

Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum

Thomas Marzi, Ragnar Warnecke

VDI

Wissensforum

*Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik
und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen*
Würzburg 25.-26.4.2006



Fraunhofer
Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT



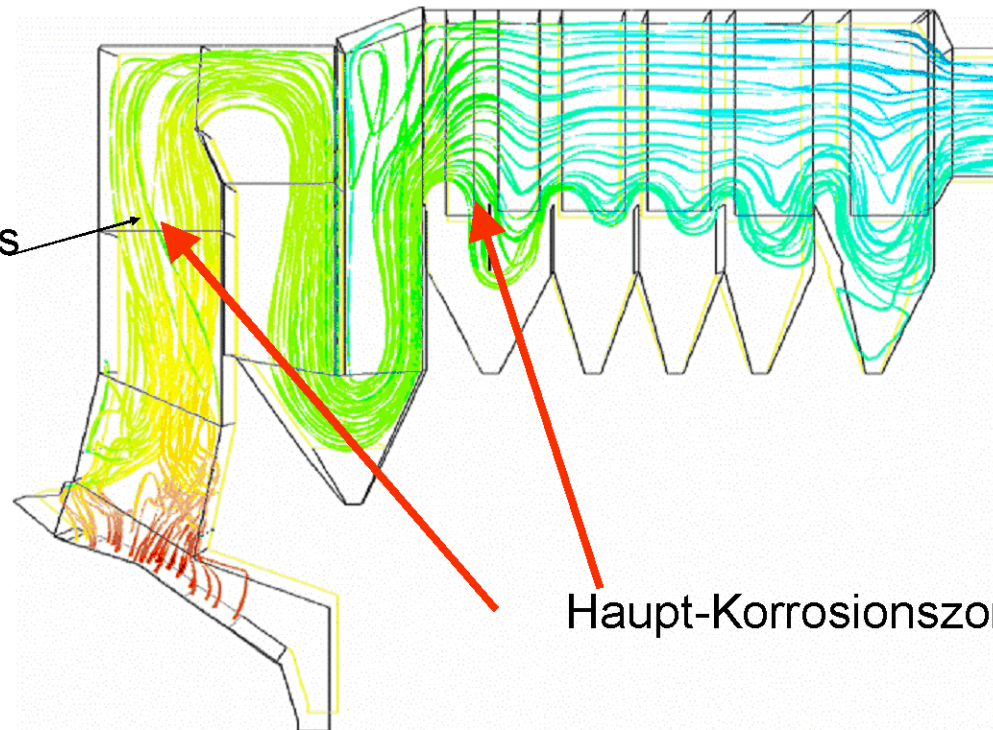
Inhalt



1. Korrosionsmechanismen und Korrosionsphasen
2. Freisetzung korrosionsrelevanter Elemente aus Brennstoffen
 - 2.1 Heizwertfreisetzung im Brennbett
 - 2.2 Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen
3. Vorgesehene Untersuchungen an realen Abfallfraktionen
4. Zusammenfassung und Ausblick

Korrosion in Abfallverbrennungsanlagen

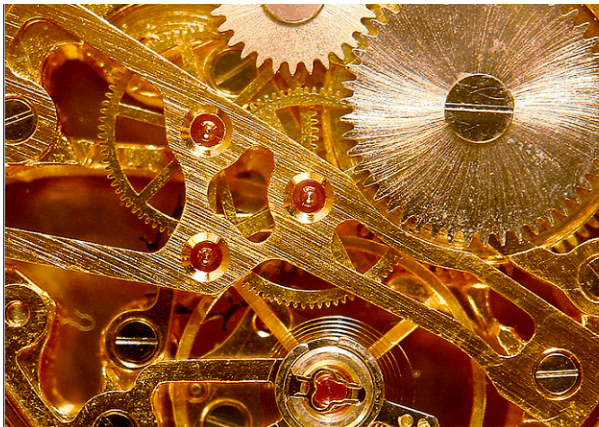
Ende des Feuerfestsystems



Haupt-Korrosionszonen



Korrosionsmechanismen

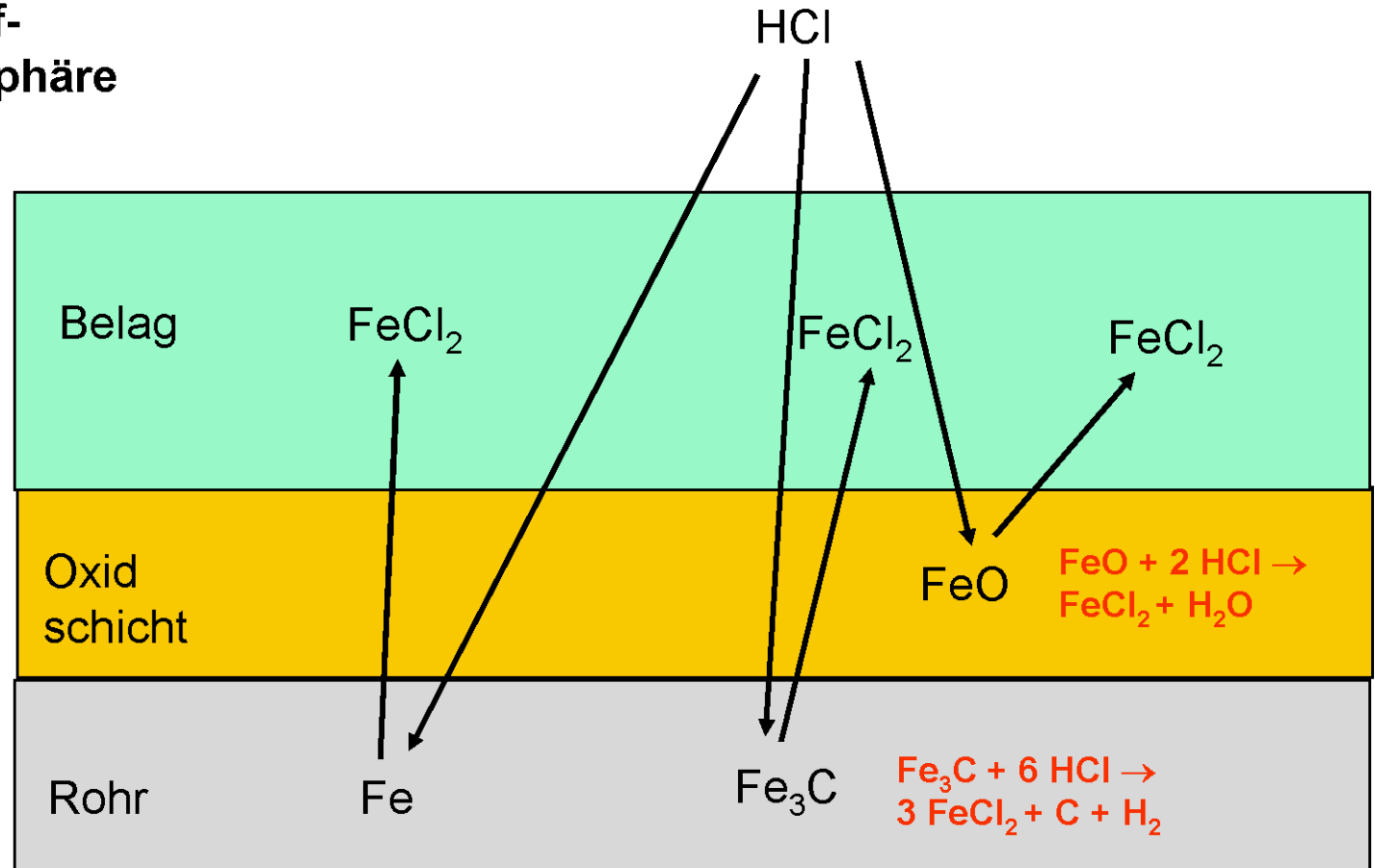


- Korrosion in sauerstoffarmer Rauchgasatmosphäre
- Korrosion unter Beteiligung von Alkaliverbindungen
 - Salzsäurekorrosion
 - Hochtemperatur-Chlorkorrosion



Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Korrosion in sauerstoff- armer Rauchgasatmosphäre



Quelle: Bachhiesel et.al.,
Mitverbrennung von
Sekundärbrennstoffen, Forschung
im Verbund Schriftenreihe Band
73, Wien 2001

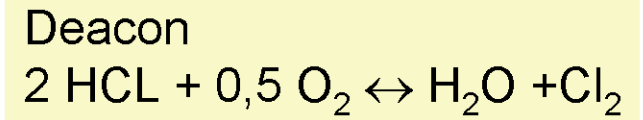


Fraunhofer
Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT

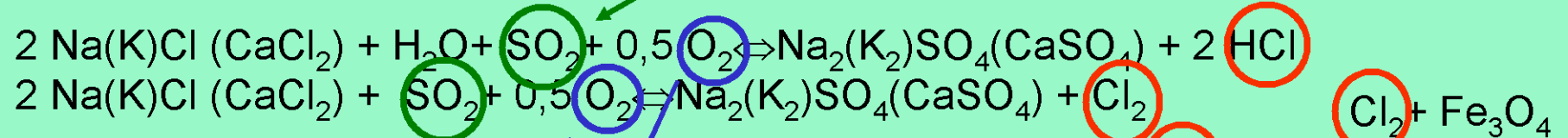


Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

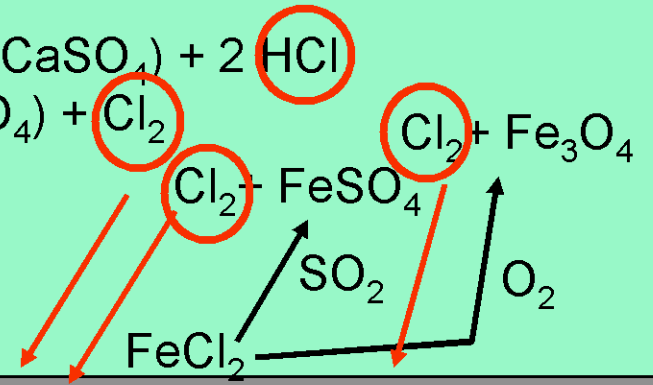
Hochtemperatur Chlorkorrosion



Mischsalze (Sulfate, Chloride, Silikate)



