

Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Untersuchung von Partikel- und Gasphase im Rauchgas

Christian Deuerling¹, Jürgen Maguhn¹, Hermann Nordsieck², Norbert Menzel³, Ragnar Warnecke⁵, Ralf Zimmermann^{1,2,4}

¹Institut für Ökologische Chemie, GSF-Forschungszentrum GmbH, 85764 Neuherberg

²BfA-Bayerisches Institut für Angewandte Umweltforschung und –technik, 86167 Augsburg

³Institut für Strahlenschutz, GSF-Forschungszentrum GmbH, 85764 Neuherberg

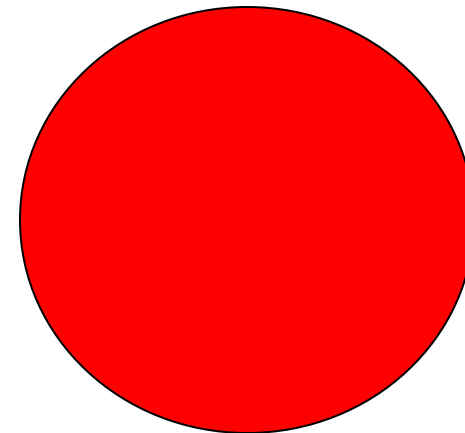
⁴Analytische Chemie, Institut für Physik, Universität Augsburg, 86159 Augsburg

⁵GKS Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, 97424 Schweinfurt

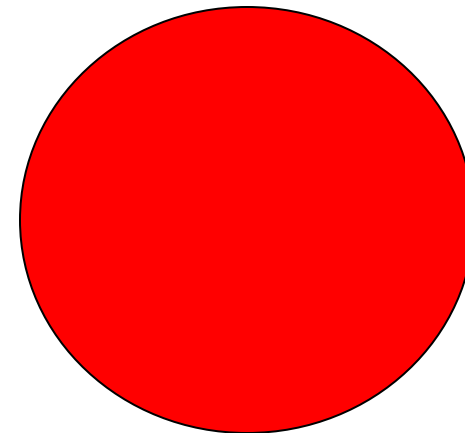
Arbeitskreis Prozessanalytik, GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

1. Jahrestagung - 20.-22.3.06

■ Einleitung GSF



■ Einleitung Aerosole



Verbrennungsprozesse

Verbrennungsprozesse sind in großer Vielfalt Gegenstand der Forschung:

- Wirkungsgrad
- Emission
- Verbrennungscharakteristik

Die bei einer Verbrennung entstehenden Verbrennungsaerosole können sowohl on-line wie off-line charakterisiert werden.

	Partikelgröße	Chemische Zusammensetzung
on-line		
off-line		

Partikel und Aerosole

Aerosol: Partikel (flüssig/fest) in Gasmatrix

- Charakterisierung des Partikelanteils:
 - Partikelgrößenverteilung
 - Morphologie,
 - chemische Zusammensetzung,
 - Oberflächeneigenschaften, etc.

➔ Hochkomplexe Systeme

Partikel und Aerosole

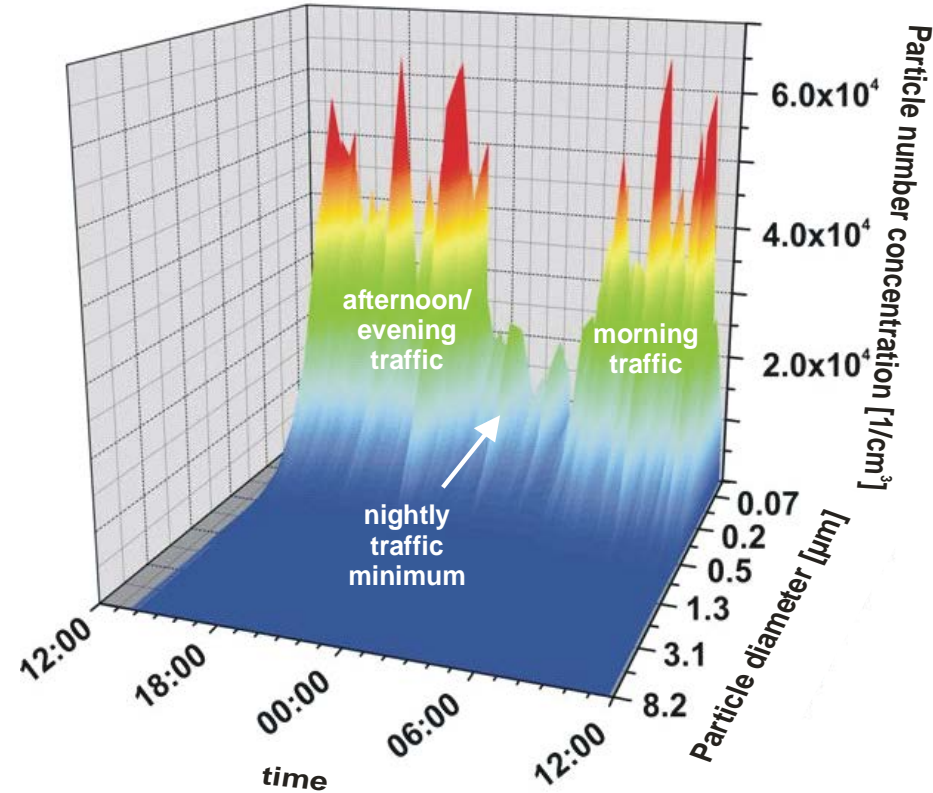
Aerosol: Partikel (flüssig/fest) in Gasmatrix

Charakterisierung des Partikelanteils:

- Partikelgrößenverteilung
 - Morphologie,
 - chemische Zusammensetzung,
 - Oberflächeneigenschaften, etc.
- Hochkomplexe Systeme

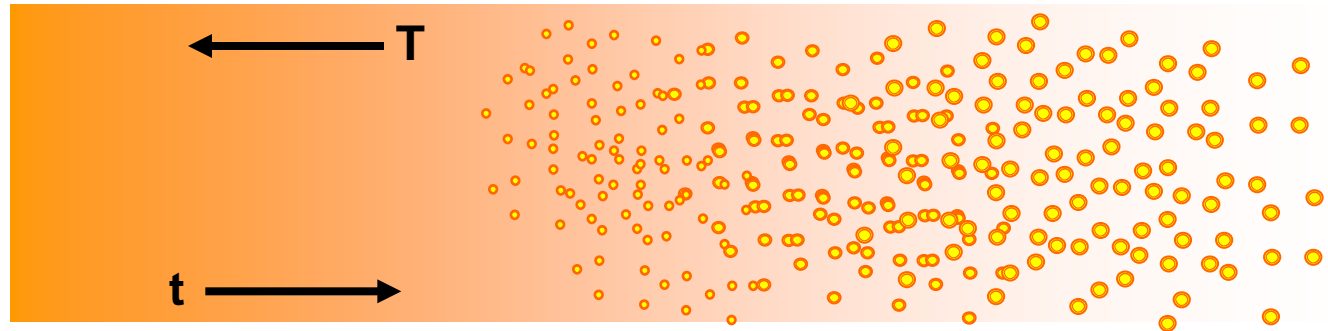
Relevanz:

- Nanopartikelproduktion, Nanotechnik
- Emission/ Immission (Feinstaubproblematik)
- Prozesscharakterisierung (z.B. thermische Prozesse)

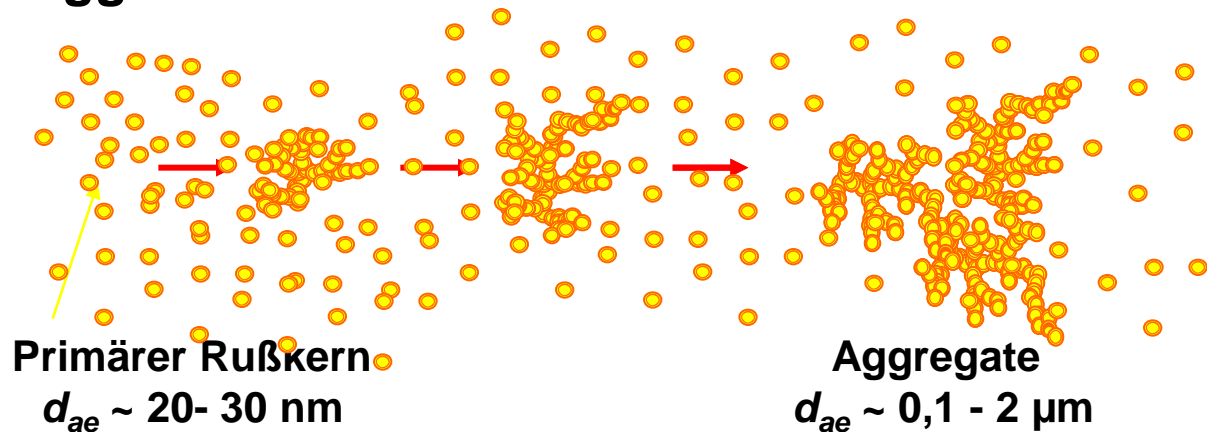


Dynamik in der Aerosol-Zusammensetzung

Nukleation und Kondensationswachstum



Agglomeration



→ Probenahme muss möglichst artefaktfrei ablaufen

Charakterisierung von Verbrennungsaerosolen

Ein Aerosol kann seine Eigenschaften sehr schnell ändern

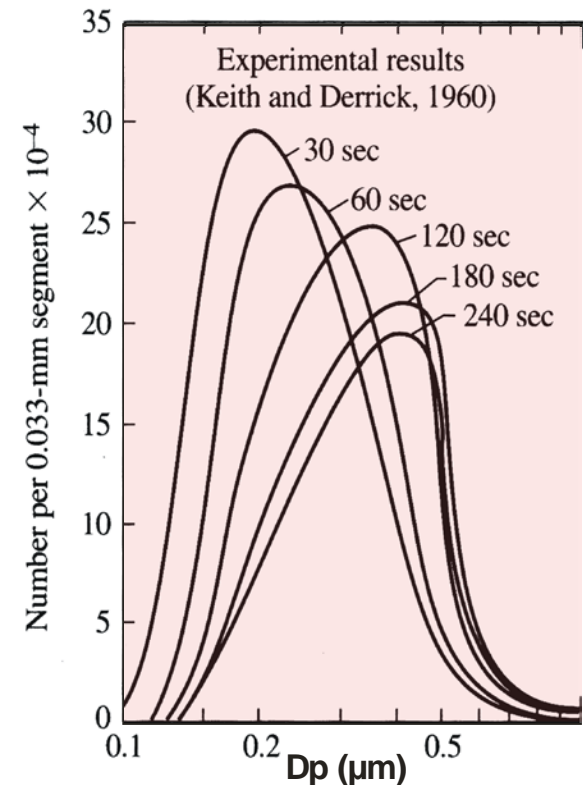
Partikelgröße:

- Agglomeration durch Zusammenstöße
- Nukleation durch Abkühlung
- Kondensation an Keimen

Partikelchemie

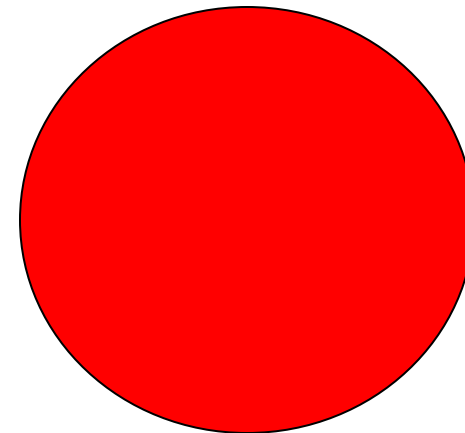
- Träge Reaktionskinetik hinkt Thermodynamik hinterher

➔ Probenahme muss die zu untersuchenden Eigenschaften des Aerosols möglichst artefaktfrei erhalten

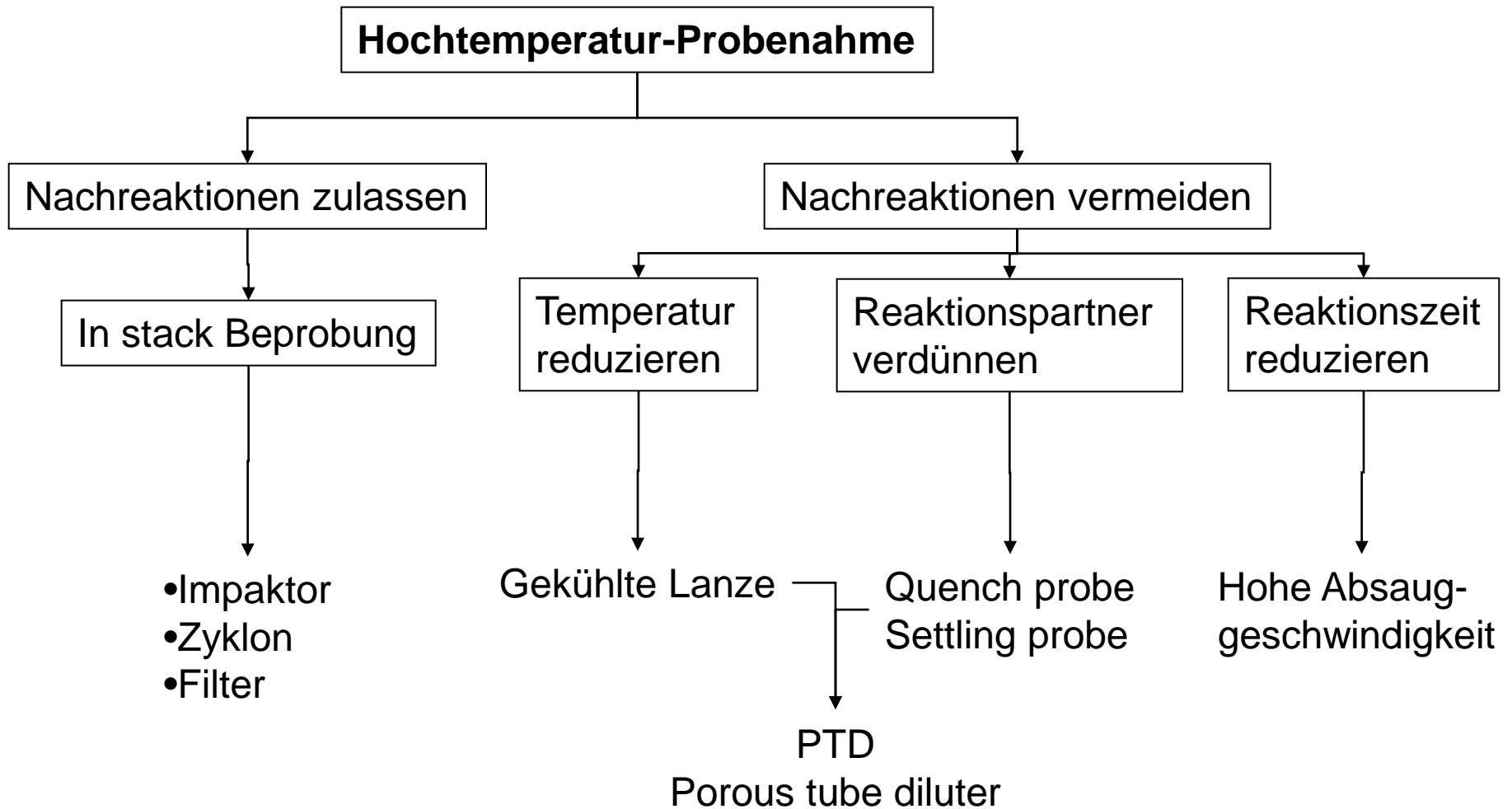


Partikelwachstum in Zigarettenrauch innerhalb von 4min

■ Probenahme

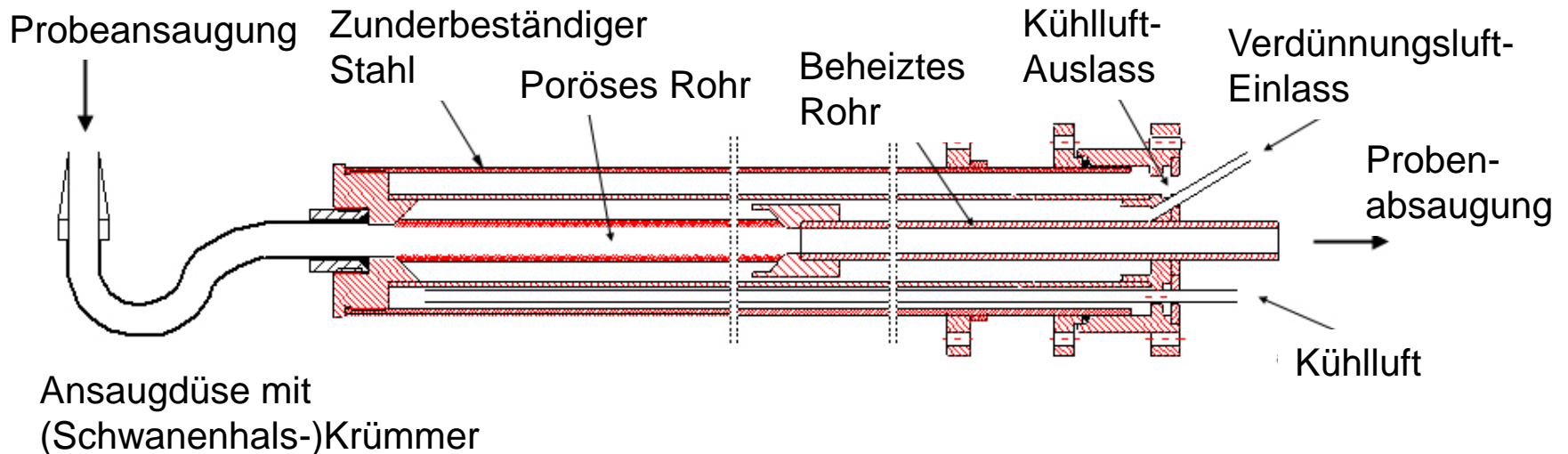


Partikelbeprobung von Hochtemperatur-Aerosolen



Porous tube diluter (PTD)-Lanze

- **Einsatz eines porösen Rohres (Porous Tube) als Proberohr:**
 - Länge ca. 40 cm, gesinterte Keramik (Al_2O_3)
 - Platzierung: Direkt hinter isokinetischem Einlass (Quarzglas-Schwanenhals)
 - Einströmen von Verdünnungsluft (300°C) über die gesamte Rohrwand



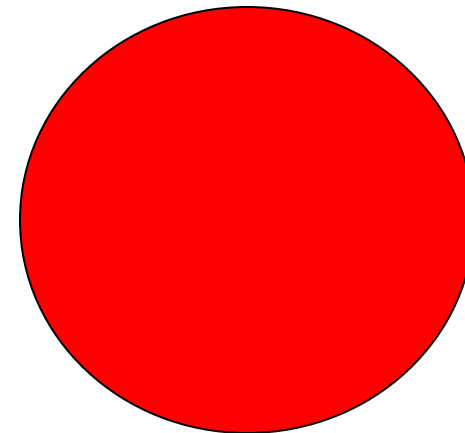
Porous tube diluter (PTD)-Lanze

- Schnelles Verdünnen des Rohgases um den Faktor 5-6
- Schnelles Abkühlen auf $T = 300^{\circ}\text{C}$
- Minimieren:
 - weiterer chemischer Reaktionen
 - Agglomeration, Nukleation, Kondensation
 - thermophoretischer Impaktion
 - Deposition.



- Gesamtlänge: ca. 150cm, Durchmesser: ca. 55mm
- Abdichtung der Sondenrohre zueinander über Gleitlager.

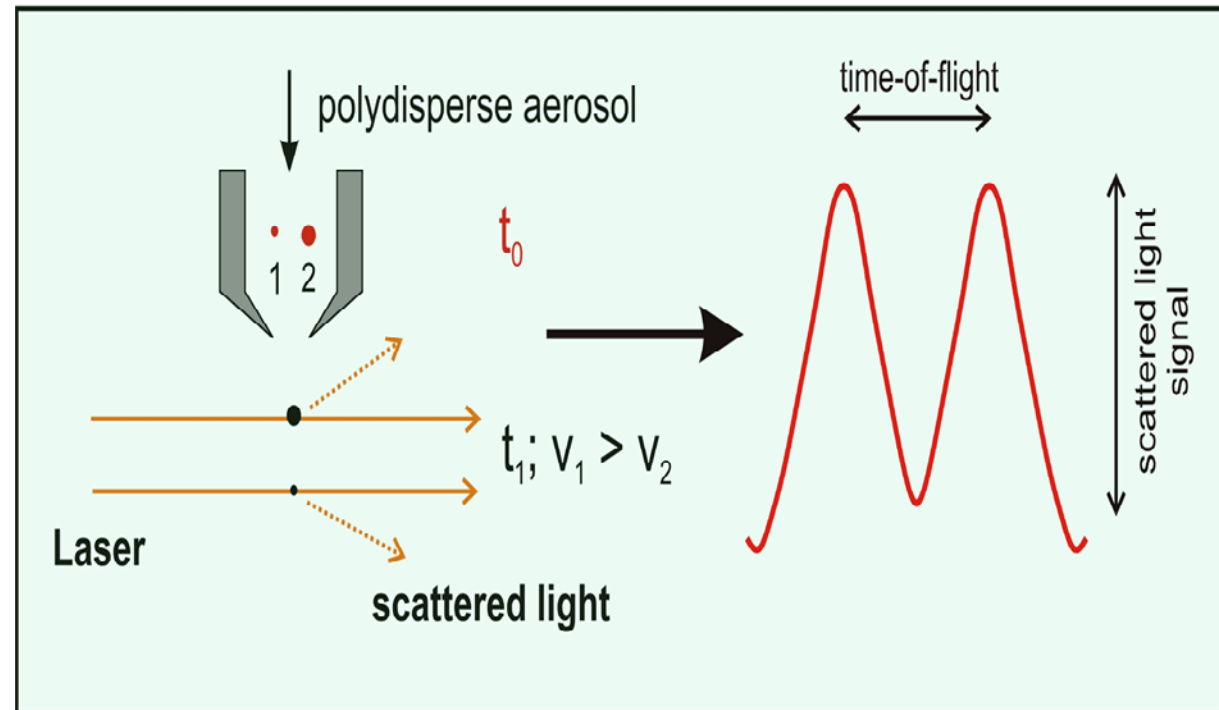
■ Online-Partikelmesstechnik



On-line Partikelgrößenanalyse

■ APS

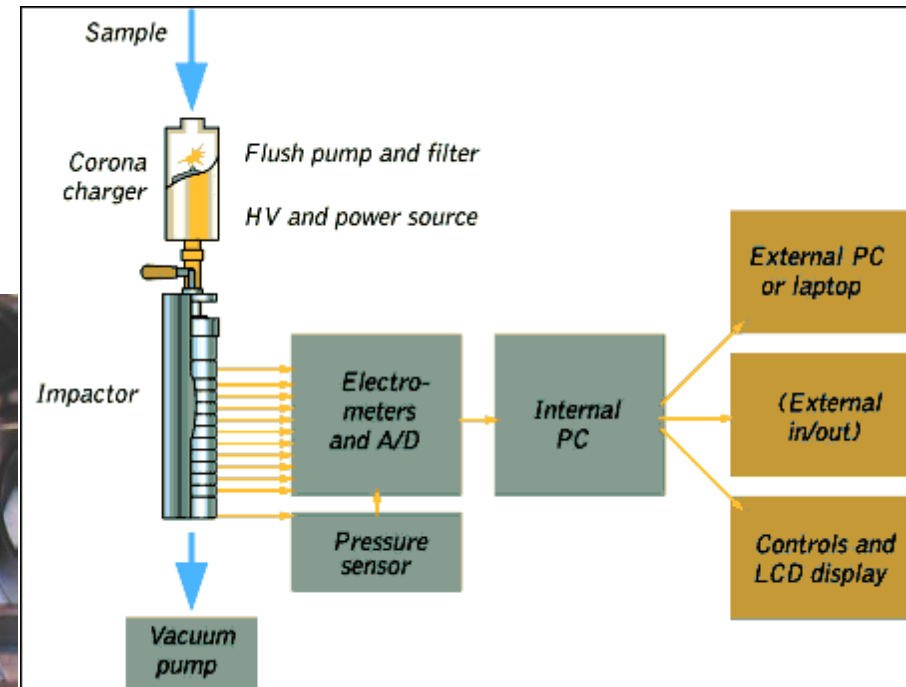
- (Aerodynamic Particle Sizer, TSI, USA)
- On-line Anzahlmessung
- Messprinzip: Beschleunigung durch kritische Düse und Flugzeit-Messung der Partikel
- Aerodynamischer Durchmesser
- Messbereich: 800 nm – 20 μm



