

Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock



Vorgelegt von

Christian Frank Deuerling

Hansestadt Rostock 2009

urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0142-4

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum Januar 2005 bis Juli 2008 am Institut für Ökologische Chemie des Helmholtz-Zentrums München unter Betreuung von Prof. Dr. Ralf Zimmermann angefertigt.

Referent:

Prof. Dr. Ralf Zimmermann, Institut für Chemie, Universität Rostock

Koreferent:

Prof. Dr. Ferdinand Haider, Institut für Physik, Universität Augsburg

Tag der Einreichung: 27.04.2009

Tag der Verteidigung: 30.06.2009

*Nach dem Sprüchwort wird also in der That nicht jedes
Schwein dieses wissen noch auch tapfer sein.*

*Sokrates im Dialog mit Laches und Nikias
(Platons Werke, i. d. Übersetzung von F. Schleiermacher,
3. Aufl., 1855)*

Dem Feuer

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ralf Zimmermann, der mir die Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe gab, eine hervorragende Ausstattung zur Verfügung stellte, immer wieder mit einem guten Rat zur Seite stand und viele Freiheiten in der Durchführung der Arbeit gewährte.

Dem Leiter des Verbundprojektes und Geschäftsführer des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt GmbH (GKS), Herrn Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, möchte ich herzlich für die intensive Zusammenarbeit, seine persönliche Unterstützung und sein Engagement für das Team und die Thematik danken.

Es war sehr wertvoll, in Dr. Jürgen Maguhn einen freundschaftlichen und zuverlässigen Betreuer zur Seite zu haben. Die vielen Gespräche mit ihm, auch mal morgens um 2 Uhr auf dem Dorfplatz von Grafenrheinfeld, haben die Zeit der Promotion zu dem gemacht, was ich mir davon erhofft hatte.

Herrn Dipl.-Chem. Hermann Nordsieck vom bifa Umweltinstitut GmbH in Augsburg möchte ich herzlich danken für die intensive und freundschaftliche Zusammenarbeit und Unterstützung über die gesamte Zeit meiner Promotion. Er war der Garant für trouble-shooting und „work-around“ und seine Kondition bei Messkampagnen und bei Fehlerfindung bei Diskussionen sind sprichwörtlich geworden. Vielen Dank sage ich auch den anderen Kollegen des bifa, im Speziellen Anita Gottlieb, Herrn Dr. Klaus Hoppenheidt, Herrn Markus Härtel und auch der Werkstatt um Xaver Deißer.

Den Projektpartnern der Universität Augsburg, im Speziellen Herrn Prof. Dr. Horn, Herrn Prof. Dr. Ferdinand Haider und Frau Dr. Barbara Waldmann, danke ich für die enge Zusammenarbeit, die Möglichkeit für REM-Untersuchungen und die fruchtbaren Diskussionen.

Herzlichen Dank sage ich auch Hr. Norbert Menzel für seine Unterstützung, nicht nur für seine Meisterschaft, die PIXE-Analytik stets verfügbar zu halten, Herrn Dr.-Ing. Bernd Benker, Cutec Clausthal, für seine offene und konstruktive Diskussionsbereitschaft und seine vielen wertvollen Ratschläge und Herrn Robert Kunde vom ZAE, nicht zuletzt für seine erfrischende Mitwirkung bei mehr als einer Messkampagne. Vielen Dank auch den Betreibern der Verbrennungsanlagen des AEZ Asdonkshof (Kamp Lintfort) und der SCA Papermill (Ortviken, Schweden) für die Ermöglichung der Messungen.

Zum Stattfinden und Gelingen so mancher Messkampagne hat die Zentralwerkstatt des Helmholtz Zentrums maßgeblich beigetragen, die auch kurzfristigste Spezialaufträge und –wünsche mit großer Sorgfalt ausführte. Im Speziellen danken möchte ich dem Leiter, Herrn Dietz und Alex Lang.

Die in der Arbeitsgruppe Zimmermann erfahrenen, freundschaftlichen Kontakte möchte ich nicht missen. Ein besonderer Dank für die gute Zeit miteinander gilt Dr. Stefan Mitschke, Dr. Thomas Ferge, Matthias Bente, Elisabeth Schramm, Dr. Ralph Dorfner, Dr. Jürgen Schnelle-Kreis und Dr. Martin Sklorz.

Der Max-Buchner-Forschungstiftung danke ich für das Stipendium, durch das sie meine Forschungsarbeiten unterstützte.

Meinen Freunden, Bekannten und Verwandten möchte ich für ihr Verständnis danken, dass ich in den letzten Jahren meist abgetaucht blieb.

Ohne meine liebe Frau Christiane wären die Aufgaben der letzten Jahre wohl zu schwer geworden. Auch meine Mutter und mein Vater (+ 6.1.2006) haben einen großen Anteil zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Danke.

Kurzfassung

Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer

Die Hochtemperatur-Korrosion im Bereich der vorderen Überhitzerrohrbündel stellt in vielen Müllverbrennungsanlagen (MVA) einen hohen Kostenfaktor beim Betrieb dar. Dabei ist bislang nur unzureichend geklärt, warum ähnlich betriebene Anlagen deutlich unterschiedliche Korrosionsraten aufweisen können.

Zur Generierung geschlossener Aerosol-Bilanzen wurde ein Probenahme- und Messsystem für Probenahmen von aggressiven und heißen Rauchgas-Aerosolen entwickelt, das eine chemische und physikalische Untersuchung der Gesamt-Partikel- und Gasphase des Rauchgases ermöglicht. Die Probenahmesonde verdünnt das Aerosol über ein keramisches, poröses Rohr (PTD - porous tube diluter).

Die bei der Referenzanlage (hohe Korrosionsraten) gefundene, mittlere Gesamt-Staubmenge stellt mit 92 % der tatsächlichen Jahres-Aschemenge eine gute Übereinstimmung von Experiment und Praxis dar. Die Differenz-Staubmenge der Partikelphase zwischen der Messstelle im 2. und im 3. Zug deckt sich zu 94 % mit einer Abschätzung zur jährlichen Belagsmenge auf den entsprechenden Überhitzerrohren. Die bimodale Massenkonzentrationsverteilung hat ein Maximum bei ca. 300 nm, das sich im Kesselverlauf zu größeren Partikeln verschiebt, und ein Maximum bei ca. 300 µm. Die Feinfraktion (< 1 µm) besteht größtenteils aus Alkalichloriden, die als Sekundärpartikel kondensieren. Die Grobfraktion setzt sich vor allem aus Si- und Ca-Oxiden zusammen, die als Primärpartikel und Flugasche aus dem Brennbett ausgetrieben werden.

Im Vergleich mit einer zweiten MVA (niedrige Korrosionsraten) ergaben sich mehrere Ansätze potenzieller Korrosionsursachen: Das Rauchgas der Vergleichsanlage wies eine geringere Partikelzahl und gleichzeitig weniger klebrige und aggressive Partikel auf. Die Sulfatierung der Partikel in der Flugphase konnte überdies um 50 % weiter fortschreiten.

Die Partikel im Bereich 1 – 20 µm haben sich als Fraktion mit dem höchsten Korrosionspotenzial erwiesen, obwohl sie während der Messungen weit geringere Konzentrationen gezeigt haben als die Fein- und Grobfraktion. Als aggressivste Spezies innerhalb der "Mittelfraktion" ergeben sich Agglomerate (aus chlorhaltigen Partikeln der Feinfraktion) oder Partikel mit einer Chloridbeschichtung. Ein ableitbarer Ansatz zur Minderung der Korrosion an Überhitzerrohren von MVA wäre, die Haftung und Korrosivität der größeren Partikel durch Minderung einer (chloridischen) Belagsbildung zu reduzieren.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Symbol- und Abkürzungsverzeichnis | XII |
| Abbildungsverzeichnis | XIV |
| Verzeichnis der Tabellen | XVII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Müllverbrennung..... | 1 |
| 1.2 Korrosion in Verbrennungsanlagen | 9 |
| 1.2.1 Hochtemperatur- (Chlor)Korrosion | 11 |
| 1.2.1.1 Chlorkatalysierte aktive Oxidation | 12 |
| 1.2.1.2 Hot Corrosion | 15 |
| 1.2.1.3 Andere HT-Korrosionsarten | 17 |
| 1.3 Ziele der vorliegenden Arbeit..... | 19 |
| 2 Korrosionsrelevante Eigenschaften von Verbrennungsaerosolen | 21 |
| 2.1 Vorgänge in der Partikelphase eines Verbrennungsaerosols..... | 21 |
| 2.1.1 Aschefractionen und Freisetzung aus dem Brennbett | 22 |
| 2.1.2 Veränderung des Aerosols in der Flugphase | 24 |
| 2.1.2.1 Partikelentstehung durch Kondensation und Desublimation | 24 |
| 2.1.2.2 Partikelwachstum durch Agglomeration und Koagulation | 25 |
| 2.1.3 Belagsbildung durch Partikel | 28 |
| 2.1.3.1 Kondensation, Diffusion | 29 |
| 2.1.3.2 Thermophorese | 32 |
| 2.1.3.3 Impaktion und Interzeption | 33 |
| 2.1.3.4 Haften von Partikeln auf Oberflächen | 36 |
| 2.1.3.5 Deposition von Aerosolpartikeln - Zusammenfassung | 39 |
| 2.1.4 Zeitlicher Verlauf der Belagsentstehung | 39 |
| 2.2 Sulfatierung – Thermodynamische und reaktionskinetische Betrachtungen..... | 42 |
| 3 Entwicklung eines Probenahmesystems für Hochtemperatur-Verbrennungsaerosole | 44 |
| 3.1 Stand der Technik | 44 |
| 3.1.1 Probenahme-Techniken | 45 |
| 3.1.2 Verdünnungstechniken und Probenahmeleitungen | 50 |
| 3.2 Entwicklung einer Hochtemperatur-Probenahmesonde..... | 51 |
| 3.3 Entwicklung eines Zyklons zur Abscheidung der Grobfraction | 59 |
| 3.4 Probegas-Führung | 63 |
| 3.5 Messgeräte zur Analyse der Partikelgrößenverteilung | 66 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5.1 | ELPI | 66 |
| 3.5.2 | APS | 69 |
| 3.5.3 | Berner-Niederdruckimpaktor | 70 |
| 3.5.3.1 | PIXE als Analysemethode für Berner-Substrate | 72 |
| 3.5.4 | Einlasskrümmer als Probenahmeinstrument | 73 |
| 3.6 | Ablauf und Auswertung einer Messung..... | 74 |
| 3.7 | Labor- und Vergleichsmessungen des Probenahmesystems | 76 |
| 3.7.1 | Vergleichsmessung mit einer Quarzglassonde | 76 |
| 3.7.2 | Laborversuche mit dem Probenahmesystem | 77 |
| 3.7.3 | REM/EDX-Analyse eines PTD-Probe | 82 |
| 3.7.4 | Elektrische Ladung der Partikel | 84 |
| 4 | Messung des Aerosols von drei Verbrennungsanlagen | 85 |
| 4.1 | Beschreibung der Müllverbrennungsanlagen | 86 |
| 4.1.1 | Technische Beschreibung der Referenzanlage, Chlorbilanz | 86 |
| 4.1.2 | Betriebsparameter der Referenzanlage | 89 |
| 4.1.3 | Korrosionsdaten zur Referenzanlage | 90 |
| 4.1.4 | Beschreibung der Messungen | 91 |
| 4.1.5 | Technische Beschreibung der Vergleichs-anlage | 92 |
| 4.2 | Normalbetrieb-Messungen an der Referenz-MVA..... | 93 |
| 4.2.1 | Gesamtstaub-Messung | 93 |
| 4.2.1.1 | Wiederfindung im Messsystem | 93 |
| 4.2.1.2 | Vergleich von Experiment und Praxis | 97 |
| 4.2.2 | Chemische Zusammensetzung der Partikel | 97 |
| 4.2.2.1 | Chlorfracht und Sulfatierung | 99 |
| 4.2.2.2 | Belagsentwicklung im Einlasskrümmer | 102 |
| 4.2.2.3 | Zuordnung des Einlasskrümmerinhaltes zu den Partikel-Größenfraktionen (Chemische Korrelation) | 104 |
| 4.2.3 | Partikelgrößenverteilung | 105 |
| 4.2.3.1 | Größenfraktionierte Anzahlkonzentrationsverteilung | 105 |
| 4.2.3.2 | Größenfraktionierte Massenkonzentrations-verteilung | 106 |
| 4.2.4 | Morphologie der Partikel | 109 |
| 4.2.4.1 | Partikelmorphologie der Substrate des Berner-Impaktors | 109 |
| 4.2.4.2 | Morphologie der im Zyklon abgeschiedenen Partikel | 110 |
| 4.2.4.3 | Morphologie der Partikeldepositionen des Einlasskrümmers | 112 |
| 4.2.5 | Probenahme beim Reinigungszyklus (Rußblasen) | 113 |
| 4.3 | Diskussion der Messergebnisse der Referenz-MVA..... | 119 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3.1 | Physikalische Änderungen der Partikelphase im Flugstrom | 119 |
| 4.3.1.1 | Kondensation | 119 |
| 4.3.1.2 | Agglomeration (Koagulation) | 120 |
| 4.3.2 | Deposition auf den Überhitzern | 123 |
| 4.3.2.1 | Abschätzung über Depositionsmechanismen | 123 |
| 4.3.2.2 | Abschätzung über chemische Zusammensetzung | 126 |
| 4.3.2.3 | Gesamt-Massenbilanz des Rauchgases | 131 |
| 4.4 | Messungen an der Vergleichs-MVA | 133 |
| 4.4.1 | Gesamt-Massenkonzentration | 133 |
| 4.4.2 | Chemische Zusammensetzung | 134 |
| 4.4.3 | Sulfatierungsrate in der Vergleichsanlage | 134 |
| 4.4.4 | Partikelgrößenverteilung | 135 |
| 4.4.5 | Diskussion der Ergebnisse der Vergleichsanlage | 135 |
| 4.5 | Einfluss geänderter Betriebsbedingungen | 138 |
| 4.5.1 | Veränderung der Feuerlage – „Kurzes Feuer“ | 138 |
| 4.5.2 | Änderung der Abgasrezirkulation | 142 |
| 4.5.3 | Schwefel-Additive | 145 |
| 4.5.3.1 | Zugabe von Schwefelpellets zum Brennstoff | 145 |
| 4.5.3.2 | Zugabe von Schwefeldioxid in den Feuerraum | 148 |
| 4.6 | Messungen bei einer Biomasse-verbrennungsanlage | 150 |
| 4.6.1 | Messungen bei Normalbetrieb | 151 |
| 4.6.2 | Messungen bei Betrieb mit Additiven | 153 |
| 4.6.2.1 | Zugabe von ChlorOut [®] -Additiv in den Kessel | 153 |
| 4.6.2.2 | Zugabe von Schwefelpellets zum Brennstoff | 155 |
| 4.6.3 | Diskussion der Ergebnisse der Rindenverbrennung | 156 |
| 4.7 | Diskussion des Messsystems..... | 157 |
| 5 | Implikationen für die Hochtemperatur-Korrosion | 159 |
| 5.1 | Maßnahmen gegen Korrosion – Stand der Technik..... | 159 |
| 5.2 | Folgerungen aus den Messungen..... | 164 |
| 6 | Zusammenfassung | 167 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 173 |
| 8 | Anhang | 188 |
| | Angaben zur Person: | 201 |

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Chemische Verbindungen

| | |
|---|--|
| Al ₂ O ₃ | Aluminiumoxid |
| CaCl ₂ | Calciumchlorid |
| Ca ₂ BO ₅ | Calciumborat |
| CaO | Calciumoxid |
| CH ₂ Cl-COOH | Chloressigsäure |
| CO, CO ₂ | Kohlenmonoxid, Kohlendioxid |
| FeCl ₂ , FeCl ₃ | Eisen(II)chlorid, Eisen(III)chlorid |
| Fe ₂ O ₃ | Eisen(III)oxid |
| HBr | Bromwasserstoff |
| HCl | Chlorwasserstoff |
| KCl | Kaliumchlorid |
| K ₂ SO ₄ | Kaliumsulfat |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | Ammoniumsulfat ("ChlorOut [®] ") |
| Na ₂ SO ₄ | Natriumsulfat |
| Na ₂ S ₂ O ₇ | Natriumpyrosulfat |
| NaCl | Natriumchlorid |
| PbCl ₂ | Bleichlorid |
| SiCl ₄ | Siliziumtetrachlorid |
| SiO ₂ | Siliziumdioxid, Quarzglas (genauer: Kieselglas) |
| 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 |
| BImSchV | Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes |
| BImSchV 17 | Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe (Thermische Verwertung) |
| BLPI | Berner Niederdruckimpaktor |
| BMU | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit |
| BVA | Biomasseverbrennungsanlage |
| CFB | Zirkulierende Wirbelschicht (circulating fluidised bed) |
| DMA | Differential Mobility Analyzer |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| ECO | Economizer |
| EDX | Energy Dispersive X-ray Analysis |
| EFRE | Europäischer Fonds für regionale Entwicklung |
| EFRE-KORR | Projekt der GKS zur ÜH-Korrosion in MVA, mit EFRE-Finanzierungsanteil |
| ELPI | Electrical Low Pressure Impactor |
| EVA | Ersatzbrennstoffverbrennungsanlage |

| | |
|-----------|---|
| FTIR | Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie |
| GKS | Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH |
| HTHC | High Temperature Hot Corrosion |
| ICP-OES | Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer |
| IR | Infrarot |
| KK | Korrelationskoeffizient |
| KrW-/AbfG | Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz |
| LTHC | Low Temperature Hot Corrosion |
| MBA | Mechanisch-Biologische Abfallbehandlung |
| MK | Messkampagne |
| MVA | Müllverbrennungsanlage |
| PIXE | Proton-Induced X-ray Emission |
| PN | Probenahme |
| PTD | Porous Tube Diluter |
| REM/SEM | Rasterelektronenmikroskopie |
| SNCR | Selective Non-Catalytic Reduction |
| TASi | Technische Anleitung Siedlungsabfall (allgemeine Verwaltungsvorschrift) |
| TM | Transmissions-Mikroskop |
| ÜH/UE | Überhitzer |
| WF | Wärmefalle |
| Z | (Kessel-) Zug |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| Abb. 1: | Spannweite der Energieeffizienz von 64 deutschen MVA | 3 |
| Abb. 2: | Prinzipieller Aufbau einer Verbrennungsanlage für Siedlungsabfall. (Quelle: Umweltbundesamt/GKS) | 6 |
| Abb. 3: | Energieübertragungsbereiche in einem 4-zügigen Kessel [Müller 2000] | 6 |
| Abb. 4: | Rosttypen | 7 |
| Abb. 5: | Feuerungstypen bei Verbrennungsanlagen [Görner 2001] | 9 |
| Abb. 6: | Querschnitt eines Müllverbrennungskessels mit Hervorhebung der Zonen mit hoher Korrosion | 10 |
| Abb. 7: | Rohrreißer eines Überhitzerrohres im Bereich des ersten Überhitzers des 3. Zuges. Zu sehen auch der dicke Belagbart beim benachbarten Rohr (Foto: GKS) | 11 |
| Abb. 8: | REM-Aufnahme eines ÜH-Belages (Quelle: B. Waldmann) | 12 |
| Abb. 9: | Prinzipielle Vorgänge bei der "aktiven Korrosion" | 14 |
| Abb. 10: | Anfallende Aschefractionen in einer Verbrennungsanlage [Obernberger 2004] | 22 |
| Abb. 11: | Änderung der mittleren Partikelgröße X_v durch thermische Koagulation als Funktion von $C_v \cdot t$ [Koch 1996] | 27 |
| Abb. 12: | Partikelbildung bei der Kohleverbrennung [Kauppinen 1990/Nussbaumer 1999] | 28 |
| Abb. 13: | Prinzip der Abscheidung durch Diffusion. | 30 |
| Abb. 14: | Prinzip der Abscheidung durch Impaktion | 33 |
| Abb. 15: | Winkelabhängigkeit des Abscheidegrades an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs 1964] | 35 |
| Abb. 16: | Vergleich der 3 Depositionsmechanismen Diffusion, Interzeption und Impaktion | 35 |
| Abb. 17: | Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von Glaskugeln von der Temperatur bzw. von der Viskosität; [Richter 2003] | 37 |
| Abb. 18: | Abscheidegrad unterschiedlicher Depositionsmechanismen einem quer angeströmten Rohr | 39 |
| Abb. 19: | Dauer-Endoskopie eines Überhitzers (Bilder: GKS) | 40 |
| Abb. 20: | Quasikontinuierliche Belagsbildung bei Rohrbündeln, die mittels Rußblasen oder Klopfen stetig abgereinigt werden [Harpeng 2005] | 41 |
| Abb. 21: | Gleichgewichtslage von Natrium und den an der Sulfatierung beteiligten Elementen Chlor und Schwefel [Nordsieck 2008] | 43 |
| Abb. 22: | Möglichkeiten einer Hochtemperatur-Probenahme | 48 |
| Abb. 23: | Oben: Vereinfachter Querschnitt durch die Probenahmesonde Unten: Foto einer zerlegten Probenahmesonde. Zusätzlich sind ein zweiter Einlasskrümmer und ein zweites PTD abgebildet | 52 |
| Abb. 24: | REM-Aufnahme des porösen Rohres. | 53 |
| Abb. 25: | Quarzglaskrümmer nach dem Einsatz | 54 |
| Abb. 26: | Schema eines Zyklons (Fliehkraftabscheiders) und der in ihm herrschenden Strömungsverhältnisse (aus [Petermann 2008]) | 60 |
| Abb. 27: | Zyklon des Probenahmesystems | 62 |
| Abb. 28: | Aufbau des Probenahmesystems in einem höhenverstellbaren Gestell. | 64 |
| Abb. 29: | Schema des kompletten Probenahmeaufbaus | 65 |
| Abb. 30: | Prinzip der Impaktion von Partikeln in Impaktoren | 66 |
| Abb. 31: | Abscheidekurve einer Impaktorstufe, bei der es durch Abprallen von größeren Partikeln und Diffusionsabscheidung von kleineren Partikeln zu einer s-förmigen Kurvenform kommt | 67 |
| Abb. 32: | Funktionsprinzip des ELPI. | 68 |
| Abb. 33: | Funktionsprinzip des APS [TSI 1998] | 70 |

| | | |
|----------|---|-----|
| Abb. 34: | Messbereiche der eingesetzten Analyseverfahren | 73 |
| Abb. 35: | Vergleich der Abgas-Beprobung mit einer Sonde aus Quarzglas- (links) und der PTD-Sonde (rechts) (Probenahme bei 480 °C im 3. Zug) | 77 |
| Abb. 36: | Schema des zweiten Laboraufbaus zur Transmissions-Messung der Probenahmesonde | 78 |
| Abb. 37: | Körnungskennlinie DMT Staub ISO 12103 A2 fine/2-2006 | 79 |
| Abb. 38: | Vergleich der beiden in den Messkampagnen eingesetzten APS-Geräte | 80 |
| Abb. 39: | Simultan-Messung einer Aerosolprobe direkt am Aerosolgenerator | 81 |
| Abb. 40: | Massenkonzentrationsverteilung vor und hinter dem Messaufbau | 81 |
| Abb. 41: | Foto der Proben des untersuchten porösen Rohres | 83 |
| Abb. 42: | REM-Aufnahmen des porösen Rohres. Links: Detailstruktur des Belages; Rechts: Offene Porenstruktur des porösen Rohres | 83 |
| Abb. 43: | Übersicht zum Messprogramm am Kessel der Referenz-MVA | 85 |
| Abb. 44: | Vergleich der Kessel der beiden untersuchten Müllverbrennungsanlagen | 87 |
| Abb. 45: | Bilanz der Chlorfracht pro Tonne Mülle der Referenzanlage (Daten: GKS) | 89 |
| Abb. 46: | Korrosionsdiagramm nach [Kümmel 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke 2004] für das GKS | 90 |
| Abb. 47: | Schema des Kessels mit Markierungen für die Probenahmestellen | 91 |
| Abb. 48: | Synchron-Probenahmeaufbau während einer Messung im 1. Zug und 2. Zug | 92 |
| Abb. 49: | Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen | 96 |
| Abb. 50: | Größenfraktionierte chemische Zusammensetzung der Partikel der vier Züge | 98 |
| Abb. 51: | 4 Hauptfraktionen der chemischen Zusammensetzung für alle Züge | 99 |
| Abb. 52: | Chlor- und Schwefelgehalte in Abgas- und dazu korrespondierenden Staubproben (Partikel < 10 µm) des 1. und 2. Zugs | 100 |
| Abb. 53: | Schema des Versuchs zur Belagsbildung in den Einlasskrümmern | 102 |
| Abb. 54: | Zeitliche Entwicklung der Belagsmengen relevanter chemischer Elemente in den Einlasskrümmern. | 103 |
| Abb. 55: | Zeitlicher Verlauf der Elementmassen von Chlor und Schwefel in den Krümmern | 103 |
| Abb. 56: | Partikelgrößenverteilung in den vier Zügen als Anzahlkonzentration (Mittelwerte aller Messungen bei Normalbetrieb) | 106 |
| Abb. 57: | Partikelgrößenverteilung der 4 Züge bei Normalbetrieb der Anlage | 107 |
| Abb. 58: | Partikelgrößenverteilung über die vier Züge als Massenkonzentration (Mittelwerte aller Messungen bei normalem Betrieb) | 108 |
| Abb. 59: | REM-Aufnahmen von Substraten des Berner-Impaktors | 110 |
| Abb. 60: | Zykloninhalt aus dem 1. Zug (Höhe der Ziffer ist 5 mm) | 111 |
| Abb. 61: | TM-Aufnahmen der 6 Siebstufen eines Zykloninhaltes (MK4, 2. Zug) | 111 |
| Abb. 62: | REM-Aufnahmen des Belages eines Krümmers nach Einsatz im 2. Zug (obere Reihe) und im 3. Zug (untere Reihe) | 112 |
| Abb. 63: | Querschnitt des Kessels der Referenzanlage mit eingezeichneter Lage der Rußbläser (Sterne). Die gemessenen Rußbläser sind mit gelben Sternen, die Messstellen mit roten Punkten eingezeichnet | 114 |
| Abb. 64: | 3D-Darstellung einer Online-Messung von 3 Rußbläsern (APS) | 115 |
| Abb. 65: | Abschätzung der Massenkonzentration beim Rußblasen im 3. Zug | 116 |
| Abb. 66: | Chemische Zusammensetzung der 3 Partikel-Größenfraktionen während des Rußblasens im 3. Zug (UH 5, UH6, Wärmefalle) („RB-netto“) im Vergleich mit den Werten des Normalbetriebs des 3. Zugs | 117 |
| Abb. 67: | Massenbilanz für Überhitzer 5 und 6 und die Wärmefalle | 118 |
| Abb. 68: | Anteil der gasförmigen Natrium- und Kaliumspezies an der Gesamtfracht dieser Elemente (Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte) | 120 |
| Abb. 69: | Diagramm zur thermischen Koagulation nach [Koch, 1986; vgl. Abb. 11], ergänzt um die Werte aus den Messungen der Feinmode (< 4 µm) der vier Züge | 122 |

| | | |
|----------|---|-----|
| Abb. 70: | Depositionsbilanz der Staubfracht auf Wärmefalle und Überhitzer 5+6 | 126 |
| Abb. 71: | Modell der Gesamt-Massebilanz im Kessel | 132 |
| Abb. 72: | Gesamt-Massenkonzentration der Vergleichsanlage (links) und der Referenzanlage (rechts) im Vergleich | 133 |
| Abb. 73: | Sulfatierung der Partikel (bis 10 µm) bei der Vergleichsanlage und der Referenzanlage (rechts) | 135 |
| Abb. 74: | Unterschiedliche haftungsbeeinflussende Zusammensetzung der Partikel der Vergleichsanlage und der Referenzanlage | 136 |
| Abb. 75: | Umverteilung der Unterwindmengen bei „kurzem Feuer“. | 139 |
| Abb. 76: | Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „kurzem Feuer“ im 2. Zug und 3. Zug. | 140 |
| Abb. 77: | Änderung der Massenkonzentration bei kurzem Feuer | 141 |
| Abb. 78: | Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei kurzem Feuer im Vergleich mit dem Normalbetrieb | 141 |
| Abb. 79: | Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „reduziertem Rezigas“ im 2. Zug und 3. Zug | 143 |
| Abb. 80: | Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei reduziertem Rezigas (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts). | 144 |
| Abb. 81: | SO ₂ - und HCl-Konzentration während der Versuche zur Dosierung von Schwefelpellets (Messung am Kesselende) [Nordsieck 2008] | 145 |
| Abb. 82: | Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges mit Schwefelpellet-Zugabe ins Brennbett | 146 |
| Abb. 83: | Chemische Zusammensetzung der 4 Haupt-Partikelfractionen bei Zugabe von Schwefelpellets | 147 |
| Abb. 84: | SO ₂ - und HCl-Verläufe während der Versuche zum Einsatz von SO ₂ als Additiv (Messung am Kesselende) [Nordsieck 2008] | 148 |
| Abb. 85: | Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges mit Schwefeldioxid-Zugabe ins Brennbett. | 149 |
| Abb. 86: | Chemische Zusammensetzung der 4 Haupt-Partikelfractionen bei Zugabe von SO ₂ im Vergleich mit der zeitnahesten Messung des Normalbetriebes | 150 |
| Abb. 87: | Massenkonzentration aller Einzelmessungen und Mittelwert bei Normalbetrieb der Rindenverbrennungslinie | 152 |
| Abb. 88: | Chemische Zusammensetzung der Partikel < 10 µm bei Normalbetrieb der Rindenverbrennungslinie | 153 |
| Abb. 89: | Massenkonzentration der drei Chlorout-Konzentrationen im Vergleich mit dem Mittelwert und 2 Einzelmessungen des Normalbetriebs | 154 |
| Abb. 90: | Chemische Zusammensetzung der Partikel < 10 µm bei Betrieb mit Chlorout und mit Schwefelpellets der Rindenverbrennungslinie | 155 |
| Abb. 91: | Massenkonzentration der drei Schwefelpellet-Konzentrationen im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebs der Rindenverbrennungslinie. | 156 |
| Abb. 92: | Massenkonzentration der drei verschiedenen Messungen an der Rindenverbrennungslinie im Vergleich zu den Messungen an der Referenz-MVA | 157 |
| Abb. 93: | Kurzfristige Reduktion von Alkalichloriden (gemessen: KCl) bei Eindüsung von ChlorOut in einer Rindenverbrennungsanlage (Aus [Kassmann 2007]) | 163 |
| Abb. 94: | Zeichnung des isokinetischen Teilers für die Analyse-Instrumente APS und ELPI- oder Berner-Niederdruckimpaktor | 188 |
| Abb. 95: | Skizze des Zyklons | 189 |
| Abb. 96: | Zählraten der ELPI-Stufen während eines Validierungsversuches mit zeitweise ausgeschaltetem Charger des ELPI | 190 |
| Abb. 97: | Chemische Zusammensetzung der Hauptfraktionen über die Züge | 192 |
| Abb. 98: | Darstellung der 8 in die Auswertung eingegangenen Synchronmessungen der Referenzanlage | 193 |

| | |
|--|-----|
| Abb. 99: TM-Aufnahmen der Foliensubstrate einer Berner-Impaktor-Kaskade (2. Zug, MK5) | 194 |
| Abb. 100: Einzelmessungen beim Rußblasen und Vergleich mit dem Normalbetrieb | 195 |
| Abb. 101: Chemische Zusammensetzung an den 4 Zügen der Vergleichsanlage und der Referenzanlage | 196 |
| Abb. 102: Mittlere Partikelgrößenverteilung an den 4 Zügen der Vergleichsanlage und der Referenzanlage. | 197 |
| Abb. 103: Schwefelpellets: Einzelmessungen im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes und der nächstgelegenen Einzelmessung des Normalbetriebes | 198 |
| Abb. 104: Schwefeldioxid-Zugabe ins Rauchgas. Einzelmessungen vom 03.08.2006. Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes und der zeitlich nächsten Einzelmessung des Normalbetriebs vom 01.08.2006 | 199 |

Verzeichnis der Tabellen

| | |
|---|-----|
| Tab. 1: Müllverbrennungskapazitäten in Deutschland [UBA 2009] | 4 |
| Tab. 2: Dioxin-Emissionsquellen in Deutschland, jährliche Frachten an Dioxin in Gramm je Toxizitäts-Einheit (g TE); Daten aus dem Jahr 2000 sind Schätzungen des UBA [UBA 2005] | 5 |
| Tab. 3: Transferkoeffizienten ausgewählter Elemente [Warnecke 2005, Belevi 2000] | 23 |
| Tab. 4: Durchschnittliche Zusammensetzung des Rauchgases einer MVA [Schroer 2002] | 24 |
| Tab. 5: Schmelzpunkte TS von Reinsubstanzen und erstes Schmelzen von Binärsystemen des Systems (K, Na, Pb, Zn) (SO ₄ , Cl) [Backman 2005] | 38 |
| Tab. 6: Belagsablagerungen am ÜH (Quelle: GKS) | 41 |
| Tab. 7: Korrekturfaktoren bei APS-Messungen als Ergebnis aus den Validierungsversuchen | 82 |
| Tab. 8: Volumenströme der Verbrennungsluftzufuhr und des Rezirkulationsgases in m ³ /h | 89 |
| Tab. 9: Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen | 95 |
| Tab. 10: Schwefel- und Chloranteil an der Gesamt-Partikelfracht in den vier Zügen | 100 |
| Tab. 11: Korrelationskoeffizient der 3 Partikel-Größenfraktionen mit dem Krümmereinhalt des jeweiligen Zuges | 104 |
| Tab. 12: Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Rußblasen-Netto-Zusammensetzung. | 118 |
| Tab. 13: Entwicklung der Partikelgröße der Feinmode anhand von drei Durchmessern, die durch die jeweils anteilige Massenkonzentration der Feinmode definiert werden. | 121 |
| Tab. 14: Herleitung der Werte für einen Vergleich mit der thermischen Koagulation nach Koch | 121 |
| Tab. 15: Massenkonzentrationen von Fein- und Grobfraktion über die Züge (g/m ³) und zugehörige jährliche Staubmenge (t/a) | 124 |
| Tab. 16: Abschätzung des deponierten Anteils der Gesamt-Staubfracht auf der Wärmefalle und den Überhitzer-Paketen | 125 |
| Tab. 17: Chemische Zusammensetzung der Überhitzerbeläge und der 4 Haupt-Partikelfraktionen im 2. Zug | 127 |
| Tab. 18: Chemische Zusammensetzung der Economizerbeläge und der 4 Haupt-Partikelfraktionen im 3. Zug | 127 |
| Tab. 19: Korrelation zwischen ÜH-Belag und den 4 Haupt-Partikelfraktionen im 2. Zug | 127 |

| | | |
|----------|---|-----|
| Tab. 20: | Maximaler KK-Wert für ÜH-Belag aus den 4 Haupt-Partikelfraktionen im 2. Zug | 128 |
| Tab. 21: | Vergleich der chemischen Zusammensetzung von ÜH-Belag und der Kombination mit maximalem KK-Wert aus den 4 Haupt-Partikelfraktionen im 2. Zug | 128 |
| Tab. 22: | Ersetzen der Fraktion „Krümmerinhalt“ durch deren Anteile an den 3 Größenfraktionen | 129 |
| Tab. 23: | Korrelation zwischen Economizerbelag und der 4 einzelnen Haupt-Partikelfraktionen im 3. Zug | 129 |
| Tab. 24: | Maximaler KK-Wert für ECO-Belag aus den 4 Haupt-Partikelfraktionen im 3. Zug | 129 |
| Tab. 25: | Vergleich der chemischen Zusammensetzung von ECO-Belag und der Kombination mit maximalem KK-Wert aus den 4 Haupt-Partikelfraktionen im 3. Zug | 130 |
| Tab. 26: | Ersetzen der Fraktion „Krümmerinhalt“ durch deren Anteile an den 3 Größenfraktionen | 130 |
| Tab. 27: | Luftverteilung im Normalbetrieb und für „kurzes Feuer“ | 138 |
| Tab. 28: | Übersicht zu den Messkampagnen | 191 |

1 Einleitung

1.1 Müllverbrennung

Ende des 19. Jahrhunderts führten das Fehlen geeigneter Erfassungs- und Entsorgungssysteme für Abfall sowie Gesundheitsprobleme – etwa wegen der auftretenden Seuchen wie Cholera - in Europa zu der Frage: Wie lässt sich der Abfall verringern und wie wird er sauberer? Damit läuteten die Menschen das Zeitalter der „technischen“ Abfallverbrennung ein. Den Beginn machte im Jahr 1876 eine Anlage in England, Nottingham, auch „Destructor“ genannt. Nach Erfahrungen mit der Einführung der Abfallverbrennung in Manchester diskutierte man auch in Deutschland über deren Einführung.

Die erste Abfallverbrennungsanlage in Deutschland entstand 1894/95 nach der letzten großen Choleraepidemie in Hamburg. Die so genannte „Müllverbrennungsanstalt“ nahm am 1. Januar 1896 am Bullerdeich in Hamburg ihren Regelbetrieb auf, um den Abfall von 300.000 Einwohnern der Stadt mit Hilfe der Verbrennung zu entsorgen.

Müllverbrennung (auch: Abfallverbrennung, thermische Abfallbehandlung oder -verwertung) ist heute die Verbrennung von Restmüll, die der energetischen Nutzung und der Konditionierung (Inertisierung) zur Deponierung dient. Damit steht die Müllverbrennung seit ihrer Einführung bis heute im Kontext gesundheits- und umweltpolitischer Notwendigkeiten.

Das Statistische Bundesamt gibt das Gesamtaufkommen an Abfällen in Deutschland für das Jahr 2006 mit ca. 341 Mio. t an. Der Anteil an Siedlungsabfall betrug davon etwa 46 Mio. t (Daten zu 2006) [Umweltbundesamt 2009]. Teile des Abfalls werden durch Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen (MBA) vorsortiert bevor sie teilweise der thermischen Verwertung zugeführt werden. Hochkalorische Brennstoffe (z.B. Plastik) werden teilweise zur Mitverbrennung Kohleheizkraftwerken, Zementöfen oder anderen Verbrennungseinrichtungen zugeführt. Nach den gesetzlichen Vorgaben des KrW-/AbfG dürfen in Deutschland nur Abfälle, die nicht auf andere Weise umweltverträglich verwertet oder behandelt werden können, zur Beseitigung in die Restmüllverbrennung gegeben werden. In Deutschland ist andererseits seit dem 1. Juni 2005 das Deponieren unvorbehandelter Siedlungs-Restabfälle verboten [TA Siedlungsabfall]. Die EU-Richtlinie 1999/31/EC begrenzt für Deponien den Anteil von biologisch abbaubaren Komponenten

auf 3 %, weshalb in den EU-Mitgliedstaaten die Vorbehandlung als erforderlich gilt und Hausmüll erst nach seiner Verbrennung in Form von Schlacke deponiert werden darf. Bei der Deponierung von unbehandelten Abfällen entstehen nämlich durch anaerobe Abbauprozesse des organischen Anteils Schadstoffe, die Grundwasser, Boden und Umgebungsluft der Deponie belasten. Thermisch behandelte Restabfälle mit einem Restanteil von unter 3 % Kohlenstoff lassen sich hingegen mit geringeren Problemen deponieren.

Etwa 55 % des Hausmülls werden als Biomüll, Altpapier, Altglas oder sortenreine Kunststoffe aus Verpackungen verwertet. Die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) gibt die Menge der zu beseitigenden Restsiedlungsabfälle mit ca. 22 Mio. t an (ohne die heizwertreiche Fraktion aus der MBA), wovon ca. 17 Mio. t der Müllverbrennung zugeführt werden [Umweltbundesamt 2009].

Energiegewinnung

Die energetische Nutzung und die Verbrennung von Siedlungsabfällen in Verbrennungsanlagen gewinnt sowohl in Deutschland als auch in Europa eine immer größere Bedeutung. Obwohl dem Siedlungsabfall gemäß den Vorgaben des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (§4 Abs.1 KrW-/AbfG & §6 KrW-/AbfG) stofflich wiederverwertbare Inhaltsstoffe entzogen sind und die Grenze für eine energetische Verwertung von Abfallstoffen auf 11 MJ/kg festgesetzt wurde (§6 Abs. 2 KrW-/AbfG) ist eine selbstgängige Verbrennung ohne Zusatzfeuerung möglich. Neben der nutzbaren Energie aus der Verbrennung, die zu einem großem Teil kohlendioxid-neutral ist (der biogene Anteil des Restabfalls beträgt 50-60 %), liefern auch die dort zurück gewonnenen Wertstoffe (Eisen- und Nichteisenmetalle, z.B. Kupfer und Aluminium) Gutschriften in der Klimabilanz. Die Aufbereitung und Nutzung der Almetalle erfordert erheblich weniger Energieeinsatz als die Metallgewinnung aus Rohstoffen und reduziert damit Emissionen von Kohlendioxid (CO₂).

Der durchschnittliche elektrische Bruttowirkungsgrad einer modernen MVA in Deutschland liegt bei 13 %, der Wärmenutzungsgrad bei 34 %. Das Rauchgas gibt die Wärme an die Heizflächen des Dampfkessels, so genannte Überhitzer ab, die in Rohrbündeln im Kessel senkrecht zum Rauchgasstrom eingebaut sind und direkt vom Rauchgas angeströmt werden. Die abgegebenen Energiemengen von allen MVA in Deutschland betragen etwa 6,3 TWh Strom und 17,2 TWh Wärme. Damit lassen sich fossile Energieträger ersetzen und ca. 9,75 Mio. t CO₂-Äquivalente pro Jahr vermeiden. Die Nettoentlastung an vermiedenen CO₂-Emissionen liegt wegen des fossilen Anteils im Abfall und des Fremdenergiebezugs der Abfallverbrennungsanlagen bei knapp 4 Mio. t (Abbildung 1).

Eine Bestandsaufnahme der Energiegewinnung in Anlagen zur thermischen Behandlung der Restsiedlungsabfälle zeigt, dass aus dem Energiegehalt des verbrannten Abfalls

(ca. 50 TWh pro Jahr) etwa vier Fünftel (40 TWh pro Jahr) in Form von Dampf bei üblichen Dampfparametern von 400 °C, 40 bar und einem mittleren Kesselwirkungsgrad der Anlagen von 80 % zurückgewonnen wird.

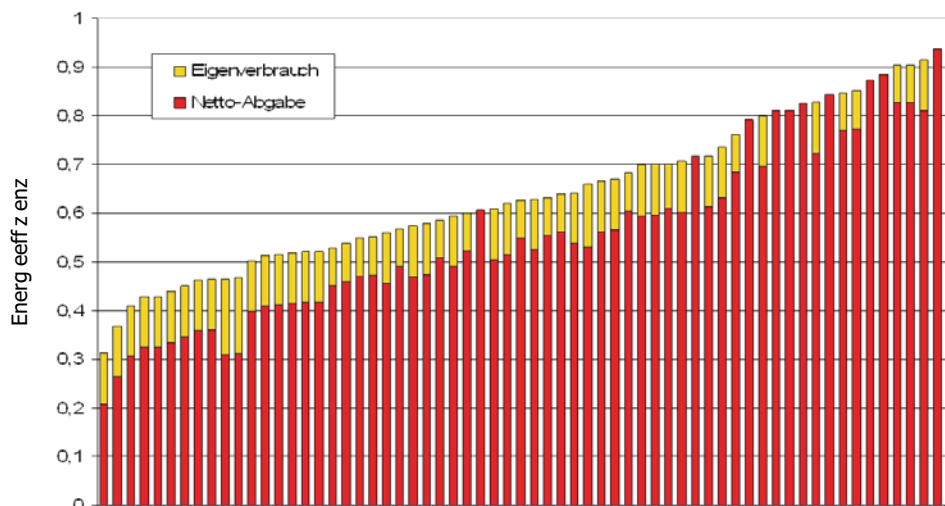


Abbildung 1: Spannweite der Energieeffizienz von 64 deutschen MVA; Dargestellt ist Bruttoenergieerzeugung; Datenquelle: öffentlich zugängliche Angaben der Betreiber und Annahmen des IFEU (2007) [Umweltbundesamt 2009]

Der Heizwert von nicht vorbehandeltem Siedlungsabfall liegt in Deutschland bei 9-11 MJ/kg (>11 MJ/kg: Einstufung als Ersatzbrennstoff EBS für die energetische Verwertung). Unter Berücksichtigung aller Bilanzgrenzen und Wirkungsgrade der Teilverfahren in einer Müllverbrennungsanlage (Müllaufgabe, Feststoffausbrand, Dampferzeugung, Abgas- und Abwasserreinigung, elektrische Energieumwandlung) lassen sich so ca. 1,3 MJ (elektrische Energie) pro kg feuchtem Abfall aus der thermischen Behandlung erzeugen. Damit liegt die Energieausbeute von Restmüll im Bereich der Weichbraunkohle. Müllverbrennungsanlagen (MVA) werden entsprechend auch Müllheizkraftwerk (MHKW), Müllkraftwerk (MKW) oder Müllheizwerk (MHW) genannt.

Zudem reduziert die Müllverbrennung die für die Deponie erforderliche Fläche, die gerade in dicht besiedelten Ländern begrenzt ist. Bei der Verbrennung wird die Masse um 70-80 % und das Volumen um 85-90 % des behandelten Abfalls reduziert, die organischen Bestandteile werden weitgehend oxidiert und in Endprodukte wie Wasser und Kohlendioxid umgewandelt. Schadstoffe werden in kleinere Volumina konzentriert und als Rückstände gesondert behandelt. Zu den festen Rückständen zählen Aschen und Schlacken der Abfallverbrennung sowie Abfälle aus der Rauchgasreinigung und der Abwasserreinigung und Filterstäube. 2002 wurden in den deutschen Müllverbrennungsanlagen ca. 3,4 Mio. t Schlacke produziert, wovon nach der Schlackenaufbereitung noch 2,9 Mio. t

übrig blieben. Die Schlacke wird deponiert, zum Auffüllen von stillgelegten Minen benutzt oder als Baumaterial für Dämme und Straßen verwendet. Die im Straßenbau eingesetzten MVA-Schlacken werden einem Eluat-Test unterzogen, bei dem allerdings nur wenige Schadstoffe untersucht werden. Des Weiteren entstehen Kessel- und Filterstäube, die ebenfalls auf Deponien oder in geschlossenen Bergwerken abgelagert werden. Außerdem werden Eisenschrott und NE-Metalle aussortiert sowie Gips gewonnen [Zwahr 2005].

Bis 2007 wurden in Deutschland 72 Müllverbrennungsanlagen errichtet (Tabelle 1), in der Schweiz gibt es momentan 28, in Österreich 8 Müllverbrennungsanlagen – weitere Anlagen sind geplant bzw. im Bau.

Tabelle 1: Müllverbrennungskapazitäten in Deutschland [UBA 2009]

| Jahr | Anzahl Anlagen | Abfalldurchsatz in 1000 t/a | Durchschnittl. Durchsatz je Anlage in 1000 t/a |
|------|----------------|-----------------------------|--|
| 1965 | 7 | 718 | 103 |
| 1970 | 24 | 2.829 | 118 |
| 1975 | 33 | 4.582 | 139 |
| 1980 | 42 | 6.343 | 151 |
| 1985 | 46 | 7.877 | 171 |
| 1990 | 48 | 9.200 | 191 |
| 1995 | 52 | 10.870 | 202 |
| 2000 | 60 | 13.900 | 230 |
| 2005 | 66 | 16.000 | 242 |

Abgase

Seit dem Inkrafttreten der europäischen Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen gelten für Müllverbrennungsanlagen und Mitverbrennungsanlagen (z. B. Kraftwerke, Zementwerke) die gleichen Emissionsgrenzwerte und die 17. BImSchV wurde entsprechend überarbeitet.

Bei der Verbrennung entstehen neben Kohlendioxid und Wasser auch Kohlenmonoxid, Schwefeloxide, Stickoxide, aber auch Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) und Fluorwasserstoff (Flusssäure) sowie schwermetallhaltige Stäube. In sehr geringen Konzentrationen entstehen auch hochtoxische Stoffe wie polychlorierte Dioxine und Furane. Das Bundesumweltministerium teilte in einer Pressemeldung 2005 mit, dass im Jahr 2000 weniger als 1 % aller Dioxinmissionen aus Müllverbrennungsanlagen stammten (Tabelle 2). Allerdings beziehen sich diese Aussagen nur auf Messungen der Luft – es werden nicht an Partikel adsorbierte Dioxine und auch nicht alle Arten der Dioxine erfasst. Aufgrund der scharfen Emissionsgrenzwerte für Müllverbrennung kann diese sogar als Schadstoffsенke eingestuft werden, denn wenn die Energie aus der Verbrennung von Hausmüll in her-

kömmlichen Kraftwerken erzeugt würde, wären ca. 3000 kg TE mehr emittiert worden als durch MVA geschehen. Ähnlich gilt auch die heutige Staubemission durch MVA (ca. 3000 t/a; z. Vgl. 1990: 25.000 t/a) als nahezu vernachlässigbar gegenüber einer Gesamt-Menge von 171.000 t/a Feinstaub in Deutschland [BMU 2005].

Tabelle 2: Dioxin-Emissionsquellen in Deutschland, jährliche Frachten an Dioxin in Gramm je Toxizitäts-Einheit (g TE); Daten aus dem Jahr 2000 sind Schätzungen des UBA [UBA 2005]

| | Emissionen pro Jahr in g TE | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|------|-------|
| | 1990 | 1994 | 2000 |
| Metallgewinnung und -verarbeitung | 740 | 220 | 40 |
| Müllverbrennung | 400 | 32 | 0,5 |
| Kraftwerke | 5 | 3 | 3 |
| Industrielle Verbrennungsanlagen | 20 | 15 | < 10 |
| Hausbrandfeuerstätten | 20 | 15 | < 10 |
| Verkehr | 10 | 4 | < 1 |
| Krematorien | 4 | 2 | < 2 |
| Gesamtemission Luft | 1.200 | 330 | << 70 |

Funktionseinheiten einer MVA

Die wichtigsten Funktionseinheiten einer MVA mit Rostfeuerung bestehen aus dem Müllbunker, der Müllaufgabe, dem Verbrennungsrost, dem Feuerraum, dem Schlackeaustrag, dem Bereich der Dampferzeugung, dem Kessel, der Abgasreinigungsanlage und dem Kamin mit der Emissionskontrolle (Abbildung 2).

Der Müllbunker dient zur Zwischenlagerung und Homogenisierung des Mülls. Über einen Greifkran wird der Müll in den Aufgabetrichter der Feuerung gegeben.

Die Feuerung ist Teil der eigentlichen Verbrennungsanlage. Hierzu gehören die Entschlacker, in die die Schlacke fällt und von dort in den Schlackebunker transportiert wird.

Als Verbrennungsmethode kommt in erster Linie die Verbrennung auf Ofenrosten zum Einsatz, teilweise auch die Wirbelschichtfeuerung nach vorheriger Aufbereitung des Mülls. Pyrolyse- und Vergasungsanlagen spielen bislang nur untergeordnete Rollen.

Der dem Brennraum angeschlossene Kessel kann mit mehreren vertikal verlaufenden Zügen (meist vier Züge, wobei der erste Zug als Leerzug ausgelegt ist) oder als so genannter „tailend“-Kessel mit einem horizontal verlaufenden Kesselende ausgeführt werden. Im Kessel wird dem Rohgas thermische Energie entzogen und an Wärmetauscher-Einbauten (wasserdampfdurchströmte Wände, Schotten, Überhitzer, Economizer) transferiert. Dies geschieht in den vorderen beiden Zügen über Wärmestrahlung und ab den Berührungseinbauten im 3. Zug über konvektiven Wärmefluss (Abbildung 3).



Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer Verbrennungsanlage für Siedlungsabfall
(Quelle: Umweltbundesamt/GKS)

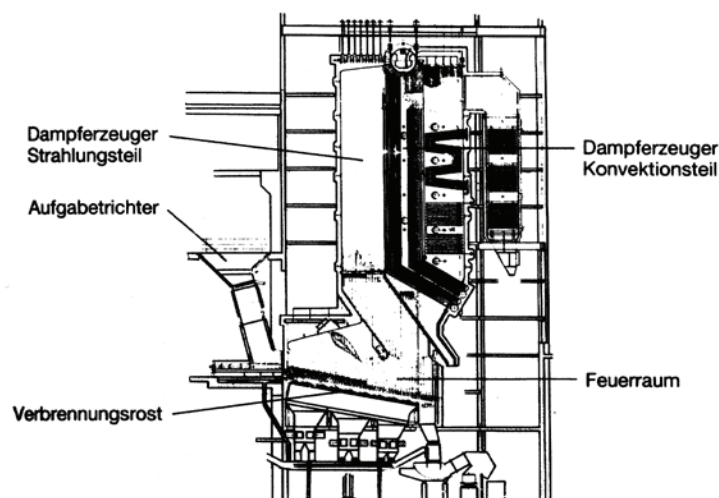


Abbildung 3: Energieübertragungsbereiche in einem 4-zügigen Kessel [Müller 2000]

Der erzeugte Frischdampf kann auf unterschiedliche Weise genutzt werden. Die Mehrzahl der MVA verfügt über eine Dampfturbine, in welcher der Dampf teilweise oder vollständig in Strom umgewandelt oder als Fernwärme zum Heizen von Haushalten bzw. als Prozesswärme für industrielle Produktionsprozesse genutzt wird.

Der Verbrennungsanlage angeschlossen ist die Rauchgasreinigungsanlage. In der Filteranlage (Oberflächenfilter und/oder Elektrofilter) wird der Staub abgeschieden, in der nach-

folgenden chemischen Reinigung werden Schadstoffe (insbesondere HCl, SO₂, Schwermetalle, Dioxine/Furane, etc.) abgeschieden. I. d. R. erfolgt dies als nasse Gaswäsche oder trockene Absorption unter Zugabe von Kalkverbindungen und/oder Aktivkohle. Das gereinigte Rauchgas wird über den Schornstein an die Außenluft abgegeben.

Rostfeuerung

Bei der Rostfeuerung ist keine Aufbereitung des angelieferten Restmülls erforderlich. Der Restmüll wird per Kran aus dem Müllbunker, in dem eine möglichst gute Durchmischung der unterschiedlichen Fuhren angestrebt wird, in den Aufgabetrichter gefördert und gelangt in die Beschickungseinrichtung, die aus einer Schleuse und dem Aufgabetrichter besteht und den Müll dosiert in den Ofenraum befördert. Dort gelangt er auf den Rost, der den aufgegebenen Müll während der Verbrennungsphasen weiterbefördert. Es werden Treppenroste (Vor- oder Rückschubroste), Walzenroste, seltener auch Wanderroste eingesetzt (Abbildung 4).

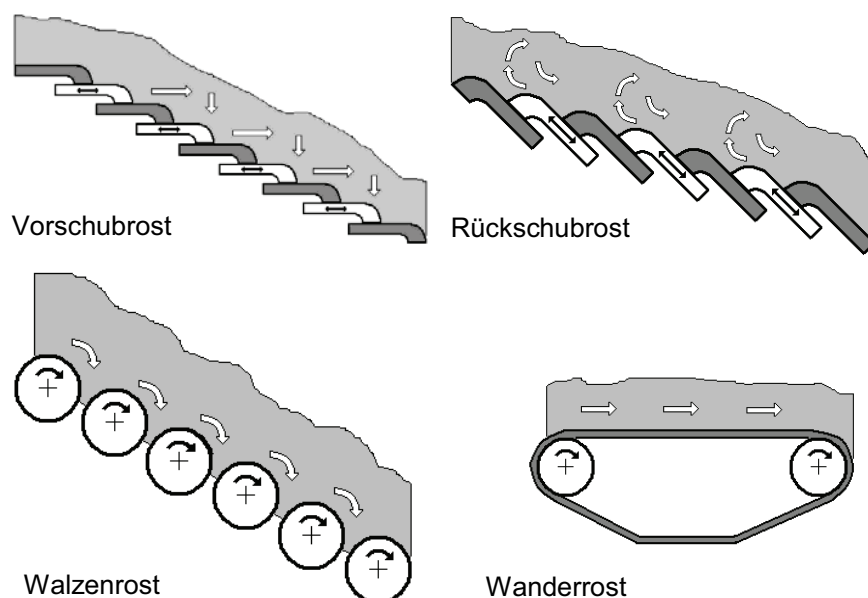


Abbildung 4: Rosttypen

In der ersten Zone findet eine Trocknung des Mülls statt, der bei Temperaturen über 100 °C eine Verdampfung des Wasseranteils folgt. In der nächsten Zone erfolgt im Temperaturbereich von 250 - 900 °C eine Entgasung des Mülls. Mit Erreichen des Flammpunktes der Entgasungsprodukte (ca. 235 °C bei Restmüll) setzt die Verbrennung ein, die unterstöchiometrisch bei Temperaturen von 800 – 1150 °C abläuft. Stützbrenner (Gas- oder Ölbrenner) werden nur in seltenen Fällen beim Anfahren oder bei schlechten Müllheizwerten gezündet. Alternativ werden dem angelieferten Restmüll Ersatzbrennstoffe, wie nicht

recyclbare Kunststofffolien oder Holzteile aus dem Sperrmüll, zugesetzt. Auf der letzten Rostzone erfolgt der Restausbrand.

Die Verfahrensschritte Trocknung bis Entgasung werden technisch auch als Pyrolyse bezeichnet. Die einzelnen Stufen können überlagernd in einer Brennkammer oder nacheinander in mehreren Reaktoren durchgeführt werden. Konventionelle Anlagen verfügen in der Regel nur über einen Brennraum in dem die fünf Einzelschritte parallel ablaufen. Zudem gibt es Pyrolyse- und Vergasungsanlagen, in denen kein Restausbrand erfolgt und die damit genau genommen keine Müllverbrennungsanlagen sind, weil die entstehenden Gase anderen technischen Prozessen zugeführt werden. Weltweit gibt es aber nur wenige Anlagen, die die Pyrolyse-Verfahren großtechnisch einsetzen.

Die Temperatur im Verbrennungsraum kann je nach System mehr als 1000 °C betragen, wobei eine mittlere Temperatur von mindestens 850 °C eingehalten werden soll. Geringere Temperaturen im Verbrennungsraum sind laut 17. BImSchV zulässig, wenn die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nachgewiesen wird. Die von unterhalb des Rostes zugeführte Primärluft und die oberhalb zugeführte Sekundärluft haben einen wesentlichen Einfluss auf die Verbrennung und die Bildung der Reaktionsprodukte. Mit der Primärluft wird eine unvollständige Verbrennung auf dem Rost eingeleitet. Die Luftmenge wird so optimiert, dass ein guter Ausbrand bei geringer Stickoxidbildung erreicht wird. Die Nachverbrennung der Radikale (Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe) findet in der Nachverbrennungszone durch Zuführung der Sekundärluft statt. Die Verbrennungsluftvolumenströme können zonenweise und entsprechend der Rauchgasanalyse (CO, NO_x, Luftüberschuss) geregelt werden.

Die Verbrennungsrückstände fallen am Rostende in ein Wasserbad (Entschlacker), aus dem sie über Stößel oder Kettenkratzer ausgetragen werden und über Förderbänder zur Schlackenaufbereitung gelangen.

Je nach Geometrie des Feuerraums und dem Übergang in den Kessel unterscheidet man im Wesentlichen die drei Feuerungstypen der Gegen-, Mittel- und Gleichstromfeuerung (Abbildung 5).