lokal reduktive Bedingungen

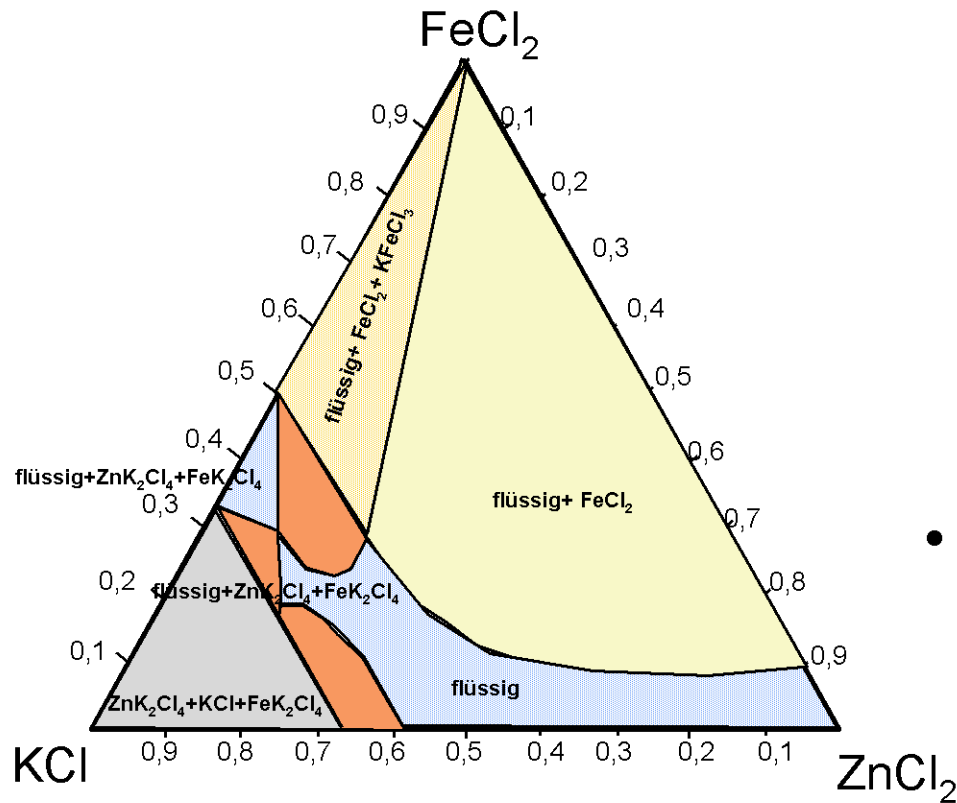


Korrosionsfront

Rohrwand

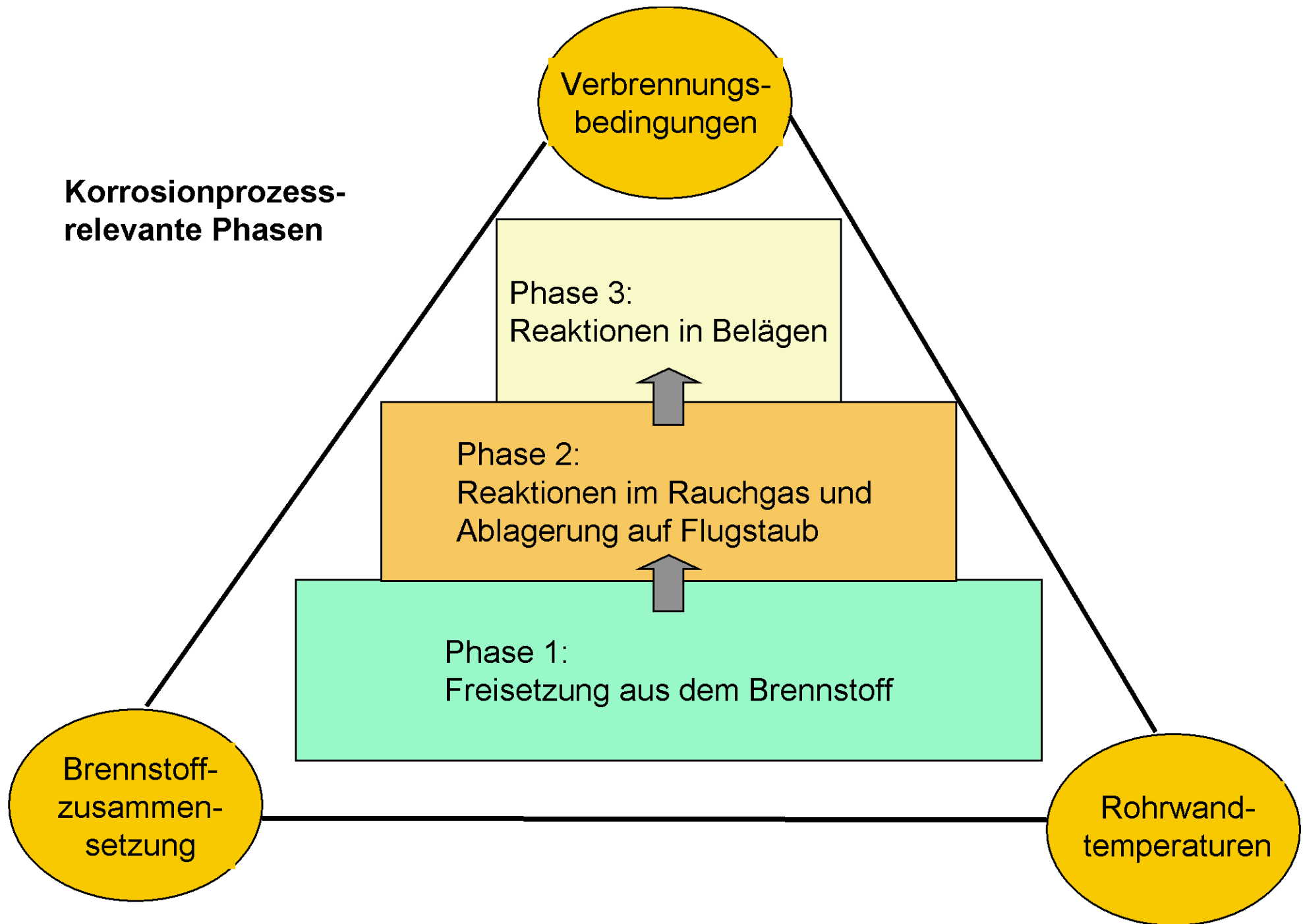


Salzschmelzenkorrosion



- Korrosionsmechanismen unter geschmolzenen Chloriden und Sulfaten
 - Phasengrenze: Metall/Schmelze:
Auflösung Metall durch Schmelze:
 $\text{Fe} + \text{Cl}_{2(\text{gelöst})} \rightleftharpoons \text{FeCl}_{2(\text{gelöst})}$
 - Phasengrenze: Schmelze/ Rauchgas:
Kristallisation gelöster Komponenten
 $\text{FeCl}_{2(\text{gelöst})} + 1,5 \text{O}_{2(\text{gasf./gel})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_{2(\text{gel})}$
- Bildung tiefschmelzender chloridhaltiger Eutektika (KCl, ZnCl₂ und Metallchloride)





Freisetzung aus dem Brennstoff



- Thermische Bedingungen im Brennbett
- Dampfdruck einzelner Spezies
- Kenntnisse über Summenparameter: Chlor-, Schwefel, Alkali- und Erdalkaligehalt
- Bestimmungsmethoden für Chlor und Schwefel
 - Quarzrohr DIN EN 24 260
 - Wasserstoff/Sauerstoffflamme nach Wickbold- DIN 51408-1
 - Kalorimeter: Bestimmung im Quarzrohr (DIN EN 15482-Entwurf)



Reaktionen im Rauchgas

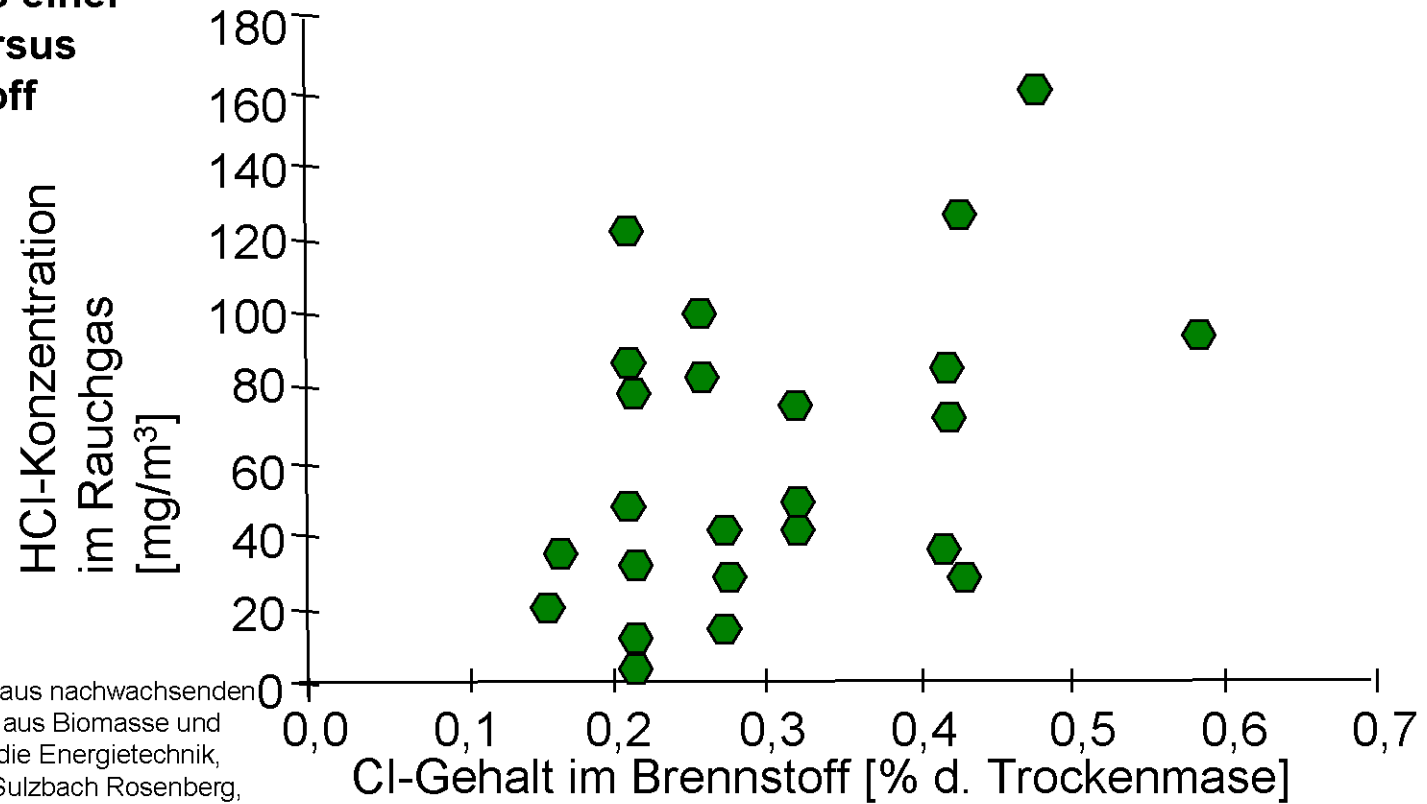


- Reaktion von Chloriden zu Sulfaten
- Kondensation/ Desublimation/Koagulation
 - Bildung von Aerosolen (Anreicherung von Chloriden in kleinen Partikeln)
 - Kondensation/Desublimation führt zu relativ hohen Anteilen von Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$
 - Abscheidung auf Dampferzeuger
- Aerosolbildung wird u.a. beeinflusst durch
 - Zusammensetzung der Rauchgase
 - Strömungsprozesse
 - Feuerraum und Kesselgeometrie beeinflusst. Insgesamt sind Feuerungstyp, Dampferzeugerkonzept, Feuerführung und Brennstoff von Bedeutung



Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelgehalt

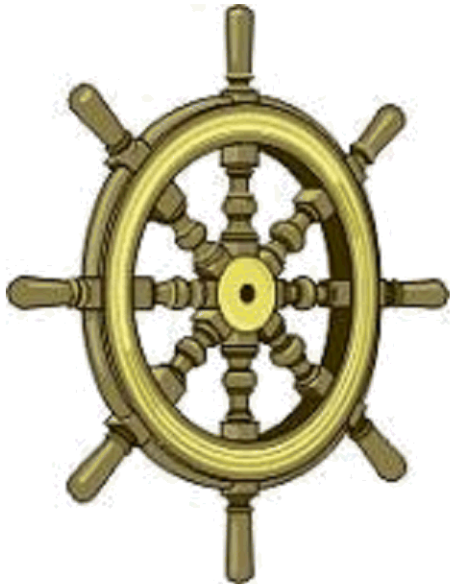
Chlor im Rauchgas einer Strohfeuerung- versus Cl-Gehalt Brennstoff



Quelle: A. Vetter, T. Hering, Energie aus nachwachsenden Rohstoffen, in: M. Faulstich, Energie aus Biomasse und Abfall, Verfahren und Werkstoffe für die Energietechnik, Band 1, Förster Druck und Service Sulzbach Rosenberg, ISBN 3-9810391-0-6, S. 25 ff



Einflussgrößen für die Freisetzung aus Brennstoffen

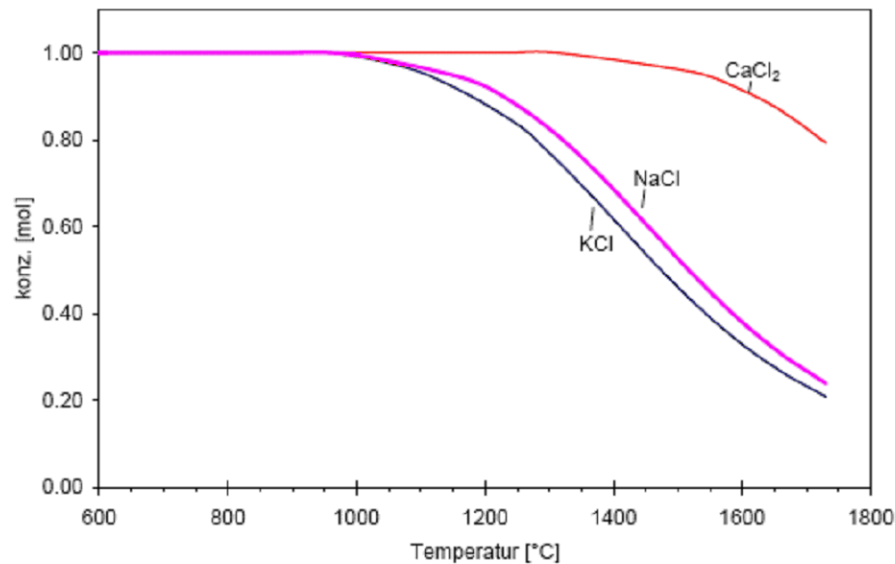


- Temperaturprofil
- Strömungsprofil
- Kinetik, Diffusion, Verweilzeit
- Dampfdrücke
- Bindungsform
 - organisch gebundenes Chlor
 - anorganisch gebundenes Chlor
 - silikatische Bindung
 - Chloride

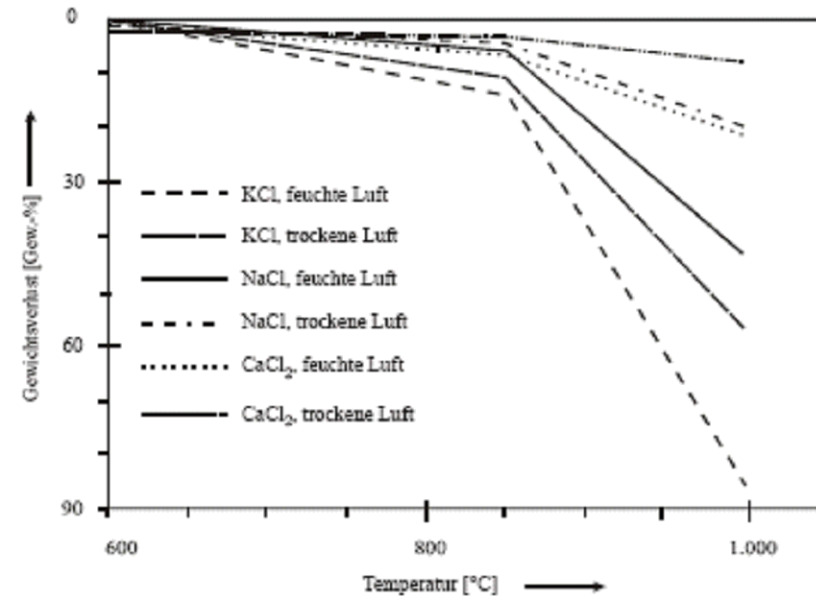


Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Masseverlust von Alkali- und Erdalkalichloriden



berechnet-trocken



experimentelle Größen

aus: Bachhiesl, M. et al., *Untersuchungen zur thermischen Verwertung von Biomasse und heizwertreichen Abfallfraktionen als Sekundärbrennstoffe in Wärmekraftwerken*, Schriftenreihe der Forschung im Verbund Nr. 73, Oktober 2001