On-line Partikelgrößenanalyse

■ ELPI

- (Electronic Low Pressure Impactor, Dekati Oy, Finland)
- 12 Stufen
- 30nm – 10µm
- Echtzeit Anzahlmessung
- Masse, Chemie prinzipiell möglich



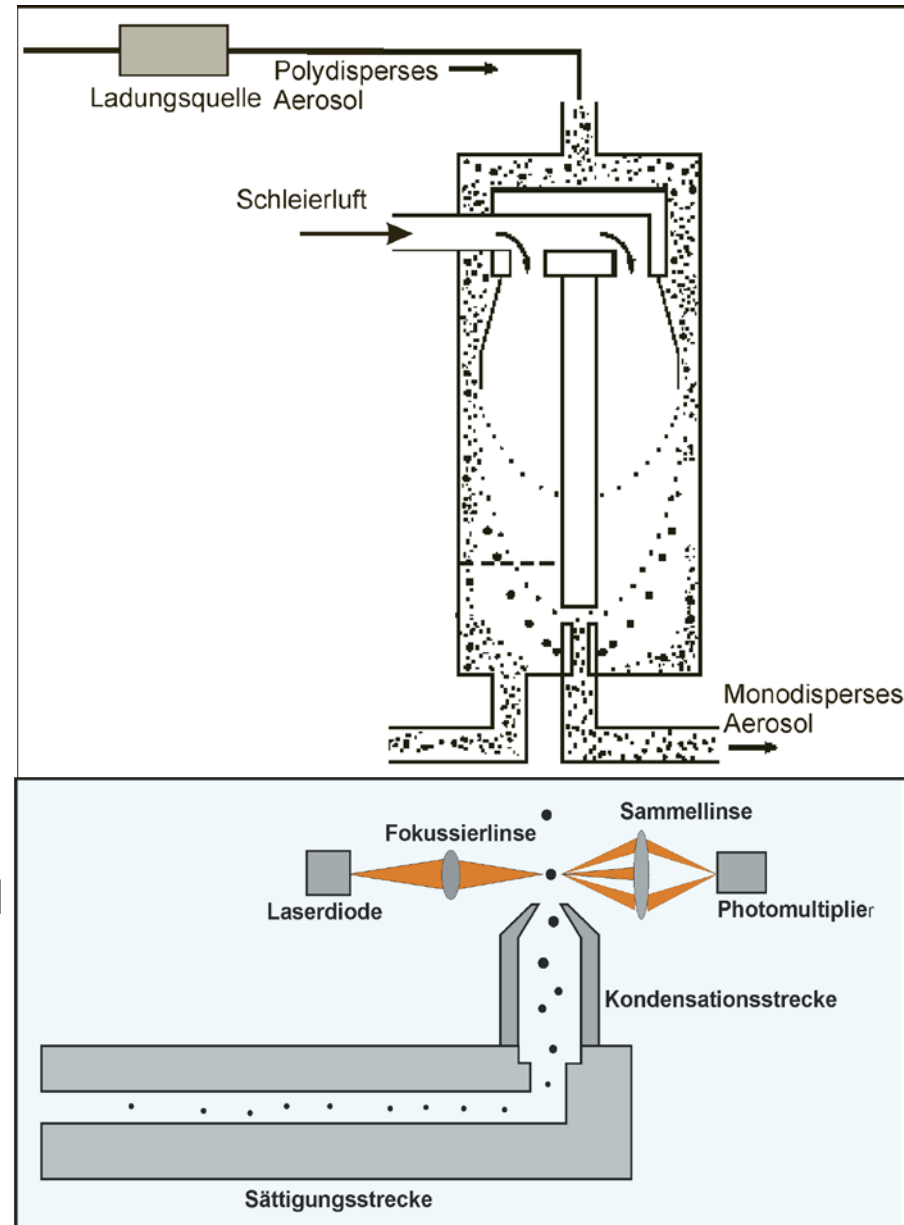
On-line Partikelgrößenanalyse

■ DMA/SMPS

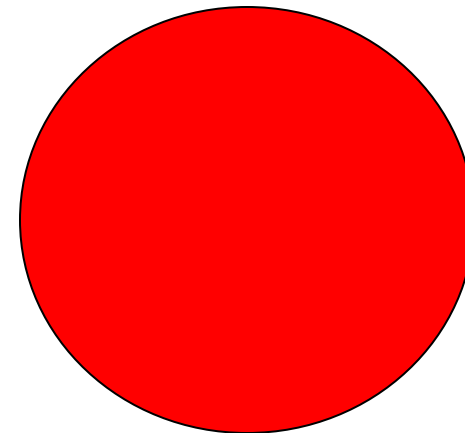
- Differential Mobility Analyser/
Scanning Mobility Particle Sizer
- Größenklassifizierung feiner und
ultrafeiner Partikel (3 - 800nm)
- Prinzip: Beweglichkeit geladener
Partikel in einem elektrischen Feld
durch ein umgebendes Gas
- Angelegte Spannung selektiert
bestimmte Größenklassen

■ CPC

- Condensation Particle Counter
- Analyse feiner und ultrafeiner Partikel
- Partikelvergrößerung durch
Aufkondensation von Butanol
- Erfassung der Partikel über
Lichtstreuung

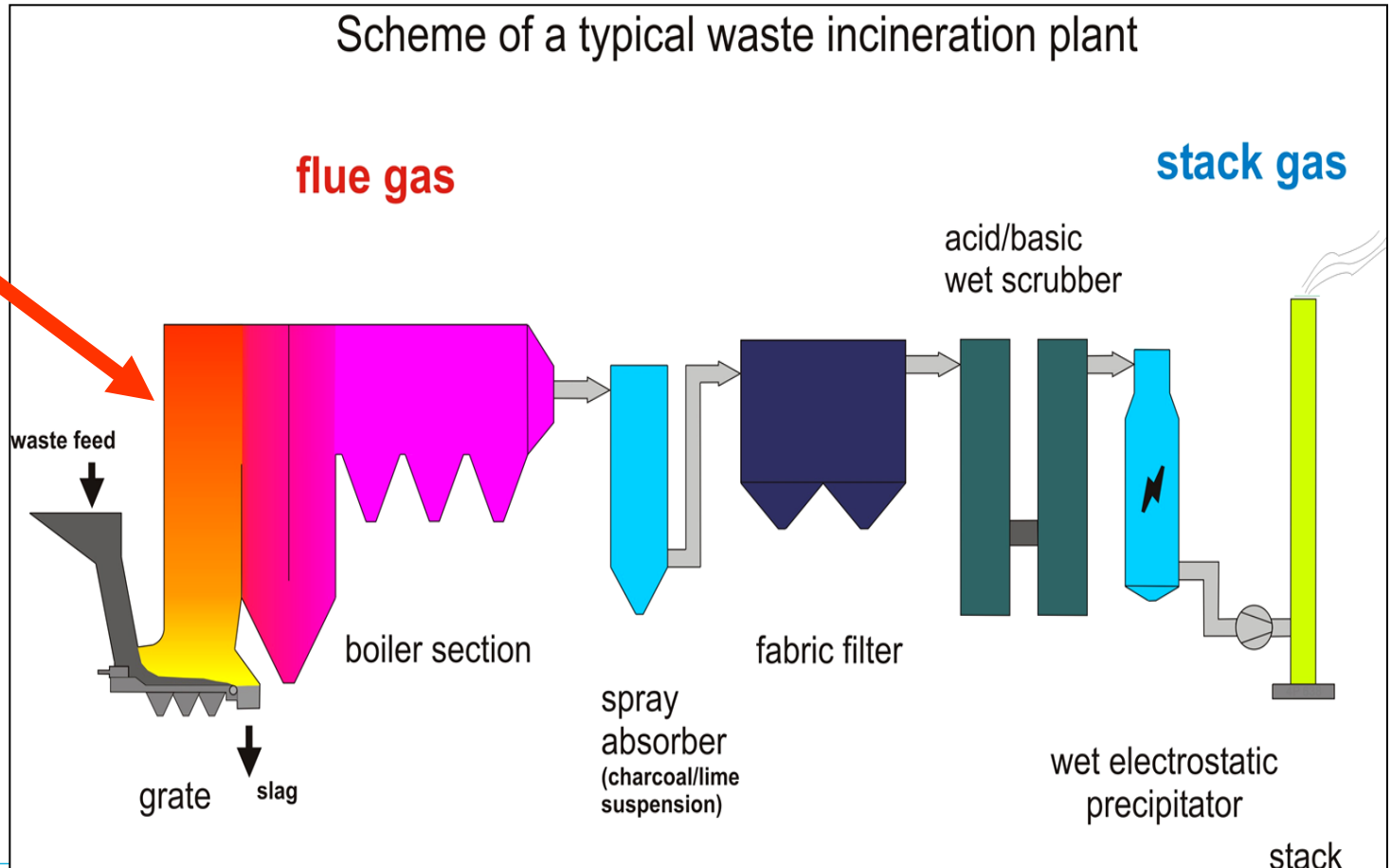


- Aerosol-Untersuchungen der AGZ
- MVA



On-line Prozessanalyse in Müllverbrennungsanlagen

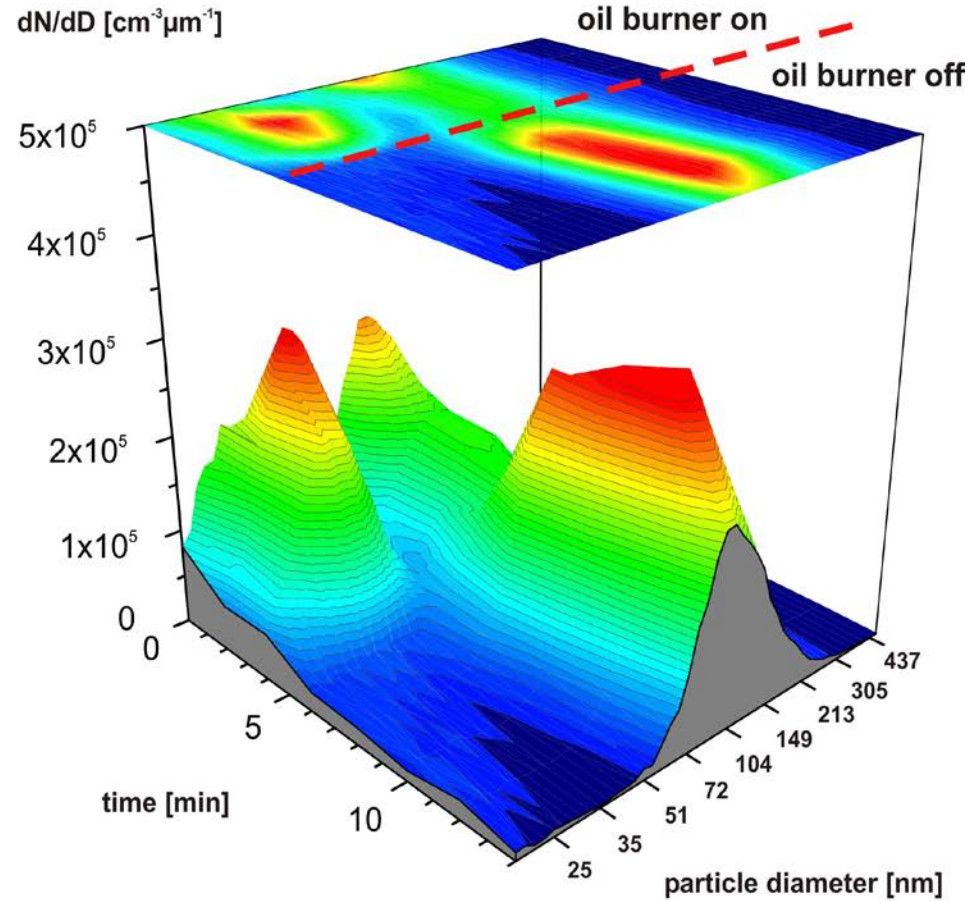
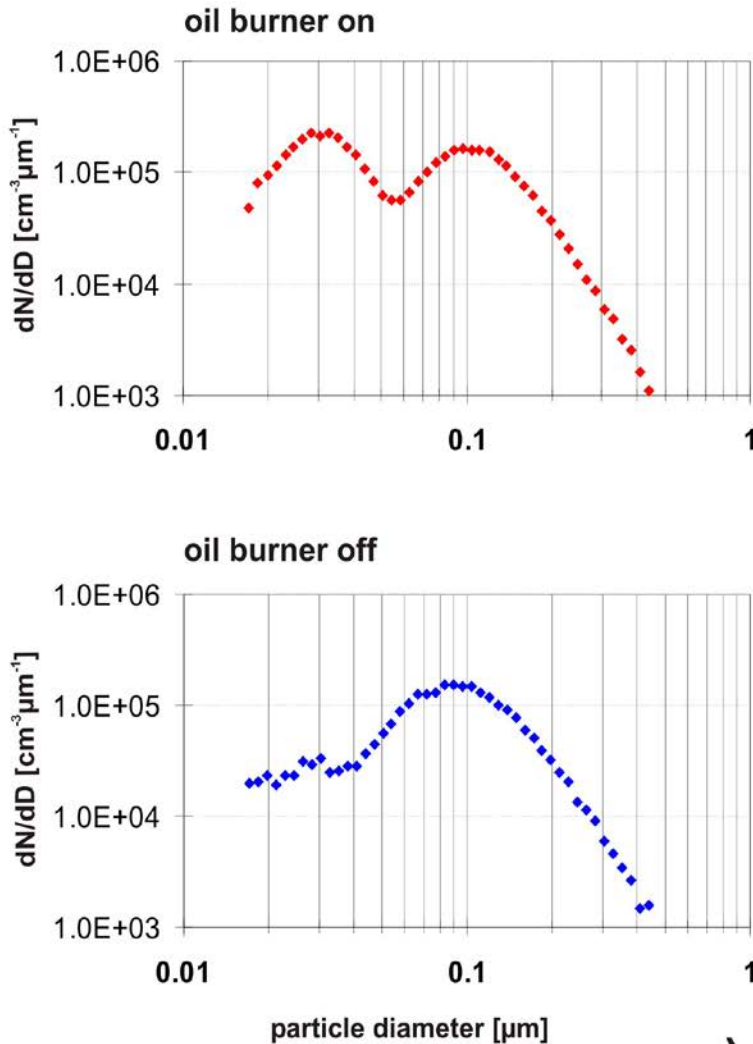
Messpunkt



AK Prozessanalytik, 1. Jahrestagung, 20.-22.03.2006, Berlin-Adlershof

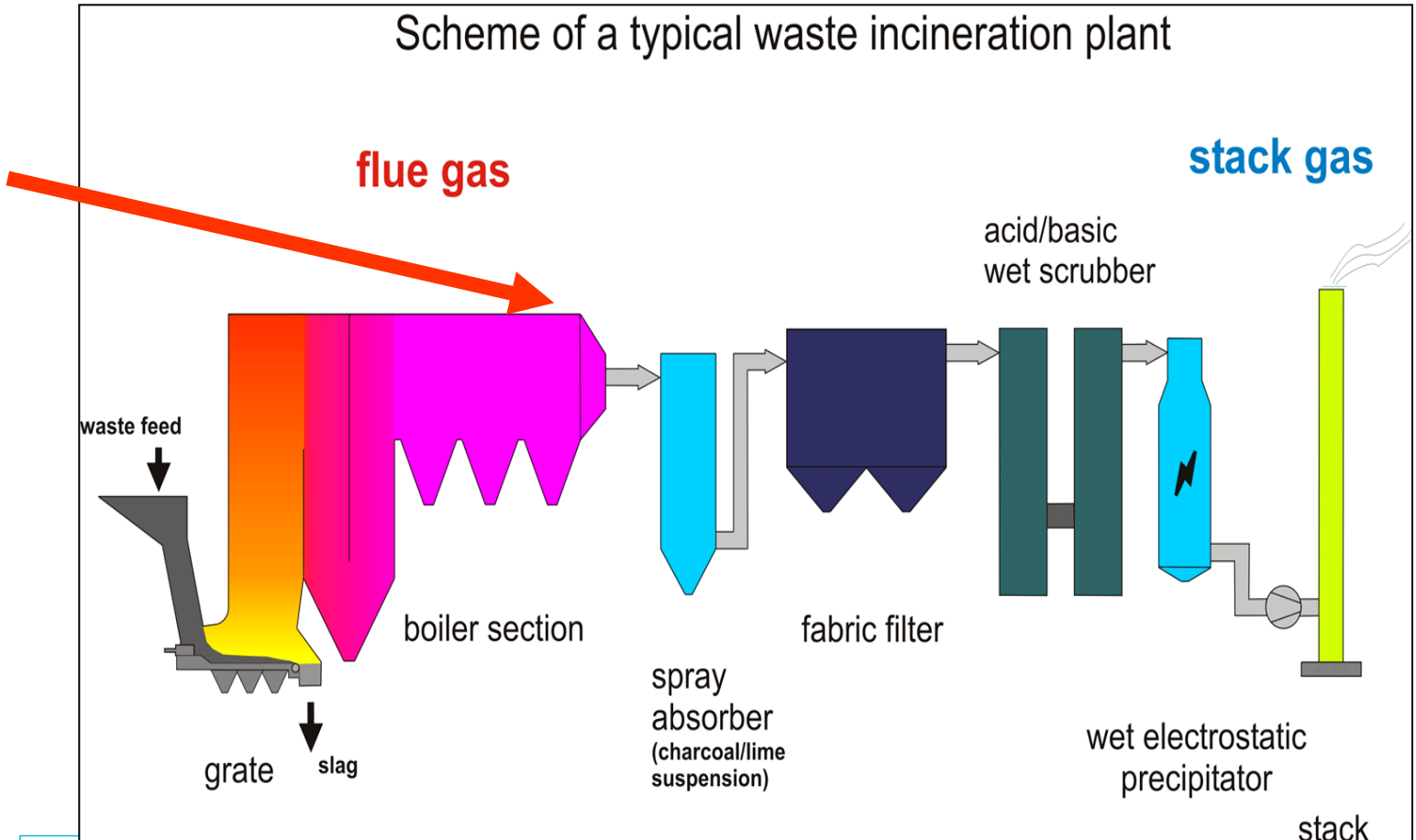
Verbrennungsbedingungen optimieren durch on-line Partikelmesstechnik