Der Feuerraum und der gesamte untere Abschnitt des ersten Zuges des Dampfkessels sind ausgemauert, um den Wärmeübergang zu begrenzen. Es wird somit eine hohe Nachverbrennungstemperatur sichergestellt und die Rohrwände werden vor Korrosionen bei hohen Temperaturen geschützt. Durch den reduzierten Wärmeübergang hat das Rauchgas über eine längere Zeit eine hohe Temperatur, und somit findet auch eine Zersetzung von langkettigen Kohlenwasserstoffen wie den Dioxinen statt. Allerdings können in der nachfolgenden Abgasreinigungsanlage bei der Abkühlung aus den Restpartikeln wieder

neue Schadstoffe – auch Dioxine – entstehen, weshalb eine aufwendige Filtertechnik erforderlich ist.

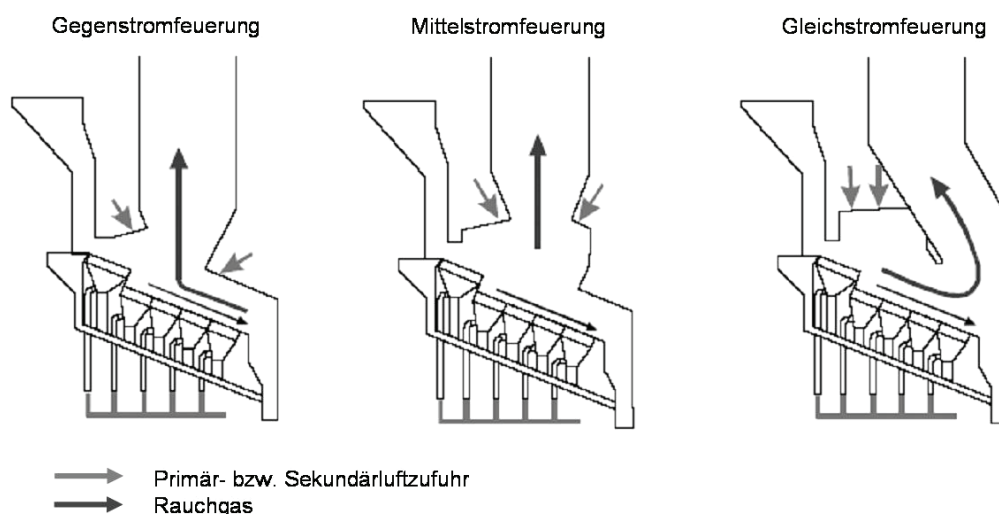


Abbildung 5: Feuerungstypen bei Verbrennungsanlagen [Görner 2001]

1.2 Korrosion in Verbrennungsanlagen

Ein wichtiger Kostenfaktor im Betrieb insbesondere einer MVA, aber auch allgemein bei Anlagen zur thermischen Behandlung belasteter Brennstoffe, wie Biomasseverbrennungsanlagen (BVA), Ersatzbrennstoffverbrennungsanlagen (EVA) sind die Stillstandszeiten und Reparaturkosten für Schäden in den Kesseln aufgrund von Korrosion. Dementsprechend intensiv sind seit vielen Jahren die Anstrengungen zur Untersuchung der Ursachen und Abhilfemaßnahmen [z. B. Brown 1947, Rahmel 1960/1968, Jackson 1963, Dunderdale 1963, Schneider 1967, Bishop 1968, Fäßler 1968]. Die aus energetischen und ökologischen Aspekten abgeleitete Forderung eines erhöhten Ausbrandes (17. BImSchV fordert eine Temperatur von mindestens 850 °C für mindestens 2 s) treibt vermehrt korrosionsfördernde Stoffe aus dem Müllbett in das Rauchgas und hat so zu einer Verschärfung der Korrosionsproblematik in der heutigen Müllverbrennung beigetragen [Kautz 1972, Schroer 2002].

Am stärksten von Korrosion sind im Kessel die Bereiche betroffen mit einer Rauchgas-Temperatur über ca. 500 °C bzw. einer Oberflächentemperatur über ca. 400 °C. Hierzu gehören die Kesselwände am Übergang von der "Feuerfest"-Zone im ersten Zug, die segelartigen Schotten-Einbauten am Übergang zum zweiten Zug und die ersten Endüberhit-

zer am Übergang zum bzw. im dritten Zug (Abbildung 6). Die Dampftemperaturen in den Endüberhitzern sehr vieler MVA liegen im Bereich von rund 400-500 °C (je nach Auslegung des Betreibers), die Temperaturen der Rohraußenwand liegen je nach Heizflächenbelastung, Wandstärke und Belagsstärke ca. 20-50 °C darüber.

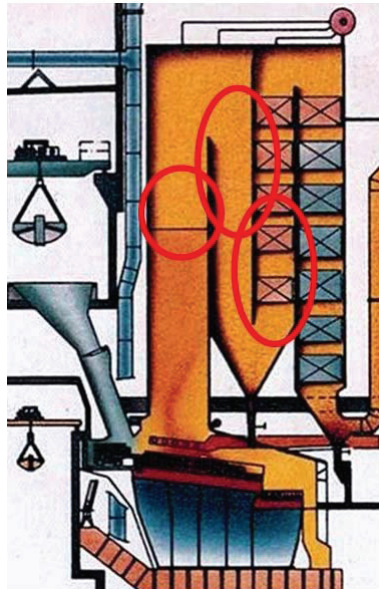


Abbildung 6: Querschnitt eines 4-zügigen Müllverbrennungskessels mit Hervorhebung der Zonen mit hoher Korrosion

Generell existiert im Kessel einer MVA eine Vielzahl von Korrosionsbelastungen, die oft parallel oder sich gegenseitig bedingend agieren und zu verschiedensten Ausprägungen und Phänomenen führen können [z.B. Kofstadt 1988, Grabke 1991/1993].

Neben flächiger Abzehrung ist beispielsweise Lochfraß zu beobachten (Abbildung 7), der durch ein lokales Aufbrechen und Unterwandern schützender Oxidschichten auf dem Rohr, durch lokale Korrosionen während Stillstandszeiten oder durch beschleunigte Korrosion in Gegenwart von Salzschnmelzen entstanden sein kann.

Als Ursache für die hohe Korrosion im Feuerraum wurde Anfang der Achtziger Jahre eine stark reduzierende Rauchgasatmosphäre, hervorgerufen durch Strählen von nicht ausgebrannten Gasen mit hohen CO-Gehalten, ausgemacht. Abhilfe wurde durch eine Auskleidung des Feuerraums (sog. Bestampfung oder „Feuerfest“) und durch die Sekundärluft geschaffen, die oberhalb des Rostes quer zum aufsteigenden Verbrennungsgas eingedüst wird und eine Zone intensiver Turbulenz erzeugt [Brunner 1998]. Die Korrosionserscheinungen aber zeigten sich fast im gleichen Umfang wieder am Übergang von Feuerfest zu den ungeschützten Kesselhauswänden. Eine 1994 von Roll abgeschlossene Untersuchung ergab, dass an Feuerraumwänden Korrosionen vor allem dann auftreten, wenn sich auf den Kesselrohren Beläge bilden. Dabei bilden sich bei höheren Rauchgas-Temperaturen

aggressivere Beläge [Brunner 1998]. Zugleich ergaben Laborexperimente, dass sich bei Stahl bei 300-500 °C, bedeckt mit Alkalichlorid-Kristallen, bei Auslagerung an Luft (20 % Sauerstoff) qualitativ die gleichen Korrosionsprodukte zeigen wie bei Luft plus 300 ppm SO₂. Auch hier bildet sich – trotz des großen Sauerstoffgehaltes in der Umgebung – ein reduzierendes Mikroklima [Bossmann 1995].



Abbildung 7: Rohrreißer eines Überhitzerrohres im Bereich des ersten Überhitzers des 3. Zuges. Zu sehen auch der dicke Belagbart beim benachbarten Rohr (Foto: GKS)

Als dominante Korrosionsart in einer MVA wird jedoch mittlerweile die flächige, rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion über den chemischen Angriff des Rauchgases und der mitgeführten Partikel auf die Rohrwände angesehen [z. B. DIN EN ISO 8044, 1999], die zu einer Abzehrung der Rohrwände über 1,5 mm/a führen kann.

1.2.1 Hochtemperatur- (Chlor)Korrosion

Die Hochtemperaturkorrosion an den Wärmetauscherflächen in Verbrennungskesseln variiert in starkem Maße mit der Lage in der Anlage, aber auch von Anlage zu Anlage. Sie resultiert aus dem Angriff von Gasen in Gegenwart fester bzw. teil-flüssiger, aus diversen Salzen bestehender Beläge und steht in direkter Beziehung zu Chlor bzw. Chlorverbindungen, die im Kessel gasförmig (Cl₂, HCl, verdampfte Alkali- und Schwermetall-Chloride), flüssig (Salzschmelzen) oder fest vorliegen können und deren Korrosivität stark von der Bindungsform abhängig ist. Kohle-Kessel, die in demselben Temperaturbereich wie Müllkessel betrieben werden, weisen sehr viel geringere Korrosionsraten auf, was auf den geringeren Chlorgehalt und den gleichzeitig im Verhältnis zum Chlor deutlich höheren Schwefelgehalt zurückgeführt werden kann. Das Schwefel/Chlor-Verhältnis liegt bei fossi-

len 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.

Charakteristisch für die Oxidation in Anwesenheit von Cl_2 sind beschleunigte, lineare Korrosionsraten sowie lockere, schlecht haftende Zunderschichten. Es werden keine schützenden Oxidschichten ausgebildet oder es werden existierende Oxidschichten vom Chlorangriff unterwandert [Bramhoff 1990]. Korrosionsschäden an Überhitzerrohren von MVA-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 (Abbildung 8). 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. [Haider 2005, Horn 2006].

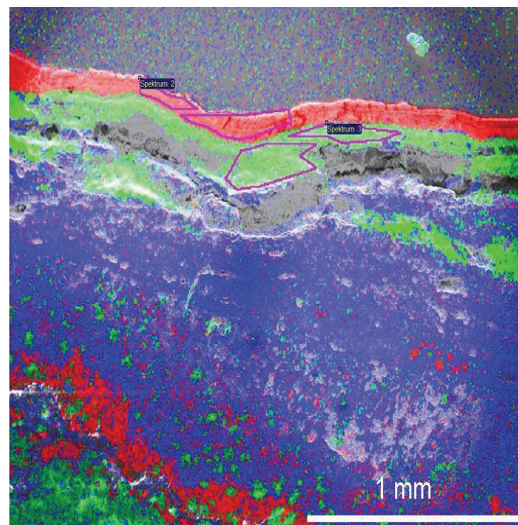
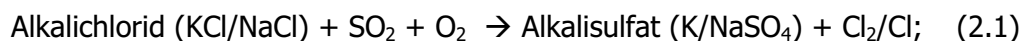


Abbildung 8: REM-Aufnahme eines ÜH-Belages (Oben: Rohrwand, unten: Belagsaußenseite)
 Rot: FeCl_2 ; Grüne Schicht: S und Fe (FeS_2), Schichtdicke: $\sim 100\text{-}200\ \mu\text{m}$.
 Blaue Schicht: O und Fe (Fe_2O_3), Schichtdicke: $\sim 800\text{-}1200\ \mu\text{m}$ (Quelle: B. Waldmann)

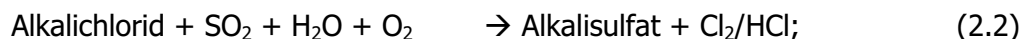
1.2.1.1 Chlorkatalysierte aktive Oxidation

Als Quelle des zum Unterhalten der Chlorkorrosion erforderlichen Chlors wird die Sulfatierung von chloridhaltigen Partikeln in den Belägen der Überhitzerrohre angesehen.

In den Ablagerungen auf den Wärmetauscherrohren finden folgende Sulfatierungsreaktionen mit dem aus dem Rauchgas stammenden SO_2 statt [Kautz 1972, Fielder 1984]:



(zumindest für trockenes Gas vorherrschend) und



Der benötigte Sauerstoff stammt teilweise aus Oxiden der Ablagerungen, was dort ein reduzierendes Mikroklima erzeugt [Bossmann 1995]. Oder das SO_2 liegt als reaktiveres SO_3 vor (siehe Kap. 2.2), wodurch sich folgende Reaktion (beispielhaft für Kalium) darstellen lässt [Vaughan 1978]:



Die Sulfatierung von partikelförmig abgelagerten Chloriden kann zu lokal erhöhten Konzentrationen an elementarem Chlor führen, da die Einstellung des Sulfatierungsgleichgewichts zumindest zwischen Gasphase und Feststoffpartikel nicht spontan erfolgen kann, da der Umsatz von Gas-Feststoff-Reaktionen von den niedrigen Diffusionsraten im Feststoff abhängig ist.

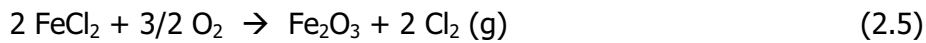
Charakteristisch für die chlorkatalysierte "aktive Oxidation" [McNallan 1983] ist, dass das elementare Chlor die Oxidschichten durch chemische Transportreaktionen über flüchtige Metallchloride zu grobkristallinen Oxiden umkristallisiert [Spiegel 2003] und durch die Hohlräume des grob-kristallinen Korrosionsproduktes, die poröse Zunderschicht (Hematit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4)), die nicht gasdicht ist, leichter Chloride zur Metalloberfläche des Rohres diffundiert und mit dem Eisen reagieren:



Des weiteren haben Untersuchungen an voroxidierten Materialproben gezeigt, dass chlorhaltige Gase – eher das biatomare Chlor (Cl_2) als Chlorwasserstoff (HCl) – selbst eine unter optimalen Bedingungen gewachsene Oxidschicht entlang von mikroskopischen Rissen, von Korngrenzen oder Hohlräumen zwischen einzelnen Oxid-Kristalliten durchdringen können [Spiegel 1995/1996, Schroer 2002].

Hierfür wird angenommen, dass unter Belägen aufgrund sauerstoffzehrender Reaktionen der Sauerstoffpartialdruck so gering ist, dass an der Rohroberfläche Eisen(II)chlorid stabil ist. Das FeCl_2 wiederum diffundiert durch die Risse und Poren der Oxidschicht Richtung

Belagsoberfläche, wo es bei ausreichendem Sauerstoffpartialdruck zu Eisenoxid unter erneuter Freisetzung von Cl_2 oxidiert:



Der Modellvorstellung zufolge soll das dabei freigesetzte Chlor wieder an die Rohroberfläche diffundieren und erneut mit dem Metall reagieren (Abbildung 9). 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 auch nach außen diffundieren und so für den Kreislauf verloren gehen. Oder es kommt zu Reaktionen des Chlors mit inhibierenden Elementen wie Al, Si oder Fe (z.B. $2 \text{SiO}_2 + 4 \text{Cl} \rightarrow 2 \text{SiCl}_2 + 2 \text{O}_2$). Um den Korrosionsprozess aufrecht zu erhalten, müssen diese Verluste an Chlor ausgeglichen werden.

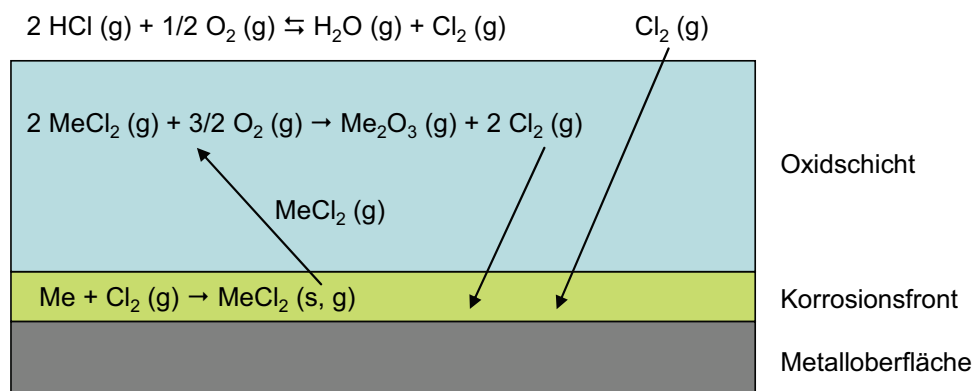


Abbildung 9: Prinzipielle Vorgänge bei der "aktiven Korrosion"

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. Obwohl Korrosionsvorgänge an Überhitzern bereits lange wissenschaftlich untersucht werden [z.B. Kautz 1971/1972/1974, Miller 1972, Goebel 1973, Boettger 1974, Schirmer 1984, Shores 1983], ist der genaue Mechanismus des Chlorangriffs noch nicht bekannt. Zum einen gibt es Hinweise, dass Beläge aus Flugasche zu einer Verminderung der Korrosion beitragen sollten [Bramhoff 1990]. Zum anderen

spricht für einen ausreichend effizienten Transport durch die Beläge, dass die Korrosion dort am stärksten ist, wo Beläge existieren bzw. sie am dicksten sind; sie bricht zudem schnell zusammen, wenn kein Chlor mehr durch die Umgebung nachgeliefert wird [Waldmann 2007].

Dieser skizzierte Ablauf der "aktivierten Oxidation" gilt als der Hauptmechanismus der HT-Chlorkorrosion [Zahs 1999, Spiegel 2000, Schroer 2002] – er erhält das Cl_2 in einem quasi geschlossenen Kreislauf, so dass das Metall einem starken (lokalen) korrosiven Angriff ausgesetzt wird und nur geringer Nachschub an Chlor notwendig ist. Weil FeCl_2 nur bei sehr geringem Sauerstoffgehalt thermodynamisch stabil ist, müssen die Zunderschichten oder die Beläge eine so geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff aufweisen, dass der Sauerstoffverbrauch durch die Korrosionsvorgänge zu entsprechend niedrigen Partialdrücken führt. Zusätzlich muss die Rohraußenwandtemperatur so hoch sein, dass der Partialdruck von FeCl_2 für die Transportreaktion ausreicht ($> 400\text{ °C}$). Überdies ist dieser Prozess von einem Mindestpartialdruck des Metallchlorids von 10^{-4} bar abhängig [McNallan 1994], bei FeCl_2 wird dieser Wert aber eigentlich erst bei einer Temperatur von 536 °C erreicht [Yaws 1995], also deutlich über der Temperatur des ÜH-Rohres von etwa 435 °C .

Die unvermeidliche Diffusion des Chlors nach außen schließt auch ein Korrosionsmodell aus, das auf einem reinen Kreisprozess auf Basis der an der Korrosionsfront deponierten Alkalichloride stattfinden soll [Bossmann 1995].

1.2.1.2 Hot Corrosion

Die so genannte "hot corrosion" beruht auf der Präsenz geschmolzener Salzmischungen und gilt als zweite, wichtige Ursache für die HT-Chlor-Korrosion [Hancock 1989, Boßmann 1995, Spiegel 1996, Bryers 1996, Kawahara 1997, Rademakers 2002]. Bei Untersuchungen von Warnecke et al. [Warnecke 2003] konnten Salzschnmelzen allerdings nicht als Ursache für die beobachteten, hohen Korrosionsraten der Überhitzer bestätigt werden. Es waren keine Schmelzen in den Belägen nachweisbar, was auch von Horn et al. [Horn 2006] gestützt wurde.

Unterschieden wird zwischen high temperature hot corrosion (Typ I, HTHC), bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des zu betrachtenden Salzes bzw. der Salzmischung, sowie low temperature hot corrosion (Typ II, LTHC), bei Temperaturen, die eine den Schmelzpunkt absenkende Wirkung entstehender Korrosionsprodukte erfordern, damit sich eine Schmelze überhaupt erst bilden kann. Im Kessel von MVA können – für Überhitzer und Verdampfer – wohl beide Typen auftreten, da einerseits (lokal) schmelzbare Salzmischungen vorliegen können, andererseits von Eisenchloriden eine den Schmelzpunkt von Salzmischungen absenkende Wirkung ausgeht [Schroer 2002].

Der wesentliche Aspekt einer Korrosion durch Salzschnmelzen ist, dass, wenn ausreichend Sauerstoff in einer Schmelze gelöst ist oder bei deren Zersetzung entsteht, sich zwar Oxide des Metalls zwischen Rohr und Schmelze bilden, diese aber teilweise von der Schmelze aufgelöst (aufgeschlossen) werden [Ishitsuka 2000], so dass eine schützende Zunderschicht nur schwerlich entstehen kann. Vielmehr gelangen bei Aufschlussreaktionen gebildete Gase – z.B. Schwefeloxide im Falle sulfatischer, Cl/HCl bei chloridischen Schmelzen – unter die durch Auflösung perforierte Zunderschicht und führen dort zu Sulfatierung bzw. Chlorierung der Rohrwände.

Ausschlaggebend für hohe Auflösungsgeschwindigkeiten an einer Grenzfläche Oxid/Schmelze ist ein negativer Löslichkeitsgradient in Richtung des Inneren der Schmelze, d.h. eine mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche Oxid/Schmelze abnehmende Löslichkeit des betreffenden Oxids (Rapp-Goto-Kriterium, [Rapp 1981]), so dass eine Wiederausscheidung in einiger Entfernung vom Ort der Auflösung, im Inneren der Schmelze stattfinden kann und sich ein steter Transport von Oxid in die Schmelze ergibt (im Prinzip so lange, wie die sich verbrauchende Schmelze vorhanden ist). Neben Komponenten der Gasphase – Schwefeloxide und Sauerstoff für Sulfatschmelzen – können auch gelöste Salze nicht nur die absolute Löslichkeit eines gegebenen Oxides maßgeblich mitbestimmen, sondern ebenso Einfluss auf den qualitativen Verlauf des Löslichkeitsgradienten nehmen. Hinsichtlich Korrosion kritisch ist der Fall, wenn das Salz ein in die Schmelze übergehendes Korrosionsprodukt ist, das die Löslichkeit für Oxide an der Grenzfläche Oxid/Schmelze erhöht, das an der Grenzfläche Schmelze/Gas aber z.B. durch Abdampfen verloren geht und auf diese Weise einen negativen Löslichkeitsgradienten verursacht [Rapp 1994]. Andere Salze, z.B. Zink enthaltende [Hancock 1989], reduzieren dagegen die Löslichkeit deckschichtbildender Oxide, so dass hinsichtlich Korrosion eine Anreicherung solcher Salze an der Grenzfläche Schmelze-Gas kritisch wäre.

Eutektische Chloridschmelzen

Als Korrosionsursache viel diskutiert [Stead 1996, Grabke 1998, Spiegel 1999] werden niedrig schmelzende Salzmischungen, die sich an der Rohroberfläche anreichern können. In der Regel sind Alkalichloride und Zink- oder Bleichlorid beteiligt (z.B. 68% ZnCl_2 – 32% KCl). Letztere bilden mit Natrium- bzw. Kaliumchlorid Eutektika, die bereits ab Temperaturen von rund 200 °C schmelzen. Die Schmelze greift Eisenoxide unter Bildung von eisenhaltigen Mischchloriden und elementarem Chlor an, 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 [Sorell 1997, 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.

Bei den geringen Konzentrationen von Bleichlorid und Zinkchlorid im Abgas bleiben diese 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 und mit Schmelzphasenkorrosion unter Beteiligung bleihaltiger Eutektika (z.B. [Husemann, 1992]) zu rechnen.

Sulfatschmelzen

Alkalisulfatschmelzen (z. B. $(K,Na)_3(Fe,Al)(SO_4)_3$, entstehen z. B. aus der Reaktion von Fe/Al-Oxiden mit dem niedrig-schmelzenden Pyrosulfat $K_2S_2O_7$ (Schmelzpunkt 325 °C) oder entsprechender Na-Verbindungen). Die Korrosion durch Sulfatschmelzen (z.B. 52% $ZnSO_4$ – 25% K_2SO_4 – 23% Na_2SO_4 ; Schmelzpunkt 420 °C [Schroer 2002]) ist bei Temperaturen von 400-500 °C, also bei Abfallverbrennungsanlagen im Bereich von Überhitzerflächen, möglich. Sie beruht auf dem Aufschluss von oxidischen Schutzschichten von Eisen bzw. Chrom und Nickel durch Alkalisulfate bzw. -pyrosulfate [Flatley 1988]. Die gebildeten Eisensulfate zersetzen sich in Rohrnähe unter Bildung von Eisenoxid und Eisensulfid bzw. bei ausreichendem Sauerstoff-Partialdruck zu Eisenoxid und dem eigentlich korrosiven Agens SO_3 .

Untersuchungen auf Basis von MVA-Proben und Laborexperimenten (bei „300-600 °C“) von [Spiegel 1999/2003] zufolge sind entsprechende Aufschlussreaktionen auch unter gemischten Chlorid/Sulfatschmelzen möglich. Zink, Zinn und Blei könnten als weniger flüchtige Oxide oder stabilere, oxidische Mischverbindungen über die Partikelphase auf den Belägen deponiert werden [Verhulst 1996].

1.2.1.3 Andere HT-Korrosionsarten

Für die Situation der ÜH während des Normalbetriebes sind folgende drei Mechanismen nicht relevant und sollen deshalb nur kurz erwähnt werden:

1. Korrosion in „sauerstoffarmer“ Abgasatmosphäre ist relevant, wenn eine oxidierende Atmosphäre nicht zuverlässig aufrechterhalten werden kann [z. B. Bramhoff 1989]. Dies kann der Fall sein beim Auftreten von CO-Konzentrationspitzen im Bereich einiger Volumenprozent aufgrund inhomogenen Brennstoffs, unzureichender Feuerregelung oder bei der Bildung von Strähnen mit reduzierender At-

mosphäre. Letztere können auftreten bei unzureichender dynamischer Mischung oder strömungstechnisch ungünstiger Auslegung von Feuerraum und erstem Kesselzug. Wechsel zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen verhindern andererseits 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 ordnungsgemäß betriebenen thermischen Abfallbehandlungsanlagen der Ausbrand so gestaltet ist, dass keine Strähnen mit sauerstoffarmer Abgasatmosphäre auftreten sollten, ist dieser Mechanismus für die Verhältnisse bei Normalbetrieb nicht relevant.

2. Im Bereich von Temperaturen deutlich unter 200 °C kann Korrosion beispielsweise durch Taupunktunterschreitung von Säuren auftreten. Dieser Mechanismus kann durch entsprechende Mindesttemperaturen im Economizer (Speisewasser-Vorwärmer) vermieden werden.
3. HCl-Korrosion am blanken Metall tritt auf, wenn HCl bei der Erst-Inbetriebnahme bzw. nach der Kesselreinigung auf blanken ÜH-Rohren abgeschieden wird [Ihara 1981/1982/1983]. Sie ergab bei Laborversuchen und Temperaturen < 450°C ein parabolisches Wachstum von FeCl_2 . Bei geeigneter Gaszusammensetzung sollte das zunächst gebildete Eisenchlorid allerdings zu Oxiden umgesetzt werden, so dass der Korrosionsprozess zum Erliegen kommt [Neumann 1997]. In Laborversuchen zur Korrosion verschiedener Legierungen unter verschiedener Gaszusammensetzung erreichte die reine HCl-Korrosion bei 400 °C eine Korrosionsgeschwindigkeit, die die normale Korrosion nicht wesentlich verstärkte [Spiegel 2000]. HCl wirkt allerdings stark beschleunigend bei Anwesenheit NaCl-Dämpfen oder von salzhaltigen Belägen, was bei dem Laborversuch von Spiegel die Korrosionsgeschwindigkeit von ca. 0,4 mm/1000h (nur Salzeinwirkung), was mehr als das 20-fache der Geschwindigkeit der HCl-Korrosion darstellte, auf ca. 2,3 mm/1000h erhöhte [Spiegel 2000/2003, Warnecke 2005].

1.3 Ziele der vorliegenden Arbeit

Das Verbrennungsaerosol in Kesseln zur Verbrennung von Abfällen und Biomasse kann mit seiner heterogenen und dynamischen Zusammensetzung (mit-)ursächlich sein für die unterschiedliche Ausprägung der ÜH-Korrosion in Anlagen ähnlicher Bauart. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, das Verbrennungsaerosol (Partikel- und Gasphase) auf seinem Weg vom Brennbett durch den gesamten Kessel zu charakterisieren und seine Eigenschaften bzgl. Deposition und Belagsbildung auf den Überhitzerrohren und den Einfluss auf die Hochtemperaturkorrosion im Bereich der End-Überhitzer zu untersuchen.

Teile der Arbeit wurden im Rahmen des Verbundprojektes "EFRE-KORR" (EU12: Gasphasen-Reaktionen, EU14: Sensor-Array, EU15: Array, EU16: Belag-Eigenschaften, EU19: Korrosionssonde) als Teilprojekt EU13 (Partikel-Eigenschaften)) unter der Leitung von Dr. Warnecke, GKS Schweinfurt GmbH, in Zusammenarbeit mit dem bifa Umweltinstitut GmbH (Augsburg), der Cutec (Clausthal) und der Universität Augsburg angefertigt, das bei Müllverbrennungsanlagen die Kenntnisse zu den Ursachen und Mechanismen der Korrosion der End-Überhitzer erweitern und vertiefen sollte. Ein zentrales Ziel war dabei, ein schlüssiges Modell zur Korrosion an den Überhitzerrohren zu erarbeiten, das den Nahbereich (Beläge/Rohr) mit dem Fernbereich (Verbrennungsaerosol = Partikel- und Gasphase) verknüpft. Die Partikelphase ist dabei der dominante Belagsbildner auf den Wärmetauscherrohren und Träger reaktiver Komponenten wie z.B. Schwermetalle und Chloride.

Zur Entnahme des Hochtemperatur-Aerosols sollte ein Probenahmesystem mit einer Probenahmesonde entwickelt werden, das folgende Eigenschaften erfüllen musste:

- Einsatz im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 1000 °C
- Einsatz bei aggressiven Rauchgaseigenschaften im Kessel
- Das Rauchgasaerosol soll möglichst artefaktfrei und in seinem augenblicklichen Zustand im Kessel, durch adäquate Verdünnung und Abkühlung, zu den Messgeräten überführt werden.
- Gleichzeitige Beprobung der Gasphase und der Partikelphase
- Beprobung hochbeladener Verbrennungsaerosole (feste und flüssige Partikel)
- Beprobung der Partikelphase zwischen 30 nm und 3 mm
- Frühe Abtrennung der Grobfraction, um Verluste im Probenahmesystem zu minimieren
- Aufbau eines mobilen Systems, das sich für Reihenuntersuchungen an wechselnden Probenahmeorten in unterschiedlichen Kesselhäusern eignet

Insbesondere der Größenbereich der zu beprobenden Partikel geht dabei über die Korngrößen bisheriger Untersuchungen von Verbrennungsanlagen hinaus. Die Entwicklung der Probenahmesonde wurde auch vor dem Hintergrund gesehen, ein Instrument mit allgemeiner Eignung zur Entnahme von hochbeladenen und aggressiven Hochtemperatur-Aerosolen zur Verfügung zu haben, die zukünftig auch bei anderen bzw. ähnlichen Fragestellungen der Arbeitsgruppe [z. B. Zimmermann 2003, Ferge 2004/2005] eingesetzt werden kann.

Eine Fragestellung war, ob bestimmte Partikelgrößenfraktionen hauptverantwortlich für die hohen Korrosionsraten an den ÜH gemacht werden können. Beispielsweise nimmt die Chloridkonzentration der Partikelphase mit wachsender Partikelgröße ab [Deuerling 2005], die Depositionswahrscheinlichkeit gröberer Partikel nimmt jedoch stark zu. Die Analyse der Partikelphase sollte deshalb im Hinblick auf die Erfassung aller potenziellen Eigenschaften der Partikelphase erfolgen, die zum Aufbau eines Korrosionsmodells der Überhitzer und insbesondere der End-Überhitzer beitragen:

- Größenfraktionierte Morphologie der Partikel
- Größenfraktionierte chemische Zusammensetzung der Partikel
- Größenfraktionierte Anzahlverteilung der Partikel
- Gesamtstaubkonzentration und Abgleich mit den Anlagendaten
- Darstellung der Veränderungen der Rauchgas-Zusammensetzung über den gesamten Kesselverlauf

Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Referenzanlage (mit starker Korrosion) sollten mit denen einer zweiten MVA (mit geringer Korrosion) und einer Verbrennungsanlage mit anderem Brenngut verglichen und die Messergebnisse der jeweiligen Partikelphasen auf ihre Plausibilität hin überprüft werden.

Die Messergebnisse sollten auch im Hinblick auf die Schaffung einer Wissensgrundlage für prozessintegrierte Primärmaßnahmen zur Minderung der Korrosion auswertbar sein. Deshalb sollten Messungen bei unterschiedlichen Modifikationen der normalen Betriebsparameter der Referenzanlage durchgeführt und deren Wirksamkeit auf die Partikelphase untersucht werden.

Die Deposition und Belagsbildung auf den Überhitzern soll im Rahmen dieser Arbeit durch eine Betrachtung der Depositionseigenschaften diskutiert werden. Experimentell sollte durch Aerosol-Probenahmen während der Reinigungszyklen („Rußblasen“) der ÜH ein Eindruck der deponierten Fracht gewonnen werden.

2 Korrosionsrelevante Eigenschaften von Verbrennungsaerosolen

Die Beläge auf den Überhitzerrohren werden größtenteils durch Deposition der Partikel- und zu einem geringen Teil der Gasphase im Rohgasaerosol verursacht [Benker 2004/2005]. Der Antransport des Chlors über die Gasphase des Verbrennungsaerosols, also z.B. als HCl-Gas, ist sehr ineffizient, so dass auch hierfür die Partikelphase den Hauptanteil trägt.

Der Partikelphase des Rohgases kommt damit eine wichtige Rolle bei der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion zu: Die Partikel werden teilweise aus dem Brennbett ausgetrieben, so dass ihre Zusammensetzung und Eigenschaften korreliert sind mit dem Brenngut und den Betriebsparametern im Brennraum [Marzi 2006]. Zusätzlich kondensieren Partikel aus der Gasphase und verändern sich kontinuierlich auf ihrem Flug durch den Kessel, so dass die Eigenschaften dieser Partikel vom Brenngut, von den Betriebsparametern und der Aerosolzusammensetzung abhängen. Die Partikelphase des Rohgasaerosols sollte also, bei vergleichbarem Brenngut, eine spezifische Zusammensetzung oder Veränderung über den Kesselverlauf aufweisen, die Betriebsparameter bzw. andere anlagenspezifische Eigenschaften widerspiegeln und ursächlich für unterschiedliche Korrosionsraten in relativ ähnlich gebauten und betriebenen MVA sein könnten. Eine genaue Charakterisierung der Partikelphase des Rohgasaerosols einer MVA, vom Brennbett durch den Kessel, hat bisher noch nicht stattgefunden.

2.1 Vorgänge in der Partikelphase eines Verbrennungsaerosols

Die Veränderung der physikalischen oder chemischen Eigenschaften eines Aerosols wird als aerosoldynamischer Prozess bezeichnet, wobei interne und externe Prozesse unterschieden werden können [Friedlander 1977]. Zu den internen Prozessen gehören z.B. Nukleation, Kondensation oder Koagulation – sie werden in Kapitel 2.1.2 als Prozesse während der Flugphase näher betrachtet. In Kapitel 2.1.3 werden dann externe Prozesse, konkret die Depositionsmechanismen, theoretisch beschrieben, wie beispielsweise Thermophorese und Diffusion.

2.1.1 Aschefraktionen und Freisetzung aus dem Brennbett

Die bei der Verbrennung in einer MVA erzeugten Partikel werden grundsätzlich in drei Aschefraktionen unterteilt: die Rostasche, die Flugasche (bestehend aus Kesselasche, Economizerasche, Zyklonflugasche, etc.) und Aerosole (Abbildung 10).

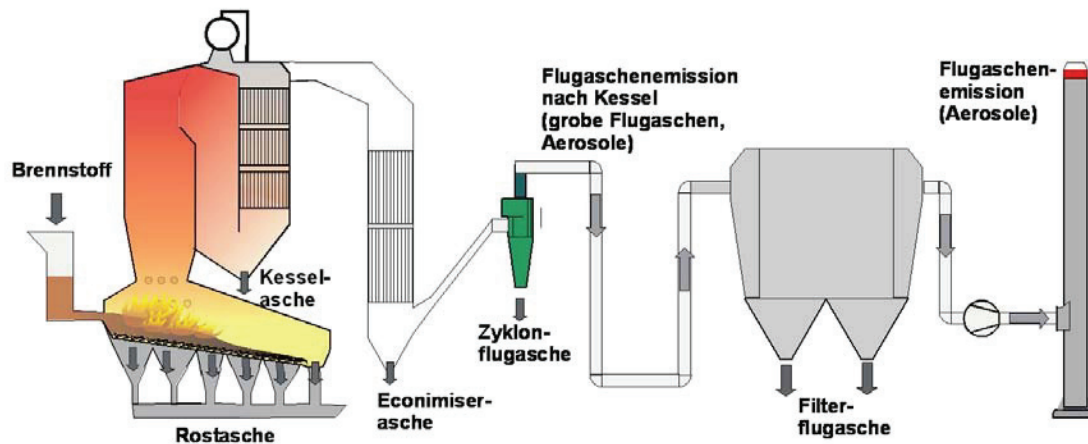


Abbildung 10: Anfallende Aschefraktionen in einer Verbrennungsanlage [Oberberger 2004]

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, Economizerasche, Zyklonflugasche, Teil der Filterflugasche) gelangen über mechanisch zersetzende oder erosive Prozesse des Brennguts vom Brennbett in den Kessel und werden mit dem Abgasstrom durch die Züge transportiert. Sie haben Partikelgrößen von mehr als $1\ \mu\text{m}$ und ihre Hauptbestandteile sind Silizium, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium, die meist als Oxide, Phosphate oder Sulfate vorliegen.

Die feine Partikelfraktion, mit Partikeldurchmessern von weniger als $1\ \mu\text{m}$, wird als Aerosol bezeichnet. Aerosole können bei Phasenübergängen im Brennbett entstehen, sind in erster Linie aber Sekundärpartikel, die aus während der Verbrennung verdampfenden, leicht flüchtigen, salzbildenden Stoffen gebildet werden. Die fortschreitende Abkühlung des Abgases auf dem Weg durch die Wärmetauscher führt zu einer Übersättigung einzelner Gasbestandteile, so dass die Dämpfe 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 Zink und Blei, die miteinander reagieren.

Die Freisetzung der verschiedenen Elemente aus dem Brennbett in das Rauchgas des Kessels hängt von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes sowie den chemischen Bindungen der relevanten Elemente im Brennstoff ab [Oberberger 2004, van Kemenade 2005] und wird mit Transferkoeffizienten charakterisiert. Warnecke hat exemplarisch (6 Messungen) aus der Verteilung der Elemente zwischen Schlacke im Brennbett und Abgas die Transferkoeffizienten für eine Reihe von Elementen ermittelt (Untersuchungen zu Freisetzungstemperaturen und -bedingungen für die Freisetzung in die Gasphase wurden u. a. von Marzi [Marzi 2006] vorgestellt) [Warnecke 2005]. Die Werte werden in Tabelle 3, soweit vorhanden, mit denen von Belevi [Belevi 2000] verglichen.

Tabelle 3: Transferkoeffizienten ausgewählter Elemente [Warnecke 2005, Belevi 2000]

| Element | Transferkoeffizient [Warnecke 2005] | Transferkoeffizient [Belevi 2000] |
|---------|--|--------------------------------------|
| Si | 0,05 | 0,02-0,04 |
| Ti | 0,09 | |
| Al | 0,10 | 0,07-0,11 |
| Fe | 0,08 | |
| Ca | 0,16 | 0,06-0,11 |
| Mg | 0,08 | |
| K | 0,35 | 0,38-0,48 |
| Na | 0,28 | 0,06-0,10 |
| S | 0,54 | 0,77-0,85 |
| Cl | 0,87 | 0,88-0,92 |
| Zn | 0,55 | 0,49-0,65 |
| Pb | 0,53 | 0,30-0,63 |
| P | 0,10 | |
| F | 0,34 | |
| Br | 0,87 | |

Die Transferkoeffizienten sind abhängig von der Konstruktion, z.B. der Feuerraumgestaltung, und den Betriebsparametern des Kessels der Anlage und müssen daher als grobe Durchschnittswerte angesehen werden.

Die durchschnittlichen Konzentrationen der gasförmigen Hauptbestandteile korrosionsrelevanter Elemente des Rauchgases sind in Tabelle 4 dargestellt [Schroer 2002]. Auch hier sind die Angaben als grobe Durchschnittswerte über mehrere Anlagen gemittelt anzusehen, da die Zusammensetzung sehr stark mit dem Brennstoff und anderen Einflussfaktoren variiert, die im MVA-Betrieb starken Schwankungen unterliegen.

Tabelle 4: Durchschnittliche Zusammensetzung des Rauchgases einer MVA [Schroer 2002]

| Hauptbestandteile: | Vol.-% |
|--------------------|--------|
| N ₂ | 68 |
| H ₂ O | 15 |
| CO ₂ | 10 |
| O ₂ | 7 |
| Nebenbestandteile: | ppm |
| HCl | 550 |
| SO ₂ | 87 |
| NaOH | 250 |
| KOH | 10 |
| NaCl | 350 |
| KCl | 100 |
| Zn (g) | 3-52 |
| Pb (g) | 1-6,5 |

Es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu den physikalischen und chemischen Vorgängen der Partikelentstehung innerhalb des Abgases auf seinem Weg vom Brennbrett durch den Kessel bis zum Kesselausgang von Verbrennungsanlagen [Flagan 1978, Fletcher 1988, Valmari 1998/1999, Pagels 2003, Obernberger 2005], die deutlich komplexere Situation in Müllverbrennungsanlagen wird allerdings erst in jüngster Zeit bearbeitet [z.B. Zeuthen 2007]. Die grundlegenden Vorgänge, die allgemein übertragbar sind auf die Situation im Kessel einer MVA, sollen im Folgenden dargestellt werden. Die hier vorliegende Arbeit konzentriert sich dabei auf Aussagen zur Veränderung der Partikelphase außerhalb des Brennraumes und nach der Partikelfreisetzung.

2.1.2 Veränderung des Aerosols in der Flugphase

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

2.1.2.1 Partikelentstehung durch Kondensation und Desublimation

Bei einer Übersättigung des Rauchgases, d.h. wenn der Partialdruck p größer als der Sättigungsdampfdruck p_{sat} ist, können sehr feine Partikel-Nuklei (wenige nm Durchmesser)

aus der Gasphase kondensieren (gasförmig – flüssig) bzw. desublimieren (gasförmig – fest). Die Desublimation soll hier der Kondensation gleich gesetzt werden. Erfolgt die Kondensation frei, also durch ein statistisches Zusammentreffen von Gasteilchen, spricht man von einer homogenen Kondensation. Da es hierzu notwendig ist, dass sich hinreichend langsame Teilchen ohne weitere Hilfe zu größeren Strukturen zusammenfinden, ist dieser Prozess nur mit einer extremen Übersättigung von in der Regel mehreren hundert Prozent möglich. Im Gegensatz dazu benötigt man bei der heterogenen Kondensation nur sehr geringe Übersättigungen von oft sogar unter einem Prozent. Diese Form der Kondensation erfolgt an bereits existierenden Oberflächen, also im Regelfall an in der Gasphase schwebenden festen Partikeln, den Kondensationskernen.

Das Wachstum von Partikeln durch Kondensation ist ein sehr komplexer Prozess und noch immer Gegenstand der Forschung [Sager 2007]. Phänomenologische Beobachtungen sind, dass auf kleinen Partikeln das Kondensat in höherer Konzentration vorliegt als auf großen Partikeln. 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, diese also mehr zum Verdunsten neigen [Benker 2005].

Jöller hat ein Modell zur Bildung und zum Verhalten von Aerosolen in Biomassefeuerungen entwickelt, wonach die (heterogene) Kondensation am Kesseleintritt, neben Alkali-Sulfaten, u. a. von ZnO, teilweise auch von ZnCl_2 als Kondensationskerne ausgeht. Die relevanten Blei-Verbindungen, PbO und PbCl_2 , sowie die Alkalichloride kondensieren erst später, im Bereich der Konvektionszone des Kessels [Joeller 2008].

2.1.2.2 Partikelwachstum durch Agglomeration und Koagulation

Durch die Brownsche Bewegung der Partikel und ihre Relativbewegung zueinander kommt es zu Zusammenstößen untereinander, bei denen die Partikel teilweise aneinander haften bleiben. Bei Agglomeraten findet ein eher lockerer Zusammenhalt durch physikalische Kräfte statt, z. B. Van-der-Waals-Kräfte, wobei die ursprünglichen Partikel weitgehend in ihrer Form erhalten bleiben. Bei einer (thermischen) Koagulation der Partikel, z. B. durch chemische oder Sinterprozesse oder beim Zusammenstoß von Partikeln mit flüssigen oder schmelzflüssigen Komponenten, verlieren die Partikel ihre ursprüngliche Form ganz oder weitgehend und gehen eine sehr stabile Verbindung, auch Aggregate genannt, miteinander ein.

Die Grundgleichung für die thermische Koagulation ist für eine monodisperse Verteilung gegeben durch [Seinfeld 1998]:

$$\frac{d}{dt}N = K_{tK}N^2 \quad (2.6)$$

N: Anzahlkonzentration der Partikel

K_{tK} : Koagulationskoeffizient für thermische Koagulation

$$K_{tK} = 4\pi X_v d_p^2 = \frac{4}{3} \frac{k_B T C_n}{\eta} \quad (2.7)$$

$$C_n = 1 + K_n \left(A + B \cdot e^{-\frac{C}{K_n}} \right) \quad (2.8)$$

$$K_n = \frac{2\lambda}{X_v} \quad (2.9)$$

X_v : Massenmedian (53% der Partikel-Massenkonzentration)

d_p : Partikeldurchmesser

k_B : Boltzmann-Konstante

T: Temperatur

η : Viskosität

C_n : Gleit-Korrekturfaktor nach Basset, erweitert um Cunningham;

K_n : Knudsenzahl

A,B,C: Konstanten, abhängig von Gasart, Temperatur, Druck, Partikeloberfläche (Übertragung des Stoßimpulses)

λ : Mittlere freie Weglänge

Das Partikelwachstum wird durch die Häufigkeit der Zusammenstöße der vorhandenen Partikel bestimmt, also durch die Partikelkonzentration N und durch die mit der Temperatur und Viskosität des Mediums bestimmte Beweglichkeit. Die Veränderung des Massenmedians X_v aufgrund thermischer Koagulation ist in Abbildung 11 für monodisperse log-Normalverteilungen als Ergebnis einer numerischen Berechnung dargestellt [Koch 1996]. Dargestellt werden vier Anfangs-Massenmediane ($X_v(0) = 0,001 \mu\text{m}$, $0,01 \mu\text{m}$, $0,1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$) und diese mit jeweils 2 verschiedenen Breiten der Größenverteilung ($\sigma_g = 1$ und $\sigma_g = 2,5$) gezeigt. Die Entwicklung dieser Anfangsverteilungen wird über die Zeit dargestellt, wobei t noch um C_v erweitert ist. C_v stellt die Dichte der Partikel dar, und zwar deren Gesamtvolumen im Gasvolumen [cm^3/m^3]. Zu erkennen ist, dass alle monodispersen Verteilungen, sowohl mit verschiedenem Anfangs-Durchmesser als auch verschiedener Breite der Größenverteilung, bei doppeltlogarithmischer Darstellung, nach gewisser Zeit

asymptotisch in eine einheitliche Größenentwicklung einmünden. Diese Asymptote entspricht, bei Normalbedingungen, einem exponentiellen Zusammenhang mit Exponent 0,33. Parallel dazu strebt die Breite der Größenverteilung einem bestimmten Wert zu ($\sigma_g=1,33$), die Komplexität eines durch Koagulation „alternden“ Aerosols verringert sich also deutlich.

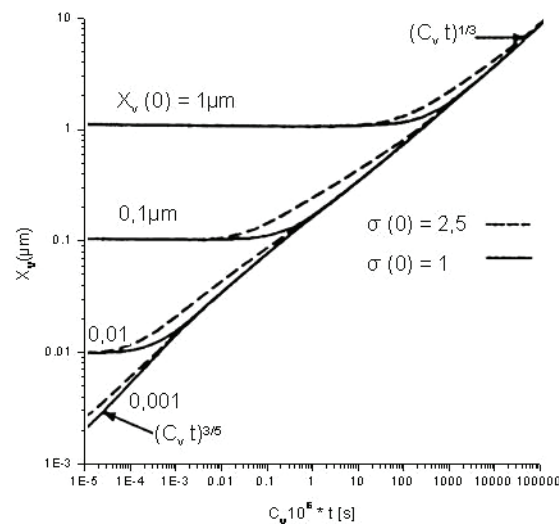


Abbildung 11: Änderung der mittleren Partikelgröße X_v durch thermische Koagulation als Funktion von $C_v \cdot t$ (C_v : Partikelvolumendichte [cm^3/m^3], t : Zeit [s]) bei einer Temperatur von 300 K [Koch 1996]

Zusätzliche Koagulation kann 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.

Interkoagulation und Intrakoagulation

Bei polydispersen Aerosolen mit mehreren Partikelgrößenmodi (z.B. Feinmode und Grobmode) unterscheidet man zwischen der Intrakoagulation innerhalb der Mode und der Interkoagulation zwischen den Modi (feine Partikel koagulieren auf der Oberfläche der groben Partikel). Die Interkoagulation wurde von Lee et al. mit mathematischen Modellen vor dem Hintergrund der Adsorptionsgeschwindigkeit von submikronen Feinpartikeln ($d_p = 10 \text{ nm}$) an supermikronen Sorbentien ($d_p = 10 \text{ µm}$) aus dem Verbrennungsgas einer MVA untersucht [Lee 2005]. In diesem Modell ist der Interkoagulationsprozess vor allem von der Anzahlkonzentration der gröberen Partikel abhängig. Beispielsweise führt eine Partikel-Anzahlkonzentration von $10^8/\text{cm}^3$ zu einem vollständigen Adsorbieren der Feinpartikel in weniger als einer Sekunde, sofern die Anzahlkonzentration der Feinfraktion $10^{11}/\text{cm}^3$ nicht überschreitet. Wächst das Verhältnis von Feinmode- zu Grobmode-

Anzahlkonzentration allerdings über 10^3 hinaus, steigt die Zeit zur Komplettadsorption der Feinmode stark an und die Intrakoagulation überwiegt. Die teilweise Adsorption der Feinmode führt zu einer Verschmälerung ihrer Verteilung und Verschiebung des Maximums hin zu größeren Partikeln, da gerade die kleinen Partikel stärker adsorbieren.

Die wichtigsten Vorgänge bei der Partikelentstehung sind in Abbildung 12 am homogenen Modell der Kohleverbrennung zusammengefasst, bei der der Flugasche nur der Partikelgrößenbereich von 1 – 20 μm zugeordnet wird [Kauppinen 1990].

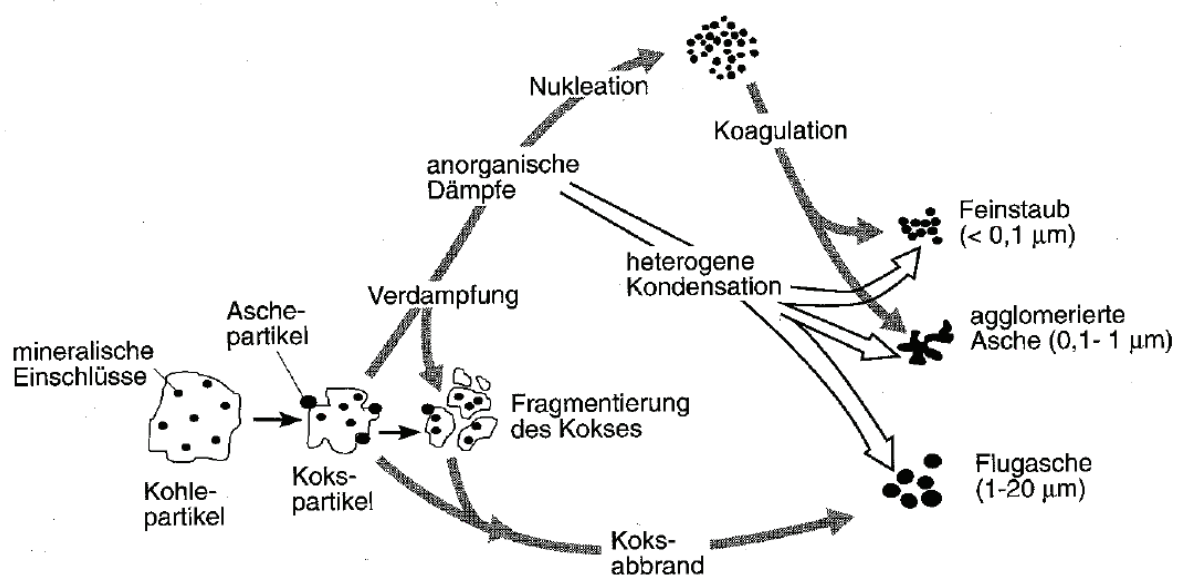


Abbildung 12: Partikelbildung bei der Kohleverbrennung [Kauppinen 1990/Nussbaumer 1999]

2.1.3 Belagsbildung durch Partikel

Auf den Einbauten im Kessel einer MVA bilden sich durch die Ablagerung der im Rauchgas mitgeführten Partikel-, Dampf- und Gas-Fracht während des Betriebes vor allem rauchgasseitig Beläge (vgl. Abbildung 7), deren Wachsen durch die Reinigungszyklen im Kessel nur verringert werden kann. Die Beläge vermindern mit zunehmender Schichtdicke die Energieübertragung und beeinflussen die Strömungscharakteristik im Kessel, so dass sie mitbestimmend für die so genannte Reisezeit einer MVA, also die Dauer zwischen zwei Stillständen sind.

Die Belagsbildung durch Partikel wird durch das Auftreffen auf der Oberfläche des Targets und dem dortigem Verbleiben bestimmt. Ersteres wird durch die Flug- und Depositionsei-

enschaften des Partikels, letzteres durch die Hafteigenschaften in der jeweiligen Situation bestimmt.

Die relevanten Mechanismen, die zur Deposition auf den Überhitzer-Oberflächen beitragen, sind:

- Kondensation. Aufgrund der gleichen Charakteristik können dieser auch Diffusion durch Brownsche Molekularbewegung und chemische Reaktionen zwischen dem Aerosol und dem Belag, wie Sulfatierung, Alkali-Adsorption und Oxidation zugeordnet werden.
- Thermophorese aufgrund eines Temperaturgradienten. Eine weitere Art der phoretischen Abscheidung stellt die Diffusiophorese dar, die auf Diffusionserscheinungen durch Kondensation beruht [Gröhn 2007].
- Turbulente oder Trägheits-Impaktion und Interzeption.

Die am Target abgeschiedene Masse ergibt sich als Summe der drei Depositionsmechanismen:

$$\frac{dm}{dt} = K_d(t) + T(t) + I(t) \quad (2.10)$$

$K_d(t)$: Kondensation

$T(t)$: Thermophorese

$I(t)$: Impaktion

Bei der Belagsbildung der ÜH können die folgenden Depositionsmechanismen vernachlässigt werden:

- 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 Elektrofiltern der Fall, im Kessel aber nicht.

2.1.3.1 Kondensation, Diffusion

Kondensation

Kondensation stellt bezüglich seiner mathematischen Beschreibung einen komplizierten Vorgang dar. Dies ist auch dem Fickschen Gesetz zur direkten Kondensation K_d zu entnehmen, das unter anderem die Kondensations-Effizienz ζ , einen Stoßfaktor θ und einen Stoffaustauschkoeffizienten k_m enthält:

$$K_d = \zeta \cdot \theta \cdot k_m \cdot (C_g - C_s) + \text{konvektiver Term} \quad (2.11)$$

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

Diffusion

Die Partikel des Rauchgases werden mit der Strömung durch den Kessel transportiert. Dabei bleibt die Feinfraktion durch eine diffusive Bewegung auch im teilweise turbulenten Strömungsfeld. Im Bereich der viskosen Grenzschicht, an der Kesselwand, ist Brownsche Diffusion der Hauptmechanismus für ihre Dispersion, während im Hauptstrom – in hinreichendem Abstand zur viskosen Grenzschicht – die turbulente Diffusion dominiert. Die Grobfraktion folgt aufgrund der Trägheit der Partikel den Strömungslinien der Hauptströmung nur tendenziell [van Kemenade 2005].

Partikeldiffusion kann, wie in Abbildung 13 skizziert, als eine Folge der Brownschen Partikelbewegung (so genannt in Anlehnung an die Brownsche Molekularbewegung) aufgefasst werden. Die Bewegung entsteht durch Impulsaustausch mit anderen Partikeln, ist nicht gerichtet und ein statistischer Prozess.

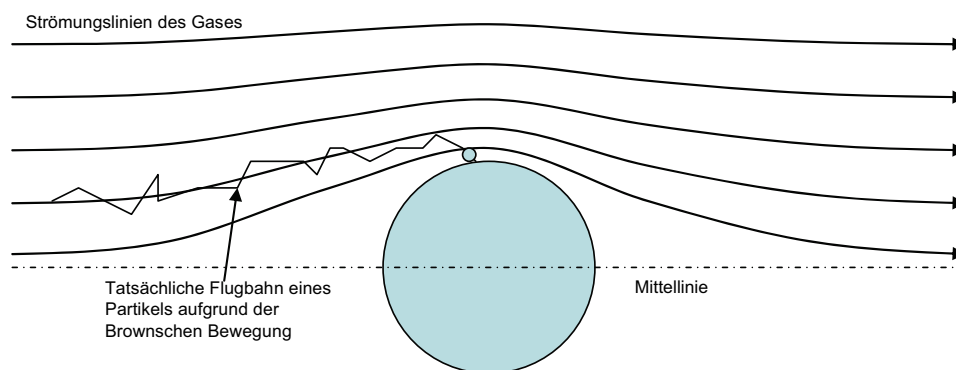


Abbildung 13: Prinzip der Abscheidung durch Diffusion.

Die formale Beschreibung des Partikeltransportes durch Diffusion ist analog zur molekularen Diffusion. Die Transportrate j ist proportional zum Konzentrationsgradient und zum Diffusionskoeffizienten D [Benker 2005]:

$$j = -D_p \nabla C \quad (2.12)$$

$$\text{mit: } D_p = \frac{k_B T C_C}{3\pi\eta d_p} \quad (2.13)$$

$$\text{und: } C_C = 1 + 2,514 \frac{\lambda}{d_p} + \dots \quad (2.14)$$

- j: Transportrate
- D_p : Partikel-Diffusionskoeffizient
- C: Konzentration einer Spezies
- C_C : Cunningham-Korrektur
- λ : freie Weglänge
- d_p : Partikeldurchmesser
- k_B : Boltzmann-Konstante
- T: Temperatur
- η : Viskosität

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} , das ist die Geschwindigkeit in Richtung des Targets [Benker 2005].

$$v_{\text{dep}} = \frac{D}{\delta} \quad (2.15)$$

$$\delta = 0,22 \dots 0,4 \frac{d_{\text{Rohr}}}{\sqrt{\text{Re}_{\text{Rohr}}}} \quad (2.16)$$

- v_{dep} : Depositionsgeschwindigkeit
- δ : Proportionalitätskonstante
- d_{Rohr} : Radius des Rohres
- Re_{Rohr} : Reynoldszahl des Rohres

Die Proportionalitätskonstante δ gilt für die Grenzschichtdicke im Falle eines Zylinders [Fuchs 1964]. Sie wächst von 0,22 bei einem Anströmwinkel $\theta = 0^\circ$ (im Staupunkt), über 0,28 bei $\theta = 60^\circ$, auf 0,4 bei $\theta = 90^\circ$. Somit schwankt auch bei Diffusion die Depositionsrate an einem Rohr mit einem Faktor von nahezu 2.

