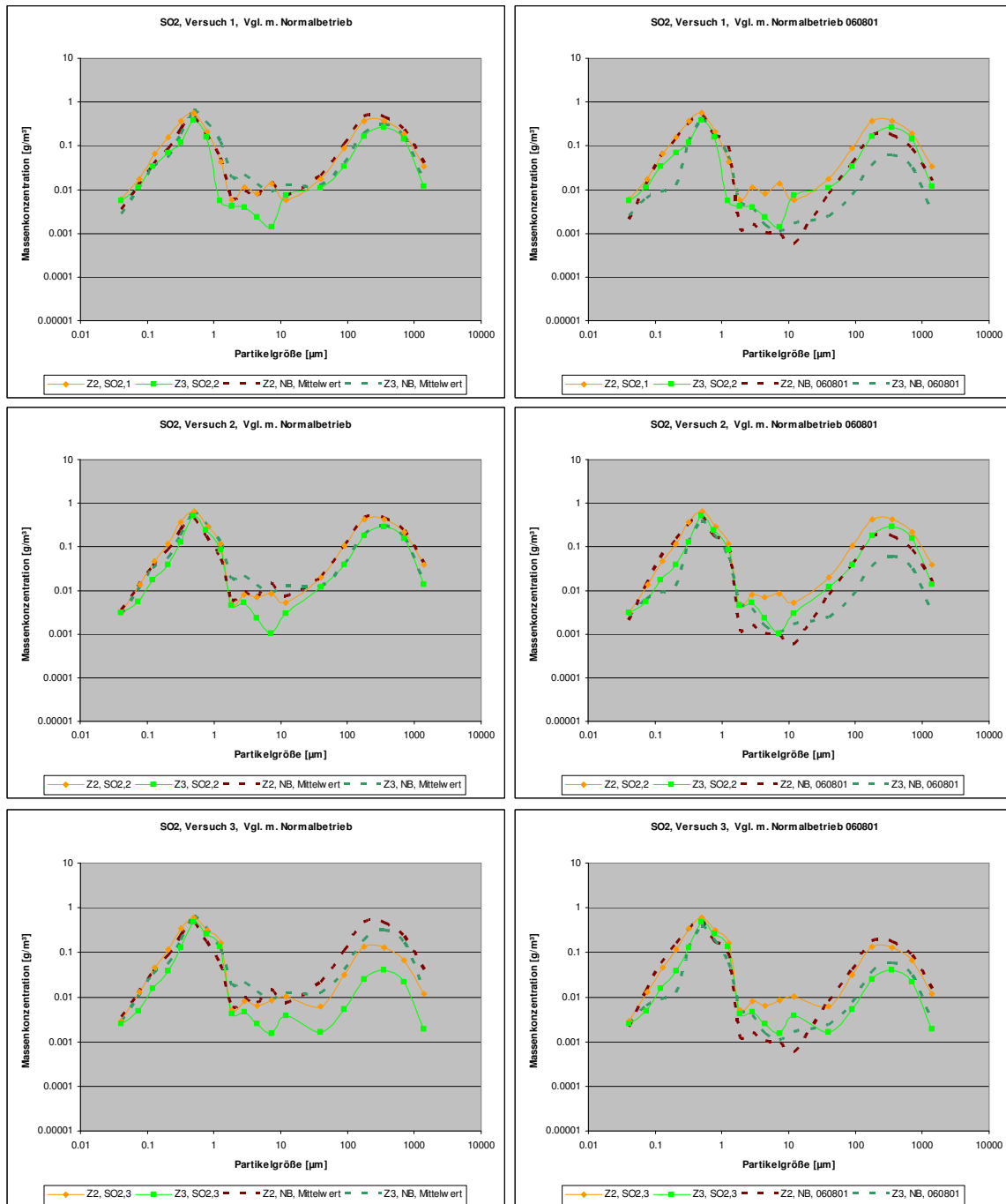


Abbildung 94: Darstellung der Einzelmessungen vom 03.08.2006 mit Schwefeldioxid-Zugabe ins Brennbett
 Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (links) und der zeitlich nahesten Einzelmessung Normalbetrieb vom 01.08.2006 (rechts)