Rauchgas bei 800°C: Einfluss der Ölbrenner



On-line Prozessanalyse in Müllverbrennungsanlagen

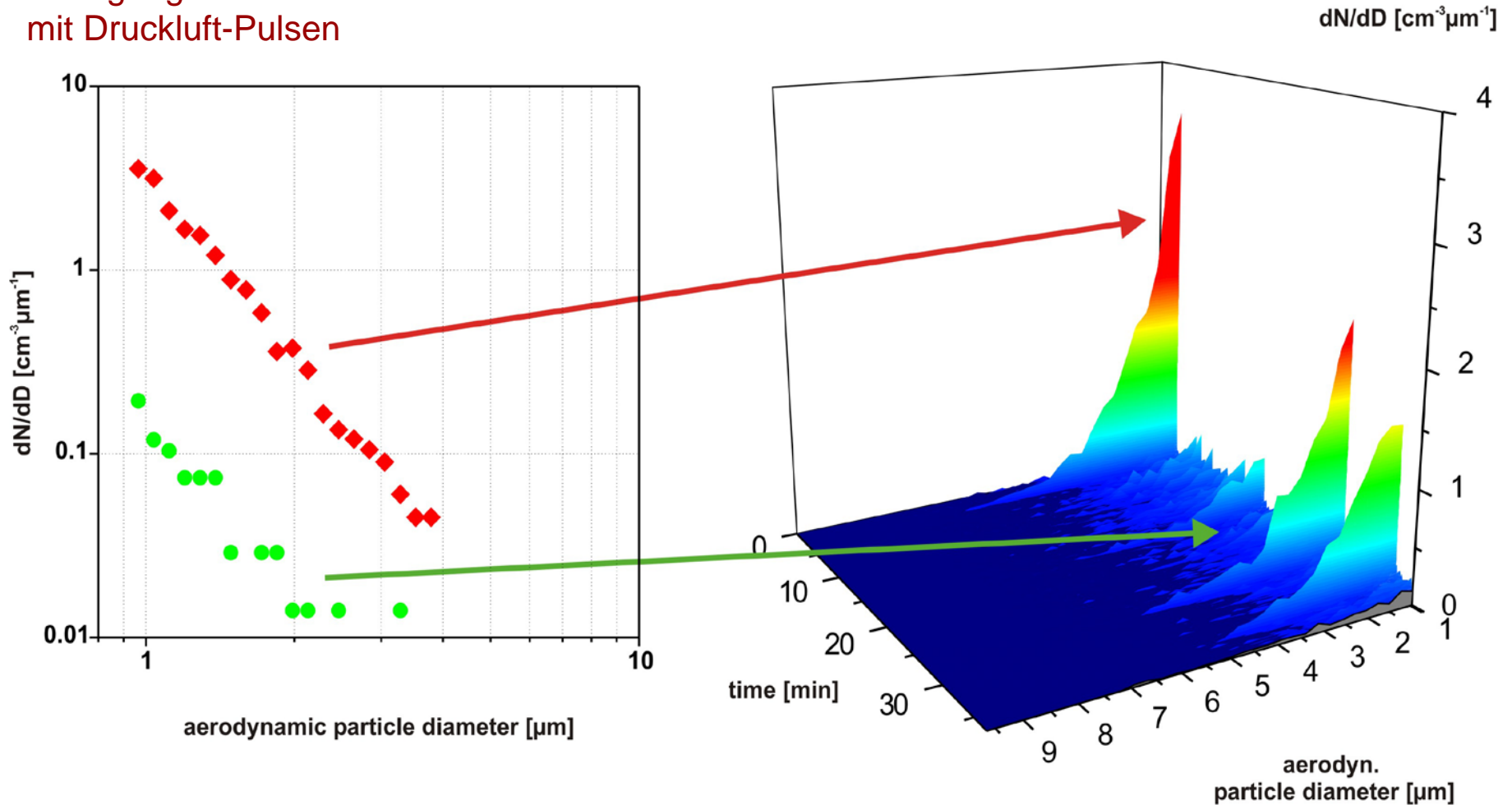
Messpunkt



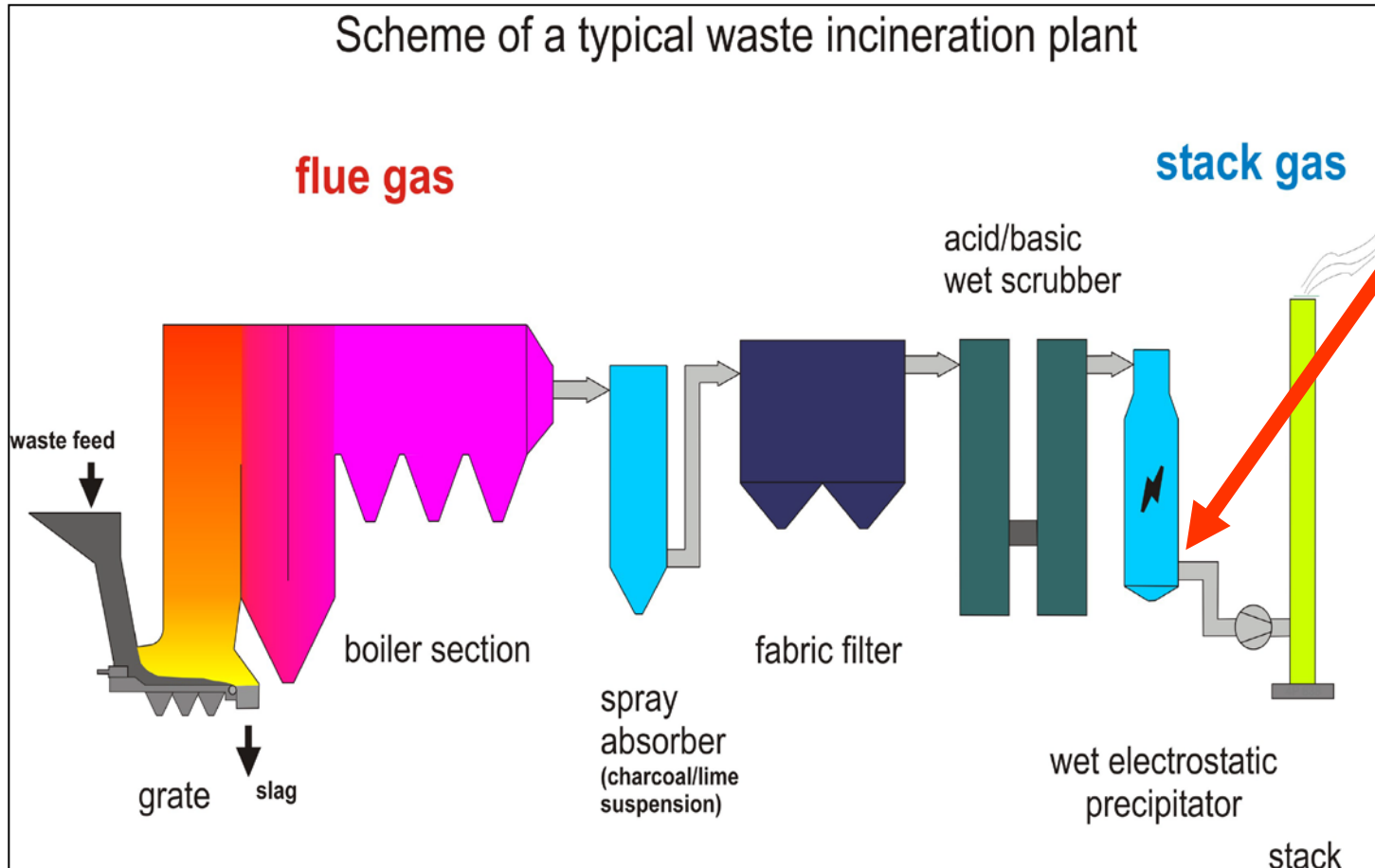
AK Prozessanalytik, 1. Jahrestagung, 20.-22.03.2006, Berlin-Adlershof

Verbrennungsbedingungen optimieren durch on-line Partikelmesstechnik

Rauchgas bei 300°C:
Reinigung der Unterwind-Düsen mit Druckluft-Pulsen



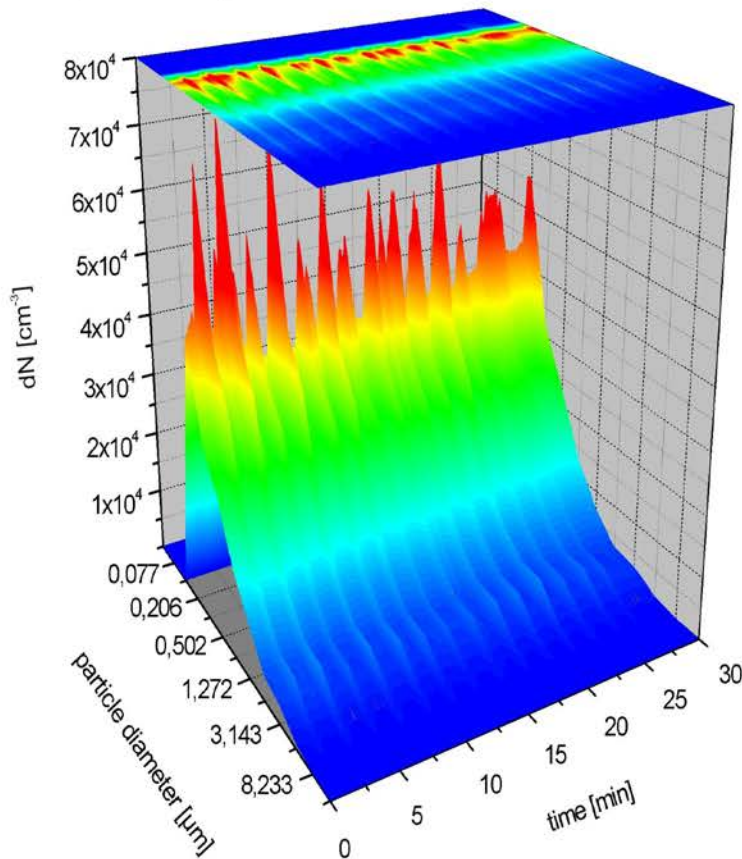
On-line Prozessanalyse in Müllverbrennungsanlagen



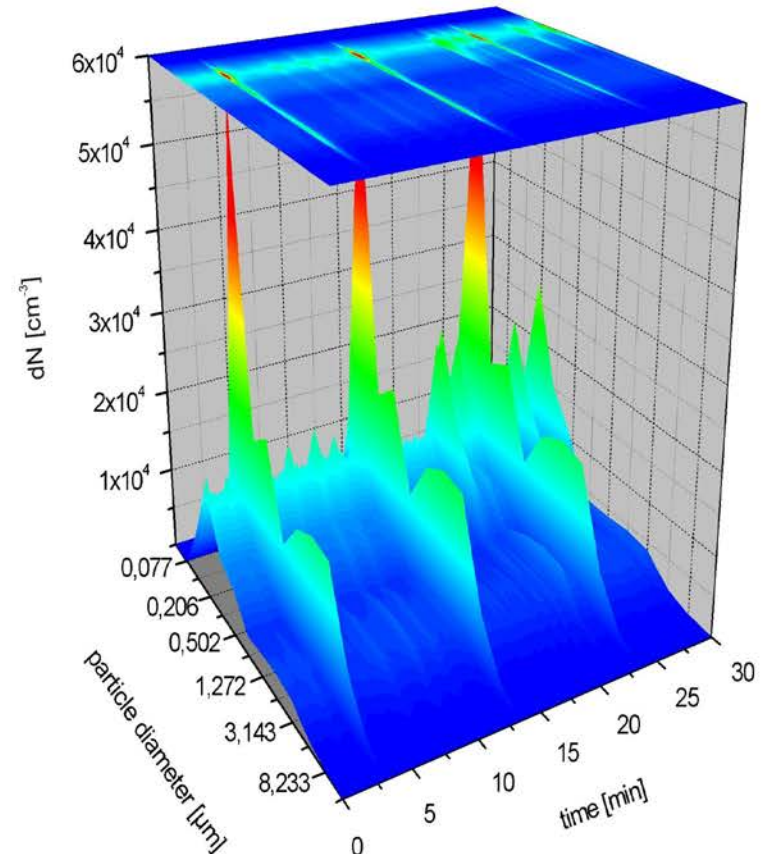
Abscheideaggregate optimieren durch on-line Partikelmesstechnik

Durch Optimierung der Reinigungs-Intervalle bei elektrostatischen Kondensierern (ESP) kann die Emission von ultrafeinen/feinen Partikeln minimiert werden

A) Kurzes Intervall



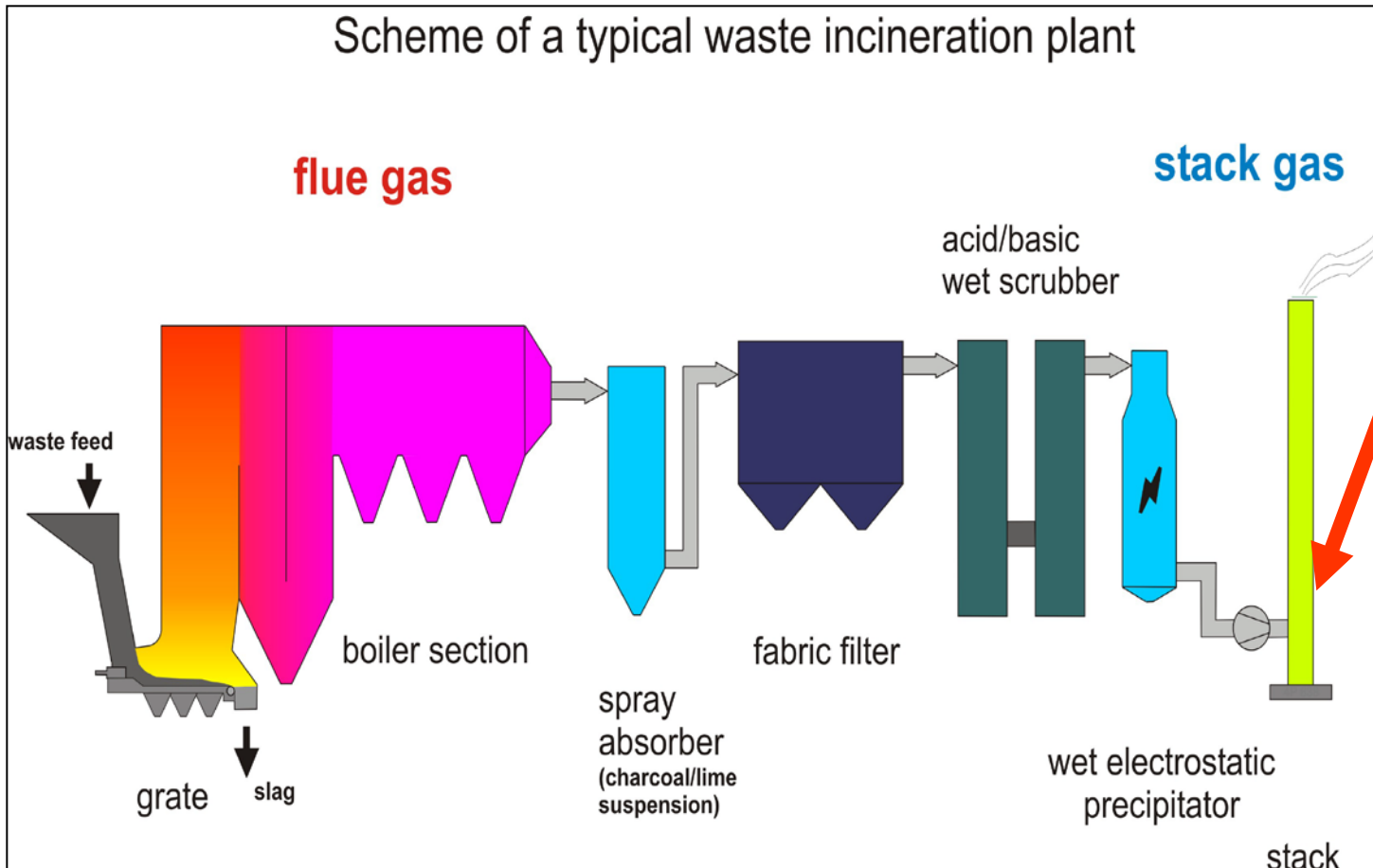
B) Verlängertes Intervall



ELPI

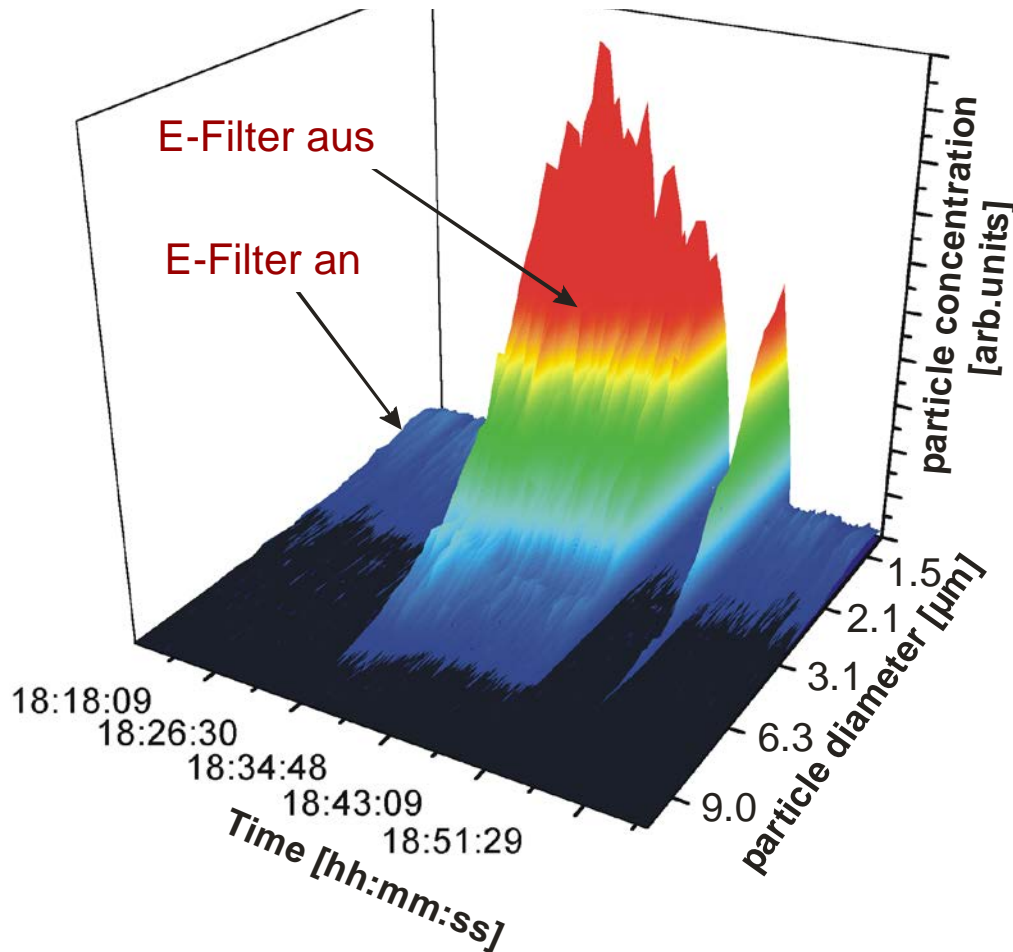
T.Ferge, J. Maguhn, H. Felber, R.Zimmermann, *Environ. Sci. and Technol.* 38 (2004) 1546

Sekundär-Partikelentstehung im Rauchgas

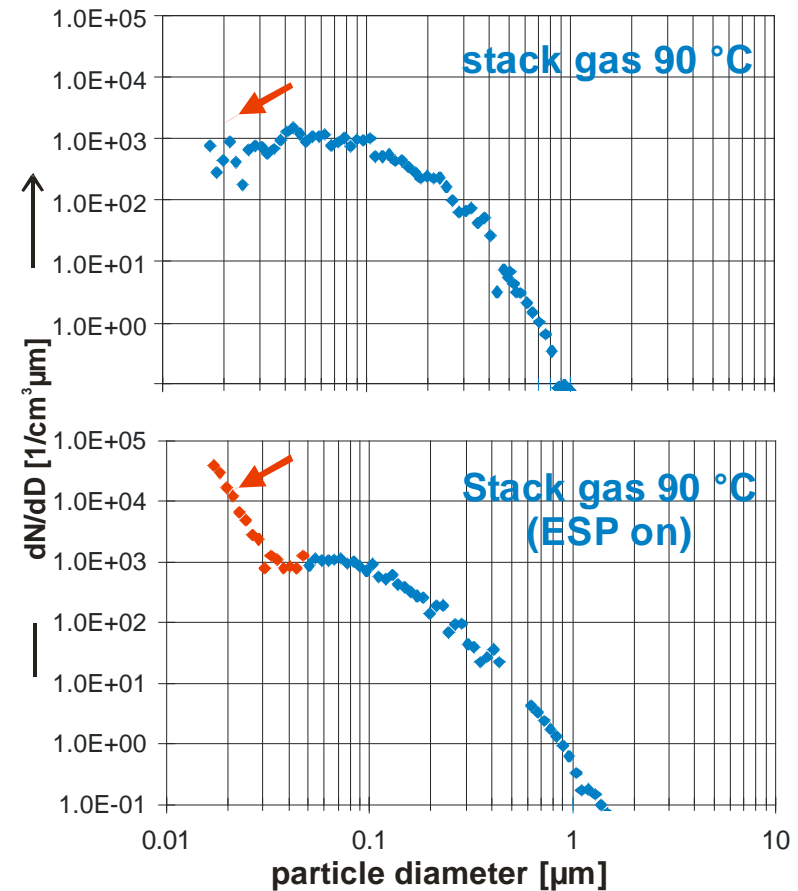


Emissionskontrolle durch on-line Partikelmesstechnik

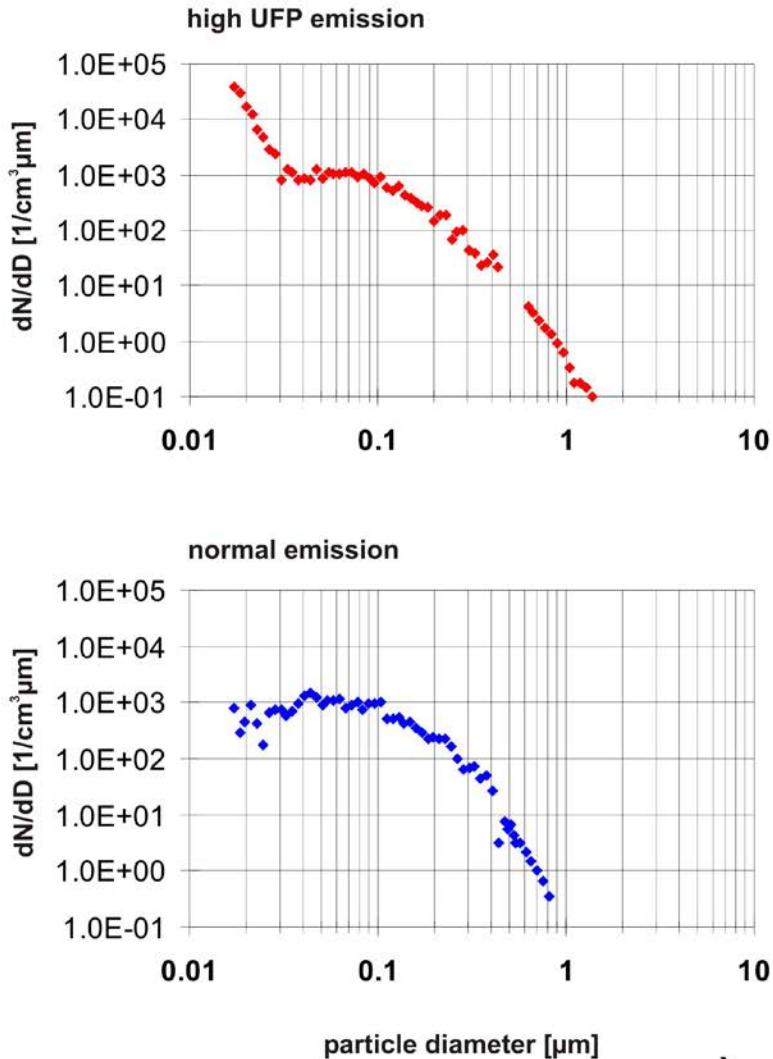
Kamingas (90°C):
Einfluss des Elektrostatischen Nasswäschers



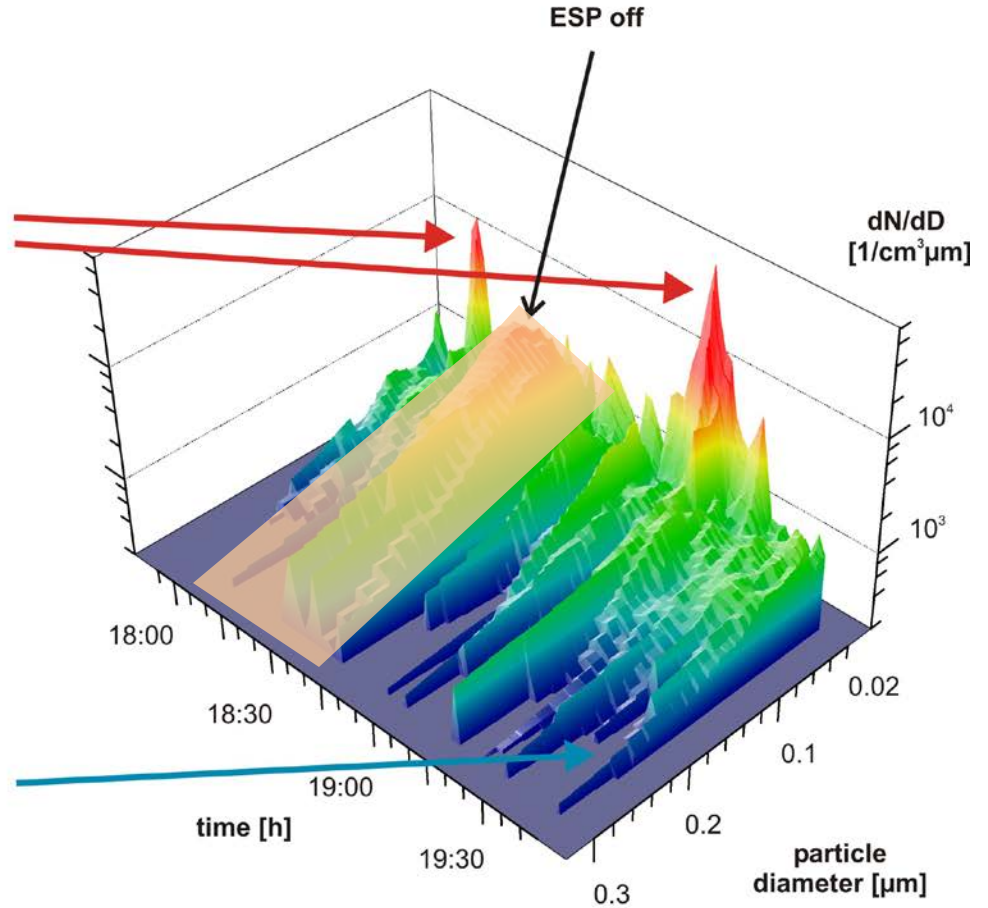
Emission ultrafeiner Partikel:
Nukleationseffekte



