

# **Vergleich von thermodynamischen Berechnungen und Praxis-Messungen von Chlorid-Flugstäuben in den Kesselzügen**

—

## **Ist die Thermodynamik praxisrelevant?**

von

Dipl.-Ing. Martin Weghaus, Weghaus GmbH, Würzburg

Dipl. Chem. Hermann Nordsieck, BlfA GmbH, Augsburg

Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, Gemeinschaftskraftwerk

Schweinfurt GmbH, Schweinfurt

im

Seminar des VDI-Wissensforum

„Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und

Konstruktion in Großfeuerungsanlagen“

25.-26. April 2006

in Würzburg



# Inhalt

<b>1 Fragestellung.....</b>	<b>3</b>
<b>2 Methoden .....</b>	<b>4</b>
2.1 CFD-Simulation mit CFX.....	4
2.2 Gleichgewichtsberechnung mit FactSage / ChemApp.....	5
2.3 Kopplung von CFX mit ChemApp.....	6
2.4 Identifikation relevanter Spezies .....	7
<b>3 Ergebnisse der Berechnungen .....</b>	<b>8</b>
<b>4 Ergebnisse der Messungen .....</b>	<b>16</b>
4.1 Partikel- und Gasprobenahme .....	16
4.2 Partikel-Analyse.....	17
<b>5 Vergleich der Ergebnisse .....</b>	<b>20</b>
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>22</b>
<b>7 Literatur.....</b>	<b>24</b>



# 1 Fragestellung

Die Unterstützung der Auslegung für Großfeuerungsanlagen durch Strömungssimulation, allgemein auch CFD (= computational fluid dynamics) genannt, gehört mittlerweile zum Standard. Mittels dieser Methoden können lokal die Größen:

- Strömungsgeschwindigkeit,
- Strömungsablauf (Stromfäden),
- Temperatur,
- Verbrennungs-Spezies und
- Verweilzeiten

vorausberechnet werden. Zur Berechnung der Verbrennungs-Spezies gibt es derzeit einige wenige Berechnungsansätze (z.B.: die Entwicklungen bei LUAT-Essen, LEAT-Bochum, Umsicht-Oberhausen und GKS / Cutec-Schweinfurt). Dabei werden allerdings lediglich die Majoritätskomponenten (insbesondere  $C_xH_y$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ; ggf. noch  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ) der Pyrolyse/Vergasung/Verbrennung berechnet.

Für die Korrosion sind allerdings die Minoritätskomponenten wie die Alkali-/Erdalkali-/Schwermetalle in ihren diversen Bindungsformen von besonderer Wichtigkeit. Dabei können sich nahezu unendlich viele Verbindungen bilden. Diese Vielfalt führt grundsätzlich zu drei Problemen:

1. Begrenzte Kenntnis von „Produktbildungs-Modellen“
2. Mangelnde Stoffdatenverfügbarkeit
3. Schwierigkeiten in der Validierung.

Die Messungen von [Deuerling, 2005] und [Deuerling, 2006] bieten zumindest eine gewisse Validierungsmöglichkeit hinsichtlich der Minoritätskomponenten in realen Anlagen. Damit wird es möglich bestimmte Produktbildungs-Modelle auf ihre Brauchbarkeit hin abzuschätzen. Für komplexe Systeme ist derzeit die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung der Produkte. Hierfür liegen einerseits robuste Berechnungsprogramme vor und andererseits zahlreiche Stoffdaten.



In dieser Arbeit sollen folglich Ergebnisse aus der Kopplung von CFD-Simulationen mit einem Gleichgewichtsberechnungsprogramm vorgestellt und bewertet werden.

Ziel ist die Bewertung des Vergleichs der lokalen Konzentrationen von thermodynamisch berechneten Minoritätskomponenten mit Ergebnisse von röntgenographischen bestimmten Spezies aus Probenahmen aus einer MVA.

## 2 Methoden

### 2.1 CFD-Simulation mit CFX

CFX ist eines der drei großen Strömungssimulationsprogramme. Die Stärken im Bereich der verfügbaren Reaktions- und Strahlungsmodelle sind ein Grund für die Wahl dieses Programms zur Simulation von Großfeuerungsanlagen. Ein weiterer Vorteil sind die kurzen Rechenzeiten, die durch den gekoppelten Multigrid-Löser und hervorragende Parallel-Performance bestimmt werden. Neue Methoden der Wandbehandlung ermöglichen umfassende Betrachtungen der Wärmeauskopplung über die Wände.

Die Vorgehensweise bei der Simulation von Großverbrennungsanlagen gliedert sich folgendermaßen:

- **Rostmodell**

In einem selbstentwickeltem Programm werden die Vorgänge auf dem Rost modelliert. Es werden Massentransport, Wärmetransport, Strahlung, Entgasen und Reaktion in der Brennstoffschicht berücksichtigt.

Die an der Oberfläche der Brennstoffschicht austretenden Gasmischungen bilden die Randbedingung Eintritt Feuerraum für die CFD-Simulation

- **Wärmeauskopplung**

Wärmeauskopplung aus dem System geschieht über Wände und Wärmetauscherpakete.

Der Wandaufbau wird mit seinen charakteristischen Größen abgebildet:

- Wasser- / Dampftemperatur
- Rohrwandstärke
- Verschmutzungsdicke
- Feuerfest-Material und Stärke

Bei den Wärmetauscherpaketen ist es nicht sinnvoll, einzelne Rohre abzubilden.



Deswegen werden hier im umschließenden Volumen die Effekte Wärmeübergang und Druckverlust als Volumen-Quellen/Senken berücksichtigt. Die Implementierung erfolgt gemäß VDI-Wärmeatlas. Auch hier werden Verschmutzungsstärken berücksichtigt.

- **Spezies**

Die Randbedingungen für den Eintritt Feuerraum wurden mit dem Rost-Modul festgelegt. Diese werden durch die Spezies  $C_xH_y$ , CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>; NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl bestimmt.

- **Verbrennung**

Die Verbrennung bestimmt den Wärmehaushalt des Systems. Derzeit werden der Umsatz der Organik und H<sub>2</sub>, sowie der kinetische Umsatz von CO berücksichtigt. Weitere Reaktionen werden je nach Fragestellung zusätzlich berücksichtigt.

- **Weitere Quellen**

Weitere Quellen wie z.B. Sekundärluft, SNCR oder Sperrluft für eingebaute Aggregate werden berücksichtigt.

Wesentlich für die Qualität der Simulationen sind kontinuierliche Validierungen mit ausgeführten Anlagen. Seit der ersten Simulation von Feuerungsanlagen im Jahr 1994 konnten wir Simulationen von 8 ausgeführten Anlagen mit Werten aus umfangreichen Messkampagnen validieren.

## 2.2 Gleichgewichtsberechnung mit FactSage / ChemApp

FactSage ist eine der größten Datenbanken für die Berechnung der chemischen Thermodynamik in der Welt. Sie wurde 2001 durch die Zusammenführung der beiden thermodynamischen Pakete **FACT-Win / F\*A\*C\*T** und **ChemSage / SOLGASMIX** eingeführt.

ChemApp ist ein Derivat der FactSage-Programme, das es ermöglicht, die umfangreichen Gleichgewichtsberechnungen in eigene Programme zu integrieren. Dies geschieht über die Einbindung von Bibliotheken in das eigenen Programm.

Die Kommunikation mit ChemApp erfolgt über definierte Schnittstellen, über die die Zusammensetzung, Temperatur und Druck des Systems übergeben werden.



Nach der Berechnung werden über die gleichen Schnittstellen die Ergebnisse in das eigene Programm transferiert.

## 2.3 Kopplung von CFX mit ChemApp

Die Berechnung der thermochemischen Gleichgewichte ist mit den Mitteln von CFX nicht mehr umsetzbar. Deswegen liegt es nahe, diese Berechnungen in einem externen Modul, ChemApp, umzusetzen. CFX bietet umfangreiche Möglichkeiten, eigene Programme in die CFD-Berechnung einzubinden. Man kann an nahezu jeder Stelle in den Berechnungsablauf von CFX eingreifen. So ist es z.B. möglich, eigene Reaktions- oder Turbulenzmodelle zu implementieren. Modelle zur Wandhaftung oder Kondensation werden branchenspezifisch adaptiert. Aber dieses birgt auch die Gefahr, durch eigenes Eingreifen die Ergebnisse bis zum Unsinn zu verfälschen.

Grundlage für die Gleichgewichtsberechnung der interessanten Spezies ist das grundsätzliche Vorhandensein der Minoritätskomponenten. Für das betrachtete System wurden 300 Spezies identifiziert, die in CFX berücksichtigt werden müssen. Dies würde erst einmal 297 zusätzliche Transportgleichungen bedeuten, was das System sprengen würde. Für die Gleichgewichtsberechnungen ist aber nur die Element-Verteilung, Temperatur und Druck erforderlich. Deswegen wurden zusätzlich zu den Majoritätskomponenten die Elemente

**Al, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Ti, V, Zn**

eingeführt. Somit sind die vorher 10 transportierten Größen auf 29 fast verdreifacht worden, was noch erträglich ist. Zur Aufnahme der Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen wurden 300 zusätzliche Variablen implementiert, die aber keinen Einfluss auf die Strömung haben.

Da bisher keine verwertbaren Abscheidemechanismen verfügbar sind, wurden keine Senken implementiert. Die Abscheidung der Staubfraktionen entlang des Kessels liegt bei unter 2 % des Gesamtstaubes, so dass hier auch keine großen Fehler zu erwarten sind.