Chlor in unterschiedlichen Brennstoffen

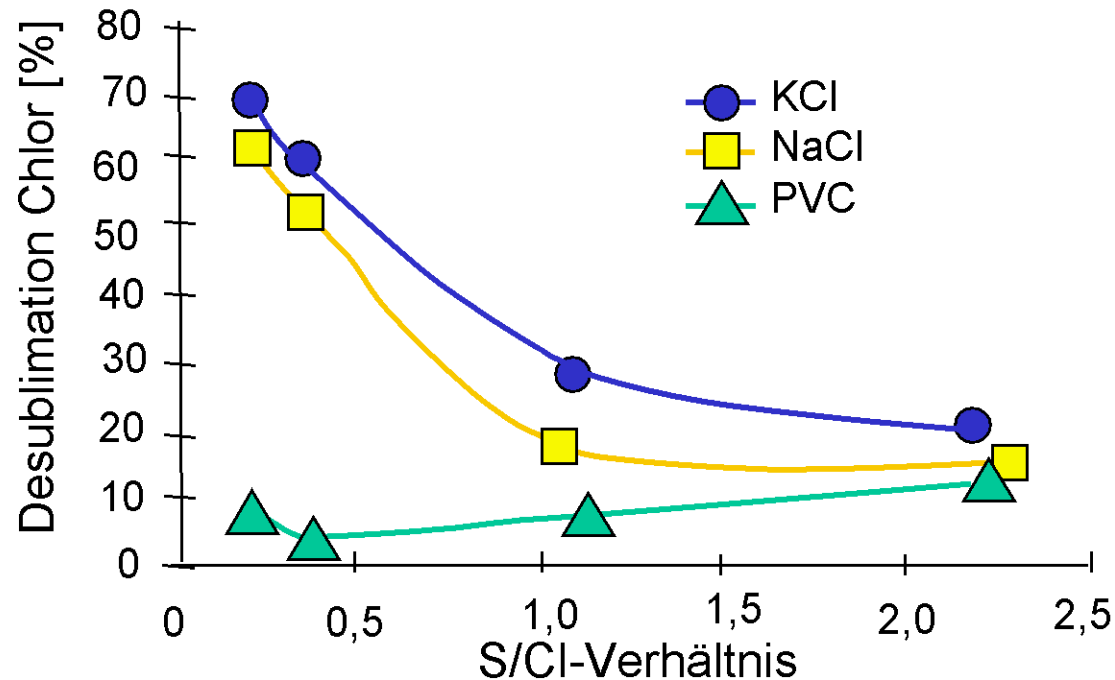


aus: Bachhiesl, M. et al., *Untersuchungen zur thermischen Verwertung von Biomasse und heizwertreichen Abfallfraktionen als Sekundärbrennstoffe in Wärmekraftwerken*, Schriftenreihe der Forschung im Verbund Nr. 73, Oktober 2001

- Tiermehl
 - anorganisch gebundenes Chlor \Rightarrow nur teilweise Überführung in die Gasphase (36% bei 100°C)
- Kunststoffhaltiger Textilabfall
 - organisch gebundenes Chlor \Rightarrow nahezu vollständige Überführung bei 600°C in die Gasphase
- Kunststofffraktion aus Elektroschrottbereich
 - hoher Si-Anteil, Chlor wird in silikatische Matrix eingebunden
- Kunststoffreicher Gewerbemüll
 - Stärkerer Verbleib in der Asche bei höherer Temperatur, Einbindung durch Si und Ca



Einfluss S/Cl-Verhältnis



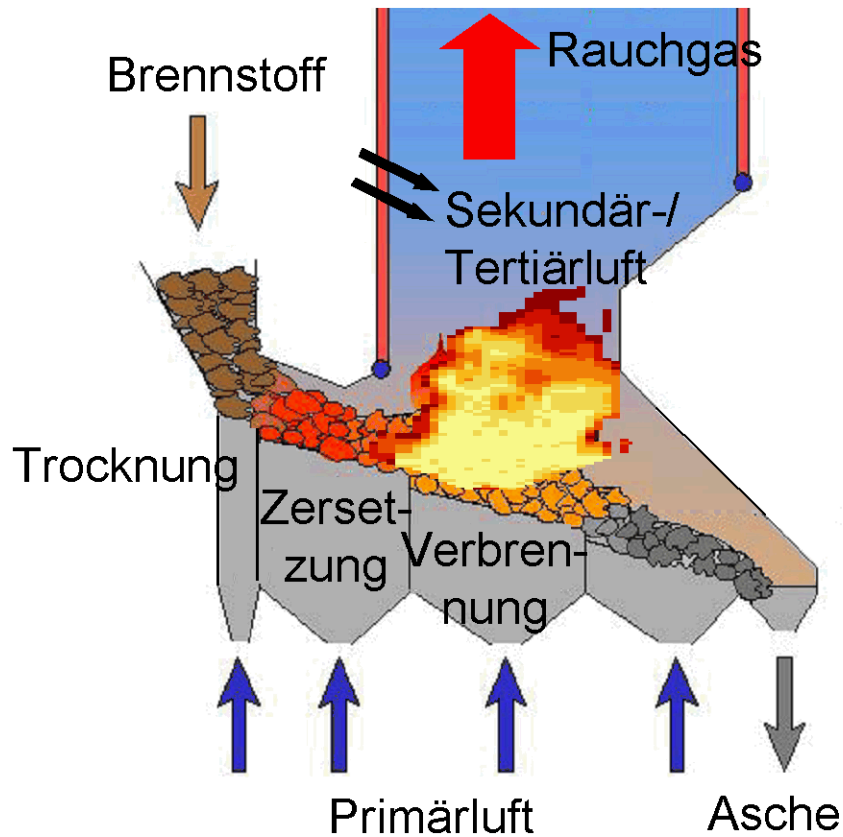
- Verbrennungsversuche in unterschiedlichen Temperaturbereichen
- S-Gehalt beeinflusst die Freisetzungsrate von Chlor
 - hohes S/Cl-Verhältnis
⇒ Cl ins Rauchgas
 - niedriges S/Cl-Verhältnis
⇒ Cl in Stäube und Beläge

Aus: Schirmer, M.: *Freisetzungverhalten von Chlor unter Berücksichtigung von Schwefel- und Alkaligehalt*, 10. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung, Berlin, 2005, S. 295-306



Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

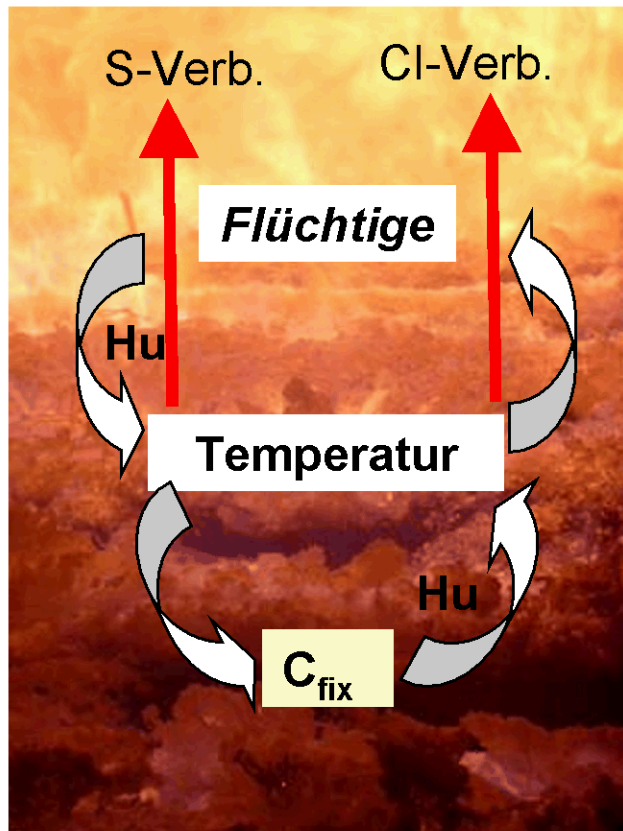
Rostmodelle



- Rostmodelle u.a. durch GKS, LUAT, LEAT und Umsicht
- bisher aufbauend auf elementarer Brennstoffzusammensetzung
- Kopplung mit detaillierten experimentellen Daten



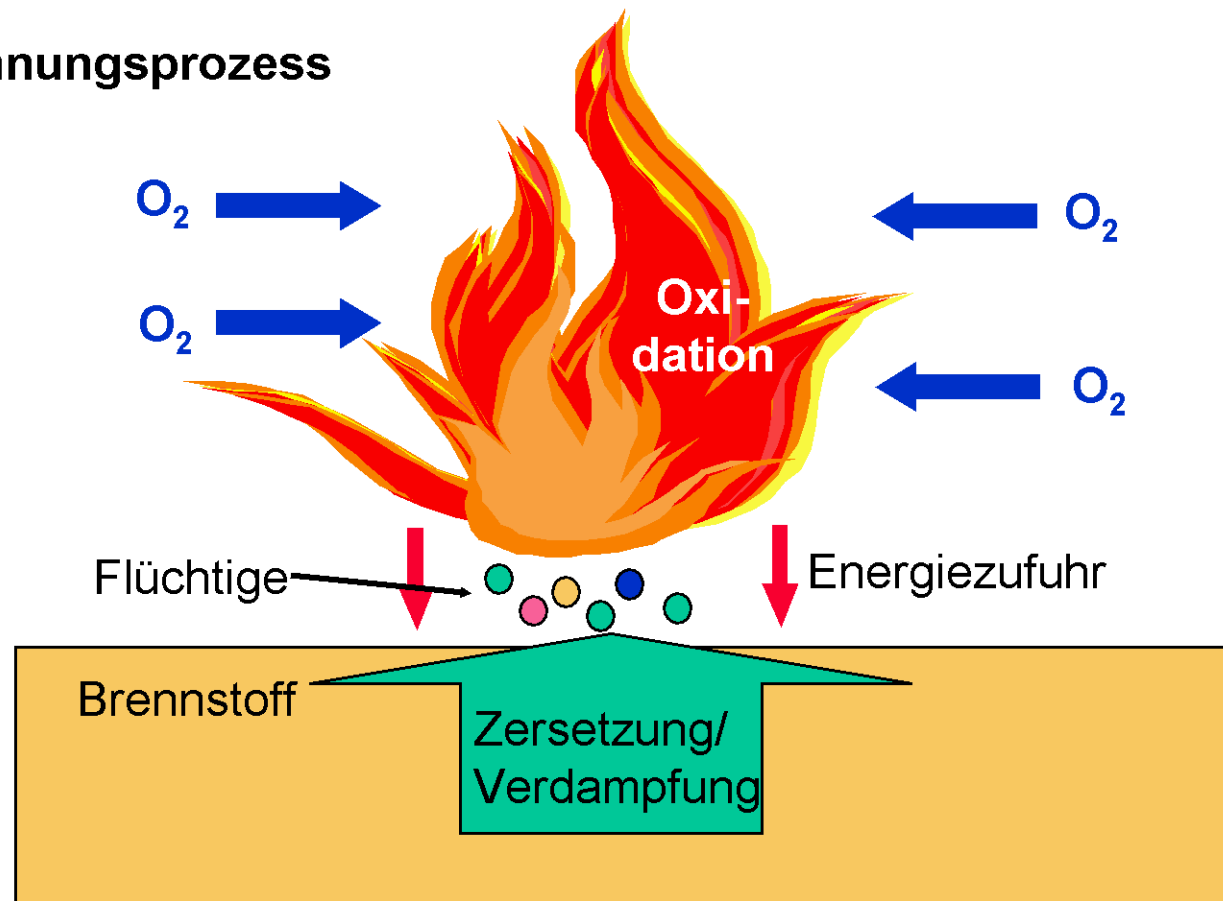
Untersuchungsziel



- Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen
 - Temperaturabhängige Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen
 - Temperaturverteilung im Brennbett
 - Heizwert
 - flüchtiger Komponenten
 - C_{fix}