Die Diffusion ist jedoch selbst für feine Partikel (Größenordnung $d_p < 100$ nm) kein effizienter Mechanismus. Der Diffusionskoeffizient D von Wasserdampf in Luft ist $2,4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, also um mindestens zwei Größenordnungen größer als der von 10 nm-

Partikeln im Abgas ($D = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, bei $T = 900 \text{ K}$, Strömungsgeschwindigkeit $u = 5 \text{ m/s}$, $d_{\text{Rohr}} = 5 \text{ cm}$, Grenzschichtdicke ca. $0,2 \text{ mm}$). Die Depositionsgeschwindigkeit ist ca. 1 mm/s . Der Vergleich mit der Geschwindigkeit der Hauptströmung von 4 bis 5 m/s macht deutlich, dass nur ein kleiner Teil der feinsten Partikel abgeschieden wird.

2.1.3.2 Thermophorese

Liegt in einem Aerosol ein Temperaturgradient vor, so wirkt auf die in dem Aerosol enthaltenen Partikel eine Kraft in Richtung der niedrigeren Temperatur. Sie kann als Folge der Brownschen Molekularbewegung der Gasmoleküle aufgefasst werden, die von allen Seiten gegen die Partikel stoßen. Physikalisch lässt sich dieses Phänomen für submikrone Partikel so erklären, dass die Gasmoleküle auf der "heißen" Seite des Partikels eine höhere kinetische Energie haben und somit eine erhöhte Impulsaustauschrate mit dem Partikel aufweisen. Bei größeren Partikeln entsteht die thermophoretische Kraft durch eine mikroskopische Gasströmung auf der Partikeloberfläche [Benker 2005].

Die Abscheidung durch Thermophorese tritt im Rauchgas ein, wenn ein Temperaturgradient aus der heißen Kernströmung in Richtung der kühleren Rohroberfläche vorliegt.

Ein hinreichend kleines Partikel in einem Temperaturfeld erhält folgende Geschwindigkeit in Richtung des Targets [Hinds 1999]:

$$v_{th} = \frac{-0,55\eta\nabla T}{\rho T}; \quad d_p < \lambda \quad (2.17)$$

$$v_{th} = \frac{-3\pi C_c H \nabla T}{2\rho T}; \quad d_p > \lambda \quad (2.18)$$

ρ : Dichte des Gases

η : Viskosität des Gases

H : beinhaltet den Temperaturgradienten innerhalb des Partikels

Thermophorese weist in den beiden Partikelgrößen-Gruppen keine, insgesamt also eine geringe d_p -Abhängigkeit auf, und ist nicht vom Anströmwinkel abhängig, weist also auch keine Unterschiede zwischen An- und Abströmseite auf. Sie ist als Depositionsmechanismus hauptsächlich während des Beginns der Reisezeit eines Kessels von Bedeutung, wenn die ÜH auf den blanken Rohroberflächen noch keine Beläge aufweisen, da während dieser Phase die Temperaturunterschiede zwischen Abgas und Rohroberfläche noch am größten sind. Zudem sind andere Mechanismen – vor allem die Impaktion – durch die noch glatte und harte Rohroberfläche noch wenig effizient. Die thermophoretisch abgeschiedenen

Partikel bilden eine haftende „Grundierung“ für die im weiteren Verlauf der Reisezeit des Kessels zunehmenden, anderen Depositionsmechanismen.

2.1.3.3 Impaktion und Interzeption

Während die meisten kleineren Partikel mit der Strömung um ein Hindernis gelenkt werden, können größere Partikel aufgrund ihrer Massenträgheit der Strömungsumlenkung nicht folgen und impaktieren auf der Oberfläche des Targets (Abbildung 14). Diese Depositionsart wird als (Trägheits-) Impaktion bezeichnet. Die Impaktion ist direkt geschwindigkeits- und größenabhängig und indirekt winkelabhängig, was zu einer inhomogenen Deposition und Entstehung von "Belagsbärten" führt.

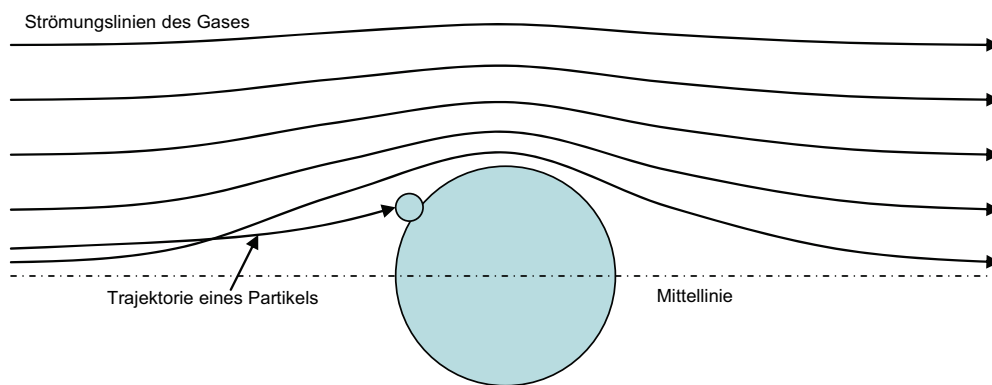


Abbildung 14: Prinzip der Abscheidung durch Impaktion

Die Deposition durch Impaktion ist eine Funktion der Massenkonzentration der groben Partikel im Abgas, der Impaktions- und der Haftwahrscheinlichkeit (siehe Kapitel 2.1.3.4):

$$I(t) = dm/dt \cdot \eta_i \cdot \eta_h \quad (2.19)$$

dm : Massenkonzentration

η_i : Impaktionswahrscheinlichkeit

η_h : Haftwahrscheinlichkeit

Den Stromlinien sind in der Regel turbulente Schwankungen überlagert, denen grobe Partikel nur teilweise folgen können. Dieser Mechanismus der turbulenten Impaktion kann auch dort zur Partikelabscheidung führen, wo die Hauptströmung parallel zu einer Wand verläuft. An der Anströmseite 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 Impaktions-Abscheidegrad eines Zylinders ist [Fuchs 1964]:

$$\varepsilon = \frac{Stk^3}{Stk^3 + 1,54Stk^2 + 1,76} \quad (2.20)$$

ε : Abscheidegrad

Stk : Stokeszahl

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

$$Stk = \frac{s_0}{d_{Rohr}} \quad (2.21)$$

s_0 : Bremsstrecke

d_{Rohr} : Rohrdurchmesser

Offensichtlich können die Partikel durch Impaktion nur auf der Anströmseite abgeschieden werden. Aber auch dort wird, wie Abbildung 15 zu entnehmen ist, eine starke Winkelabhängigkeit beobachtet [Fuchs 1964]. Alle Partikel, die auf das Rohr auftreffen, erreichen den Staupunkt ($\theta = 0^\circ$) mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit als die Flanken des Rohres. Für Partikel mit $St = 1$ beträgt der maximale Auftreffwinkel ca. 25° , gemessen vom Staupunkt.

Gerade bei gröberen Partikeln kommt es über das Nicht-Haften hinaus auch noch zu anderen Effekten: Beim Wieder-Abprallen auf den ÜH-Rohren können auch abgelagerte Partikel aus dem Belag gestoßen werden und so zu einem Abtrag des vorhandenen Belags führen. Dieser Abtrag kann an den Flanken, also den Randbereichen der Rohrprojektion, die von den Partikeln nur gestreift werden bzw. eine hohe Abprallwahrscheinlichkeit haben, zur Abzehrung der Metalloberfläche durch Abrasion führen [Müller 2004].

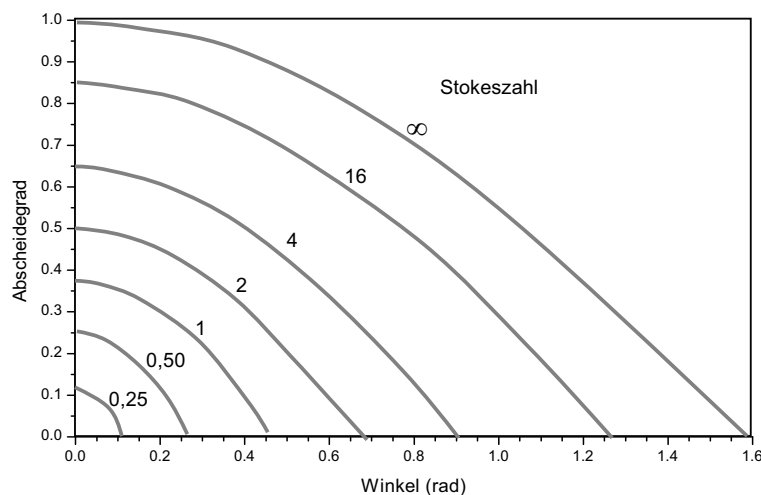


Abbildung 15: Winkelabhängigkeit des Abscheidegrades an einem Zylinder durch Impaktion [Fuchs 1964]

Unter Interzeption (oder Sperreffekt; wichtig bei Abscheidung an Filterfasern; siehe Abbildung 16) wird die Abscheidung von Partikeln aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung verstanden. Die Berührung beruht darauf, dass die Bewegung des Masseschwerpunktes eines Partikels zwar der Strömung folgt und an der Rohroberfläche vorbeiführt, das Partikel aufgrund seiner geometrischen Ausdehnung dennoch die Rohrwand berührt und durch Adhäsion haften bleibt. Die Interzeption ist von Interesse bei Partikeln zwischen $0,1\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$.

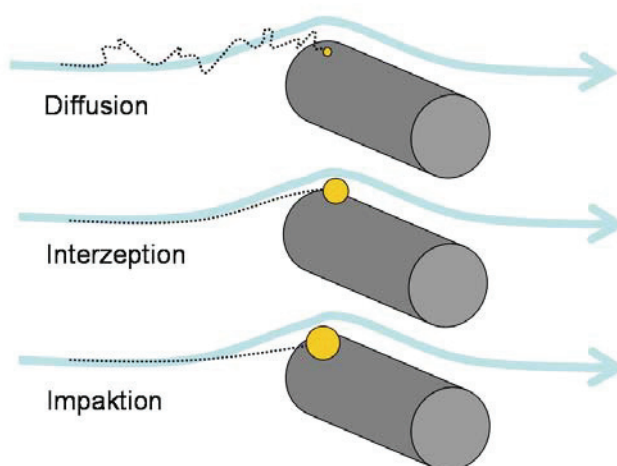


Abbildung 16: Vergleich der 3 Depositionsmechanismen Diffusion, Interzeption und Impaktion

2.1.3.4 Haften von Partikeln auf Oberflächen

Auf Oberflächen auftreffende Partikel können sich dort deponieren oder abprallen und in die Strömung zurückgeschleudert werden. Das Verhalten des einzelnen Partikels hängt von einer Vielzahl von Einflussgrößen ab, u. a. von den Materialeigenschaften (Elastizität, Plastizität, Dichte, etc.), der Form, den Aufprall-Parametern des Partikels (Geschwindigkeit, Aufprallwinkel, etc.), seiner Klebrigkeit, aber auch von den Eigenschaften des Targets. Die Klebrigkeit eines Partikels wiederum kann mechanisch, elektrostatisch oder über Van-der-Waals-Kräfte erzeugt werden [z. B. Wang 1986].

Ein festes Partikel haftet nur dann am Target, wenn die elastisch gespeicherte Energie nicht zur Überwindung der Haftkraft ausreicht. Die entsprechende, kritische Geschwindigkeit v_{krit} ergibt sich aus [Löffler 1988]:

$$v_{krit} = \frac{1}{d_p} \frac{\sqrt{1 - k_{el}^2}}{k_{el}^2} \frac{A}{\pi a_0^2 \sqrt{6 p_F \rho_P}} \quad (2.22)$$

- k_{el} : Anteil der elastisch gespeicherten Energie
- A : Hamaker-Konstante für die van-der-Waals Kraft
- a_0 : minimaler Kontaktabstand
- p_F : Fließdruck
- ρ_P : Partikeldichte

Bei harten Partikeln mit 10 μm Durchmesser wird bereits bei Auftreffgeschwindigkeiten ab ca. 10 cm/s ein Abprallen von einer glatten Oberfläche beobachtet [Löffler 1988]. Umgekehrt kann man rechnerisch für eine gegebene Aufprallgeschwindigkeit die Temperatur von Partikel oder Prallfläche systematisch erhöhen, bis das Material hinreichend plastisch ist, um ein Haften zu ermöglichen. In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass es sich dabei um einen scharfen Übergang handelt [Richter 2003].

Das Haften der verschiedenen Partikelfractionen ist von einer Vielzahl von komplexen, örtlich und zeitlich variierenden Parametern abhängig, sowohl bezüglich der Partikel, der Strömung, als auch des Belags. Und auch die Wirkung des Aufpralls für das Partikel oder den vorhandenen Belag ist jeweils sehr unterschiedlich und komplex.

Calcium- und Siliziumoxide haben als hochschmelzende Elemente nur geringe Haftung und auch Gläser aus Ca und Si haben noch Schmelzpunkte über 800 °C. Umgekehrt kann durch Herabsetzen der Schmelzpunkte von Verbindungen, z. B. durch Schwermetalle und der daraus sich bildenden Eutektika die Haftung sowohl von den Partikeln als auch vom Belag gesteigert werden.

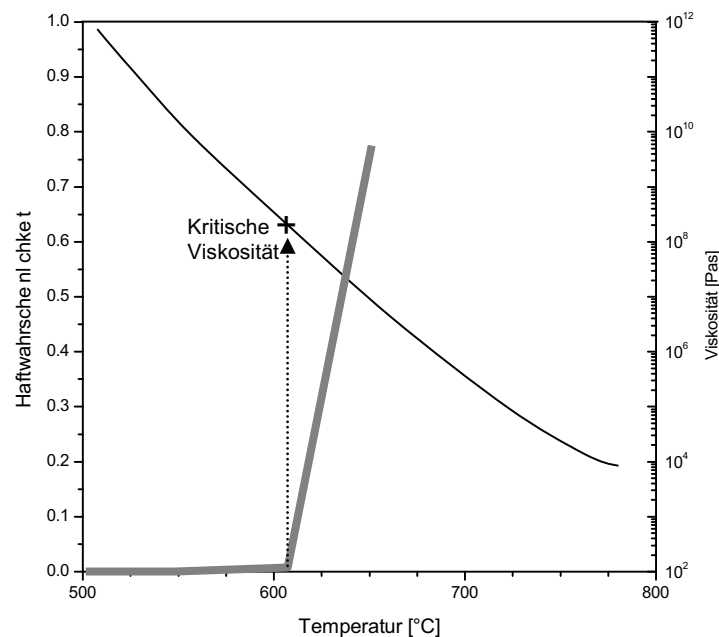


Abbildung 17: Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von Glaskugeln von der Temperatur bzw. von der Viskosität; Parameter: $28 \mu\text{m} < d_p < 53 \mu\text{m}$, $v = 0,33 \text{ m/s}$ [Richter 2003]

Bei Strohverbrennungsanlagen konnte eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Kaliumgehalt und der Geschwindigkeit des Belagsaufbaus bei den Überhitzern (510 °C Oberflächentemperatur) festgestellt und Kalium eine wichtige Rolle als Haftvermittler zugeschrieben werden [Jensen 1997]. Für eine Simulationsrechnung zum Belagsaufbau von Überhitzerrohren in Biomasseanlagen wird die Haftwahrscheinlichkeit kondensierter Salze herangezogen, wozu ein Ansatz von Backman und Skrifvars [Backman 1987/2005, Skrifvars 1997/1998] verwendet wird [Scharler 2005]. Diese haben den Schmelzenanteil des Systems (Na, K) (CO_3 , SO_4 , Cl, S) mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Temperatur berechnet. Der Temperaturunterschied zwischen ersten Schmelzerscheinungen des Systems und dem kompletten Schmelzen kann mehrere hundert Grad Celsius betragen und Schmelzen dieses Systems können bis hinab zu 520 °C auftreten.

Die Schwermetalle Blei und Zink haben niedrigere Schmelzpunkte als die Alkalichloride, ihre Sulfate sind allerdings eher hochschmelzend (Tabelle 5). Für das System KCl-ZnCl_2 errechnete Backman ein erstes Schmelzen bei 288 °C und für das System KCl-PbCl_2 bei 435 °C, woraus sich ableiten lässt, dass im Temperaturbereich der Überhitzer diese Systeme sicher einen Schmelzenanteil aufweisen. Vorläufige thermoanalytische Untersuchungen von Backman ergaben, dass bei Präsenz von sowohl Blei als auch Zink in chloridrei-

chen Alkalimischungen ein erstes Schmelzen bereits bei 200 °C einsetzen kann [Backman 2005].

Tabelle 5: Schmelzpunkte T_S von Reinsubstanzen und erstes Schmelzen von Binärsystemen des Systems (K, Na, Pb, Zn) (SO_4 , Cl) [Backman 2005]

| Reinsubstanzen | T_S [°C] | Eutektika | T_S [°C] |
|-------------------------|------------|--|------------|
| PbSO_4 | 1170 | $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ | 795 |
| K_2SO_4 | 1069 | $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ | 730 |
| NaSO_4 | 884 | $\text{ZnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ | 440 |
| NaCl | 801 | $\text{PbSO}_4\text{-ZnSO}_4$ | 675 |
| KCl | 771 | $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ | 485 |
| ZnSO_4 | 730 | $\text{PbCl}_2\text{-NaCl}$ | 410 |
| PbCl_2 | 501 | $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ | 411 |
| ZnCl_2 | 320 | $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$ | 260 |
| | | $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ | 230 |

Nach Untersuchungen von Isaak beginnt die Belagoberfläche bzw. das Partikel bei 15 % Schmelzenanteil klebrig zu werden und diese Klebrigkeit erreicht quasi-linear eine 100 %-Haftung bei 70% Schmelzenanteil [Isaak 1986/1987]. Diese Grenztemperatur eines 15 %-Schmelzenanteils erreichen (K+Cl) bei etwa 650-750 °C, bei Anwesenheit von Blei bei ca. 430-630 °C und bei Anwesenheit von Zink oder (Pb+Zn) bei ca. 200-400 °C, wobei die niedrigeren Werte sich auf hohe, die höheren Werte sich auf niedrige Chlorid-Konzentrationen beziehen [Backman 2005].

Über die einzusetzenden Zahlenwerte besteht in der Praxis eine große Unsicherheit. Damit wird eine Vorhersage des Haftens eher mit einer Wahrscheinlichkeitsangabe fassbar.

Im Falle der mechanischen Betrachtung werden Partikel bzw. Depositionen durch das Auftreten von geschmolzenen Phasen klebrig und erhöhen somit die Haftwahrscheinlichkeit für auftreffende Partikel. Als Faustregel bei Biomasse-Anlagen entsteht eine hohe Haftwahrscheinlichkeit, wenn der Anteil der geschmolzenen Phase mehr als 15 Gewichtsprozent erreicht. Die Haftung der Partikel kann über Alkalichloride beeinflusst werden, die beim Kondensieren einen klebrigen Belag auf den Partikeln erzeugen können. Der Kaliumgehalt wird als haftungsfördernd angesehen, da er die Schmelzpunkte der Aschebestandteile reduziert.

2.1.3.5 Deposition von Aerosolpartikeln - Zusammenfassung

In Abbildung 18 ist der Abscheidegrad für Partikel an einem einzelnen Rohr (Rohrdurchmesser $d = 37 \text{ mm}$, Strömungsgeschwindigkeit $u = 4,5 \text{ m/s}$, Rauchgastemperatur $T = 600 \text{ °C}$, Belagtemperatur 475 °C , Haftwahrscheinlichkeit 100%) für inerte Impaktion, für Thermophorese und die Interzeption zusammengefasst [Benker 2005].

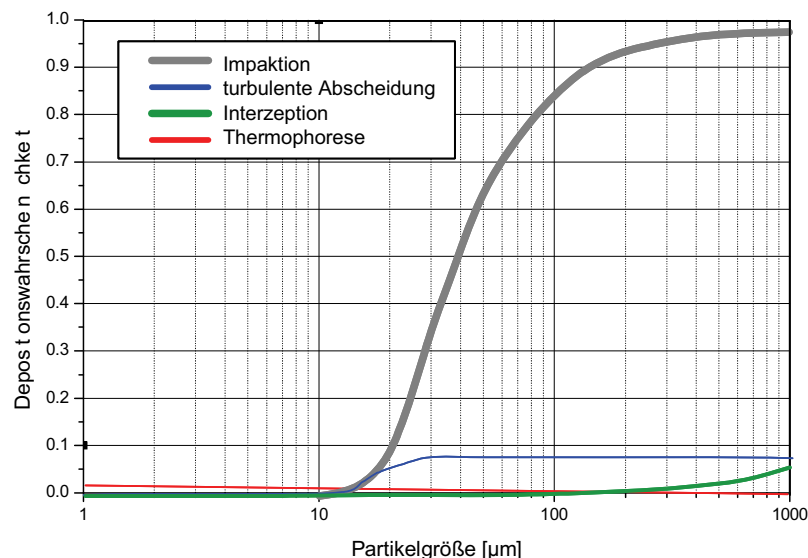


Abbildung 18: Abscheidegrad unterschiedlicher Depositionsmechanismen einem quer angeströmten Rohr

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

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

2.1.4 Zeitlicher Verlauf der Belagsentstehung

Im Allgemeinen bezieht sich die Betrachtung der Deposition in dieser Arbeit auf die mittlere Phase der Reisezeit einer Anlage, bei der bereits Beläge auf den Rohren vorhanden sind. Die initiale Belagsentstehung auf einem Überhitzerrohr, vom belagsfreien blanken Rohr bis zum Einpendeln in einen quasi-stetigen Belagszuwachs war in der Vergangenheit Gegenstand von Untersuchungen, auch in Bezug auf ihre Rolle bei der Korrosion („down-time corrosion“, z.B. [Baker 1997, Saunders 1997]).

Der Belagsaufbau gliedert sich zeitlich in drei Phasen [Oberberger 2004, Harpeng 2006].

In der ersten Phase kommt es zu einer dünnen, weißen Schichtbildung auf dem noch sauberen und kalten Rohr (Abbildung 19, obere Bilder). 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 abschließenden 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 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.

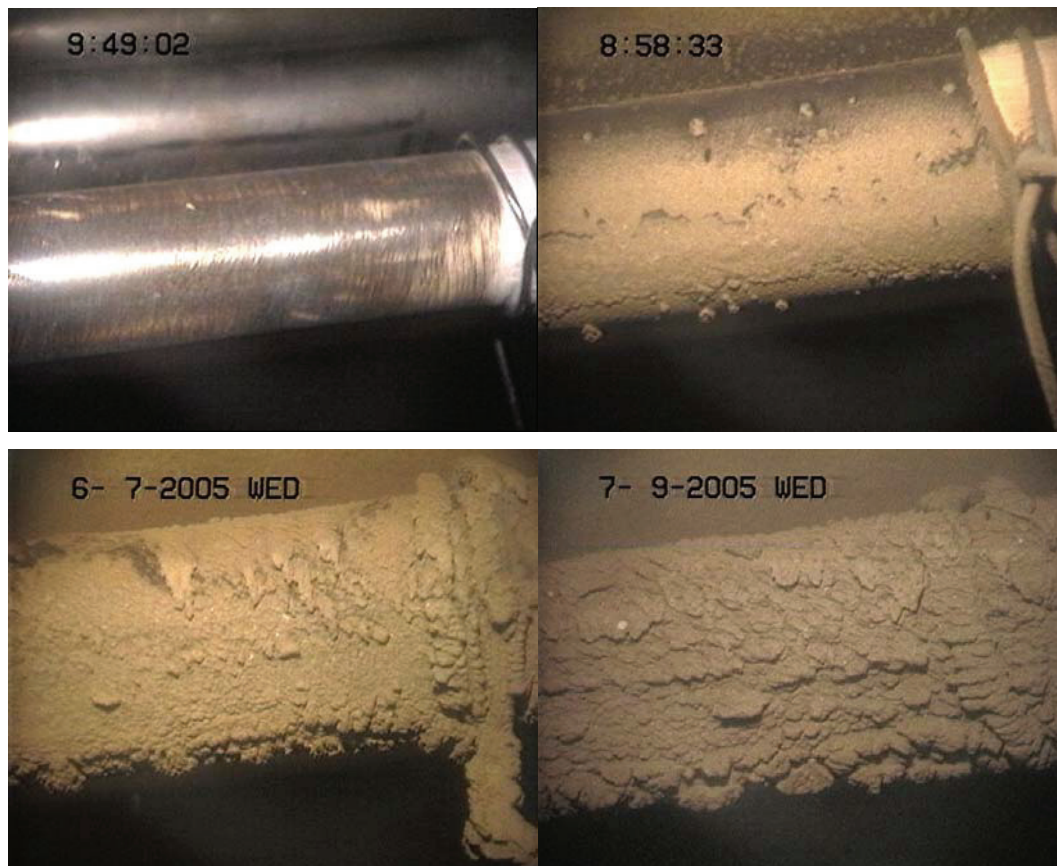


Abbildung 19: Dauer-Endoskopie eines Überhitzers: Aufnahmen im Neuzustand (oben links), nach 1d (oben rechts), nach 28d (unten links), und nach 91d (unten rechts) (Bilder: GKS)

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 20).

Der Belag wird auch durch permanentes Herabfallen von größeren Brocken in die Kesselasche dezimiert, allerdings wirkt die quasikontinuierliche Reinigung stabilisierend auf den Belag und reduziert erosive Effekte [Harpeng 2005]. Einen Anhalt für die Größenordnung des Belagszuwachses gibt eine Modellrechnung der GKS, die einen mittleren Zuwachs von ca. 5 µm/h am Überhitzerrohr ergab (Tabelle 6)

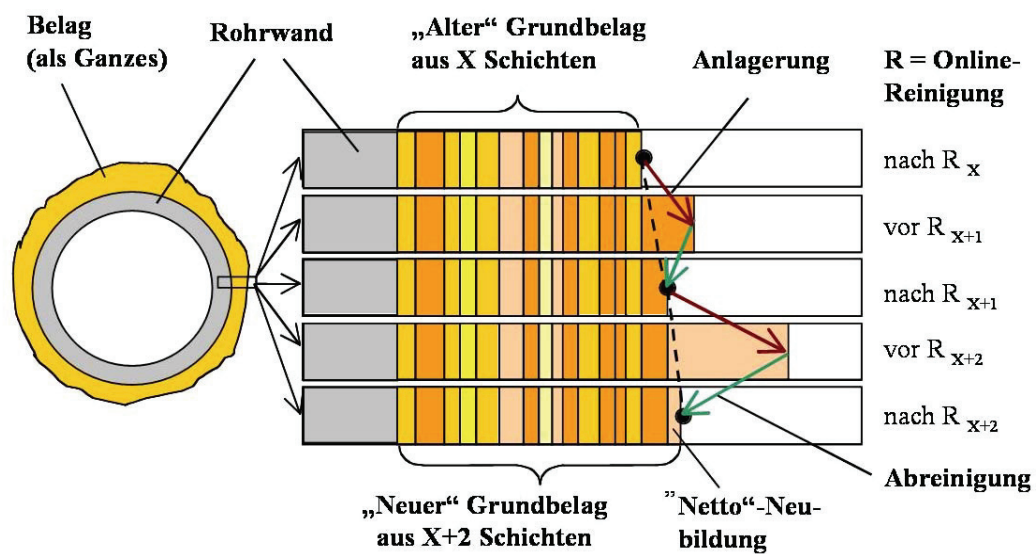


Abbildung 20: Quasikontinuierliche Belagsbildung bei Rohrbündeln, die mittels Rußblasen oder Klopfen stetig abgereinigt werden [Harpeng 2005]

Tabelle 6: Belagsablagerungen am ÜH (Quelle: GKS)

| | | Belags-Masse | Belags-Dicke |
|--------|-----------------------|--------------|--------------|
| Netto | | 7,5 kg/h | 5 µm/h |
| Tara | Flugasche | 10,5 kg/h | 7 µm/h |
| | Kesselasche 2./3. Zug | 10,5 kg/h | 7 µm/h |
| Brutto | | 28,5 kg/h | 19 µm/h |

Randbedingungen für die Berechnung:

- Belagsdicke nach 4.000 Betriebsstunden: 20 mm
- Dichte: 2 kg/dm³
- mittlere Porosität: 50 %
- Heizfläche: 150 m²
- Verfügbarkeit: 7.600 h/a
- Rußblasen-Zyklen: 1x/8h

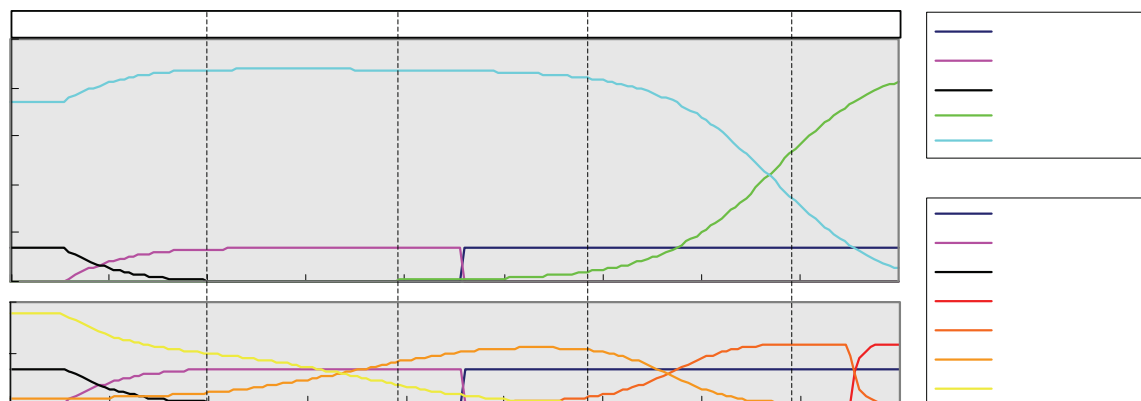
2.2 Sulfatierung – Thermodynamische und reaktionskinetische Betrachtungen

Das Spektrum möglicher chemischer Reaktionen im Kessel 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 sind, 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 Standard-Reaktionsenthalpien der Reaktionen und Phasenübergänge über die Minimierung der Gibbsschen Freien Enthalpie abschätzen bzw. mit Computerprogrammen (z. B. FactSage[®], [z. B. Hack 2005]) berechnen.

Temperaturabhängigkeit der Lage des Sulfatierungsgleichgewichts

Das Gleichgewicht der Sulfatierungsreaktionen von NaCl, KCl und CaCl₂ ist stark temperaturabhängig. Abbildung 21 zeigt beispielhaft anhand der Umsetzung des Natriumchlorids die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte zwischen NaCl, HCl, Cl₂, SO₂, SO₃, H₂SO₄ und Na₂SO₄ in feuchtem Abgas.



Zug 1

Abbildung 21: Gleichgewichtslage von Natrium und den an der Sulfatierung beteiligten Elementen Chlor und Schwefel [Nordsieck 2008]
 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 (siehe oben). 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.

Eine weitgehende Sulfatierung des Flugstaubs durch SO₂ im Verlauf der Leerzüge ist angesichts der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu erreichen, auch wenn sich die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht. Die Umsetzungsgeschwindigkeit von NaCl mit SO₃ verläuft dagegen etwa 1000-fach schneller [Felder, 1984]. Für die Sulfatierung im Flugstrom zur Vermeidung chloridhaltiger Beläge kommt damit dem SO₃ eine sehr viel höhere Bedeutung zu als dem SO₂.

Wirkmengenkonzentration [mg/m³]

50

40

30

20

10

0

20

10

0

20

10

0

20

10

0

20

10

0

20

10

0

1000

900

800

3 Entwicklung eines Probenahmesystems für Hochtemperatur-Verbrennungsaerosole

Um die Veränderungen und Interaktionen des Rauchgases während seines Fluges durch den Kessel einer Verbrennungsanlage, bei Temperaturen zwischen $>800\text{ °C}$ und 200 °C , abbilden zu können, wurden mehrere Bedingungen an das Probenahmesystem gestellt:

- Artefaktminimierte, größenfraktionierte Analyse der gesamten Größenverteilung der Partikelphase, von Feinpartikeln im Bereich von wenigen Nanometern (aerodynamischer Durchmesser) bis zu Flugaschepartikeln im Bereich von mehreren Millimetern
- Analyse der chemischen Zusammensetzung der Partikel, u. a. für die Betrachtung von Haftungseigenschaften
- Integration der Probenahme von Partikelphase und Gasphase in das Probenahmesystem

Entsprechend sollten Wechselwirkungen innerhalb der Partikelphase und zwischen der Gas- und der Partikelphase (Kondensationen, Nukleationen, Agglomerationen) genauso minimal gehalten werden wie chemische Nachreaktionen, beispielsweise von Reaktionen, die im Kessel am Ort der Probenahme – aufgrund kinetischer Hemmungen – noch nicht ihr thermodynamisches Gleichgewicht erreicht haben.

3.1 Stand der Technik

Mittlerweile wurde eine Vielzahl von Ansätzen zu Hochtemperatur-Probenahmen und in unterschiedlichen Typen von Verbrennungsanlagen publiziert, allerdings sind keine Untersuchungen zur gleichzeitigen Messung an mehreren Messstellen und physikalischen und chemischen Analyse über die komplette Partikelgrößenbreite in MVA bekannt. Die einzig bekannte Analyse von Partikeln in Großanlagen zur thermischen Abfallbehandlung unter Detektion einzelner Partikel wurde von Warnecke durchgeführt [Warnecke 1999]. Allerdings handelte es sich hierbei eher um Tastversuche.

Im Folgenden sollen diejenigen Berichte erwähnt werden, deren Erfahrungen in die eigenen Entwicklungen mit einfließen, da ähnliche Messbedingungen vorlagen oder ähnliche Fragestellungen verfolgt wurden.

3.1.1 Probenahme-Techniken

Zum Sammeln von Partikeln bzw. zur Generierung von Belagsproben im Kessel wurden von W. Spiegel Filterproben eingesetzt, die für wenige Sekunden senkrecht zum Flugstrom in den Kessel gehalten wurden und durch die der Abgasstrom gesaugt wurde [SpiegelW 2006]. Die Gewebeflächen bestanden aus ca. 15 μm dicken Fäden, die Öffnungen im Gewebe werden mit einer Maschenweite von 2 μm angegeben. Eine andere Analysemethode dieser Gruppe ist Entnahme von Partikeln am Kesselende und mikroskopische Bestimmung des Salzanteils einzelner Partikel. Die Ergebnisse 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.

Auch Thipse führte an einer Labor-Festbrennstoff-Verbrennungsanlage (41 kW), bei der der Brennstoff mit verschiedenen Metallen beaufschlagt werden konnte, Probenahmen mit Gewebefiltern durch. Es ergab sich eine bimodale Partikelgrößenverteilung der Aschepartikel, wobei das erste Maximum im Bereich $< 75\mu\text{m}$ und das zweite Maximum bei etwa 500 μm lag [Thipse 2002].

In einer Holzverbrennungsanlage wurde von Skrifars neben Kurzzeit-Depositionsversuchen und in-situ-Flugasche-Beprobungen der Partikelphase $< 10\mu\text{m}$ auch eine Gas- und eine Brennstoffanalyse durchgeführt, um damit eine Ursache-Wirkungskette für die Belagsbildung aufzubauen, und um die Vorhersagen aufgrund der Brennstoffzusammensetzung zu überprüfen [Skrifvars 2004].

Depositionssonden, bei denen sich die Grobfraction der Partikelfracht am Boden der Entnahmesonde abscheidet, werden in Biomasse-Anlagen und MVA eingesetzt [z. B. Oberberger 2004, Harpeng 2005]. Allerdings können hierüber keine Informationen über die Größe und Zusammensetzung von Einzelpartikeln gewonnen werden.

Eine größenfraktionierte Probenahme im Kessel ist Dixkens und Brunner durch die Entwicklung von Hochtemperatur-Kaskadenimpaktoren gelungen, mit denen Partikel in Größenbereichen bis etwa 1 μm in mehreren Größenfraktionen getrennt gesammelt werden können [Dixkens 1995, Brunner 2006].

Da es aufgrund der hohen Temperaturen weiterhin keine Möglichkeit einer kombinierten in-stack-online-Analytik im Kessel mit anschließender chemischer Analyse der Substrate

gibt, muss das Probegas aus dem Kessel abgesaugt ("off-stack") und abgekühlt und verdünnt werden, so dass Nachreaktionen verlangsamt und die Analysegeräte mit dem Probegas beschickt werden können (Abbildung 22).

Bei einer Hochtemperatur-Aerosol-Probenahme sind je nach Fragestellung unterschiedlich aufwändige Probenahmesonden erforderlich. Im einfachsten Fall kann auf eine ungekühlte Sonde aus einem temperaturbeständigen Quarzrohr zurückgegriffen werden. Bei Temperaturen von über 1000 °C muss das Sondenrohr vor den hohen Temperaturen und der einhergehenden Zerstörung bewahrt werden, indem es mit einer Wasser- oder Luftkühlung versehen wird, die in einem Mantelrohr geführt wird [z. B. Hansen 1998, Warnecke 1999, Zimmermann 2000]. Diese Methode entspricht auch der vom VDI in der Richtlinie 2066 festgelegten Prinzipien bzw. der DIN 51701, die neben isokinetischer Probenahme auch einen Schwanenhals-Krümmen zur Probenahme beschreiben. Die Robustheit und Vergleichbarkeit dieser Standard-Methode erleichtert die Fehlerabschätzung und Auswertung routinemäßiger Probenahmen.

Für Messungen in einer Technikums-Feststoffstaubbrennkammer entwickelte Ciezki und Schwein [Ciezki 1995/1996] eine wassergekühlte Probenahmesonde mit einem Innendurchmesser von 3 mm, bei der eine Helium-Verdünnung sowohl am Eingang in den 90°-Einlasskrümmer (Durchmesser der Düse: 1,5 mm) als auch im vorderen Bereich der Sonde eingedüst wurde. Einen systematischen, experimentellen Vergleich der Verdünnungskonzepte Stickstoffverdünnung, aerodynamisches Verdünnen (Quenchen) und thermophoretische Abscheidung, stellte Jiménez seinen Messungen an Biomasseanlagen voran [Jiménez 2005/2006]. Keine der getesteten Sonden konnte das Probegas ohne Artefakte (Nukleationen, Agglomeration) transferieren. Schließlich wurde eine selbstkonstruierte Quenching-Sonde, beruhend auf schlagartiger Expansion und Abkühlung des Probegases, eingesetzt wurde. Allerdings konzentrierten sich deren Messungen auf die Gasphase, die kondensierbaren Komponenten und die Feinfraktion.

1998 wurden von Christmann Probenahmen von Gas- und Partikelphase an einer Druckkohlenstaubfeuerung bei Temperaturen von 1300-1500 °C und Drücken von 10-15 bar durchgeführt [Christmann 1999]. Für die Staub- und Gasprobenahme wurde eine wassergekühlte Quarzlanze mit in den Lanzenkörper integriertem Schwanenhalskrümmer (nicht freistehend) eingesetzt. Ein Laborvergleich im Kalteinsatz mit einer Sonde nach VDI-Richtlinie 2066 (unter Einsatz von Modellaerosol) ergab eine Abweichung von etwa 5 % zur „Norm-Sonde“. Die Partikelphase wurde in Gewebefiltern gesammelt und die Auswertung semiquantitativ, u. a. mit REM-EDX-Analyse durchgeführt [Enders 1999].

Optimierungen für eine artefaktminimierte Probenahme wurden insbesondere bei der finnischen Forschungsgruppe des VTT (Technical Research Center of Finland, Espoo) ver-

folgt. Diese Gruppe entwickelte verschiedene Varianten für eine Verdünnung des eingesaugten Rohgases, die bereits möglichst kurz nach Eintritt des Rauchgases in die Sonde stattfinden sollte. Eine Technik war, die Verdünnungsluft durch viele kleine radiale Bohrungen (Durchmesser ca. 0,3 mm) eines Stahlrohres in den Probegasweg eintreten zu lassen. Diese Variante eines "porous tube diluters" (PTD) lässt das Verdünnungsluft allerdings immer noch relativ inhomogen einströmen und kann dadurch zu Verwirbelungen mit entsprechender Deposition von supermikronen Partikeln bzw. turbulenter Diffusion von submikronen Partikeln einerseits, andererseits zur Nukleation von Feinstpartikeln aus der Gasphase führen, so dass es zu einer Veränderung der Partikelzusammensetzung kommen kann, die quantitativ nur schwer vorhersagbar ist [Pyykönen 2007].

Die physikalische Partikelentstehung in Kesseln von CFB (circulating fluidised bed - zirkulierende Wirbelschicht)-Kohle- und Biomasseverbrennungsanlagen wurde von Lind et al. ab 1996 in einer breit angelegten Untersuchung mittels Belags-, Flugstaub- und Gasprobenahmen im Hinblick auf eine Optimierung des Verbrennungsprozesses analysiert [Lind 1999]. Für die Aerosol-Probenahmen wurde teilweise eine Verdünnungssonde mit PTD (porous tube diluter), teilweise eine Sonde, die auf thermophoretischer Abscheidung beruht, und teilweise ein in-stack-Zyklon in Kombination mit einem in-stack-Niederdruckimpaktor durchgeführt. Als weitere Analysegeräte kamen darüber hinaus ein ELPI (Electrical Low Pressure Impactor, s. 3.5), ein DMA (differential mobility analyser) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz. Untersucht wurden die unterschiedliche Partikelentstehung aus dem Brennbett und -entwicklung im Kesselverlauf bei den beiden Brennstoffen. Die stets bimodalen Verteilungen ergaben sich aus einer Feinfraktion aus an SiO_2 -Nuklei kondensierten, flüchtigen Stoffen (KCl bei Forstabfällen, K_2SO_4 bei Salix (Weiden)) und einer Ca- und Si-reichen Grobfraktion aus primär Flugascheteilchen, die auch die Beläge bildete, und in der Agglomerate aus teilweise tausenden von Submikron-Partikeln gefunden wurden.

Bei Untersuchungen an Schwarzlaugenkesseln (black liquor recovery boiler) der Papierindustrie in Finnland wurde die Partikelphase vom Brennbett bis zum Kesselende untersucht [Mikkanen 2000]. 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/m^3 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 Na_2SO_4 , und in kleineren Anteilen auf $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 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.

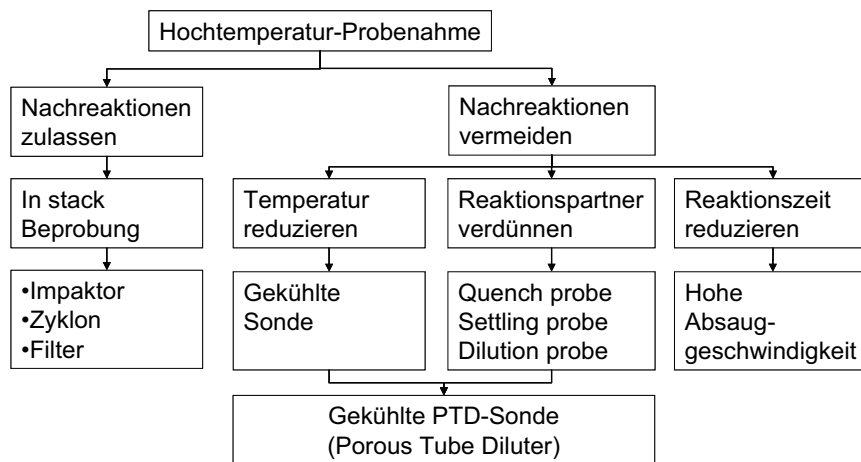


Abbildung 22: Möglichkeiten einer Hochtemperatur-Probenahme

Von Mikkanen et al. wurde eine „Quench probe“ (Abbildung 22) bei 900° C und 150° C eingesetzt [Mikkanen 1999]. Diese sollte bereits im Einlassbereich das Rohgas um den Faktor 10 mit Stickstoff verdünnen und mit 10^5 °C/s abkühlen. Der Kopf der Sonde war so gestaltet, dass Partikel $> 10\text{ }\mu\text{m}$ auf einer konzentrischen Impaktionsplatte abgeschieden werden sollten. Die durch die schnelle Abkühlung erwarteten Nukleationen in der Sonde sollten bei so kleinen Partikelgrößen entstehen, dass die Zusammensetzung des Rohgases im untersuchten Bereich 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 und damit 150 °C heißer als die Innenwände der Sonde, was zu starken thermophoretischen Verlusten führte. Die Impaktionsplatte baute zu schnell eine (zu) hohe Beladung auf. Weiterführende Experimente hierzu liegen nicht vor.

In einem späteren Versuch von Mikkanen et al. wurde eine „Settling probe“ (Depositions-sonde) eingesetzt, zusammen mit einem Doppel-Zyklon zum Sammeln von Grobpartikeln, die anschließend bzgl. Größe ($> 20\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$, $< 3\text{ }\mu\text{m}$), 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 mit Stickstoff verdünnt und gekühlt. Feinpartikel wurden über einen am Ausgang angeordneten Impaktor gesammelt. 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 [Mikkanen 2001].

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. Zudem sind die Trenngrenzen der jeweiligen Substrate relativ unscharf, so dass es zu einer Durchmischung der unterschiedlichen Partikelfraktionen kommt.

Von Tran wurde eine weiterentwickelte Quench probe eingesetzt, um unter Hochtemperatur-Bedingungen Metallspezies in der Gasphase zu isolieren und zu analysieren. Bereits im Einlassbereich wird eine Absorptionslösung in die Probeleitung eingedüst, um die Gasphase zu absorbieren und zu verdünnen, bevor weitere Reaktionen stattfinden können [Tran 2002/2004].

Eine Abtrennung der kondensierbaren KCl-Anteile im Rauchgas von den Aerosolpartikeln, noch bevor es aufgrund der Abkühlung in der Probenahmesonde zu Kondensationen auf den Partikeln bzw. zu Nukleationen kommen kann, verfolgte Strand: Er setzte eine Depositions-Verdünnungs-Probenahmesonde aus zwei konzentrischen Quarzrohren ein, wobei die Verdünnungsluft über einen verbleibenden Ringspalt am heißen Ende der Sonde eingeblasen wurde und zu einem Verdünnungsfaktor von 100 (bei 30 % Genauigkeit) führte. Da nur der submikrone Partikelbereich untersucht wurde, konnte die Probe ohne Einsatz eines Einlasskrümmers senkrecht zur Strömung abgesaugt werden. Die Abkühlung des Rauchgases erfolgte über die kühlere (200 °C) Oberfläche des probegasführenden, inneren Quarzrohres, so dass u. a. eine nahezu vollständige Kondensation des gasförmigen KCl an den Wänden der Sonde angenommen wurde, bevor dieses mit den Partikeln (SiO_2) interagieren konnte [Strand 2004]. Für die Untersuchung der Aerosol-Gesamtzusammensetzung ist ein derartiges Konzept allerdings nicht geeignet.

Weitere, beispielhafte Beobachtungen von Einflüssen der jeweils eingesetzten Probenahmetechniken auf das Probegas erzeugen den Eindruck, dass eine artefaktfreie Methode noch nicht gestaltet werden konnte: Unterschiedliche Reaktionen des in einem Wirbelschicht-Kessel beprobeten NH_3 mit der direkt am Einlasskopf einer Probenahmesonde eingesetzten Quench-Verdünnung musste Kassmann feststellen [Kassmann 1997]. Von Effekten unterschiedlicher Verdünnung und Aufenthaltsdauer während der Probenahme auf die Feinpartikelfraktion bei Probenahme in einer Kohleverbrennung berichtet auch Lipsky [Lipsky 2002/2004]. Und auch die Temperatur des Verdünnungsgases spielt eine Rolle für die gemessene Partikelgrößenverteilung – sie sollte möglichst nahe an der Temperatur des beprobten Gases bleiben [Lamminen 2007].

3.1.2 Verdünnungstechniken und Probenahmeleitungen

Ein Vergleich der aktuell eingesetzten Methoden zur Verdünnung von hochbeladenen Hoch-Temperatur-Probe-Aerosolen (Verdünnungstunnel, Ejektorverdünner, PTD, Filtration diluter, rotating disk diluter) zeigte, dass diese stets Wirkungen auf die Partikelverteilung ausüben, allerdings jeweils unterschiedliche Fehler erzeugen [Turrek 2004]. Großen Einfluss haben dabei die Temperatur der Verdünnungsluft und die Feuchtigkeit im Probegas, genauso wie Schwefelkomponenten und flüchtige Stoffe des Verbrennungsaerosols.

Bei der Messung von Dieselruß wurden weitere Untersuchungen in dieser Richtung angestellt [Lyyränen 2004]. Die Verdünnung im Porous Tube Diluter (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 insgesamt als die Verdünnungsart mit dem geringsten Einfluss auf die Größenverteilung. Bei Endtemperaturen von 200 °C wurden allerdings noch Kondensationseffekte beobachtet.

Ejektorverdünner zeigten im Vergleich mit Verdünnungstunneln Verluste von ca. 30 % in der Anzahlkonzentration und eine Verschiebung hin zu kleineren Partikelgrößen. Die Verluste wurden der Eingangsdüse des Ejektorverdünners zugeschrieben. Bei Verdünnungstunneln wurden wiederum bei unterschiedlichen Tests Nukleationen und Kondensationen nachgewiesen [Turrek 2004]. Die Partikelverluste sind bei Ejektorverdünnern größenabhängig: Wierzbicka beobachtet etwa 50 % Verluste bei Partikeln um 5 µm, sieht die Verluste bei 1 µm aber als nahezu vernachlässigbar an [Wierzbicka 2005]. Tissari et al empfehlen deshalb, das Verdünnungsverhältnis möglichst niedrig zu halten [Tissari 2007/2008].

Neben der Probenahmesonde und der Verdünnung und Abkühlung des Aerosols stellen die Probenahmeleitungen eine weitere Einflussgröße für die Transmission und Zusammensetzung eines Probegases dar [Sager 2001, Baron 2002]. Bei der (vereinfachenden) Annahme einer laminaren Strömung in den Leitungen wurden mehrere Berechnungen und Modelle zum Partikeltransport entwickelt (zu Diffusionsverlusten: [Wang 2002], zur Thermophorese mit Hinblick auf Eingangsbereich eines Rohres: [Lin 2003]), die jedoch die real zu berücksichtigenden Effekte von Turbulenz, wie turbulente Diffusion bei kleinen Partikeln (< 200 nm) und Wirbelträgheit bei Partikeln > 1 µm vernachlässigen. Für diese deutlich komplexere Betrachtung liegen allerdings bisher noch keine allgemein anwendbaren Modelle vor; die dimensionslose Gleichung von Liu zur Beschreibung der Wirbelträgheit aus empirischen Ergebnissen ist nur für einen engen Bereich anwendbar und verfehlt z. B.

bei kleinen Partikeln die realen Verluste um einige Größenordnungen [Liu 1974, Romay 1998]. Eine Berechnung von Sager sagt für die Transportmechanismen Konvektion/Diffusion, Wirbelträgheit und Gravitation für ein 10 m langes horizontales Rohr mit 10 mm Durchmesser eine nahezu vernachlässigbare Deposition von Partikeln $< 1\mu\text{m}$ und eine nahezu komplette Deposition von Partikeln $> 4\mu\text{m}$ vorher [Sager 2007]. Die Wiederablösung der Partikel wird bei Strömungsmessungen in einem Rohr (13 mm Innendurchmesser, 2 m Länge) mit einem bimodalen Aerosol aus Kupferpartikeln, bei dem der größere Peak bei $8,3\mu\text{m}$ lag, beobachtet. Mit zunehmendem Volumenstrom werden die anfänglich abgelagerten Partikel von der Strömung wieder aufgenommen, so dass bei dem Endvolumenstrom von 100 l/min nur noch minimale Spuren von Depositionen sichtbar bleiben [Auvinen, 2003]. Dieser Volumenstrom erzeugt in dem verwendeten 13 mm-Rohr etwa die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie sie bei der eingesetzten Konfiguration mit 8 mm Innendurchmesser herrschte.

In Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen, die die komplizierte und im Endeffekt nur experimentell fassbare Situation reflektieren, wird in der VDI-Richtlinie 2066-Blatt 1 „Messen von Partikeln“ darauf hingewiesen, dass Messunsicherheiten bei den aktuellen Probenahmemethoden nicht ausgeräumt werden können. Entsprechend sollen zwar die grundlegenden Probleme aufgezeigt werden, um zu einheitlichen Messungen beizutragen, konkrete Ansätze zur Abschätzung der auftretenden Partikelverluste werden aber nicht angegeben.

3.2 Entwicklung einer Hochtemperatur-Probenahmesonde

Zur Probenahme aus einem Verbrennungskessel wurde eine Verdünnungssonde gebaut, bei der der entnommene Probegasstrom innerhalb der Sonde sofort nach Entnahme verdünnt und auf $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 EU13) geteilt.

Die Sonde wurde als Doppelmantelsonde mit drei Kühlluftzufuhrleitungen ausgelegt. Der äußere Mantel dient dazu, die im Kessel aufgenommene Wärme abzuleiten und 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. Zusätzlich ist eine Proberohrheizung über eine anliegende Heizwendel vorhanden. Alle Dichtungen sind als Gleitdichtung bzw. als federbelastete Kegeldichtung ausgeführt, so dass Längenausdehnungen bei Veränderung der Temperatur der verschiedenen Rohre ausgeglichen werden. Eine etwas vereinfachte Skizze der Sonde zeigt Abbildung 23. In der Skizze sind die Heizung, die Einrichtung zum Verspannen der Sonde und das Pitot-Rohr nicht abgebildet.

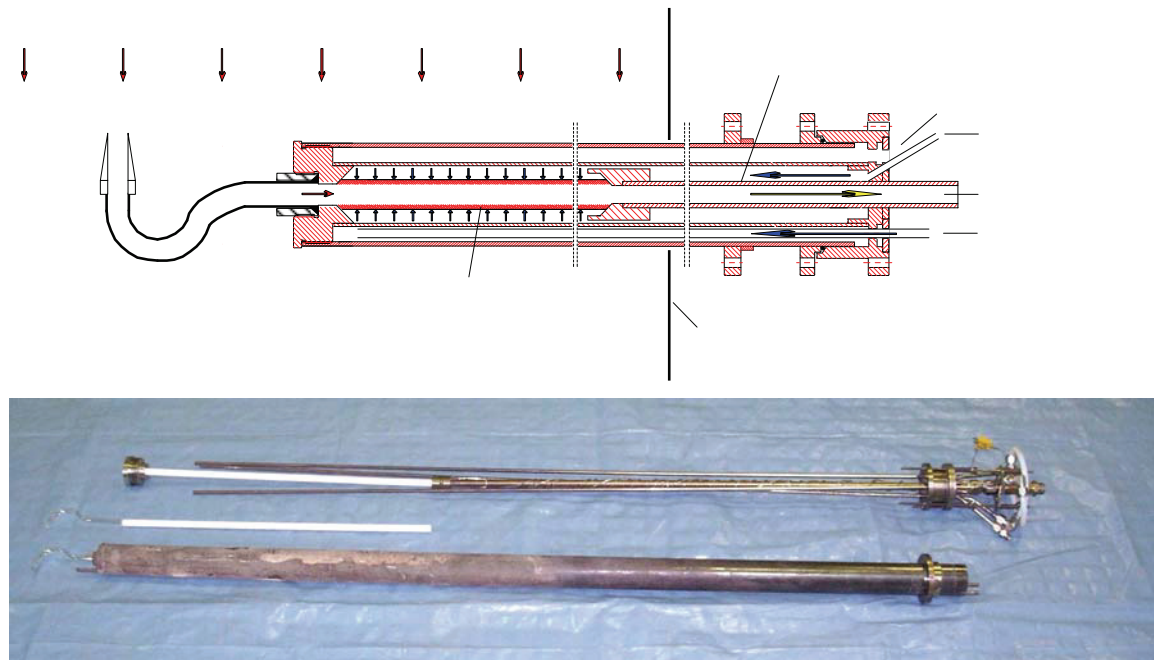


Abbildung 23: Oben: Vereinfachter Querschnitt durch die Probenahmesonde
Unten: Foto einer zerlegten Probenahmesonde. Zusätzlich sind ein zweiter Einlasskrümmer und ein zweites PTD abgebildet

Als Verdünnungsprinzip wurde die Verdünnung über ein poröses Keramik-Rohr (porous tube diluter, PTD) gewählt. Dieses Konzept hat sich bei der Untersuchung von Kraftfahrzeugabgasen (Dieselruß) bewährt und wurde auch im Vergleich mit anderen Probenahmesystemen an einer Verbrennungsanlage vorteilhaft getestet [Mikkanen, 2001]. Zudem neigt dieser Verdünnertyp weit weniger zur Verstopfung als Ejektorverdünner. Poröse Rohre werden auch bei der Probenahme von Atmosphären-Aerosolen von Flugzeugen aus eingesetzt, um die sich beim Abbremsen des einströmenden Probegases entstehenden Turbulenzen durch Absaugen über das poröse Rohr zu reduzieren [Wilson 2004].

Das poröse Rohr ist 450 mm lang, es besteht aus gesinterter Keramik (Al_2O_3) mit einem mittleren Porendurchmesser von $1,8 \mu\text{m}$ und einem Anteil an offenen Poren von 28-30 % (Herstellerangaben, siehe Abbildung 24). Die durch die Wände radial eintretende (Ver-

Verbre

dünnungs-) Luft verdünnt das angesaugte Aerosol schnell und homogen. Gleichzeitig erfolgt eine Abkühlung auf 300 °C. 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 Anforderungen nicht standhalten konnten.



Abbildung 24: 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 CO₂-Gehalte von Rohgas und verdünntem Gas gemessen. Für die CO₂-Messung im unverdünnten Abgas wird ein geringer Teilstrom über ein dünnes Rohr in der Probenahmesonde aus dem Kessel abgesaugt, gefiltert, getrocknet und in eine CO₂-IR-Messzelle geleitet. Das verdünnte Gas wird dem Gasanalysezweig entnommen, ebenso gefiltert und getrocknet und einer zweiten CO₂-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 sich 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 redu-

ziert die Sedimentation gröberer Partikel, ein Effekt, der durch die im Verlauf des porösen Rohrs steigende Strömungsgeschwindigkeit unterstützt wird.

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 [Davies 1968, Baron 2001]. Hierfür wurden Krümmer aus hitzebeständigem Quarzglas eingesetzt, die aus einem Stück gefertigt wurden.