Die Berechnung eines Gleichgewichtszustandes mit der vorliegenden Auswahl möglicher Phasen und Konstituenten dauert im Mittel 3 s. Bei einer Auflösung des gesamten Kessels mit ca. 1 Mio Zellen würde die Gleichgewichtsberechnung somit ca. 1 Monat



reine Rechenzeit beanspruchen. Deswegen wurden zwei Rechengitter erzeugt, die für die reine Strömungssimulation die erforderliche Netzfeinheit garantiert und für die Gleichgewichtsberechnung erträgliche Rechenzeiten. Beide Netze wurden dann für die Gesamtberechnung gekoppelt. Die Kantenlänge der einzelnen Zelle wurde für die Gleichgewichtsberechnung in etwa verdoppelt, was eine Netzreduzierung auf ca. 1/8 bewirkt. Somit erfolgt 1 Rechenlauf innerhalb von 4 – 5 Tagen.

## 2.4 Identifikation relevanter Spezies

Bei der Berechnung chemischer Gleichgewichte mit ChemApp bzw. FactSage werden zunächst alle Spezies der ausgewählten Elemente angeboten, über die Informationen in den zugrunde liegenden Datenbanken vorliegen. Für die oben genannten Elemente und die Rohgashauptkomponenten zusammen sind das 1473 Spezies, was auch die Rechenkapazität des Programmpakets FactSage übersteigt. (700 Spezies bei max. 30 Mischphasen). Daher musste eine Vorauswahl getroffen werden. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Festlegung der Mengenanteile der ausgewählten Elemente entsprechend der Zusammensetzung des Verbrennungsaerosols
- Elimination von Spezies, die für den betrachteten Temperaturbereich (200 – 1400°C) nicht relevant sind, weil beispielsweise der Schmelz- oder Siedepunkt unterhalb der Temperaturuntergrenze oder über der Temperaturobergrenze liegt (z.B. Eis, viele organische Flüssigkeiten und Feststoffe, viele anorganische Schmelzen)
- Elimination von Spezies, die nach chem. Sachverstand unter den gewählten Bedingungen nicht auftreten werden, weil sie z.B. nur unter extrem reduzierenden Bedingungen stabil sind (z.B. diverse Hydride)
- intermetallische Verbindungen, deren Bildung als nicht wahrscheinlich angesehen wurde (reine Elemente wurden in der Regel zunächst beibehalten)
- Zwischenrechnung mit FactSage unter eingeschränkter Elementauswahl und dann Rechnung mit der vollständigen Elementauswahl unter verschiedenartig zusammengesetzter Atmosphäre (oxidierend, schwach und stark reduzierend), Elimination der Spezies, die bei allen untersuchten Atmosphärenzusammensetzungen



gen dieser Rechnungen Stoffmengen-konzentrationen kleiner als  $10^{-13}$  Mol/m<sup>3</sup> ergaben.

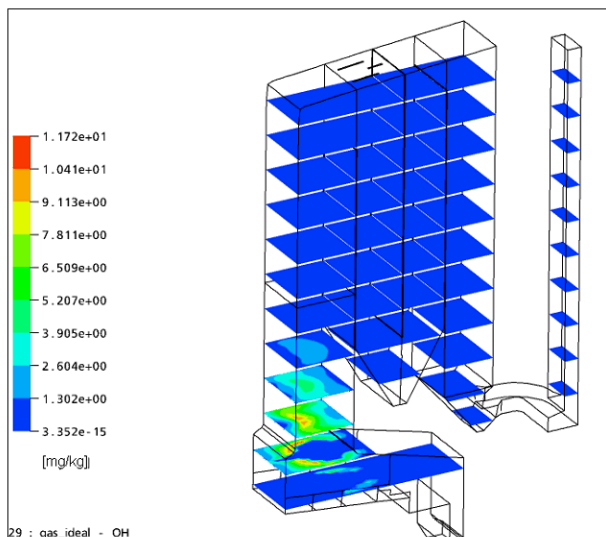
Damit konnte die Anzahl der zu berücksichtigenden Reinstoff- und Mischphasenspezies auf 297 begrenzt werden.

### 3 Ergebnisse der Berechnungen

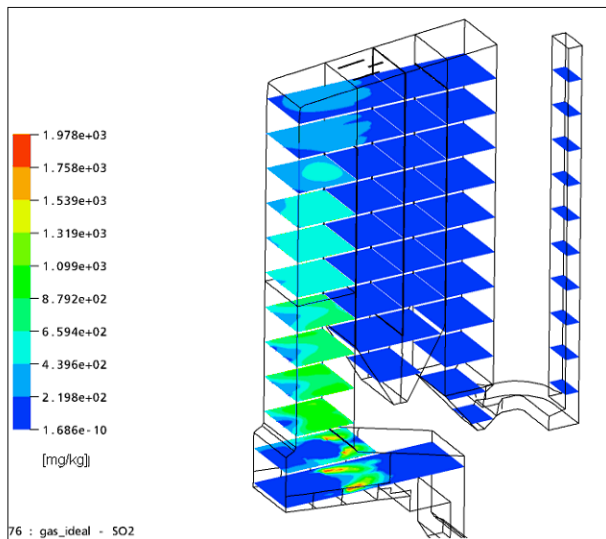
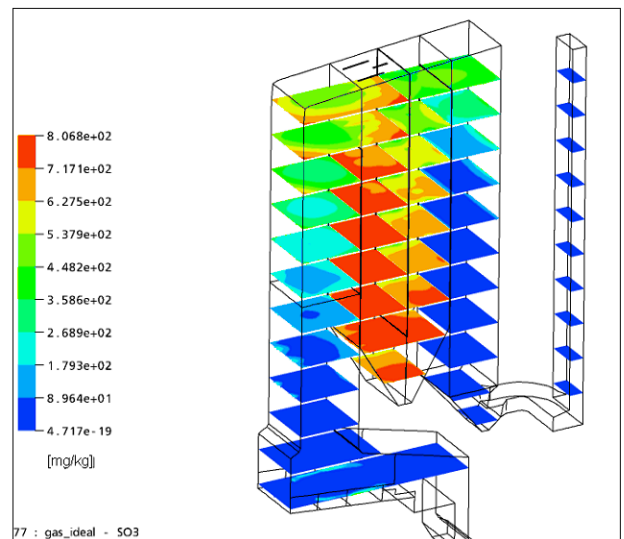
Auf den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung für ausgewählte Spezies graphisch dargestellt

Die Farbzuoordnung deckt in etwa eine Größenordnung der Konzentration ab, wobei die Farbskala dem Maximalwert der Konzentration angepasst wurde. Dadurch wird viel Übersichtlichkeit gewonnen, allerdings lassen sich die Bilder dadurch nicht direkt vergleichen. Um den Bezug zur Ausgangskonzentration des charakteristischen Elements darzustellen, ist gerundet jeweils auch das Verhältnis der Stoffmengenkonzentration zur Ausgangskonzentration dargestellt.

OH• (g), Verhältnis zu H<sub>2</sub>O:  $10^{-4}$  mol/mol



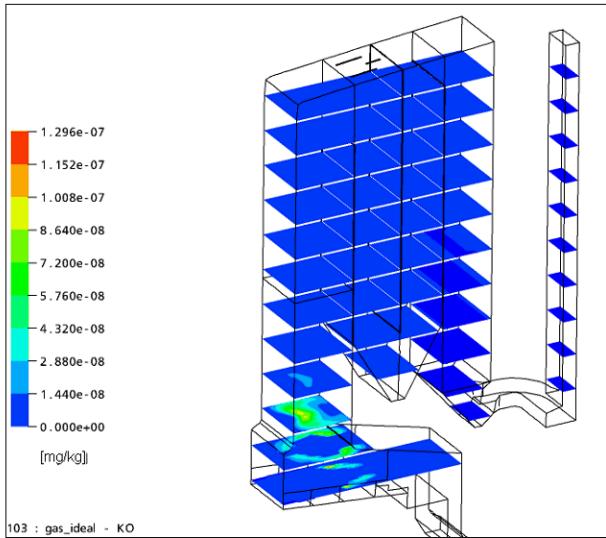
OH-Radikale sind wichtige Reaktionspartner in Verbrennungsreaktionen, allerdings auch nur bei hohen Temperaturen stabil. Ihr Auftreten in nennenswerten Konzentrationen charakterisiert die Ausdehnung des Feuerraums.

SO<sub>2</sub> (g), Anteil zu S: 100%SO<sub>3</sub> (g), Anteil zu S: 80%

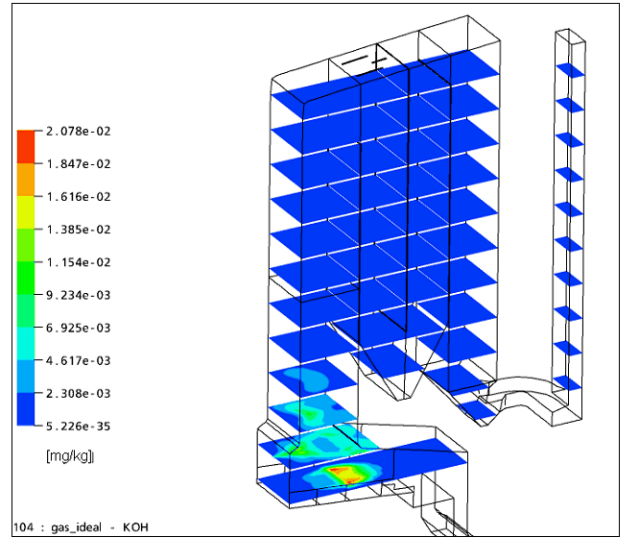
Bei hohen Temperaturen liegt das Gleichgewicht zwischen SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> auf der Seite des Schwefeldioxids. Mit sinkender Temperatur steigt die Gleichgewichtskonzentration des SO<sub>3</sub> zunächst an, fällt dann aber wieder wegen der Hydratisierung zu Schwefelsäure und der Bildung von Sulfaten.