Anhang 6

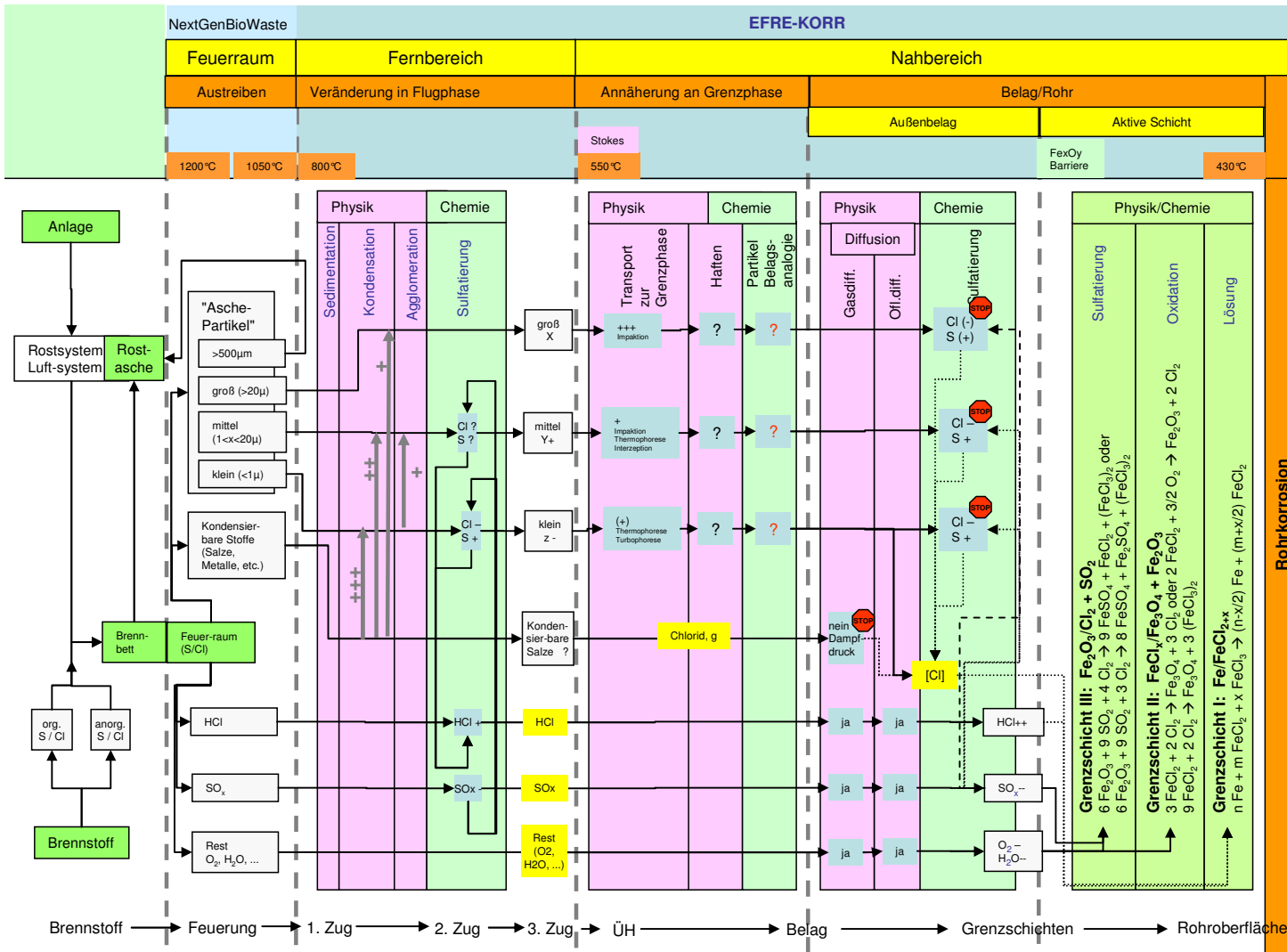


Abbildung 95: Zusammenfassende Darstellung des im Projekt-Cluster aufgestellten Korrosionsmodells
 Dargestellt wird die physikalische und chemische Entwicklung, vom Brennbett (links), über den Weg durch den Kessel (Mitte, links) auf die Belagsoberfläche (Mitte), und durch den Belag der Überhitzerrohre (Mitte, rechts) bis zur Rohroberfläche (rechts).