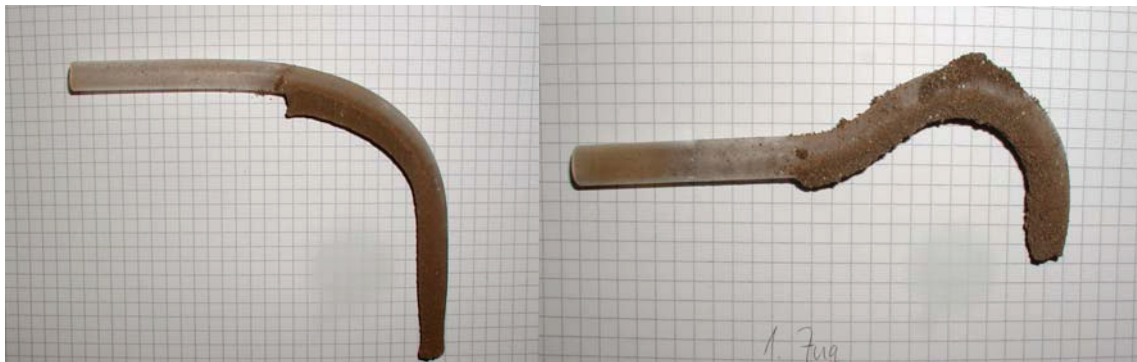


Abbildung 25: Quarzglaskrümmer nach dem Einsatz
links: 90°Einlasskrümmer nach Einsatz im zweiten Zug. Zu erkennen sind fest haftende, harte Beläge.
rechts: Schwanenhals-Einlasskrümmer nach Einsatz im 1. Zug. Außen anhaftend lockerer, grober Staub

Es wurden einfache 90°-Krümmer eingesetzt bei Zugangsmöglichkeit über Schauluken (2. Zug), da hier ausreichend Platz war, um den Krümmer trotz seines Überstandes einzuführen. Der Biegeradius beträgt 70 mm und der Abstand zur Einlassöffnung 25 mm (siehe Abbildung 25).

Im Falle von Normflanschen (1. Zug, 3. Zug, 4. Zug) mussten Schwanenhalskrümmer nach VDI-Norm eingesetzt werden, die eine etwas schlechtere Strömungsführung aufweisen als die 90°-Krümmer.

Die Verjüngung zur jeweiligen Einlassöffnung, der Düse, wird in einem ca. 15 mm langen Konus ausgeführt, um einen möglichst flachen Divergenzwinkel zu erzeugen. Der Düsen-saum ist nur leicht angespitzt; um "inlet lip effects" bei leichter Fehlstellung des Krümmers zu vermeiden, bleibt der Rand stumpf [Hangal 1990/1992, Baumgartner 1993]. 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 – aufgrund der im Bereich der Schmelzpunkte einiger Salze liegenden Temperatur dieser Messstellen eine erhöhte Klebrigkeit der Partikel erwartet wurde und damit erhöhte Depositionen.

Das Quarzglas wurde als Krümmermaterial trotz seiner elektrisch isolierenden Eigenschaften und seiner Bruchgefahr beibehalten, weil die Inertheit und optische Kontrollierbarkeit des transparenten Materials bei der Auswertung des Krümmerinhalts vorteilhaft gegenüber Edelstahl waren. Die Krümmen wurden nur für jeweils eine Messung eingesetzt und bis zur nasschemischen Analyse ihres Innen-Belages gelagert. In einigen Fällen erfolgte auch ein Aufbrechen der Krümmen und eine rasterelektronenmikroskopische Analyse der Oberflächen.

Im Allgemeinen wird die Sammeleffizienz ("sampling efficiency") eines Einlasskrümmers mit E_s beschrieben [Belyaev et al, zitiert bei Tufto 1982; Okazaki 1987]:

$$E_s = E_a \cdot E_e \cdot E_t \quad (3.1)$$

- E_s : Gesamt-Sammeleffizienz
- E_a : Ansaug-Effizienz
- E_e : Eintritts-Effizienz
- E_t : Transmissions-Effizienz

E_a ist eine Funktion der aerodynamischen, trägen und gravimetrischen Kräfte, die auf das Partikel beim Eintritt in die Einlassdüse wirken. Sie stellt das Verhältnis dar zwischen der Partikelkonzentration am Einlass und im ungestörten Rauchgas und soll durch isokinetisches Absaugen optimiert werden. E_e stellt das Verhältnis dar von der Partikelkonzentration, die die Eintrittsdüse passiert hat zu der Konzentration vor der Düse, ist also ein Maß für die Verluste am Düsenrand. E_t schließlich beschreibt die Transmission durch den Einlasskrümmer, die durch Ablagerungen vermindert wird.

Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Konzepte von Einlasskrümmern entworfen, die entweder noch vor der Umlenkung eine Verdünnungsoption (vgl. [Ciezki 1995/1996]) oder eine kontrollierte (größenfraktionierte) Partikelabscheidung (vgl. [McFarland 1979, Mikkanen 1999, Kim 2005]) integriert haben sollten. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Probleme in der Praxis und erster eigener Erfahrungen wurden diese Konzep-

te aber nicht weiter verfolgt, auch, um im Rahmen dieser Arbeit konsistente und vergleichbare Daten zu erhalten.

Die gesamte Probegasleitung der Sonde wird auf einer Temperatur von 300 °C gehalten, um den Taupunkt einiger Säuren auf Chlor- oder Schwefelbasis (bei etwa 180 °C) sicher nicht zu erreichen oder zu unterschreiten. 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 47). Entsprechend werden die im Bereich der Kesselwand und im Kesselhaus liegenden Sondenabschnitte von der Kühlluft 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.

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 zu erwartenden Entmischung des Aerosols auf der horizontalen Strecke verworfen [Pich 1972, 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 dem gewählten Volumenstrom des erst-verdünnten Probegases von 30 l/min (Normliter/min) eine Strömungsgeschwindigkeit v von

$$\begin{aligned} v = V/(t \cdot A) &= 0,03 \text{ m}^3/\text{min} \cdot 575 \text{ K}/273 \text{ K}/(60 \text{ s} \cdot (0,004 \text{ m})^2 \cdot \pi) \\ &= 21 \text{ m/s} \end{aligned} \quad (3.2)$$

- v: Strömungsgeschwindigkeit
 V/t: Volumenstrom
 A: Querschnittsfläche der Probenahmeleitung

und eine Flow-Reynoldszahl Re_f von

$$Re_f = \rho_g / \eta \cdot v \cdot d = 0,7 \text{ kg/m}^3 / 0,03 \text{ mPas} \cdot 21 \text{ m/s} \cdot 0,008 \text{ m} \\ = 3900 \quad (3.3)$$

- ρ_g : Dichte des Probegases
 η : Viskosität des Probegases
 d: Durchmesser der Probenahmeleitung

die somit oberhalb des Bereichs für laminare Strömungen ($Re_f = 2000$), allerdings noch unterhalb des Übergangs zu turbulenter Strömung ($Re_f = 4000$) liegt [Baron 2001]. Turbulente Strömung sollte vermieden werden, da sie zu verstärkter Abscheidung an den Probenahmeleitungen führt.

Die Verweilzeit des Aerosols im Proberohr der Sonde bleibt auf weniger als 50 ms begrenzt. Unter der vereinfachenden Annahme einer laminaren Strömung kann die Sinkstrecke mit der Stokeschen Gleichung abgeschätzt werden. Für ein von der Sedimentation repräsentativ betroffenes Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von 30 μm ergibt sich als Sedimentationsgeschwindigkeit v_{sed} :

$$v_{\text{sed}} = [8/3 (\rho_p - \rho_g) / \rho_g \cdot g \cdot d_p / C_D]^{1/2} \\ = [8/3 (2200 \text{ kg/m}^3 - 700 \text{ kg/m}^3) / 700 \text{ kg/m}^3 \cdot 10 \text{ m/s}^2 \cdot 0,00003 \text{ m} / 0,44]^{1/2} \\ = 0,027 \text{ m/s} \quad (3.4)$$

- ρ_p : Dichte des Partikels
 ρ_g : Dichte des Probegases
 d_p : Durchmesser des Partikels
 C_D : Drag Coefficient, für $Re > 1000$ gilt: $C_D = 0,44$

Die Sedimentationsgeschwindigkeit bezieht sich nur auf die Situation im Proberohr hinter dem porösen Rohr und bis zum Zyklon. Über die bereits abgeschätzte Flugdauer im Proberohr der Sonde bis zum Zyklon ergibt sich eine Sinkstrecke d_{sink} :

$$d_{\text{sink}} = 50 \text{ ms} \cdot 0,027 \text{ m/s} = 1,35 \text{ mm} \quad (3.5)$$

d. h., die Partikel der Grobfraction werden im Probenahmestrom ohne oder mit nur wenigen Wandberührungen in den Zyklon überführt.

Im porösen Rohr sollte die einströmende Verdünnungsluft zentrierend auf das Probegas und auf die groben Partikel wirken. Die genaue Charakteristik der Strömungsverhältnisse im PTD sind allerdings schwer zu beschreiben, da sich der Volumenstrom vom unverdünnt eingesaugten Rauchgas am Eingang des PTD (z. B. 5 l/min) über seine gesamte Länge bis zum verdünnten Probegas am Ende des PTD (z. B. 30 l/min) ändert.

Um eine elektrische Aufladung von Aerosolpartikeln und eine elektrostatisch bedingte Deposition der Feinfraction 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, V2A, Chrom-Nickel-Stahl, AISI-Norm 304) gefertigt, er war bis 600 °C einsetzbar. Für die zweite Sonde wurde ein zunderbeständiger Edelstahl (Werkstoff 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 Komponenten der Sonde gegeneinander abzudichten und das poröse Rohr bei Montage gegen Splintern an den Enden zu schützen.

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.

Damit auch bei sich ändernden Strömungsgeschwindigkeiten im Kessel isokinetisch abgesaugt werden kann, war in den Sondenkörper ein S-Pitot-Rohr integriert worden, dessen Öffnungen direkt neben der des Einlasskrümmers positioniert waren und eine kontinuierliche Messung der Strömungsgeschwindigkeit ermöglichen hätten sollen. In der Praxis wurden diese Messungen jedoch bald nicht mehr durchgeführt, weil sich die Messgenau-

igkeit als nicht aussagekräftig und die Nachsteuerung als zu träge erwies. Die Rohrleitungen wurden dann für die CO₂-Messung des Rauchgases verwendet.

3.3 Entwicklung eines Zyklons zur Abscheidung der Grobfraktion

Frühere Messungen ergaben, dass Partikel mit Durchmessern $\gg 10 \mu\text{m}$ im Rohgasaerosol in so großen Massenkonzentrationsanteilen vorkommen, dass eine genauere Untersuchung im Zusammenhang mit der aktuellen Fragestellung erfolgen sollte. Hierfür erschien ein auch in industriellen Anwendungen als Staubabscheider eingesetzter Fliehkraftabscheider, auch Zyklon genannt, am geeignetsten.

Zyklone sind konische Hohlkörper, in denen der tangential eintretende Gasstrom in eine spiralförmige Drehbewegung gebracht wird, wobei die gröberen Staubteilchen durch die Fliehkraft an die Wand geschleudert, durch die Reibung abgebremst und durch die Schwerkraft und die Strömung nach unten transportiert werden, während das Gas mit den feineren Partikeln den Apparat nach oben verlässt (Abbildung 26). Das Gas wird im Gegensatz zur Zentrifuge durch seine eigene Strömungsgeschwindigkeit und entsprechende konstruktive Gestaltung des Abscheiders in eine Drehbewegung versetzt. Die auf die Partikel wirkenden Zentrifugalkräfte beschleunigen diese radial nach außen. Sie werden dadurch vom Gasstrom getrennt, der nach innen geleitet und abgeführt wird.

Das tangential einströmende Gas bewegt sich auf Spiralbahnen in dem zylindrischkonischen Gehäuse nach unten, strömt entsprechend der Querschnittsverengung mit einer Radialkomponente in die Wirbelsenke der Zyklonachse und tritt anschließend axial in das von oben hereinragende Tauchrohr, durch das es den Zyklon verlässt. Je nach Größe und Staublast gelangen die abzuscheidenden Teilchen mehr oder weniger schnell durch die Fliehkrafteinwirkung an die Zyklonwand.

Zyklone können abweichend von der vertikalen Ausrichtung und auch bei höheren Temperaturen eingesetzt werden und ihr Abscheideverhalten bleibt im Betrieb konstant. Primär wird bei Zyklonen die Abscheideeffizienz betrachtet. Es kann aber auch die Trenngrenze berechnet und der Zyklon entsprechend so ausgelegt werden, dass nur die Partikelgrößen vom Gasstrom getrennt und gesammelt werden, so dass die Messbereiche nachfolgender Messgeräte kaum beeinflusst werden. Der an den Wänden abgeschiedene Staub wird durch die Gravitation und den Transport der Strömung in einer so genannten Catchbox gesammelt und kann der nachfolgenden Analytik ohne Verunreinigungen zugeführt werden.

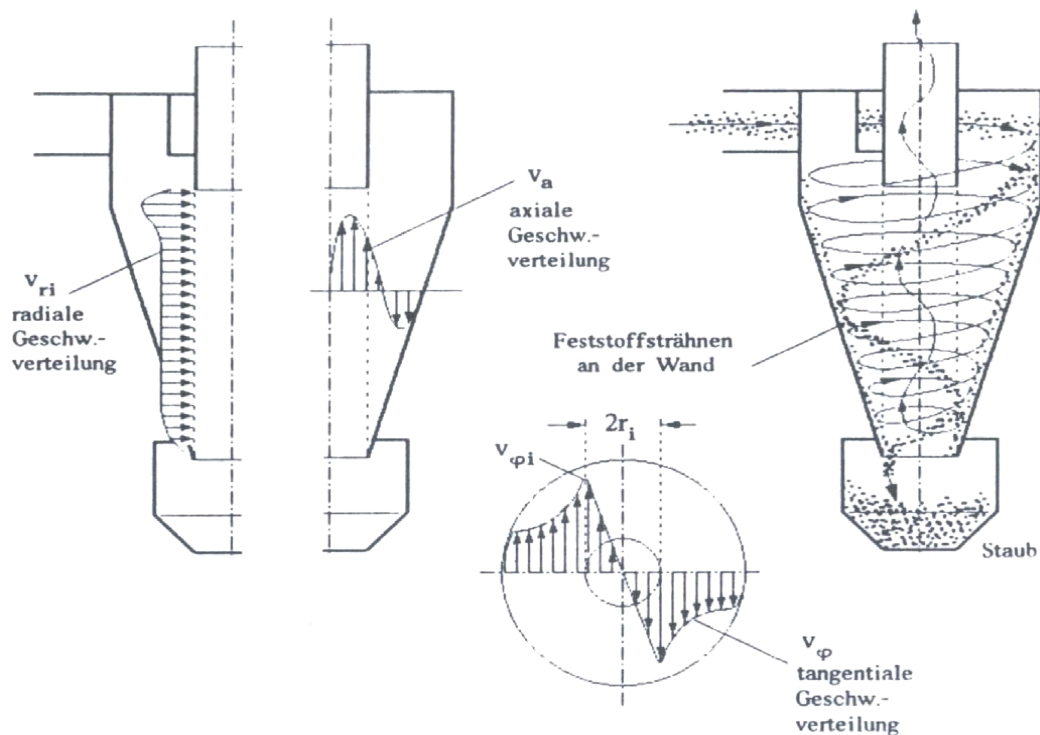


Abbildung 26. Schema eines Zyklons (Fliehkraftabscheiders) und der in ihm herrschenden Strömungsverhältnisse (aus [Petermann 2008])

Bei den Messungen der ersten drei Messkampagnen wurde die Grobfraktion mit einem Zyklon von Dekati gesammelt, dessen Trenngrenze mit etwa $10\ \mu\text{m}$ allerdings bereits im Messbereich der nachgeschalteten Messgeräte lag. Zusätzlich war er auf einen so kleinen Volumenstrom ausgelegt, dass der Gesamt-Volumenstrom aus der Probenahmesonde noch vor Eintritt in den Zyklon in Gas- und Partikelzweig getrennt werden musste, wodurch eine Störung der Strömung und eine Unsicherheit bzgl. der Aufteilung der groben Partikel in die beiden Teilströme erzeugt wurde. Aufgrund dieser Erfahrungen wurde nun angestrebt, einen beheizbaren Zyklon zu konstruieren, der bei Durchtritt des gesamten Volumenstroms der Probenahmesonde eine möglichst scharfe Trenngrenze bei $25\ \mu\text{m}$ aufweist. Dieser Zyklon kann dann auch direkt an die Probenahmesonde angeschlossen werden, so dass Partikelverluste durch die Probenahmeleitungen minimiert werden.

Eine Alternative könnten entsprechend weitmaschige Filter darstellen, die für Gesamtstaub-Probenahmen oder als letzte Stufe einer Abscheidekaskade ein geeignetes Mittel mit relativ geringem methodischem Aufwand darstellen. Allerdings verändert das Filter im Verlauf der Messung seine Strömungseigenschaften, hinzukommen blow-on und blow-off-Effekte, so dass nur eingeschränkt stabile Sammelbedingungen aufrechterhalten werden können. Das Filtermedium ist chemisch nicht neutral und auch die Qualität einer quantitativen Auswertung ist von ausreichend Filterinhalt abhängig, was wiederum im Widerspruch zur möglichst stabilen Sammelbedingung steht.

Für die Auslegung des Zyklons wurden folgende Kenndaten angenommen:

- Volumenstrom $\dot{V} = 30 \text{ l/min}$ ($1,8 \text{ m}^3/\text{h}$) bei $300 \text{ }^\circ\text{C} = 17,5 \text{ Normliter/min}$ ($1,1 \text{ m}^3/\text{h}$)
- Grenz-Korndurchmesser $d_G \geq 25 \text{ }\mu\text{m}$
- Dynamische Viskosität von Luft bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$: $\eta_{\text{Luft } 300^\circ\text{C}} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}$
- Dichte von Luft bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$: $\rho_{\text{Luft } 250^\circ\text{C}} = 0,6 \text{ kg/m}^3$
- Dichte des Staubs: $\rho_{\text{Staub}} = 2,5 \text{ g/cm}^3$

Der Grenz-Korndurchmesser d_G wird allgemein nach folgender Formel bestimmt [Dorfner 2004]:

$$d_G = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_{\text{Luft}} \cdot \dot{V}}{v_U^2 \cdot \Delta\rho \cdot 2\pi \cdot L}} \quad (3.6.)$$

v_U : Umfangsgeschwindigkeit

$\Delta\rho$: Dichtedifferenz von Luft zu Staubfracht

L : Länge vom Ende des Tauchrohrs bis zum Zyklonboden

Eine exakte Berechnung der Umfangsgeschwindigkeit ist von verschiedenen, real schwer bestimmbar Parametern abhängig und ergibt sich aus der Eintrittsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung von Eintrittsgeometrie, Reibungskoeffizienten von Luft und Staub mit den Wänden u. a.. Für die Dimensionierung des Zyklons wurde hierfür vereinfachend die Eintrittsgeschwindigkeit des Gases verwendet.

$$v_U = v_{\text{ein}} = v_{\text{aus}} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{D_T^2 \cdot \pi} = \frac{\dot{V}}{a \cdot b} \quad (3.7)$$

D_T : Tauchrohrdurchmesser

a : Breite des Eintrittsschlitzes

b : Höhe des Eintrittsschlitzes

Die Einhaltung bestimmter geometrischer Verhältnisse wirkt sich günstig auf eine möglichst steile Abscheidecharakteristik, d.h. eine möglichst scharfe Trenngrenze, aus [Muschelknautz 1970]:

- $S/D_T \approx 1 \pm 0,2$ (S : Tauchrohrlänge; D_T : Tauchrohrdurchmesser)
- $D/D_T \approx 2,25 \pm 0,25$ (D : Zyklondurchmesser)
- $H/D_T \approx 7,5 \pm 0,5$ (H : Zyklonhöhe)

Generell sollte darauf geachtet werden, den Tauchrohrdurchmesser eher klein und die Eintrittsgeschwindigkeit groß zu gestalten. Unter möglichst weitgehender Berücksichtigung der anzustrebenden geometrischen Verhältnisse ergaben sich aus den Möglichkeiten der herstellenden Werkstatt folgende Maße (Abbildung 27 und Abbildung 95 im Anhang):

- Zyklondurchmesser $D = 150 \text{ mm} = 2,62 D_T$
- Tauchrohr-Innendurchmesser $D_T = 57,3 \text{ mm}$
- Zuführung: $40 \times 66 \text{ mm}$ (Breite \times Höhe; entspricht einem Kreisdurchmesser von 58 mm)
- Tauchrohrlänge $S = 68 \text{ mm} = 1,19 D_T$
- Zyklonhöhe $H = 330 \text{ mm} = 100 \text{ mm}$ (Zylinder) + 230 mm (Konus) = $5,8 D_T$
- Konusdurchmesser (Boden): 72 mm

Der Zyklon wurde dreiteilig in Edelstahl mit polierten Innenwänden ausgeführt. Als Dichtmaterial für Catchbox und Deckel wurden aufgrund der hohen Betriebstemperatur Graphitdichtringe eingesetzt, die auf einem genuteten Ring mit 12 M6-Verschraubungen gleichmäßig angepresst werden.



Abbildung 27: Zyklon des Probenahmesystems

Aus den Maßen errechnete sich ein nomineller Grenz-Korndurchmesser von $24 \mu\text{m}$. Die *Trennkurve*, die über die Güte bzw. Schärfe der Trenngrenze Aufschluss gibt, lässt sich allerdings nicht mit den Formeln von [Muschelknautz 1970] berechnen. Das Abscheideverhalten wurde deshalb anhand von mikroskopischen Auswertungen der gesammelten Partikel der Catchbox überprüft und sowohl der Grenz-Korndurchmesser als auch eine

offenbar hohe Trennschärfe konnten im Rahmen der Messgenauigkeiten bestätigt werden.

Der Zyklon wird direkt an die Probenahmesonde angeschlossen (Abbildung 28) und 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 Catchbox-Inhalt wurde 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 wurden hinsichtlich ihrer Morphologie mit einem Transmissionsmikroskop charakterisiert und chemisch mit ICP-OES (Schwermetalle) und Ionenchromatographie (Anionen) analysiert.

Zu den Kompromissen der Auslegung des Meßsystems als Gesamtaerosol-Probenahme zählt, dass der Zyklon sehr groß dimensioniert werden musste, um bei der benötigten Durchflussmenge auf eine Trenngrenze ausgelegt werden zu können, die die Partikelfraktionen, die von den nachfolgenden Messgeräten analysiert werden sollten, möglichst nicht beeinträchtigt. Diese große Dimensionierung erzeugte, neben verlängerten Probenahmeleitungen, eine große Wandfläche und damit höhere Verluste und Verunreinigungsrisiken, nicht nur für die abgeschiedene Grobfraktion. Etwaige, fragile Agglomerate der Grobfraktion sind mit dieser Methode kaum konservierbar, zusätzlich sind in einem Zyklon im Allgemeinen unterschiedliche, schwer quantifizierbare Effekte (z. B. Agglomeration und Wirbelungen, Druckabfall, etc.) zu erwarten [Ho 2005].

3.4 Probegas-Führung

Bei der technischen Umsetzung des Probenahmesystems (Abbildung 28) sind eine Reihe von Maßnahmen notwendig (vgl. Erfahrungsbericht von [Christensen 1998]), auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Sämtliche Probenahmeleitungen und -Verbindungen sind elektrisch leitend, möglichst kurz, gerade und mit einheitlichem Querschnitt gestaltet worden, Rohrverbindungen wurden dicht, inert, nutfrei und jeweils temperaturgleich mit dem Probegas ausgeführt [Reime 2004/2007]. Notwendige Umlenkungen wurden in möglichst großen Biegeradien vollzogen. Entsprechend verlässt das vorverdünnte und grobentstaubte Rohgas 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 (Bild des selbst-entworfenen, isokinetischen Teilers im Anhang, Abbildung 94). 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 Hauptstrom wird 40 mm hinter dem Eingang des Röhrchens für den Partikelzweig durch eine horizontale Leitung mit justierbarem Volumenstrom abgesaugt und in einem zweiten Zyklon weiter entstaubt.

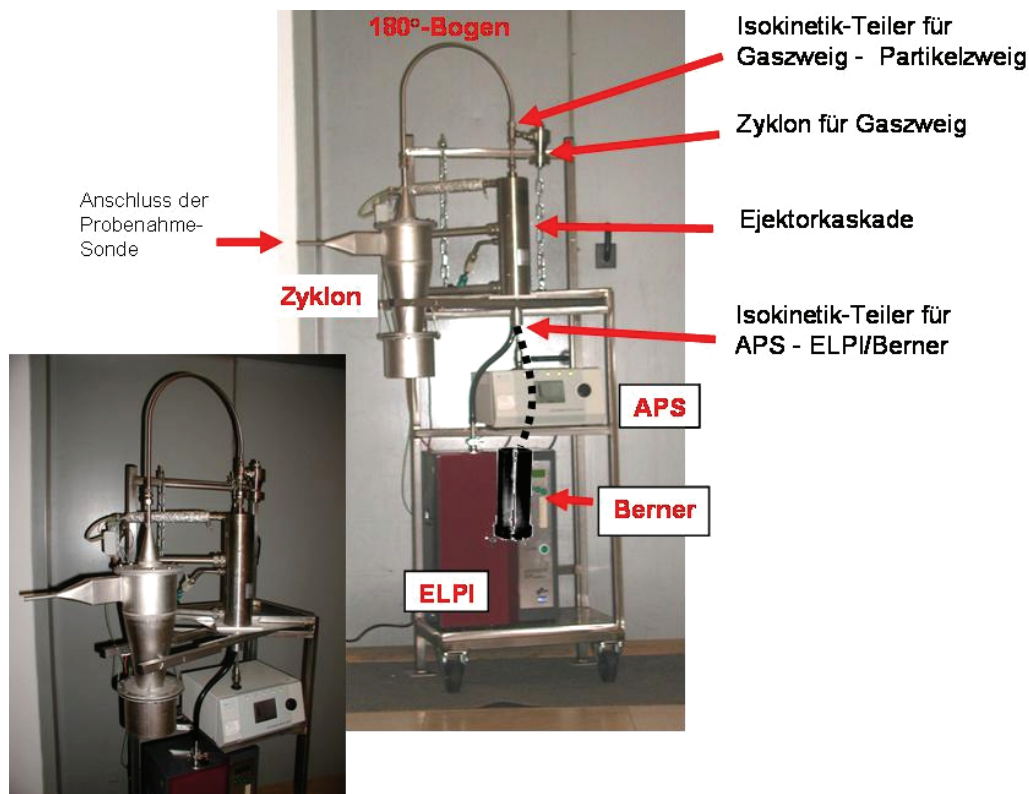


Abbildung 28: Aufbau des Probenahmesystems in einem höhenverstellbaren Gestell.

Alle Komponenten sind in ihrer Position zueinander fixiert. Der Hauptzyklon ist auf einer Gabel drehbar gelagert, wodurch der direkte Anschluss an die Probenahme-sonde ermöglicht wird. Unter der Ejektor-Verdünnungskaskade misst nach gerader Verbindung der APS permanent. Zusätzlich wird abwechselnd mit dem ELPI oder dem Berner-Niederdruckimpaktor gemessen.

Ein im Hauptstrom abgezwigter 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) eingesetzt. Die optische Länge der Küvette betrug 5 m (nach Defekt und Austausch 2 m). Damit las-

sen sich im Abgas die Hauptkomponenten Wasser und CO₂ auf wenig empfindlichen Wellenlängen noch gut erfassen, während für die Messung von Spurenhaltsstoffen ausreichend Empfindlichkeit besteht. Der Hauptstrom des verdünnten Gases wurde nach Trocknung durch Kondensation mit einer Drehschieberpumpe abgesaugt.

Der für die Partikelanalyse bestimmte Teilstrom wird in einem zweistufigen Ejektorverdünner (je um 1:10) insgesamt um den Faktor 100 verdünnt. Die erste Ejektorstufe 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 29).

Das Probenahmesystem wird bis zum Übergang in die zweite Ejektor-Verdünnungsstufe unter Vermeidung von Kaltstellen, um thermophoretische Abscheidungen zu minimieren, auf 300 °C geheizt. Für die Vorwärmung der beiden auf 300 °C vorgeheizten Verdünnungsluftströme – am porösen Rohr der Probenahmesonde und bei der ersten Ejektorstufe – wurde ein Heizsystem basierend auf Heizpatronen (Fa. Watlow) eingesetzt.

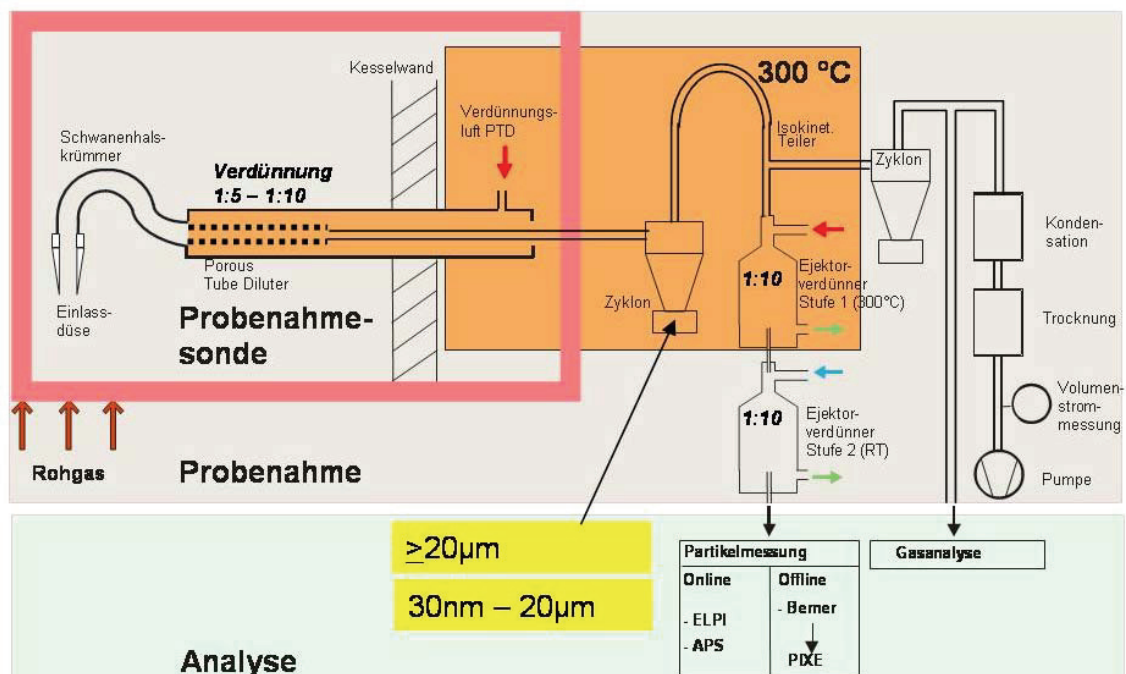


Abbildung 29: Schema des kompletten Probenahmeaufbaus

3.5 Messgeräte zur Analyse der Partikelgrößenverteilung

3.5.1 ELPI

Der ELPI (Electrical Low Pressure Impactor, Dekati Oy, Finnland; [Keskinen 1992]) ist ein auf dem Prinzip eines Niederdruckimpaktors beruhendes online-Messgerät, das die mit einem Aerosol einströmenden Partikel in einer Chargerammer definiert elektrisch lädt, bevor diese in eine Impaktor-Kaskade zur größenfraktionierten Abscheidung gelangen. Die bei der Impaktion der geladenen Partikel auf den 12 Impaktionsstufen abfließende Ladung wird gemessen und online zur Partikelanzahlkonzentration im Bereich 30 nm – 12 µm umgerechnet.

Das Prinzip der Größenfraktionierung durch Impaktion von Partikeln beruht auf der unterschiedlichen Trägheit der Partikel, die direkt mit der Dichte und dem Durchmesser der Partikel zusammenhängt [Hinds 1999]. In einem Impaktor wird der Aerosolstrom durch eine Düse beschleunigt und auf eine dahinter befindliche flache Platte gerichtet. Durch diese Impaktionsplatte entsteht bei den Stromlinien des Flusses eine 90°-Umlenkung. Partikel, deren Trägheit einen bestimmten charakteristischen Wert überschreitet, können den Stromlinien nicht folgen und impaktieren auf der Platte. Kleinere Partikel folgen den Stromlinien, haben demzufolge keinen Kontakt mit der Prallplatte und verlassen weiterhin luftgetragen den Impaktor (Abbildung 30).

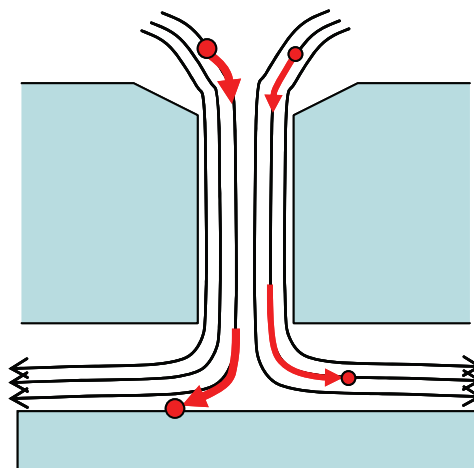


Abbildung 30: Prinzip der Impaktion von Partikeln in Impaktoren

Idealerweise besitzen Impaktoren eine stufenförmige Abscheidetkurve. In der Realität sind diese Kurven jedoch s-förmig, können aber durch die Wahl der geometrischen Parameter dem Idealfall recht gut angenähert werden. Die Partikelgröße, bei der 50% der Partikel

auf der Platte abgeschieden werden, heisst Abscheidekante des Impaktors. Ein gewisser Prozentsatz an Partikeln mit kleinerem Durchmesser wird auf der Impaktionsplatte abgeschieden, während ein geringer Prozentsatz an größeren Partikeln den Impaktor verlassen kann (Abbildung 31). In Kaskadenimpaktoren sind nun mehrere solche Stufen mit verschiedenen Abscheidekanten hintereinander geschaltet, so dass sich das Aerosol in verschiedenen Größenbereichen abscheiden lässt.

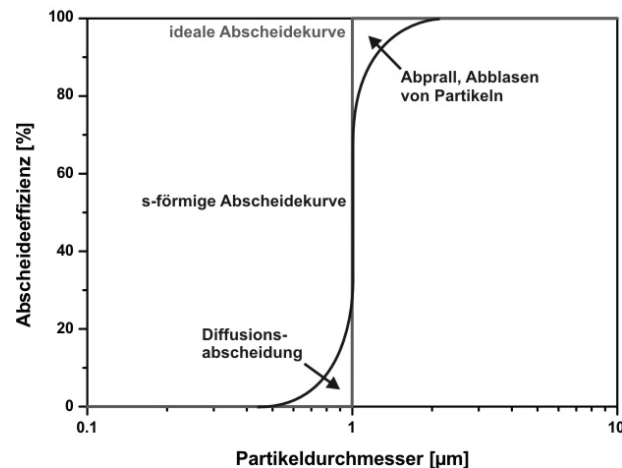


Abbildung 31: Abscheidekurve einer Impaktorstufe, bei der es durch Abprallen von größeren Partikeln und Diffusionsabscheidung von kleineren Partikeln zu einer s-förmigen Kurvenform kommt

Der entscheidende Vorteil des ELPI besteht darin, dass die Größenverteilung der Partikel on-line bestimmt werden kann. Das Probenaerosol wird in dem Gerät zuerst durch einen unipolaren Coronacharger geleitet. Die Coronaentladung erzeugt Ionen, die über Stoßprozesse ihre Ladung an die Partikel abgeben. Die so geladenen Partikel werden dann je nach ihrer Größe auf den Impaktionsstufen des ELPI abgeschieden. Die einzelnen Stufen sind elektrisch voneinander isoliert. Die mit den Partikeln abgeschiedene Ladung wird über ein sehr empfindliches Mehrkanalelektrometer in Echtzeit abgenommen. Das Stromsignal jedes einzelnen Kanals ist der Anzahl der abgeschiedenen Ladungen direkt proportional. Über bekannte Eigenschaften sowohl des Impaktors als auch des Chargers (Ladungseffizienz der Partikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße) kann die Größenverteilung des Aerosols berechnet werden (Abbildung 32).

Während die Impaktion durch die jeweiligen aerodynamischen Durchmesser der Partikel bestimmt wird, ist die Ladeeffizienz vom Mobilitätsdurchmesser der Partikel abhängig, so dass die vom ELPI ausgegebenen Partikelverteilungen keinen rein aerodynamischen Partikeldurchmesser darstellen. Dieser Kompromiss bzgl. der Messmethode führt bei einer Ab-

weichung der Partikel von der Einheitsdichte zu Messfehlern, welche – genauso wie Fehler, die durch Diffusionsdeposition kleiner Partikel auf den oberen Stufen, sowie durch Bild- und Raumladungen entstehen – durch relativ komplexe und nur annähernd allgemein gültige Korrekturalgorithmen kompensiert werden [Maricq 2006]. Die eigene Erfahrung mit dem ELPI hat gezeigt, und auch die bereits umfangreiche Literatur (z. B. [Maricq 2000, Marjamäki 2000, Guijk 2001]) berichtet, dass der ELPI primär im Bereich etwa $< 2 \mu\text{m}$ quantitative Aussagen generiert, weswegen das Gerät nur noch im Bereich $30 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$ eingesetzt wurde.

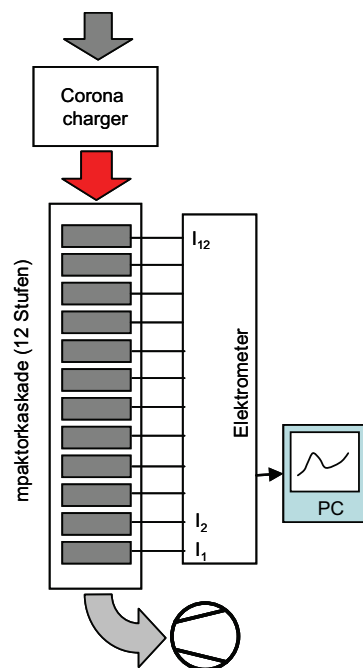


Abbildung 32: Funktionsprinzip des ELPI. Partikel werden geladen und auf den Impaktionsstufen abgeschieden. Die Ladung wird über Elektrometer abgenommen und in eine größenfraktionierte Anzahlverteilung umgerechnet.

Der aerodynamische Durchmesser ist eine übliche Größe in der Aerosolphysik und entspricht dem Durchmesser eines luftgetragenen Partikels mit Dichte 1, das bei Standardbedingungen die gleichen aerodynamischen Eigenschaften wie das analysierte Partikel aufweist [Hinds 1999]. Sehr dichte Partikel und daher mit großer Masse bei relativ kleinem geometrischem Durchmesser weisen einen größeren aerodynamischen Durchmesser auf als Partikel gleicher geometrischer Größe bei gleichzeitig geringer Dichte.

3.5.2 APS

Der APS (Aerodynamic Particle Sizer, Model 3320, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) charakterisiert ein Aerosol bzgl. Anzahl- und Massenkonzentrationsverteilung im Bereich von 0,58 – 20 μm . Sein Messprinzip beruht auf der Beschleunigung einzelner Partikel in einem Strömungskanal und anschließender Bestimmung der erreichten Geschwindigkeit, gehört also zu den Flugzeitspektrometern und misst den aerodynamischen Partikeldurchmesser [TSI 1998].

Die Partikel werden in dem Gerät durch seitlich zugeführte partikelfreie Schleierluft auf das Zentrum des Probenluftstromes fokussiert. Der Luftstrom wird über eine Düse beschleunigt (typischerweise auf Geschwindigkeiten $> 100 \text{ m/s}$). Die Partikel, die auf das Zentrum des Luftstromes fokussiert sind, werden durch die sie umgebenden Luftmoleküle über Stoßprozesse ebenfalls beschleunigt. Kleine Partikel mit aerodynamischen Durchmessern kleiner 0,3 μm werden aufgrund ihrer geringen Trägheit auf annähernd die gleiche Geschwindigkeit wie die Luftmoleküle beschleunigt und verlassen die Düse mit fast derselben Geschwindigkeit wie die umgebende Luft. Große Partikel werden weniger stark beschleunigt und verlassen die Düse mit einer von ihrer Trägheit abhängigen Endgeschwindigkeit, die kleiner als die Gasgeschwindigkeit ist. Die Trägheit der Partikel ist dabei von ihrer Dichte und geometrischen Größe abhängig. Große, dichte Partikel weisen wegen ihrer hohen Trägheit geringere Endgeschwindigkeiten auf. Die beschleunigten Partikel gelangen hinter der Düse in eine optische Kammer, in der eine Geschwindigkeitsmessung vorgenommen wird. In dieser Kammer passiert der Aerosolstrom zwei fokussierte Laserstrahlen im Abstand von 100 μm . Durch die Aerosolpartikel gestreutes Licht wird durch einen elliptischen Spiegel auf einen Photodetektor fokussiert, der die Lichtpulse in elektrische Signale umwandelt und so die Geschwindigkeit der einzelnen Partikel bestimmt (Abbildung 33).

Der Größenbereich, der mit dem APS erfasst werden kann, reicht von 0,58 bis 20 μm , wobei aufgrund der Effizienz der Lichtstreuung verlässliche Werte für Anzahlkonzentrationen nur bis zu einer minimalen Größe von 0,8 μm angenommen werden können. Die aufgenommenen Flugzeiten werden intern gespeichert und über die Kalibrierung umgerechnet, so dass Partikelanzahlen zwischen 0,58 und 20 μm in insgesamt 52 Größenklassen (logarithmische Skala) ermittelt werden können.

Mit dem APS ist eine sehr hohe Zeitauflösung möglich, komplette Größenverteilungen im gesamten Messbereich können im Prinzip jede Sekunde ermittelt werden. Aufgrund statistischer Schwankungen wird jedoch normalerweise eine Akkumulation der Partikelgrößen über längere Zeiträume durchgeführt (5 Sekunden bis mehrere Minuten). Diese Messzei-

ten sind hierbei von der vorhandenen Anzahlkonzentration abhängig. Bei geringen Anzahlkonzentrationen wie im Umweltaerosol sind längere Messzeiten zu bevorzugen. Die Messergebnisse werden online auch graphisch dargestellt. Die höchste Messgenauigkeit besitzt das Gerät im Bereich 1 - 10 μm , es erzeugt allerdings keine Partikel-Substrate, die weiteren Analysen zugeführt werden könnten.

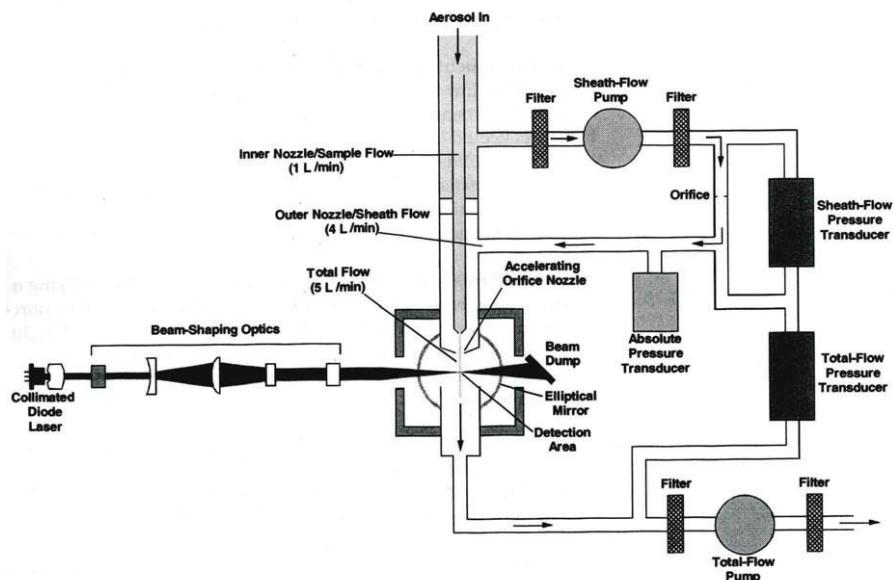


Abbildung 33: Funktionsprinzip des APS [TSI 1998]

3.5.3 Berner-Niederdruckimpaktor

Zur relativen, chemischen Analyse der bei den Messungen generierten, größenfraktionierten Substrate wurde die protoneninduzierte Röntgenemission (proton induced x-ray emission – PIXE) des Instituts für Strahlenschutz (ISS) des Helmholtz Zentrums eingesetzt (siehe 3.5.3.1). Um die PIXE-Analytik unter möglichst optimierten Bedingungen einsetzen zu können, wurde der Berner-Niederdruckimpaktor als zusätzlicher Partikel-Klassierer eingesetzt, da die Auswerteroutine des ISS auf dessen Substrate abgestimmt ist. Seine Impaktorstufen deponieren die Partikelfracht großflächiger als der ELPI. Zudem sind die Düsen der Impaktorstufen stets auf einem Lochkranz mit gleichem Durchmesser radialsymmetrisch angeordnet, so dass die Substrate – auf Trommeln aufgespannt – so unter dem fixierten PIXE-Strahl rotieren können, dass dabei die gesamte Probe abgefahren werden kann.

Der Berner-Niederdruckimpaktor [Berner 1976] nutzt – wie eine Reihe weiterer etablierter Niederdruckimpaktoren (Andersen-Impaktor [Vaughan 1989], Johnas-Impaktor [John 1999]) – das Impaktionsprinzip aus, um über eine Kaskade von Impaktionsstufen eine

logarithmisch aufgeteilte Trennung von Partikeln nach ihrem aerodynamischen Durchmesser zu erreichen. Dabei wird das Aerosol durch Düsen gesaugt, unter denen in definiertem Abstand Prallplatten diejenigen Partikel abfangen, die aufgrund ihrer Trägheit, der erzwungenen Umlenkung des Aerosolstroms nicht mehr folgen können. Das eingesetzte Modell arbeitet mit einem Saugvolumen von 30 l/min, das über eine kritische Düse am Ausgang des Impaktors konstant gehalten wird und scheidet Partikel zwischen 62,5 nm und 10 µm auf 8 Impaktionsstufen ab. Größere Partikel können im Allgemeinen über Umlenkungen nicht mehr geführt werden und kleinere Partikel lassen sich über Umlenkungen nicht mehr definiert abscheiden, wobei die untersten Impaktionsstufen – der Feinfraktionen < 100 nm – bereits einen hohen Anteil an Diffusionsabscheidung und damit auch an Verlusten aufweisen [Hillamo 1991/1999, Howell 1998, Wittmaack 2003]. In einer Vergleichsstudie wurde dem Berner-Impaktor das neutralste Abbildungsvermögen der getesteten Niederdruckimpaktoren bescheinigt [Kauppinen 1992].

Gemeinsam mit dem ISS wurde durch Tests während der dritten Messkampagne ein Polypropylen mit einer Stärke von 8 µm als optimal geeignetes Material für die Substratfolien ermittelt. Zugleich wurde in Versuchen anhand der erhaltenen Spektren und der Masseverteilung festgestellt, dass eine Besprühung der Substratfolien mit einem speziellen Haftöl (Apiezon-L, Dekati Oy) eine deutliche Reduzierung von Verblasungseffekten gegenüber unbehandelten Folien erzielt, weshalb diese Vorbereitung der Substratfolien beibehalten wurde.

Der Johnas-Impaktor, der mittels einer PM10- und einer PM2.5-Impaktionsstufe sowie eine Filterstufe für die Feinfraktion die gängige Partikel-Größenfraktionierung im Umwelt-aerosolbereich abbildet, wurde als einfache Zusatzmessung für eine Gesamtstaub-Probenahme mit Einsatz direkt an der Probenahmesonde diskutiert. Letztendlich wurde er jedoch nicht eingesetzt, unter anderem, da sich eine horizontale Ausrichtung während der Messung nicht empfiehlt, weil die groben Partikel von der Impaktionsplatte fallen und zu den kleineren Fraktionen verschleppt werden. Das Backup-Filter wächst bei hoher Probegas-Beladung schnell zu, so dass der Ziel-Volumenstrom ständig kontrolliert und nachgeregelt werden muss bzw. nicht lange gehalten werden kann. Der hohe Wassergehalt des Rauchgases hätte auch hier, zur Verhinderung von Kondensationen, eine weitere Verdünnung notwendig gemacht, wodurch wiederum nur ein Teilgasstrom analysiert und das endgültige System ebenfalls relativ komplex worden wäre. Und auch die gewonnenen Filtersubstrate sind kaum quantitativ auswertbar und eignen sich, aufgrund des Si-Gehaltes des Filtermaterials, nicht für eine Si-Bestimmung im Rauchgas.

3.5.3.1 PIXE als Analysemethode für Berner-Substrate

Beim PIXE-Verfahren wird die belegte Substratfolie mit hochenergetischen Protonen bestrahlt, wodurch die Atome in der Probe zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt werden.

PIXE ist bei einer hinreichend geringen Beladung von Analyse-Substrat eine quantitative Messmethode, mit deren Hilfe – 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 des Berner-Impaktors unter dem fest fokussierten Protonenstrahl rotiert. Der Durchmesser des Protonenstrahls kann dabei auf den der Probenhäufchen abgestimmt werden. Auf diese Weise überstreicht der Protonenstrahl nahezu die gesamte Probenmenge einer Substratfolie (z.B. auch [Kauppinen 2000]).

Bei der Bewertung der quantitativen Aussagefähigkeit der Bernersubstrate ist allerdings zu berücksichtigen, dass bereits die Beladung der Substrate nur annähernd den theoretischen Vorhersagen zur Auslegung des Berner-Niederdruckimpaktors folgt. Wittmaack et al haben hierzu aufgezeigt, dass es sowohl auf den Impaktor-Prallplatten zu zusätzlichen Ringen um die Beladungszentren, als auch im Bereich der Düsen und auf der Rückseite der Düsenplatte zu sekundären Depositionen kommt, die nicht in der Theorie des Impaktors vorgesehen sind und als Artefakte angesehen werden müssen [Wittmaack 2003-1]. Ebenso wird von Vergleichsmessungen mit Filtern berichtet, bei denen der Berner bei einer PIXE-Messung signifikant höhere Beladungen aufwies als die Filter, bei einer anderen PIXE-Messung die Filter um etwa den Faktor 5 höher beladen waren als der Impaktor [Wittmaack 2003,2]. Es wurde deshalb vermieden, die chemischen Analysen auch quantitativ in der Massenkonzentrationsdarstellung einzusetzen, da der Vergleich mit den ELPI-Ergebnissen Unterschiede in der Ausprägung und Lage der Massenkonzentrationsmaxima aufzeigte (vgl. auch [Wang 2007]).

Die gute Vergleichbarkeit von ICP-OES und PIXE-Analytik wurde in einer vergleichenden Studie bestätigt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die beiden Methoden

auch relative Aussagen der unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen zulassen [Menzel, 2002].

3.5.4 Einlasskrümmen als Probenahmeinstrument

Die Einlasskrümmen wurden als weiteres Sammelinstrument eingesetzt, weil sich bald zeigte, dass sich dort ein nicht zu vernachlässigender Anteil der gesammelten Gesamtmasse deponierte, dessen Menge stark von der Temperatur abhing und damit die Haftigenschaften bzw. Klebrigkeit der Partikel widerspiegeln konnte.

Der Belag in den Einlasskrümmen wurde mit Wasser gelöst und seine Masse durch Wägung des Einlasskrümmers bestimmt. Zur Bestimmung der Anionen wurden die Proben in wässriger bzw. salpetersaurer Phase sequentiell aufgeschlossen und anschließend mit einem DIONEX DX 100-Ionenchromatographen bestimmt. Der Schwermetallgehalt wurde mit einem ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma – optisches Emissionsspektrometer) analysiert.

Abbildung 34 stellt die eingesetzten 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 groben Partikeln bestehen.

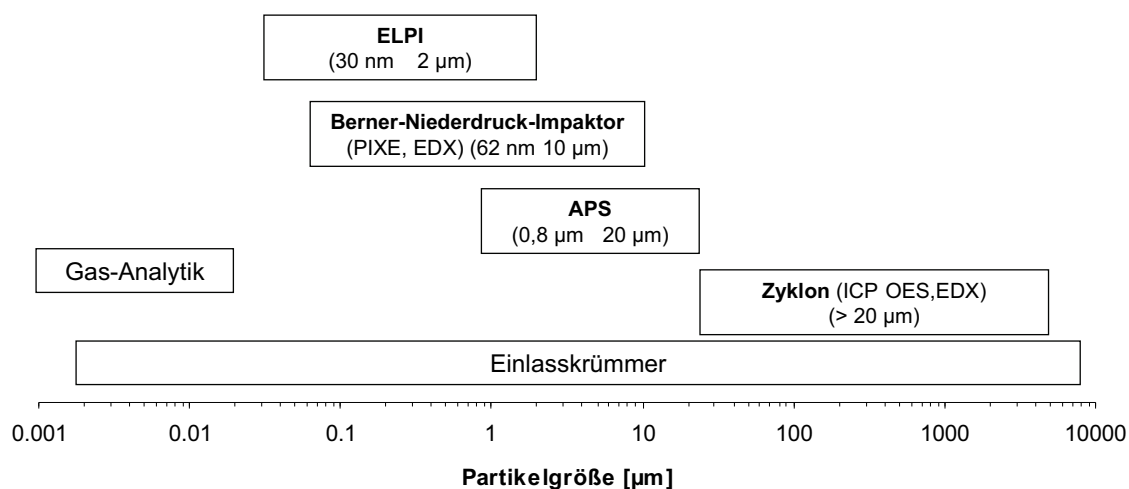


Abbildung 34: Messbereiche der eingesetzten Analyseverfahren

3.6 Ablauf und Auswertung einer Messung

Eine Messung hat eine Gesamtdauer von etwa 35 Minuten und läuft nach folgendem Schema ab:

- Positionieren der Probenahmesonden im Kessel und Konnektieren mit dem Messsystem
- Aufheizen des Systems auf 300 °C. Während dieser Phase wird die Probenahmesonde mit Verdünnungsluft beschickt (5,5 l/min), jedoch kein Gas bzw. nur die Menge des Ejektorverdünners (4,5 l/min) abgesaugt, so dass Verdünnungsluft durch den Einlasskrümmer in den Kessel strömt und kein Rauchgasaerosol eindringen kann.
- Start der Messgeräte ELPI und APS
- Start des Absaugens mit definiertem Absaugevolumen (= Startpunkt der Zyklonmessung)
- Messung. Nach ca. 5 Minuten fehlerfreien und stabilen Messens (Kontrolle über online-Anzeigen von APS und ELPI): Wechsel von ELPI auf BLPI (ohne dabei die Haupt-Absaugung oder APS-Messung zu unterbrechen).
- Berner-Messung: 20 Minuten. Dabei Kontrolle der Messstabilität über APS-Anzeige.
- Nach BLPI-Messung: Rückwechsel von BLPI auf ELPI
- ELPI-Messung (ca. 5 Minuten).
- Ende der Messung. Der APS läuft auch noch kurze Zeit weiter, wenn kein Rauchgas mehr gesaugt wird, um die Messzeit des Zyklons zu dokumentieren.

Die beiden durch die BLPI-Messung getrennten Phasen der ELPI-Messung werden bei der späteren Auswertung in ihrer Amplitude verglichen, um zusätzlich zu den APS-Messungen überprüfen zu können, ob die Messung stabil lief. Der ELPI wurde in maximaler Auflösung und mit einer Taktung von einer Sekunde betrieben, der APS generiert in jeweils 5 Sekunden eine Partikelgrößenverteilungskurve. Über die CO₂-Vergleichsmessung von Rauchgas und verdünntem Gas werden die realen Verdünnungsverhältnisse während der Messung errechnet und gehen in alle Auswertungen ein. Für die Auswertung des ELPI wurden aus den ELPI-Daten stabil verlaufene Messphasen von 3-5 Minuten gewählt und gemittelt, beim APS wurden bis zu 20 Minuten in eine Auswertung einbezogen.

Zeitliche Schwankungen der Partikelkonzentrationen im Rauchgas waren erwartet worden, weswegen das Konzept der Synchronmessungen verfolgt wurde. Bei den Auswertungen

der Messungen stellte sich heraus, dass der anfängliche Ansatz, nur Synchronmessungen auszuwerten und den Gesamtverlauf über die Züge des Kessels über einen Abgleich der Messungen des Referenzzuges zu generieren, in der Praxis nicht umsetzbar war: Zum einen waren die chemischen Zusammensetzungen im Verlauf der Messungen nicht mehr konsistent, da vor allem die weniger häufigen Elemente nicht bei jeder der zeitlich oft weit auseinander liegenden Messungen in ähnlicher Konzentration auftraten. Gleichzeitig waren die Messungen so zeitaufwändig, dass sich die Anzahl der in die Auswertung eingegangenen Synchronmessungen auf je zwei Messungen im 1. Zug und 4. Zug und 4 Messungen im 3. Zug – mit der jeweiligen Messung im Referenzzug, dem 2. Zug – beschränkte, so dass die aufgrund der geringen Zahl von Messungen erzielbare Statistik für die aufgetretenen Schwankungen nicht ausreichte.

Die Methode der Synchronmessungen konnte damit ansatzweise die Schwankungen im Betrieb der Anlage (insbesondere Änderungen im Brennstoff und Feuer) dokumentieren und die Relationen der Züge zueinander stabilisieren. Die teilweise vorhandenen, wechselnden Verhältnisse der Messdaten der Züge zueinander während einer Messung wiesen darüber hinaus noch auf Schwankungen in der Rauchgas-Strömung oder Messfehler hin, die nur über die Anzahl der Messungen und eine sicherere Statistik greifbar würden. Soweit die erreichte Messgenauigkeit eine Beurteilung zuließ, schienen jedoch keine größeren Schwankungen beim Messsystem während der acht Messungen aufgetreten zu sein.

Die Partikelverteilungen der einzelnen Messungen ließen auch keinen Schlüssel für einen sicheren Abgleich der Messungen aufeinander erkennen. Auf Basis der vorliegenden Messdaten erschien es deshalb nicht sinnvoll, die Messdaten für die Gesamtdarstellung der Massenkonzentrationen der Züge in irgendeiner Weise aufeinander anzupassen oder zu verändern. Der stabilisierende Effekt der Synchronmessungen blieb dabei insofern erhalten, als die entstehenden Mittelwerte nur auf Messungen aus den synchronen Messungen beruhen.

Deshalb wurden die vorgestellten Ergebnisse auf Basis jeweils aller verfügbaren Messungen und ohne eine Veränderung der gemessenen Daten generiert, wodurch auch eine bessere Statistik für die gering konzentrierten bzw. stärker schwankenden Elemente erreicht wurde.

Ein Vergleich der Streubreiten der mittleren Zusammensetzung über alle Messungen mit den Streubreiten aus ausschließlich zeitgleichen Messungen (Synchron-Messungen) lieferte vergleichbare Ergebnisse (vgl. Abbildung 97 und Abbildung 98 im Anhang). Dies ergibt

sich auch daraus, dass stets ausschließlich Datenpaare von Synchronmessungen eingeschlossen wurden.

Die chemische Analytik lieferte Daten zur Absolutmenge und Konzentration der Elemente S, Cl, Al, Si, Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Pb, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, P, Br und V für den Partikelgrößenbereich von 62,5 nm (unterste Trenngrenze des Berner-Niederdruckimpaktors) bis ca. 3 mm (oberste Siebfraktion des Zyklons). Der Sauerstoff-Gehalt der jeweils (primär) als Oxide vorliegenden Elemente (S, Cl, Al, Si, Mg, Ca, Fe, Zn, Pb, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, P) wurde wie folgt errechnet:

$$Oxidgewicht = Elementgewicht \left(1 + \frac{\left(\frac{Molgewicht}{Wertigkeit} \right)_{Sauerstoff}}{\left(\frac{Molgewicht}{Wertigkeit} \right)_{Element}} \right) \quad (3.8)$$

$$(Mol-gewicht/Wertigkeit)_{Sauerstoff} = 16/2$$

Der Gesamtanteil der weniger häufigen und für die Fragestellungen nicht relevanten Elementen der Analyse (Al, Mg, Fe, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, P, Br, V), sowie der errechnete Sauerstoffanteil der als Oxide vorliegenden Elemente wurde in den Graphen zusammengefasst und mit „Rest“ bezeichnet.