Obwohl Kalium als Alkali-Metall relativ flüchtig ist, sind gasförmige K-Spezies nur bei hohen Temperaturen, d.h. im Feuerraum und dem ersten Zug stabil. Gasförmiges KCl ist ab den Feuerraum die bis weit in den ersten Zug stabile Haupt-Spezies. Ein Beständigkeitsbereich für flüssige K-Spezies ergab sich nur an kühleren Stellen im Feuerraum als Mischphase und am Ende des ersten Zugs. Dort sind auch geringe Mengen K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (flüssig) stabil. Festes K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (als Mischphase) ist die dominierende K-Gleichgewichtsphase ab dem 2. Zug. Neben den genannten Spezies sind u.a. auch K-Aluminate stabile Phasen ab dem Ende des ersten Zugs.

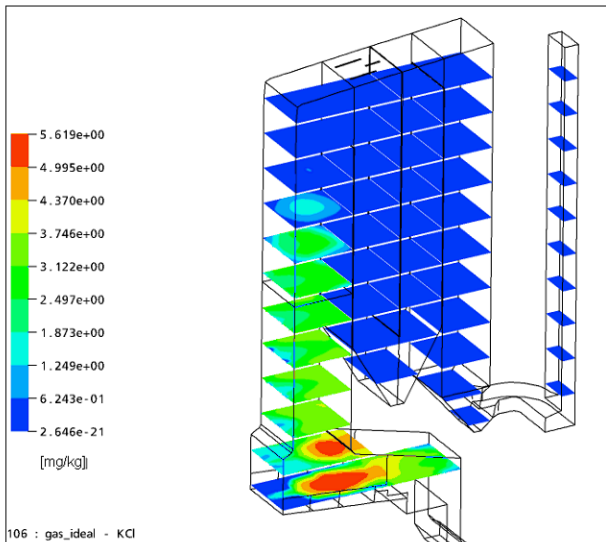
KO• (g), Anteil am Input:  $10^{-7}$



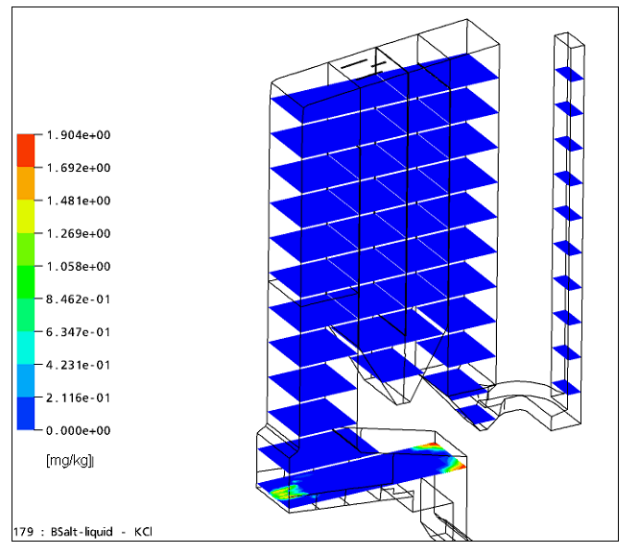
KOH (g), Anteil am Input: 0,3%



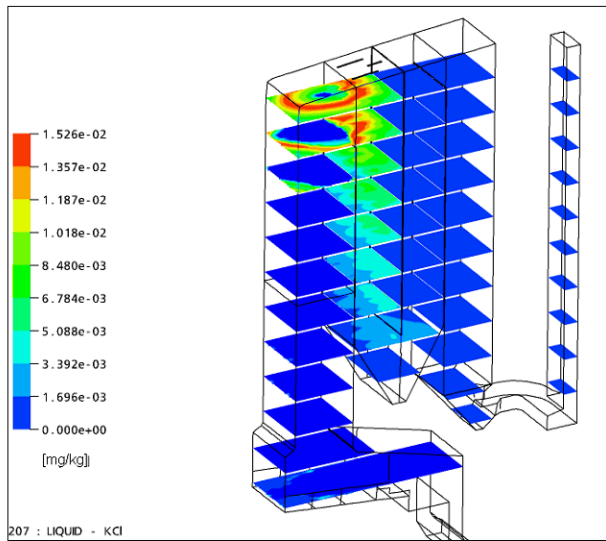
KCl (g), Anteil am Input: 90%



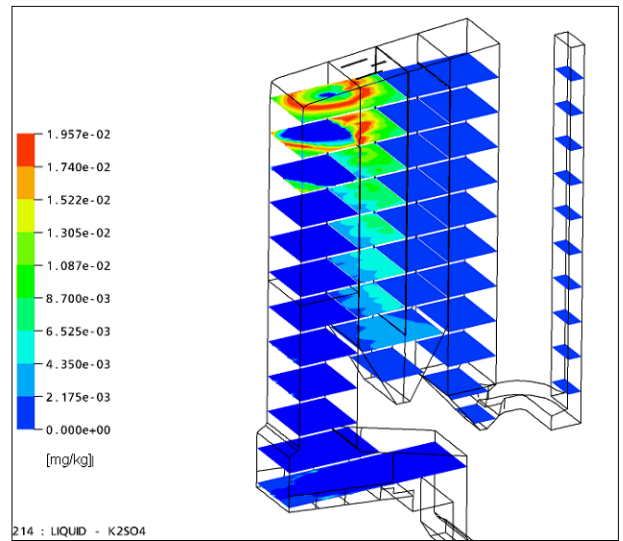
KCl (ls), Anteil am Input: max. 10%



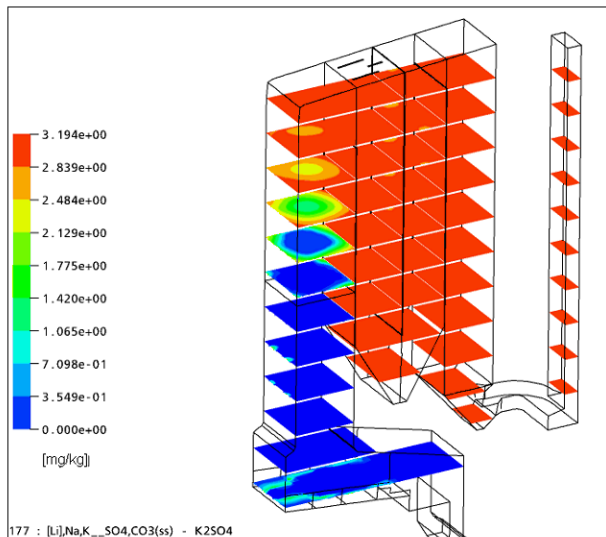
KCl (l), Anteil am Input: 0,3 %



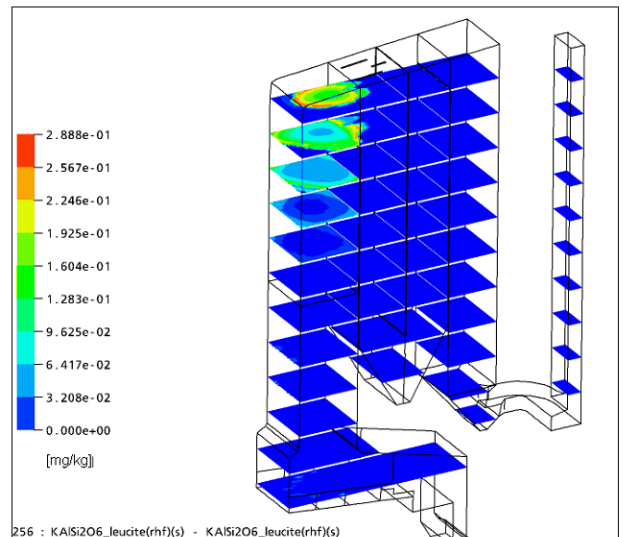
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (l) Anteil am Input: 0,4 %