Der Verbrennungsprozess



Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Messprinzip



» c_{fix} , Asche«

Freisetzung flüchtiger Stoffe

»Flüchtige«

vollständige Oxidation der flüchtigen Stoffe

CO_2 , N_2 , H_2O

Detektion Verbrennungsprodukte

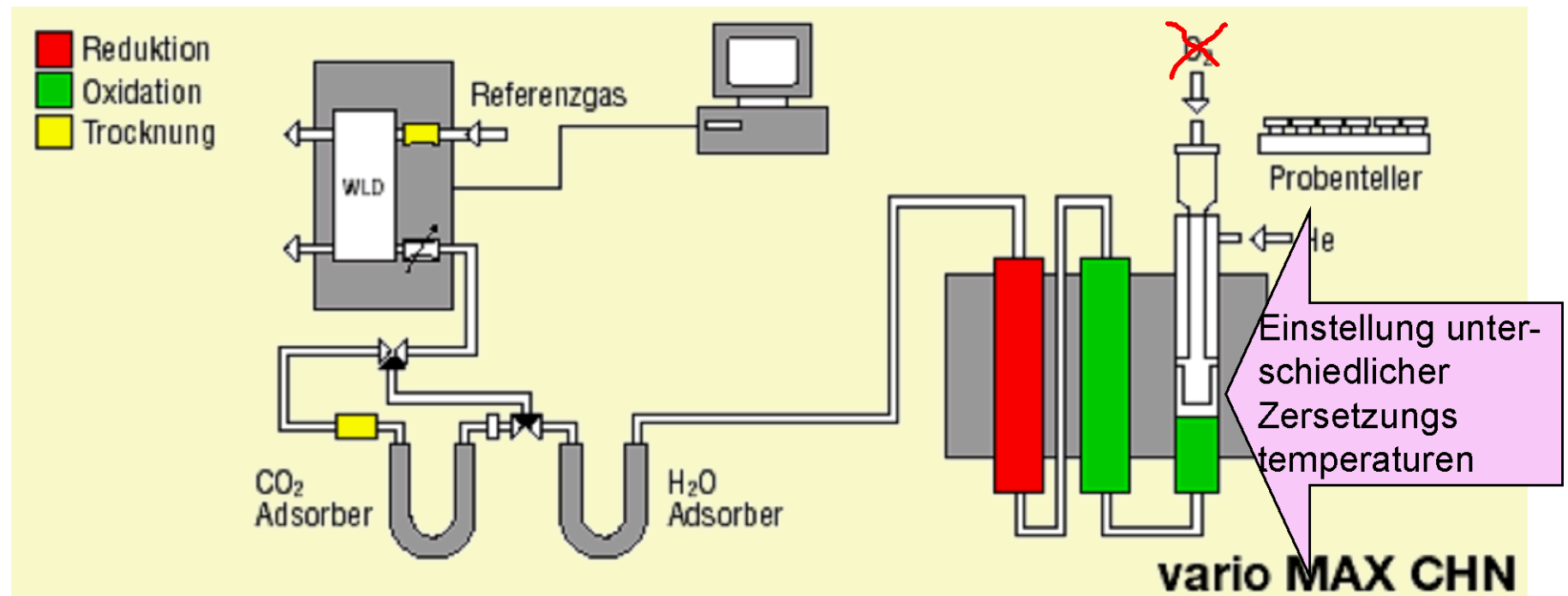
Zusammensetzung und Heizwert der »Flüchtigen«

temperaturabhängiges Freisetzungsprofil (»Fingerprint«)



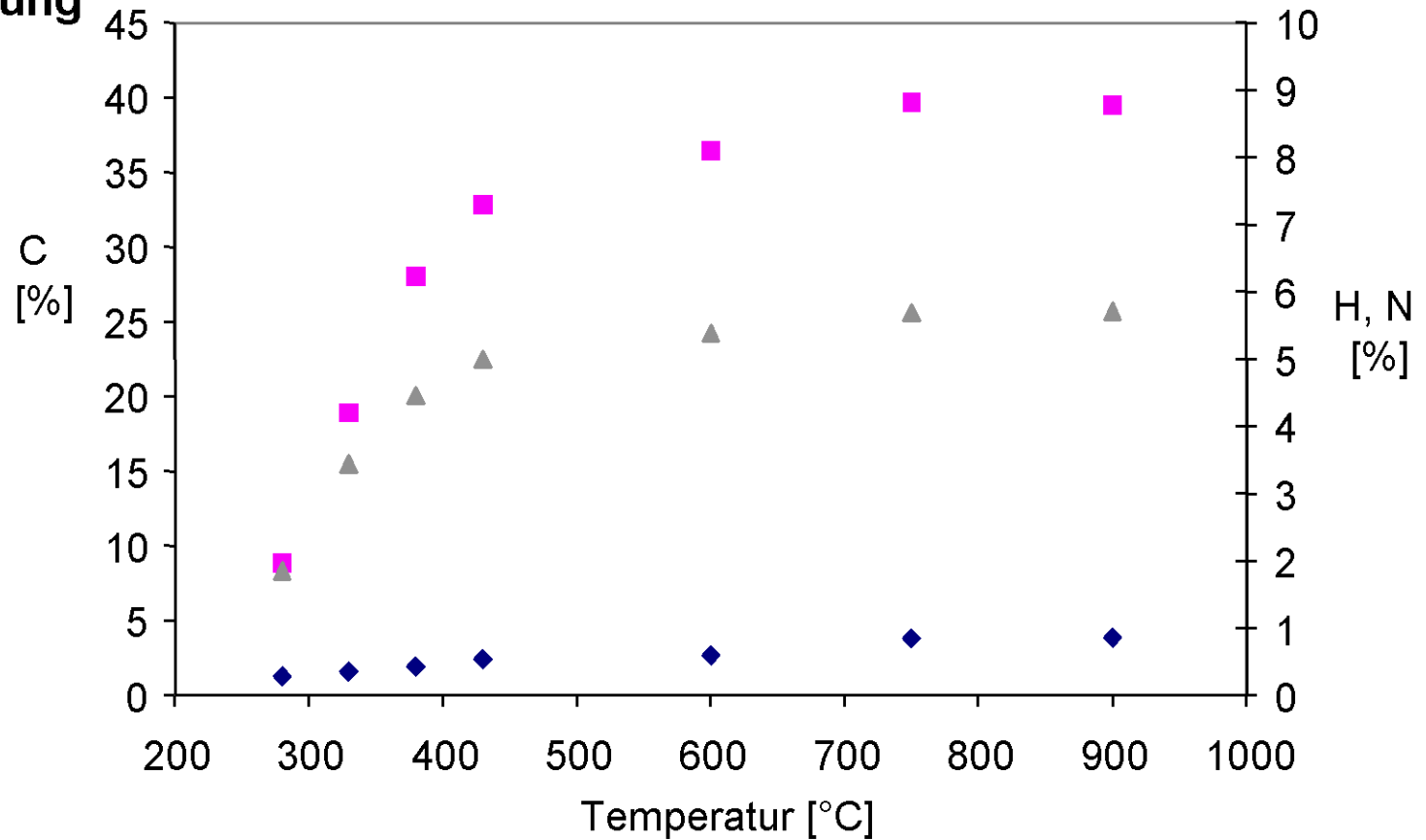
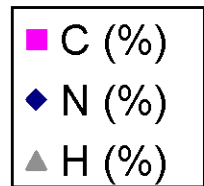
Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Messmethode



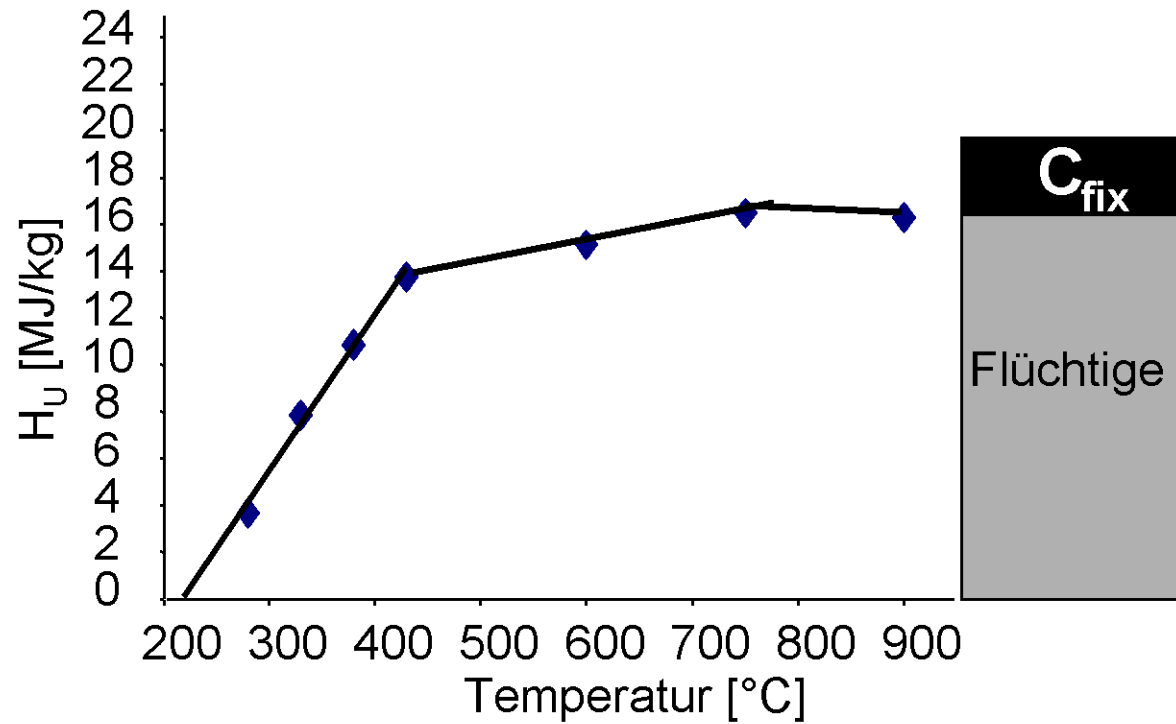
Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Zusammensetzung
»Flüchtige«-
Gewerbeabfall



Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Brennstoff
Gewerbeabfall

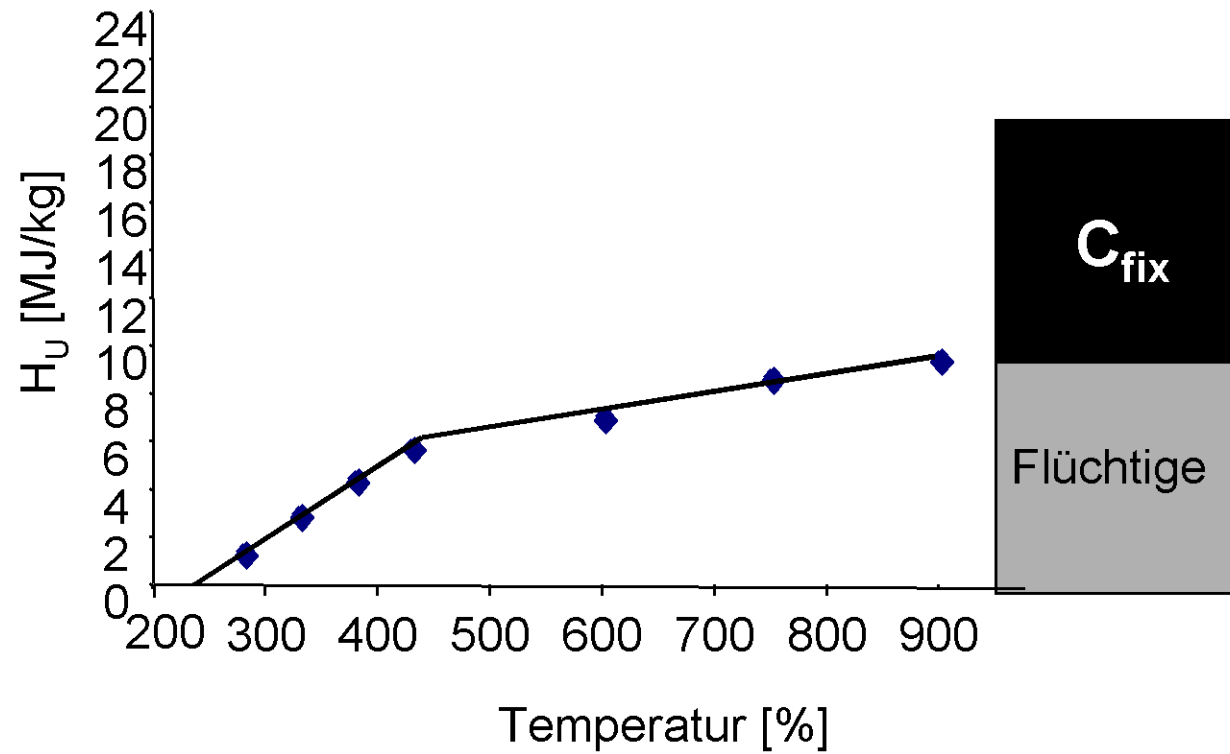


Fraunhofer
Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT



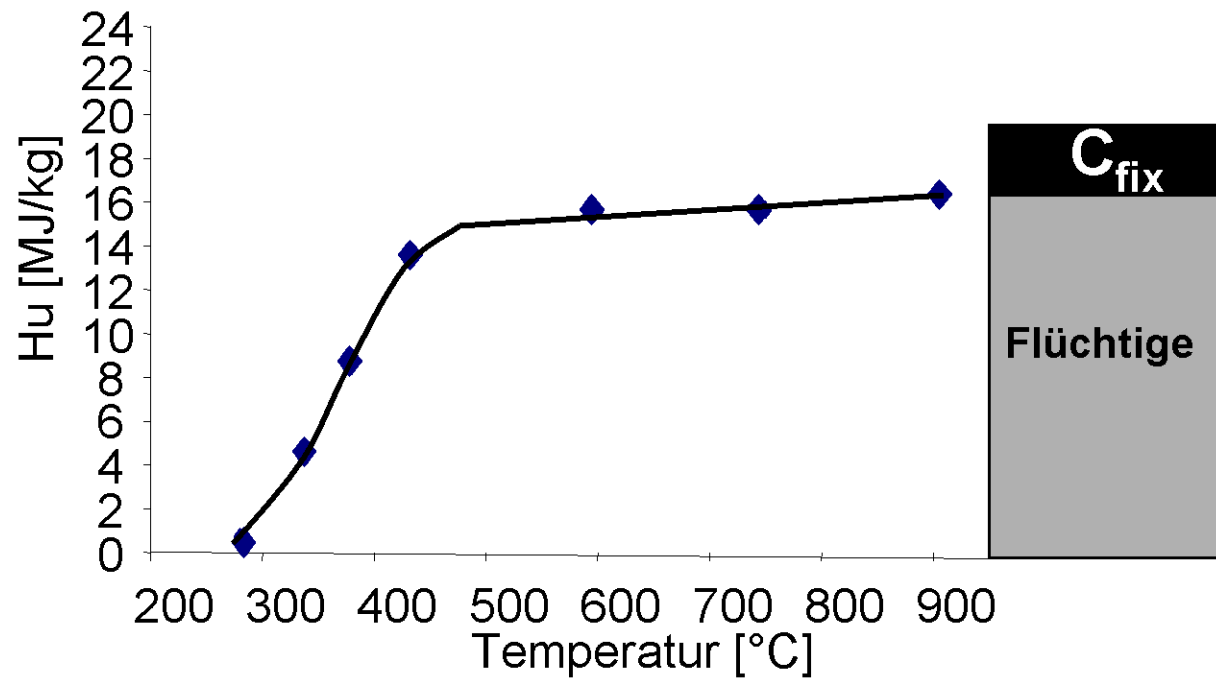
Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Brennstoff
Braunkohle



Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Brennstoff
Schredderleichtfraktion

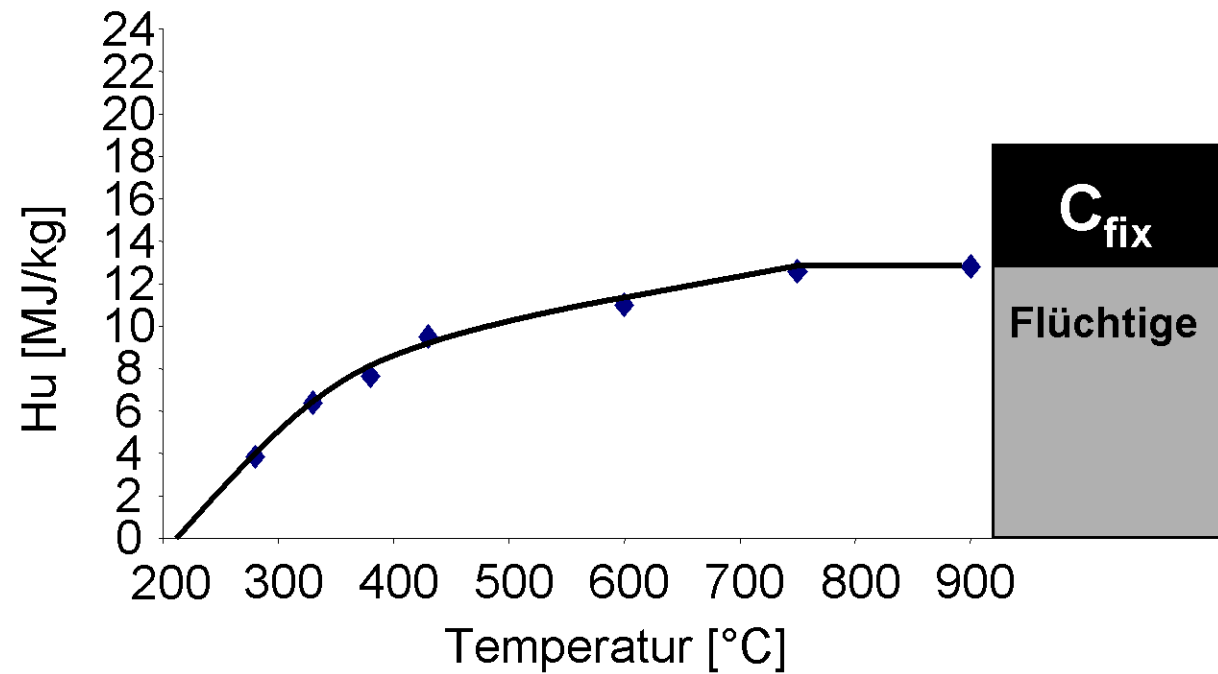


Fraunhofer Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT



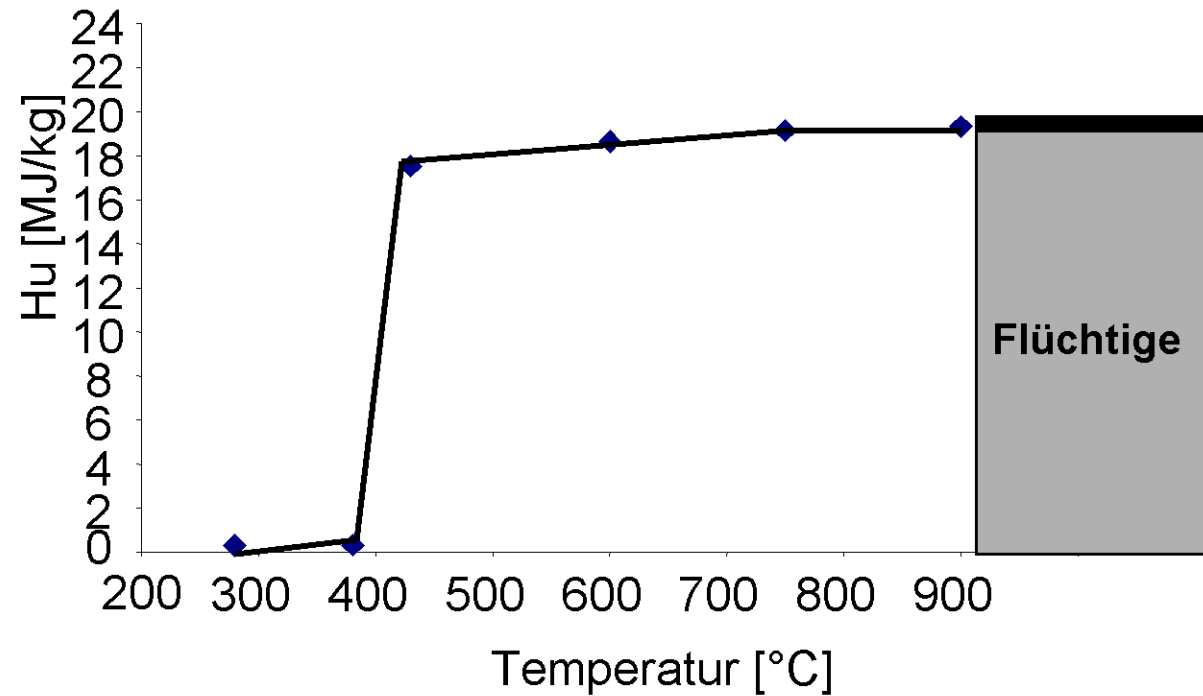
Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

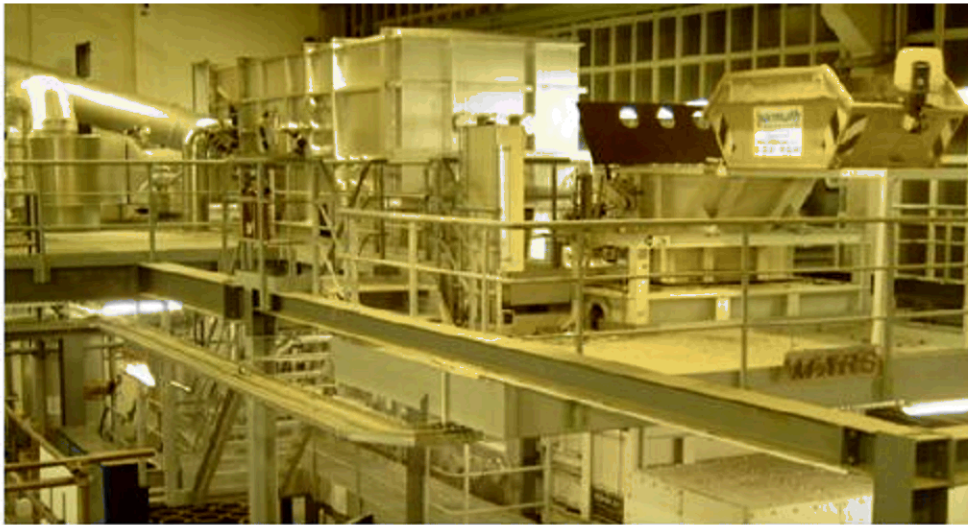
Brennstoff- Holz



Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Brennstoff- Polyamid

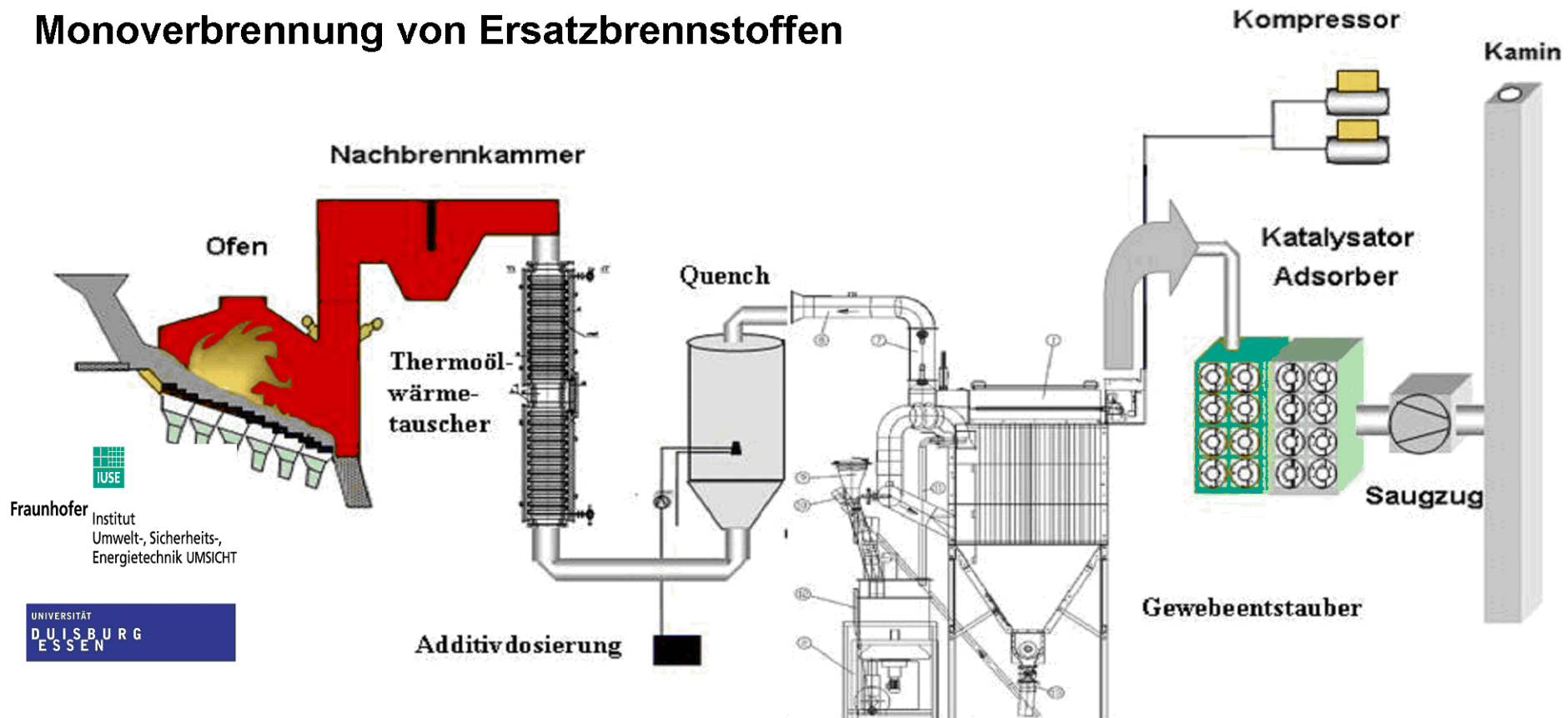




Versuchsanlage MARS® (Fraunhofer UMSICHT/ LUAT)

Technische Daten der Versuchsanlage:
 Wassergekühlter Vorschubrost und
 Gleichstromfeuerung
 Durchsatz ca. 450 kg/h
 Heizwert von 8 000 bis 16 000 kJ/kg
 thermische Leistung < 1 MW