Die größenfraktionierte, chemische Analyse des Zykloninhalts wurde für jeden Zug jeweils einmal durchgeführt. Die Analyse der 6 Siebfraktionen konnte nur erfolgen, wenn die Siebeinwaagen ausreichend groß für eine chemische Analytik waren.

3.7 Labor- und Vergleichsmessungen des Probenahmesystems

3.7.1 Vergleichsmessung mit einer Quarzglassonde

In einer frühen Phase des Projektes wurden Versuche mit einer Quarzglas-Sonde zur Hochtemperatur-Probenahme durchgeführt und diese Sonde wurde dann im 3. Zug synchron mit der PTD-Sonde verglichen (siehe Abbildung 35). Sowohl die Feinfraktion < 80 nm als auch bereits Partikel > 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 lie-

genden Partikelgrößenfraktion ist ein Hinweis auf Agglomerations- bzw. Kondensationseffekte in der Quarzglassonde.

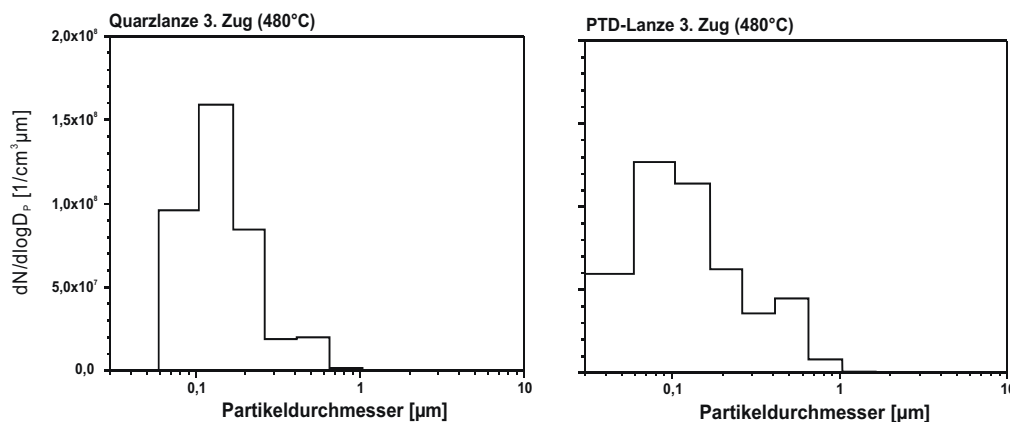


Abbildung 35: Vergleich der Abgas-Beprobung mit einer Sonde aus Quarzglas- (links) und der PTD-Sonde (rechts) (Probenahme bei 480 °C im 3. Zug)

3.7.2 Laborversuche mit dem Probenahmesystem

Laborversuche zur Bewertung der Transmissionseigenschaften des Probenahmesystems wurden mehrfach gestartet. Es gestaltete sich sehr schwierig, die realen Messbedingungen im Labor so zu simulieren, dass die Laborsituation aussagefähiger, weil stabiler oder einfacher, war.

Die Temperaturen, unter denen die Probenahmesonde partiell zu arbeiten hat, waren im Labor nicht darstellbar. Es gelang in der zur Verfügung stehenden Zeit und den verfügbaren Geräten nicht, Testaerosole bei moderateren Temperaturen (oder bei Raumtemperatur) mit einer ähnlich breiten Partikelgrößenverteilung und gleichzeitig ähnlichen Flug- bzw. Haftungseigenschaften herzustellen. Die hier beschriebenen, einfach gestalteten Laborexperimente konnten nur grobe Anhaltspunkte liefern, ob das Probenahmesystem qualitativ den Anforderungen gerecht wird. Quantitative Aussagen wurden nicht angestrebt, außer im Bereich der Transmission der oberen Messbereiche des APS (Grobfraktion, ca. 10 - 20 μm), da das Probenahmesystem in diesem Bereich die schwierigste Messaufgabe hat: Diese Fraktion sollte nicht im Zyklon abgeschieden werden, weil damit dessen Trenngrenze zu nah an die Messbereiche der eigentlichen Messgeräte heranreichen würde. Da dieser Messbereich also nur dem APS zugeteilt werden kann, müssen die groben Partikel das gesamte Probenahmesystem passieren, um vom APS gemessen werden zu können. Diese lange Strecke durch die Probenahmeleitungen ist jedoch mit starken Verlusten verbunden, die nur über eine Vergleichsmessung im Labor abgeschätzt werden kann.

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

Zur Überprüfung der Transmissionseigenschaften wurde das Probenahmesystem im Technikum des BIfA-Umweltinstituts aufgebaut (siehe Abbildung 36) und die Transmission von Test-Aerosolen bei Raumtemperatur getestet, wobei trockene und mineralische Partikelgemische als Testaerosol eingesetzt wurden.

Dazu wurde ein Aerosolstrom auf einen (quer liegenden) Y-Verteiler geleitet, dessen eine Leitung zum Sondeneingang (ohne Krümmer) mit anschließender Gesamtapparatur des Messaufbaus und ELPI und APS als parallele Messinstrumente geleitet wurde, der also das komplette Probenahmesystem passieren musste. Die andere Leitung führte direkt auf die Ejektorverdünner-Kaskade (Gesamtverdünnung 100-fach) und dann auf eine Referenz-Parallelmessung von ELPI und APS. Für die zusätzlichen Leitungen wurden elektrisch leitfähige Kunststoffschläuche eingesetzt. Die Referenzmessung konnte aufgrund der hohen Partikelbeladung des Testaerosols nicht ohne Ejektorverdünnung durchgeführt werden, weil die Partikelkonzentrationen weit oberhalb der Konzentrations-Messbereiche der Messinstrumente lagen (siehe unten).

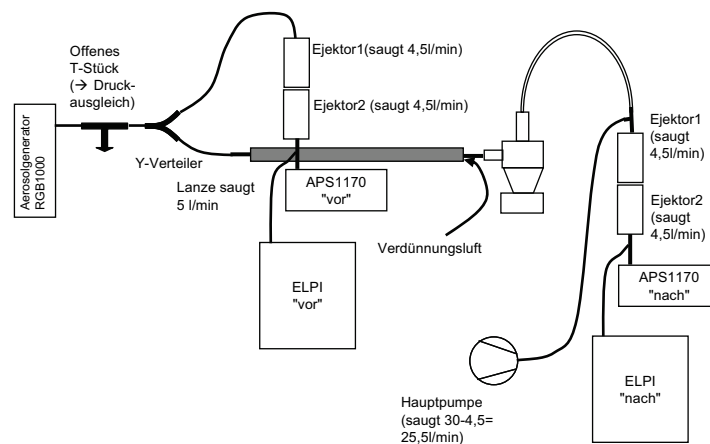


Abbildung 36: Schema des zweiten Laboraufbaus zur Transmissions-Messung der Probenahmesonde

Eine Absaugung von 25,5 l/min über die Hauptstropmpumpe 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 Hauptstropmpumpenabsaugung so angeglichen, dass, nach Einstellen der Verdünnungsluft auf 25 l/min, die Probe-

nahmesonde die gewünschten 5 l/min saugte, die Verdünnungsluft also 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 geeigneter für eine Überprüfung der Transmission von größeren Partikeln.

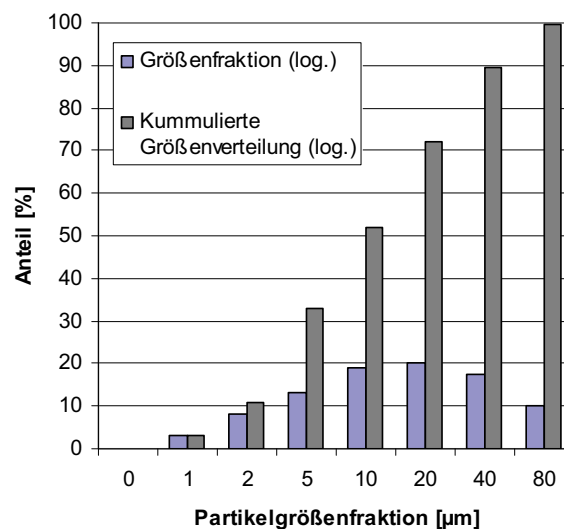


Abbildung 37: Körnungskennlinie DMT Staub ISO 12103 A2 fine/2-2006

Der Aerosolgenerator wurde bei den Versuchen mit einem Vordruck von 2 bar und einem Vorschub von 80 mm/h bei Verwendung eines Zylinders mit einem Durchmesser von 14 mm betrieben. Diese Einstellungen erzeugten ein relativ homogen ausströmendes Aerosol mit einem Volumenstrom von 35 l/min, einer Massenkonzentration von 5,8 g/m³ und ausreichend Flussgeschwindigkeit, um die Grobanteile fördern zu können. Aufgrund dieses Vordruckes wurde bei der Zuleitung zum Y-Adapter ein offenes T-Stück notwendig, über das 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 Offenweig abströmt), wurde das offene Ende nach unten gedreht, um ein Zuwachsen der Leitung zu vermeiden.

Als erster Schritt erfolgte eine Überprüfung der beiden APS. Dazu wurden die beiden APS abwechselnd an den Referenzpunkt des Laboraufbaus angeschlossen, um sie miteinander zu vergleichen und auch die Stabilität des Aerosolstromes zu beurteilen. Die 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.

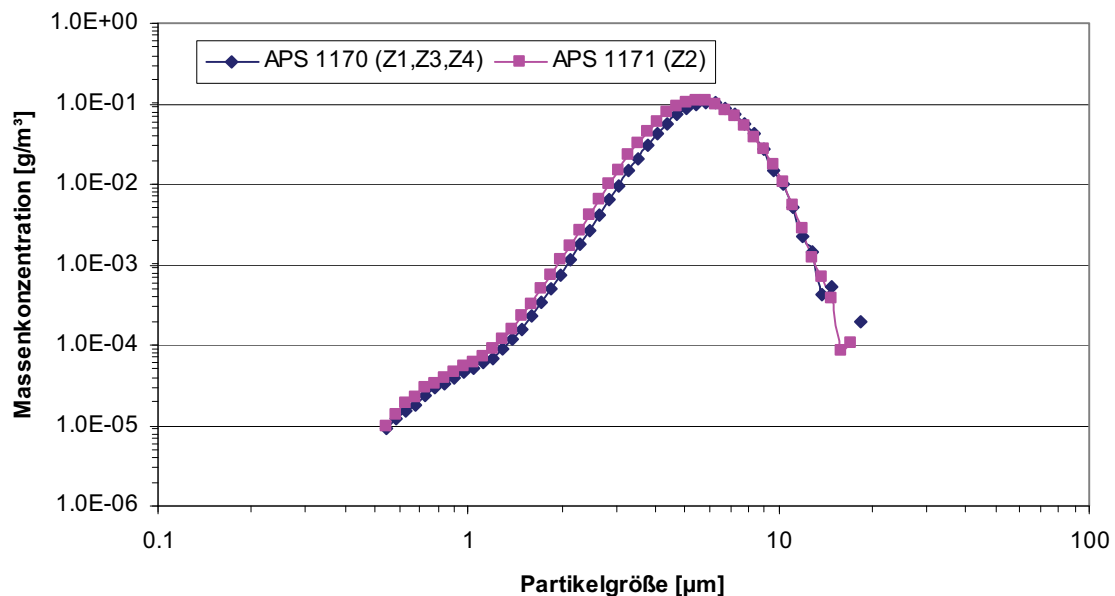


Abbildung 38: Vergleich der beiden in den Messkampagnen eingesetzten APS-Geräte
Seriennummer 1170 wurde bei den Messkampagnen im 1., 3. und 4. Zug eingesetzt, Seriennummer 1171 ausschließlich im 2. Zug.

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 von Sn1170 ausgegebenen Werte (pink), die Werte nach Abgleich von Sn1170 auf Sn1171 mittels Abgleichskurve (rot) und schließlich die Kurve, die sich nach Multiplikation mit dem mittleren Abgleich ($x_{1,2}$) ergibt (gelb).

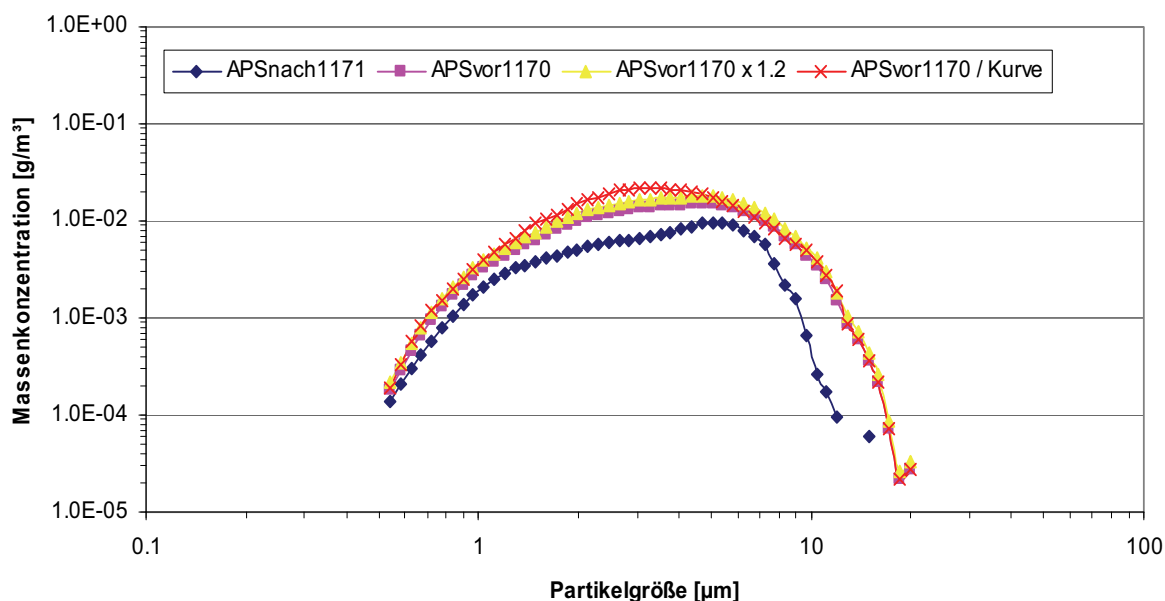


Abbildung 39: Simultan-Messung einer Aerosolprobe direkt am Aerosolgenerator vor ("vor", 3 Versionen) und nach Durchlauf des Messsystems ("nach", blau)

Die Messdaten, die von den beiden APS/ELPI-Messungen von der Transmissionsmessung geliefert wurden, sind in Abbildung 40 dargestellt.

Der von den Messgeräten messbare Partikelgrößenbereich wird durch das Messsystem auch bei groben Partikeln ausreichend effizient transmittiert, so dass die ursprüngliche Partikelgrößenverteilung über Kalibrierungskurven, die bei diesen Messungen erhalten wurden, bis zu einem Partikeldurchmesser von ca. $15 \mu\text{m}$ nachvollzogen werden können.

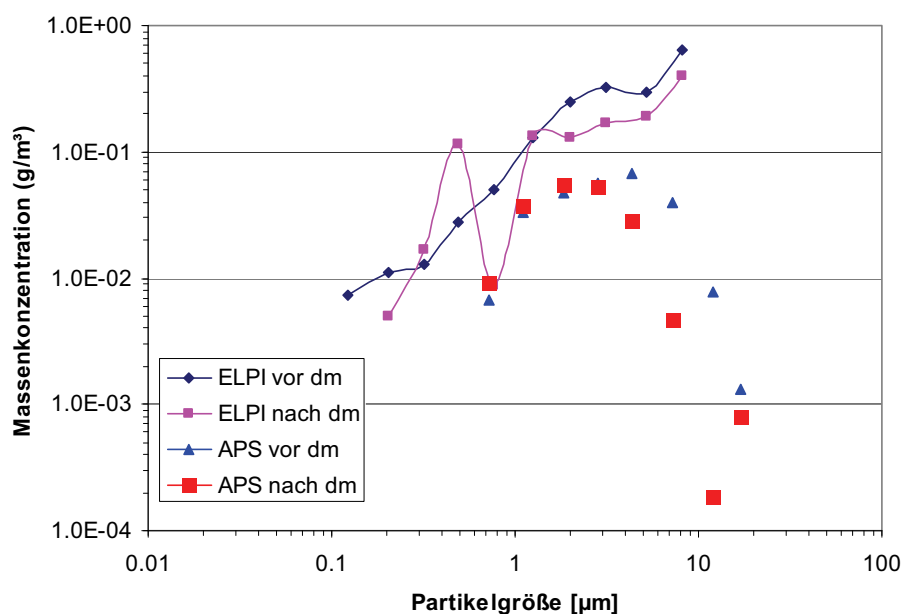


Abbildung 40: Massenkonzentrationsverteilung vor (blau, gelb) und hinter (pink, hellblau) dem Messaufbau

Eine Gesamtmassebilanz war unter den Bedingungen des Messaufbaus nicht möglich, da der Aerosolgenerator erst ab einem bestimmten Fördergasdruck den Teststaub ausreichend 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 Massenkonzentration, 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 begrenzte Genauigkeit erreichbar ist. Eine Evaluierung von ELPI, APS (Modell 3321) und anderen Messgeräten durch Pagels bestätigt die eigenen Beobachtungen, wonach der ELPI die Konzentration größerer Partikel eher über- und der APS sie eher unterschätzt [Pagels 2005]. Der ELPI wurde bei den eigenen Messungen entsprechend primär als Messgerät für Partikel $< 2 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Aus den Validierungsversuchen ergeben sich zwei Korrekturen für die Messwerte zur Anzahl- und zur Massenkonzentration während der Messkampagnen (siehe Tabelle 7):

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

Tabelle 7: Korrekturfaktoren bei APS-Messungen als Ergebnis aus den Validierungsversuchen

| Messbereich (Geometr. Mittel) | 1,8 μm | 2,8 μm | 4,4 μm | 7,2 μm | 12,00 μm |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| 1) Anpassung der beiden APS-Geräte | 0,69 | 0,64 | 0,74 | 1,07 | 0,81 |
| 2) Verlustkompensati- on bei APS | 2 | 2 | 2 | 5 | 13 |

3.7.3 REM/EDX-Analyse eines PTD-Probe

Ein poröses Rohr, das in einer etwa vierstündigen Messung im 2. Zug des Kessels bei 650 °C eingesetzt war, wurde der Probenahmesonde entnommen, in etwa 3-5 cm lange Stücke gebrochen (Abbildung 41) und an der Universität Augsburg, Lehrstuhl Prof. Horn,

rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Ziel war, die Belagsbildung auf der Rohrinnenfläche und in den Poren im Rohrverlauf zu untersuchen und die Poren auf ihre Offenheit hin zu überprüfen.

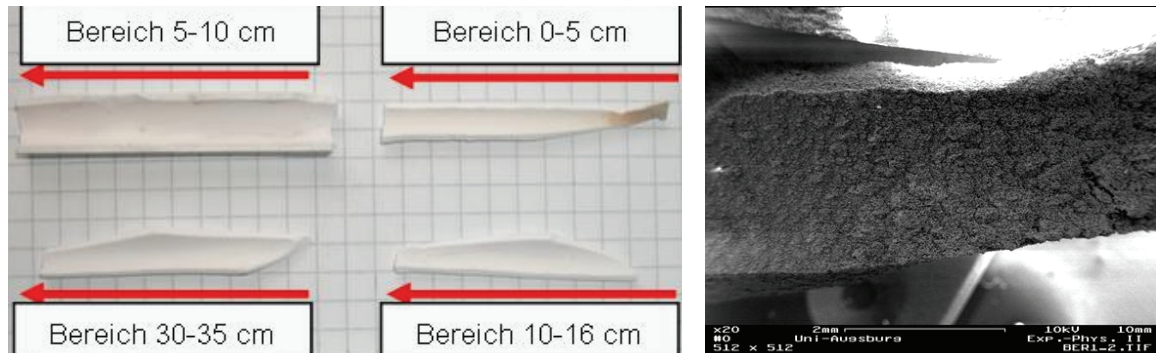


Abbildung 41: Links: Foto der Proben des untersuchten porösen Rohres
Rechts: REM-Aufnahme des porösen Rohres: Ausschnitt von einem Bruchstück des Bereiches ca. 0,2 (rechter Bildrand) – 0,8 cm (linker Bildrand) des porösen Rohres.

Das untersuchte poröse Rohr zeigte sich auf den ersten Millimetern in Probenahmerichtung 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).

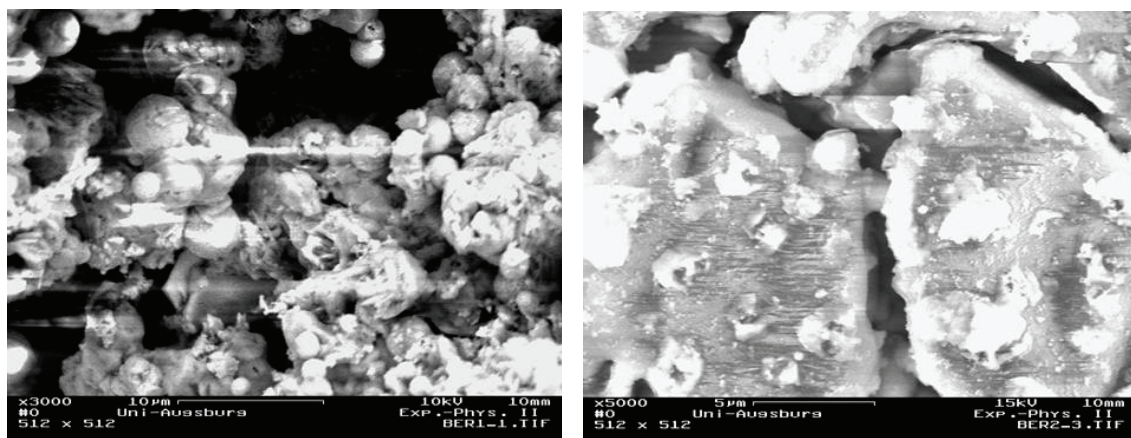


Abbildung 42: REM-Aufnahmen des porösen Rohres. Links: Detailstruktur des Belages;
Rechts: Offene Porenstruktur des porösen Rohres

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.

3.7.4 Elektrische Ladung der Partikel

In der Literatur wird auf eine vorhandene elektrische Ladung von Partikeln heißer Aerosole hingewiesen [z.B. Burtcher 1986, Stommel 2004]. Eine solche Ladung der Partikel wirkte sich zwar 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 Partikel-Zählprinzip des ELPI beruht allerdings auf dem Registrieren der elektrischen Ladung der Partikel. Die Zählalgorithmen interpretieren die gemessene Ladung anhand der Ladeeffizienz in eine Anzahlkonzentration um. Eine bereits vorhandene Ladung sollte keinen Einfluss auf die Ladeeffizienz haben. Um den etwaigen Messfehler, der durch die bereits vorhandene Ladung für die Messung mit dem ELPI entsteht, in einer ersten Betrachtung zu beurteilen, wurde in einem Versuch während der Messkampagne 3 der Charger des ELPI ausgeschaltet und die Messdaten der einzelnen Impaktorstufen bei einem mehrphasigen Versuch verfolgt. Während dieses Versuches waren beide Probenahmesysteme nebeneinander im 2. Zug aufgebaut, so dass der getestete ELPI wechselweise an beiden Systemen angeschlossen werden konnte (s. Anhang, Abbildung 96):

- Phase 1: Ausschalten des Chargers („Charger off“).
- Phase 2: Wechsel der PN-Systeme („Wechsel der Lanzen“).
- Phase 3: Einschalten des Chargers („Charger on“)
- Phase 4: Wechsel zurück auf das ursprüngliche PN-System („ursprüngl. Lanzen“).
- Phase 5: Reduktion der Leitungen zum ELPI. („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 könnte bedeuten, dass in diesem engen Partikelgrößenbereich von zwei Stufenbreiten des ELPI deutlich weniger Partikel vorhanden waren als gemessen wurden. Der Kurvenverlauf der Normalmessungen zeigt im betroffenen Messbereich allerdings einen plausiblen, glatten Verlauf, so dass die offsets der Stufen auf die Selbstjustage-Routine des ELPI zurückgeführt werden können, die mit dem Gerät vor jedem Einsatz durchgeführt wird. Dabei werden die Nullwerte der Stufen abgeglichen, sollten diese (z. B. aufgrund von Raumladungen im Impaktor oder der Elektrometer selbst) bei Beschickung mit Spülgas von Null verschiedene Werte anzeigen. Da bei zehn der zwölf Stufen keine Störung durch eine potenziell bereits vorhandene Ladung auf den Aerosolpartikeln gefunden wurde, wurde der Test dahingehend interpretiert, dass eine potenziell vorhandene Ladung auf den Partikeln für die Messungen sich nicht auswirkt und entsprechend nicht berücksichtigt werden muss.

4 Messung des Aerosols von drei Verbrennungsanlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der Partikelphase des Rauchgases im Hinblick auf Hochtemperatur-Korrosion an den Überhitzern in zwei Müllverbrennungsanlagen und einer Rindenverbrennungsanlage durchgeführt. Anhand der gemessenen Unterschiede in der Zusammensetzung oder der Entwicklung der Partikelphase über den Kesselverlauf der beiden MVA sollten Hinweise gefunden werden, welche Eigenschaften des Rauchgases für die unterschiedlichen Korrosionsraten verantwortlich sind und ob und wie sie durch Primär- oder Sekundärmaßnahmen beeinflussbar sind. Die Messung an einer Rindenverbrennungsanlage sollte die Ergebnisse der beiden MVA-Messungen überprüfen und absichern.

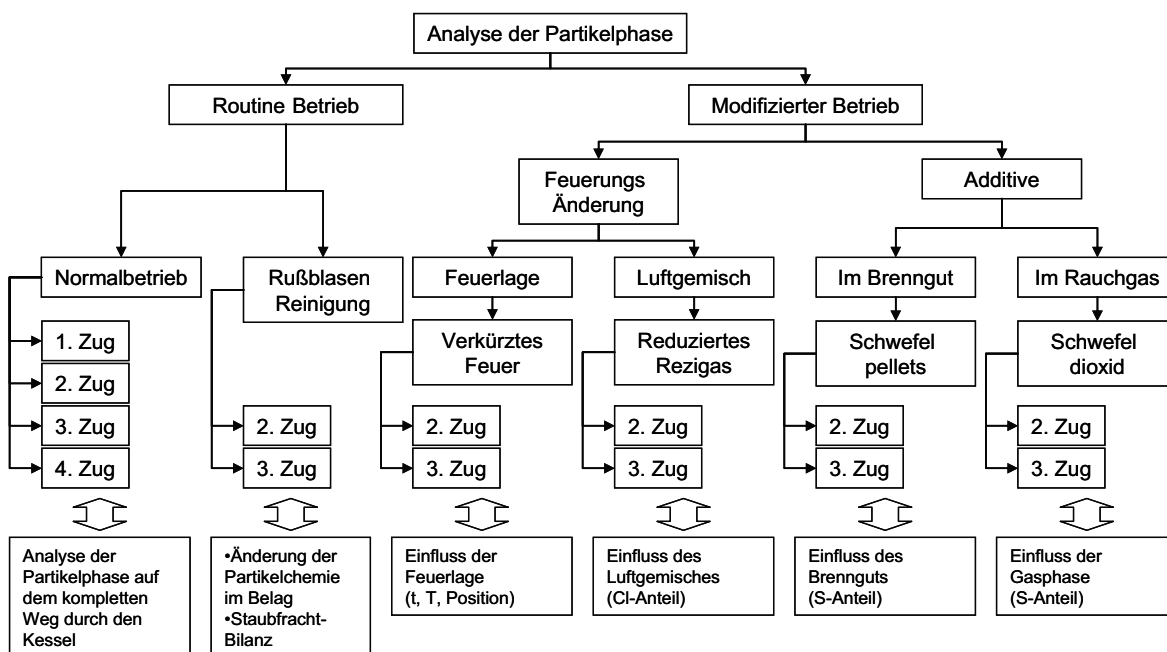


Abbildung 43: Übersicht zum Messprogramm am Kessel der Referenz-Müllverbrennungsanlage

Für die Referenz-MVA wurde ein Messprogramm aufgestellt, das im ersten Schritt die Charakterisierung des Rauchgases über den Kesselverlauf in der Referenzanlage im Normalbetrieb vorsah (Abbildung 43). Diese Messungen wurden auch gleichzeitig dazu genutzt, das Probenahmesystem zu testen, weiter zu entwickeln und zu stabilisieren. Die endgültige Version des Messsystems, wie in Kapitel 3 beschrieben, wurde für die vierte und fünfte

Messkampagne an der Referenzanlage und die beiden anderen Anlagen eingesetzt, alle vorherigen Messergebnisse wurden nicht in die Daten zur Endauswertung aufgenommen. Ergänzend wurden Messungen während der Rußblasen-Reinigungszyklen der Überhitzer durchgeführt. Die als zusätzliche Staubfracht messbaren, remobilisierten Belagsanteile sollten eine grobe Abschätzung der bei jedem Rußblasen abgereinigten Menge und der Veränderungen der festen Phase während der Zeit auf den Überhitzern geben.

In der Referenzanlage wurden zudem Messungen während verschiedener Änderungen des Normalbetriebes vorgenommen, um deren Auswirkungen auf das Rauchgas zu untersuchen. Dabei wurden in getrennten Versuchen sowohl die Betriebsparameter für die Verbrennung modifiziert (Änderung der Feuerlage, Änderung der Menge der eingedüsten Rezirkulationsluft), als auch Additive eingebracht (Schwefelpellets ins Brennbett, Schwefeldioxid über die Sekundärluft). Da diese modifizierten Betriebsbedingungen mit teilweise erheblichem Aufwand bzw. mit suboptimalem Betrieb der Anlage verbunden waren, konnten sie nur für begrenzte Zeit gefahren werden, so dass die modifizierten Betriebsläufe nur mit einer Messung im 2. und 3. Zug abgebildet wurden.

4.1 Beschreibung der Müllverbrennungsanlagen

Anhand der Referenzanlage sollen die wichtigsten Parameter und Komponenten zur Beschreibung einer MVA bzw. zur Messsituation ausführlicher dargestellt werden.

4.1.1 Technische Beschreibung der Referenzanlage, Chlorbilanz

Die Referenz-Untersuchungen wurden an der Linie 11 der Müllverbrennungsanlage des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt GmbH (GKS) 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 t/h. Als Brennstoff wird zu 95 % Restabfall aus dem Gebiet der Gesellschafter eingesetzt. Insgesamt beträgt der Jahresinput ca. 175.000 t/a (Stand: 2009) bei einem Auslegungswert von 8,5 MJ/kg, entsprechend einer Wärmeleistung von 18,9 MW je Verbrennungslinie. Die bei der Verbrennung des Abfalls freigesetzte Wärme wird in einem 4-Zug-Vertikalkessel mit Naturumlauf zur Produktion von Heißdampf genutzt. 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: 44.000 t/a) 376,0 GWh Fernwärme und 117,6 GWh Strom produziert. Die GKS erreicht damit einen Netto-Wirkungsgrad von 62%.

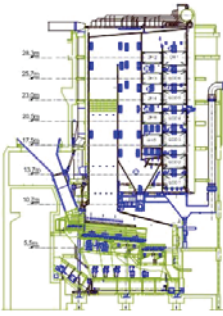
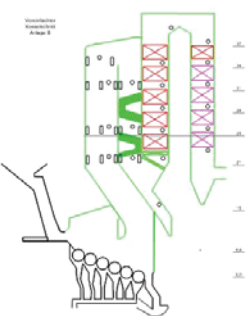
| | GKS | AEZ |
|----------------------------|---|---|
| Wärmeleistung | 20 MW | 40 MW |
| Dampfparameter | 65 bar / 435 °C | 40 bar / 400°C |
| Kesselbauart |  <p>4-Zug, vertikal, 1 Leerzug</p> |  <p>4-Zug, vertikal, 1 Leerzug</p> |
| Rost, Feuerung | Vorschubrost, Gegenstromfeuerung | Walzenrost, Gleichstromfeuerung |
| Korrosionsrate (ÜH) | 0,33 mm / 1000 h | < 0,05 mm / 1000 h |

Abbildung 44: Vergleich der Kessel der beiden untersuchten Müllverbrennungsanlagen

Die Verbrennung des Abfalls erfolgt auf einem Vorschubrost (Abbildung 44). 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.

Die Abgase treten mit ca. 1050 °C in den Kessel 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

Die bei der Verbrennung des Mülls freigesetzten Stickoxide werden direkt im 1. Zug des Kessels durch ein Ammoniak-Wasser-Gemisch reduziert, das über einen Luftstrom etwa bei der Höhenkote +19 m in den Feuerraum einedüst wird, nach dem so genannten SNCR-Verfahren (Selective NonCatalytic Reduction). Dabei reagieren die schädlichen Stickoxide mit Ammoniak und es entsteht Wasserdampf und Stickstoff.

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 Aktivkoksinduktion 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.

Chlorbilanz

Der Chlorgehalt des verbrannten Mülls beträgt nach Aufzeichnungen des Betreibers im Mittel etwa 10 kg/1000kg Müll (Abbildung 45). Hiervon werden etwa 9 kg in den Kessel ausgetragen, 6 kg davon als HCl-Gas, 3 kg als kondensierbare Chloride oder auf Partikeln, das restliche 1 kg verbleibt im Brennbett in der Schlacke. Da letztendlich nur etwa 10 g die Anlage über den Kamin verlassen, werden die 9 kg nahezu vollständig abgeschieden. Dies geschieht für die an grobe Partikel anhaftende Chloridfracht in der Kesselasche (ca. 0,2 kg), für nicht zu feine Partikel im Zyklonabscheider des Reinigungssystems (ca. 0,8 kg) und schließlich für die Feinfraktion und das HCl-Gas im Sprühtrockner (ca. 8 kg).

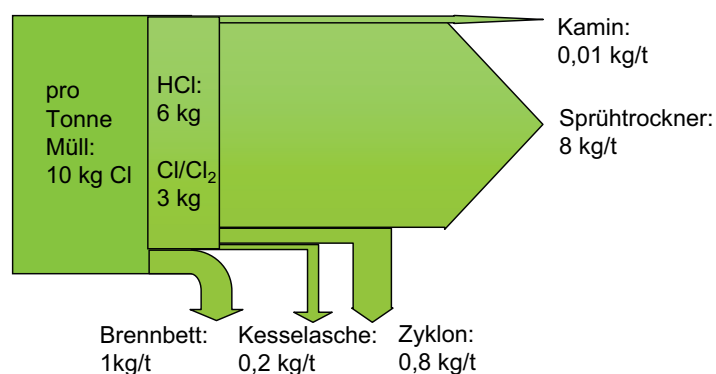


Abbildung 45: Bilanz der Chlorfracht pro Tonne Müll der Referenzanlage (Daten: GKS)

4.1.2 Betriebsparameter der Referenzanlage

Die Referenzanlage 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.

Tabelle 8: Volumenströme der Verbrennungsluftzufuhr und des Rezirkulationsgases in m³/h

| Gesamt-Verbrennungsluft | Gesamt-Unterwind | Gesamt-Sekundärluft | Gesamt-Plattenluft | Rezigas | Sonstige |
|-------------------------|------------------|---------------------|--------------------|---------|----------|
| 26.565 | 13.165 | 5.900 | 7.500 | 7.650 | 3.500 |
| | 50% | 22% | 28% | 29% | 13% |
| | 100% | | | | |

Der Anteil der Sekundärluft an der gesamten zugeführten Frischluftmenge war bei 22% stabil. Zusätzlich betrug der Rezirkulationsgasanteil weitere 29% und sonstige Luftquellen wie z.B. der Kühlluft der Brenner und Rußbläser betrugen 13% (siehe Tabelle 8).

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

4.1.3 Korrosionsdaten zur Referenzanlage

Alle drei Müllkessel der Referenzanlage zeigen starke Korrosion an den Endüberhitzern (ÜH5, ÜH6) im 3. Zug (Der 3. Zug hat einen Querschnitt von $2,5 \times 3,5$ m, die Oberfläche des ÜH5 und des ÜH6 beträgt jeweils 75 m^2 , der nachfolgende ÜH 4 hat eine Oberfläche von 82 m^2 . Der gemittelte Rauchgas-Volumenstrom beträgt etwa $41.000 \text{ m}^3/\text{N.f.}$).

Dank des Einsatzes von Schutzschalen beträgt die Laufzeit der Überhitzer derzeit rund 20.000 h (ca. drei Jahre), die Korrosionsrate beträgt somit rund $0,25 \text{ mm}/1.000 \text{ h}$. Ohne Schutzschalen lägen die Korrosionsraten bei $0,5$ bis $1 \text{ mm}/1.000 \text{ h}$.

Abbildung 46 zeigt das so genannte „Flingernsche Korrosionsdiagramm“, bei dem Korrosionsraten als Funktion der Temperatur der Rohroberfläche (y-Achse) und der Abgastemperatur (x-Achse, fallend) aufgetragen werden. Es entstehen Bereiche, in denen akzeptable („korrosionsarmes Gebiet“) bis sehr hohe Korrosionsraten („Korrosionsgebiet“) zu erwarten sind. Die Konvektionsheizflächen im Temperaturfeld sind mit Angabe der Eckpunkte der Rohroberflächentemperatur in blau eingezeichnet. Die Endüberhitzer ÜH5 und ÜH6 liegen in dem bzw. an der Grenze des von Warnecke für hohe Strömungsgeschwindigkeiten erweiterten Korrosionsbereiches [Warnecke 2004].

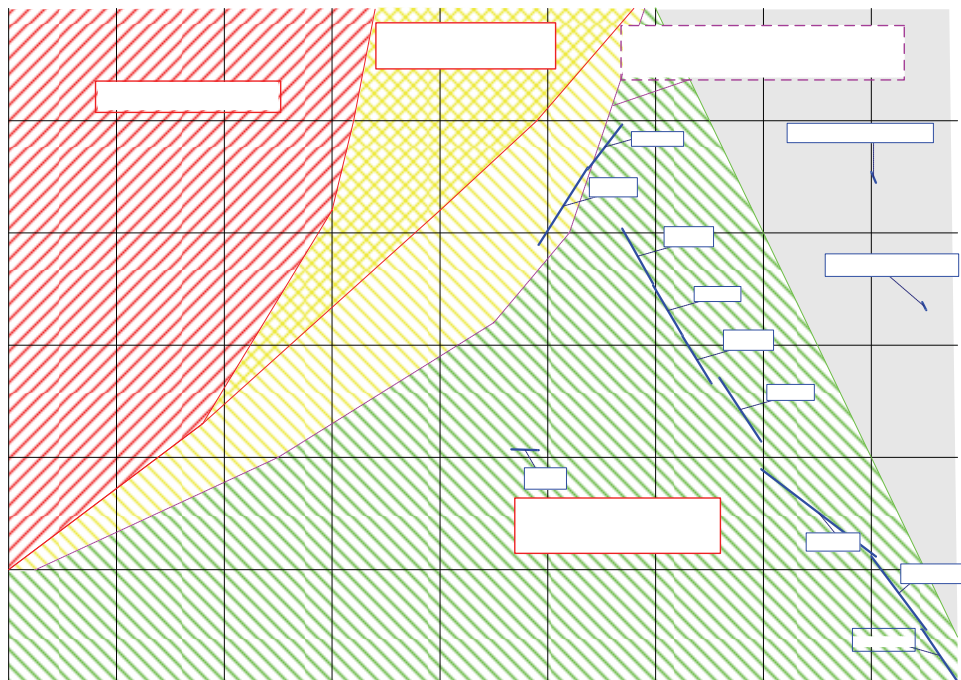
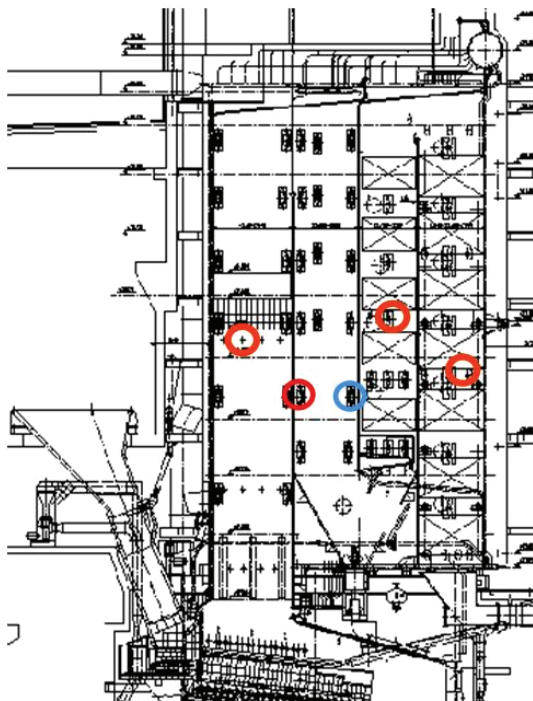


Abbildung 46: Korrosionsdiagramm nach [Kümmel 1994] („Flingernsches Korrosionsdiagramm“) mit Erweiterung nach [Warnecke 2004] für das GKS. (UE: Überhitzer, ECO: Economizer, WF: Wärmefalle)

4.1.4 Beschreibung der Messungen

In jedem Kesselzug wurde eine Probenahmestelle festgelegt, die ausreichend zugänglich war und über die der Rohgas-Hauptstrom erreichbar war. Die Strömung sollte jeweils 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. Als Basis für eine isokinetische Probenahme wurde neben einer Temperaturbestimmung an jeder Messstelle die Strömungsgeschwindigkeit mit einem S-Pitot-Rohr in verschiedenen Eintauchtiefen gemessen und eine vertikale Strömungsrichtung verifiziert.



Z1-20,5m 1. Zug, Ebene 20,5 m, Ende Feuerfestauskleidung, Abgastemperatur **ca. 900 °C**

Z2-17,5m 2. Zug, Ebene 17,5 m nahe Rückwand bei ca. 3/5 des 2.Zuges. Abgastemperatur ca. 700 °C. Bezugspunkt bei Vergleichen zwischen den Zügen (2. Messstelle für Parallelmessungen)

Z3-20,5m 3. Zug, Ebene 20,5 m, nach ÜH6, Abgastemperatur ca. **500 °C**

Z4-17,5m 4. Zug, Ebene 17,5 m, Mitte Economizer, Abgastemperatur **ca. 250 °C**

Abbildung 47: Schema des Kessels mit Markierungen für die Probenahmestellen

In Abbildung 47 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 Probenahmen als Bezugspunkt, so dass bei jeder Synchronmessung eine Messung an diesem Punkt erfolgte.

Alle in die Auswertung eingegangenen Messungen wurden mit identischen Messaufbauten an jeweils zwei Messstellen durchgeführt (Abbildung 48).

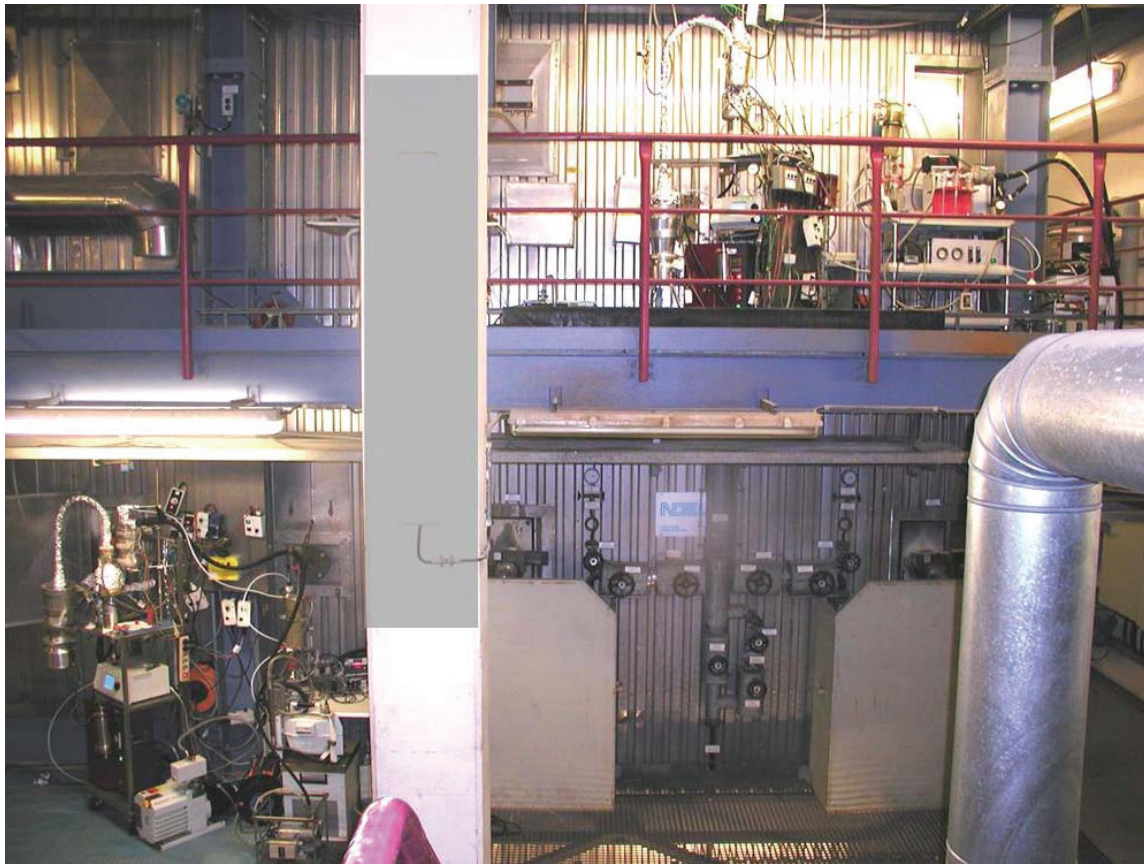


Abbildung 48: Synchron-Probenahmeaufbau während einer Messung im 1. Zug (rechts oben) und 2. Zug (links unten)

Einen Überblick über die im Verlauf der Messkampagnen durchgeführten Messungen gibt Tabelle 28 im Anhang.

4.1.5 Technische Beschreibung der Vergleichsanlage

Als Vergleichsanlage stand mit der Anlage des Abfallentsorgungszentrums Asdonkhof (AEZ) bei Kamp Lintfort eine MVA mit deutlich unterschiedlicher (niedrigerer) Korrosionsrate, unterschiedlicher Rostgeometrie, jedoch ähnlicher Kessel-Konstruktion zur Verfügung (Abbildung 44).

Die Vergleichsanlage verfügt über zwei nahezu baugleiche Müllverbrennungskessel mit 4-Zug-Vertikal-Kessel (1. Zug als Leerzug, Überhitzer im 3. Zug und Economizer im 4. Zug), mit einer Wärmeleistung von jeweils 40 MW bei einem durchschnittlichen Durchsatz von 17 t Müll/h. Verbrannt werden Hausmüll und Klärschlamm, der Auslegungsheizwert beträgt 9200 kJ/kg.

Unterschiede ergeben sich beim Rost: Bei der Vergleichsanlage wird ein Walzenrost mit rotierenden Keramikwalzen eingesetzt, über deren Spalten die Primärluft eingeblasen werden kann. Der Rauchgasweg ist in gleicher Richtung zum Brenngutvorschub ausgelegt (Gleichstromfeuerung) und mündet am Ende des Rostes in den 1. Zug. Damit wird sichergestellt, dass das komplette Rauchgas durch die heißeste Zone der Verbrennung strömen muss [Plür 1990]. Zudem ist die Rauchgas-Strömungsgeschwindigkeit durch den Kessel geringer als bei der Referenzanlage.

Die Überhitzer der Vergleichsanlage mussten seit Betriebsaufnahme vor mehr als zehn Jahren noch nicht revidiert werden, die mittlere Korrosionsrate liegt somit bei weniger als 0,05 mm pro 1000 Betriebsstunden und gehört zu den niedrigsten in Deutschland dokumentierten. Da die Korrosionsrate der GKS mehr als den fünffachen Wert aufweist und zu den höheren in Deutschland gehört, ergibt sich ein ideales Vergleichsszenario.

Die Probenahmestellen konnten in ähnlicher Position wie bei der Referenzanlage (Messung im 3. Zug wieder hinter den ersten beiden Überhitzern), allerdings auf einer Ebene im Kesselhaus platziert werden (siehe eingezeichnete Linie in Abbildung 44), so dass eine gute Vergleichbarkeit der Messsituation gegeben war.

4.2 Normalbetrieb-Messungen an der Referenz-MVA

4.2.1 Gesamtstaub-Messung

Um die Möglichkeit von quantitativen Aussagen mit dem Messprinzip einer Quasi-Punktmessung bzw. mit dem konkreten Messsystem und an den gewählten Messstellen abzuschätzen, wurde die vom Messsystem ableitbare Gesamt-Massenkonzentration der Partikelfracht des Rauchgases bestimmt und mit den Anlagendaten des Betreibers zur jährlich anfallenden Staubfracht eines Kessels verglichen.

Die Gesamt-Massenkonzentration der Partikelfracht wurde als Summe der sich aus den Sammel- und Analysegeräten ergebenden Massenkonzentrationen und aller Verluste im Probenahmesystem ermittelt.

4.2.1.1 Wiederfindung im Messsystem

Bei einer Messung wird die Partikelfracht einerseits in den Messgeräten abgeschieden (Einlasskrümmer, Zyklon) bzw. gezählt (ELPI, APS), andererseits treten Verluste der Partikelfracht auf dem Weg zu den Messgeräten auf. In folgenden Bereichen des Messsystems

bildeten sich während der Messungen Ablagerungen bzw. Verluste der direkt gemessenen Gesamt-Massenkonzentration:

- Übergangsbereich zwischen Krümmer und PTD: Direkt hinter dem Einlasskrümmer ist am Beginn des porösen Rohres eine geringe Belagsbildung auf einer Länge von etwa einem Zentimeter zu beobachten. Da die Kühlluft an der Spitze der Sonde in den Sondenmantel austritt und erst hier über die heißen Bereiche des Lanzenkörpers erwärmt wird, könnte es in diesem Bereich zu lokalen Depositionen, v. a. aufgrund von Kondensation oder Thermophorese kommen. Dieser Belagsbildungs-Effekt konnte durch eine in der Tiefenposition versetzte Anordnung der drei Kühlleitungen auf einen Verlustanteil von ca. 1-2 % begrenzt werden.
- PTD und Probenahmerohr der Sonde: 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 waren. Ein Teil der abgelagerten Partikel wird durch die Strömung während der Probenahme mitgerissen und so zum Zyklon befördert [Auvinen 2003]. Für die Verluste durch die Probeleitungen bis zum Zyklon ergaben sich bei Wägungen der Depositionen und Beläge ca. 3-4 % der Gesamt-Massenkonzentration.
- Isokinetischer Teiler zwischen Hauptstrom- und Partikel-Analysezweig: Die Verbindungen des isokinetischen Teilers vor den Ejektorverdünnern sind mittels Gleit-Graphit-Dichtungen gedichtet worden. Der Effekt, dass durch Undichtigkeiten eingesaugte Kesselhausluft hier eine Kaltstelle und so Ablagerungen erzeugen könnte, beträgt laut mehrerer Wägungen der Beläge nach einer Messung noch ca. 1-2% der Gesamt-Massenkonzentration.

Diese Verluste addieren sich zu mindestens 5 Prozent der Gesamt-Massenkonzentration. Der Gesamtverlust im Probenahmesystem liegt sicherlich höher, ist allerdings bisher schwer quantifizierbar.

Die Dichte der jeweiligen Partikel-Größenfraktion muss über Abschätzungen oder andere Messverfahren, z.B. beim Vergleich der Partikel-Größenverteilung von Mobilitätsdurchmesser und aerodynamischem Durchmesser, bestimmt werden, da die Messgeräte ELPI und APS nur eine Anzahlkonzentration der Partikelgrößenverteilung generieren. Als mittlere Dichte der gesamten Staubfracht wurde $2,2 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Dieser Wert wurde bei Abschätzungen in Zusammenarbeit mit dem ZAE erhalten, die die Partikelverteilungen von SMPS und ELPI abgeglichen haben, und deckt sich mit anderen Untersuchungen [Ristimäki 2002, Virtanen 2004].

Die aufgrund obiger Betrachtungen und Abschätzungen sich ergebenden Teil- und Gesamt-Massenkonzentrationen sind für jeden Kesselzug in Tabelle 9 gelistet und in Abbildung 49 dargestellt. Die jeweils gefundene Gesamt-Massenkonzentration liegt im erwarteten Bereich zwischen 2 und 4 g/m³: Im 1. Zug ergeben sich 3,21 g/m³, im 2. Zug 2,99 g/m³, im 3. Zug (hinter der Wärmefalle und den Überhitzern ÜH5 und ÜH6) 2,64 g/m³ und im 4. Zug 2,08 g/m³.

Der Hauptteil der Massenkonzentration, zwischen 89 % im 4. Zug und 94 % im 1. Zug, wird von den 3 Komponenten Einlasskrümmer, Zyklon und ELPI gesammelt. Der Einlasskrümmerinhalt ist dabei die Massenkonzentrationskomponente mit der größten Änderung des Anteils über die Züge, von ca. 45 % im 1. Zug bis zu einem Anteil von unter 1 % im 4. Zug, und die einzige Komponente mit stetig fallender Massenkonzentration, so dass der auch insgesamt stetige Abfall der Gesamtmassenkonzentration über die Züge nur über den Einlasskrümmerinhalt gebildet wird.

Tabelle 9: Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen

| Massenkonzentrationen (g/m³) | 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 | 0,71 | 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 | 2,985 | 2,635 | 2,075 |

Die gemessene Reduktion der Staubfracht über die Züge erscheint plausibel: Insgesamt nimmt die gemessene Konzentration der Partikelphase um ca. 7 % bis zur Messstelle im 2. Zug ab, was sich daraus herleiten lässt, dass die Messstelle im 1. Zug bereits nur noch solche Partikel erreichen, die auch die gesamte Höhe des 1. Zuges steigen können. Die Umlenkung in den 2. Zug findet dann im Wechsel von steigend nach fallend statt, was zu einer weitgehenden Erhaltung der Partikel im Flugstrom beiträgt. Verluste treten hauptsächlich an den vertikal eingebauten Verdampfer- und Schottwänden auf, zugleich wird die Massenkonzentration der Partikelphase durch Kondensation aus der Gasphase erhöht. Die Gesamt-Massenkonzentration nimmt dann bis zur Messstelle im 3. Zug um 12 % ab, da der Rauchgasweg nun von fallend nach steigend umgelenkt wird und die Wärmefalle

und die ersten beiden Überhitzer (ÜH5 und ÜH6) passiert werden müssen. Zwischen den Messstellen im 3. Zug und im 4. Zug liegen die 4 verbleibenden Überhitzer (ÜH4-ÜH1), eine weitere Umlenkung und 4 Economizer, was die weitere Reduktion der gemessenen Massenkonzentration um ca. 21 % und eine Gesamtreduktion über alle Züge von 35 % plausibel erscheinen lässt.

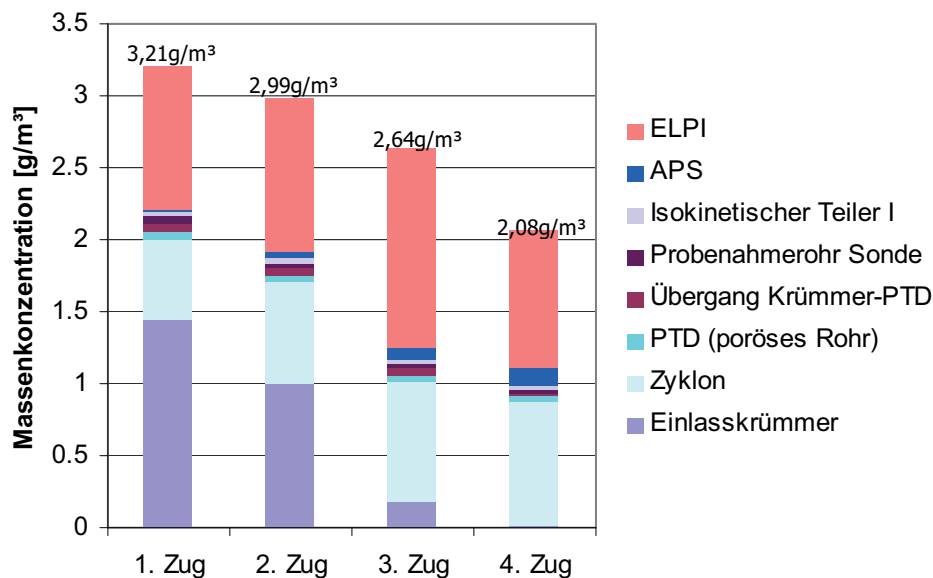


Abbildung 49: Gesamt-Massenkonzentration des Messsystems in den vier Zügen

Die Partikelgrößenverteilung des Einlasskrümmerbelags ist nach Eindruck der mikroskopischen Analyse sehr heterogen bzw. über alle Partikelgrößen verteilt (Abbildung 62). Für die hier von Zug zu Zug stark abfallende Menge kann es mehrere Gründe geben: Bei den Messstellen am Beginn des Rauchgasweges sind noch Partikelarten im Rauchgas und werden in der Krümmerumlenkung deponiert, die sonst an den folgenden Hindernissen im Rauchgasweg und an den Wänden abgeschieden werden, z.B. fragile und gut haftende Agglomerate. Zusätzlich kann eine erhöhte „Klebrigkeit“ der Partikel und/oder des Krümmerbelages im 1. Zug und 2. Zug angenommen werden, da durch die hohe Temperatur der Partikel und des Krümmerbelages die Elastizität/Plastizität der Partikel erhöht wird und der Chloranteil der Partikel durch Bildung schmelzflüssiger Verbindungen für bessere Hafteigenschaften sorgt. Eine weitere mögliche Ursache ist, dass vorhandene Beläge und erhöhte Oberflächenrauigkeit für eine beschleunigte, weitere Abscheidung von Partikeln sorgen, auch hin zu kleineren Partikeln, die dann über Diffusion bzw. turbulente Impaktion abgeschieden werden (vgl. auch Kapitel 4.2.2.1).

Thermophoretische Effekte sollten selbst im 1. Zug keine Rolle spielen, da der Einlasskrümmer zwar mit dem gekühlten Mantel der Probenahmesonde verbunden ist, das Quarzglas jedoch aufgrund seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit die Temperatur des Rauchgases im Kessel annehmen wird, ohne durch die Probenahmesonde beeinflusst werden zu können.

4.2.1.2 Vergleich von Experiment und Praxis

Die gesamte jährliche Staubfracht der Linie 11 beträgt gemäß der Aufzeichnungen des Anlagenbetreibers 915 t/a. Diese Menge setzt sich zusammen aus den Teilmengen, die als Kesselasche, als Staub aus dem Multizyklon und als Zyklonschlupf je Linie pro Jahr gesammelt werden.

Die Jahres-Staubfracht, die sich aus der gemessenen Gesamt-Massenkonzentration im 1. Zug ($3,21 \text{ g/m}^3$) und den Betriebsdaten der Linie 11 (durchschnittliches Abgasvolumen pro Tonne Abfall: $4900 \text{ m}^3 \text{ iN, tr.}$; $7,25 \text{ t Abfall/h}$; $7490 \text{ Betriebsstunden pro Jahr}$) errechnet, ergibt 850 t/a .