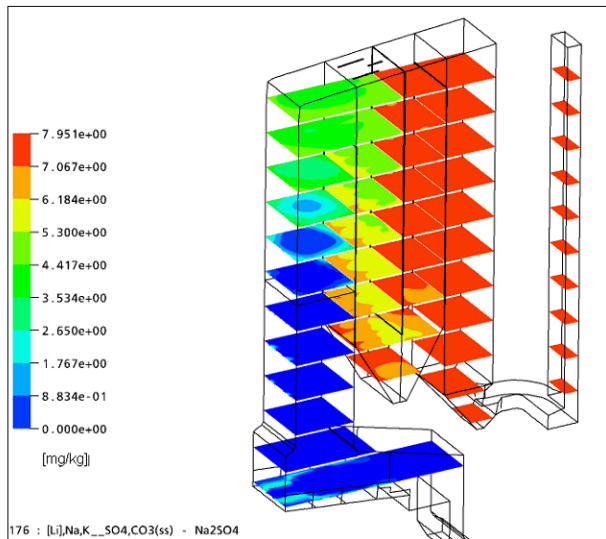
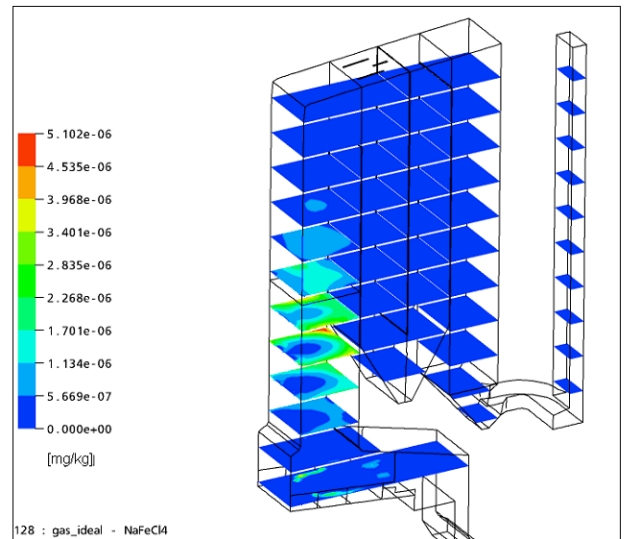
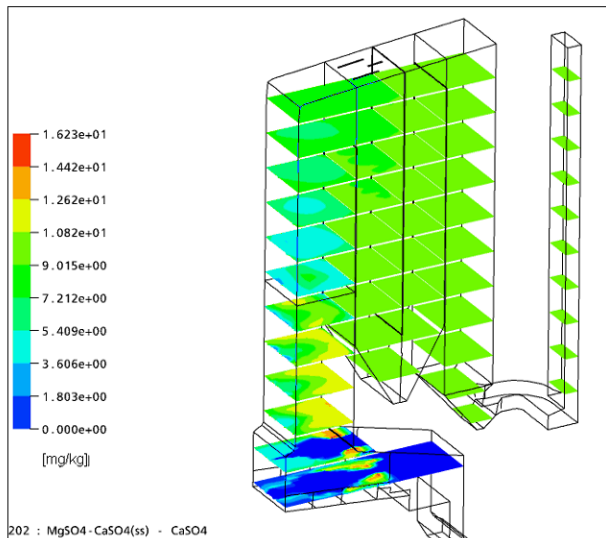
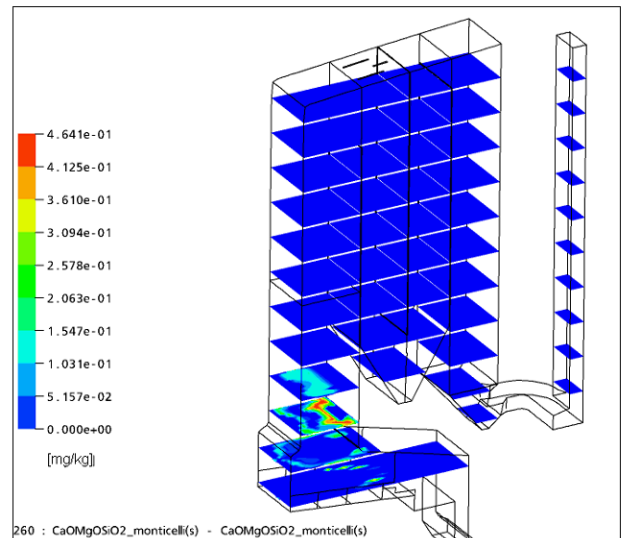
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ss), Anteil am Input: 60 %



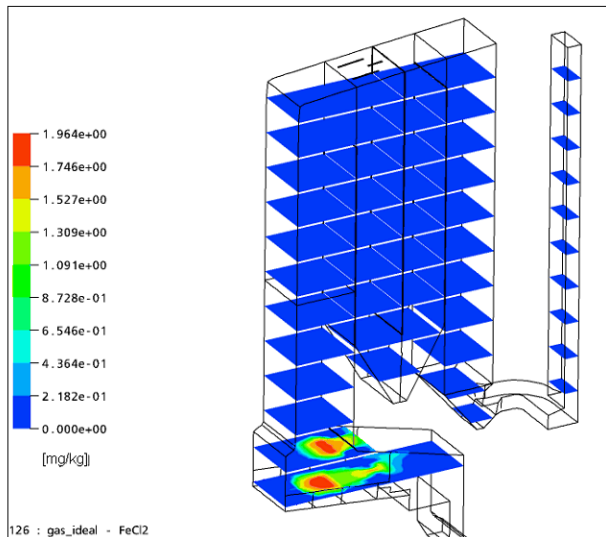
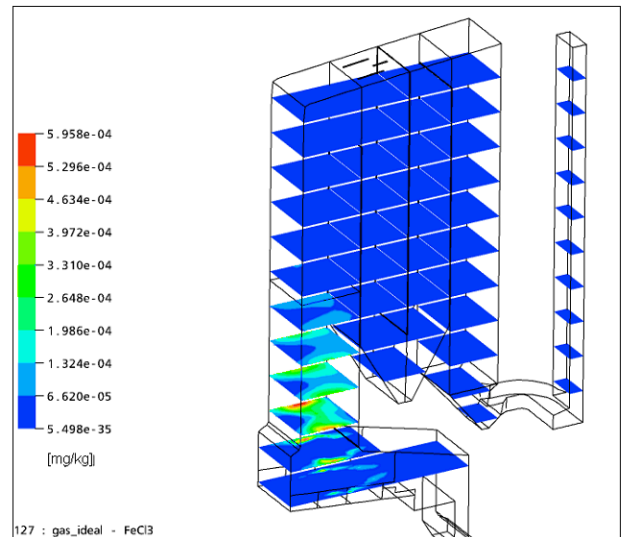
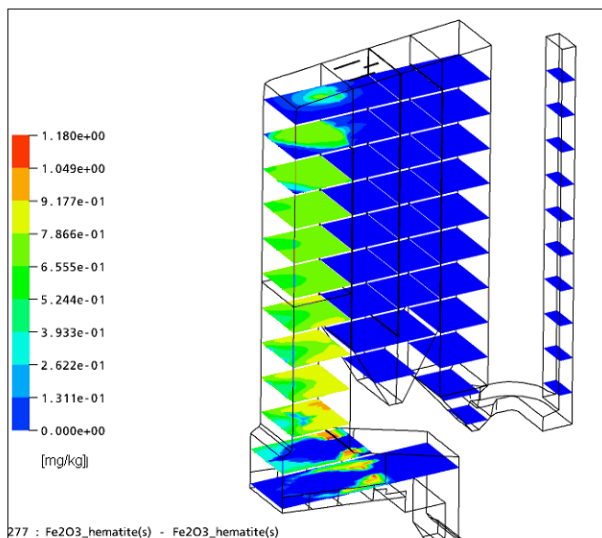
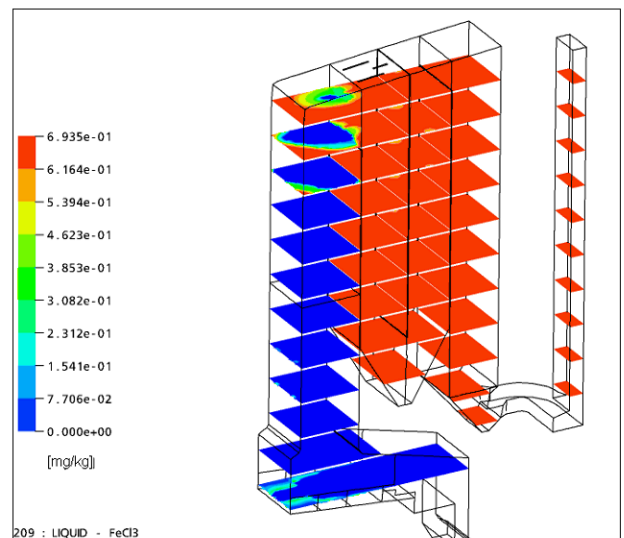
KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (s) Anteil am Input: 0,3 %



Für Natrium und Calcium gilt wie für Kalium, dass im hinteren Teil des Kessels überwiegend Sulfate stabil sind. Im Feuerraum und im ersten Zug liegt eine Vielzahl von Spezies der beiden Elemente vor, von denen mit NaFeCl<sub>4</sub> bzw. CaOMgOSiO<sub>2</sub> zwei Beispiele gezeigt werden

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ss), Anteil am Input: 100% $\text{NaFeCl}_4$  (g), Anteil am Input:  $10^{-5}$  $\text{CaSO}_4$  (ss), Anteil am Input: 100% $\text{CaOMgOSiO}_2$  (s), Anteil am Input: 5%

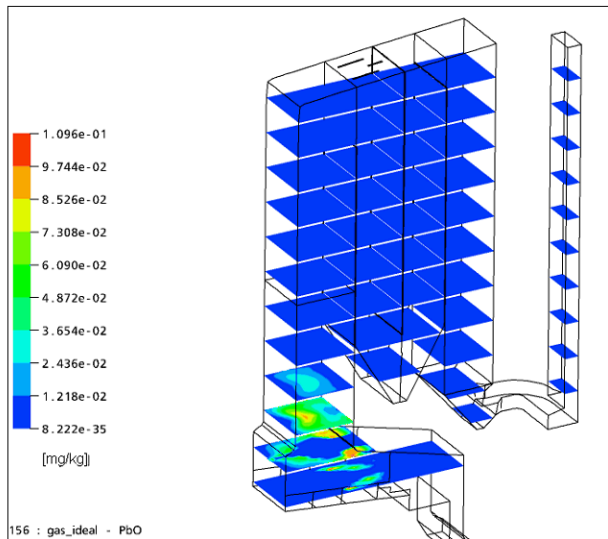
Obwohl Eisen(II)- und Eisen(III)chlorid sehr oxidationsempfindlich sind, finden sich auch für diese Spezies Bereiche des Kessels in denen sie (teilweise in hohen) Gleichgewichtskonzentrationen stabil sind. Hauptkomponente der Eisen-Spezies sind das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im 1. Zug und eisenhaltige Mischphasen am Kesselende