ESP Hohe Emission ultrafeiner Partikel

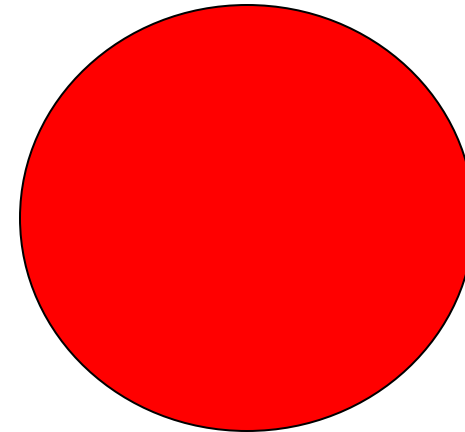


a)



b)

- Projekt EFRE-KORR
- Projektbeschreibung
- MVA-Beschreibung



Theoretische Überlegungen (I)

Veränderung von Gas- und Partikelphase nach dem Feuerraum

- zeitlich: abhängig von der Stofffreisetzung aus dem Brennbett
- räumlich: chemische und physikalische Gleichgewichte der Bestandteile des Verbrennungsgases verändern sich in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beispiel:

viele Alkali- und einige Schwermetallsalze

- am Ende des Feuerraums gasförmig
 - mit sinkender Temperatur sinkt der Dampfdruck dieser Bestandteile
- ⇒ Salze kondensieren bzw. desublimieren
- Nukleation: Neubildung von Partikeln
 - Kondensation/Desublimation an vorhandenen Partikeln

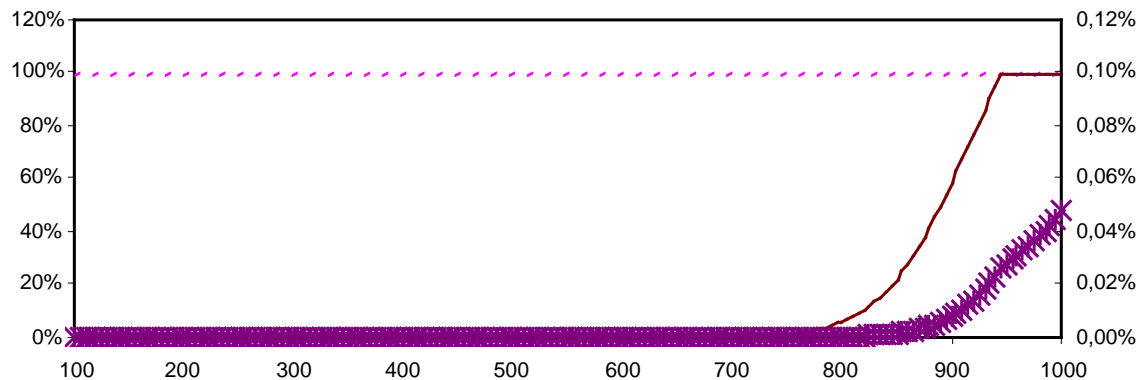
Theoretische Überlegungen (II)

Thermodynamik

■ Chemische Gleichgewichte

■ Phasengleichgewichte

- bei Temperaturen um 700 °C liegen im Gleichgewicht weniger als 10 % der Alkalisalze gasförmig vor
- bei Übersättigung kann dieser Anteil höher sein
- von Schwermetallhalogeniden (ZnCl_2 , PbCl_2) können aufgrund des höheren Dampfdrucks noch höhere Anteile gasförmig vorliegen



Gleichgewichtsanteile von gasförmigem NaCl und NaOH am gesamten Natrium, in Abhängigkeit von T

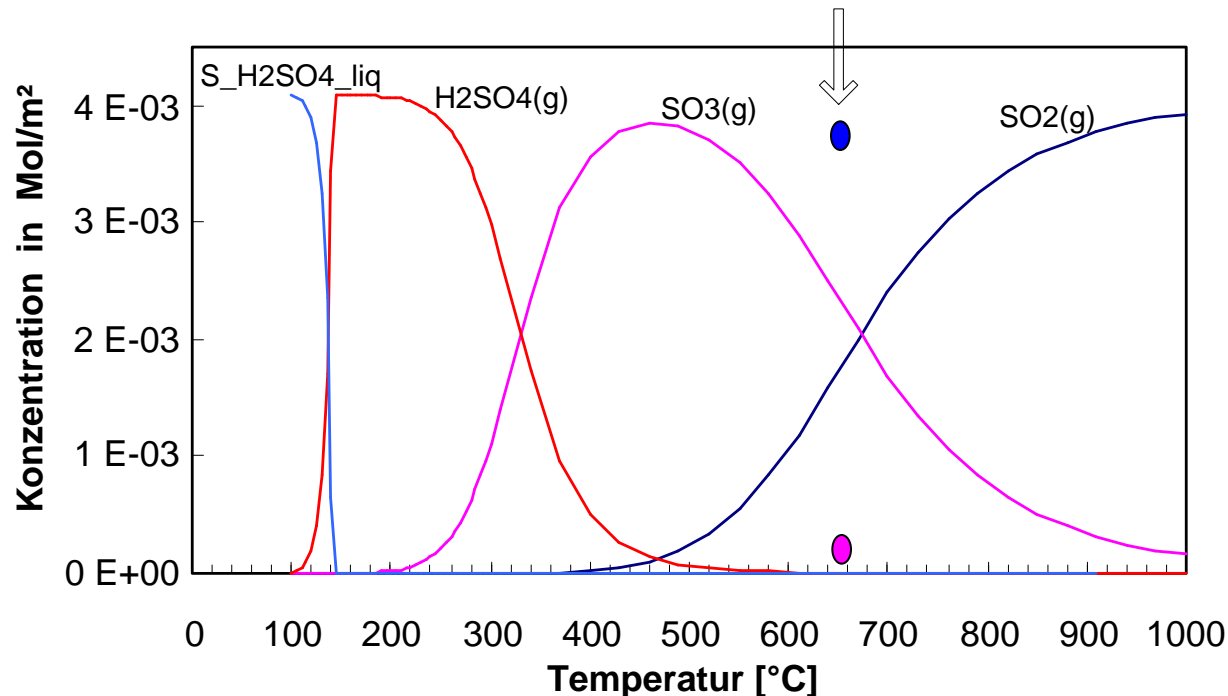
(berechnet mit FACTSAGE, 8% O_2 , 15% H_2O , 2000 mg/m^3 HCl, 1 g/m^3 NaCl).

Theoretische Überlegungen (III)

Kinetik (Gasphasenreaktionen)

- Gasphasengleichgewichte (z. B. zwischen SO_2 , O_2 und SO_3 und zwischen HCl , O_2 und Cl_2) stellen sich nur langsam ein.

Beispiel: Nach Gleichgewichtslage wäre am Ende der Leerzüge überwiegend SO_3 zu erwarten, was aber nicht beobachtet wird.



FACTSAGE-
Rechnung:

Gleichgewichte
zwischen den
verschiedenen
Schwefelspezies im
(staubfreien)
Verbrennungsgas

Kinetik (Gas-Feststoff-Reaktionen)

- auch chemische Gleichgewichte zwischen Gas- und Partikelphase stellen sich nicht spontan ein.
 - Beispiel: Nach Gleichgewichtslage wären chloridhaltige Partikel bei 700 °C vollständig sulfatiert. Im Flugstrom reichen die Reaktionszeiten aber nicht aus für eine Einstellung des Gleichgewichts. „Sulfatierung mit SO₂ ist langsam“

Abscheidung

- Veränderung der Partikelgrößenverteilung durch selektierende Abscheidung (Partikelgröße, Haftung)
 - Impaktion (grobe Partikel)
 - Turbophorese (feine Partikel)
 - Diffusion (feinste Partikel)
 - Thermophorese (feinste Partikel)

⇒ **Veränderungen der Gas- und Partikelzusammensetzung ergeben sich durch**

- Unterschiede in der Freisetzung
(Brennstoff, Betrieb)
- Einstellung von Gleichgewichten
(Temperatur, Reaktionskinetik)
- Agglomeration (Partikel)
(Partikelkonzentration, -größe, Strömungsbedingungen)
- Abscheidung
(Strömungsbedingungen, Partikelgröße, Haftung, chemische Reaktion)

Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung.

- Teilbereich 2: Untersuchung der Partikelphase im Rauchgas

Partikel: Entscheidende Bedeutung beim Korrosionsgeschehen:

- Träger reaktiver Verbindungen wie z.B. von Schwermetallen und Salzen
 - Ihre Abscheidung erzeugt die Beläge auf den Wärmetauscherrohren.
-
- Eine umfassende Charakterisierung der Partikel auf dem Weg von der Brennkammer bis zum Ort des Korrosionsgeschehens ist nötig, um zu verstehen, an welcher Stelle Primärmaßnahmen zur gezielten Korrosionsreduzierung im Betrieb einsetzen können.
 - Weiterhin müssen die Einflüsse potenzieller Prozessänderungen (Primärmaßnahmen) auf die Partikelphase erfasst werden, um langfristige Wirkungen abzuschätzen.

Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung.

- Teilbereich 4: Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge.
- Gasphase:
 - Prüfung, ob sich die zunehmende Sulfatierung der Partikel im Rauchgas, die zu einer verringerten Korrosion führt, durch Messung der Konzentrationsverhältnisse SO_2 zu HCl zu Gesamtchlor in der Gasphase erfassen lässt.
- Damit stünde ein online messbarer Parametersatz zu Verfügung, aktiv über primärseitige Maßnahmen in die Anlagensteuerung einzugreifen und so prozessintegriert zu einer Verringerung der rauchgasseitigen Korrosion beizutragen.

- MVA Schweinfurt:
- ca. 20-30% der Gesamtzeit ist die Anlage durch plan- und außerplanmäßige Revisionen belegt
- Hauptursache für außerplanmäßige Revisionen: Schädigungen am Dampferzeugersystem
- Haupt-Zeitfaktor bei planmäßigen Revisionen: Austausch/Reparatur von korrodierten Dampferzeugersystemen
- → Gesamtkosten durch Korrosion: ca. 200T€ pro Linie pro Jahr

Forschungsprojekt EFRE-KORR

Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung.

- Partikelphase im Rauchgas und Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen

Partikel: Entscheidende Bedeutung beim Korrosionsgeschehen:

- Träger reaktiver Verbindungen wie z.B. von Schwermetallen und Salzen
- Ihre Abscheidung erzeugt die Beläge auf den Wärmetauscherrohren.

Gasphase:

- Erfassung der zunehmenden Sulfatierung der Partikel im Rauchgas durch Messung der Konzentrationsverhältnisse $\text{SO}_2 : \text{HCl} : \text{Cl}_{\text{Gesamt}}$
- Charakterisierung der Partikel- und Gasphase von der Brennkammer bis zum Korrosionsort,
- Ziel: on-line messbarer Parametersatz zur Steuerung von Primärmaßnahmen zur Verringerung von Korrosion.

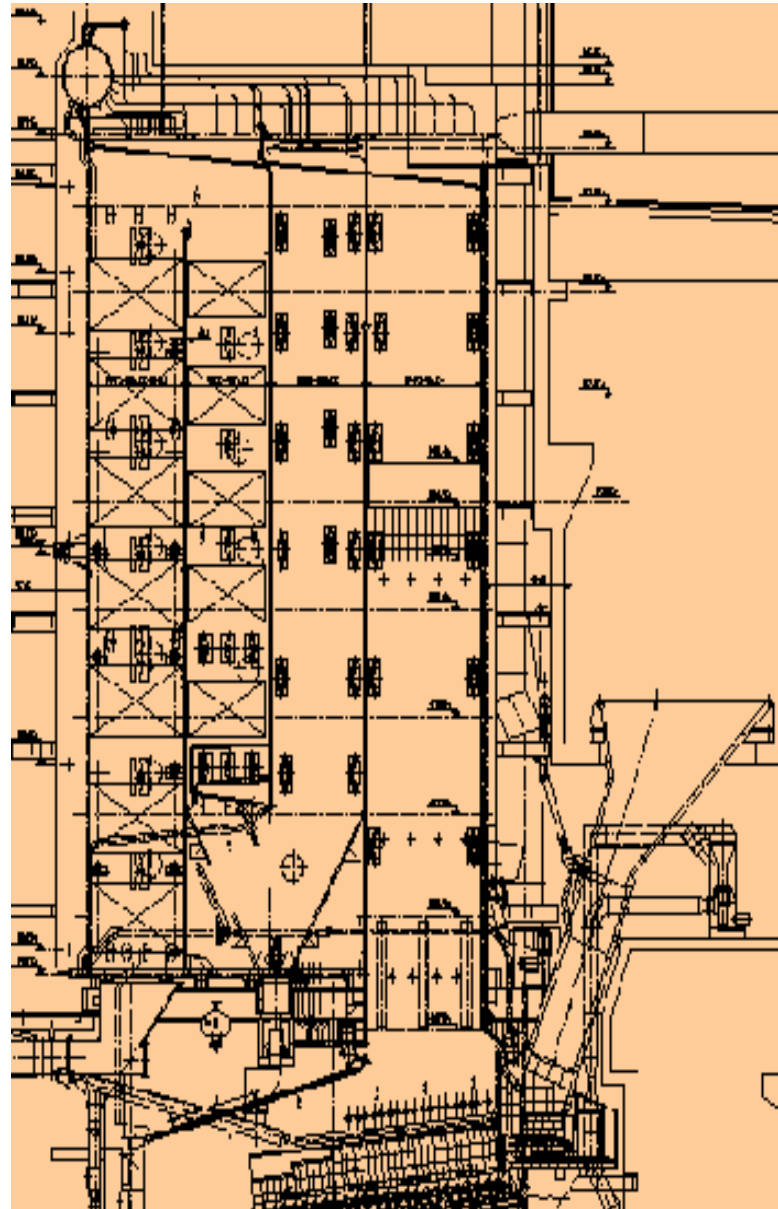
Forschungsprojekt EFRE-KORR EU13

- Die Probenahme im Bereich 1.000 - 400°C stellt eine sehr schwierige Aufgabe dar. Aufbauend auf den Erfahrungen mit Hochtemperatur-Probenahmesonden an der GSF wurde eine artefaktminimierte Probenahmesonde für Aerosole aufgebaut.
- Online-Bestimmungen an verschiedenen Messpunkten im Rauchgaskanal:
 - Partikel-Anzahlkonzentration,
 - Partikelgrößenverteilung
 - Partikelgrößenzusammensetzung.
 - Partikel-Massebilanz über die Züge
 - Saure Bestandteile der Gasphase

Müllverbrennungsanlage GKS Schweinfurt

Kenndaten:

- ca. 200.000 t Müll-Jahresinput
- 3 Linien mit je 4 Vertikal-Zügen, ca. 19MW Wärmeleistung
- Produktion von Heißdampf
- Rauchgas-Temperatur:
 - 1050°C - 220°C (je nach „Reisezeit“ des Kessel)
- Frischdampf-Parameter:
 - 435°C, 65bar
 - ca. 20t/h pro Linie (ca. 7t Müll/h)
- ca. 13.000 Nm³/h Unterwind-Luftzufuhr



Korrosion – Bedeutung für den Betrieb einer Müllverbrennungsanlage

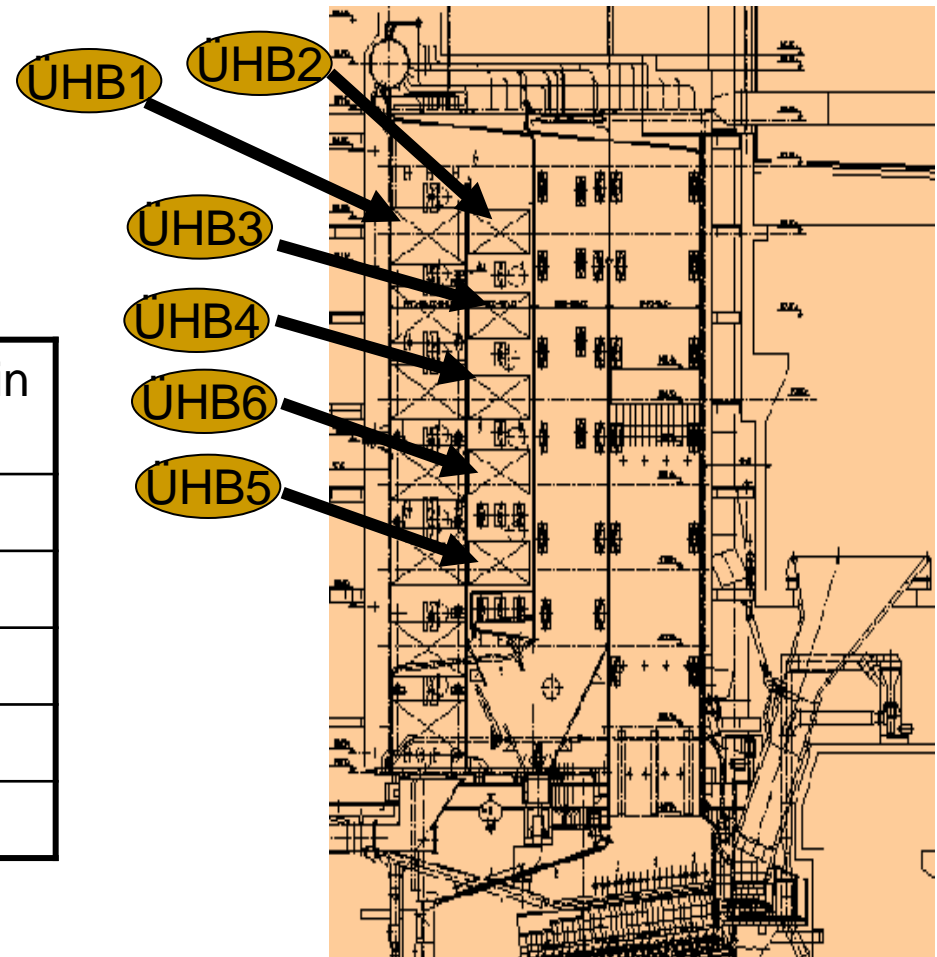
Müllverbrennungsanlage GKS, Schweinfurt:

- ca. 20-30% der Gesamtzeit ist die Anlage durch plan- und außerplanmäßige Revisionen belegt
- Hauptursache für außerplanmäßige Revisionen: Schädigungen am Dampferzeugersystem
- Haupt-Zeitfaktor bei planmäßigen Revisionen: Austausch/Reparatur von korrodierten Dampferzeugersystemen
- → Gesamtkosten durch Korrosion: ca. 200T€ pro Linie pro Jahr

Korrosion – Bedeutung für den MVA-Betrieb

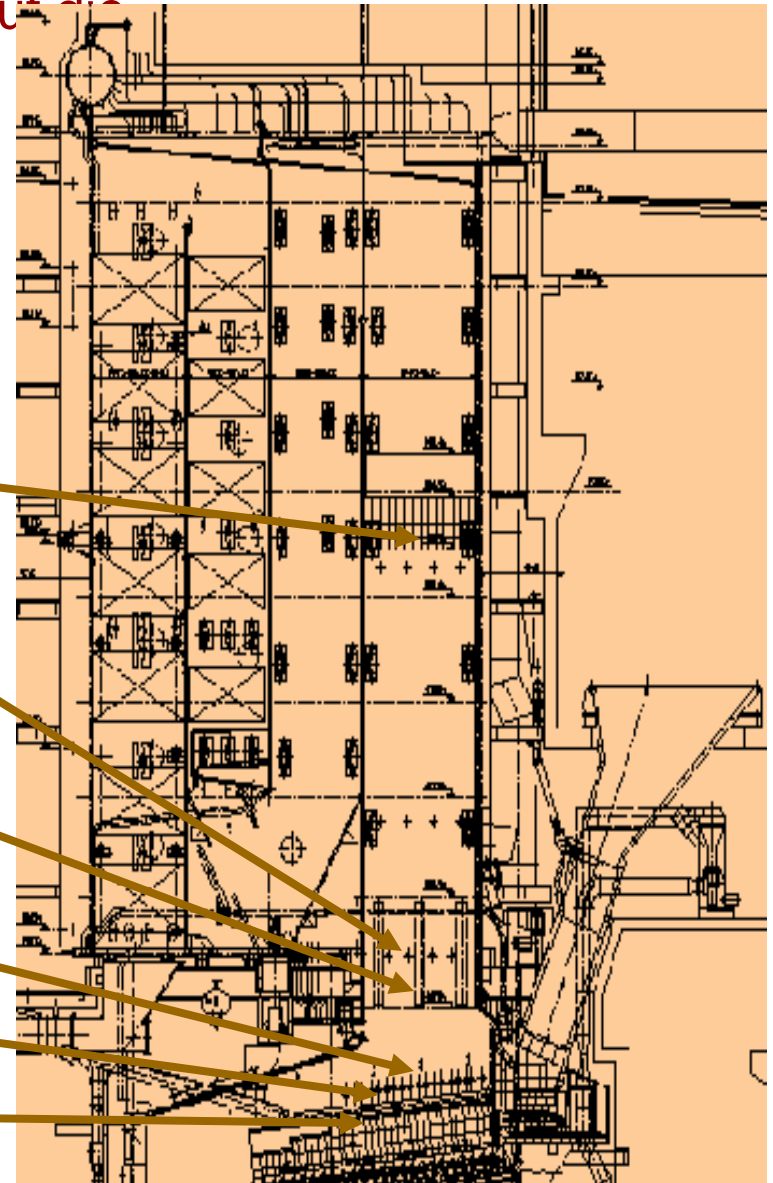
■ Korrosionsraten an Überhitzern (GKS, Linie 12)

Überhitzer-bündel	Korrosions-rate in mm/1000h
ÜHB 2	0,020
ÜHB 3	0,025
ÜHB 4	0,170
ÜHB 6	0,220
ÜHB 5	0,270

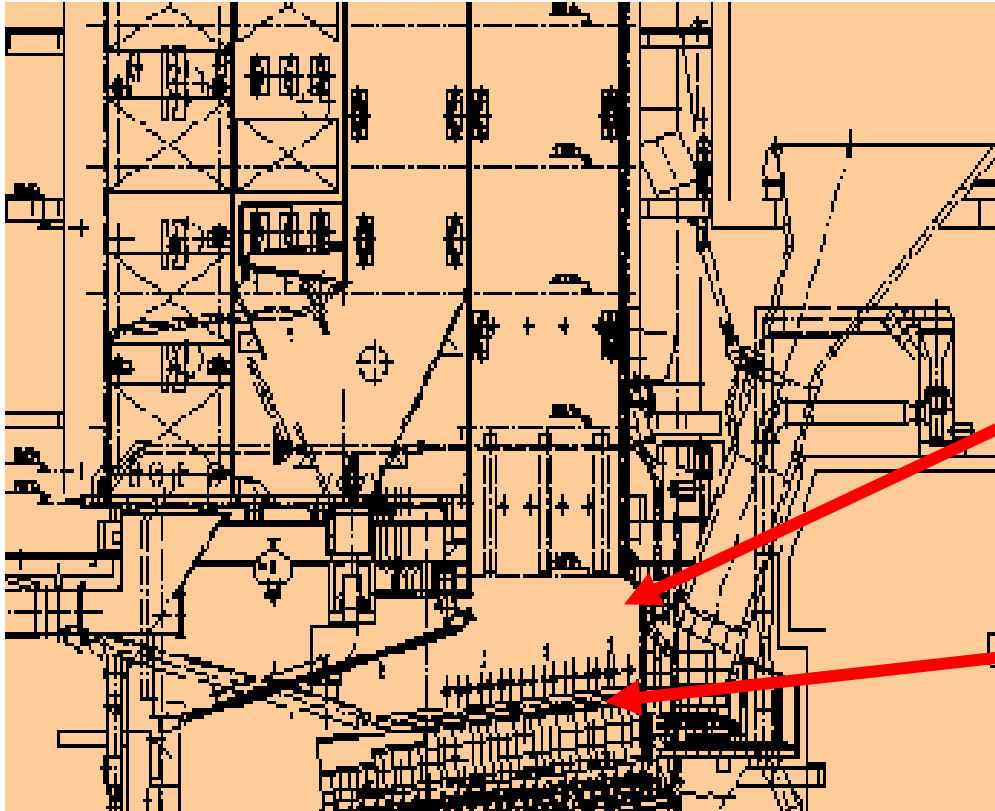


Steuerbare Prozess-Einflussparameter auf die Dampferzeugerkorrosion

- SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction:
 - Bei der Verbrennung freigesetzte Stickoxide werden durch ein Ammoniak-Wasser-Gemisch, das auf Höhe 13m eingedüst wird, reduziert – es entsteht Wasserdampf und Stickstoff
- Sekundärluft-Gebläse auf Höhe 3m in der Nachbrennzone (Optimierte Durchmischung & vollständiger Abbrand der Rauchgase) (insgesamt ca. 3000Nm³/h pro Linie)
- Teilstrom am Kesselaustritt (hinter Multizyklon) wird als Rezigas in den Verbrennungsraum rückgeführt (Höhe 2m) (ca. 7000Nm³/h pro Linie)
- 4 seitliche Plattenluft-Zonen (Kühlung) (insgesamt ca. 10.000Nm³/h pro Linie)
- Gegenstrom-Feuerung auf Vorschubrost; (Abgasabzug ist zu Beginn des Rostes)
- 5 Unterwind-Zonen (insgesamt ca. 13.000Nm³/h pro Linie)