Die sich auf Basis der Aerosolmessungen ergebende Gesamt-Staubmenge liegt somit 7 % unter dem Wert der real angefallenen Staubmengen der Anlage. Das kann als gute Übereinstimmung angesehen werden und als ein Nachweis, dass mit der Messmethode quantitative Aussagen möglich sind.

4.2.2 Chemische Zusammensetzung der Partikel

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung ergab drei Hauptgruppen der Partikelfractionen, nämlich einer Feinfraktion (ca. $< 1 \mu\text{m}$; Abbildung 50, Säule 1-4)) und einer Grobfraktion (ca. $> 20 \mu\text{m}$; Abbildung 50, Säule 13-18)). Der Mittelbereich (ca. $1 - 20 \mu\text{m}$; Abbildung 50, Säule 5-8)) stellt eine Übergangs-/Mischphase der beiden Fraktionen dar.

Bei der Feinfraktion ($< 1 \mu\text{m}$) dominieren die Elemente Chlor (Z1: 43 % – Z4: 34 %), Kalium (Z1: 26 % – Z4: 16 %) und Natrium (Z1: 12 % – Z4: 15 %). Der Gesamtanteil der drei Elemente liegt zwischen 81 % im 1. Zug und 65 % im 4. Zug, wobei dieser Anteil etwa zur Hälfte aus Chlor besteht. Die Feinfraktion besteht also aus mehr als zwei Dritteln aus NaCl- und KCl- Salzpartikeln, die bei Temperaturen um $780-800 \text{ }^\circ\text{C}$, erst außerhalb des Brennbetts, aus der Gasphase kondensieren und als Sekundärpartikel bezeichnet werden. Kalzium und Silizium haben in dieser Fraktion nur einen Gesamtanteil von 3 % in allen Zügen.

Die chemische Zusammensetzung der Grobfraktion ist deutlich heterogener. Die Elemente mit den größten Anteilen sind Silizium (Z1: 16 % – Z4: 10 %) und Calcium (Z1: 21 % –

Z4: 25 %), die Summe aus Kalium, Natrium und Chlor liegt in dieser Fraktion – mit Ausnahme des 3. Zuges (16 %) – zwischen 7 und 10 %. Der „Rest“ nimmt mehr als 50 % des Massenanteils ein, wobei der Oxidanteil des „Rest“ in der Grobfraktion deutlich höher ist als bei der primär aus Salzpartikeln bestehenden Feinfraktion.

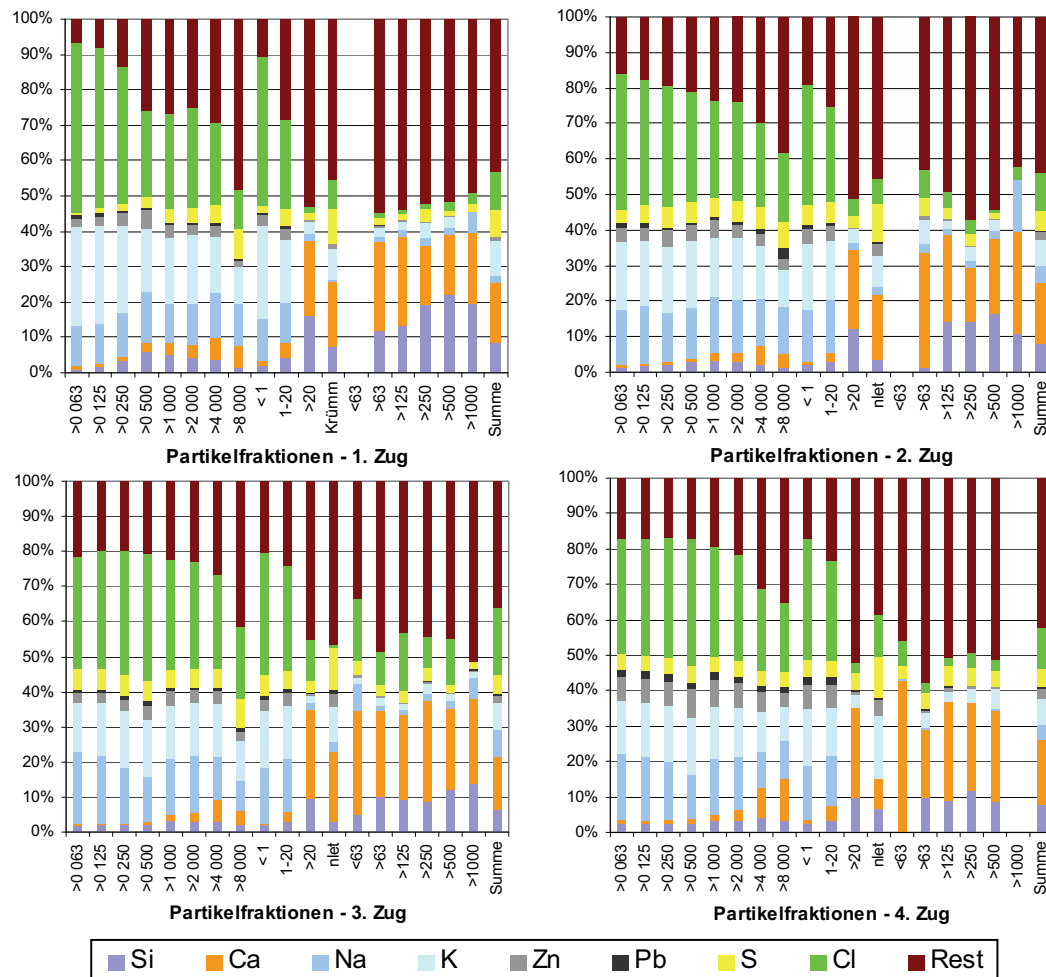


Abbildung 50: Größenfraktionierte chemische Zusammensetzung der Partikel der vier Züge

Die Mittelwerte aus den 3 Hauptfraktionen sind in Abbildung 50 (Säulen 9-11) zusammen mit dem Einlasskrümmereinheit (Säule 12) zusammengestellt. Die folgenden Betrachtungen erfolgen auf Basis dieser Zusammenfassung der 15 Partikelgrößenfraktionen in diese vier Hauptfraktionen (< 1 µm, 1 – 20 µm, > 20 µm, Einlasskrümmereinheit; Abbildung 51).

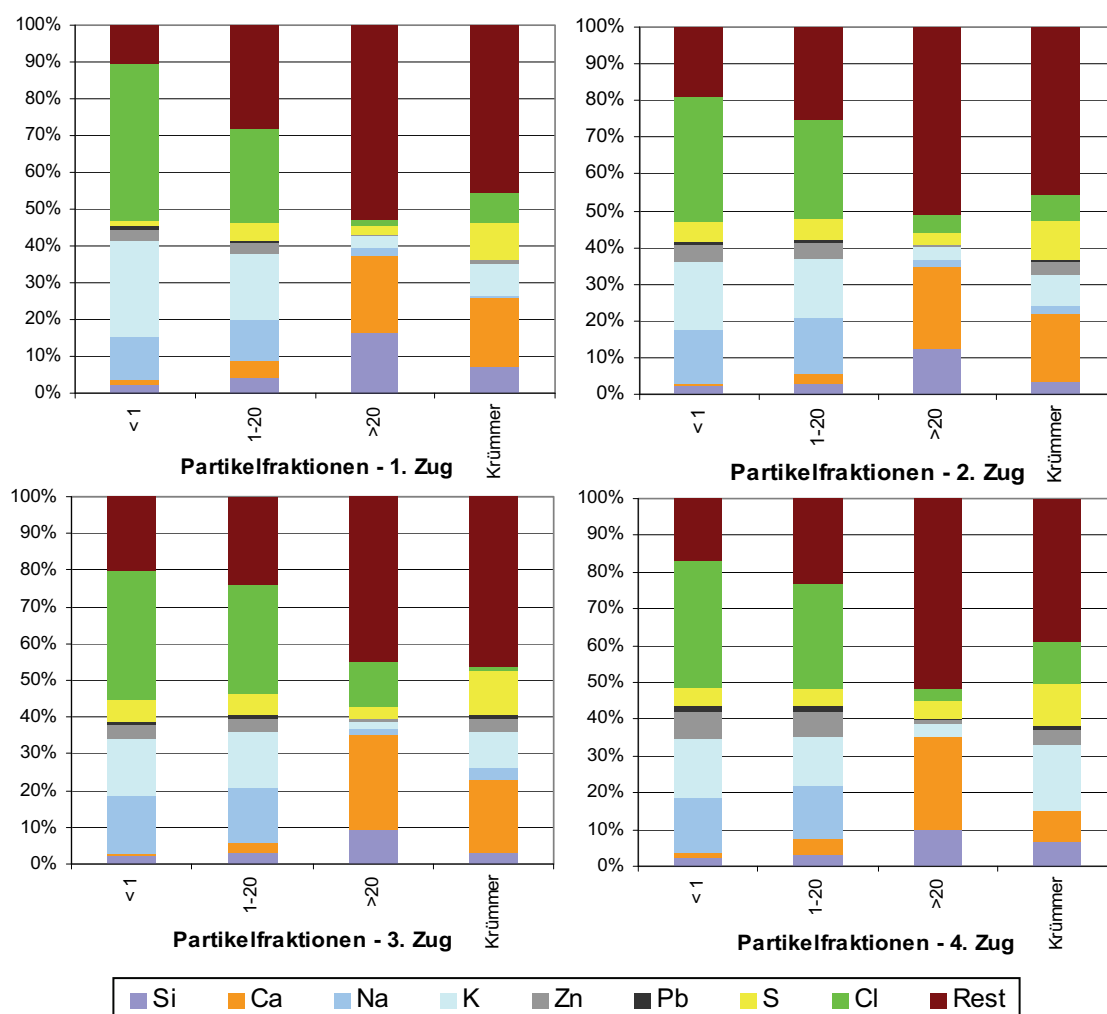


Abbildung 51: 4 Hauptfraktionen der chemischen Zusammensetzung für alle Züge. (jeweils Mittelwert aller Messungen bei Normalbetrieb)

4.2.2.1 Chlorfracht und Sulfatierung

Die Veränderung der Chlor- und Schwefelanteile der Partikel über die vier Züge (vgl. Abbildung 50, rechte Säule: Summe über alle Fraktionen) ist in Tabelle 10 dargestellt. Der Schwefelanteil der Partikel steigt insgesamt von 2,0 % im 1. Zug auf 5,0 % im 4. Zug. Dazu gegenläufig sinkt der Chloranteil von 16,6 % im 1. Zug auf 11,5 % im 4. Zug. Der größte Umsatz ist dabei vom 1. Zug in den 2. Zug und vor allem bei den Partikeln der Feinfraktion (vgl. Abbildung 51) zu beobachten.

Die als einer der wichtigsten Parameter in Bezug auf die Hochtemperaturkorrosion angesehenene Sulfatierung der Partikel in der Flugphase bis zu den Überhitzern im 3. Zug wurde in Kombination mit den Ergebnissen aus der Analyse der Gasphase untersucht. Durch Sulfatierung von Chloriden der Partikelphase, unter Freisetzung von HCl, entstehen in der

bei allen anderen Messstellen (vgl. Abbildung 51). Beide Phänomene der relativen Erhöhung des Chloranteils in der Partikelfracht lassen sich durch die Kondensation restlicher Chloride (z.B. ZnCl_2) und (heterogener) Agglomeration bzw. Koagulation der Feinfraktion an der Grobfraktion, als auch durch die Reduktion der Grobfraktion aufgrund der Partikelverluste durch Deposition erklären.

Ein weiterer Effekt ist, dass die Grobfraktion mit noch ungebremsster Geschwindigkeit auf den vorderen Überhitzern aufprallt, dort mit einem hohen Anteil wieder abprallt und die abprallenden Partikel dabei Chloride und Alkalichloride aus dem Belag herauslösen können.

Zusätzlich kann die Anzahl kleinerer Partikel dadurch erhöht werden, dass bei dem Aufprall der groben Partikel kleinere vom Belag herausgelöst oder dass vorher im Flug gebildete Agglomerate beim Aufprall wieder zerstört werden. Ein Teil der Agglomerate verliert in diesen Temperaturbereichen an Stabilität, da die haftvermittelnden Chloride teilweise unter ihren Taupunkt abkühlen und so ihre Funktion als elastische Klebschicht verlieren. In früheren Untersuchungen von Lind und Mikkanen und an kraft recovery Anlagen (Rückgewinnung von Sulfat) und Kohle- bzw. Biomasseanlagen wurde die Grobfraktion der Partikelphase in verschiedene Typen eingeteilt [Lind 1999, Mikkanen 2000]. Ein Partikeltyp waren fragile Agglomerate, die bei mechanischer Belastung zerstört werden und dann als eine Vielzahl von Feinpartikeln vorliegen. Ihre Flugeigenschaften und Depositionsmechanismen unterliegen also dem Verhalten von mittleren oder groben Partikeln, während sie beim Auftreffen auf Hindernisse sofort in ihre Komponenten zerfallen und als feine Partikel vorliegen.

Mit diesem Phänomen kann auch der hohe Anteil des Inhalts des Einlasskrümmers an der Massenkonzentration im 1. Zug erklärt werden, da die Agglomerate noch keine Hindernisse zu überwinden hatten, teilweise nur aufgrund der hohen Temperaturen aneinander haften und auf einen sehr gut haftenden Belag im Einlasskrümmer treffen. Der Anteil der chemischen Zusammensetzung, die der Feinfraktion zugeschrieben wird, kann also deutlich über dem durch die Depositionsmechanismen vorhergesagten Anteil liegen, da die hier angesprochenen Effekte die gemessenen Belagsanteile der Grobfraktion gegenüber der Feinfraktion mindern.

Die Einflüsse der ersten Überhitzer auf das Rauchgas und die Partikelfractionen werden auf dem weiteren Weg bis zur Messstelle im 4. Zug wieder insofern zurückgebildet, als zum einen die gut haftenden groben Partikel durch die folgenden ÜH und die Economizer durch Deposition wieder abgefangen werden und die Feinfraktion erneut agglomeriert und koaguliert (siehe Diskussion in Kapitel 4.3).

4.2.2.2 Belagsentwicklung im Einlasskrümmer

Der Einlasskrümmer und sein Belag sind über die gesamte Messphase den Temperaturen des Kessels an der jeweiligen Messstelle ausgesetzt. Der Zustand der abgelagerten Partikel kann also nicht, wie bei den anderen Partikelfractionen quasi im Moment der Probenahme eingefroren werden. Die chemische Zusammensetzung des Krümmerinhaltes kann sich entsprechend im Laufe der Messdauer verändern. Um diese zeitliche Entwicklung abschätzen zu können, wurde in Messkampagne 3 eine Versuchsserie mit Einlasskrümmern durchgeführt, die unterschiedlich lange vom Rauchgas durchströmt wurden. Dazu wurden beide Probenahmesonden („Sonde 1“, „Sonde 2“) wie bei den normalen Probenahmesituationen, allerdings parallel im 2. Zug, in zwei identischen Messreihen ($n = 2$) mit je insgesamt vier 90°-Einlasskrümmern für unterschiedliche Zeiten betrieben.

Über Sonde 1 wurden drei Krümmerproben generiert ($t = 5 \text{ min}$, 20 min , 60 min). Parallel zur 20 min und 60 min -Phase wurde mit Sonde 2 ein Krümmer mit $t = 80 \text{ min}$ durchströmt (Abbildung 53).

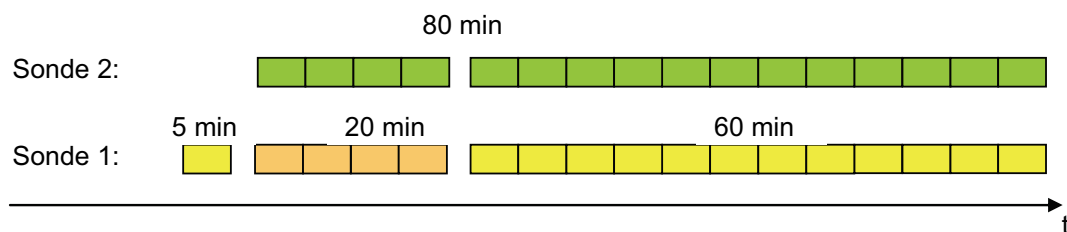


Abbildung 53: Schema des Versuchs zur Belagsbildung in den Einlasskrümmern

Das Ergebnis aus der Untersuchung ist in Abbildung 54 zusammengefasst. Die zeitliche Entwicklung der Einwaage der Elemente Chlor und Schwefel ist in Abbildung 55 noch einmal gesondert dargestellt.

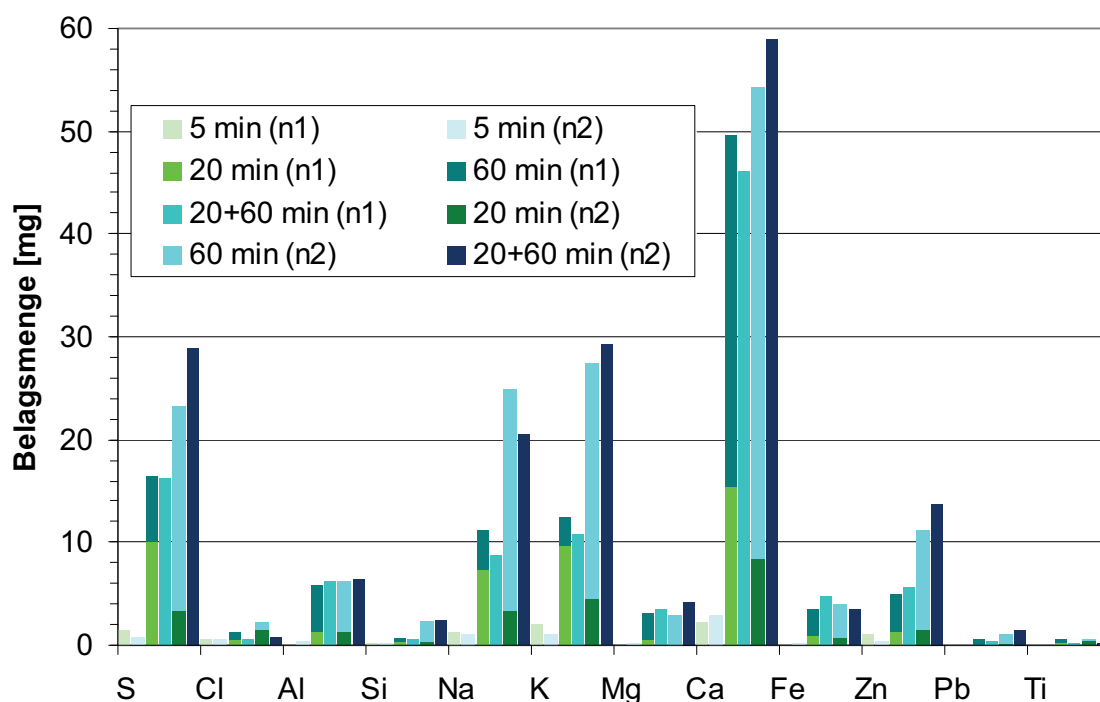


Abbildung 54: Zeitliche Entwicklung der Belagsmengen relevanter chemischer Elemente in den Einlasskrümmern. Zu sehen sind 6 Säulen pro Element, die die jeweils 3 Doppelversuche abbilden: 2x 5 min (Säule 1 und 2), 20+60 min von Sonde 1 (Säule 3 bzw. 5) gegenübergestellt der zeitgleichen 80 min von Sonde 2 (Säule 4 bzw. 6)

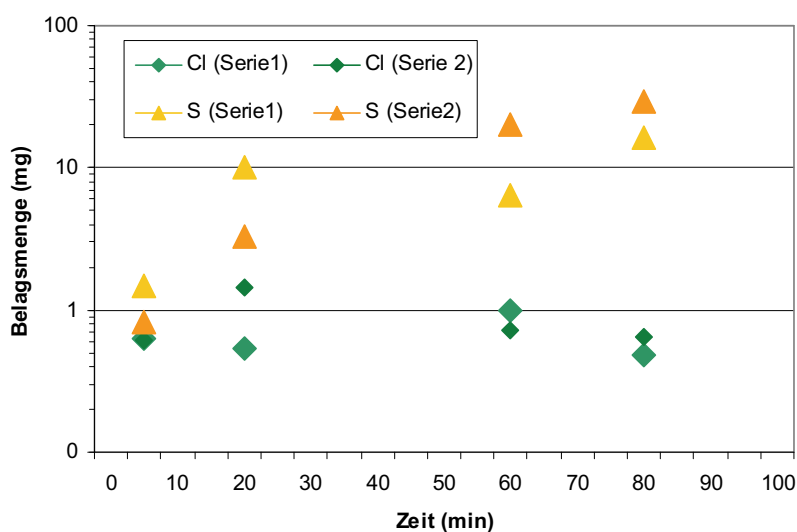


Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf der Elementmassen von Chlor und Schwefel in den Krümmern.

Mit Ausnahme von Chlor zeigen alle analysierten Elemente eine mit der Probenahmedauer ansteigende Masse im Einlasskrümmerbelag, also ein annähernd additives Verhalten. Die Chloreinwaage dagegen weist bei allen Probenahmezeiten nahezu den gleichen Wert auf, was auf eine Verflüchtigung der Chloranteile im Krümmer, vermutlich durch Sulfatierung, schließen lässt. Für die Auswertbarkeit des Krümmerinhaltes bedeutet dies, dass außer

Chlor bei allen anderen Elementen eine grobe Proportionalität der Belagsmasse zur Dauer der Probenahme angenommen werden kann.

4.2.2.3 Zuordnung des Einlasskrümmereinhaltes zu den Partikel-Größenfraktionen (Chemische Korrelation)

Um die Anteile der Größenfraktionen (Fein-, Mittel-, Grobfraktion) am Einlasskrümmereinhalt abschätzen zu können, wurde die chemische Zusammensetzung des Einlasskrümmereinhalts mit der der drei Größenfraktionen aus den Messgeräten verglichen. Die ausschließliche Zuordnung zur Grobfraktion – in Übereinstimmung mit den Erläuterungen zur Deposition in Kapitel 2, wonach vor allem grobe Partikel ($> 20 \mu\text{m}$) bei der Umlenkung durch den Krümmer an der Wand deponiert werden und die Feinfraktion den Krümmer ohne große Verluste passieren kann – wurde durch diese Ergebnisse nicht bestätigt. Da keine klare Übereinstimmung mit irgend einer einzelnen Größenfraktion festgestellt werden konnte, wurden Korrelationskoeffizienten bestimmt aus Linearkombinationen des Krümmereinhalts durch die drei Größenfraktionen. Die Korrelationsberechnung erfolgte mit Massenanteil-Tabellen in Excel, wobei die sechs Elemente Calcium, Natrium, Kalium, Zink, Blei, Schwefel in Form ihrer Oxide (CaO , Na_2O , K_2O , ZnO , PbO , SO_3) und Chlor zur Berechnung herangezogen wurden. Schwefel und Chlor wurde als Summe verwendet, um Einflüsse durch Sulfatierung zu mindern (Tabelle 11).

Tabelle 11: Korrelationskoeffizient der 3 Partikel-Größenfraktionen mit dem Krümmereinhalt des jeweiligen Zuges

| | Korrelationskoeff. | Feinfraktion | Mittelfraktion | Grobfraktion |
|---------------|--------------------|--------------|----------------|--------------|
| 1. Zug | 0,890 | 42,6% | 0,0% | 57,4% |
| | 0,889 | 23,9% | 21,7% | 54,3% |
| | 0,887 | 12,3% | 38,5% | 49,2% |
| 2. Zug | 0,896 | 42,9% | 0,0% | 57,1% |
| | 0,894 | 37,3% | 6,2% | 56,5% |
| | 0,894 | 37,0% | 6,8% | 56,2% |
| | 0,883 | 4,3% | 43,5% | 52,2% |
| 3. Zug | 0,928 | 30,4% | 0,0% | 69,6% |
| | 0,926 | 12,9% | 18,9% | 68,2% |
| | 0,925 | 5,1% | 31,6% | 63,3% |
| | 0,923 | 21,4% | 15,7% | 62,9% |
| 4. Zug | 0,903 | 59,1% | 0,0% | 40,9% |
| | 0,901 | 48,4% | 10,8% | 40,9% |
| | 0,901 | 48,7% | 12,8% | 38,5% |

Der geringe Unterschied im Korrelationskoeffizienten zwischen dem ermittelten Maximum (grau) und den weiteren Beispielen weist darauf hin, dass auf Basis dieser Betrachtung nur eine grobe Zuordnung der Fraktionsanteile angebracht ist. Bei den verschiedenen Kombinationen bleibt der Zyklonanteil allerdings relativ stabil: ca. 55 % (Z1), ca. 55 % (Z2), ca. 66 % (Z3) und ca. 40 % (Z4). Der Rest wird zwischen Fein- und Mittelfraktion relativ unspezifisch aufgeteilt, wobei die höheren Korrelationskoeffizienten stets bei geringem Anteil der Mittelfraktion erreicht werden.

Der Effekt, dass bei der Deposition zerstörte Agglomerate aus feinen Partikeln nicht mehr als grobe Partikel identifizierbar sind, spielt gerade im 1. Zug eine wichtige Rolle (vgl. Kap. 4.2.2.1). Ein weiterer Effekt zur Erhöhung der Deposition der Feinfraktion ist die sich einstellende Oberflächenrauigkeit im Einlasskrümmer, die die Abscheidung durch Diffusion vergrößert [Hädrich 2000]. Ein höherer Anteil der Mittelfraktion als durch die Massenkonzentrationsverteilung (siehe Kapitel 4.2.3) vorgegeben ist andererseits durchaus möglich, setzte allerdings eine viel größere Massenkonzentration der Mittelfraktion bzw. die nahezu gänzliche Abscheidung einer chemisch speziell zusammen gesetzten Fraktion der Mittelfraktion voraus als bisher nachweisbar war und muss daher als spekulativ eingestuft werden.

Eine massenanteilige, homogene Verteilung der dem Einlasskrümmerinhalt entsprechenden Massenkonzentration auf alle Größenfraktionen kommt diesen Ergebnissen am nächsten.

4.2.3 Partikelgrößenverteilung

4.2.3.1 Größenfraktionierte Anzahlkonzentrationsverteilung

Die Darstellung der Partikelgrößenverteilung als Anzahlverteilung zeigt die großen Unterschiede der Partikelhäufigkeit zwischen Fein- und Grobfraktion auf und verdeutlicht damit die Unterschiede im inter- und intraaktiven Verhalten der Partikelfraktionen, verwischt allerdings die massenmäßige Relevanz der Grobfraktion.

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. Die in der Darstellung der Massenkonzentration ausgeprägte bimodale Verteilung (Abbildung 58) ist nur als Tendenz wahrnehmbar.

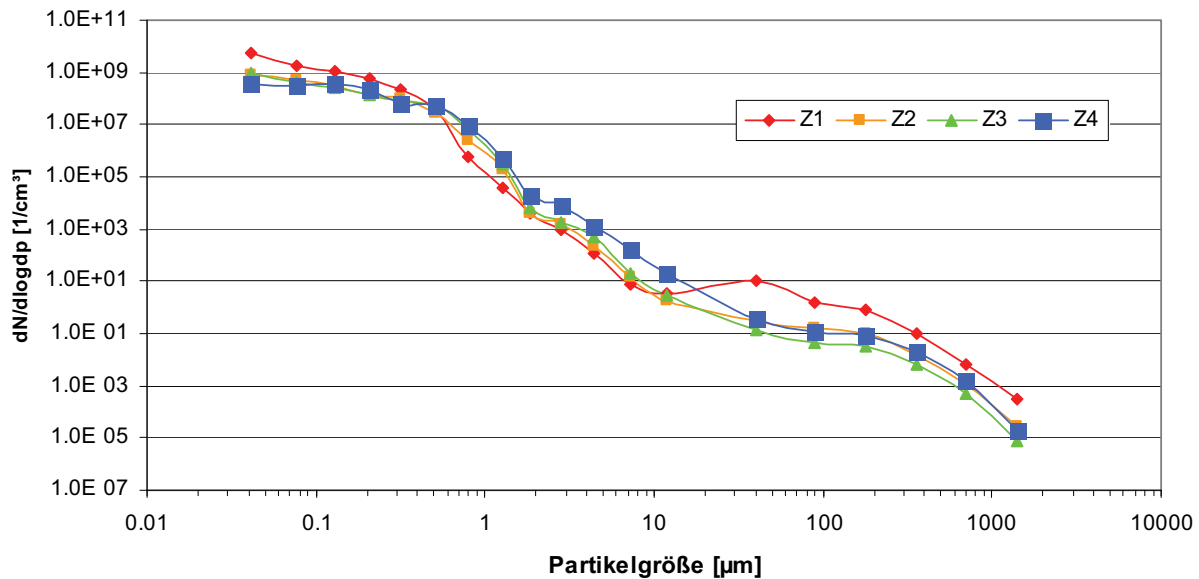


Abbildung 56: Partikelgrößenverteilung in den vier Zügen als Anzahlkonzentration
(Mittelwerte aller Messungen bei Normalbetrieb)

4.2.3.2 Größenfraktionierte Massenkonzentrationsverteilung

Die in der Literatur meist verwendete Partikelgrößenverteilung $dm/d\log dp$ normiert die Massenkonzentration, so dass eine von der jeweiligen Partikelgrößen-Stufenbreite des Messgerätes unabhängige Darstellung generiert wird. Um Aussagen zur Absolutmassenkonzentration aus den Daten und dem Graphen direkt ablesen zu können, wurde bei dieser Auswertung die Einheit dm beibehalten. Die Partikelgrößen-Verteilung wird als Massenkonzentration (dm) dargestellt und in der Einheit g/m^3 Abgas angegeben. Sie beschreibt die partikelgrößenfraktionierte Masse an Staubfracht, die sich im Kessel in einem Kubikmeter Abgas befindet. Sie ergibt sich aus den gemessenen Partikelanzahlverteilungen unter der Annahme einer mittleren Partikeldichte von $2,2 g/cm^3$.

Statt einer Normierung wurde die feinere, logarithmische Stufenbreiten-Unterteilung des APS durch Addition entsprechender Stufen auf die auch logarithmische Einteilung der Partikelgrößenfraktionen des ELPI-Impaktors abgestimmt. Im Falle des Zyklons war dies aufgrund der gröberen Unterteilung der 6 Siebfraktionen nicht möglich. Hier wurde eine rechnerische Abstimmung im Graphen mittels Verhältnisanpassung der Stufenbreiten durchgeführt. Da alle drei Geräte die Partikel grundsätzlich nach dem aerodynamischen Partikeldurchmesser klassieren, war eine weitere Abstimmung der Daten nicht notwendig [z.B. DeCarlo 2004, Slowik 2004].

Die acht Synchronmessungen sind im Anhang (Abbildung 98) einzeln dargestellt. Alle Einzelmessungen zeigen eine ausgeprägte bimodale Verteilung mit jeweils einem Massenkonzentrationsmaximum bei 500 nm und einem bei 300 μm . Die relative Lage der synchron gemessenen Züge schwankt zwar teilweise zwischen den Messungen (vgl. 2. – 3. Zug und 2. – 4. Zug), so dass die Festlegung von relativen Änderungen der einzelnen Partikelfractionen nur eingeschränkt möglich ist. Eine grobe Abschätzung kann jedoch erfolgen und ergibt für die Feinfraktion $1 < 2$, $2 \approx 3$ und $2 \approx 4$ sowie für die Grobfraktion $1 \approx 2$, $2 > 3$ und $2 > 4$. Daraus ergibt sich für die Gesamtentwicklung über alle Züge für die Feinmode $1 < 2 \approx 3 \approx 4$, also eine anfangs wachsende Feinfraktion und für die Grobmode $1 \approx 2 > 3 > 4$, d. h. eine ab dem 2. Zug abnehmende Grobfraktion.

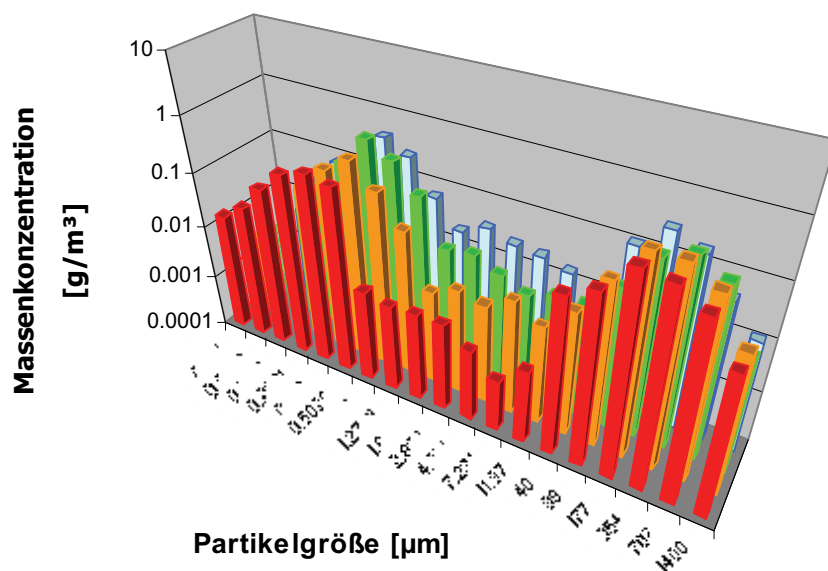


Abbildung 57: Partikelgrößenverteilung der 4 Züge bei Normalbetrieb der Anlage (Mittelwerte aller Messungen. 1. Zug: rot; 2. Zug: orange; 3. Zug: grün; 4. Zug: blau)

Abbildung 57 zeigt die Partikelgrößenverteilung als Massenkonzentration der Mittelwerte aller Messungen bei Normalbetrieb über die vier Züge des Kessels über den gesamten Messbereich, von 30 nm bis ca. 3 mm.

Die Verteilung zeigt im 1. Zug (rot) die ausgeprägteste bimodale Form mit zwei scharfen Moden. Bis zum vierten Zug (blau) wird dann das Tal der mittleren Fraktion durch ein Verschieben und Zerfließen vor allem des ersten Maximums mehr und mehr aufgefüllt.

Die quantitative Beschreibung ist über die 2-dimensionale Auftragung deutlicher zu erfassen (Abbildung 58). Das erste Massenkonzentrations-Maximum repräsentiert die Sekundärpartikel, die nach dem Feuerraum aus der Gasphase als Salze, meist NaCl und KCl, nukleieren und kondensieren. Das Feinmode-Maximum liegt im 1. Zug bei 320 nm und

fällt dann steil ab. Es folgt ein langsamer Anstieg zur zweiten Mode mit Maximum bei etwa 350 μm . Das erste Maximum liegt beim 2. Zug bei ca. 500 nm. 3. Zug 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 wird vor allem aus Primärpartikeln gebildet, die als Flugasche oder Silizium- und Calciumverbindungen aus dem Brennbett getrieben wurden. Ihr Maximum liegt bei 350 μm in allen Zügen. Dieses Maximum nimmt über die Züge stetig ab, vor allem vom 2. Zug zum 3. Zug und zum 4. Zug (vgl. Tabelle 15).

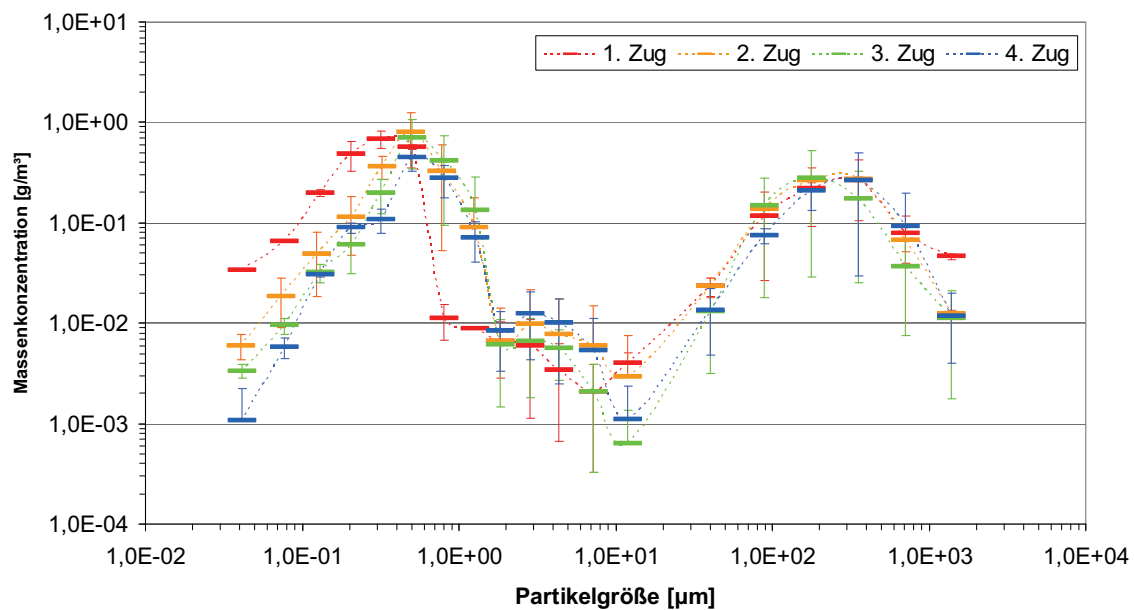


Abbildung 58: Partikelgrößenverteilung über die vier Züge als Massenkonzentration
(Mittelwerte aller Messungen bei normalem Betrieb)

Das Partikelwachstum der Feinmode lässt sich vor allem auf Kondensationen der Salze auf die vorhandenen Partikel (Kondensationskeime) zurückführen. Diese Belagsbildung und der Zuwachs des Partikeldurchmessers geschehen bei allen Partikelgrößenfraktionen in gleichem (absolutem) Maß, wodurch die Effekte für die Feinfraktion weitaus relevanter sind als für die Grobfraktion. Auf dem weiteren Weg der Rauchgase durch den Kessel ist die Temperatur bereits so niedrig, dass (außer Wasser) kaum mehr kondensierbare Masse im Gas vorhanden ist. Dem entsprechend nimmt die Massenkonzentration der Feinfraktion ab dem 2. Zug nicht mehr zu. Die weitere beobachtete Verschiebung des Maximums der Feinfraktion hin zu größeren Partikeln entsteht im Wesentlichen durch Agglomerationen und Koagulationen innerhalb der Feinpartikel, was durch die homogene chemische Zusammensetzung der Partikel bis in die Mittelfraktion bestätigt wird.

In der Grobfraction ist die Anzahlkonzentration der Partikel so gering, dass, aufgrund geringer Wahrscheinlichkeit von Kollisionen, Agglomeration und Koagulation kaum stattfinden. Dies gilt sowohl für die Stöße der großen Partikel untereinander (Intrakoagulation) als auch die Stöße mit den feinen Partikeln (Interkoagulation). Dagegen wird die Grobfraction ($> 20 \mu\text{m}$) durch Deposition an den Einbauten im Kessel stärker reduziert als die Feinfraction.

4.2.4 Morphologie der Partikel

Zur Bestimmung der Form der einzelnen Größenfraktionen wurden licht- oder rasterelektronen-mikroskopische Aufnahmen der Substratoberflächen (beim Berner-Impaktor und den Einlasskrümmerbelägen) oder einzelner Partikel (beim Inhalt des Zyklons) hergestellt.

4.2.4.1 Partikelmorphologie der Substrate des Berner-Impaktors

Die Bilder der Abbildung 99 (siehe Anhang) zeigen Transmissions-Mikroskopie-Aufnahmen (10 x-Vergrößerung) der Foliensubstrate von acht Impaktionsstufen einer Berner-Impaktorkaskade aus einer Messung im 2. Zug. Jede Aufnahme zeigt den annähernd radialsymmetrischen Partikelhaufen unter einer Impaktordüse oder einen Ausschnitt davon, sofern 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 entsprächen. Die abgeschiedene Partikelgrößenfraktion der Impaktorstufe 1 beträgt $62 - 125 \text{ nm}$, die Salzkristalle haben aber eine um drei Größenordnungen größere Kantenlänge von ca. $30 \mu\text{m}$, 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 stark hydrophile Verhalten vieler der vorliegenden Verbindungen, z.B. des als Trockenmittel eingesetzten CaO ("gebrannter Kalk"), spricht für einen Lagerungseffekt. Die entstandenen Muster zeichnen allerdings die Strömungsrichtung während der Probenahme nach, was für ein Vorhandensein flüssiger oder schmelz-flüssiger Partikel während der Probenahme spräche.

Zur Analyse der lokalen chemischen und morphologischen Zusammensetzung wurden die Substrate während einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung mit EDX (Universität Augsburg) auf ihre chemische Elemente-Zusammensetzung hin untersucht. Die drei

Bilder von Abbildung 59 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). In der nebenstehenden Tabelle ist das gemessene Elemente-Spektrum des auf dem im Bild eingezeichneten Spots (Durchmesser etwa 3 µm) gelistet. Der Chloranteil in dem schmelzenähnlichen Bereich (Bild oben) ist mit 26 Atomprozent erwartungsgemäß sehr hoch, der Zink-Anteil ist mit fast 30 Atomprozent allerdings noch höher, was auf Schwermetall-Chloride hinweist. Dieser hohe Schwermetall- und Chlor-Anteil zeigt sich auch bei den Formen im mittleren und unteren Bild, die wie erstarrte Tropfen wirken.

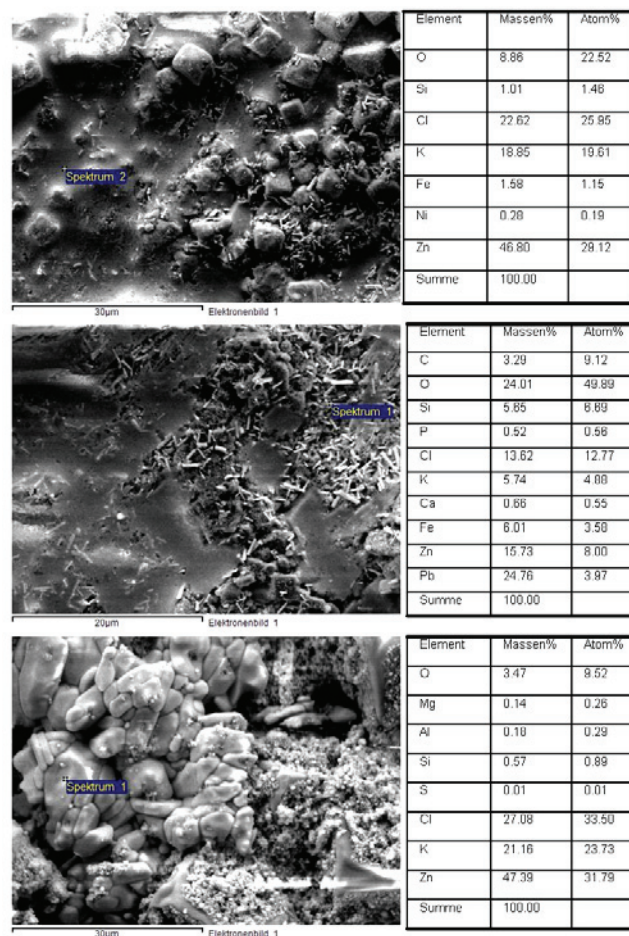


Abbildung 59: REM-Aufnahmen von Substraten des Berner-Impaktors.
Oben und Mitte: Stufe 1; Unten: Stufe 4.

4.2.4.2 Morphologie der im Zyklon abgeschiedenen Partikel

Die Partikel, die in der Catchbox des Zyklons gesammelt werden, weisen unterschiedliche Morphologie auf. Gerade im 1. Zug sind neben Partikeln mit einem Formfaktor bei 1 (Kugeln oder kugelähnlich) noch viele, aus dem Feuer hochgewirbelte flächige („Schmetterlinge“) und faserförmige Partikel vorhanden (Abbildung 60), deren längste Achse mehrere Millimeter betragen können.



Abbildung 60: Zykloninhalt aus dem 1. Zug (Höhe der Ziffer ist 5 mm)

Mikroskopische Aufnahmen der 6 Sieb-Fractionen des Zykloninhaltes aus der Messung im 2. Zug zeigen ein relativ vergleichbares Bild von schwarzen Ascheteilchen, glasähnlichen Siliziumoxiden und bräunlichen Partikeln, die vor allem aus Calcium-Verbindungen bestehen (Abbildung 61). Deutlich erkennbar sind die vielen, kugelförmigen Partikel der Fraktion bis 63 μm . Eine EDX-Analyse von 5 solcher Kugeln ergab, dass sie meist aus Calciumoxiden und in geringerem Maß aus Oxiden der Elemente Magnesium, Silizium und Titan bestehen.

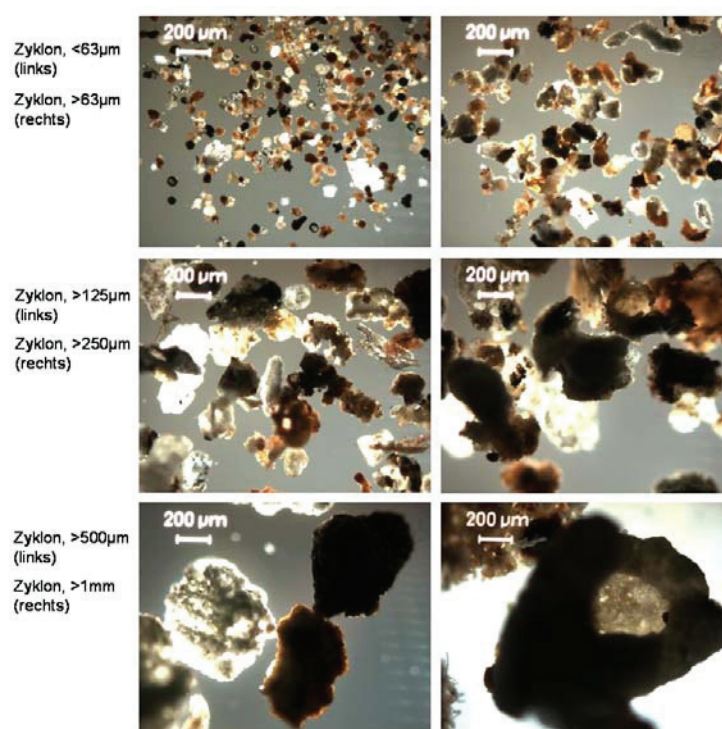


Abbildung 61: TM-Aufnahmen der 6 Siebstufen eines Zykloninhaltes (MK4, 2. Zug)

4.2.4.3 Morphologie der Partikeldepositionen des Einlasskrümmers

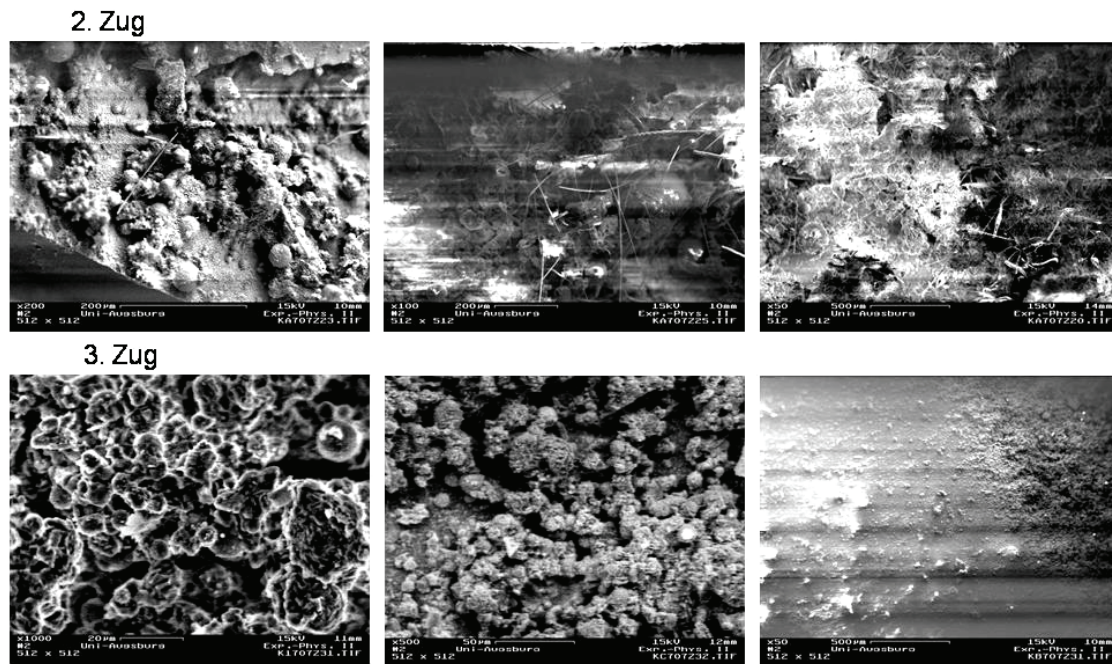


Abbildung 62: REM-Aufnahmen des Belages eines Krümmers nach Einsatz im 2. Zug (obere Reihe) und im 3. Zug (untere Reihe).

Die REM-Untersuchung der Beläge von zwei Einlasskrümmern, die im 2. Zug und 3. Zug eingesetzt waren, zeigte eine stark heterogene Struktur. Der Belag wies über weite Bereiche eine schmelzenähnliche, glatt-wellige Oberfläche, ähnlich der Berner-Substrate, mit eingetauchten kugelförmigen Partikeln, Fasern und Salzpartikeln auf. Die Partikel, die noch erkennbar waren, hatten Durchmesser im Bereich von 10-100 µm.

Andere Bereiche zeigten eine schwamm- oder korallenartige Struktur, deren offensichtliche Fragilität auf Wachstumseffekte nach der Probenahme und während der Lagerung schließen lassen (Abbildung 62). Die ursprünglich an der Belagsbildung beteiligten Partikel-Größenfraktionen können beim Einlasskrümmer über optische Methoden nicht sicher bestimmt werden, weder qualitativ noch quantitativ. Der Eindruck der mikroskopischen Aufnahmen bestätigt aber das Ergebnis aus der Korrelationsbetrachtung der chemischen Zusammensetzungen, dass sowohl die Feinfraktion als auch die Grobfraktion weder in dominantem, noch in vernachlässigbarem Maße vertreten sein sollten. Zusätzlich sprechen auch hier die entstandenen Oberflächenformen für einen merklichen Anteil flüssiger Partikel, die erst nach Auftreffen auf den Belag oder beim Abkühlen nach der Probenahme erstarren.

4.2.5 Probenahme beim Reinigungszyklus (Rußblasen)

Die Ablagerungen auf den Oberflächen in einem Kessel sind nicht nur aus dem Blickwinkel der Korrosion negativ für den Betrieb einer Ofenlinie. Sie vermindern auch die Wärmeübertragung auf die Konvektionsheizflächen und damit den Wirkungsgrad bei der Energiegewinnung. Bei zu starken Verengungen des Rauchgasstromes durch aufgewachsene Ablagerungen muss schließlich die Anlage heruntergefahren werden. Deshalb werden der Kessel und vor allem die Überhitzer und Economizer-Einbauten in bestimmten Zyklen, bei der Referenzanlage alle 8 Stunden, mit dem so genannten Rußblasen gereinigt. Dabei wird Hochdruck-Wasserdampf über eine Düse im Kessel gezielt auf die Konvektionsheizflächen geblasen und so ein Großteil der neuen Ablagerungen entfernt. Die Düse sitzt auf einer rotierenden Welle, die die Kesselbreite einmal vor- und rückwärts abfährt. In der Referenzanlage sind Dampf-Rußbläser zwischen den Rohrbündeln so angeordnet, dass jedes Rohrbündel sowohl von oben als auch von unten abgereinigt werden kann (Abbildung 63). Der erzeugte, zusätzliche Staub wird mit der normalen Strömung des Kessels abtransportiert, größere Kompartimente fallen in den Aschetrichter.

Für die Korrosionsthematik ist eine Messung beim Rußblasen von Nutzen, weil bei einer Probenahme der abgereinigten Ablagerungen im 3. Zug hinter den beiden Überhitzern 5+6 Informationen zur Zusammensetzung und eventuell zum Ursprung und zur Entwicklung der Ablagerungen gewonnen werden können. Die mittlere Verweilzeit im Kessel beträgt bei den beim Rußblasen remobilisierten Partikeln die Hälfte des Intervalls zwischen zwei Rußblasevorgängen, in der Referenzanlage normalerweise 4 Stunden. Daher ist zu erwarten, dass sich die (chemische) Zusammensetzung des beim Rußblasen anfallenden Staubs aufgrund von Sulfatierungsreaktionen signifikant von der Zusammensetzung der Partikelphase im Rauchgas unterscheidet, welches eine Verweilzeit im Kessel von weniger als 20 Sekunden hat. Die während des Rußblasens gemessene, mittlere additive Massenkonzentration kann in eine Staubmasse umgerechnet werden und lässt Rückschlüsse auf die Gesamtdeposition auf den ÜH-Rohren und auf den Stoffumsatz zu.

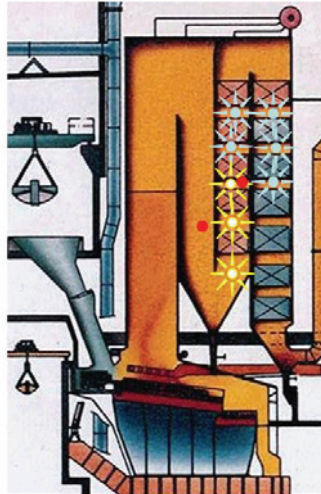


Abbildung 63: Querschnitt des Kessels der Referenzanlage mit eingezeichneter Lage der Rußbläser (Sterne). Die gemessenen Rußbläser sind mit gelben Sternen, die Messstellen mit roten Punkten eingezeichnet

Die Messung wurde an der Standard-Messstelle im 3. Zug, hinter zwei und in nächster Nähe zu einem dritten Rußbläser, durchgeführt, so dass die abgereinigten Beläge der Überhitzerpakete ÜH5 und ÜH6 und der Wärmefalle im 3. Zug gemessen wurden (Abbildung 63). Während der Messungen wurde der ELPI nicht eingesetzt, da aufgrund der kurzen Messzeit ein serielles Messen von Berner-Impaktor und ELPI nicht durchgeführt werden konnte. Da bei dieser Messung der Schwerpunkt der Fragestellung auf der chemischen Zusammensetzung lag und von der Abreinigung vor allem mittlere und gröbere Partikel erwartet wurden, wurde der Berner-Impaktor priorisiert.

Jede Rußblasen-Messung besteht aus drei Einzelmessungen: Kurz vor dem Rußblasen wurde bei Normalbetrieb eine Messung des 3. Zuges („Z3-vor-Rußblasen“) als Referenz bzw. „tara“-Festlegung durchgeführt, die eigentliche Messung erfolgte dann bei seriellem Auslösen der drei Rußbläser („Z3-Rußblasen“, „brutto“). Während der Rußblasen-Messung wurde, einer Standardmessung entsprechend, eine Messung im nicht betroffenen 2. Zug („Z2-Rußblasen“), also auch im Normalbetrieb, durchgeführt. Die Ermittlung des abgereinigten Belags erfolgte dann über eine Subtraktion der Normalbetriebs-Messung von der Rußblasen-Messung.

In Abbildung 64 ist die zeitaufgelöste (x-Achse), größenfraktionierte (y-Achse) Analyse der Massenkonzentration (z-Achse) des APS ($0,8 - 20 \mu\text{m}$) für eine Messung dargestellt. Die Aktivität des zweiten und dritten Rußbläfers erzeugt durch das Vor- und Zurückfahren einen doppelten Aerosolpeak, während der erste Rußbläser beim Reinigungsprozess fixiert bleibt.

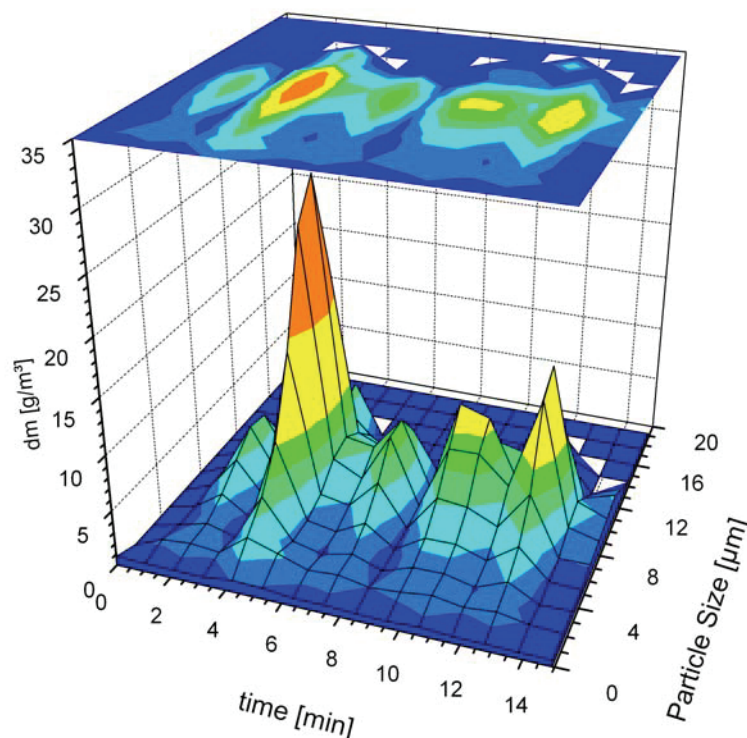


Abbildung 64: 3D-Darstellung einer Online-Messung von 3 Rußbläsern

Die quantitative Auswertung erwies sich allerdings als sehr schwierig, da die Messsituation große Variationen bzgl. der absolut gemessenen Massenkonzentrationen erzeugte und aufgrund mehrerer, nicht auswertbarer Fehlversuche nur insgesamt drei Messungen zum Rußblasen auswertbar waren.

Die Messungen weisen große Unterschiede in den Massenkonzentrationen auf, sind allerdings bzgl. der Verhältnisse innerhalb der drei Einzelmessungen (Z3-Rußblasen, Z3-vor-Rußblasen und Zug 2-Rußblasen) stabiler (vgl. Abbildung 100 im Anhang). Für eine grobe, quantitative Abschätzung der Massenkonzentration der Partikelfractionen wurden daher die Daten vom Normalbetrieb als Basis verwendet und über Verhältnisrechnungen mit den Rußblasen-Ergebnissen kombiniert

Die Messung der Anzahlkonzentration im Partikelgrößenbereich bis ca. $2\text{ }\mu\text{m}$, der bei Standard-Messungen durch den ELPI abgedeckt wird, konnte bei diesen Messungen nur durch eine quantitative PIXE-Auswertung der Berner-Impaktoren abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der PIXE-Analysen wurden hier bisher nur hinsichtlich der Zusammensetzung der Partikel, also als Relativergebnisse herangezogen, obwohl die PIXE-Analytik grundsätzlich die Masse des jeweiligen Elements in der Probe quantitativ messen sollte, Vergleiche mit den Massenkonzentrationen des ELPI teilweise jedoch erhebliche Differenzen zeigten. Wegen der letztlich nicht ausgeräumten Unsicherheiten bzgl. der quantitativen Aussagefähigkeit der PIXE-Daten (vgl. 3.5.3.1) wurde auch beim Rußblasen nur die Rela-

tion von PIXE-vor-Rußblasen zu PIXE-während-Rußblasen herangezogen, und diese Verhältnisse dann auf die ELPI/APS-Werte angewendet (im Graph: pinkfarbene Punkte). Annahme bei diesem Vorgehen war, dass die PIXE-Werte eine ähnliche Reaktion auf sich ändernde Massenkonzentration zeigen wie der ELPI oder der APS.