FeCl<sub>2</sub> (g), Anteil am Input: 70%FeCl<sub>3</sub> (g), Anteil am Input: 10<sup>-4</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) Anteil 100%FeCl<sub>3</sub> (Mischphase) Anteil am Input 50%

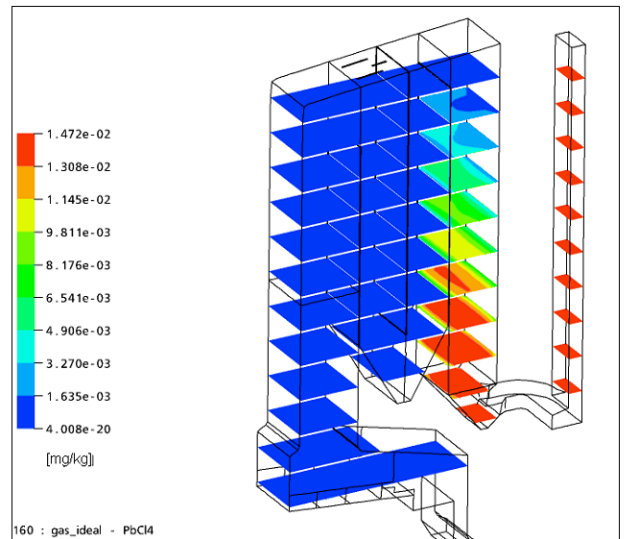
Das Element Blei liegt nach den Gleichgewichtsberechnungen im Feuerraum überwiegend als Oxid vor, in den ersten beiden Zügen dagegen als Chlorid vor. Zum Kesselende hin ist ein Blei-Aluminium-Mischoxid die stabilste Phase. Daneben ergaben die Rechnungen einen Hinweis auf einen (geringen) Anteil an Blei(IV)chlorid, das gasförmig vorliegt.



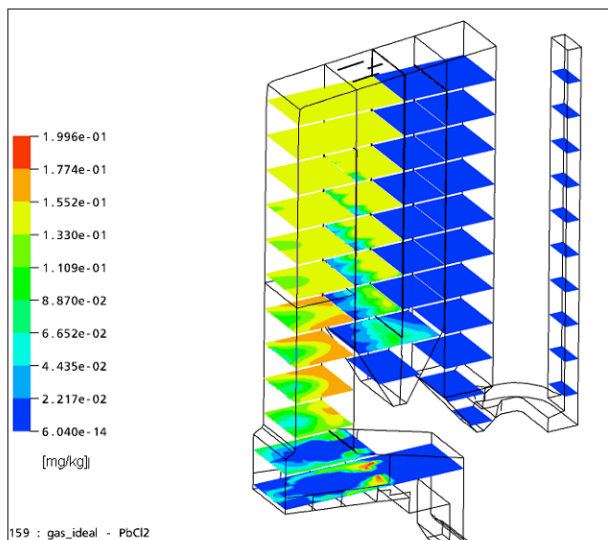
PbO (g) , Anteil am Input: 30%



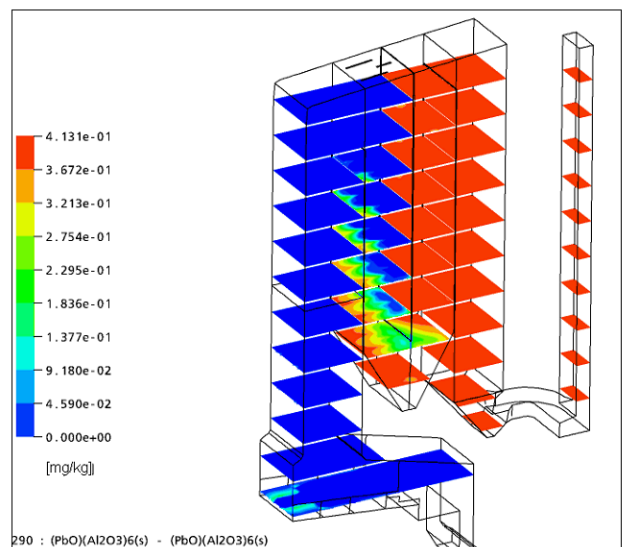
PbCl<sub>4</sub> (g) , Anteil am Input: 5%



PbCl<sub>2</sub> (g) , Anteil am Input: 60%

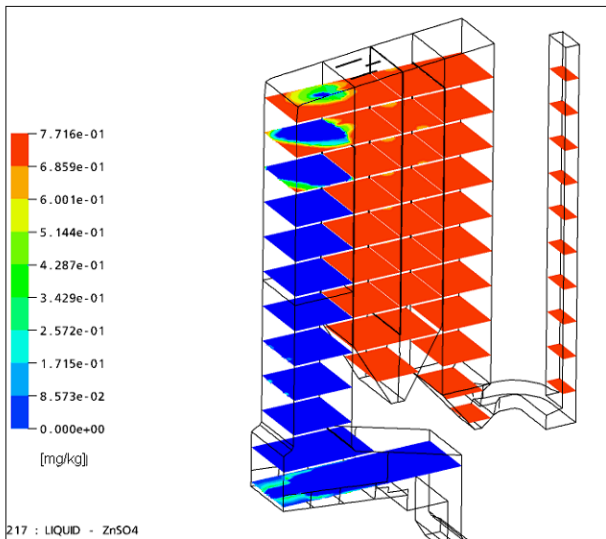


(PbO)•(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) , Anteil am Input: 95%

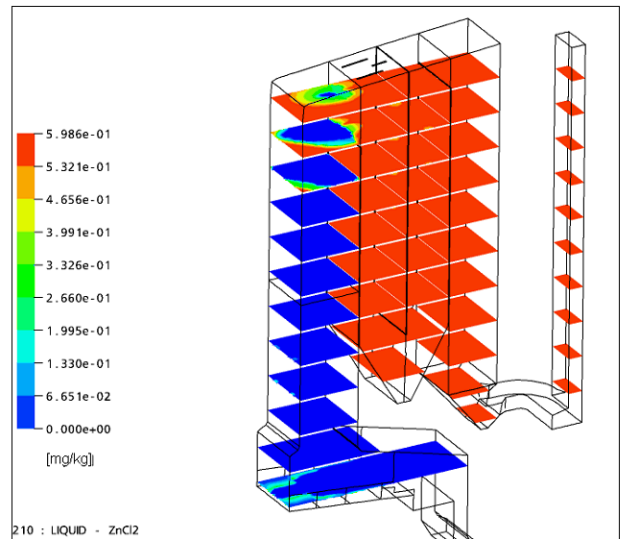


Zink, das wie Blei wegen niedrigschmelzender Eutektika als ein wichtiger Faktor im Korrosionsgeschehen angesehen wird, ist im vorderen Bereich des Kessels als Aluminat stabil. Im hinteren Bereich ist die Stabilität von sulfatischen und chloridischen Mischphasen höher.

ZnSO<sub>4</sub> (Mischphase) Anteil 50%

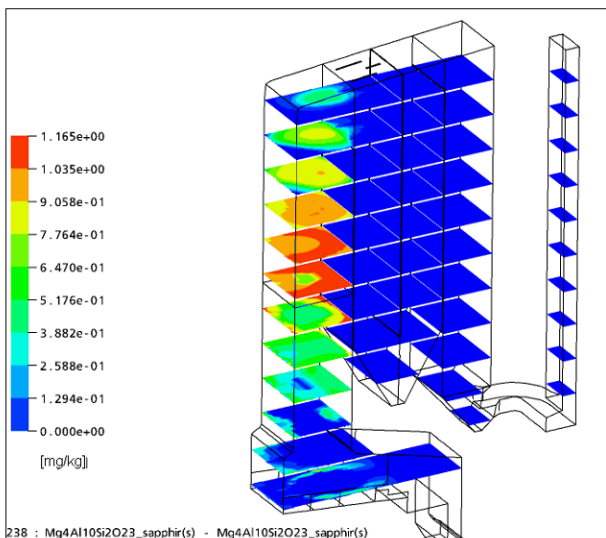


ZnCl<sub>2</sub> (Mischphase) Anteil 50%

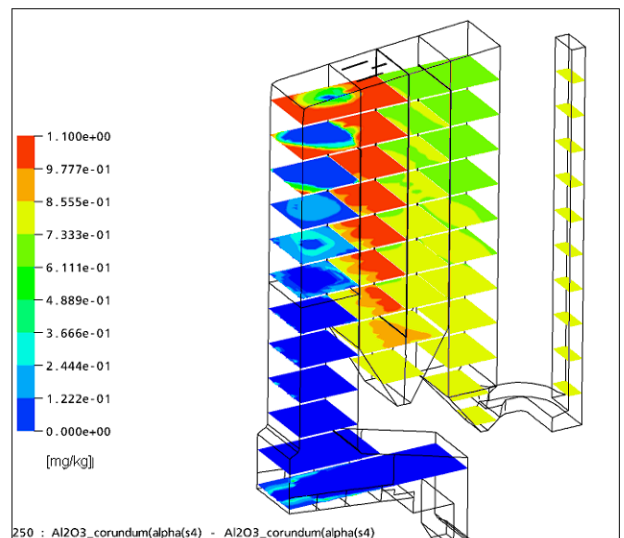


Viele Aluminate bzw Alumosilikate weisen nur begrenzte Stabilitätsbereiche auf, wie das unten gezeigte Magnesium-Alumosilikat. Stabiles Endprodukt sind Aluminiumoxid (Korund) und Siliciumdioxid.