Steuerbare Prozess-Einflussparameter auf die Dampferzeugerkorrosion



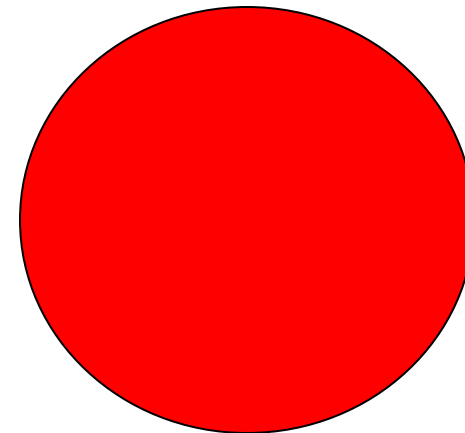
Feuerraum:

- Geometrie
- Eindüsung
- Reaktionen
- Luftzahl Rost
- Luftverteilung Plattenluft, Sekundärluft
- Sauerstoffkonzentration PL, SL
- Temperatur PL, SL
- Luftzahl Nachverbrennung
- Lage der SL-Ebenen
- Düsengeometrie

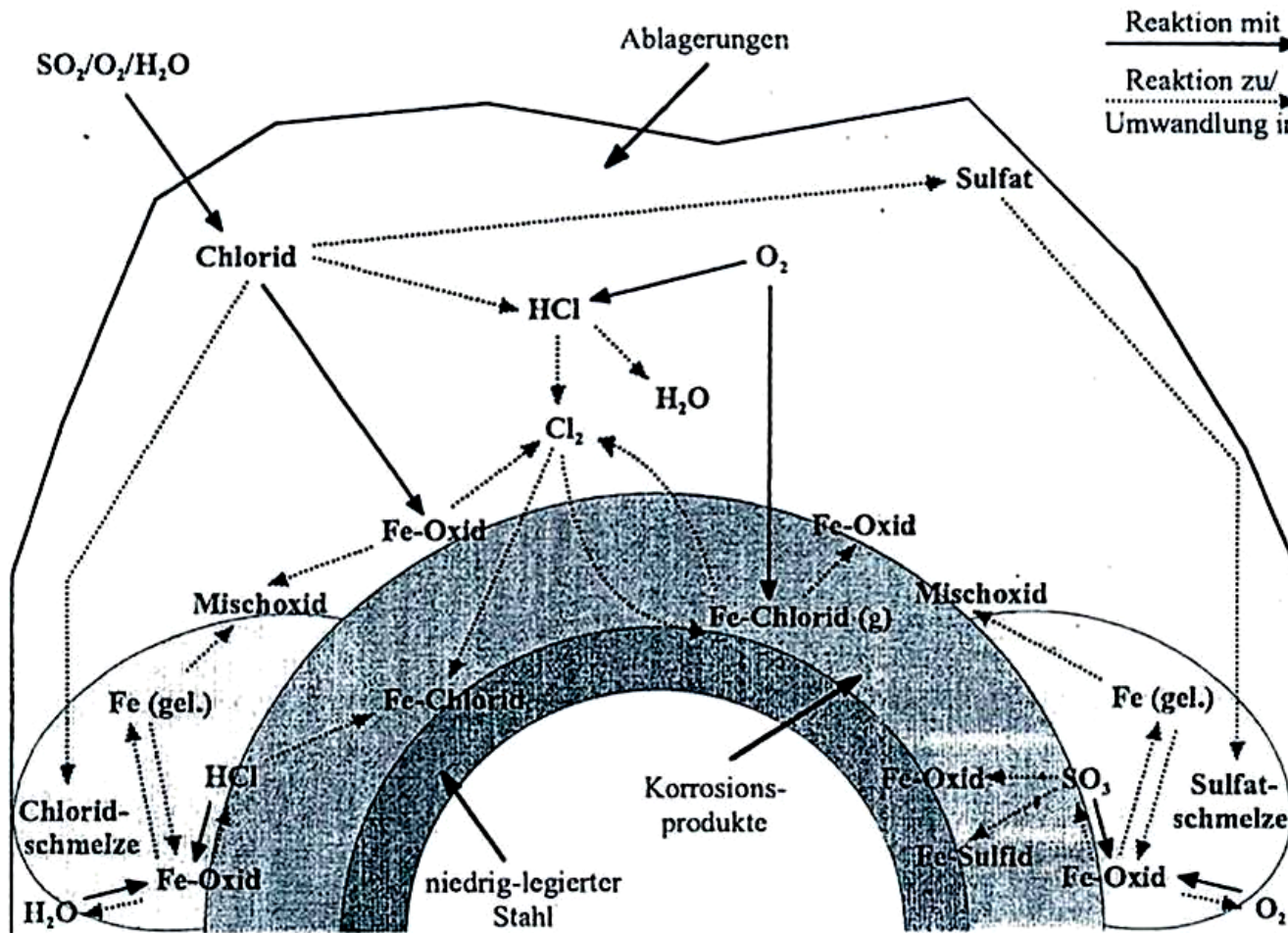
Rost:

Geometrie
Bewegung
Thermische Leistung

- EFRE-KORR
- Chlor-Korrosion



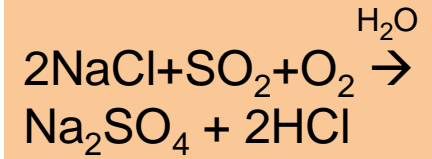
Modellvorstellung



Mechanismus:
 „Aktivierte Oxidation“:
 Reaktionszyklus
 $\text{Fe}/\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cl}^-$

Chlorverluste \Rightarrow Prozess kommt bei Verarmung an Chlor zum Erliegen

Auslagerungsversuche: HCl allein reicht nicht, um den Prozess aufrecht zu erhalten \rightarrow Partikel als Chlorquelle erforderlich

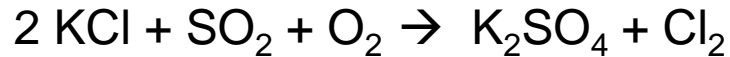


\triangleright Sulfatierung!

Hochtemperatur-Chlor(id)-Korrosion an Überhitzerrohren - Modellvorstellung

Bei Ablagerung von Chloriden auf den Rohren:

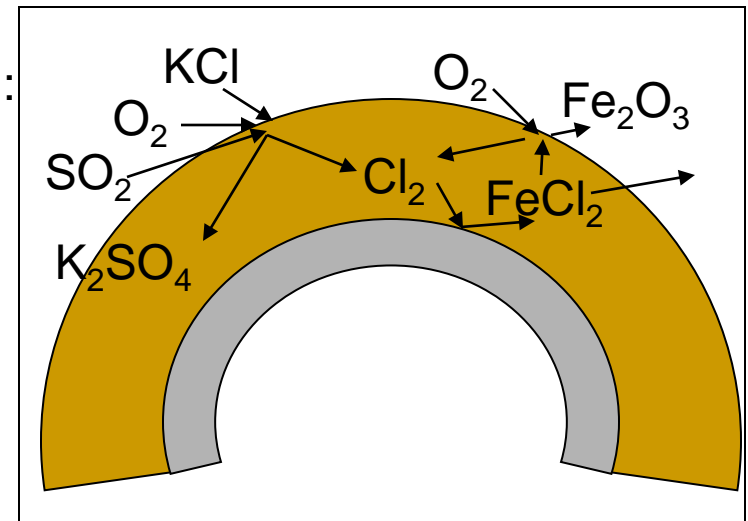
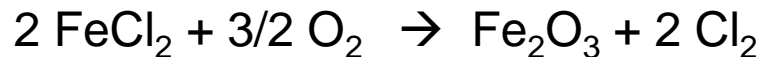
1. Sulfatierung der Chloride im Belag ($T > 350^\circ$):



2. Cl_2 reagiert mit Eisen zu Eisenchlorid:



3. FeCl_2 mit O_2 zu Eisenoxid:



Die Korrosionsrate wird bestimmt durch:

- Reaktionen des Chlors mit inhibierenden Elementen (Al, Si), z.B. $\text{SiO}_2 + 4 \text{Cl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{O}_2$
- + Chlorid (im Gas / auf Partikeln) aus dem Rauchgas, das die Stahloberfläche erreicht.

Hochtemperatur-Chlor(id)-Korrosion an Überhitzerrohren - Modellvorstellung

Während die direkte Oxidation von Eisen schnell durch Ausbilden von Oxidschichten gehemmt wird, kann unter den Einfluss von Chlor ein Kreislaufprozess mit höheren Abzehrungsraten („Aktivierte Oxidation“) in Gang kommen¹: Die im Rauchgas mitgeführten Alkali- und Erdalkalichloride können durch SO₂ oder SO₃ in Sulfate und HCl oder Cl₂ umgewandelt werden.

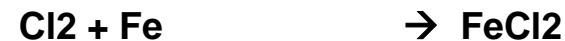
Die Sulfatisierung sollte bereits in der Ofenatmosphäre abgeschlossen sein, bevor Chloride auf die Rohroberflächen treffen und dort desublimieren.

Bei Ablagerung von Chloriden auf den Rohren:

Sulfatierung der Chloride im Belag (T>350°):



Cl₂ reagiert mit Eisen zu Eisenchlorid:



FeCl₂ mit O₂ zu Eisenoxid:



Das entstehende Chlor steht für eine erneute Chloridbildung zur Verfügung.

Flüchtige Eisenchloride, die an die Grenzschicht Oxidschicht/Gasphase gelangen, werden durch das vorbeiströmende Rauchgas in den Feuerraum abtransportiert.

Die Korrosionsrate wird bestimmt durch:

Reaktionen des Chlors mit inhibierenden Elementen wie Al, Si oder Fe.



Chlorid (im Gas / auf Partikeln) aus dem Rauchgas, welche die Stahloberfläche erreicht.

Chlorinduzierte „aktive Oxidation“

Häufigste Ursache für Korrosionsschäden:

- Chlorinduzierte Hochtemperatur-Korrosion:
 - Reaktion von Chlor mit Eisen aus der Werkstoffoberfläche und nachträgliche Oxidation bei Temperaturen über ca. 400°C. Schädigungen meist im Überhitzerbereich. Freisetzung des Chlors durch Reaktionen von Cl-Verbindungen (z.B. von Chloriden) durch Sulfatierung möglich
- Salzsämelzen:
 - Auflösung von metallischen Werkstoffen durch unmittelbare Einwirkung eutektischer Schmelzen, die sich hauptsächlich aus den Chloriden und Sulfaten in Ablagerungen bilden; Schädigungen im Verdampfer- und Überhitzerbereich

Bohr, 2005

AK Prozessanalytik, 1. Jahrestagung, 20.-22.03.2006, Berlin-Adlershof



HT-Chlorkorrosion: Chlorinduzierte „aktive Oxidation“

- Ca. 80 Ma.-% des Cl werden als HCl, 10-15 Ma.-% als Chloride aus dem Brennstoff in das Verbrennungsgas überführt (Vehlow, 1994).
- Wird das Chlor auf dem Rauchgasweg in HCl und nicht in Chloride überführt, so ist die Korrosionswirkung insgesamt geringer. Mit zunehmendem HCl-Anteil im Rauchgas wurden aber steigende Korrosionsraten ermittelt.

Bohr, 2005

AK Prozessanalytik, 1. Jahrestagung, 20.-22.03.2006, Berlin-Adlershof



Hochtemperatur-Chlorkorrosion:

- Vor allem unter Belägen (sauerstoff-armes, reduzierendes Mikroklima)
- Als Gas ist Cl_2 und nicht HCl die aggressive Komponente. Hauptschädigungen unter Belägen.

(Der direkte Angriff von HCl auf Stahl erreicht erst bei Temperaturen oberhalb von 480°C dieselben Korrosionsraten wie der Angriff von Cl_2 bei 200°C , Brown et. al, 1947).

*:

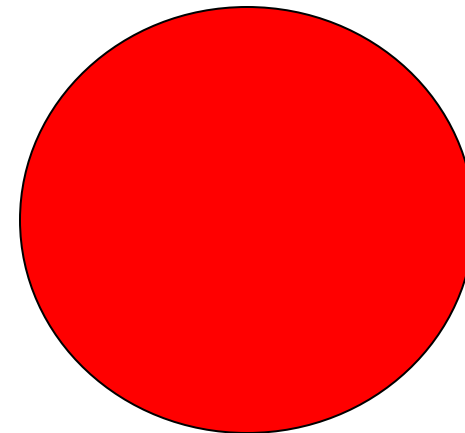
AK Prozessanalytik, 1. Jahrestagung, 20.-22.03.2006, Berlin-Adlershof



HT-Chlorkorrosion: Chlorinduzierte „aktive Oxidation“

- Hauptschädigungen unter Belägen. Dort kann sich ein sauerstoff-armes, reduzierendes Mikroklima ausbilden, das die Korrosionsrate verstärkt.
 - Korrosionsgeschw. wird wesentlich von den Chlorbindungsformen bestimmt
 - Als Gas ist Cl_2 und nicht HCl die aggressive Komponente. Der direkte Angriff von HCl auf Stahl erreicht erst bei Temperaturen oberhalb von 480°C dieselben Korrosionsraten wie der Angriff von Cl_2 bei 200°C (Brown et. al, 1947). Wird das Chlor auf dem Rauchgasweg in HCl und nicht in Chloride überführt, so ist die Korrosionswirkung insgesamt geringer.
 - Mit dem Brennstoff werden die Elemente in den Verbrennungsprozess eingetragen, die für die Korrosionsreaktionen verantwortlich sind (Cl, Na, K, S, Ca, Pb, Zn)
 - Entscheidend für die Freisetzung korrosionsrelevanter Elemente aus dem Brennstoff in einer Feuerung:
 - Temperatur (in versch. Bereichen der Feuerung sehr unterschiedlich):
 - Reaktionstemperatur (T a.d. Reaktionsfront, bzw. der Pyrolysegase)
 - Partikel- /Feststoff-T (durch Wärmestrahlung der Flamme reduzierte Reaktions-T)
 - Verweilzeit in der Feuerung: Hunsinger, 1994): Steigende Verweilzeit erhöhte S, Na, K, Pb-Freisetzung, Zn-Freisetzung sogar erheblich. Einfluss auf Cl-Freisetzung unbedeutend.
 - Freisetzungsraten von S, Na, K und Zn verringern sich mit Zunahme des Sekundärluftanteils (von 50% auf 70% bei Primärluft von 100% auf 75%). Kein Einfluss auf Cl-Freisetzung
 - Kautz, 2003: Erhöhung des Korrosionspotenzials im Rauchgas durch hochschurende Roste mit hoher Leistungsdichte bei schnell zündendem Abfall
 - Transferkoeffizienten in das Verbrennungsgas (Siedlungsrestabfälle, Warnecke, 2004):
 - S: 65%
 - Cl: 90%
 - Pb: 33%
- Optimierung der Verbrennungsbedingungen kann positiven Einfluss auf Transferkoeffizienten und damit auf Korrosionsprozesse haben.

- EFRE-KORR
- Probenahme
- Versuchsaufbau



- Die Abkühlung des Rauchgasstromes auf dem Weg durch den Kessel erfolgt nicht gleichmäßig.
- Kernströmungen, die heißere Teilvolumina des Rauchgases im Kessel nach hinten tragen können.
- Rauchgasvolumina mit bevorzugtem Kontakt zu Wärmetauscherflächen, die durch konvektiven Wärmeübergang vorseilend abkühlen.
- Damit verschieben sich die Orte im Kessel, wo eine im Rauchgas gelöste Salzspezies gesättigt vorliegt und sich damit Partikel dieser Salzspezies bilden (z.B. Kältefalleneffekte).
- → lokal begrenzte Belagseigenschaften

- Korrosionspotenzial ist ab einer gewissen Belagsstärke nur noch von den Belageigenschaften abhängig, die Gasfracht an HCl/Cl₂ und O₂ im Rauchgas ist bereits ab einer geringen Belagsmächtigkeit weitgehend irrelevant für die Korrosionsprozesse (Born, 2005).
- Chlorid- und S-Konzentration im Belag sind nicht relevant für Korrosionsgeschwindigkeit (Untersuchungen in versch. MVA, Kautz, 2005)
- S-/Cl-Verhältnis im Brennstoff ist für Bildung korrosionsrelevanter Verbindungen bei der Verbrennung verantwortlich → Einfluss auf Korrosionsrate
- SO₂-/HCl-Verhältnis im Rauchgas hat mittelbar Einfluss auf Korrosionsgeschw. Baker, 1999: Vhs. von 0,1 auf 0,7 senkte die Korrosionsraten (Alloy 825) von 3-6µm/h auf 0,5µm/h.

- Impaktoren: Electrical low pressure impactor (ELPI),
Bernern-Niederdruckimpaktor
 - Größenverteilung 60 nm – 10 µm
 - chemische Zusammensetzung
- Aerodynamic particle sizer (APS)
 - Größenverteilung 700 nm – 10 µm
- Infrarotspektrometrie (FTIR)
 - Gaszusammensetzung

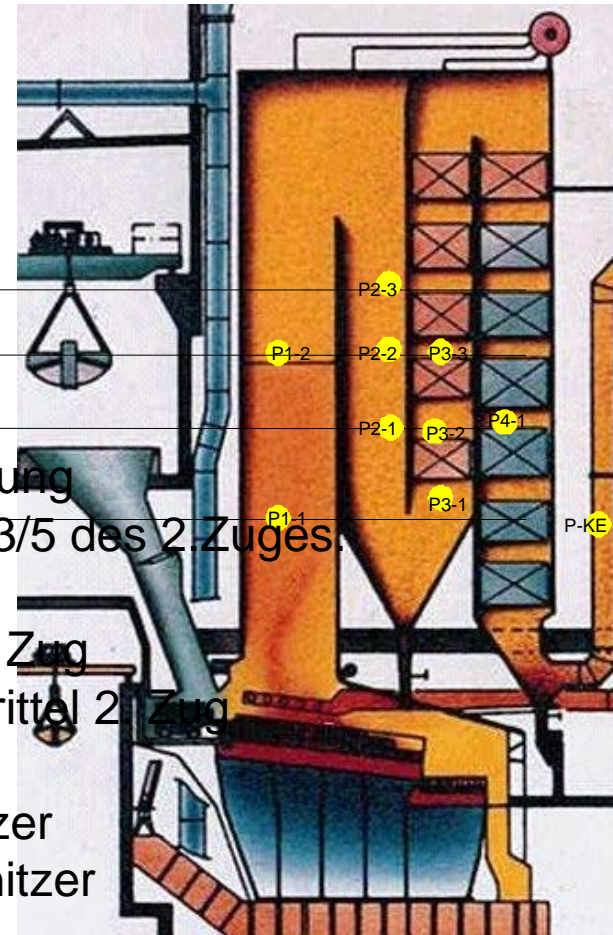
Korrosionsuntersuchung

- Die aufgebaute Prozessanalytik muss auf verschiedene Betriebszustände angewendet werden, um deren Primär-Einfluß auf die Korrosion bewerten zu können
 - Variation von:
 - Plattenluft
 - Sekundärluft
 - Unterwindverteilung <-> Homogenität von Rauchgastemperatur-Verteilung und Sauerstoffgehalt im 1. Zug
 - Additive
 - Müllzusammensetzung (Heizwert, Feuchtigkeit, chemische Zusammensetzung)
 - Reziluft (Menge, Zusammensetzung) <-> Durchmischung der Rauchgase
 - SNCR <-> Drall auf Rauchgasstrom
- Es gibt allerdings keinen stationären Zustand mit gleichmäßigen Verbrennungsbedingungen und konstanten Betriebsparametern (← Automatische Feuerungsleistungsregelung zur Gewährleistung einer möglichst gleichmäßigen Wärmeentbindung über den Wärmerost)
- Schwankungen des Heizwertes und des Müllmassenstromes wirken sich erst mit zeitlicher Verzögerung auf die produzierte Dampfmenge aus.
- Regelung des Verbrennungsprozesses (über schnell-reagierenden Sauerstoffgehalt im Rauchgas):
 - CAC (Combustion Air Control): (Gesamt-)Luftzufuhr, Luftverteilung
 - RTC (Refuse Transport Control): Anpassung von Aufgabe- und Rostgeschwindigkeit

- Die thermodynamischen Prozesse müssen auf dem Weg durch die 4 Züge des Kessels unter Erhaltung der Reaktionskinetik evaluiert werden.
 - Thermodynamik: Chemische und physikalische Gleichgewichte der Bestandteile des Verbrennungsgases verändern sich in Abhängigkeit von der Temperatur.
 - Kinetik; Beispiel: Nach Gleichgewichtslage wären chloridhaltige Partikel bei 700 °C vollständig sulfatiert. Im Flugstrom reichen die Reaktionszeiten aber nicht aus für eine Einstellung des Gleichgewichts. „Sulfatierung mit SO₂ ist langsam“
- Schwankungen im Brennstoff und Betrieb
 - Jede Messung muss simultan alle Messbereiche abdecken.
 - Pro Messung 2 identische Messsysteme parallel in Betrieb (ein Messsystem am Referenzpunkt)

Erläuterung zu den Probenahmestellen:

- P1-1 1. Zug, 13,8m, oberhalb Feuerraum
 P1-2 1. Zug, 20,5m, Ende Feuerfestauskleidung
 P2-1 2. Zug, 17,5m nahe Rückwand bei ca. 3/5 des 2. Zuges.
 Vielfach als Bezugspunkt genutzt
 P2-2 2. Zug, 20,5m nahe Rückwand Mitte 2. Zug
 P2-3 2. Zug, 23m nahe Rückwand oberes Drittel 2. Zug
 P3-1 3. Zug, ca. 15,5m, vor Endüberhitzer
 P3.2 3. Zug, 17,5m nach erstem Endüberhitzer
 P3-3 3. Zug, 20,5m, nach zweitem Endüberhitzer
 P4-1 17,5m, Mitte Economizer
 P-KE 13,8m, Kesselende, Kanal zum Multizyklon