Monoverbrennung von Ersatzbrennstoffen



Fraunhofer
 Institut
 Umwelt-, Sicherheits-,
 Energietechnik UMSICHT

UNIVERSITÄT
 DUISBURG
 ESSEN

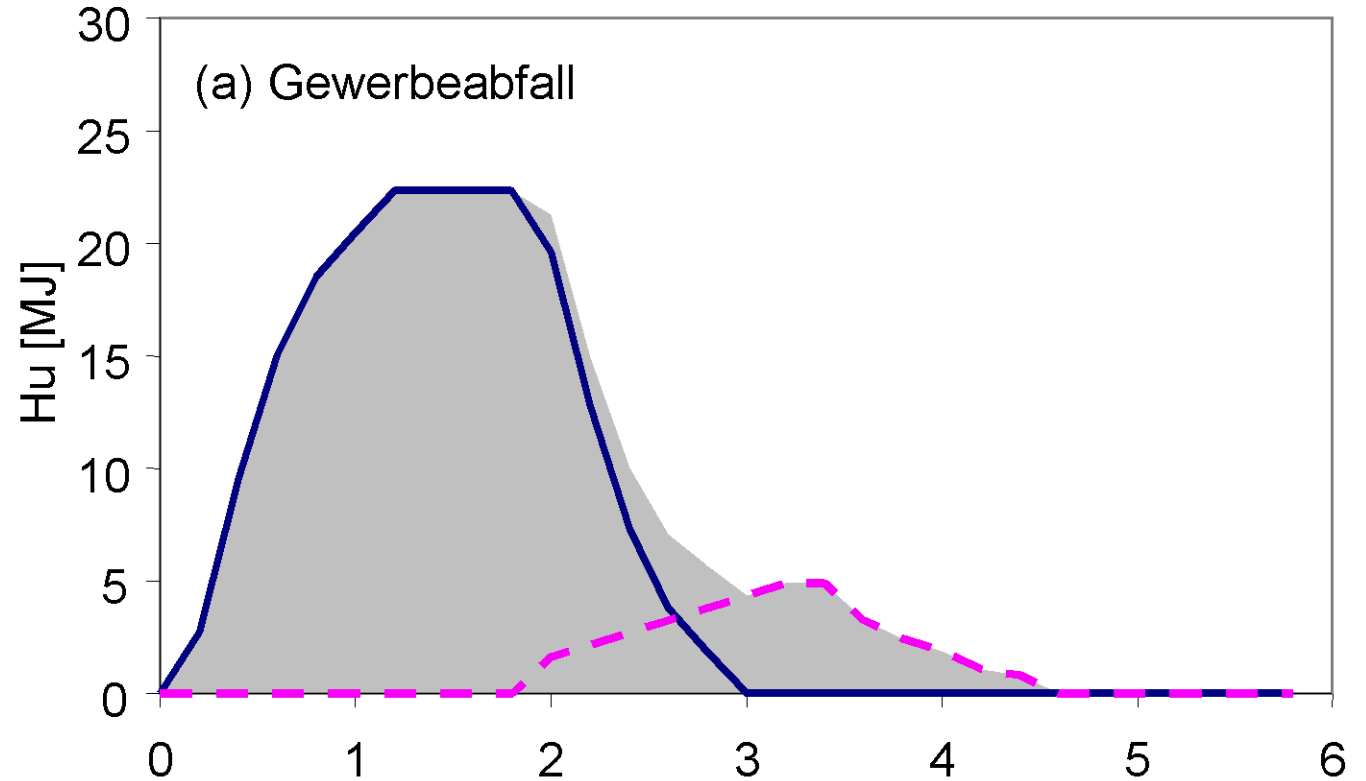
Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Brennstoffe auf dem Rost

Szenario:
Durchsatz: 0,5 t/h
Hold-up
Feuerraum : 0,38 t
Verweilzeit: 45 min

— Heizwert -flüchtige
- - - Heizwert - C_{fix}
■ Heizwert -gesamt

Potenzielle Heizwertfreisetzung

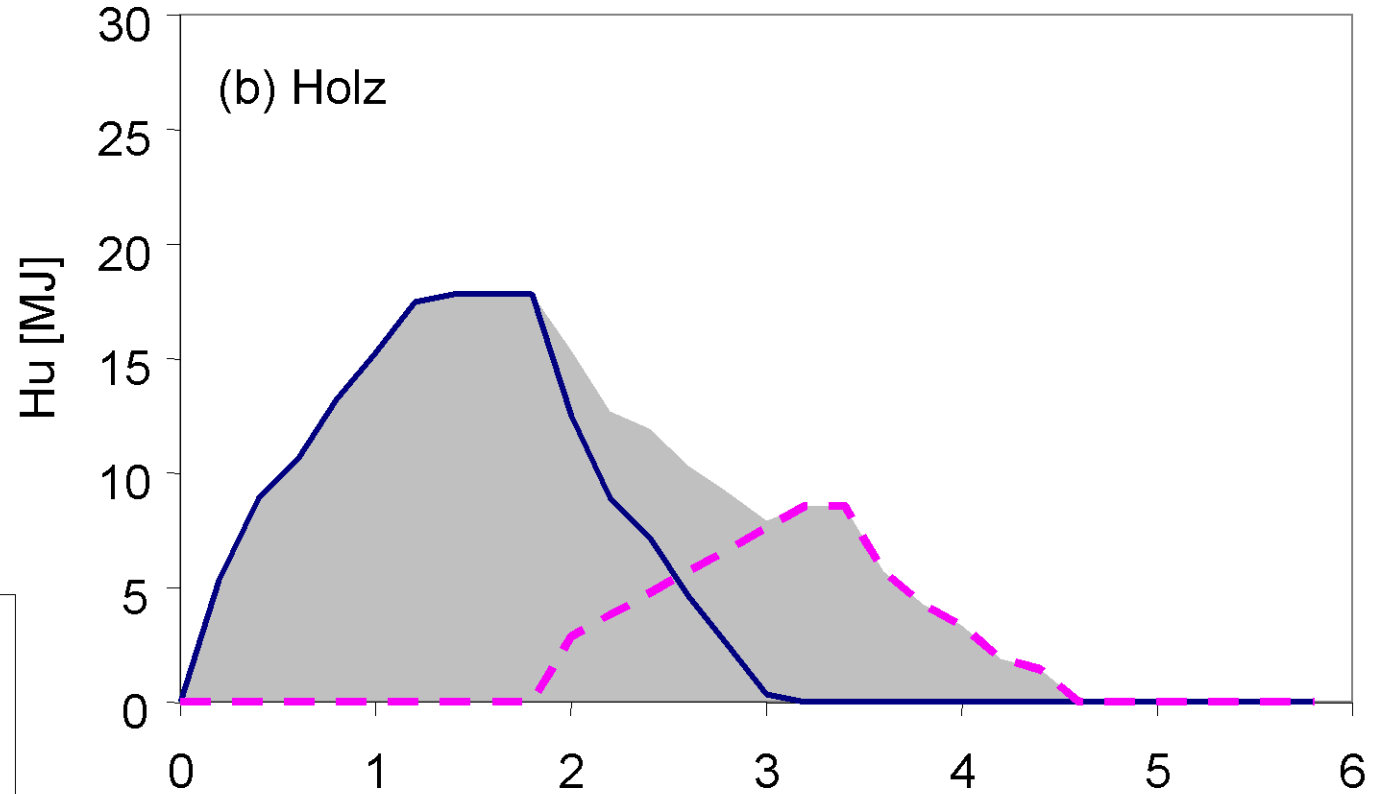


Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Brennstoffe auf dem Rost

Szenario:
Durchsatz: 0,5 t/h
Hold-up
Feuerraum : 0,38 t
Verweilzeit: 45 min

— Heizwert-flüchtige
- - - Heizwert- C_{fix}
■ Heizwert-gesamt

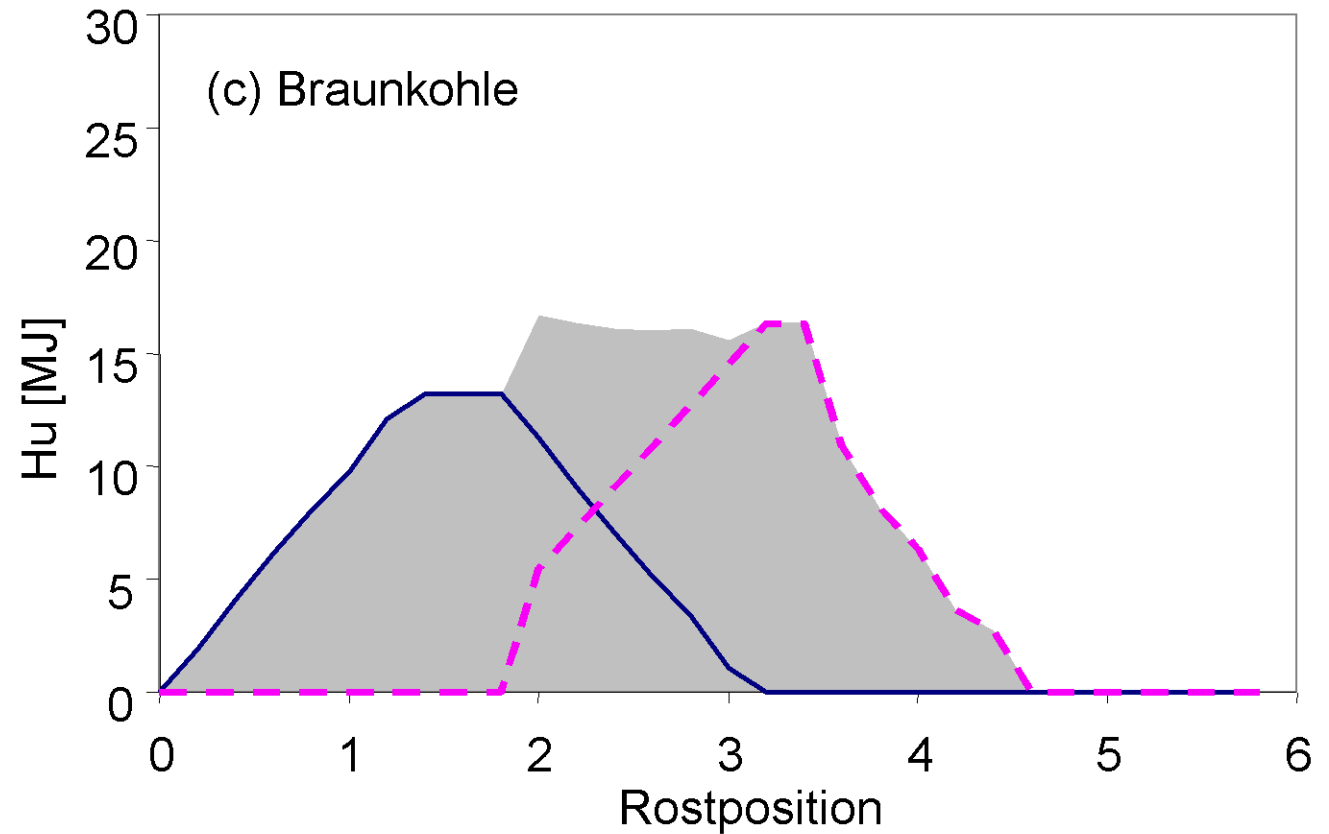


Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Brennstoffe auf dem Rost

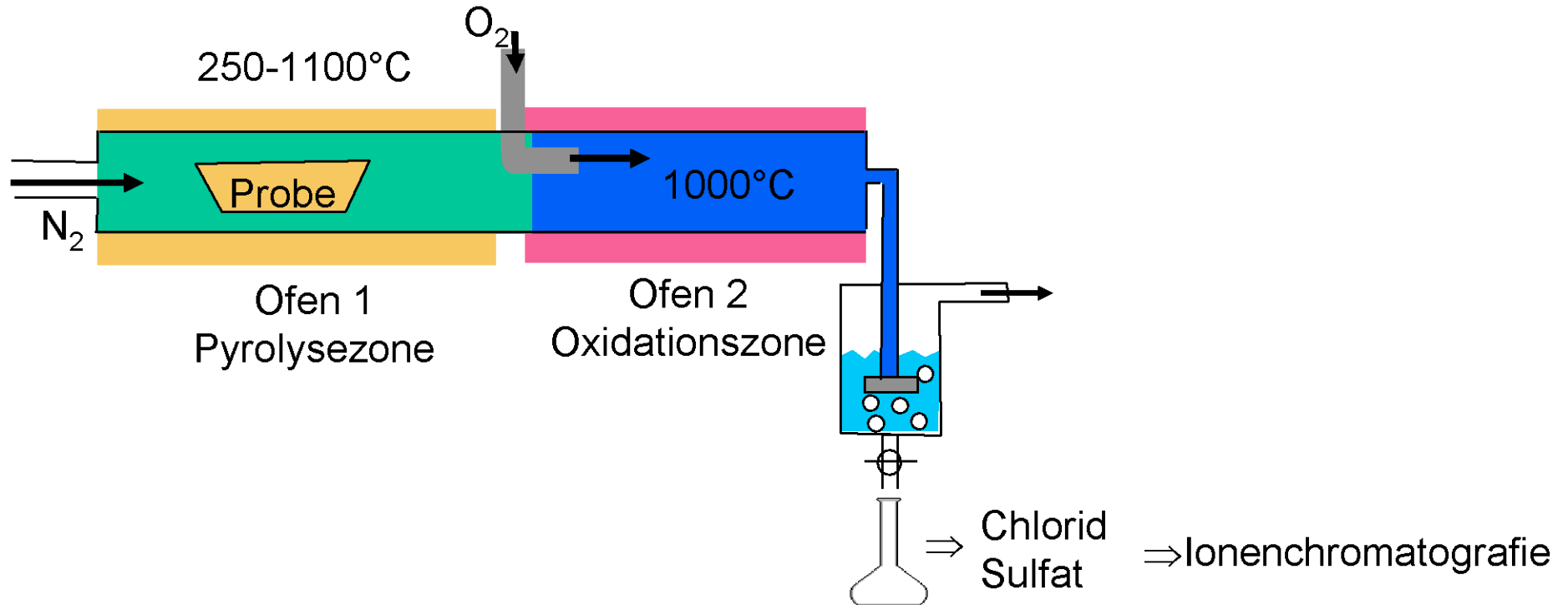
Szenario:
Durchsatz: 0,5 t/h
Hold-up
Feuerraum : 0,38 t
Verweilzeit: 45 min