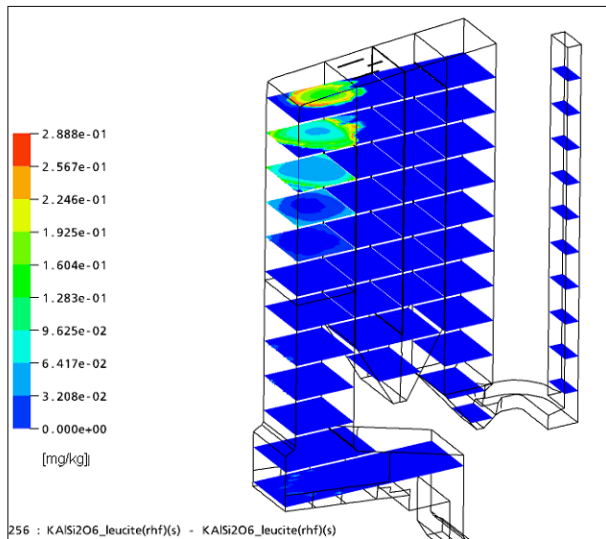
MgAl<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>23</sub>



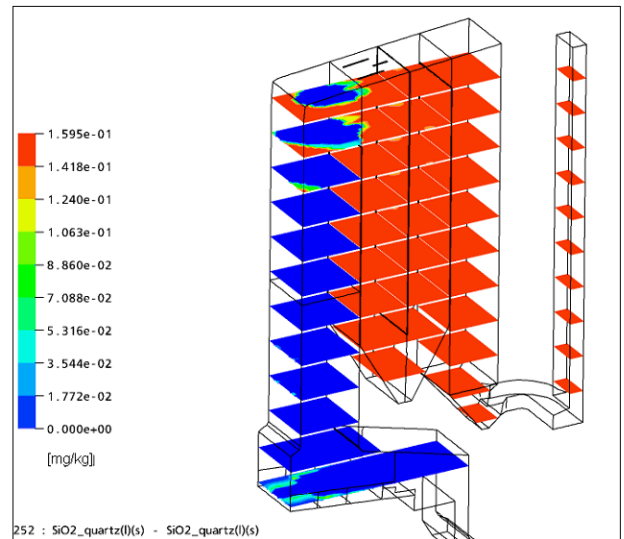
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s)



## KAISi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (s)



## SiO<sub>2</sub> (s)



Unter der den Randbedingungen zugrunde liegenden Annahme, dass sowohl der gesamte Stoffinhalt des Kessels reagieren kann, und dass die Reaktionsgleichgewichte sich spontan einstellen, ergeben sich für viele Spezies sofort einsichtliche Ergebnisse. Daneben sind an vielen Stellen Überraschungen aufgetreten, weil sich über die Veränderung der Atmosphäre insbesondere im Feuerraum und im ersten Zug andere Bedingungen ergeben als eine „einfache“ Rechnung mit FactSage erwarten lässt.

## 4 Ergebnisse der Messungen

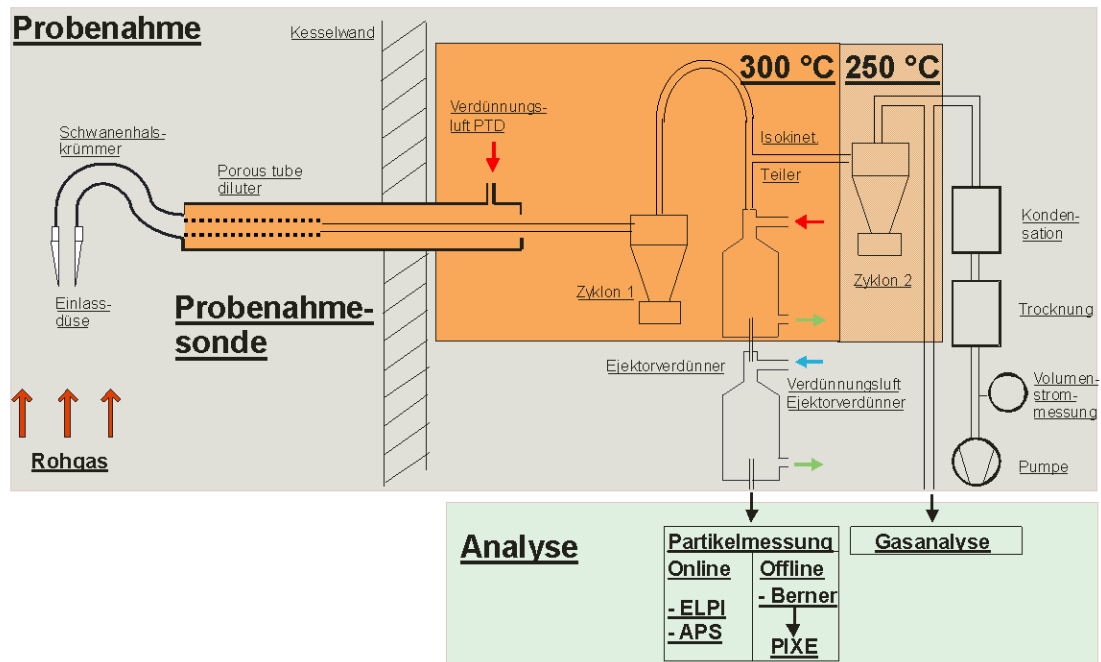
### 4.1 Partikel- und Gasprobenahme

Proben wurden genommen am 2. und 3. Zug des Kessels 11 des GKS, Schweinfurt.

Um Veränderungen durch chemische Reaktion und durch Veränderung der Korngrößenverteilung so weit wie möglich zu unterdrücken, wurde das Abgas in einer eigens entwickelten Probenahmesonde bereits im Kessel verdünnt und auf 300°C abgekühlt. Als Grobstaub(vor-) abscheider wurde ein Zyklon (Trenngrenze 20 µm) eingesetzt. Nach dem Zyklon wurde das Gas auf 2 Teilströme isokinetisch geteilt:

Teilstrom a) fließt nach weiterer Verdünnung zur Korngrößenfraktionierenden Probenahme mit Impaktoren





Teilstrom b) geht zur Gasanalyse. In dem Teilstrom b) wurde ein weiterer Zyklon (Trenngrenze 5µm) zum Sammeln von Feinstaub eingesetzt. Die Gasanalyse erfolgte als nasschemische Absaugung mit nachfolgender ionenchromatografischer Analyse.

Die Abgastemperaturen an den Probenahmestellen betragen 650 bzw. 500°C

Die Probenahmedauer lag bei 1 h, was eine Aufenthaltszeit der Partikel im Zyklon2 von im Mittel 0,5 h bedingte. Die Impaktorproben hatten eine Aufenthaltszeit in der Probenahmeeinrichtung von ca. 1 s.

## 4.2 Partikel-Analyse

Die Impaktor-Proben wurden mit PIXE (Protoneninduzierte xRay Emission) auf ihren Elementgehalt untersucht. Anteile der Proben aus dem Zyklon2 wurden nasschemisch analysiert.

Von den Staubproben wurden an der Ludwigs-Maximilian-Universität München (Dr. Heuss-Aßbichler) Transmissionsröntgendiffraktogramme aufgenommen, anhand derer Mineralphasen identifiziert wurden

Die Elementarzusammensetzung der Proben ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Wie andere Feinstaubproben [Deuerling, 2005] zeigt die Probe Z2\_0,25-1 µm deutlich höhere Gehalte an Chlor, Natrium und Kalium als die beiden groberkörnigen Proben.

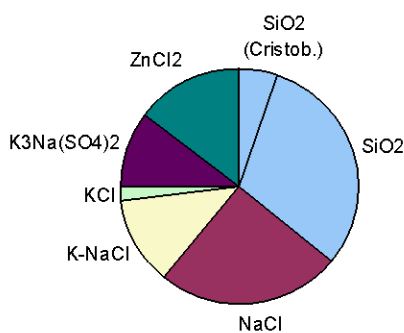


	Z2_ 0,25-1 µm	Z2_ 5-20 µm	Z3_ 5-20 µm
P	0,1%	0,3%	0,3%
S	5,8%	4,2%	4,9%
Zn	3,3%	3,9%	3,7%
Pb	0,8%	1,8%	2,2%
Si	1,8%	6,8%	4,8%
Fe	0,3%	1,5%	1,6%
Mg	0,1%	0,5%	0,4%
Ca	0,8%	5,1%	3,3%
Al	0,4%	0,6%	0,6%
Na	14,3%	11,2%	11,2%
K	22,6%	15,4%	13,9%
Cl	33,7%	5,2%	5,1%
Br	n.b.	0,4%	0,3%

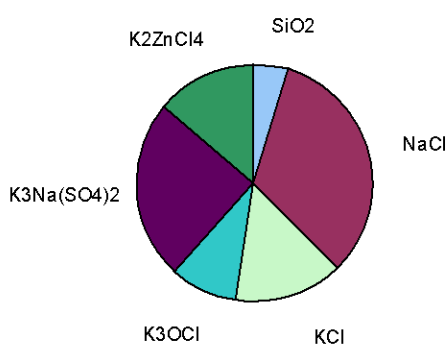
Die Röntgendiffraktogramme zeigen bei zwei der Proben ein sehr kleines Signal/Rausch-Verhältnis, was auch angesichts der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge darauf hinweist, dass ein hoher „röntgenamorpher“, d.h. schlecht kristallisierter Anteil vorliegt. Dementsprechend sind die unten wiedergegebenen Angaben zu den identifizierten Anteilen als halbquantitativ anzusehen.