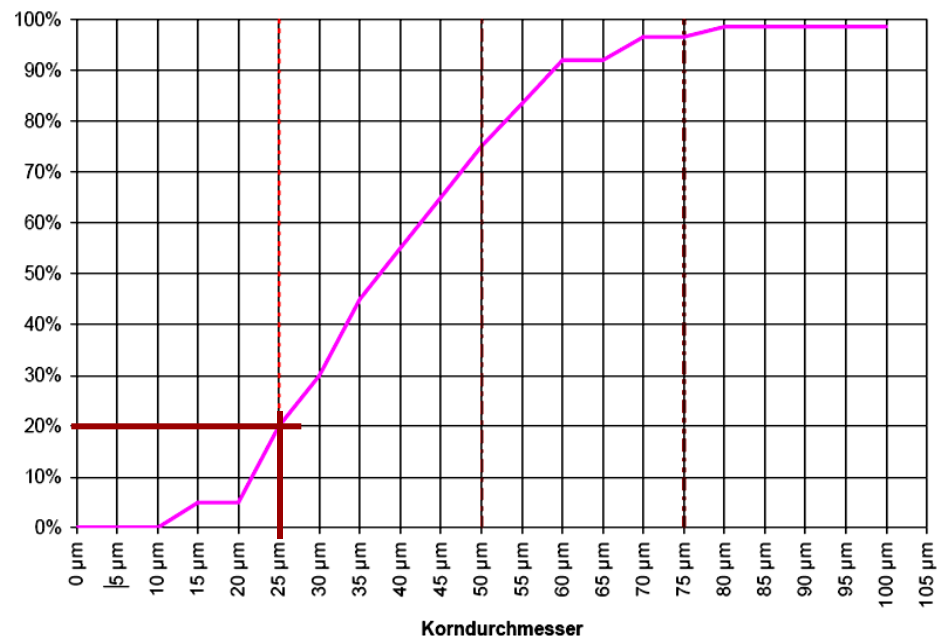
Partikelfraktionierung

Zyklon

- Grenzkorn: 25 μm
(bei mittlerer Dichte 2,2g/cm³)

Analyse-Methoden des Zykloninhalts:

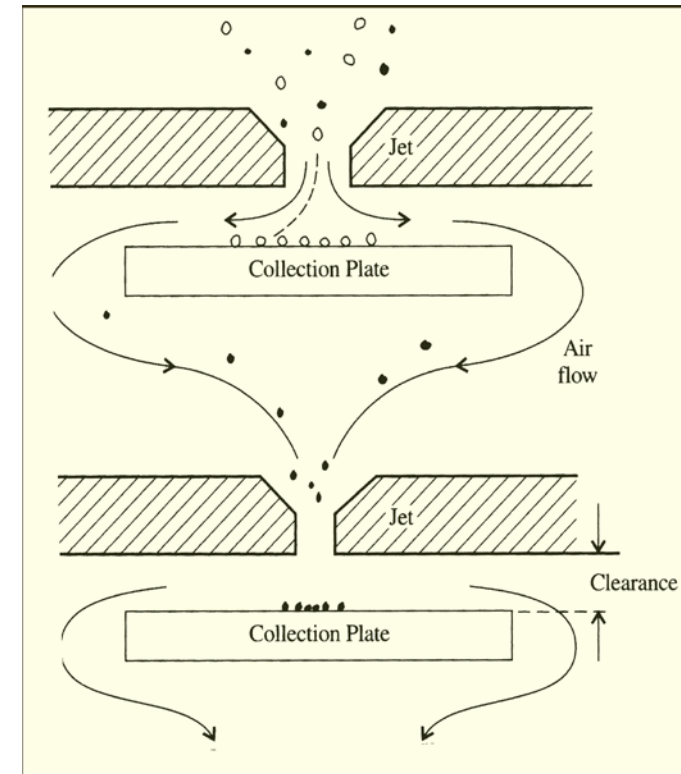
- Massebestimmung (Wägung)
- Rasterelektronenmikroskopie/
Energiedispersive
Röntgenanalyse (REM/EDX)
- Sequentieller Aufschluss und
 - Ionenchromatographie (IC)
 - ICP-OES (Induktiv
gekoppeltes Plasma –
Optische
Emissionsspektrometrie)



Partikelgrößenanalyse

Berner-Niederdruck-Impaktor

- Trennprinzip: Trägheit der Partikel ist direkt mit der Masse und damit auch mit deren Größe korreliert
- 8 Stufen
- 62,5nm – 10µm
- Substrate auswägbar
- Ideal für PIXE-Analytik



Partikelgrößenanalyse

PIXE (Proton Induced X-Ray Emission)

zur chemischen Analyse der Berner-Impaktor-Proben

- Bei Einsatz hochenergetischer Protonen werden auch (schwächer absorbierende) K-Übergänge angeregt und die Protonen dringen tiefer ein. Das ermöglicht eine zerstörungsfreie Elementanalyse in tiefen Schichten.

→ Quantitative Elementanalyse



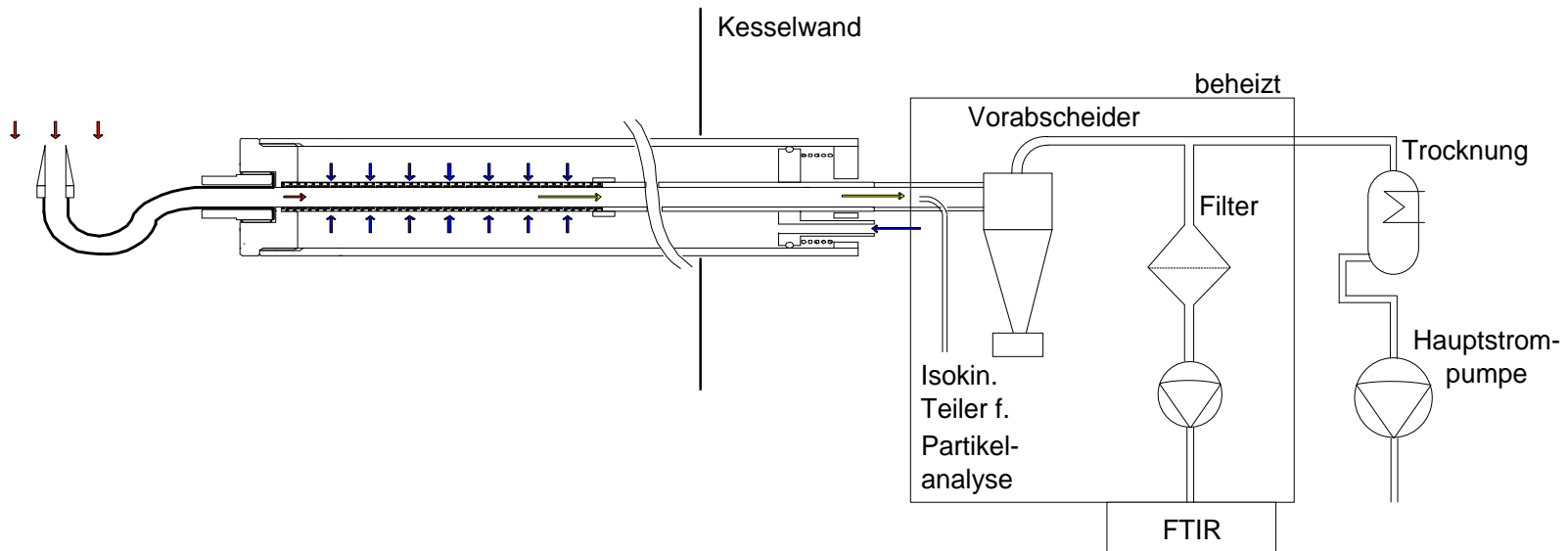
PIXE (Induzierte Röntgenemission mit hochenergetischen Protonen)

- Bei der PIXE wird die Probe mit hochenergetischen Protonen bestrahlt. Dadurch werden die Atome in der Probe zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt.
- Bei niederenergetischen Protonen ist der Wirkungsquerschnitt zur Anregung der K-Übergänge von schwereren Elementen zu klein, so dass diese durch ihre L-Linien nachgewiesen werden. Bei hochenergetischen Protonen werden 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.



Gas-Analyse

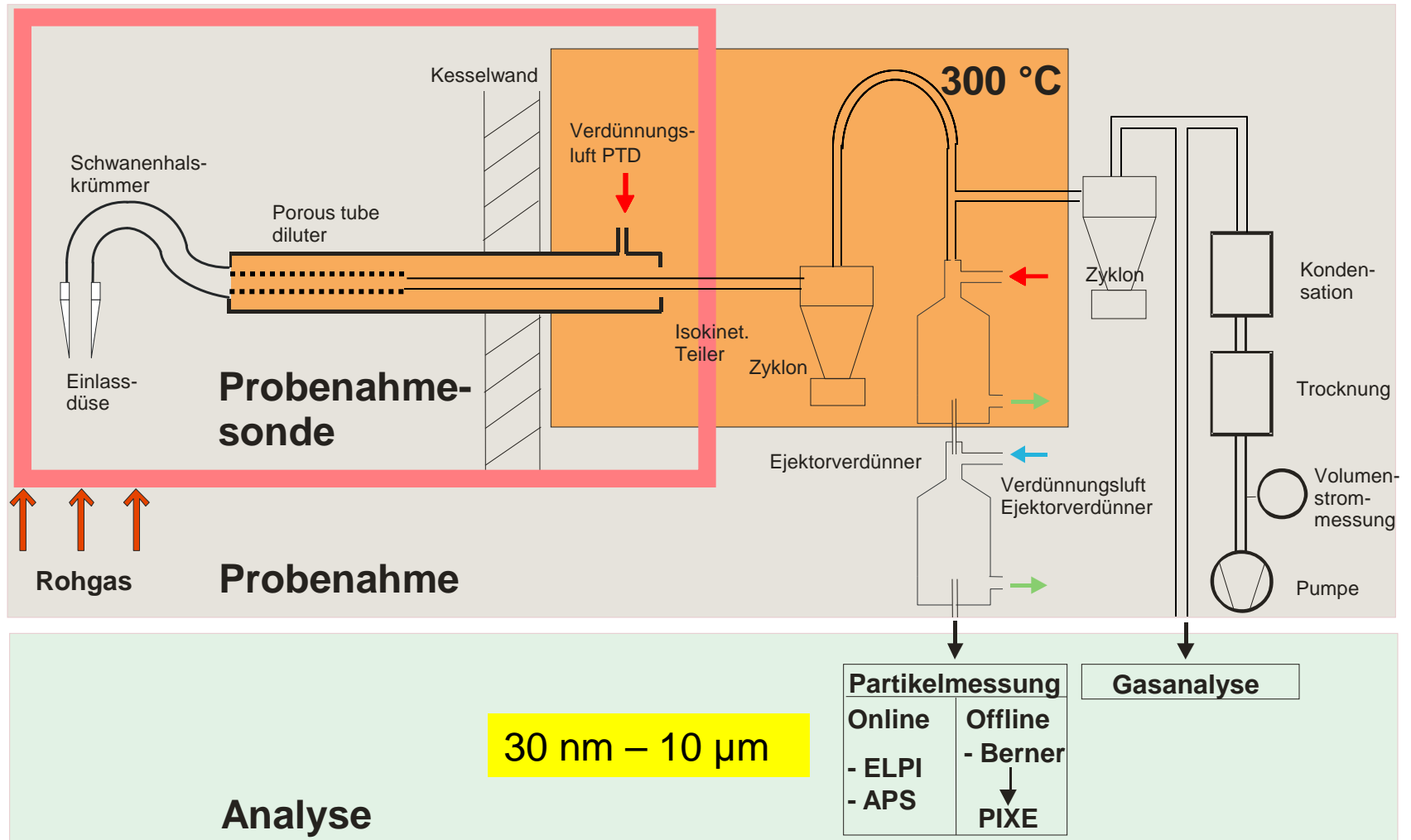
- Teilstromentnahme – Absorption – IC



Chemische Analyse eines Verbrennungsaerosols

- Es existieren on-line-Methoden (z.B. ATOF, LIPS)
 - Einsatz im Kesselhaus unter den Einsatz-Bedingungen in einer Müllverbrennungsanlage kritisch (Kesselhaus-Temperatur z.T. über 40°C)
- ➔ off-line Methoden sinnvoll/erforderlich
- Korrosionseffekte sind hinreichend langsam, um mit off-line Methoden untersucht werden zu können

Probenahmesystem



Rohaufbau der Analysegeräte-Anordnung



Zyklon-Halter schwenkbar

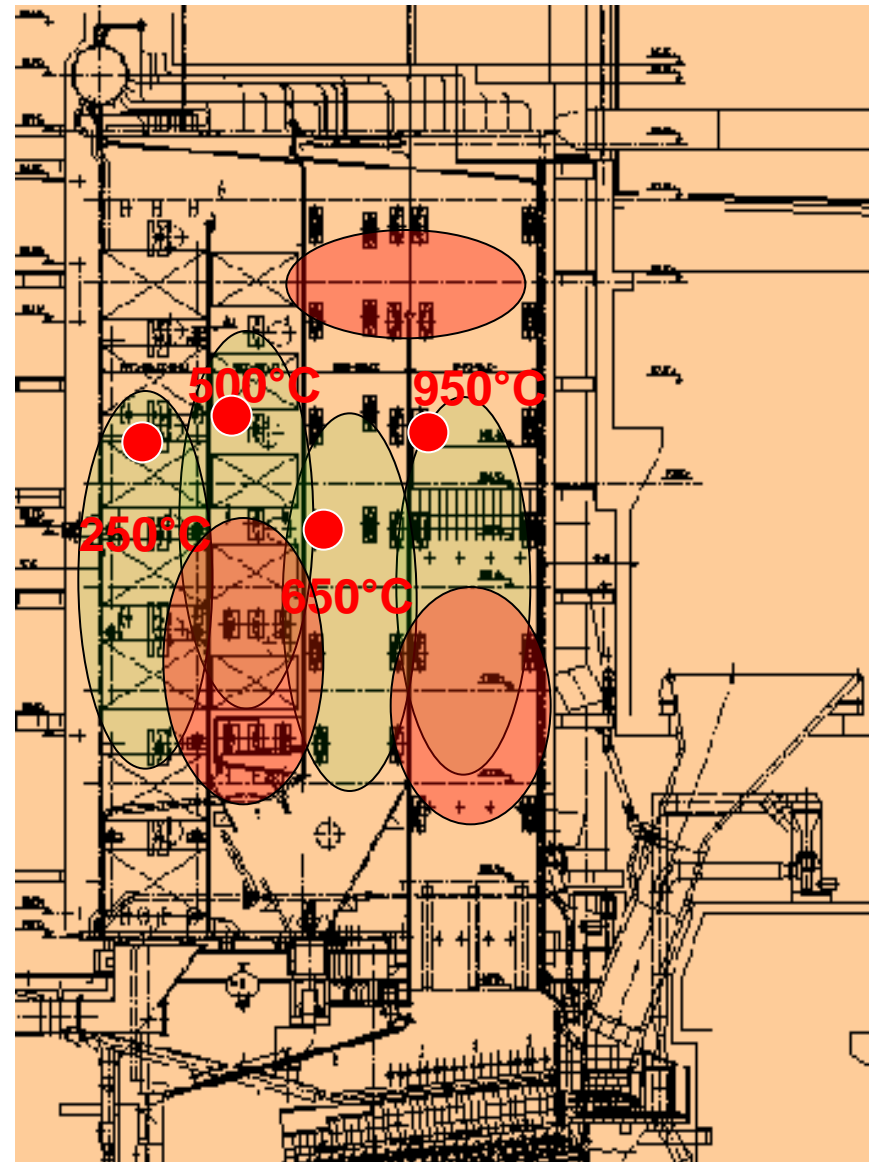
Instrumenten-Rack
höhenverstellbar

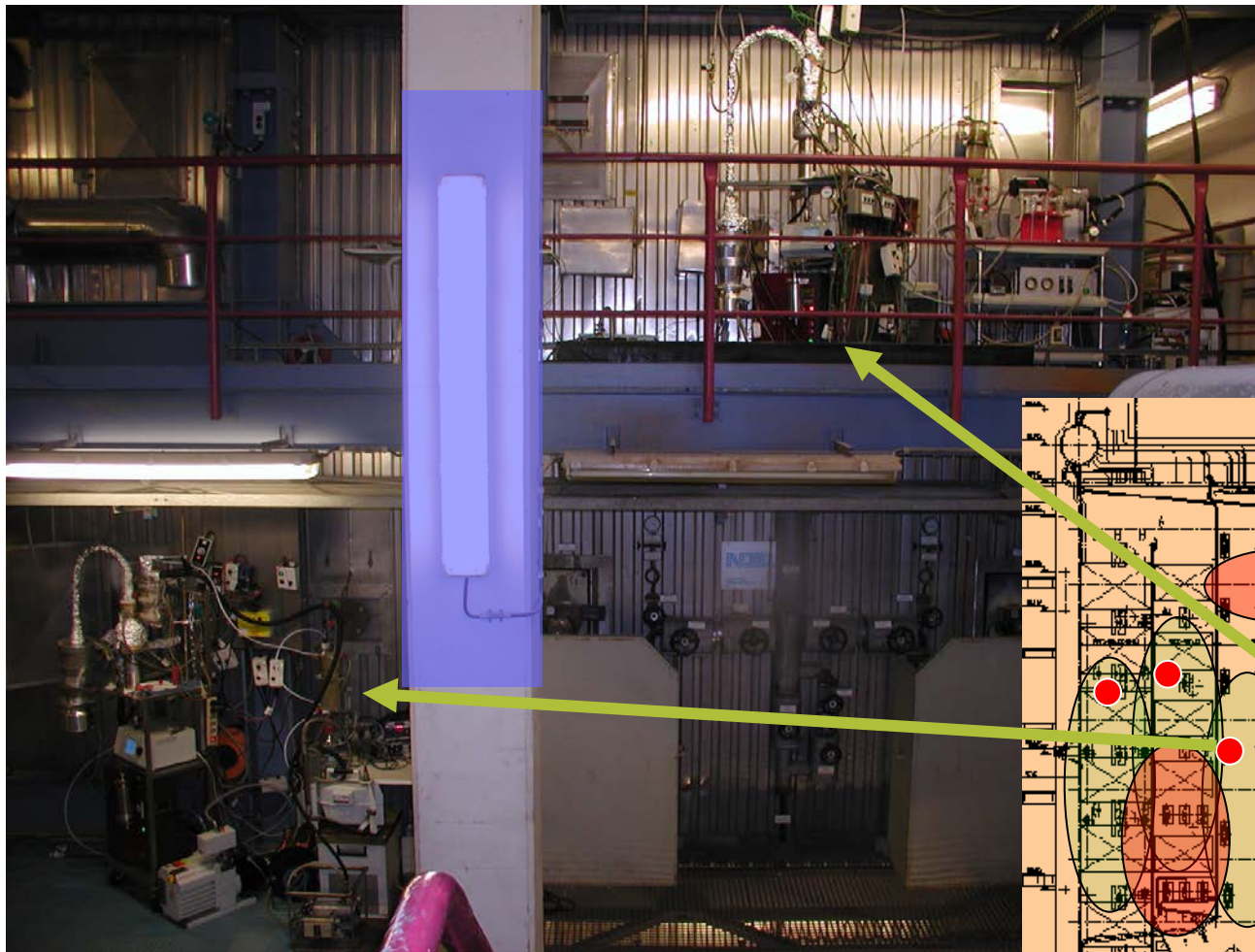
Messstellen

1. Zug, 13,7 m, rechts
 2. Zug, 17,5 m, links, vorne
 2. Zug, 17,5 m, links, hinten
 3. Zug, 20,5 m, links, hinten
- Kesselende (Kanal zum Multi-Zyklon)

Korrosionsgefährdete Bereiche

**Relevante Bereiche für
Aerosolprobenahme**

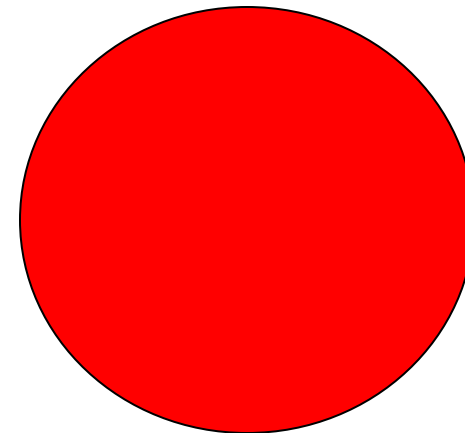




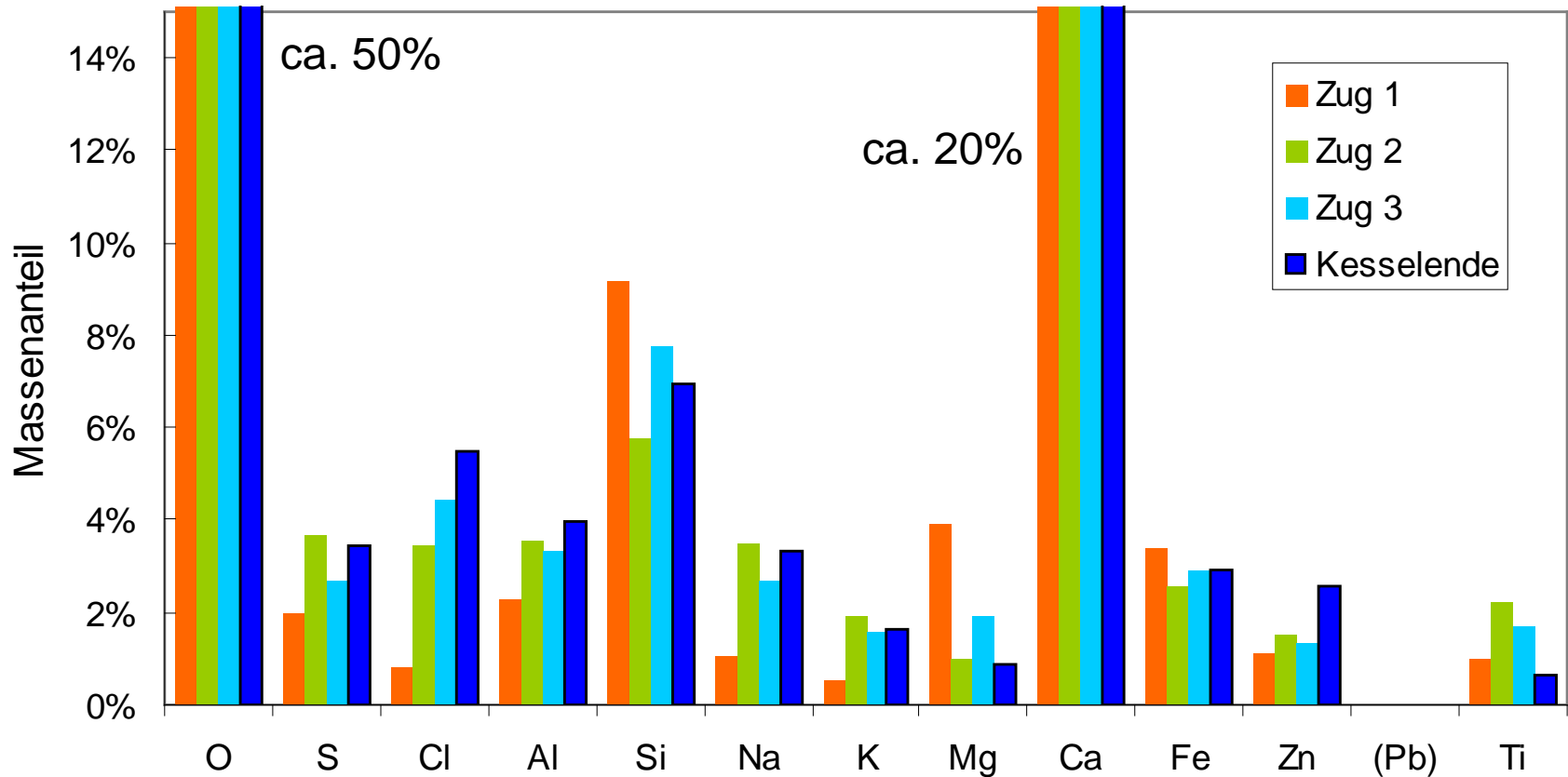
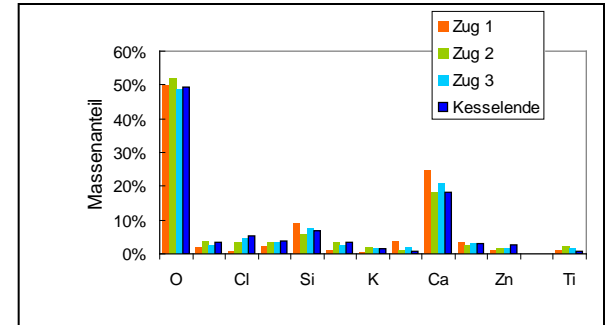
- Schwankungen im Brennstoff und Betrieb:
- Jede Messung muss simultan alle Messbereiche abdecken.
- Pro Messung 2 identische Messsysteme parallel in Betrieb (ein Messsystem am Referenzpunkt)