— Heizwert -flüchtige
- - - Heizwert - C_{fix}
■ Heizwert -gesamt



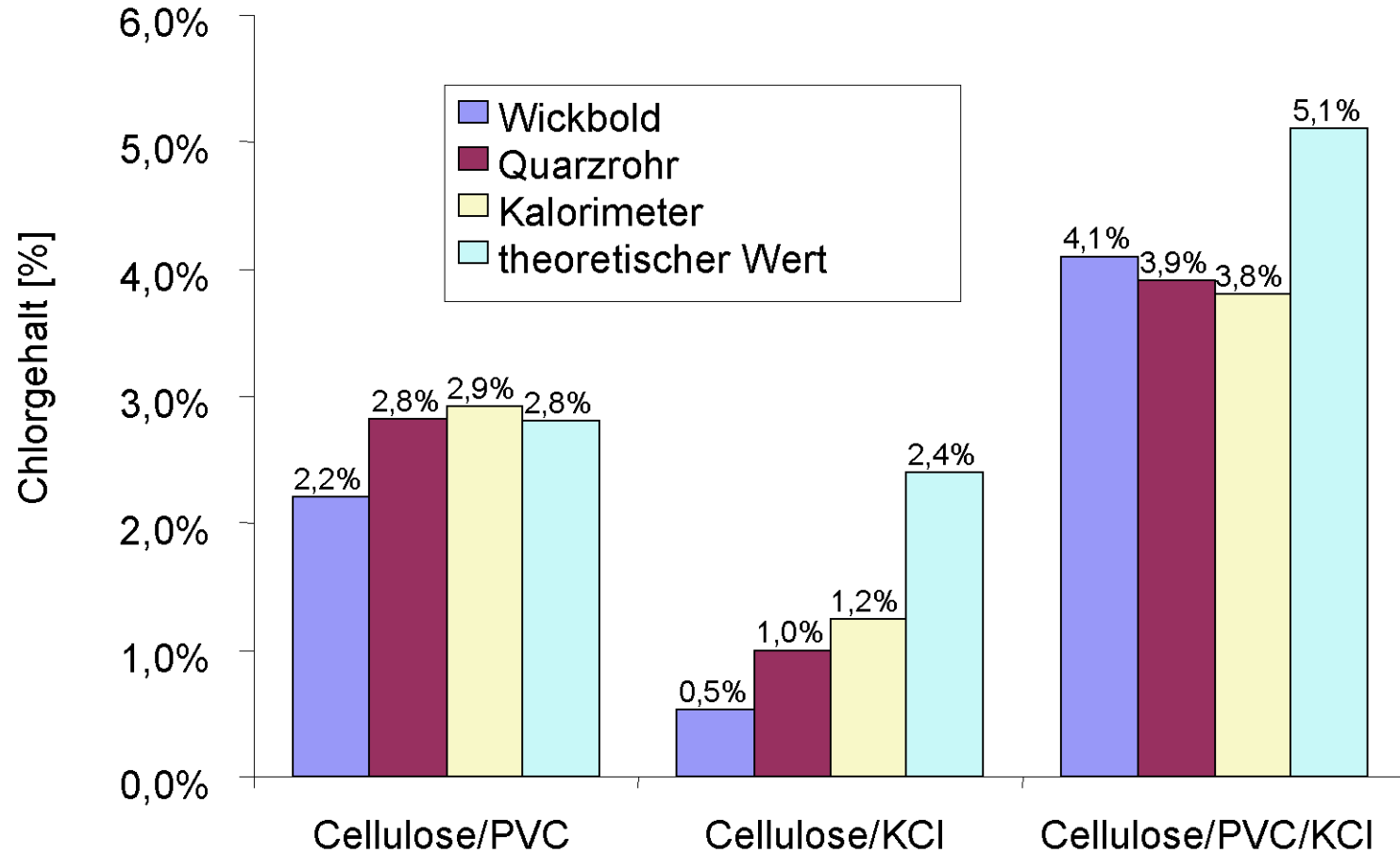
Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelrucht

Methode



Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

Vergleich unterschiedlicher Methoden für Gesamt-Chlor

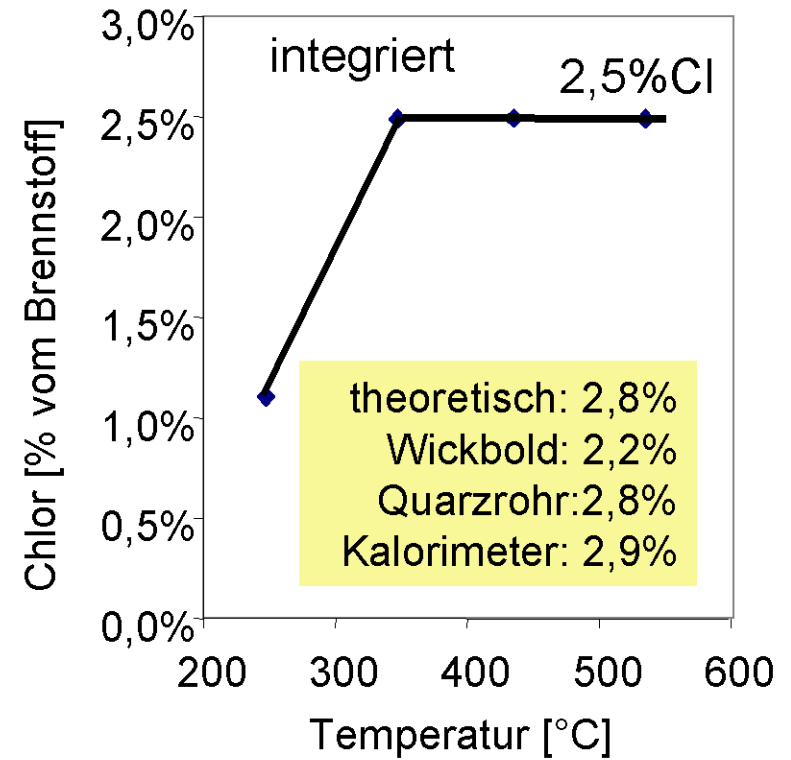
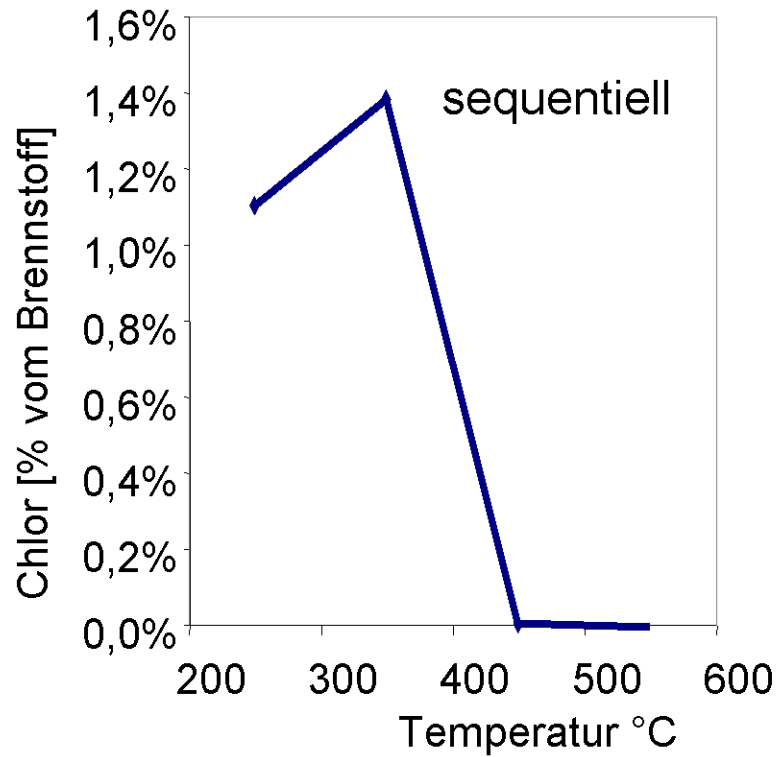


Fraunhofer
Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT



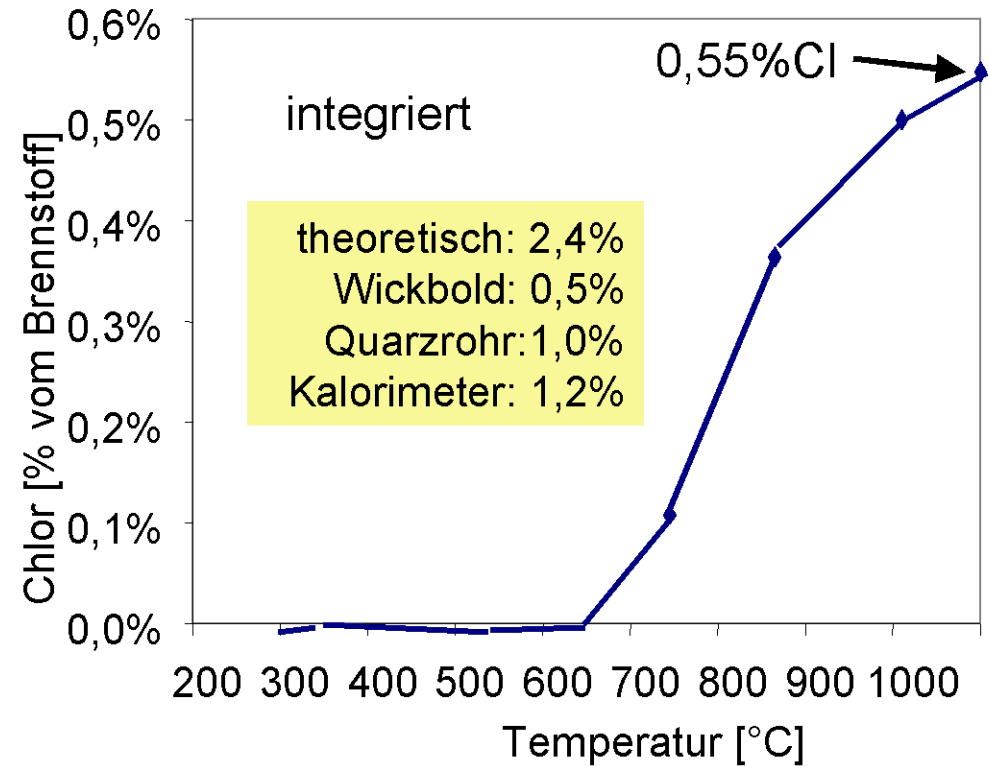
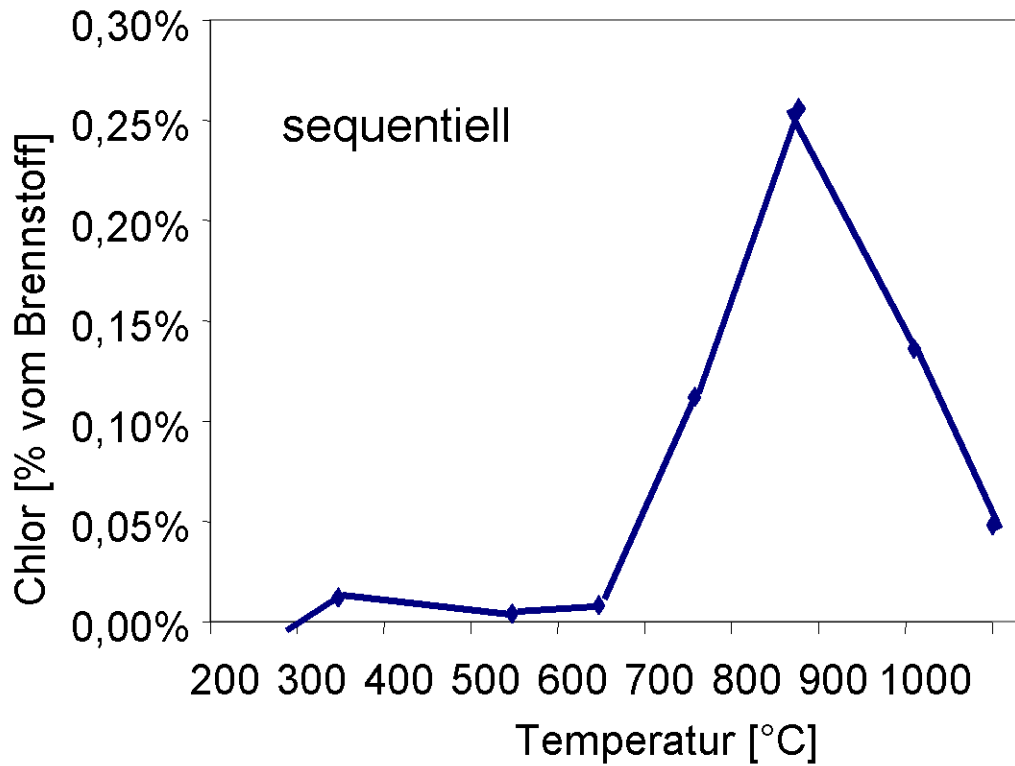
Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