### Anteile der mit Röntgendiffraktometrie identifizierbaren Phasen

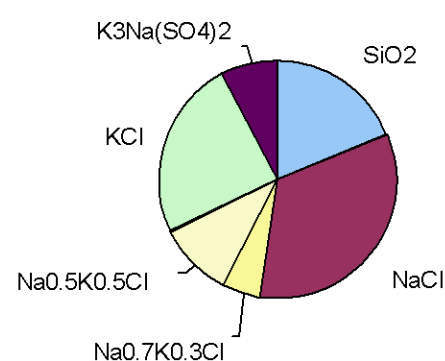
#### Z2 0,25 - 1 µm

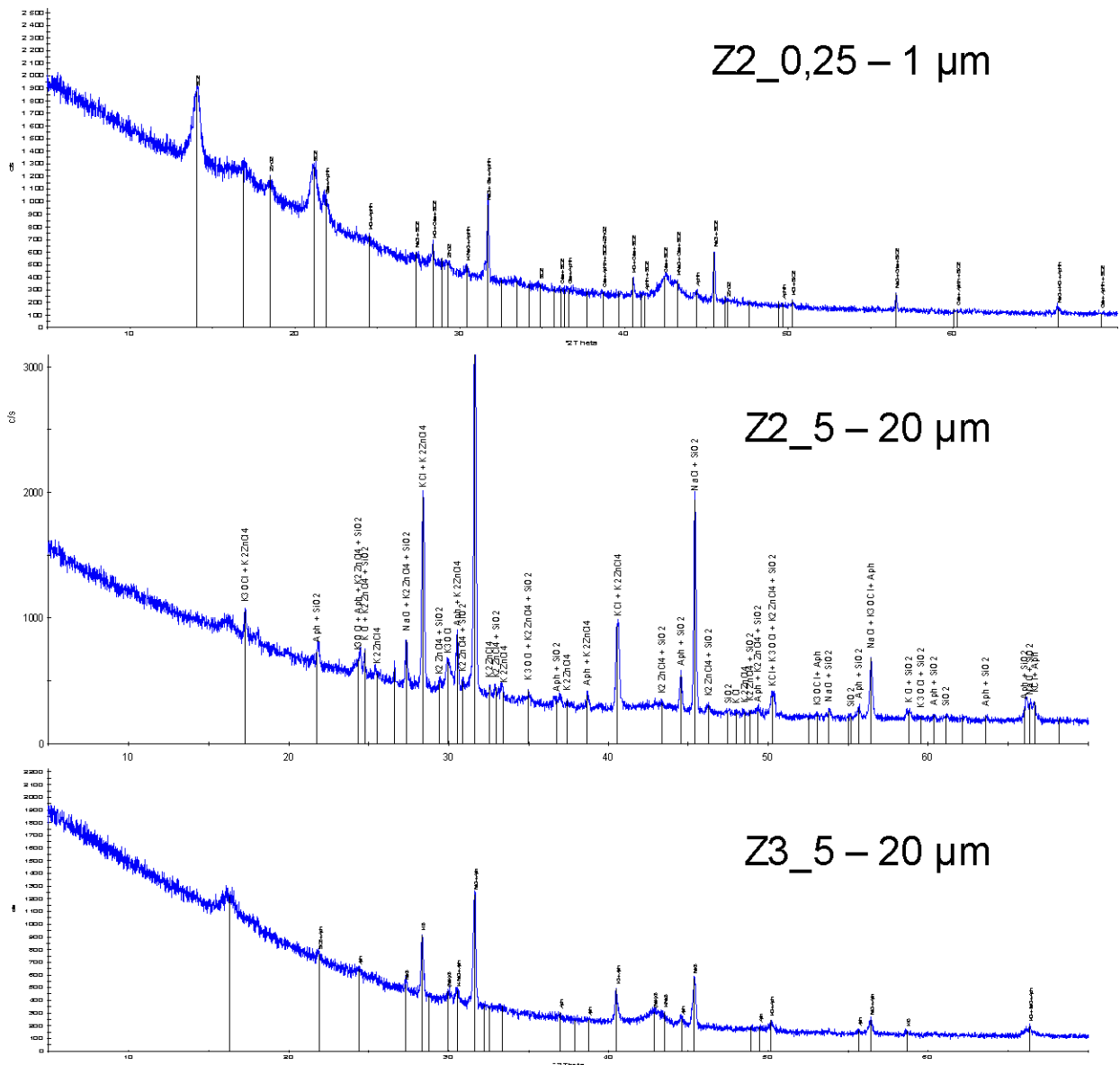


#### Z2 5 - 20 µm



#### Z3 5 - 20 µm





Alle drei Proben enthalten hohe Anteile an Chloriden von Natrium und Kalium, von denen sich teilweise definierte Mischkristalle unterscheiden lassen. Der trotz relativ geringen Silizium-Gehalten hohe Anteil von  $\text{SiO}_2$  an den identifizierbaren Mineralienbestandteilen weist darauf hin, dass ein großer Anteil der Salze nicht gut kristallisiert sind. Hier nimmt die Probe Z2\_5 - 20 µm eine Sonderstellung ein, weil sowohl der identifizierte  $\text{SiO}_2$ -Anteil viel eher dem Silizium-Gehalt entspricht als auch das Signal/Rausch-Verhältnis günstiger ist.

In den Proben wurden verschiedene Kristallphasen identifiziert, gemeinsam ist der Gehalt an reinem NaCl und KCl ebenso wie das Auftreten von  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ . Unterschiede bestehen darin, wie gut die Mischkristalle zwischen NaCl und KCl ausgeprägt sind und im Auftreten Zink-haltiger Phasen. In der ersten Probe ist Zinkchlorid als eigene



Phase nachweisbar, in der Probe Z2\_5 - 20 µm ein gemischtes Kalium-Zink-Chlorid. In der dritten Probe wäre zwar ebenso viel Zink enthalten, offensichtlich konnte sie aber weit weniger gut kristallisieren.

Die Ausbildung der Kristallphasen ist offensichtlich ein gegenüber der Flugzeit im Kessel langsamer Prozess, der seinen Gleichgewichtszustand bei der Probenahme nicht erreicht hatte.

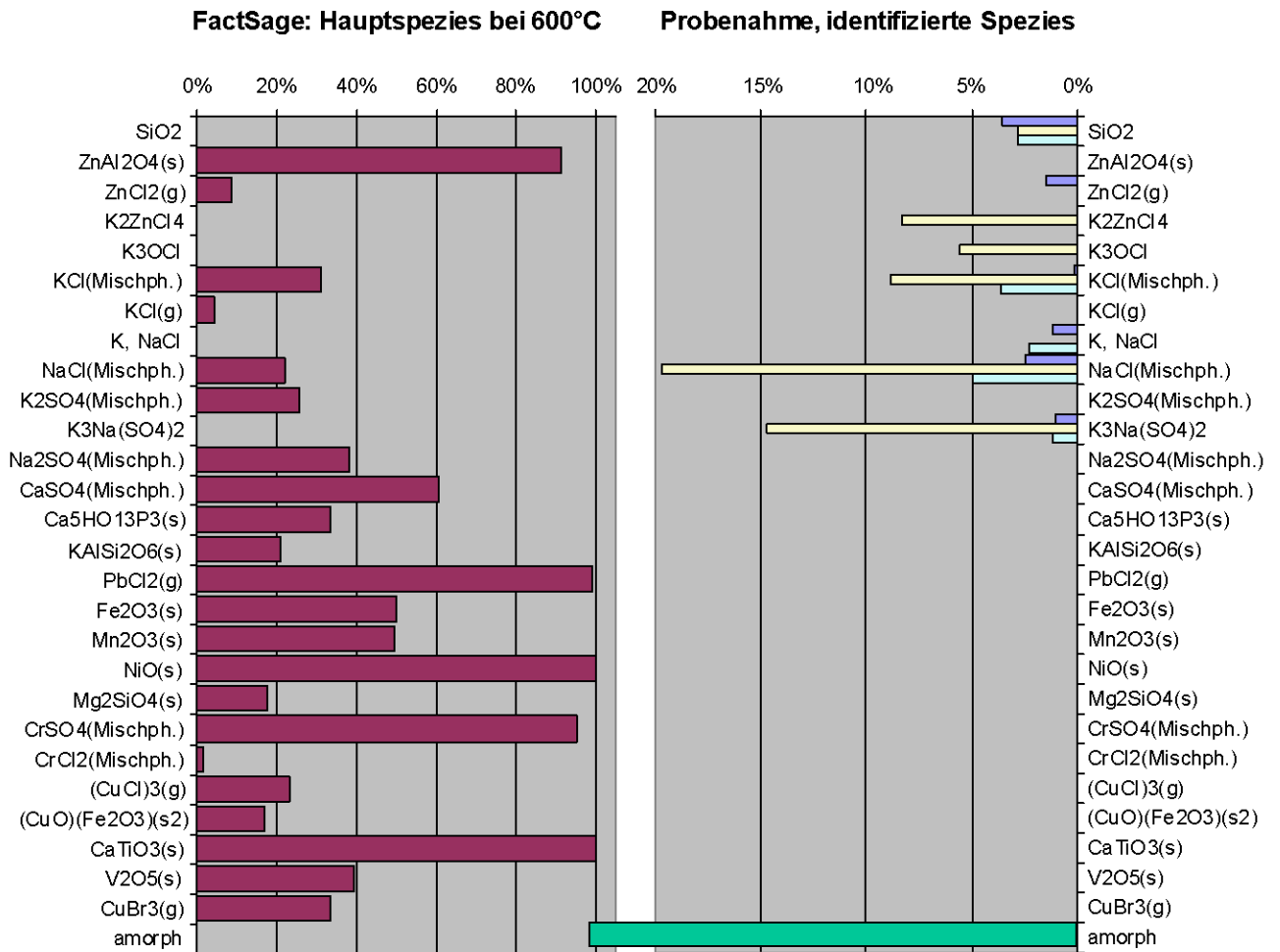
Die Gasphase enthielt zum Zeitpunkt der Probenahme 1820 mg/m<sup>3</sup> iN, tr HCl und 400 mg/m<sup>3</sup> iN, tr SO<sub>2</sub>

## 5 Vergleich der Ergebnisse

Im folgenden Bild sind die nach den thermodynamischen Modellrechnungen zu erwartenden Hauptbestandteile und die in den Proben identifizierten Phasen einander gegenüber gestellt. Abgesehen von dem die Skalierung der rechten Bildhälfte sprengenden Balken für die nicht identifizierbaren Anteile wird in den Proben nur ein Bruchteil der bei Gleichgewichtseinstellung und homogener Zusammensetzung zu erwartenden Phasen gefunden.