AK Prozessanalytik, 1. Jahrestagung, 20.-22.03.2006, Berlin-Adlershof

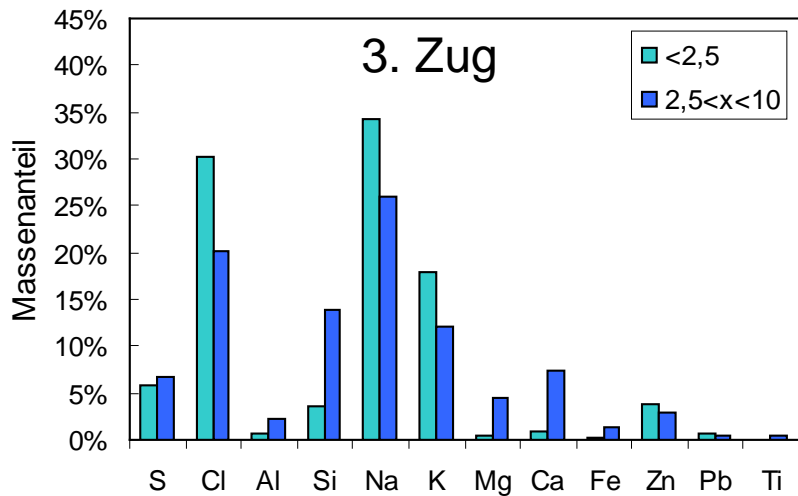
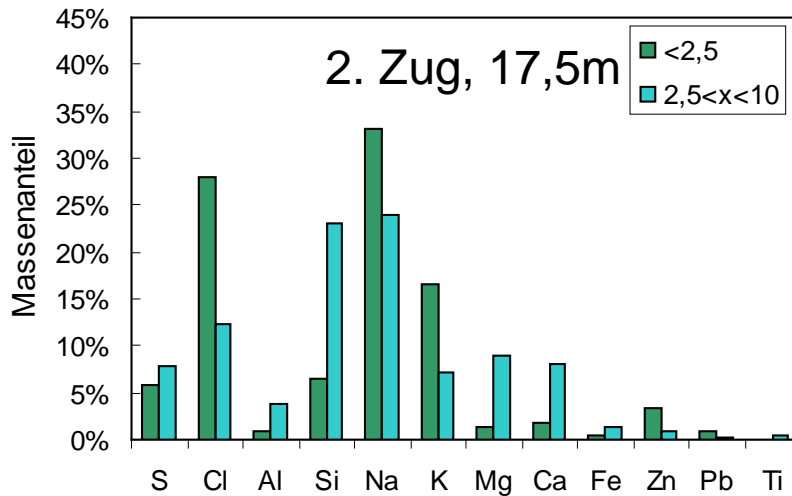
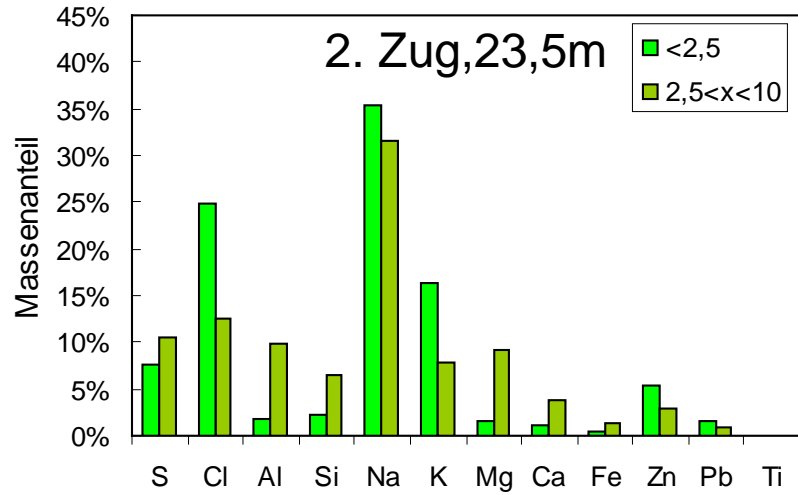
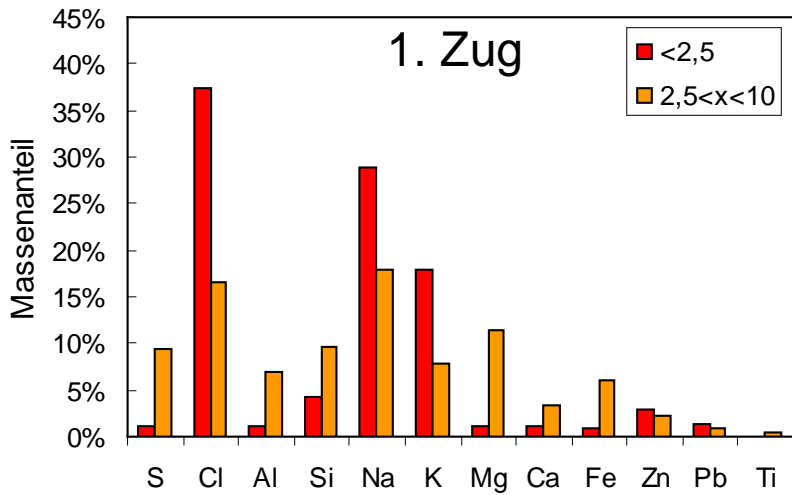
- EFRE-KORR
- Ergebnisse



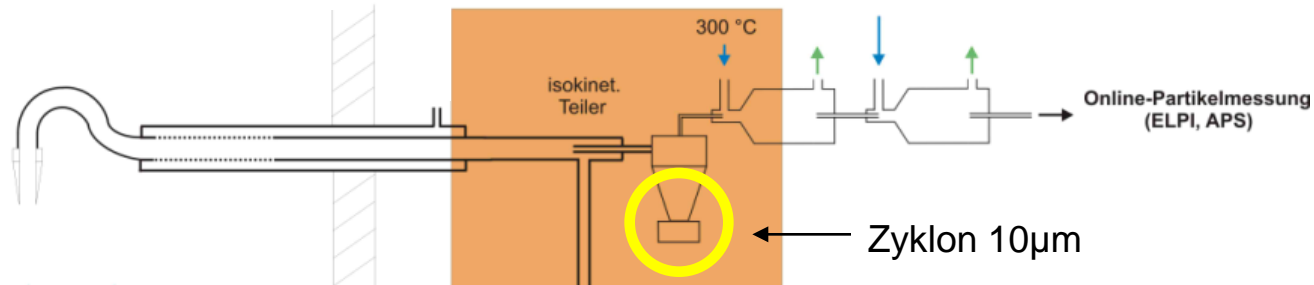
1.-4. Zug: Chemische Zusammensetzung der Partikel >10µm



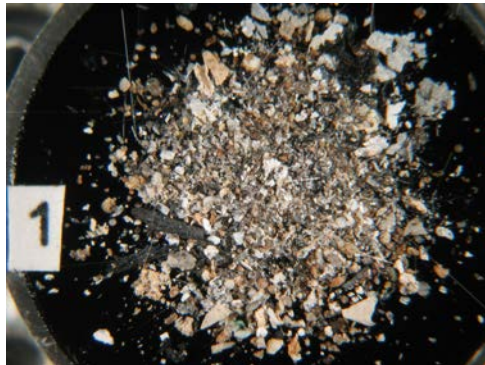
1.-3. Zug: Chemische Zusammensetzung der Partikel <math><10\mu\text{m}</math> (n=1, Zusammenfassung auf 2 Korngrößenbereiche: <math><2,5\mu\text{m}</math> und $>2,5\mu\text{m}$)



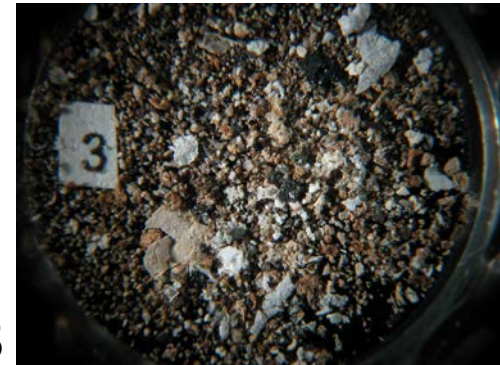
Staub > 10 µm (Inhalte der Vorabscheider)



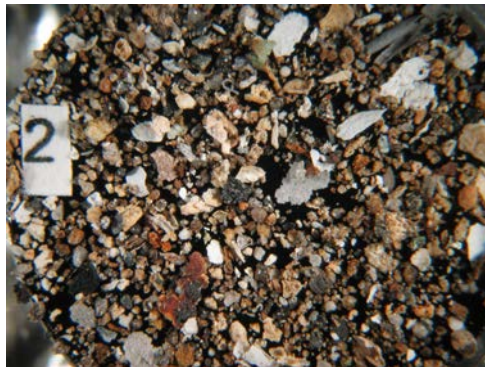
1. Zug oberh. FR



3. Zug, nach ÜH 5



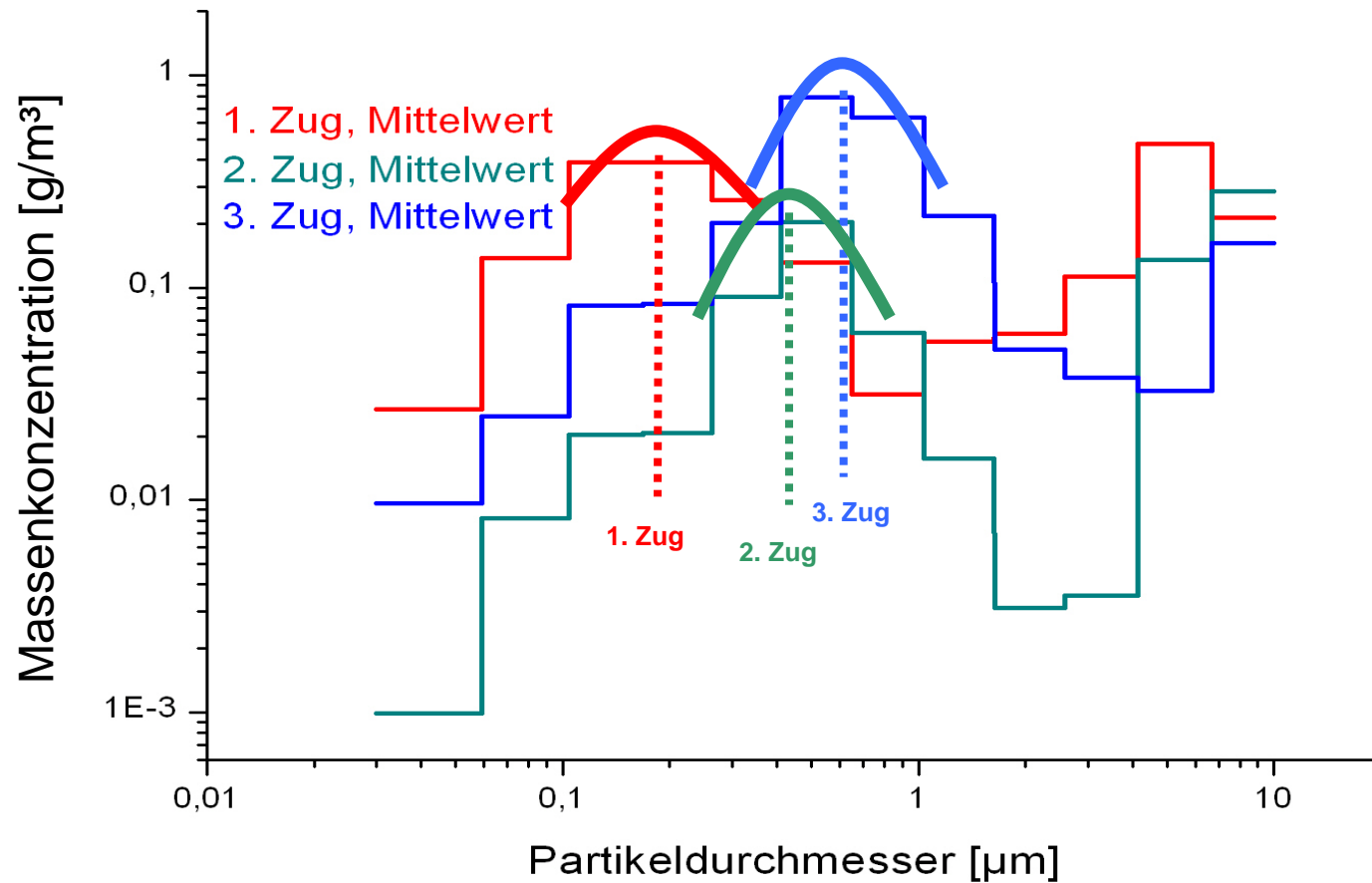
2. Zug, (17,5 m)



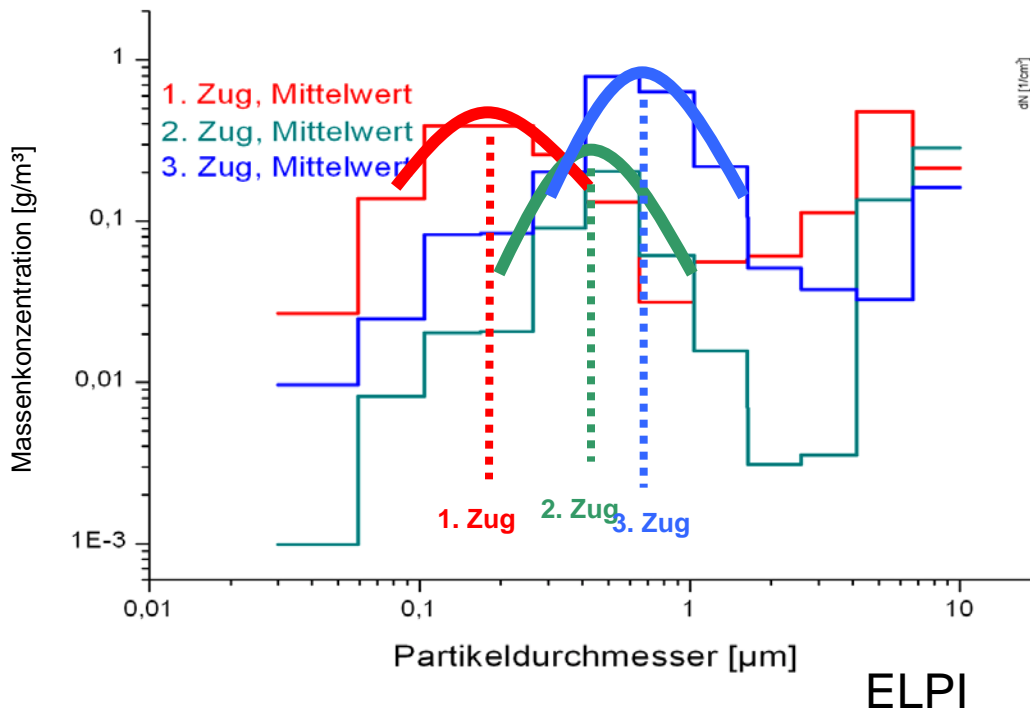
Kesselaustritt



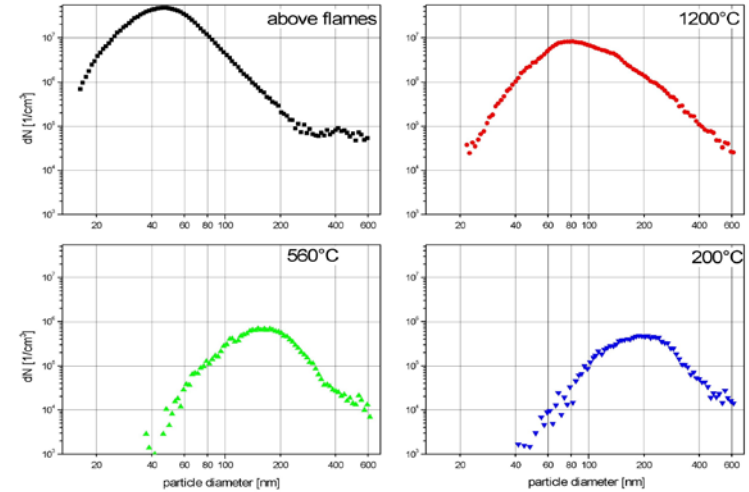
1.-3.Zug: Partikelgrößenverteilung <10µm



Örtliche Variabilität (Feinstaub 60 nm – 10 µm)

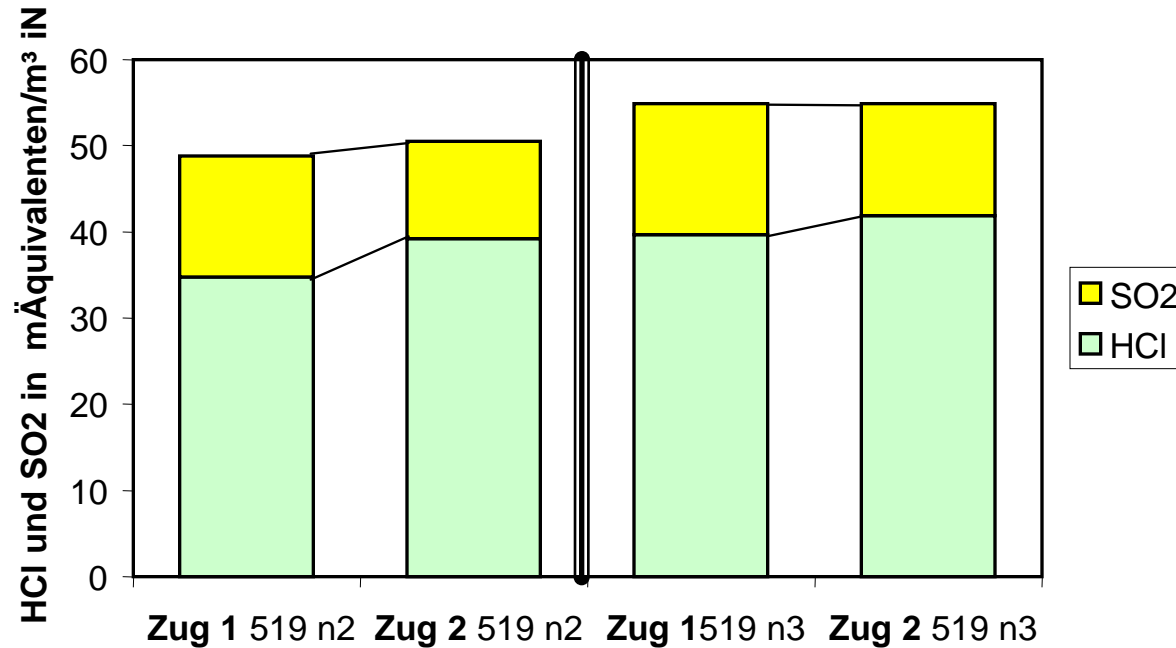


Change of particle size in the boiler section



SMPS

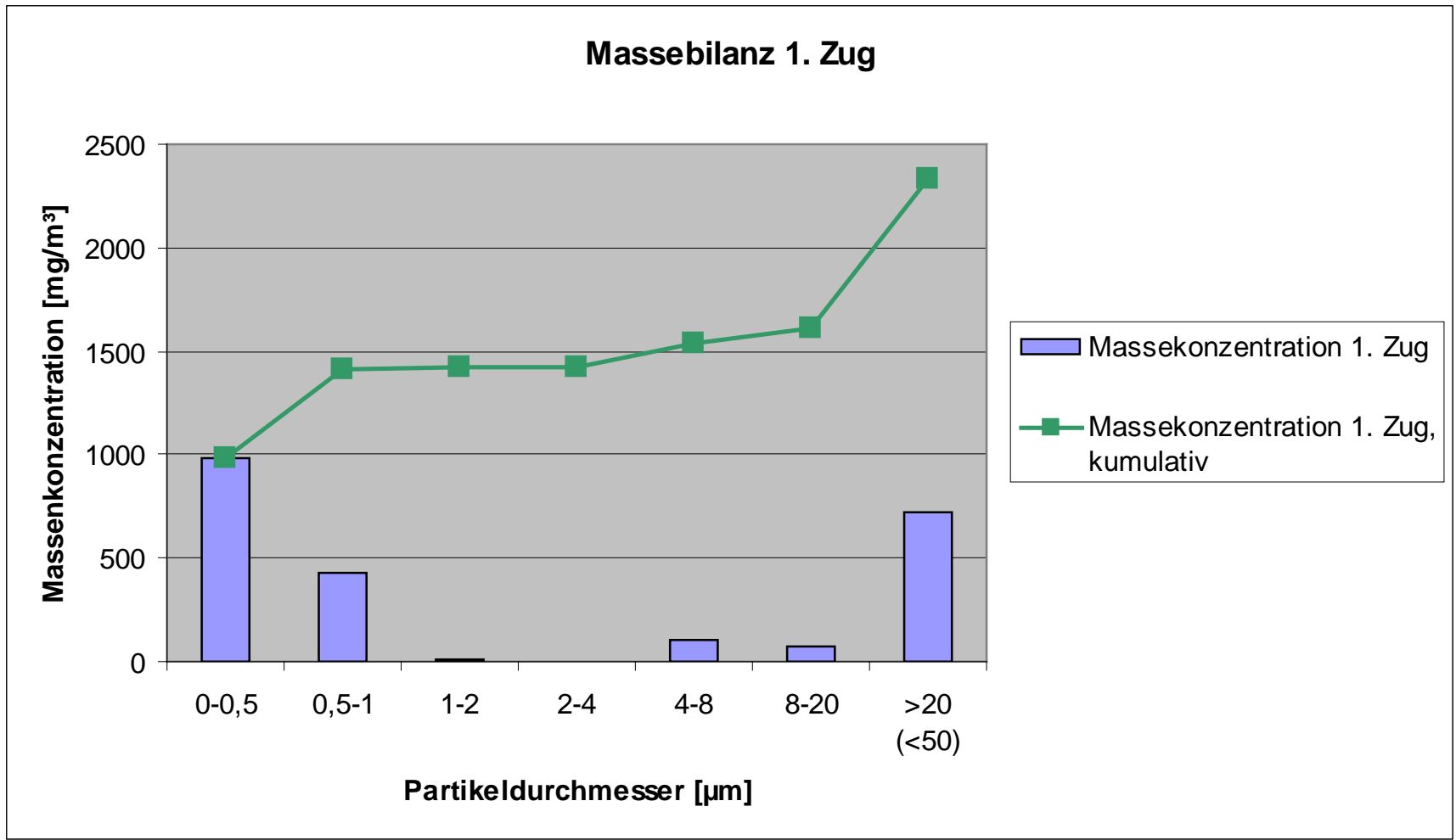
Gasphase: örtliche Variabilität für HCl und SO₂