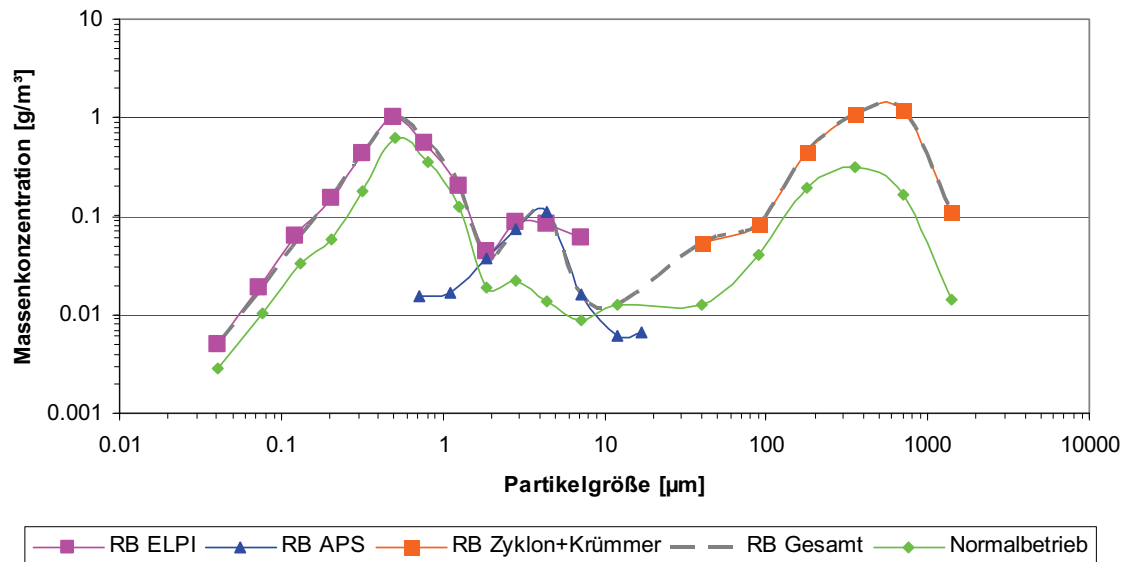


Abbildung 65: Abschätzung der Massenkonzentration beim Rußblasen im 3. Zug

Der APS-Bereich wird während des Rußblasens in seiner gesamten Partikelgrößen-Messbreite (0,8-20 µm) eingesetzt (Stufen zusammengefasst auf ELPI-Stufenbreite). Die mittlere, relative Standardabweichung der Einzelmessungen betrug 1,09, während das Verhältnis der Messungen von 3. Zug zu 2. Zug (Z3/Z2) „nur“ eine mittlere, relative Standardabweichung von 0,52 zeigte. Für die Abschätzung wurden deshalb auch hier die Verhältnisse eingesetzt und auf die Messwerte des Normalbetriebes angewendet (im Graph: gelbe Linie und Punkte).

Die relative Standardabweichung der Zykloninhalte war mit 1,17 ebenfalls hoch, zeigte allerdings wiederum deutlich bessere 0,47 bei den Verhältnissen von 3. Zug zu 2. Zug, so dass auch hier die gleiche Methode angewendet wurde wie bei den APS-Werten.

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 % der Messung) dem Zykloninhalt zugerechnet (im Graph: orange Punkte).

Die sich aus den einzelnen Abschätzungen ergebende Gesamtverteilung ist in Abbildung 65 mit einer grauen, gestrichelten Linie wiedergegeben. Es ergibt sich im Vergleich zum

Normalbetrieb (grüne Linie) eine relativ homogene Erhöhung der Massenkonzentration über alle Partikelfractionen. Interessant ist eine dritte Mode im Bereich von ca. 5 μm , die sich auch bei allen Einzelmessungen gebildet hatte.

Die resultierende Gesamtmassenkonzentration aus dieser groben Abschätzung beträgt 7,1 g/m^3 , woraus sich – als Differenz zum Normalbetrieb im 3. Zug und bei einer angenommenen Dauer von 15 min für die Reinigung der beiden ÜH und der Wärmefalle – eine Netto-Rußblasen-Massenkonzentration von ca. 5 g/m^3 ergibt.

Für eine größenfraktionierte Abschätzung der chemischen Zusammensetzung der beim Rußblasen abgereinigten Beläge (jeweils linke Säule in Abbildung 66) wurden die Mittelwerte des Normalbetriebes (jeweils rechte Säule in Abbildung 66) von der Brutto-Zusammensetzung (Beläge + Normalbetrieb) subtrahiert.

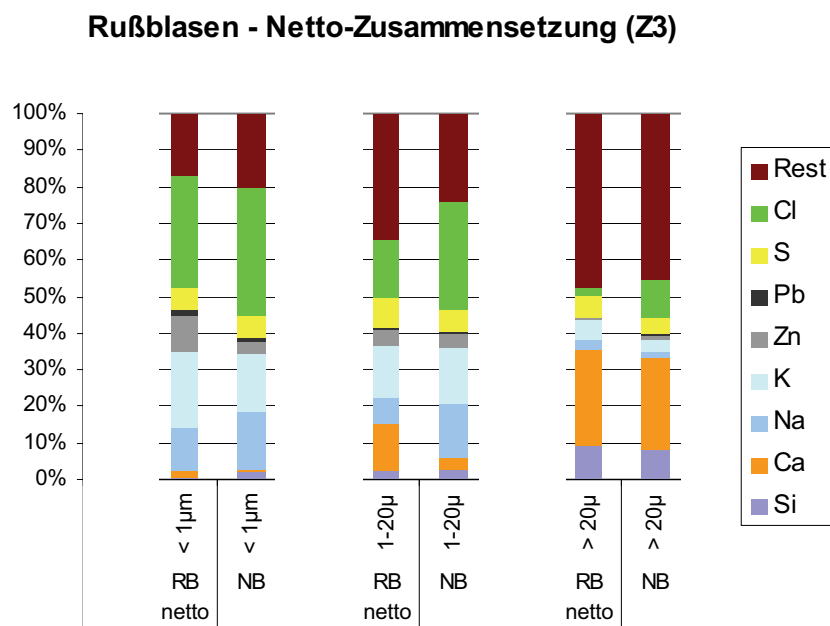


Abbildung 66: Chemische Zusammensetzung der 3 Partikel-Größenfraktionen während des Rußblasens im 3. Zug (UH 5, UH6, Wärmefalle) („RB-netto“) im Vergleich mit den Werten des Normalbetriebes des 3. Zuges

Aus der chemischen Analyse ergibt sich, dass der auf den Überhitzern abgelagerte Staub innerhalb der mittleren Verweilzeit auf den Rohren weiter sulfatiert. Die Abschätzung ergibt, dass der Chlorgehalt der Grobfraction bei den Belagspartikeln um 58 % geringer ist als im Rauchgas des 3. Zuges bzw. ca. 25 % geringer als im Rauchgas des 2. und 4. Zuges). Gleichzeitig ist der Schwefelgehalt der Grobfraction bei den Belagspartikeln um 20 % höher. (vgl. Tabelle 12).

Tabelle 12: Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Rußblasen-Netto-Zusammensetzung.

| | Schwefelanteil | Chloranteil |
|----------------------|----------------|-------------|
| 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% |

Ein ähnliches Cl- und S-Verhältnis zwischen Normalbetrieb und Rußblasen-netto ergibt sich bei Betrachtung der mittleren Fraktion. Die auffällige Zunahme des Kalzium-Anteils kann sich durch zerstörte Agglomerate ergeben haben, deren kugelförmige calciumreichen Bestandteile nun vermehrt in der Mittelfraktion erscheinen. Die Ergebnisse der mittleren Fraktion sollten jedoch aufgrund der geringen Massenkonzentration nur als grobe Abschätzungen angesehen werden, und auch die chemische Analyse fällt aufgrund der geringen Mengen ungenau aus.

Die Rußblasen-Netto-Massenkonzentration lässt sich auch zum Abschätzen der Brutto-Belagsbildung auf den Überhitzerrohren heranziehen. Es ergibt sich eine jährliche Staubmenge von 48 t, die beim Rußblasen abgereinigt wird. 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 summiert sich auf 100 t/a, wenn die während des Betriebs in die Kesselasche herunterfallenden Belagsteile (ca. 45 t/a) hinzugerechnet werden (Abbildung 67).

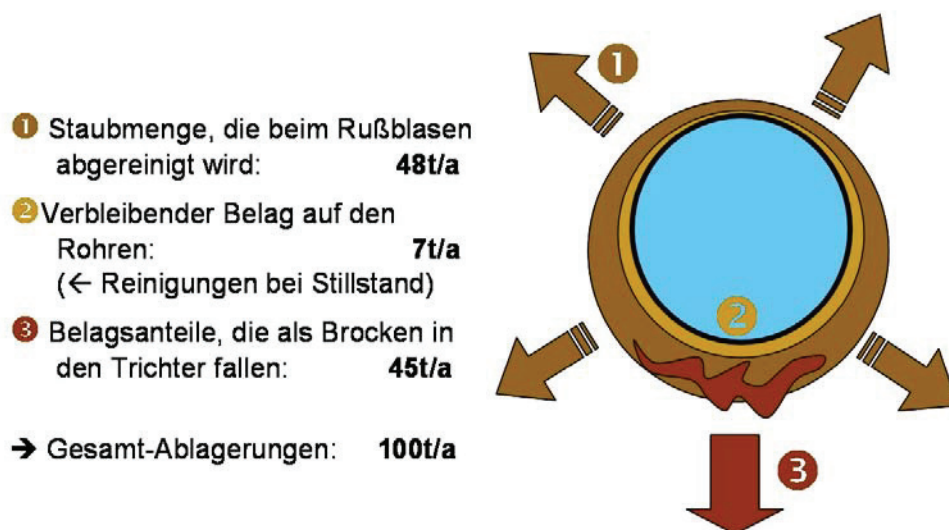


Abbildung 67: Massenbilanz für Überhitzer 5 und 6 und die Wärmefalle

4.3 Diskussion der Messergebnisse der Referenz-MVA

4.3.1 Physikalische Änderungen der Partikelphase im Flugstrom

4.3.1.1 Kondensation

Die im Feuerraum dampfförmigen Salze Natriumchlorid und Kaliumchlorid kondensieren innerhalb der ersten beiden Züge und bilden Sekundärpartikel und Beläge auf anderen Partikeln. Laut der Messergebnisse ist die chemische Zusammensetzung der Feinfraktion bereits ab der Messstelle im 1. Zug über den weiteren Verlauf im Kessel weitgehend konstant. Die Bildungsphase der Sekundärpartikel ist, in Übereinstimmung mit [Jensen 2000], schon im 1. Zug abgeschlossen. Die „Alterung“, insbesondere das Wachstum durch Kondensation und Koagulation hat bei den folgenden Messstellen Vorrang.

Der Zuwachs des Partikeldurchmessers durch Kondensation ist unabhängig von der Partikelgröße, der relative Beitrag bei den feinsten Partikeln entsprechend 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 Grobfraktion wird das Kondensat dagegen kaum nachweisbar sein. Die feinen Partikel bauen über Kondensation einen Durchmesser von maximal etwa 1 μm auf [Benker 2005].

Nach thermodynamischen Dampfdruck-Berechnungen (mit FactSage[®]) ist die Kondensation der Alkalichloride und Alkalisulfate bereits am Ende des 2. Zugs, bei einer Temperatur von ca. 600 °C weitgehend abgeschlossen. Beispielhaft sind in Abbildung 68 für die im 2. Zug des Kessels vorhandenen Frachten an Natriumchlorid (0,67 g/m³) und Kaliumchlorid (0,52 g/m³) die Verläufe ihrer gasförmigen Anteile dargestellt. Beide Salze liegen vom Feuerraum bis in den 2. Zug dampfförmig vor und kondensieren dann bis zum Ende des 2. Zugs nahezu vollständig.

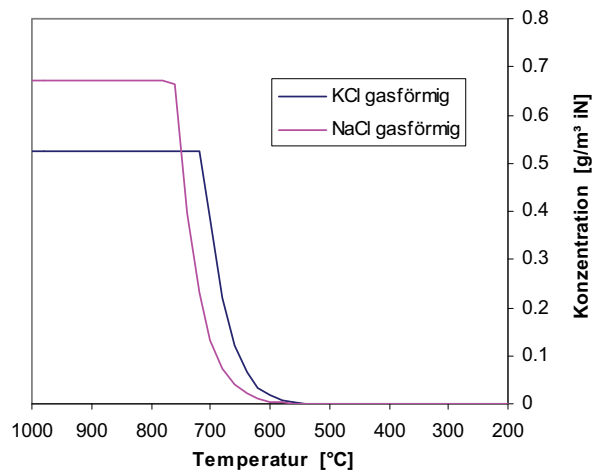


Abbildung 68: Anteil der gasförmigen Natrium- und Kaliumspezies an der Gesamtfracht dieser Elemente (Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte)

An der Messstelle im 1. Zug und auch teilweise im 2. Zug (Temperatur an der Messstelle ca. 700°C) würden NaCl und KCl noch gasförmig vorliegen, werden aber durch die Abkühlung bei der Probenahme auf 300°C näherungsweise vollständig kondensiert gemessen werden. Die Anteile gasförmiger Salze im beprobten Abgas ließen sich auch mit dem Prinzip der Verdünnungssonde nicht korrekt ermitteln, weil das Verdünnungsverhältnis aus praktischen Gründen auf Werte unter 10 begrenzt werden musste, aber beispielsweise der Sättigungsdampfdruck von NaCl im 1. Zug zwischen der Probenahmetemperatur (> 850°C) und der Temperatur des verdünnten Gases (300°C) um den Faktor 1000 abnimmt.

Kondensierbare Salze sind also vor den Überhitzerflächen im 3. Zug nur noch in sehr geringen Mengen in der Gasphase vorhanden. Der Beitrag der „Kondensierbaren“ zur Belagsbildung ist daher eher indirekt, da sie auch in kleinen Mengen zur Haftvermittlung bei der Deposition beitragen.

4.3.1.2 Agglomeration (Koagulation)

Wie in Tabelle 13 zu sehen, nimmt der Partikeldurchmesser, bei dem ein bestimmter Anteil der Gesamtmassenkonzentration der Feinmode ($d_p < 4 \mu\text{m}$) erreicht wird, stetig zu (Tabelle 13, Zeile 2-4), d. h., die Partikel vergrößern sich über die gesamte Flugstrecke des Kessels. Gleichzeitig nimmt die geometrische Standardabweichung der Partikelverteilung bis zum 3. Zug ab, die Verteilung wird also schmaler (Tabelle 13, Zeile 5). Die Feinmode wird über den Flugweg durch den Kessel also auch durch Agglomerationen und

Koagulationen in der größenfraktionierten Zusammensetzung verändert, wobei zumindest die Partikel $> 1 \mu\text{m}$ häufig eine nicht-sphärische Form entwickeln [Lind 1999].

Tabelle 13: Entwicklung der Partikelgröße der Feinmode anhand von drei Durchmessern, die durch die jeweils anteilige Massenkonzentration der Feinmode definiert werden.

| Zug | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|------|------|------|------|
| Partikeldurchmesser bei 16,3 % Massenkonzentration [nm] | 130 | 195 | 270 | 280 |
| Partikeldurchmesser bei 50,3 % Massenkonzentration [nm] | 240 | 340 | 410 | 435 |
| Partikeldurchmesser bei 84,3 % Massenkonzentration [nm] | 380 | 520 | 610 | 660 |
| Standardabweichung | 1,71 | 1,63 | 1,50 | 1,54 |

Auf dem Weg von Z1 zu Z2 wächst der Massenmedian X_v (50,3% der Gesamt-Massenkonzentration für die Feinfraktion $< 4 \mu\text{m}$) von $0,24 \mu\text{m}$ auf $0,34 \mu\text{m}$. Dies bedeutet fast eine Verdreifachung des Partikelvolumens, d.h. bei monodisperser Betrachtung haben sich drei kleine Partikel zu einem großen zusammengelagert. Die geringe Anzahl der groben Partikel, die um etwa 10 Größenordnungen im Vergleich zur Feinfraktion niedriger liegt, lässt die Rate der Interkoagulation ins Bedeutungslose sinken. Die feinen Partikel koagulieren also bevorzugt untereinander, die Verteilung bleibt bimodal.

Um die Messergebnisse zum Partikelwachstum der Feinmode über die vier Züge mit den Aussagen von Koch [Koch, 1986] (vgl. Abbildung 11) vergleichen zu können, wurden aus den experimentellen Daten die Werte für die Partikelvolumendichte C_v berechnet. Die Flugzeit t ergibt sich aus einer Abschätzung der Flugstrecke von Messpunkt zu Messpunkt und einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 4 m/s . Der Massenmedian X_v wurde aus den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 13) ohne eine Umrechnung auf eine log-Normalverteilung übernommen. Die Massenkonzentration ist für den 3. Zug dabei dem 2. Zug gleichgesetzt worden (Tabelle 14).

Tabelle 14: Herleitung der Werte für einen Vergleich mit der thermischen Koagulation nach Koch

| | Einheit | Z1 | Z2 | Z3 | Z4 |
|---------------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|
| 0) dm ($< 1 \mu\text{m}$) | g/m^3 | 1,09 | 1,05 | 1,43 | 1,1 |
| 1) dm ($< 1 \mu\text{m}$) (Annahme) | g/m^3 | 1,09 | 1,05 | 1,05 | 1,1 |
| 2) Partikeldichte | g/cm^3 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 3) C_v (Partikelvolumendichte) | cm^3/m^3 | 0,50 | 0,48 | 0,48 | 0,50 |

| | | | | | |
|----------------------------|--------------------|------|------|------|-------|
| = (1)/(2) | [10 ⁶] | | | | |
| 4) Fluggeschwindigkeit | m/s | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 5) Flugstrecke | m | 16 | 39 | 56 | 81 |
| 6) Flugzeit = (5)/(4) | s | 4 | 9,75 | 14 | 20,25 |
| 7) Temperatur | K | 1200 | 1000 | 800 | 550 |
| 8) $T/T_{NB}(T_{NB}=300K)$ | | 4 | 3,33 | 2,67 | 1,83 |
| 9) $C_v * t = (3)*(6)/(8)$ | 10 ⁶ s | 0,50 | 1,40 | 2,50 | 5,50 |
| 10) X_v (Massenmedian) | μm | 0,24 | 0,34 | 0,41 | 0,44 |

Werden die so erhaltenen Werte ins Diagramm eingetragen (Abbildung 69), ergibt sich wiederum annähernd eine Gerade in der doppelt-logarithmischen Darstellung, also eine exponentielle Beziehung, mit dem Exponenten 0,26 sowie einer Verschiebung zu vorzeitigem und, abhängig von der Breite der Partikelverteilung, relativ verstärktem Partikelwachstum.

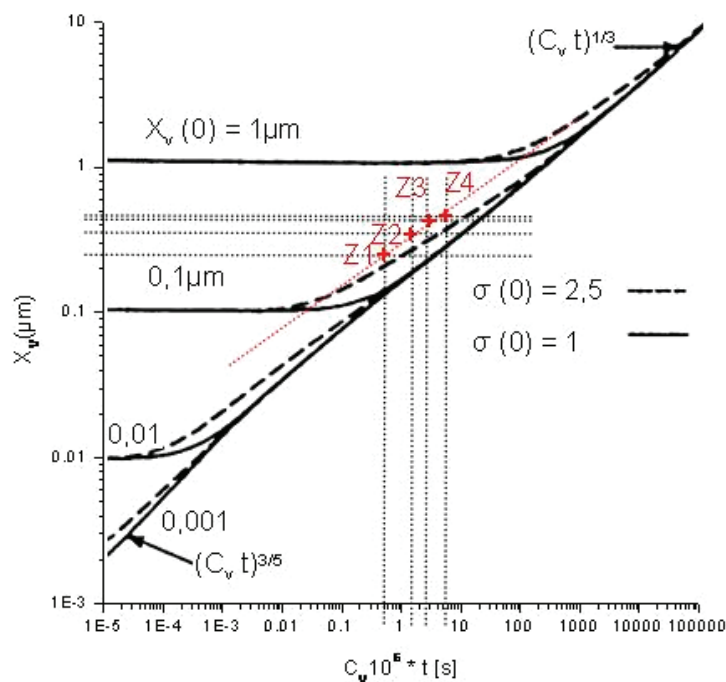


Abbildung 69: Diagramm zur thermischen Koagulation nach [Koch, 1986; vgl. Abbildung 11], ergänzt um die Werte aus den Messungen der Feinmode ($< 4 \mu\text{m}$) der vier Züge. C_v : Volumenkonzentration, X_v : Diameter of average mass. Für Z4 wurde die gleiche Massenkonzentration wie für Z3 angenommen

Die Lage der Messpunkte im Kochschen Diagramm für monodisperse Verteilungen wird durch das vor allem in den vorderen Zügen im Kessel durch Kondensation verstärkte Partikelwachstum plausibel. Die Partikelverteilung im Kessel ist nicht monodispers, wodurch das Einmünden in eine 0,33-Beziehung für die thermische Koagulation eher verzögert wird, so dass das vor allem in den vorderen Zügen verstärkte Partikelwachstum auch in

den hinteren Zügen des Kessels noch nicht den asymptotischen Exponenten von 0,33 erreicht haben muss.

4.3.2 Deposition auf den Überhitzern

Eine Abschätzung der auf den Überhitzern tatsächlich deponierten Partikelfracht kann nur phänomenologisch bleiben. Beispielsweise ist das Haften der verschiedenen Partikelfraktionen von einer Vielzahl von komplexen, örtlich und zeitlich variierenden Parametern abhängig, sowohl bezüglich der Partikel, der Strömung, als auch des Belags (u. a. Oberflächenrauigkeit und Plastizität, aber auch permanenter Belagsabbau durch die Erosionswirkung kollidierender, jedoch nicht haftender Flugaschepartike). Und auch die Wirkung des Aufpralls für das Partikel oder den vorhandenen Belag ist jeweils sehr unterschiedlich und komplex (vgl. Kapitel 4.2.2.1).

Es wurde deshalb der umgekehrte Weg beschritten und die vorhandenen Daten der Partikelfracht mit denen des Anlagenbetreibers zu den Überhitzerbelägen abgeglichen, um über den Ansatz einer Belags-Massenbilanz den an den Überhitzern haftenden Anteil der Partikelphase näherungsweise abschätzen zu können. Zusätzlich wurde über einen Vergleich der Daten zur chemischen Zusammensetzung der Partikel und der Überhitzerbeläge auf die Anteile der am Belagsaufbau beteiligten Partikelfraktionen geschlossen. Auch dieser Ansatz kann aufgrund der permanenten Prozesse auf und in den Belägen nur als grobe Abschätzung gelten.

4.3.2.1 Abschätzung über Depositionsmechanismen

Die Gesamt-Staubfracht beim Eintritt in den 3. Zug des Kessels beträgt nach Aufzeichnungen des Anlagenbetreibers 915 t/a. Bei der im folgenden angesetzten Bilanz wird die in Kapitel 4.2.5 phänomenologisch aus den Anlagendaten sich ergebene Gesamt-Deposition von 100 t/a herangezogen.

Für eine Abschätzung der Anteile der gesamten Staubfracht, die an den Einbauten zwischen den Messstellen im 2. Zug und 3. Zug – das sind die Wärmefalle und ÜH5 und ÜH6 – impaktieren, müssen die Feinfraktion und die Grobfraktion getrennt voneinander betrachtet werden. Aufgrund der Lage der beiden Maxima der Massenkonzentrationsverteilung und der dominierenden Depositionsmechanismen wurde für die folgende Abschätzung eine Grenz-Korngröße von 4 µm (passend zur Feinmode) gewählt.

In Tabelle 15 sind die Massenkonzentrationen der so festgelegten Feinmode ($< 4 \mu\text{m}$) und der Grobfraktion ($> 4 \mu\text{m}$) über die Züge zusammengestellt und die sich aus der Gesamt-Massenkonzentration ergebenden Staubfrachten von Zug zu Zug als jährliche Staubmenge (in t/a) berechnet. Die Differenz der Partikelfracht zwischen 2. und 3. Zug entspricht einer Staub-Jahresmenge von 94 t/a, was in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung anhand der Betriebsdaten von 100 t/a ist.

Die hohe Massenkonzentration der Feinmode im 3. Zug (vgl. Tabelle 10) kann verschiedene Ursachen haben, die in Kapitel 4.2.2.1 bereits diskutiert wurden. Da für diese Abschätzung vor allem wichtig ist, dass die Entwicklung der Feinmode über die Züge in keinem Widerspruch zu den angenommenen Depositionswahrscheinlichkeiten von Grob- und Feinfraktion steht, kann die gemessene Feinmode-Massenkonzentration näherungsweise als nahezu unverändert angenommen werden, wohingegen die Grobfraktion deutlich abnimmt.

Tabelle 15: 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] | 1,09 | 1,05 | 1,43 | 1,10 |
| dm ($>4\mu\text{m}$) [g/m^3] | 2,12 | 1,94 | 1,21 | 0,98 |
| Zugehörige jährl. Menge [t/a] | 854 | 796 | 702 | 553 |

Die feinen und ultrafeinen Partikel werden durch Diffusion und Thermophorese abgeschieden, ein Mechanismus, der von der Strömung (laminar oder turbulent) und dem Temperaturunterschied zwischen dem Aerosolpartikel und der Belagsoberfläche abhängt. Eine Abschätzung für die Depositionswahrscheinlichkeit der Feinfraktion ergab ca. 3 % (Abbildung 18) [Benker 2005].

Die Partikel $> 4 \mu\text{m}$ (Grobfraktion) werden hingegen vor allem durch Impaktion abgeschieden. Die sich aus den Gegebenheiten des Kessels ergebene mittlere Wahrscheinlichkeit für eine Berührung der Partikel der Grobfraktion beträgt anhand der Abschätzung von Benker (Abbildung 18) 84 % für diejenigen Partikel, in deren Flugbahn (näherungsweise laminare Strömung vorausgesetzt) die Einbauten als Hindernisse liegen [Benker 2005]. Die Impaktionswahrscheinlichkeit wird also nur für den Anteil der Partikel angesetzt, der in der projizierten Fläche der Einbauten fliegt. Bei der Wärmefalle sind dies 22 Flächen-Prozent, bei den dann folgenden Überhitzern ÜH5 und ÜH6 sind es jeweils 17 Flächen-Prozent (17 Rohre mit jeweils 37 mm Durchmesser bei einer Kesselbreite von 3,5 m).

Insgesamt ergibt sich bei dieser Abschätzung ein Anteil von 46 % der Grobfraktion, die in Richtung der Rohre fliegen (Tabelle 16).

Tabelle 16: Abschätzung des deponierten Anteils der Gesamt-Staubfracht auf der Wärmefalle und den Überhitzer-Paketen

| | Feinfraktion (< 4µm) | Grobfraktion (> 4µm) |
|----------------------------|---|---|
| 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 | < 3% | < 20% |

Die Feinfraktion (Feinmode) wird in Übereinstimmung mit der Literatur als näherungsweise komplett haftend angenommen [z. B. Shenassa 2003].

Die obigen Ausführungen sind in Abbildung 70 zu einer Depositionsbilanz zusammengefasst. Aus der Annahme einer 100%-Haftwahrscheinlichkeit der Feinfraktion ergibt sich eine Belagsmasse von 10 t oder ein Anteil von 10 % an der Belagsbildung der Wärmefalle und der beiden Überhitzer ÜH5 und ÜH6. Für die Grobfraktion ergeben sich daraus 90 t/a (90 Prozent), die von ihr an der Belagsbildung übernommen werden. Daraus folgert eine Haftwahrscheinlichkeit für die impaktierende Grobfraktion von 37 %, was umgekehrt bedeutet, dass etwa zwei Drittel der auf den Überhitzerflächen auftreffenden Partikel wieder abprallen, weggeschleudert oder sukzessive erodiert werden. Da der Belag bis zu 90 % aus Salzen bestehen kann [Herzog 2007], lässt sich eine stark unterschiedliche, effektive Depositionswahrscheinlichkeit ähnlich salzhaltiger Grobpartikel folgern.

Als Gesamt-Depositionswahrscheinlichkeit der Staubfracht ergeben sich 11 % (Grobfraktion: 15 %, Feinfraktion: 3 %), als Haftwahrscheinlichkeit der rohrberührenden Partikel lassen sich zu 40% abschätzen (Grobfraktion: 37 %, Feinfraktion: ca.100 %).

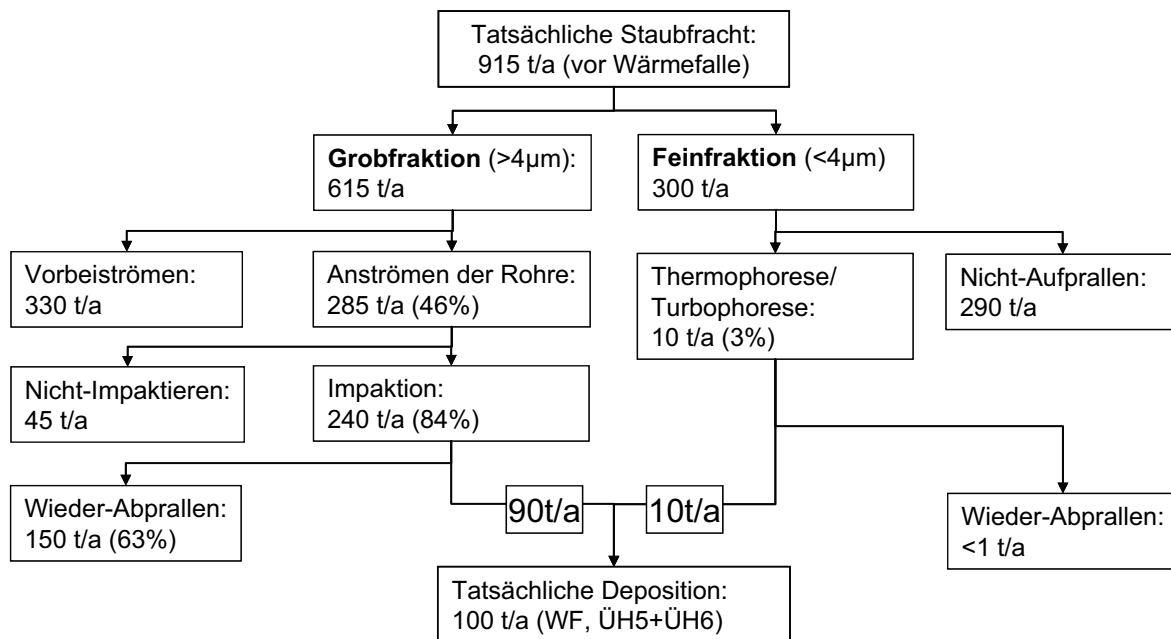


Abbildung 70: Depositionsbilanz der Staubfracht auf Wärmefalle und Überhitzer 5+6

4.3.2.2 Abschätzung über chemische Zusammensetzung

An der Referenzanlage wurden die Beläge der Überhitzer und Economizer im 3. und 4. Zug mehrmals vom Betreiber chemisch analysiert. Die Daten lassen sich korrelieren mit den chemischen Zusammensetzungen der vier Haupt-Partikelfractionen (Feinfraktion: < 1 µm, Mittelfraktion: 1-20 µm, Grobfraktion: > 20µm, Einlasskrümmerinhalt) des 2. Zuges und des 3. Zuges, wodurch eine zweite Möglichkeit zur Abschätzung der jeweiligen Anteile der Partikel-Größenfraktionen an den Überhitzerbelägen besteht.

In Übereinstimmung mit den als relevant ausgewählten Elementen der Partikelanalysen wurden folgende Elemente (als Oxide) für eine Korrelationsbetrachtung herangezogen:

Si (Der Quarzglas-Einlasskrümmer könnte selbst Quelle für Si sein, allerdings sind die Si-Anteile des Einlasskrümmerinhalts mit 6-7 Massenprozent nicht auffällig hoch), Na, K, Ca, Zn, Pb, S+Cl (die Summe bleibt auch bei den Umsetzungsreaktionen zw. S und Cl konstant). Die Standardabweichung dieser Elemente lag bei den Belagsanalysen zwischen 28 % (Zn) und 120 % (Pb), meist bei 50 % (Tabelle 17, Tabelle 18).

Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung der Überhitzerbeläge und der 4 Haupt-Partikelfractionen im 2. Zug

| | ÜH Belag | Z2-Fein ($<1\mu\text{m}$) | Z2-Mittel ($1-20\mu\text{m}$) | Z2-Grob ($>20\mu\text{m}$) | Krümmen |
|---------------------|-------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 5,1% | 4,6% | 6,4% | 26,0% | 6,8% |
| CaO | 22,5% | 1,2% | 3,7% | 31,2% | 25,9% |
| Na ₂ O | 6,3% | 19,7% | 20,3% | 2,9% | 3,3% |
| K ₂ O | 10,0% | 22,3% | 19,7% | 4,4% | 10,5% |
| ZnO | 2,4% | 5,5% | 5,1% | 0,8% | 4,2% |
| PbO | 0,6% | 1,1% | 1,0% | 0,1% | 0,3% |
| SO ₃ +Cl | 42,2% | 55,2% | 47,4% | 13,9% | 36,1% |

Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung der Economizerbeläge und der 4 Haupt-Partikelfractionen im 3. Zug

| | ECO Belag | Z3-Fein ($<1\mu\text{m}$) | Z3-Mittel ($1-20\mu\text{m}$) | Z3-Grob ($>20\mu\text{m}$) | Z3- Krümmen |
|---------------------|--------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| SiO ₂ | 5,2% | 4,4% | 6,4% | 20,1% | 6,5% |
| CaO | 10,3% | 0,9% | 3,9% | 35,7% | 27,8% |
| Na ₂ O | 12,4% | 21,2% | 20,3% | 2,6% | 4,0% |
| K ₂ O | 16,0% | 19,1% | 18,3% | 2,5% | 11,9% |
| ZnO | 5,2% | 4,6% | 4,7% | 0,8% | 4,5% |
| PbO | 2,6% | 1,0% | 0,9% | 0,1% | 1,1% |
| SO ₃ +Cl | 42,0% | 57,4% | 50,4% | 22,8% | 31,4% |

Korrelation zwischen Partikel-Fractionen des 2. Zuges und der Belagszusammensetzung der Überhitzer

Der Einlasskrümmereinhalte allein weist bereits einen Korrelationskoeffizient (KK) von 0,979 mit dem ÜH-Belag auf (Tabelle 19). Der maximale KK von 0,996 ergibt sich durch eine Kombination von ca. 81 % des Einlasskrümmereinhalts („Krümmen“), ca. 17 % der Mittelfraktion (M) und ca. 2,4 % der Feinfraktion (F; vgl. Tabelle 20). Die resultierende chemische Zusammensetzung wird in Tabelle 21 der Belags-Zusammensetzung gegenüber gestellt.

Tabelle 19: Korrelation zwischen ÜH-Belag und den 4 einzelnen Haupt-Partikelfractionen im 2. Zug

| KK zwischen ÜH-Belag und den einzelnen Fractionen (Z2) | | | |
|--|-------------|------------|---------|
| F(< 1) | M($1-20$) | G(>20) | Krümmen |
| 0,775 | 0,780 | 0,420 | 0,97884 |

Tabelle 20: Maximaler KK-Wert für ÜH-Belag aus den 4 Haupt-Partikelfractionen im 2. Zug

| KK | F(< 1) | M(1-20) | G(>20) | Krümmen |
|-----------|--------|---------|--------|---------|
| 0,9963399 | 2,4% | 16,9% | 0,0% | 80,6% |

Tabelle 21: Vergleich der chemischen Zusammensetzung von ÜH-Belag und der Kombination mit maximalem KK-Wert aus den 4 Haupt-Partikelfractionen im 2. Zug

| | ÜH-Belag | Chem. Zus. bei KK=0,9963399 |
|---------------------|----------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 5,1% | 6,7% |
| CaO | 22,5% | 21,6% |
| Na ₂ O | 6,3% | 6,6% |
| K ₂ O | 10,0% | 12,3% |
| ZnO | 2,4% | 4,4% |
| PbO | 0,6% | 0,5% |
| SO ₃ +Cl | 42,2% | 38,5% |

Aufgrund dieser Betrachtungen ergibt sich erneut, wie in der Abschätzung über die Depositionsmechanismen (Kapitel 4.3.2.1), ein sehr geringer Anteil der Feinfraktion an der Belags-Zusammensetzung. Allerdings ist nun die Grobfraktion des Zyklons (G) gar nicht beteiligt. Die Belagszusammensetzung wird größtenteils reflektiert durch die Zusammensetzung des Krümmers und zu etwa einem Sechstel aus M. Der Krümmer selbst setzt sich wiederum relativ unspezifisch (s. Kapitel 4.2.2.3) aus Grobfraktion (ca. 52-57 %), Mittel- (ca. 0-44 %) und Feinfraktion (ca. 3-35 %) zusammen. Die daraus resultierende Partikelgrößenverteilung ist in Tabelle 22 zusammen gefasst und steht in guter Übereinstimmung mit der Depositionsüberlegung, wonach der Belag aus ca. 10 % Feinfraktion (Diffusionsfraktion) und 90 % Grobfraktion (Impaktionsfraktion) gebildet werden müsste.

Die Unsicherheit dieser Abschätzung wird allerdings daraus ersichtlich, dass eine Linearkombination unter Auslassung der Mittelfraktion (Setze M=0%) für die Kombination 16,7 % F und 83,3% Krümmer einen nahezu gleich hohen KK von 0,996195 ergibt. Ließe man andererseits den Krümmer unberücksichtigt (Setze Krümmer=0%), erniedrigt sich der KK deutlich auf 0,925, wobei sich auch in dieser Konstellation keine Mittelfraktions-Anteile ergeben (51,7 % F, 48,3 % G).

Tabelle 22: Ersetzen der Fraktion „Krümmereinhalte“ durch deren Anteile an den 3 Größenfraktionen

| ÜH-Belag | F(< 1) | M(1-20) | G(>20) | Krümmereinhalte |
|---|--------|---------|--------|-----------------|
| KK4 = 0,9963399 | 2,4% | 16,9% | 0,0% | 80,6% |
| Zusammensetzung des Krümmers (Kap. 4.2.5) | 4-43% | 0-44% | 52-57% | N/A |
| → Verteilung des Krümmers | 3-35% | 0-36% | 42-46% | N/A |
| → KK3 = 0,9963399 | 5-37% | 17-53% | 42-46% | - |

Korrelation zwischen Partikel-Fractionen des 3. Zuges und der Belagszusammensetzung der Economizer

In der Korrelationsabschätzung des ECO-Belages mit den 4 Partikel-Fractionen stellt sich heraus, dass der ECO-Belag – im Gegensatz zu den Überhitzern – eine höhere chemische Übereinstimmung mit der Feinfraktion (KK = 0,967) bzw. mit der Mittelfraktion aufweist (KK = 0,972; vgl. Tabelle 23).

Tabelle 23: Korrelation zwischen Economizerbelag und der 4 einzelnen Haupt-Partikelfractionen im 3. Zug

| KK zwischen ECO-Belag und den Fractionen (Z3) | | | |
|---|---------|--------|-----------------|
| F(< 1) | M(1-20) | G(>20) | Krümmereinhalte |
| 0,967 | 0,972 | 0,328 | 0,750 |

Bei der Kombination des maximalen KK wird die Mittelfraktion gänzlich durch einen 38,3 %-Anteil des Krümmers ersetzt (vgl. Tabelle 24). Die hierbei resultierende chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 25 wieder gegeben.

Tabelle 24: Maximaler KK-Wert für ECO-Belag aus den 4 Haupt-Partikelfractionen im 3. Zug

| KK | F(< 1) | M(1-20) | G(>20) | Krümmereinhalte |
|----------|--------|---------|--------|-----------------|
| 0,998601 | 61,7% | 0,0% | 0,0% | 38,3% |

Tabelle 25: Vergleich der chemischen Zusammensetzung von ECO-Belag und der Kombination mit maximalem KK-Wert aus den 4 Haupt-Partikelfractionen im 3. Zug

| | ECO-Belag | Chem. Zus. bei KK=0,998601 |
|---------------------|-----------|-------------------------------|
| SiO ₂ | 5.2% | 5.2% |
| CaO | 10.3% | 11.2% |
| Na ₂ O | 12.4% | 14.7% |
| K ₂ O | 16.0% | 16.4% |
| ZnO | 5.2% | 4.5% |
| PbO | 2.6% | 1.0% |
| SO ₃ +Cl | 42.0% | 47.5% |

Tabelle 26: Ersetzen der Fraktion „Krümmereinhalte“ durch deren Anteile an den 3 Größenfraktionen

| ECO-Belag | F(< 1) | M(1-20) | G(>20) | Krümmereinhalte |
|--|--------|---------|--------|-----------------|
| KK4 = 0,998601 | 61,7% | 0,0% | 0,0% | 38,3% |
| Zusammensetzung des Krümmers (Kap. 4.2.5) | 21-30% | 0-32% | 63-70% | N/A |
| → Verteilung des Krümmers | 8-11% | 0-12% | 24-27% | N/A |
| → KK3 = 0,9963399 | 70-73% | 0-12% | 24-27% | - |

Mit dem Verteilen des Krümmers auf seine Komponenten ergibt sich eine Belagszusammensetzung der Economizer aus ca. 70 % Feinfraktion, ca. 5 % Mittelfraktion und ca. 25 % Grobfraktion.

Auch bei dieser Abschätzung ist eine große Unsicherheit zumindest bzgl. der Anteile von Fein- und Mittelfraktion gegeben. Ein Ignorieren der Feinfraktion (Setze F=0 %) ergibt einen KK von 0,996135 für die Kombination aus 68 % M, 0 % G und 32 % Krümmereinhalte, ohne Krümmereinhalte (Setze K=0 %) erreicht der KK immerhin noch einen Wert von 0,989109 (76 % F, 24 % G).

Die beiden voneinander unabhängigen Abschätzungen liefern ein ähnliches, wenngleich unscharfes Bild: Die Beläge der Überhitzer werden zum überwiegenden Teil (ca. 9/10) aus der impaktierenden Partikelfraktion, also den mittleren und groben Partikeln gebildet und nur zu etwa 1/10 aus der diffundierenden Feinfraktion, wobei die Feinfraktion wichtig für eine tatsächliche Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung ist. Der Ansatz über die chemische Zusammensetzung macht allerdings deutlich, dass die belagsbildenden Anteile überwiegend durch den Inhalt des Einlasskrümmers und die Mittelfraktion

reflektiert werden und kaum durch den Inhalt des Zyklons. Das spricht für die Überlegung (vgl. Kapitel 4.2.2.1), wonach in der ersten Umlenkung im Einlasskrümmer bereits ein großer Anteil derjenigen groben Partikel deponiert wird, der auch primär für die Belagsentstehung verantwortlich ist, und dass diejenigen groben Partikel, die bis zum Zyklon vordringen – und mit hoher Wahrscheinlichkeit mindestens eine Wandberührung mit den Probenahmeleitungen erfahren und damit eine geringe Haftung innerhalb des Probenahmesystems nachweisen – auch auf den Belägen kaum deponiert werden, auch wenn sie aufgrund ihrer Größe auf den Rohren impaktieren. Die Mittelfraktion kann noch ohne Wandberührung zu den Analysegeräten strömen und somit auch stärker haftende Partikel mit sich führen, so dass ihre Zusammensetzung weniger durch die Probenahme beeinflusst wird.

Der Belag der hinter den Überhitzern platzierten Economizern wird laut der Korrelationsbetrachtung dagegen mehr durch Partikel der Fein- und Mittelfraktion gebildet. Ein weiterer Unterschied zu den Überhitzern ist die größere Übereinstimmung der eigentlichen Größenfraktionen der Messungen mit der Belags-Zusammensetzung: Der Krümmerinhalt spielt eine weitaus geringere Rolle bei einer hohen Korrelation. Die Probenahmesituation mit dem vorgeschalteten Einlasskrümmer und den folgenden Messgeräten spiegelt also in gewisser Weise die Situation im Kessel mit den Überhitzern als erstes Rauchgashindernis und den später folgenden Economizern wider.

Die Abschätzungen bestätigen den Eindruck, wonach die am stärksten korrosionsfördernden und an der Belagsbildung beteiligten Partikel die Agglomerate oder Partikel mit haftungsfördernden Komponenten sind. Sie impaktieren und deponieren mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Überhitzern und setzen dabei eine stark korrosive Fracht auf dem Belag ab. Gleiches gilt für mittelgroße Partikel, die eine Kondensatschicht aus Chloriden besitzen. Sie weisen eine hohe Impaktionswahrscheinlichkeit, eine hohe Haftung und eine hohe Konzentration an korrosiv wirkenden Agentien auf.

4.3.2.3 Gesamt-Massenbilanz des Rauchgases

Die Partikelphase stellt nur etwa ein Drittel der gesamten Fracht dar, die vom Brennbett in den Kessel überführt wird (wobei der Wasseranteil noch nicht berücksichtigt ist). Einen etwa gleich großen Anteil trägt das gasförmige HCl bei, und ein weiteres Drittel kommt durch SO_2/SO_3 und die so genannten Kondensierbaren (im Kesselverlauf kondensierende Dämpfe) zustande.

Abbildung 71 zeigt ein vereinfachtes Flussdiagramm der partikelförmigen, kondensierenden und gasförmigen Massenkonzentrationsanteile auf ihrem Weg durch den Kessel der Referenzanlage. Die Gesamt-Massenkonzentrationen, die bei den Messungen der Partikel-

phase an den vier Messstellen im Kesselverlauf gemessen wurden (im Diagramm als Säule symbolisiert), setzen sich zusammen aus den nicht deponierten Anteilen der Partikelphase und Kondensaten aus der Gasphase. Die Kondensate teilen sich wiederum auf in die Anteile, die bereits im Kessel kondensiert sind (türkis) und die Anteile, die erst in der Probenahme kondensieren (dunkelblau). Die Ausführungen in Kapitel 4.3.1.1 ergaben, dass in der Probenahme nicht vermieden werden konnte, an jeder Messstelle alle kondensierbaren Anteile auch kondensiert vorliegen zu haben, so dass der Gesamtanteil aus der Gasphase über alle vier Messstellen bei dieser Darstellung als konstant angesehen wird. Dabei bleibt unberücksichtigt, dass die kondensierbaren Anteile auch auf Partikeln Beläge bilden, und ein Teil dieser Partikel im Verlauf des Kessels abgeschieden werden.

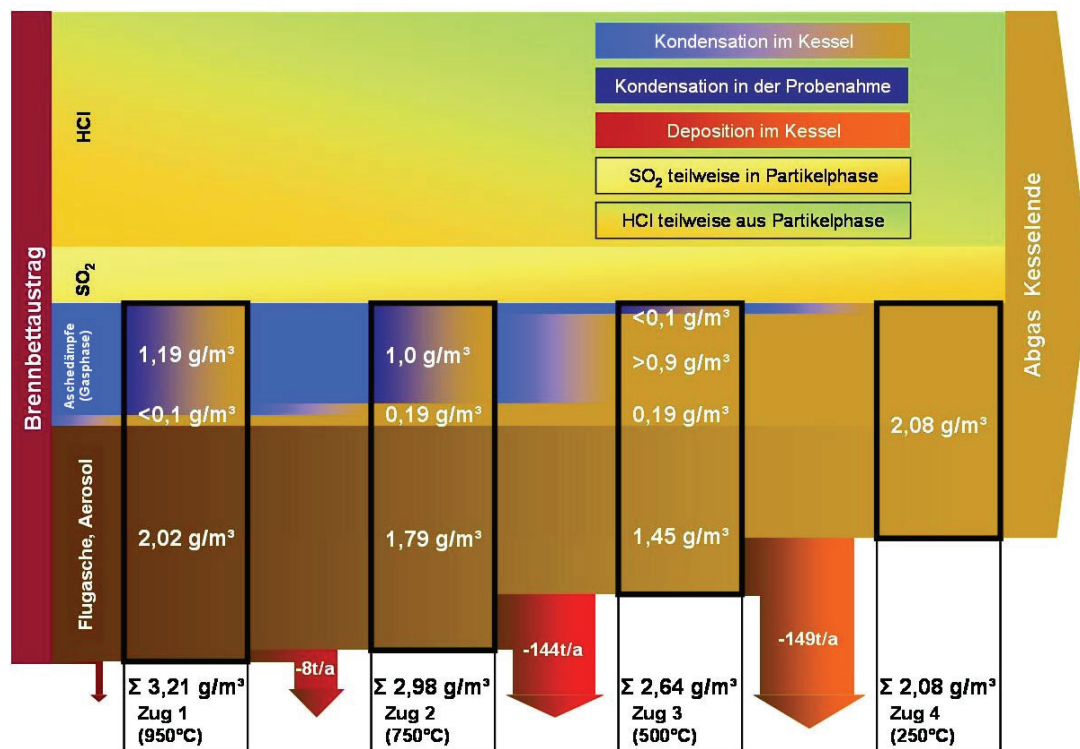


Abbildung 71: Modell der Gesamt-Massebilanz im Kessel, vom Austrag aus dem Brennbett (links), über die 4 Züge und die jeweiligen Messstellen bis zum Abgas am Kesselende (rechts). Konzentrationen an den Messstellen in g/m³, Frachten in t/a

Am Kesselende sind alle Kondensierbaren Dämpfe kondensiert, ein Teil des SO₂ ist in die Partikelphase übergegangen und gleichzeitig wurde bei den entsprechenden Sulfatierungsreaktionen auch HCl-Gas aus der Partikelphase freigesetzt. Der Anteil der Flugasche und der Primärpartikel ist im Kesselverlauf durch Depositionen auf den Einbauten und in den Aschetrichtern der Umkehrungen etwa halbiert worden.

4.4 Messungen an der Vergleichs-MVA

Die Messungen wurden bei einer zweiwöchigen Messkampagne im Dezember 2007 an der Linie 2 der Anlage durchgeführt. Es kam derselbe Messaufbau aus zwei identischen, gleichzeitig messenden Messsystemen (Referenzsystem am 2. Zug, Wandersystem an 1., 3. oder 4. Zug) und denselben Messgeräten wie an der Referenzanlage zum Einsatz.

Die Messungen konzentrierten sich auf die Messung der Partikelphase beim Normalbetrieb über den Verlauf der vier Züge der Anlage (1./2. Zug, 3./2. Zug, 4./2. Zug), bei einer dreimaligen Wiederholung ($n = 3$).

Die Ergebnisse der Messungen der Vergleichsanlage werden entsprechend ihrer Intention in direktem Vergleich mit den Ergebnissen der Referenzanlage dargestellt und diskutiert.

4.4.1 Gesamt-Massenkonzentration

Die Gesamt-Massenkonzentration der Partikelphase, vergleichbar mit einer Gesamtstaub-Probenahme, der Vergleichsanlage wurde durch Addition derselben Analytik- und Verlustkomponenten des Messsystems ermittelt wie bei der Referenzanlage (Abbildung 72, vgl. 4.2.1.1).

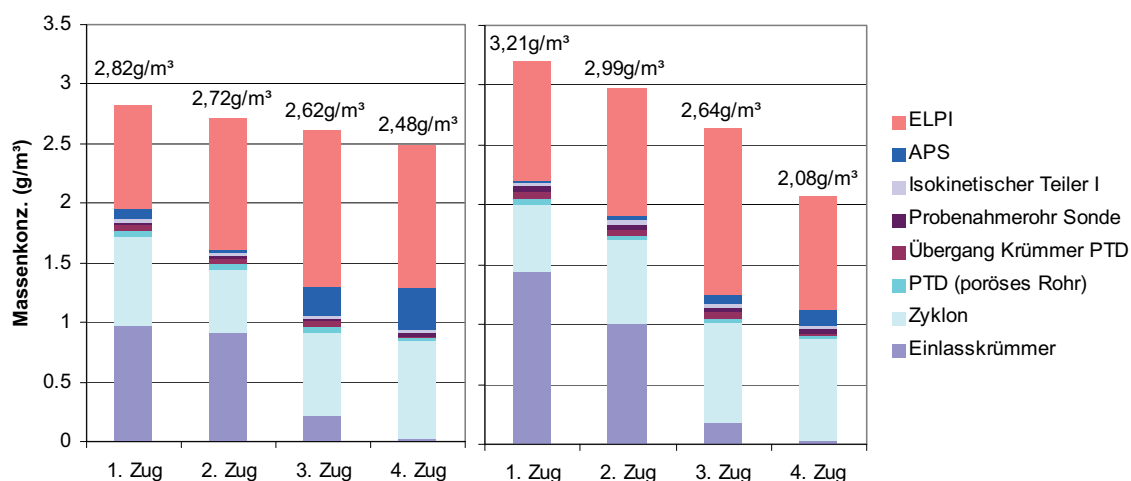


Abbildung 72: Gesamt-Massenkonzentration der Vergleichsanlage (links) und der Referenzanlage (rechts) im Vergleich

Die Anteile der Messgeräte an der Gesamt-Massenkonzentration sind ähnlich, wobei der APS – eingesetzt für die Messung der Mittelfraktion – an der Vergleichsanlage von Mess-

stelle zu Messstelle eine höhere Zunahme zeigt als an der Referenzanlage. Unterschiede in der Verteilung sind aber auch bei den Einlasskrümmer- und Zykloninhalten vorhanden. Die Gesamt-Massenkonzentration der Vergleichsanlage wurde als 12 % niedriger ermittelt ($2,82 \text{ g/m}^3$) als an der Referenzanlage ($3,21 \text{ g/m}^3$). Sie nimmt im Verlauf über die Züge um 12 % bei der Vergleichsanlage ab, im Vergleich zu 35 % bei der Referenzanlage. Der Inhalt des Einlasskrümmers stellt mit ca. 35 % auch bei der Vergleichsanlage die größte Komponente im 1. Zug dar, er hat jedoch einen niedrigeren Anteil als in der Referenzanlage (45 %). Dieser Anteil bleibt im 2. Zug nahezu unverändert und fällt erst zum 3. Zug ebenso stark ab wie bei der Referenzanlage. Der Anteil des Zykloninhalts (Grobfraktion) ist, mit Ausnahme des 1. Zuges, über alle Züge in der Vergleichsanlage etwas geringer als bei der Referenzanlage.

4.4.2 Chemische Zusammensetzung

Auch die Vergleichsanlage weist zwei Gruppen von Partikeln auf: Die Feinfraktion mit einem höheren Anteil salzbildender Elemente (Na, K, Cl) repräsentiert die aus dem Brennbett ausgetragenen Dämpfe, die im 1. und 2. Zug Sekundärpartikeln kondensieren. Die Grobfraktion wiederum besteht aus Primärpartikeln, mit einem höheren Anteil oxidbildender Elemente (Ca, Si), die aus dem Brennbett ausgetragen wurden (Abbildung 101 a/b im Anhang).

Der Chloranteil ist bei der Vergleichsanlage in der Feinfraktion etwa 20 % geringer und der Chlor- und Alkalienanteil in der mittleren Größenfraktion ($1 - 20 \mu\text{m}$) ist etwa 25 % geringer als bei der Referenzanlage.

4.4.3 Sulfatierungsrate in der Vergleichsanlage

Vom 1. in den 2. Zug ist ein Rückgang des Chloranteils der an der Sulfatierung besonders beteiligten Fraktion der Partikel $< 10 \mu\text{m}$ um ca. 30 % zu beobachten. Die gleichzeitige Zunahme des Schwefelgehaltes in ähnlicher Höhe (bzgl. der Wirkmengenäquivalente) lässt auf eine Sulfatierung von etwa 30 % der Chloride schließen.

Der Sulfatierungsgrad der Referenzanlage (etwa 20 %) wird damit um ca. 50 % übertroffen (Abbildung 73).

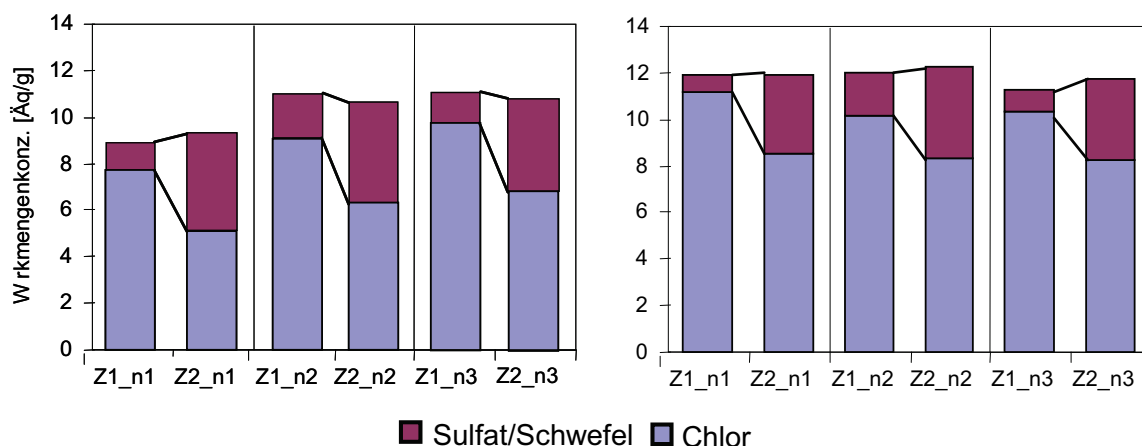


Abbildung 73: Sulfatierung der Partikel (bis 10 µm) bei der Vergleichsanlage (links) und der Referenzanlage (rechts)

4.4.4 Partikelgrößenverteilung

Der Vergleich der Partikelgrößenverteilung bringt ein ähnliches Bild für beide Anlagen (Abbildung 102 a/b im Anhang). Auch die Vergleichsanlage weist eine bimodale Partikelgrößenverteilung auf, die beiden Maxima liegen wiederum bei ca. 350 nm und ca. 300 µm und weisen ähnliche Werte auf. Wiederum ist ein Partikelwachstum der Feinfraktion im Kesselverlauf erkennbar.

Große Unterschiede ergeben sich allerdings in der Mittelfraktion, die in der Vergleichsanlage mit bereits deutlich höheren Massenkonzentrationen im 1. Zug beginnt und diese bis zum 4. Zug auf Werte steigert, die bis zu einer Größenordnung über der der GKS liegen. Weiterhin bleibt die Mittelfraktion weit unter den Werten der beiden Maxima, die Annäherung der beiden Moden, auch hier durch Agglomeration und Kondensatbeschichtungen der Feinfraktion getrieben, und das damit verbundene „Auffüllen“ der Lücke zwischen ihnen ist jedoch deutlicher ausgeprägt als bei der GKS.

4.4.5 Diskussion der Ergebnisse der Vergleichsanlage

Die Vergleichsmessungen der beiden MVA haben Unterschiede in der Rauchgas-Zusammensetzung und seinem potenziellen Verhalten im Kessel und an den Überhitzern aufgezeigt:

- 12 % höhere Staubfracht (Massenkonzentration) bei der Referenzanlage
- 20 % chloridreichere Zusammensetzung der Fein- und der Mittelfraktion bei der Referenzanlage
- 33 % geringere Sulfatierung im Flug bei der Referenzanlage

Die Unterschiede des Aerosols führen dazu, dass an der Referenzanlage eine größere Partikelfracht mit höherem Chloridanteil die Beläge erreicht.