Gemeinsamkeiten ergeben sich im Bereich der Chloride von Natrium und Kalium, wobei die Mengenverhältnisse bei weitem nicht übereinstimmen.

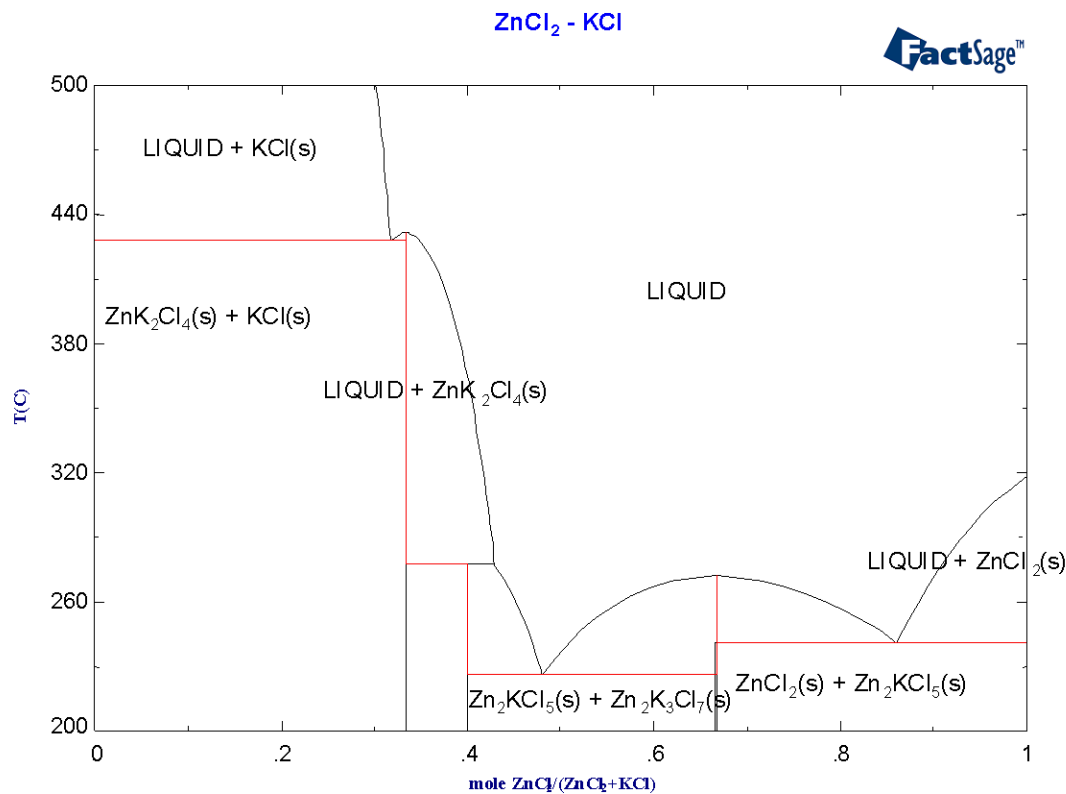




Das sich in den Proben regelmäßig herausbildende  $K_2Ca(SO_4)_2$  wurde vom Modell nicht beschrieben, ebenso wenig das  $K_2ZnCl_4$ , das sich aber vermutlich erst bei der Abkühlung oder durch Umkristallisation während der Probenahme im beheizten Zyklon gebildet hat.

Aus dem unten abgebildeten Phasendiagramm für das System Zn-K-Cl geht hervor, dass bei Überschuss an KCl und bei ausreichender Zeit zur Kristallbildung das gegenüber den sehr niedrig schmelzenden Eutektika bei höherer Temperatur schmelzende  $ZnK_2Cl_4$  abscheiden muss.





Phasendiagramm für das System ZnCl<sub>2</sub>-KCl

Auch die Zusammensetzung der Gasphase entspricht nicht den Rechnungen, die bei der Probenahmetemperatur erhebliche Anteile von SO<sub>3</sub> ergaben.

Ursache für die Abweichungen zwischen den Rechenergebnissen und den gemessenen Werten ist zunächst, dass das Modell zwangsläufig von dem spontanen Einstellen des jeweiligen Gleichgewichts ausgeht, in Wirklichkeit aber viele Reaktionen und Vorgänge wie Kondensation/Desublimation und Kristallbildung aber endlicher Zeit bedürfen oder gar kinetisch gehemmt sind. Ein weiterer Grund für Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Modellierung und den gemessenen Werten ist die Tatsache, dass durch Unterschiede in der Freisetzung und durch Separationsvorgänge wie Verdampfung und Kondensation/Desublimation sowie Kristallbildung die der Modellierung zugrunde liegende Homogenität aufgehoben wird. Für die Abschätzung von Stabilitätsbereichen ist der Modellansatz trotz dieser Einschränkungen hilfreich.

## 6 Zusammenfassung

Die Kopplung eines leistungsfähigen Stömungssimulationsprogramms (CFX) mit einem externen Solver zur Berechnung der Lage chemischer Gleichgewichte aus thermodyna-



mischen Daten (ChemApp) ermöglicht es, ein strömungsmechanisches Modell einer Großfeuerungsanlage aufzustellen, das Aussagen zu Minoritätsbestandteilen des Rauchgases zulässt. Die Berechnung der chemischen Gleichgewichte über ChemApp wurde in ein validiertes Modell einer Großfeuerungsanlage aufgenommen. Die dabei erforderlichen Einschränkungen der Speziesauswahl wurden anhand der Ergebnisse statischer Gleichgewichtsrechnungen mit dem Programmpaket FactSage vorgenommen.

Die Ergebnisse der Rechnungen erwiesen sich im Vergleich mit statischen Gleichgewichtsrechnungen als plausibel. Sie lassen Rückschlüsse zu auf Stabilitätsbereiche für die untersuchten Spezies in der Feuerung und im Kessel.

Da es noch nicht möglich ist, bei einer großen Zahl von Minoritätskomponenten auch die Kinetik der chemischen Reaktionen in das Modell einzubeziehen, wurden zur Prüfung der Relevanz der Ergebnisse Messwerte aus Probenahmen am Kessel der Feuerungsanlage herangezogen.

Der Vergleich zeigt am Beispiel  $\text{SO}_2/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  für die Gasphase die erwarteten Abweichungen zwischen der berechneten Gleichgewichtslage und den gemessenen Werten. Für die Feststoffphase wurden 2 Partikelfractionen (0,25-1  $\mu\text{m}$  und 5-20  $\mu\text{m}$ ) untersucht. Die Untersuchung der Kristallstruktur zeigte in den schlecht ausgeprägten Systemen größere Unterschiede zwischen Einzelproben als aufgrund der Unterschiede der Elementzusammensetzung zu erwarten gewesen wäre. Die Übereinstimmung der identifizierten Kristallphasen mit den Hauptspezies aus der Gleichgewichtsrechnung zeigte nur mäßige Übereinstimmung. Die Unterschiede sind sowohl auf gehemmte Einstellung von chemischen Gleichgewichten (z.B. Verhältnis Chloride/Sulfate) als auch auf den geringen Kristallinitätsgrad der Stäube zurückzuführen. Nicht zuletzt ist durch die Entstehung der Feinstäube über Desublimation die Elementzusammensetzung deutlich abweichend von dem Stoffinventar im Kessel.

Zur Abschätzung der Stabilitätsbereiche einzelner Verbrennungsaerosolinhaltsstoffe ist das Modell trotz dieser Einschränkungen geeignet.

Für die Weiterentwicklung des Modells sind zusätzliche thermodynamische Daten zur Beschreibung von Mischphasen erforderlich und die Einbeziehung reaktionskinetischer Ansätze.

## Danksagung



Für die Durchführung der kristallographischen Untersuchungen sind wir Fr. Dr. Heuss-Aßbichler, Department für Umwelt- und Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München zum Dank verpflichtet. Fr. Waldmann, Lehrstuhl für Experimentalphysik 2 der Universität Augsburg danken wir für umfangreiche Rechnungen mit dem Programmpaket FactSage.

Teile der vorgestellten Arbeiten wurden gefördert durch die Europäische Union und durch den Freistaat Bayern im Rahmen der Projekte „Efre-Korr“ und „NextGenBiowaste“.

## 7 Literatur

**[DEUERLING, 2005]** DEUERLING, CHR.; MAGUHN, J.; NORDSIECK, H.; ZIMMERMANN, R.; WARNECKE, R.: Gas- und Aerosol-Dynamik in Leerzügen von MVA. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

**[DEUERLING, 2006]** DEUERLING, CHR.; MAGUHN, J.; NORDSIECK, H.; ZIMMERMANN, R.; WARNECKE, R.: Einfluss geänderter Betriebszustände auf die Gas- und Partikelphase in Leerzügen von MVA. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