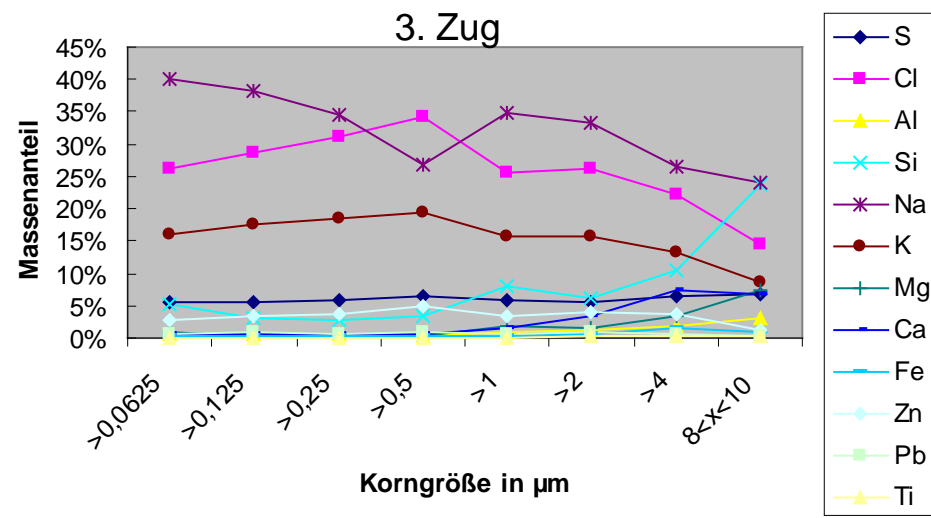
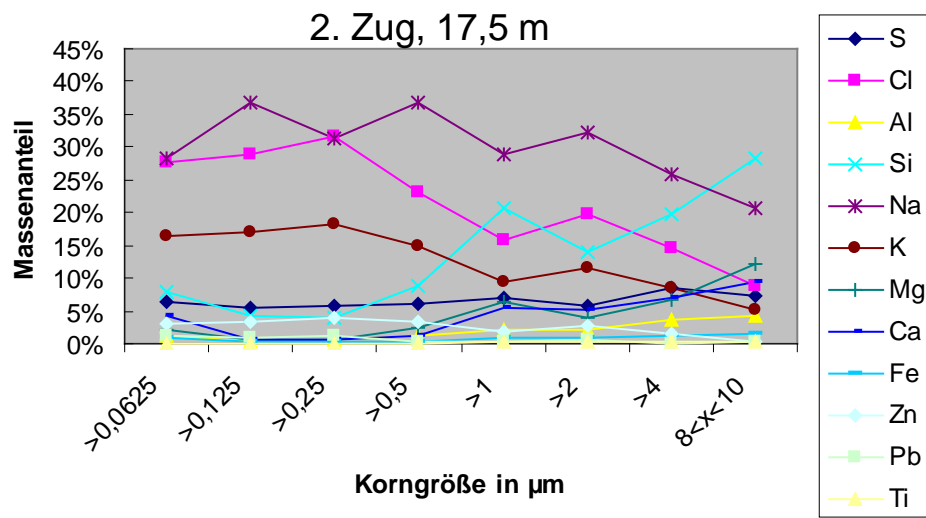
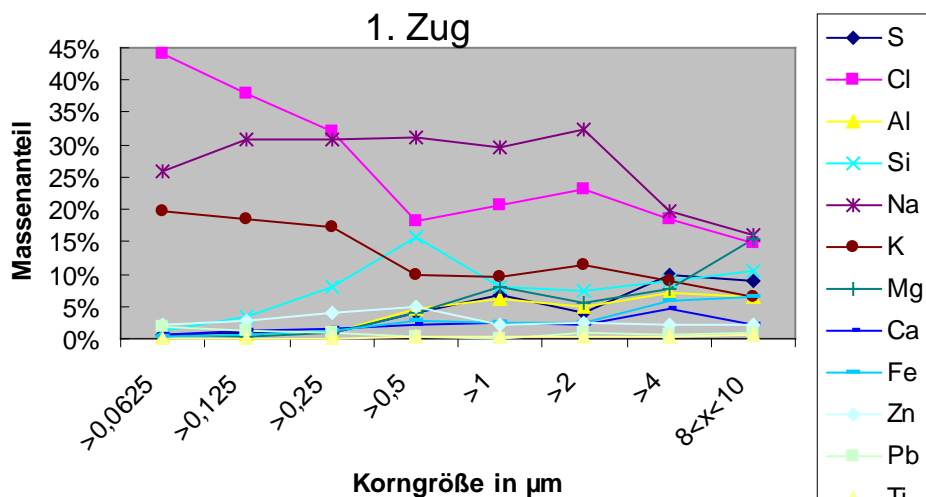
HCl und SO₂, Summe der Wirkmengenkonzentrationen, 2 Messungen

Signifikante Verschiebung zwischen HCl und SO₂
→ Sulfatierung der Partikel im Flugstrom

Massebilanz 1. Zug

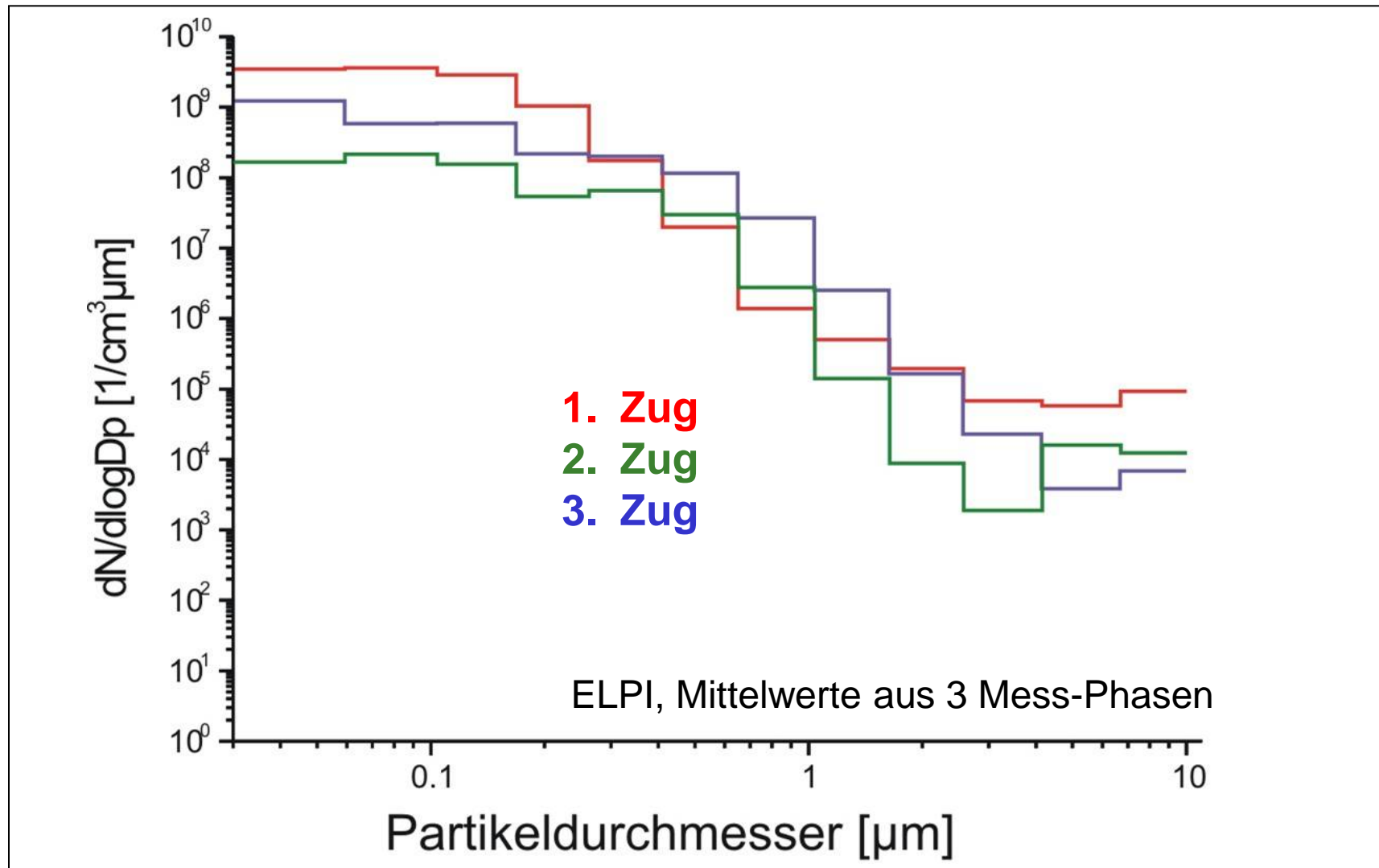


1.-3. Zug: Chemische Zusammensetzung der Partikel < 10 µm korngrößenfraktioniert



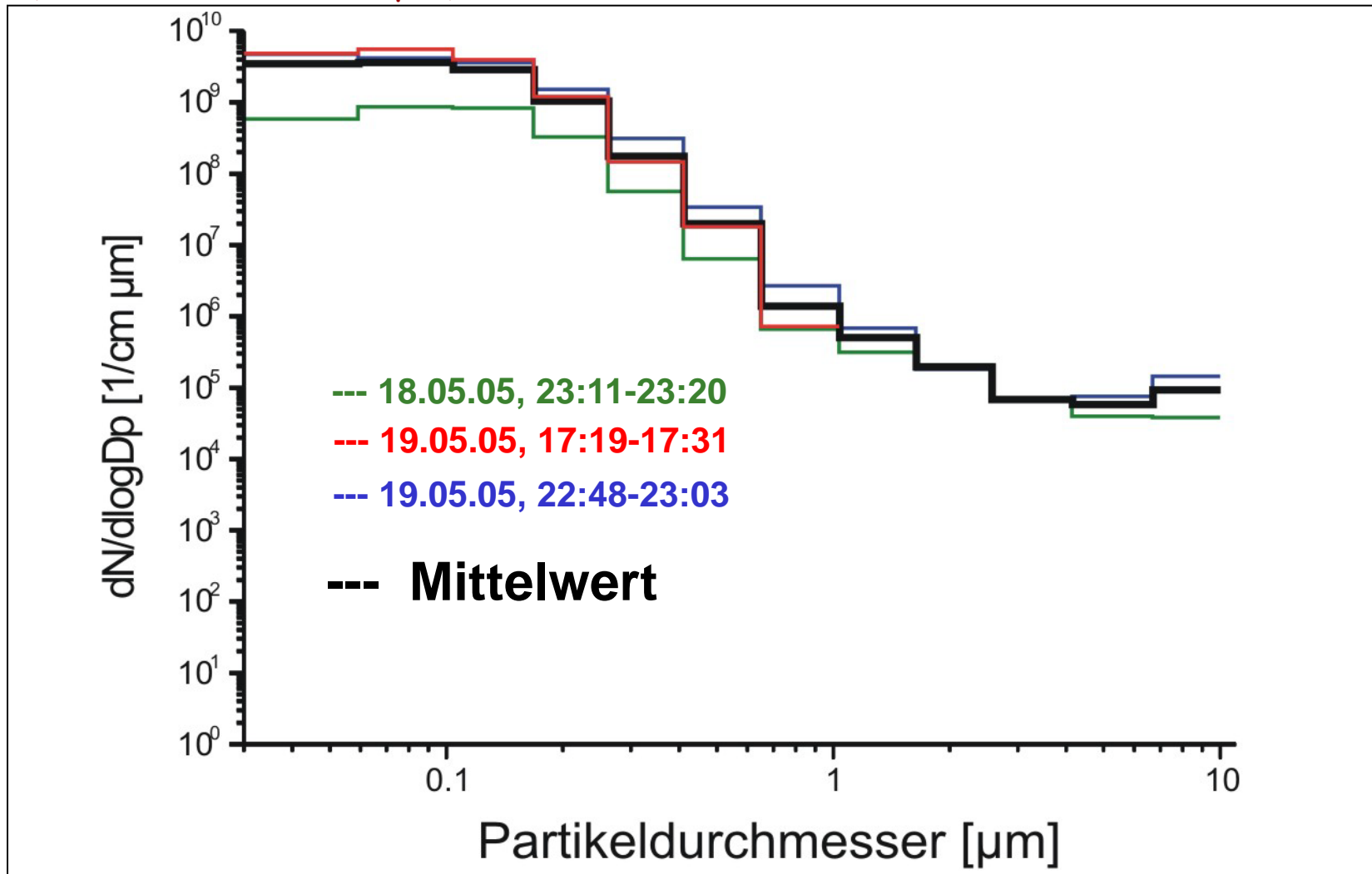
Örtliche Variabilität: 1./2./3. Zug

Partikelanzahl



Zeitliche Variabilität: 1. Zug

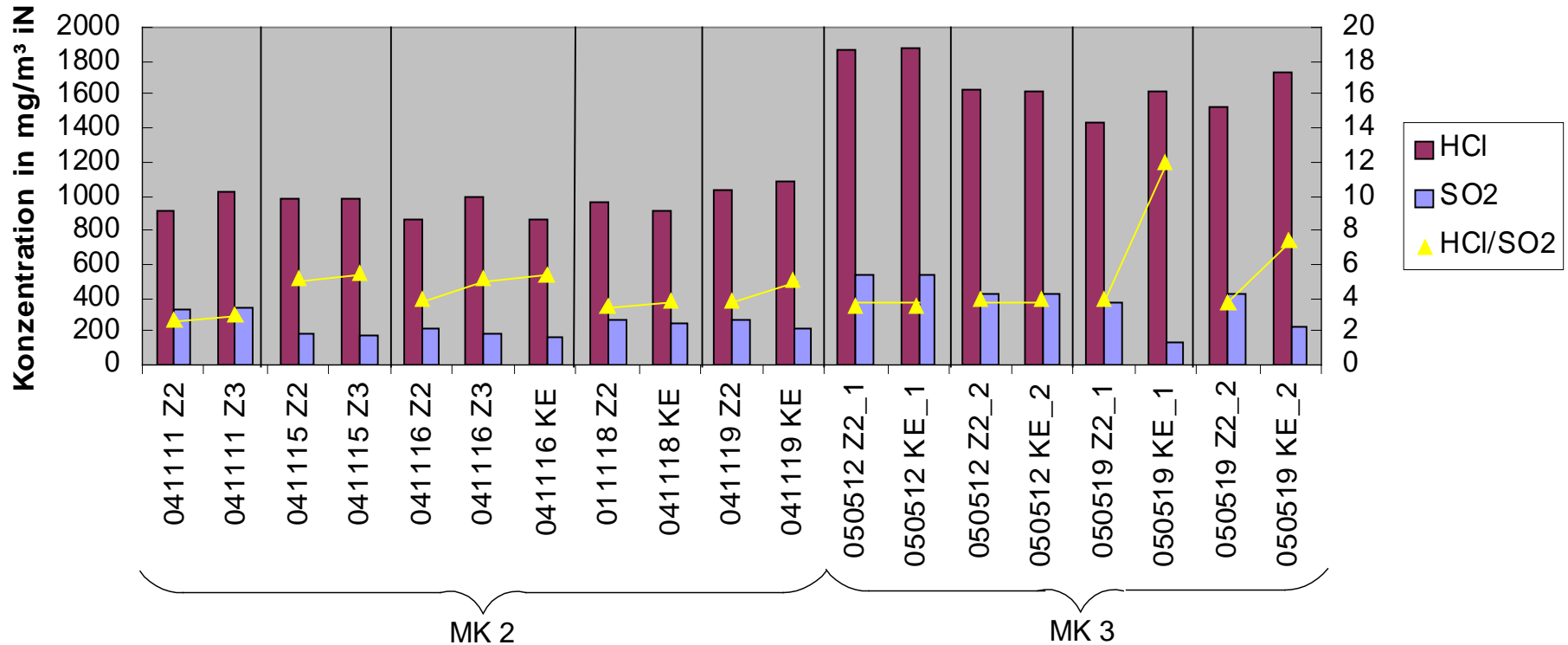
(Feinstaub 60 nm – 10 µm)



AK Prozessanalytik, 1. Jahrestagung, 20.-22.03.2006, Berlin-Adlershof



Veränderung der Gaszusammensetzung 2.bis 3. Zug bzw. 2.Zug bis Kesselaustritt

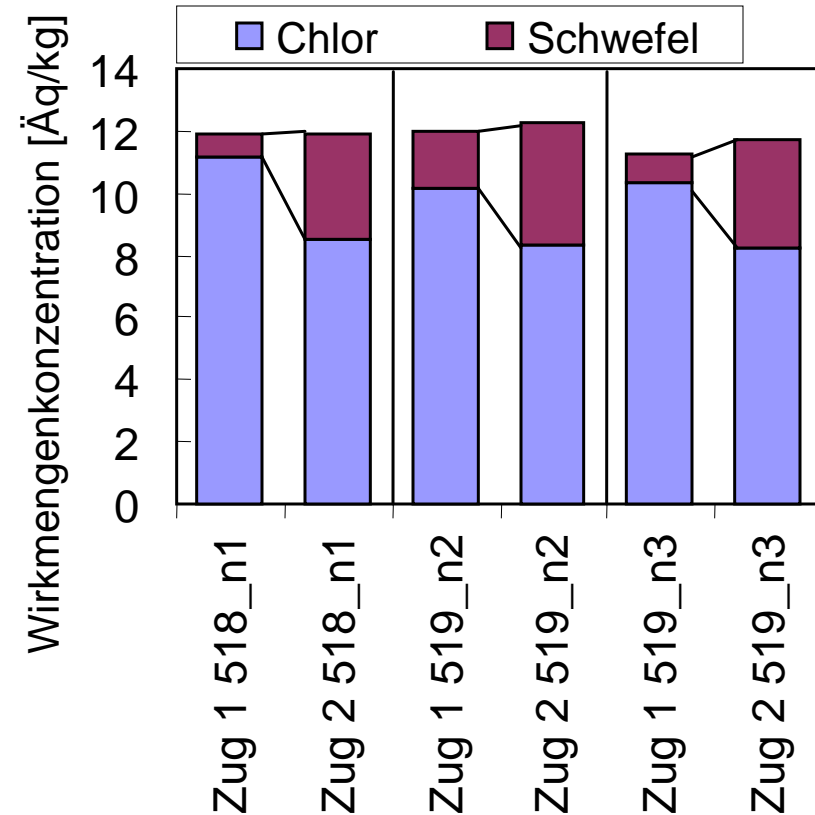


→ Veränderungen in der Gaszusammensetzung variieren,
d.h. die Sulfatierung in den Belägen variiert im Ausmaß

1. - 2. Zug: Veränderung des Chlor- und Schwefelanteils im Feinstaub

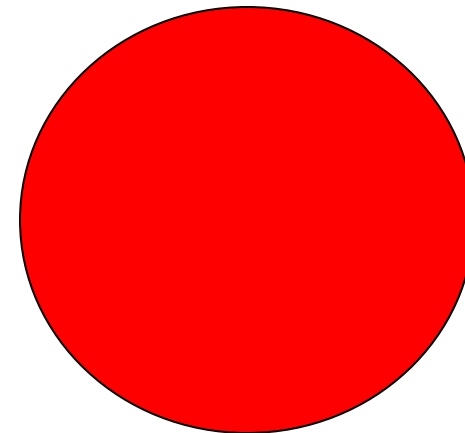
Partikel < 10µm

	Chlor		Schwefel	
	Massen- anteil	Mol/kg	Massen- anteil	Äq/kg (2* Mol/kg)
Zug 1 518_n1	40%	11,1	1,2%	0,7
Zug 2 518_n1	30%	8,5	5,5%	3,5
Zug 1 519_n2	36%	10,2	2,9%	1,8
Zug 2 519_n2	29%	8,3	6,3%	3,9
Zug 1 519_n3	37%	10,3	1,5%	0,9
Zug 2 519_n3	29%	8,3	5,6%	3,5



→ Sulfatierung von ca. 20% der Chloride im Flugstrom vor den ÜH

- EFRE-KORR
- Zusammenfassung



Zusammenfassung

- Der gewählte Messaufbau ermöglicht die On-line und Off-line Charakterisierung des Verbrennungsaerosols in den angestrebten Messbereichen.
- Die zunehmende Sulfatierung der Partikel im Rauchgas ließ sich in der Gasphase nachweisen. → Damit stünde ein online messbarer Parametersatz für Primärmaßnahmen zu Verfügung.
- Die beim Verbrennungsaerosol einer Müllverbrennungsanlage zur Anwendung kommende Mess-Methodik ist auf viele Anwendungen aus der Industrie und Forschung übertragbar.

- Geringe Unterschiede zwischen Einzelmessungen in der Verteilung von Chlor und Schwefel auf die Partikelgrößenklassen. Zwischen erstem und zweitem Zug aber klare Unterschiede im Maximum.
- Signifikante Verschiebung zwischen HCl und SO₂ weist auf Sulfatierung im Flugstrom hin. Ca. 20% Sulfatierung ist an den Partikeln < 10 µm anhand der Zusammensetzung zu erkennen.

Zusammenfassung

- Innerhalb der Partikel $< 10 \mu\text{m}$ klare Verschiebung des Maximums der Massenverteilung zu größeren Partikeln im Verlauf des Kessels
- Zusammensetzung der Partikel $< 10 \mu\text{m}$ verändert sich im Kesselverlauf: Sehr feine Partikel im 1. Zug nur Alkali-Chloride, Zunahme des Schwefelanteils in den Partikeln.
- Zusammensetzung der Partikel $>10 \mu\text{m}$ ist weitgehend stabil im Verlauf des Kessels.
Ausnahme: Geringe Anteile von Alkalielementen und Chlor im Grobstaub des 1. Zuges.

Zusammenfassung

- Der gewählte Messaufbau ermöglicht die On-line und Off-line Charakterisierung des Verbrennungsaerosols in den angestrebten Messbereichen.
 - Neben der Messung der Partikelgrößenverteilung und der größenfraktionierten chemischen Analyse zwischen ca. 60 nm und ca. 60 µm können simultan die sauren Bestandteile der Gasphase bestimmt werden.
 - Die zunehmende Sulfatierung der Partikel im Rauchgas, die zu einer verringerten Korrosion führt, ließ sich durch Messung der Konzentrationsverhältnisse SO₂ zu HCl zu Gesamtchlor in der Gasphase erfassen.
- Damit stünde ein online messbarer Parametersatz zu Verfügung, aktiv über primärseitige Maßnahmen in die Anlagensteuerung einzugreifen und so prozessintegriert zu einer Verringerung der rauchgasseitigen Korrosion beizutragen.