PVC-Standard



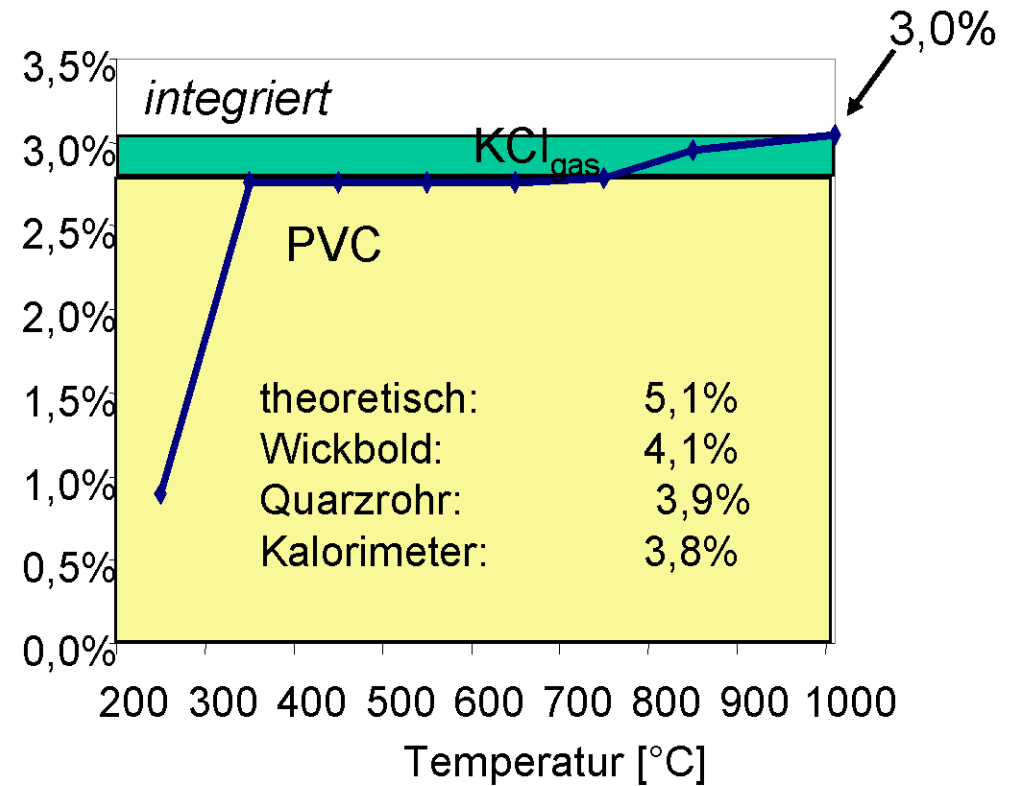
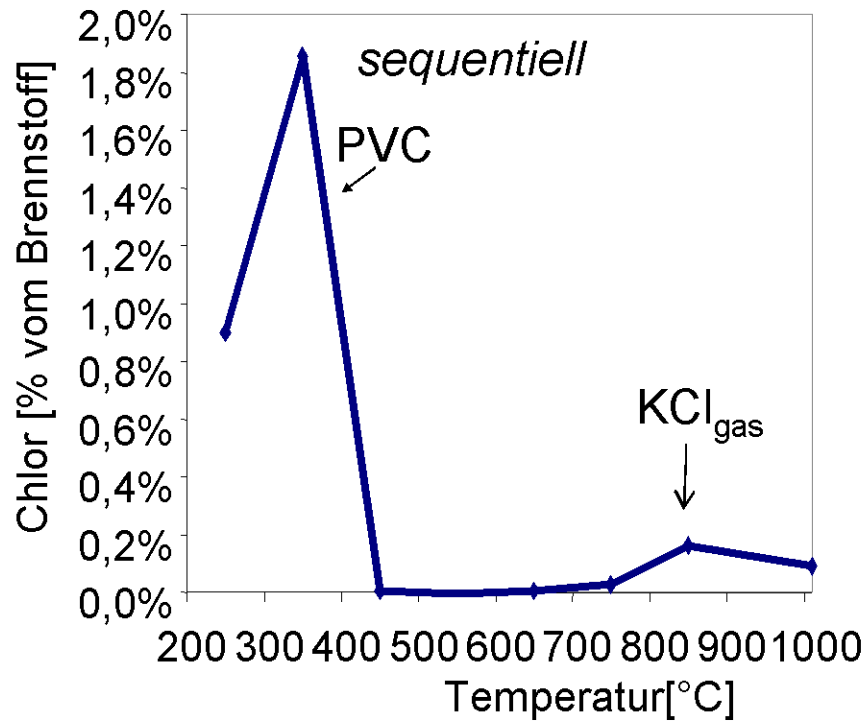
Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

KCI-Standard



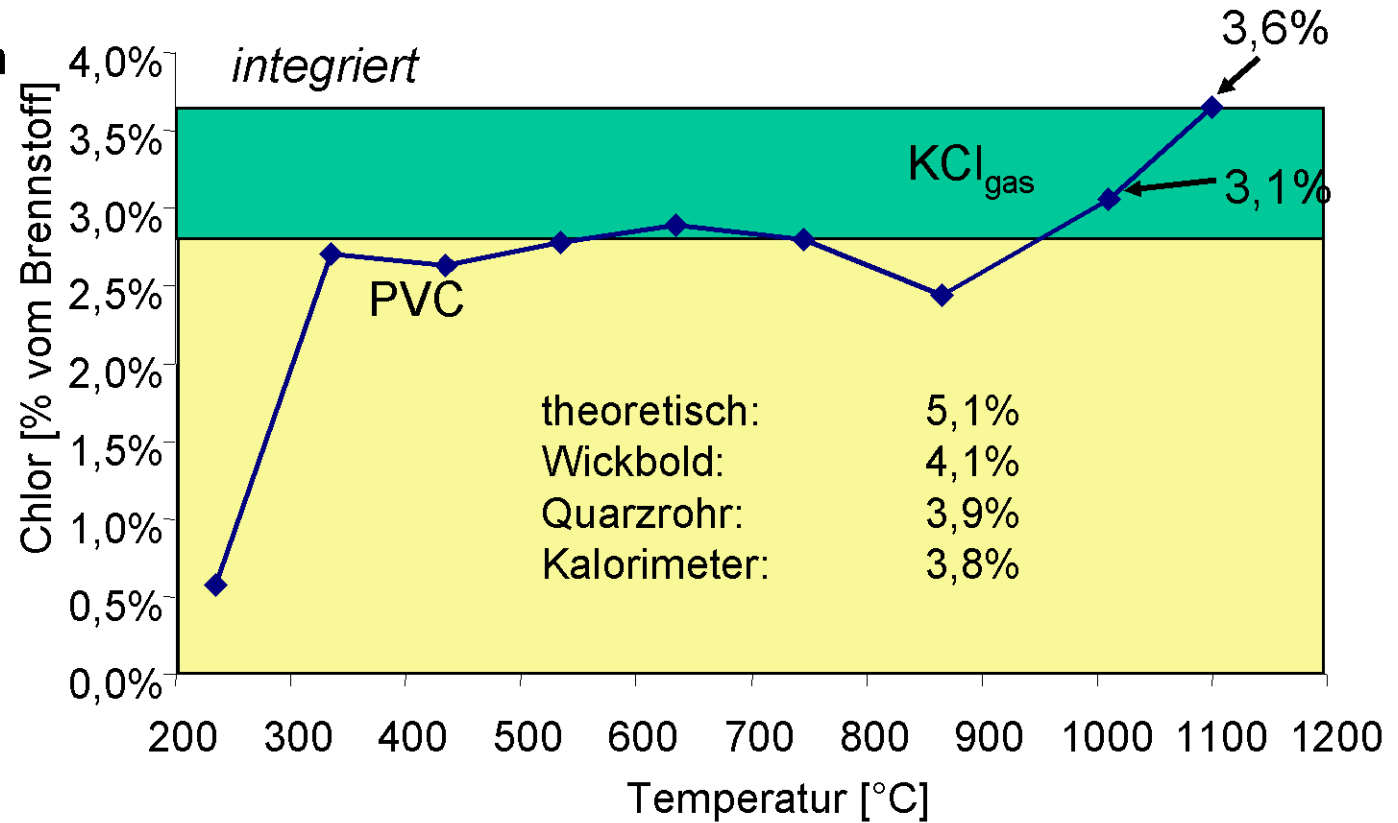
Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

PVC-KCl-Gemisch



Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht

PVC-KCl-Gemisch



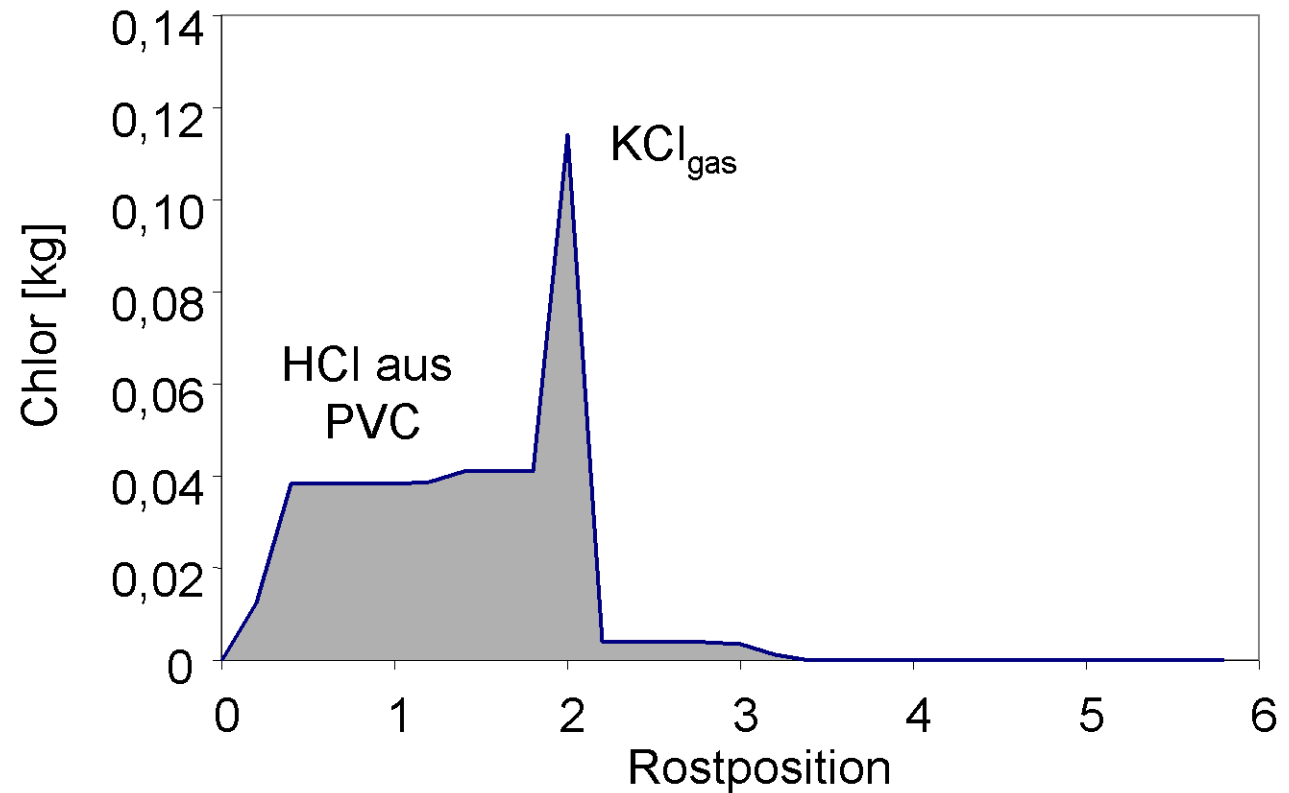
neue Probe für
jeden Messpunkt



Fraunhofer
Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT



Freisetzung von Chlorverbindungen auf dem Rost



Bayrischer Abfallarten Katalog



Fraktionen:

1. Feinfraktion (Siebschnitt bei 10 mm)
2. Mittelfraktion (Siebschnitt bei 40 mm)
3. Organik (Küchen-, Gartenabfälle, Tierkadaver, sonstige)
4. Papier, Pappe, Kartonagen
5. Hygieneprodukte
6. Kunststoffverpackungen
7. Kunststofffolien
8. Sonstige Kunststoffe
9. Textilien



Bayrischer Abfallarten Katalog



10. Schuhe
11. Verbundverpackungen
12. Elektronikschrott
13. Renovierungsabfälle
14. Staubsaugerbeutel
15. Sonstige Verbunde
16. Holz
17. Leder, Gummi, Kork



Bayrischer Abfallarten Katalog



Bayerisches Landesamt für Umwelt

- Sortieranalysen durch das Bayerische Landesamt für Umwelt
- Bestimmung der Fraktionenmasse
- Trocknung
- Zerkleinerung
- \Rightarrow temperaturabhängige Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen



Zusammenfassung und Ausblick



- **Zusammenfassung**

- Freisetzungsbedingungen für unterschiedliche Cl- und S-Spezies relevant für Korrosionsprozesse
- Temperaturprofil: \Rightarrow temperaturabhängige Freisetzung flüchtiger Stoffe und deren Heizwert
- temperaturabhängige Freisetzung von Cl- und S-Verbindungen

- **Ausblick:**

- ab Mai 2006 Differenzierung zwischen unterschiedlichen Cl- und S-Verbindungen für verschiedene Abfallfraktionen:
 - Brennstofffingerprint
 - Chlor- und Schwefelverbindungen
- mittelfristig:
 - Ermittlung kinetischer Daten
 - Kopplung mit iterativen Feuerraummodellen
 - Up-scaling der Versuchsanlage



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