Der Alkalichloridgehalt beeinflusst die Korrosionsrelevanz einer Partikelfraktion nicht nur direkt, sondern auch indirekt über die Hafteigenschaften der Partikel. Die deutlich höheren Alkalichlorid-Anteile in der Mittelfraktion und beim Inhalt des Einlasskrümmers der Referenzanlage (Abbildung 74 b, d) können somit mehrfach steigernd auf die Korrosionsgeschwindigkeit wirken.

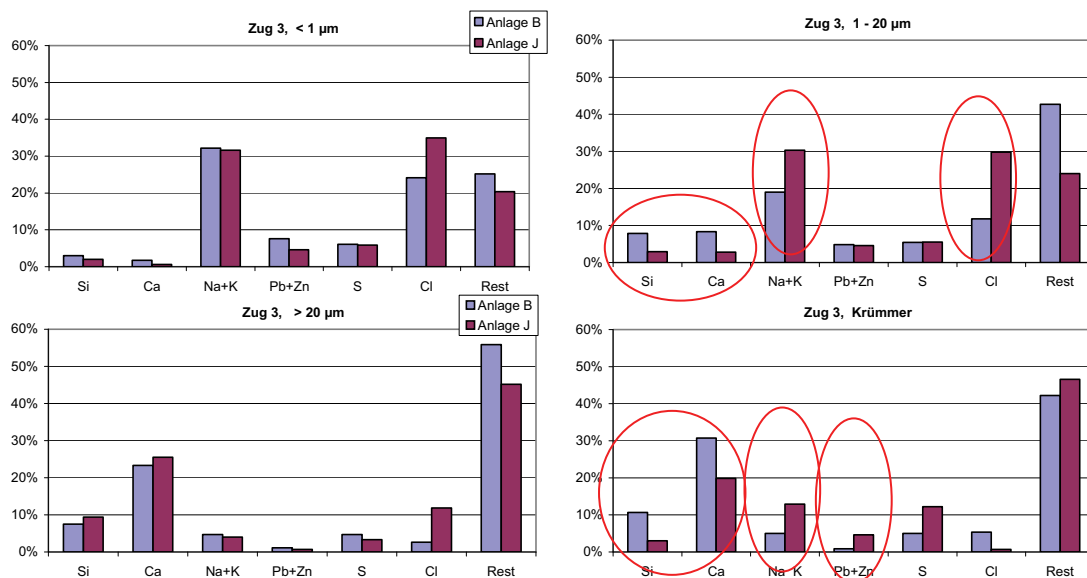


Abbildung 74 a/b/c/d: Unterschiedliche haftungsbeeinflussende Zusammensetzung der Partikel der Vergleichsanlage (jeweils linke/blau Säule, „Anlage B“) und der Referenzanlage (jeweils rechte/rote Säule, „Anlage J“)

Die Mittelfraktion stellt potenziell die aggressivste Größenfraktion der Partikel dar, da diese Partikel zum einen hohe Chloridanteile aufweisen, zum anderen per Impaktion mit einer hohen Wahrscheinlichkeit auf den Überhitzerrohren deponiert werden. An der Referenzanlage wurden von dieser Fraktion zwar deutlich geringere Massen-Konzentrationen gemessen als an der Vergleichsanlage. Da die Partikel der Mittelfraktion mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Umlenkung des Einlasskrümmers und auch im weiteren Verlauf der Probenahmeleitungen mindestens einmal die Wände berühren, lassen sich die, am Ende der Probenahmeleitung vom APS aufgenommenen Anzahl-/Massen-Konzentrationen auch

dahingehend bestätigend interpretieren, dass die Partikel der Mittelfraktion der Vergleichsanlage bessere Transmissionseigenschaften, also geringere Haftung der Partikel besitzen als die der Referenzanlage. Das wird durch die geringeren Massenkonzentrationsanteile des Einlasskrümmers bei der Vergleichsanlage (ab dem 2. Zug) gestützt.

Es wurde bereits angesprochen (siehe Kap. 4.3), dass die Agglomerate offensichtlich eine für die Korrosion wichtige Partikelsorte darstellen. Auffallend ist, dass die Konzentration der Schwermetalle Blei und Zink, die bei der Korrosion eine katalytische Rolle übernehmen, bei der Vergleichsanlage bei der Feinfraktion höher ist als bei der Referenzanlage, beim Inhalt des Einlasskrümmers allerdings die Referenzanlage den höheren Anteil aufweist. Dies könnte auf einen weiteren Effekt der Alkalichloride hinweisen, nämlich ihre haftvermittelnden Eigenschaften bei der Entstehung von Agglomeraten aus beispielsweise Schwermetalloxiden, die dann wie grobe Partikel abgeschieden werden.

Im Einlasskrümmer der Vergleichsanlage sind hingegen mehr Calcium- und Siliziumoxide nachweisbar, inerte, meist kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser bei ca. 20 µm (siehe 4.2.4.2). Der höhere Anteil dieser Elemente unterstreicht, dass die Grobfraktion der Vergleichsanlage aus Partikeln besteht, die geringere Neigung zur Haftung und Korrosivität aufweisen. Dieses Ergebnis stimmt mit der an der Vergleichsanlage deutlich niedrigeren Verschmutzungsneigung der Kessel-Einbauten überein.

Die Analyse der Gasphase ergab höhere SO₂- und HCl-Konzentrationen in der Vergleichsanlage. Einerseits unterstützen die höheren SO₂-Werte die Sulfatierung, die in der Vergleichsanlage tatsächlich in höherem Maße abläuft als bei der Referenzanlage. Andererseits ist die höhere HCl-Konzentration ein Indikator dafür, dass mehr Chloride in die Gasphase umgewandelt werden konnten, und damit der Anteil der Chloride, der in die Partikelphase des Rauchgases übergang, niedriger gehalten werden konnte als bei der Referenzanlage. Eine Ursache dafür könnte sein, dass in der Vergleichsanlage der Ausbrand und mehr reduzierenden Bedingungen abläuft als bei der Referenzanlage (siehe auch Kapitel 4.5.1)

4.5 Einfluss geänderter Betriebsbedingungen

In der zweiten Gruppe der Messungen wurde in den Normalbetrieb 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). Diese Messungen wurden stationär am 2. und 3. Zug durchgeführt.

4.5.1 Veränderung der Feuerlage – „Kurzes Feuer“

Ein sog. „kurzes“ Feuer konzentriert den Ausbrand überwiegend auf die ersten Rostzonen. Statt die erste Rostzone als Trocknungs- und Zündzone zu nutzen, wird bereits in den ersten Rostzonen viel Primärluft durch die Rostöffnungen von unten eingeblasen, so dass die Flammen häufig sogar an der Stirnwand des ersten Kesselzuges anliegen. Dementsprechend ist die Durchmischung durch die Sekundärluft schlechter, was den Ausbrand des Abgases verzögert.

Berechnungen der chemischen Gleichgewichtslage zufolge 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 HCl entsteht [Waldmann 2005]. Bei einem kurzen Feuer sind deutlich stärker oxidierende Bedingungen zu erwarten, weshalb der Betrieb bei kurzem Feuer als korrosionsfördernd gilt.

Tabelle 27: 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 |
| Kurzes Feuer [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 den Messungen 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 27 und Abbildung 75). Die Folge war ein starkes Feuer auf den Rostzonen 1 und 2, die Hälfte der Zone 3 war bereits als Ausbrandzone anzusehen.

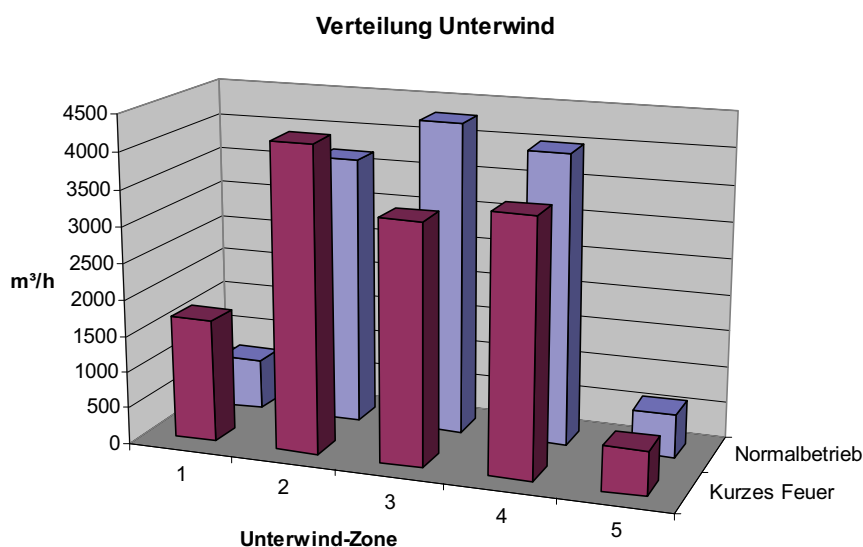


Abbildung 75: Umverteilung der Unterwindmengen bei „kurzem Feuer“

Von den durchgeführten drei Messungen konnten nur zwei (aufgrund von Leckage der Messsysteme) ausgewertet werden.

Die größenfraktionierte Massenkonzentration bei kurzem Feuer sind für den 2. und den 3. Zug in Abbildung 76 im Vergleich zum Normalbetrieb (gestrichelte Linie) zu sehen. Gezeigt werden jeweils beide Messungen (blaue und rote Linie) und der sich aus ihnen ergebende Mittelwert (gelbe Linie).

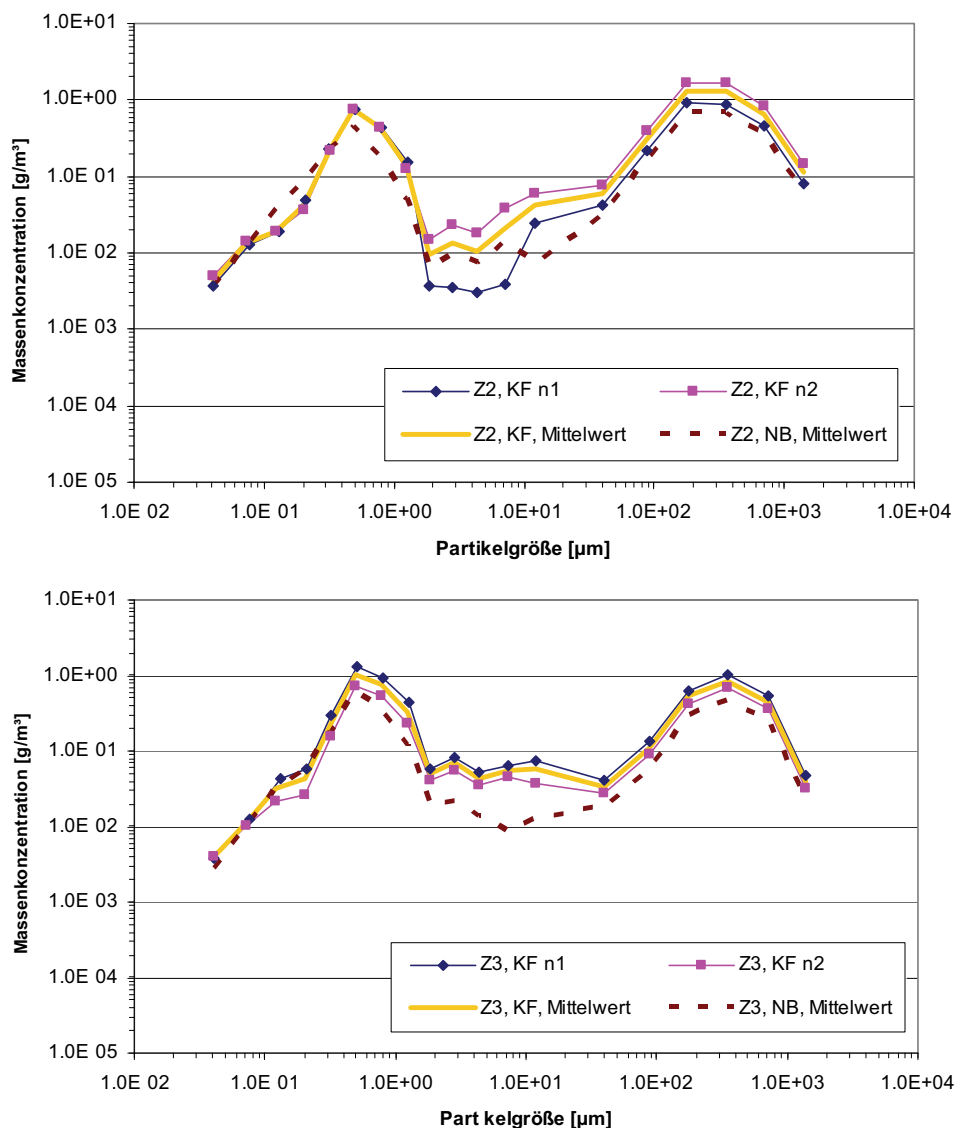


Abbildung 76: Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „kurzem Feuer“ im 2. Zug (links) und 3. Zug (rechts)
Gezeigt werden die Einzelmessungen (blau, pink) und der sich daraus ergebende Mittelwert (gelb). Zum Vergleich ist der Verlauf bei Normalbetrieb als gestrichelte Linie eingezeichnet

Die Veränderungen der Massenkonzentrationen im Vergleich zum Normalbetrieb werden in Abbildung 77 noch einmal für vier Größenfraktionen dargestellt.

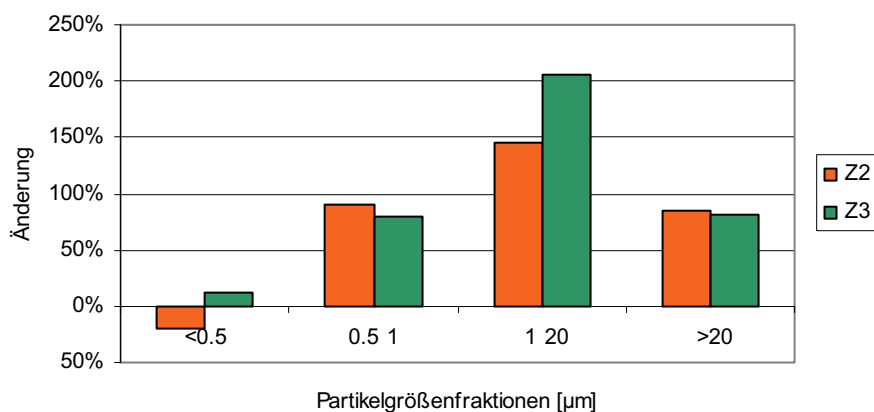


Abbildung 77: Änderung der Massenkonzentration bei kurzem Feuer im 2. Zug (linke Säulen/ orange) und 3. Zug (rechte Säulen/grün) im Vergleich zum Normalbetrieb

Laut der Messungen kommt es zu einem starken Massenkonzentrationszuwachs bei den Partikeln $> 0,5 \mu\text{m}$, wobei die Massenkonzentration im Bereich zwischen den beiden Moden, also in der mittleren Fraktion, mit einer Erhöhung auf das 2,5-fache im 2. Zug und einer Verdreifachung im 3. Zug am stärksten ist.

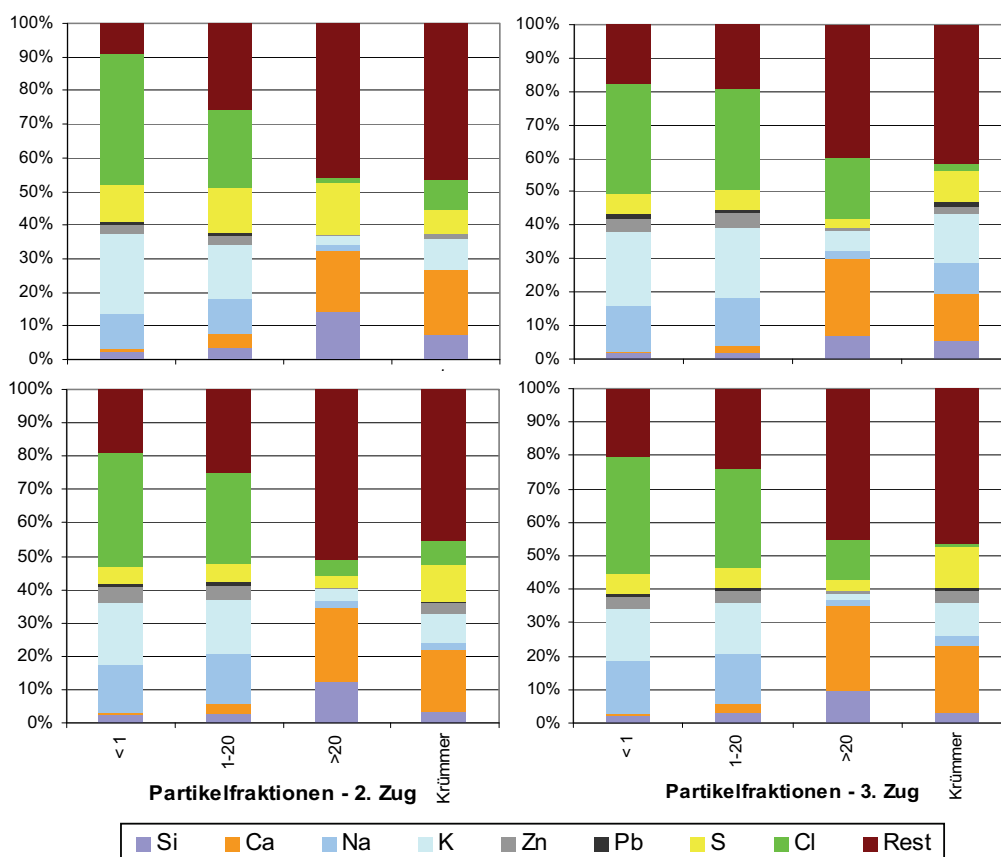


Abbildung 78: Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei kurzem Feuer (links) im Vergleich mit dem Normalbetrieb (rechts). Oben: 2. Zug; Unten: 3. Zug

Die chemische Analyse der Partikel (Abbildung 78) weist im 2. Zug bei der Feinfraktion einen Anstieg der Summe aus Chlor und Schwefel und einen Rückgang des „Rest“-Anteils auf, was auf einen zusätzlichen Anteil an Salzpartikeln hindeutet. Veränderungen der relativen Elementverteilung in der Partikelfracht, insbesondere ein direkter Zuwachs an Chlor, sind im 3. Zug allerdings nur tendenziell feststellbar und im Rahmen der Messgenauigkeiten nicht aussagefähig.

Die Messungen bei „kurzem Feuer“ haben einerseits einen erhöhten Partikelaustrag der größeren Partikel ergeben, was auf die erhöhte Temperatur und den unvollständigeren Ausbrand durch das konzentrierte Feuer zurückführbar ist, konnten andererseits aber einen erhöhten Chlor- bzw. allgemeiner Halogenidaustrag, jedenfalls innerhalb der Partikelphase, nur vage bestätigen. Daten zur Zusammensetzung der Gasphase während des „kurzen Feuers“ liegen leider nicht vor.

4.5.2 Änderung der Abgasrezirkulation

In der Referenzanlage wird zur Reduktion von Sauerstoffüberschuss in den Müllkesseln sauerstoffarmes Abgas zurück in den Müllkessel geführt und seitlich in den Feuerraum wieder eingedüst. Dieses Abgas wird hinter der Zyklon-Grobentstaubung als Teilstrom (etwa 15%) des sauerstoffarmen Abgases entnommen. Diese als Abgasrezirkulation bekannte und gängige Methode sorgt neben einer weniger oxidierenden Atmosphäre im Kessel für eine Einschnürung des Abgasweges und so für eine verbesserte Durchmischung des Abgases.

Da das Rezigas bereits direkt hinter der ersten Reinigungskomponente entnommen wird und somit nur vom Grobstaub gereinigt wurde, enthält es noch die gasförmigen Anteile der Chlorfracht (HCl), als auch einen hohen Anteil der partikelgebundenen Chlorfracht in Form des Feinstaubes. Bei Analysen von Belägen an den Rezigas-Düsen, die an der Referenzanlage im Jahr 2003 durchgeführt wurden, zeigte sich ein Chloranteil von 23,5 %.

Die Abgasrezirkulation trägt zu einer Erhöhung der Chlorfracht im Kessel bei und steht insofern im Verdacht, korrosionsfördernd zu wirken. Im Rahmen dieser Arbeit war es also von Interesse, ob und welche Auswirkungen auf die korrosionsrelevanten Eigenschaften eine Veränderung (Reduktion) des Rezigas-Anteils im Rauchgas auf die Partikelphase hat. Für die Messung des Betriebs mit verminderter Abgasrezirkulation wurde kurz vor Beginn der Probenahme der Volumenstrom des Rezigases von 5300 m³/h auf 2000 m³/h abgesenkt, d. h., das Rezigas wurde um etwa zwei Drittel 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 Rezigasdüsen damit gerechnet werden muss, dass diese durch Einwirkung des Feuers beschädigt werden.

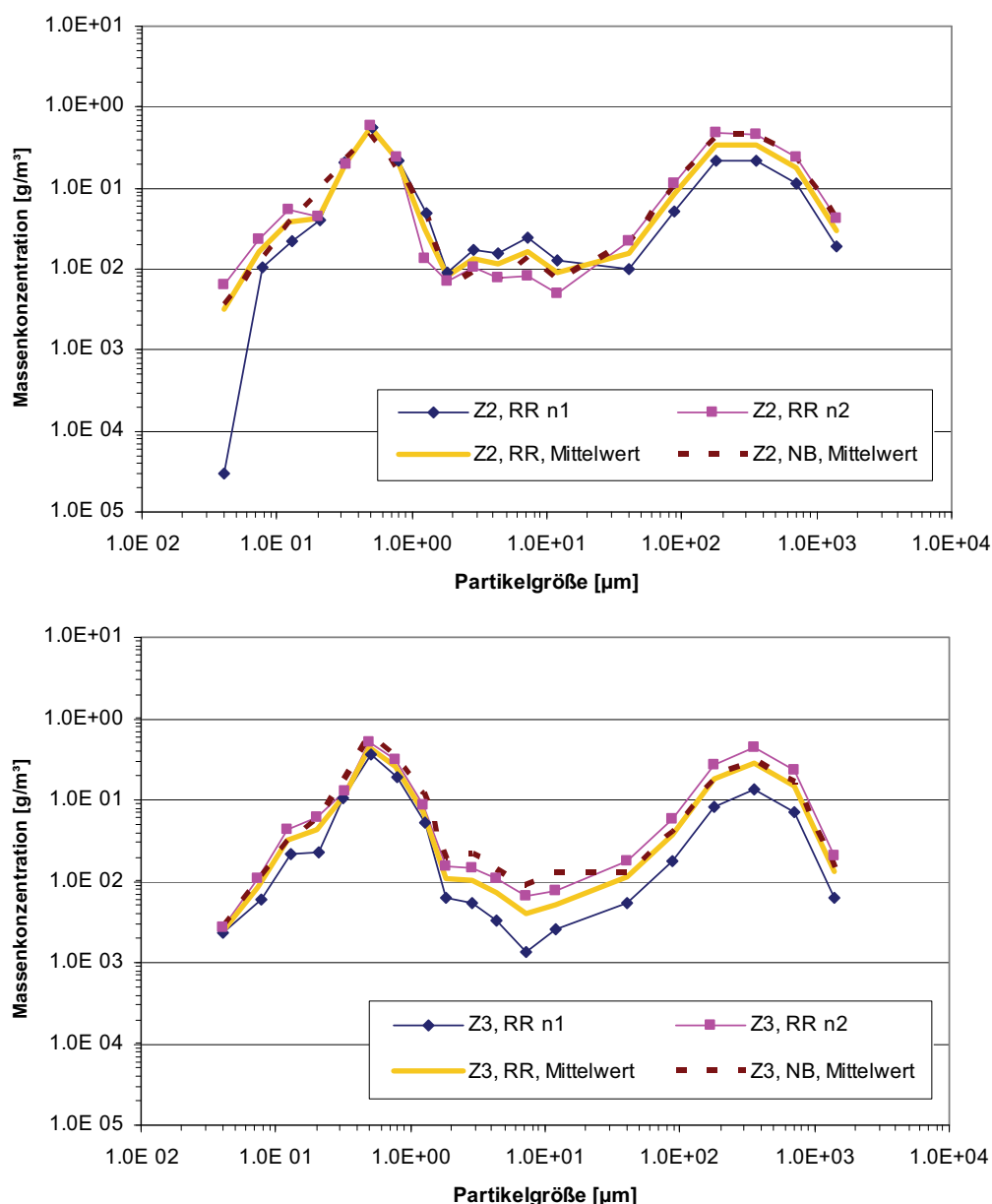


Abbildung 79: Partikelgrößenverteilung (Massenkonzentration) bei „reduziertem Rezigas“ im 2. Zug (oben) und 3. Zug (unten). Gezeigt werden die Einzelmessungen (blau, pink) und der sich daraus ergebende Mittelwert (gelb). Zum Vergleich ist der Verlauf bei Normalbetrieb als gestrichelte Linie eingezeichnet

Für diesen Betriebszustand standen zwei Messungen zur Auswertung zur Verfügung. Die Auswertung der Messungen (Abbildung 79) ergab Massenkonzentrationen, vor allem die sich ergebene mittlere Verteilung, die sehr nahe am Mittelwert-Verlauf des Normalbetriebes liegen. Lediglich im Bereich der Mittelfraktion ist im 3. Zug eine tendenzielle Abnahme der Massenkonzentration im Vergleich zum Normalbetrieb zu beobachten. Diese wäre

plausibel über die Reduktion haftvermittelnder Chloride zu erklären, die das Entstehen von Agglomeraten reduziert, was jedoch durch die Messergebnisse nicht gestützt werden kann.

Die chemische Zusammensetzung (Abbildung 80) zeigte keine signifikanten Änderungen zum Normalbetrieb. Allerdings wies die Grobfraction reduzierte Chlor-Anteile auf, was für eine Reduktion von Belagsbildung der Chloride auf den groben Partikeln spricht.

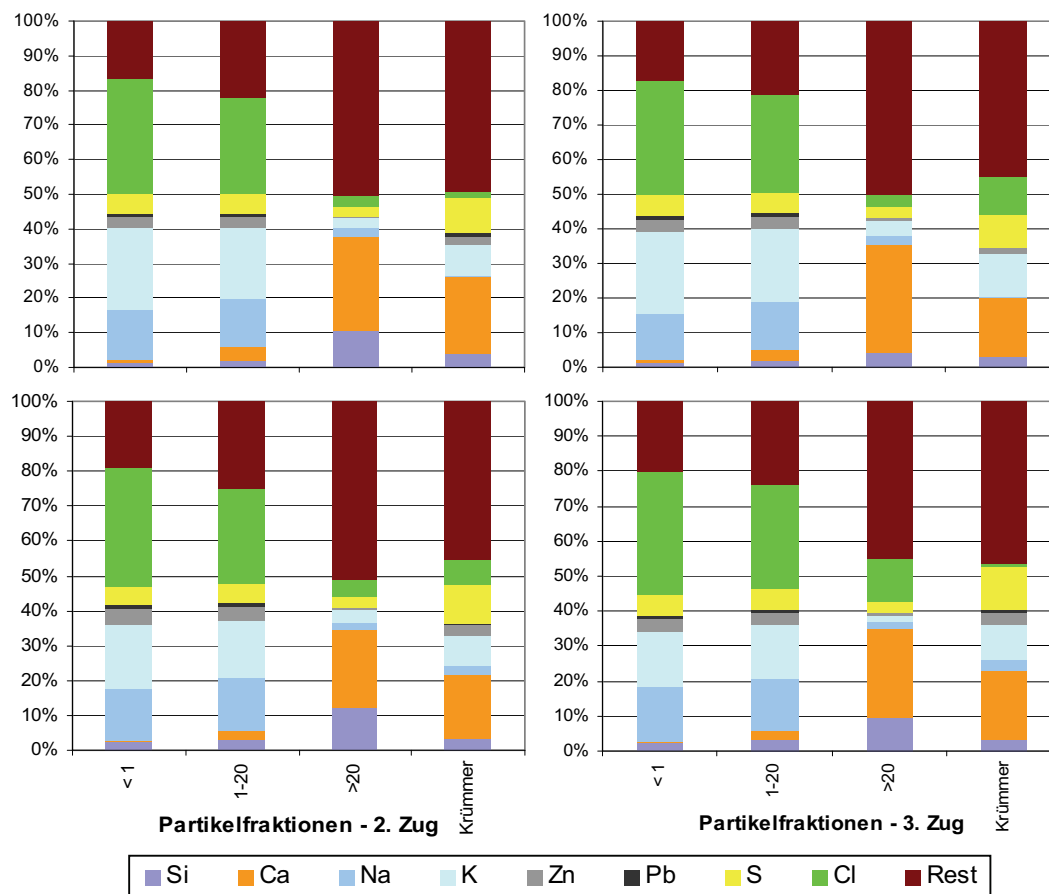


Abbildung 80: Chemische Zusammensetzung der Partikelphase bei reduziertem Rezigas (links) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts).
Oben: 2. Zug, unten: 3. Zug

Die Messergebnisse können aufgrund der limitierten Zahl von Messungen, der eingeschränkten Möglichkeit zur Änderung der normalen Betriebsparameter und entsprechend nicht-erkennbaren oder nur tendenziell vorhandenen Unterschiede nur unsicher interpretiert werden. Im Rahmen der erreichten Messgenauigkeit konnte kein korrosionsrelevanter Effekt durch das Rezigas-Verfahren nachgewiesen werden, ebenso konnte diese Wirkung auch nicht sicher ausgeschlossen werden.

4.5.3 Schwefel-Additive

Entsprechend den in Kapitel 2.2 und 5.1 aufgezeigten Möglichkeiten zur Vermeidung der Sulfatierung von Chloriden in den Überhitzerbelägen wurde der Einsatz von Additiven zur Verbesserung der Sulfatierung im Flugstrom getestet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schwefel-Additive gewählt. Zum einen wurden Schwefelpellets (Durchmesser 3 bis 8 mm) als Brennstoffadditiv direkt ins Brennbett dosiert. Zum anderen wurde SO_2 -Gas über das Rezirkulationsgas über dem Brennbett im 1. Zug zudosiert.

4.5.3.1 Zugabe von Schwefelpellets zum Brennstoff

Die Schwefelpellets wurden in den Müllaufgabeschacht durch einen ehemals zur Klärschlamm dosierung vorgesehenen Fallschacht mit Förderraten von 12, 18 und 31 kg/h dosiert. Da die Müllaufgabe auf das Brennbett über Stößel schubweise erfolgt, und sich damit der Inhalt des Aufgabetrichters ungleichmäßig bewegt, ergaben sich periodische Spitzen in der Schwefelaufgabe auf das Brennbett. Diese sind über Spitzen der SO_2 -Konzentration im Abgas zu erkennen (Abbildung 81).

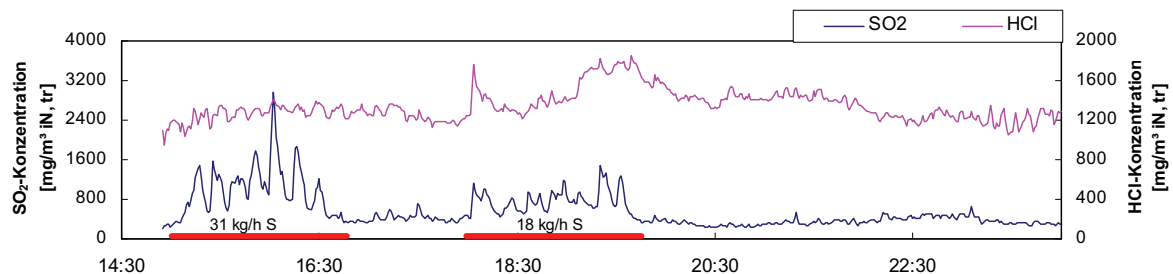


Abbildung 81: SO_2 - und HCl-Konzentration während der Versuche zur Dosierung von Schwefelpellets (Messung am Kesselende) [Nordsieck 2008]

Diese Spitzen machten sich abgeschwächt auch in der HCl-Konzentration am Kesselende bemerkbar, allerdings bei den verschiedenen Versuchen in sehr unterschiedlichem Maß und in keiner Relation zur dosierten Menge stehend, eventuell durch unregelmäßig in die Rostasche eingebundenes SO_2 verursacht.

Die gemessenen Massenkonzentrationen während der Schwefelpellet-Messungen werden mit der Messung des Normalbetriebes verglichen, die den Versuchen mit den Schwefelpellets zeitlich am nächsten lag (Abbildung 82). Diese Messung zeigt in beiden Zügen, und sowohl bei der Massenkonzentration als auch bei der chemischen Zusammensetzung,

deutlich größere Ähnlichkeiten mit den Schwefelpellets-Messungen als der Mittelwert aller Routine-Messungen (Abbildung 103 im Anhang).

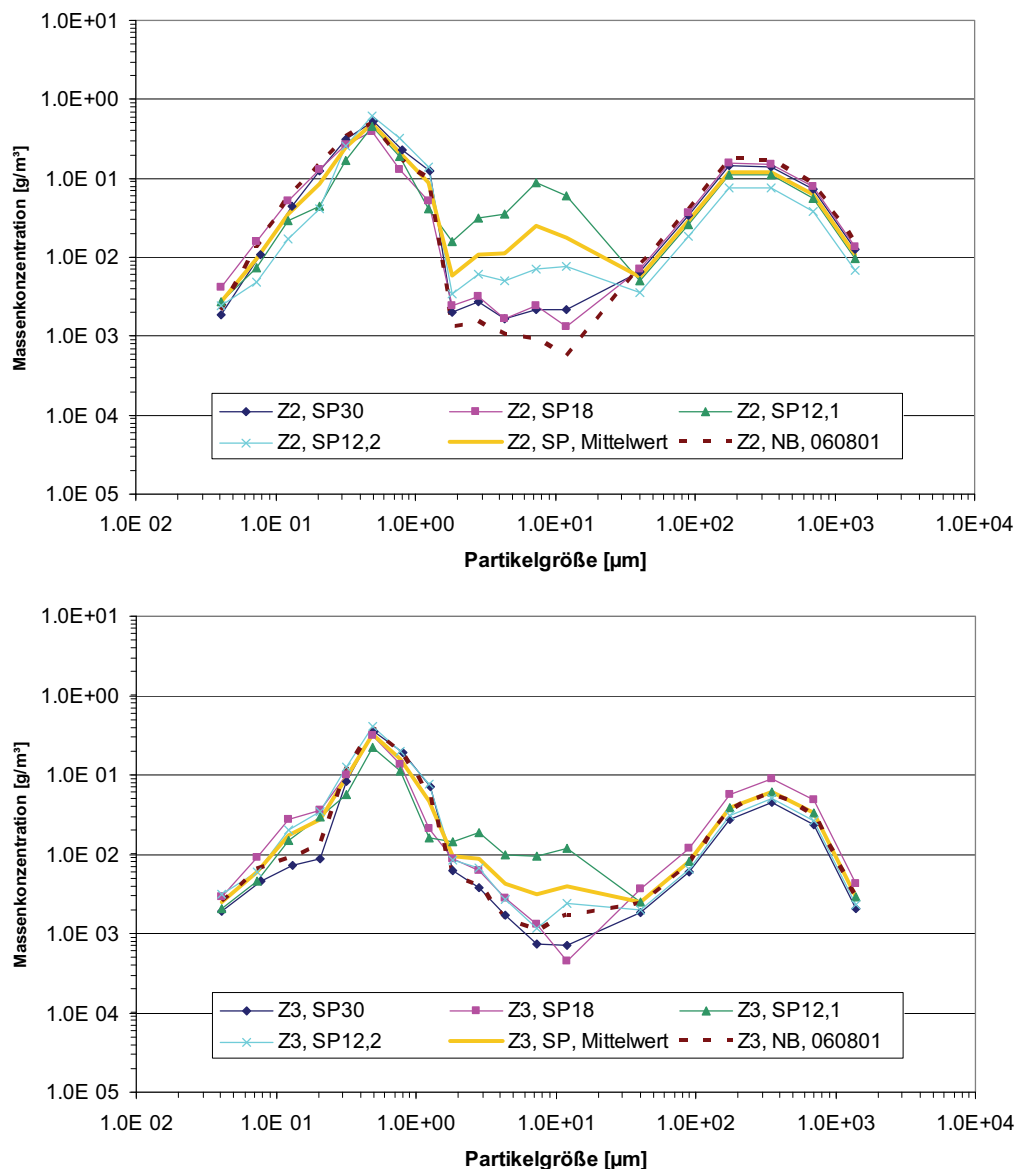


Abbildung 82: Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges (oben: Zug 2, unten: Zug 3) mit Schwefelpellet-Zugabe ins Brennbett. (Schwefelkonzentrationen in der Reihenfolge der Versuche: i) 30 kg/g, ii) 18 kg/h, iii und iiiii: 12 kg/h)

Die Massenkonzentration im Bereich der beiden Hauptmodi zeigt keine Veränderungen auf, die über Effekte von Schwankungen der Anlage hinausgehen würden.

Allerdings sind Änderungen bei den Partikeln in der Mittelfraktion auszumachen. Die Massenkonzentration, die der APS bei ca. 8 µm misst, ist mehr als eine Größenordnung im 2. Zug und um etwa den Faktor 5 im 3. Zug höher als bei Normalbetrieb, so dass eine dritte Mode zwischen den beiden Modi der Fein- und Grobfraction entsteht.

Die chemische Zusammensetzung weist tendenziell niedrigere Chlor- und höhere Schwefelwerte in allen Fraktionen auf (Abbildung 83). In Anbetracht der Schwankungsbreite des Kesselfeuers – die Messung des Normalbetriebs vom Vortag, die hier herangezogen wird, ist deutlich unterschiedlich zu den längerfristigen Mittelwerten der chemischen Zusammensetzung – können die Ergebnisse jedoch nicht als Nachweis einer erhöhten Sulfatierung angesehen werden.

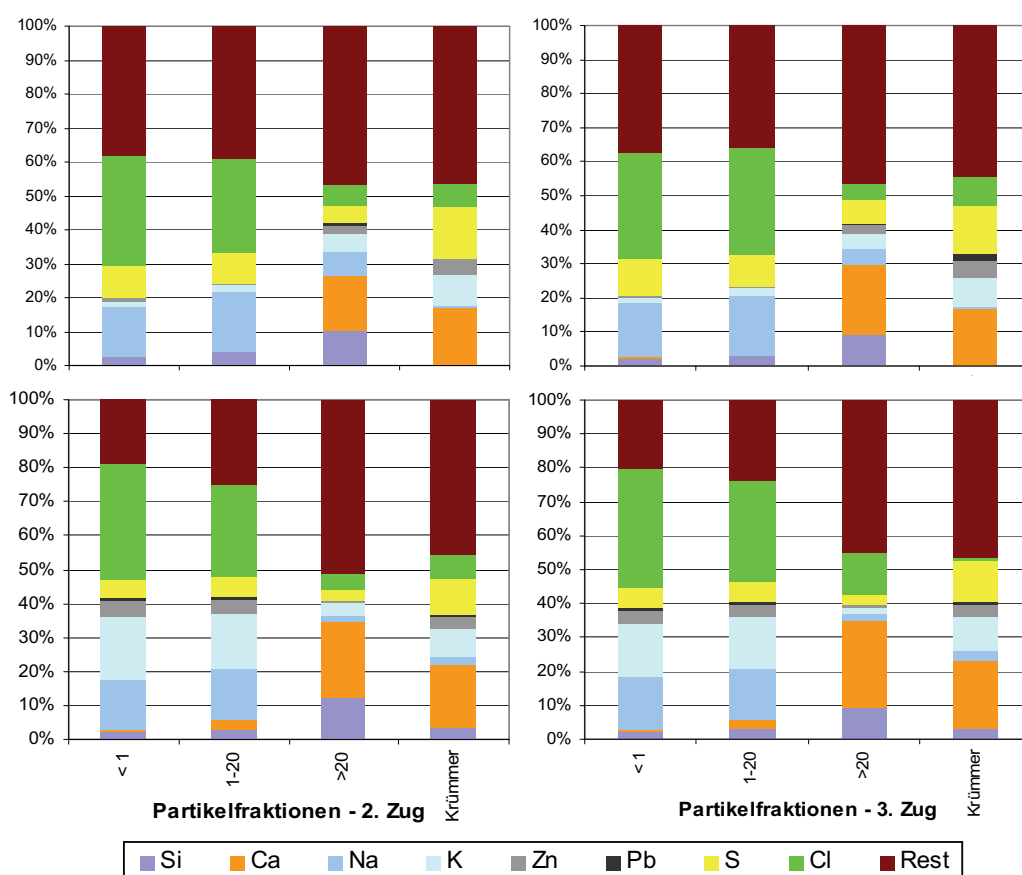


Abbildung 83: Chemische Zusammensetzung der 4 Haupt-Partikelfractionen bei Zugabe von Schwefelpellets; Mittelwerte der Messungen mit Zugabe von 30 kg/h und 18 kg/h (links), im Vergleich mit der zeitnahesten Messung des Normalbetriebes (rechts)

Die erhöht gemessene Massenkonzentration der Mittelfraktion könnte ein Effekt der Schwefelzugabe sein, der – ähnlich zu den diskutierten Partikeleigenschaften der Vergleichsanlage – auf einer verbesserten Transmission durch den Kessel bzw. das Messsystem beruht. Ursache hierfür könnte eine reduzierte Belagsbildung haftungsfördernder Salze auf der betroffenen Partikelfraktion sein, was durch die chemische Zusammensetzung, beispielsweise eine signifikante Reduktion der Alkalichlorid-Anteile in der Feinfrakti-

on bzw. in der Mittelfraktion selbst, jedoch nicht untermauert wird. Eine direkte Erhöhung der Partikelzahl der Mittelfraktion sollte ebenso mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung dieser oder anderer Fraktionen verbunden sein, lässt sich durch die Ergebnisse aber auch nicht sicher ableiten.

4.5.3.2 Zugabe von Schwefeldioxid in den Feuerraum

Die Dosierstelle für das Schwefeldioxid befand sich vor dem Rezirkulationsgas-Gebläse. Damit waren 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.

Aus Abbildung 84 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 während der Schwefelpellet-Versuche.

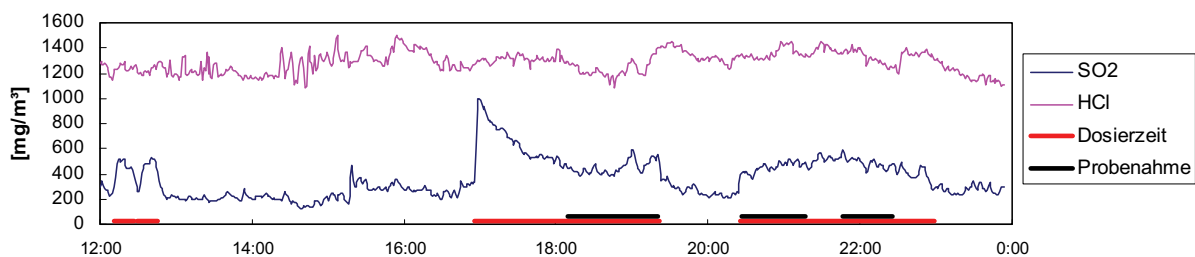


Abbildung 84: SO_2 - und HCl -Verläufe während der Versuche zum Einsatz von SO_2 als Additiv (Messung am Kesselende) [Nordsieck 2008]

Auch die Massenkonzentrationsverteilung der Messungen mit Schwefeldioxid zeigt vor allem eine Ähnlichkeit mit der Messung des Normalbetriebes vom 01.08.2006 (Abbildung 85). Andererseits müssen Abweichungen zu diesen Werten bei Vergleich mit den Mittelwerten des Normalbetriebes als insgesamt innerhalb der Schwankungsbreite der Messungen angesehen werden (Abbildung 104 im Anhang), auch im Bereich der Mittelfraktion. Es ist bei der Veränderung der Verteilung der Massenkonzentration also eher von einer Ab-

weichung des allgemeinen Betriebes auszugehen als von einer nachweisbaren Wirkung der Schwefeldioxid-Zugabe.

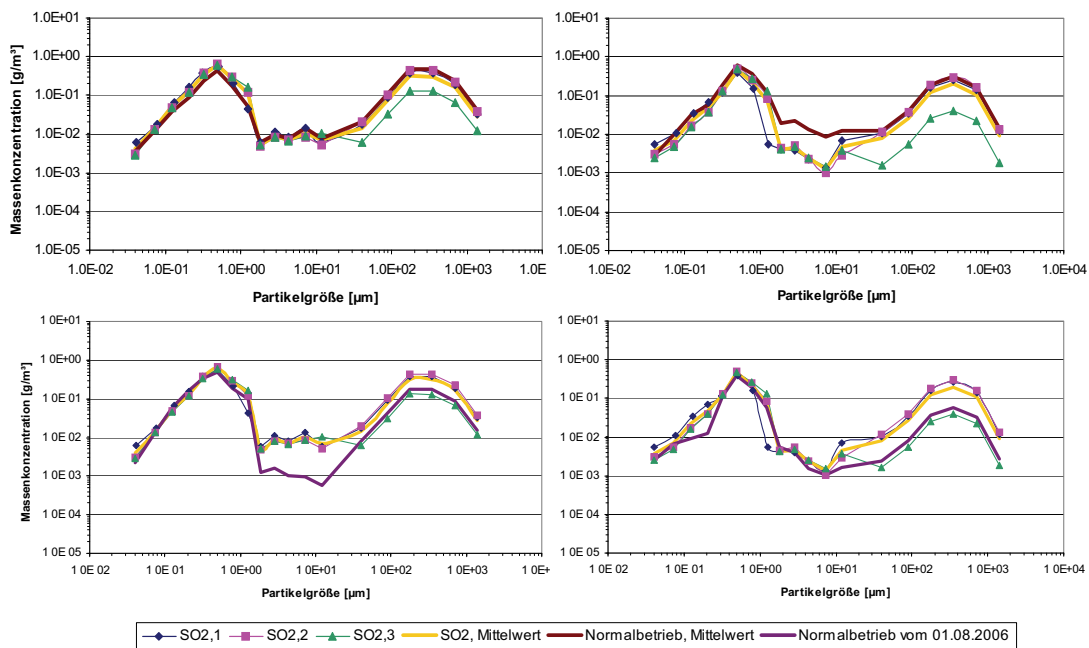


Abbildung 85: Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges mit Schwefeldioxid-Zugabe ins Brennbett. Oben: Vergleich mit Normalbetrieb; unten: Vergleich mit der nächstgelegenen Einzelmessung des Normalbetriebes (01.08.2006)

Die chemische Zusammensetzung der Partikelfractionen ist der zwei Tage vorher durchgeführten Einzelmessung des Normalbetriebes so ähnlich, dass keine Änderungen durch die SO_2 -Eindüsung erkennbar sind (Abbildung 86).

Obwohl die jeweils gewählte Dosis hätte ausreichen müssen, um einen Großteil der Chloride der Partikelfracht sulfatisieren zu können, konnten die beiden Versuche mit Schwefel-Additiven nur tendenziell oder keine eine Wirkung auf die Partikelphase des Rauchgases nachweisen.

Ein wichtiger Grund hierfür kann die relativ geringe Reaktivität und damit niedrige Reaktionskinetik von Schwefeldioxid, auch bei hohen Temperaturen im Kessel, sein. Viel reaktiver ist hier SO_3 [Fritsch 1966], welches auch bei den kommerziell angebotenen Additiven im Kessel zur Verfügung gestellt wird. Aus der Kommunikation mit Anbietern [Kassmann 2007] derartiger Additive hat sich auch ergeben, dass die Position der Eindüsung in den Kessel mitentscheidend für die Effizienz der Sulfatierung ist und üblicherweise über Versuchsreihen eruiert werden muss.

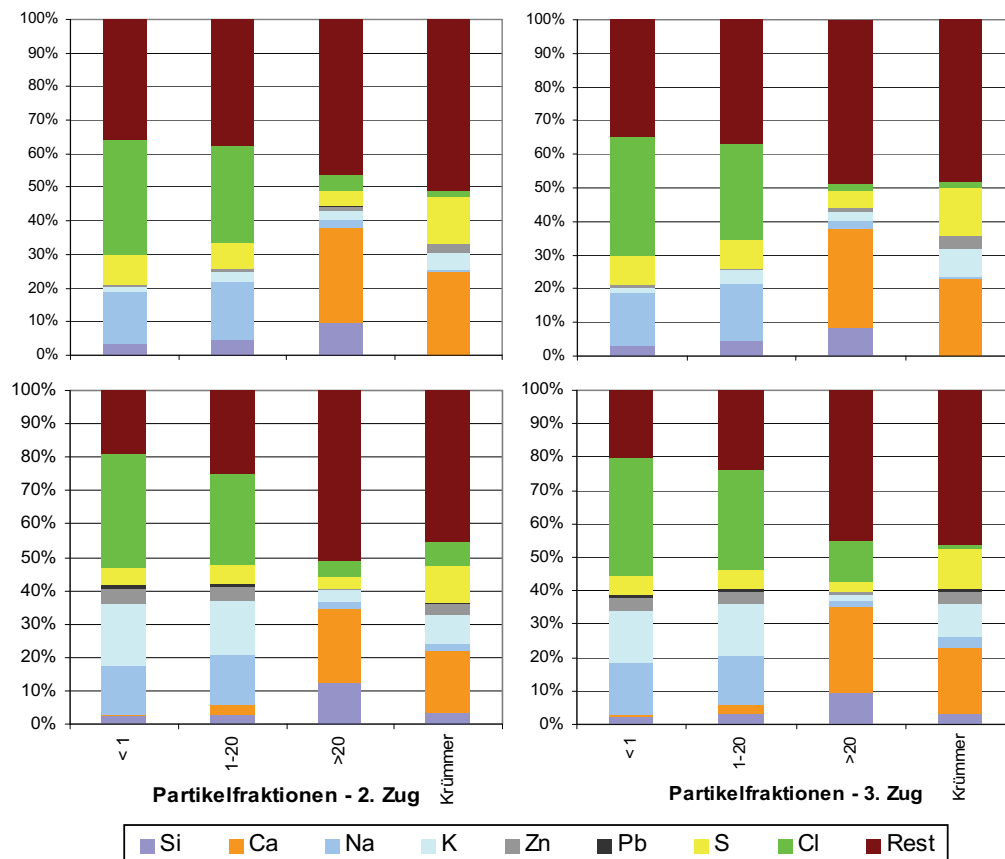


Abbildung 86: Chemische Zusammensetzung der 4 Haupt-Partikelfractionen bei Zugabe von SO₂ (links) im Vergleich mit der zeitnahesten Messung des Normalbetriebes (rechts)

4.6 Messungen bei einer Biomasse-verbrennungsanlage

Im März 2007 konnte in kleinerer Besetzung an einer Messkampagne der Arbeitsgruppe in Schweden bei einer Rindenverbrennungsanlage teilgenommen werden. Neben dem Normalbetrieb wurden zwei schwefelhaltige Additive, Chlorout® (Ammoniumsulfat, vgl. 5.1) und Schwefelpellets, in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt, um primär bezüglich einer Reduktion von PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) und Kohlenmonoxid hin untersucht zu werden. Für den Blickwinkel dieser Arbeit ergab sich die Möglichkeit, das Messsystem an einer Verbrennungsanlage mit anderer Rauchgas-Zusammensetzung zu testen und den Einfluss von sulfatierungsunterstützenden Additiven, die bei Holz- und Rindenverbrennung als sehr wirksam gelten (vgl. 5.1), zu überprüfen und mit den Ergebnissen aus der Müllverbrennung zu vergleichen.

Die untersuchte Rindenverbrennungslinie ist eine von drei Verbrennungslinien einer Papierfabrik (SCA Pulp and Papermill, Ortvikén) und wird – aufgrund ihrer mittlerweile veral-

teten Technik – nur noch bei Bedarfsspitzen zur Produktion von Wasserdampf zugeschaltet. Die als Brennstoff eingesetzte Rinde hat einen Wassergehalt von durchschnittlich 51 %, was einen entsprechend hohen Wassergehalt im Brennbett und im Kessel erzeugt und gelegentlich zum Erlöschen des Feuers auf dem Rost führt. Der Kessel ist mit einem relativ steilen Vorschub-Rost ausgestattet, so dass die Rindenschnitzel nur relativ kurzzeitig und unvollständig verbrannt werden und ein hoher Flugascheanteil in den Kessel eintritt. Der Kessel weist zwei vertikale Züge auf, wobei der 1. Zug ein Leerzug ist, zwei Überhitzer am Übergang zum 2. Zug und drei Verdampfer im 2. Zug installiert sind.

Die Messungen wurden mit nur einem Messsystem und nur an einer Messstelle im 2. Zug durchgeführt. Die Messstelle lag hinter den beiden Überhitzern und einem Verdampfer bei einer Temperatur im Kessel von ca. 230 °C.

Gemessen wurde nur die Partikelphase, mit den selben Messgeräten wie bei den Messungen an den Müllverbrennungsanlagen, wobei auf eine Analyse des Einlasskrümmers gänzlich verzichtet wurde, da dieser – ähnlich der Situation im 4. Zug der MVA-Messungen – nahezu belagsfrei blieb. Der Inhalt des Zyklons wurde zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wieder in sechs Siebfractionen aufgeteilt, allerdings – aufgrund der hohen Kohleanteile – nicht chemisch analysiert.

4.6.1 Messungen bei Normalbetrieb

Den unregelmäßigen Betrieb der Verbrennungslinie kann man anhand der unterschiedlichen Lage der Massenkonzentrationskurven der sechs Normalbetriebs-Messungen erkennen (Abbildung 87), die Abweichungen im Bereich einer Größenordnung aufwiesen. Die Gesamt-Massenkonzentration lag bei diesen Messungen zwischen 0,23 g/m³ und 1,28 g/m³ bei einer mittleren Gesamt-Massenkonzentration von 0,84 g/m³. Für die Partikel < 20 µm wurde dabei wiederum – in grober Näherung – eine Dichte von 2,2 g/m³ angenommen, was aufgrund der hohen Alkali- und Kalziumgehalte weiterhin als angemessene Näherung erschien. Die Massenkonzentration der Partikelfractionen > 20 µm wurde wie bisher über Wägung ermittelt, so dass hier eine automatische Anpassung an die aufgrund des hohen Asche- und Kohle- und Holzanteils sicherlich deutlich niedrigere Dichte erfolgte.

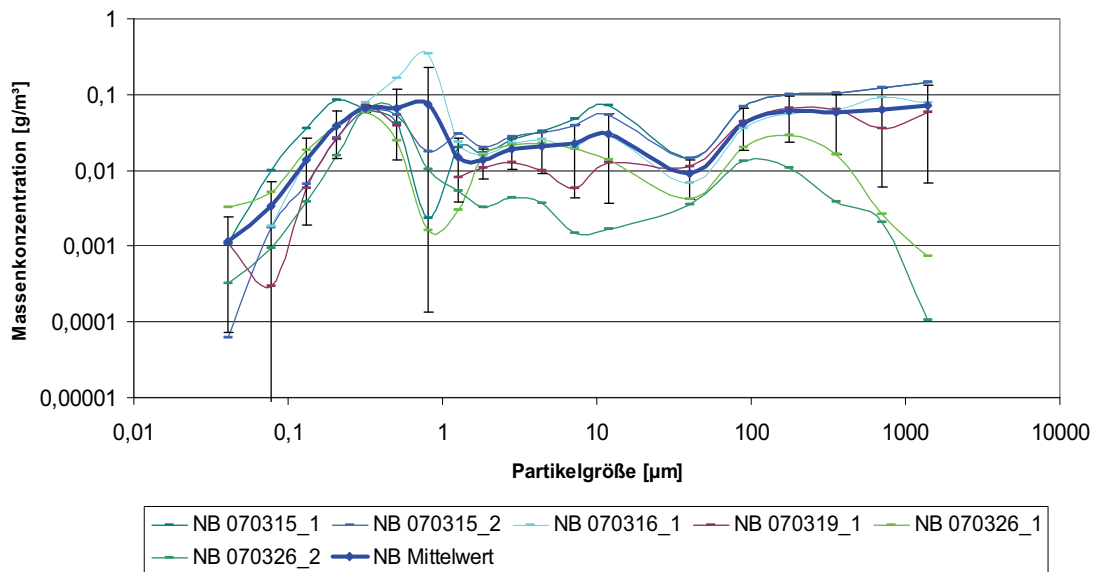


Abbildung 87: Massenkonzentration aller Einzelmessungen und Mittelwert bei Normalbetrieb der Rindenverbrennungslinie

Die Gesamt-Staubmenge liegt – aufgrund des hohen Flugasche-Anteils – zu mehr als 54 % bei der Grobfraction ($> 20 \mu\text{m}$) und zu mehr als 14 % bei der Mittelfraction ($1 - 20 \mu\text{m}$). Die Mittelfraction wächst bei einigen Messungen bis auf Werte der Feinfraction an, so dass hier eher eine trimodale Verteilung vorliegt.

Trotz der instabilen Massenkonzentration blieb die chemische Analyse der Partikel $< 10 \mu\text{m}$ von zwei Messungen bei Normalbetrieb vergleichsweise stabil (Abbildung 88). Der Kaliumanteil der drei kleinsten Partikelfractionen ($< 0,5 \mu\text{m}$) beträgt ca. 45 %, Natrium liegt bei 3 %, der Chloranteil liegt bei 6 % und der Schwefelanteil bei 12 %. Bei diesem Rauchgas können entsprechend nicht mehr vorrangig Alkalichloride als Haupt-Bestandteil der Sekundärpartikel angenommen werden, sondern andere Kaliumverbindungen, wie beispielsweise Kalium-Sulfate. Der hohe relative Anteil von Zink spricht erneut für Zinkoxid als Kondensationskern der Primärpartikel [Joeller 2008].

Bei den Partikeln $> 0,5 \mu\text{m}$ steigt der Calcium- und der Oxidanteil rasch auf 40 %, so dass vor allem Calcium-Verbindungen (CaO , CaCO_3) als Aschebildner der Mittelfraction in Frage kommen. Aufgrund der geringen Chlor- und Schwermetall-Anteile kann von einer sehr geringen Haftung der Partikel ausgegangen werden, was durch die nahezu belagsfreien Einlasskrümmer bestätigt wurde.

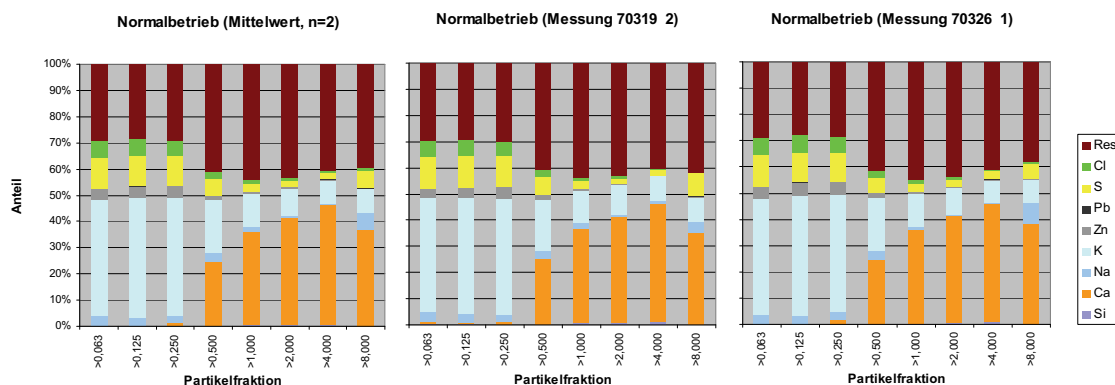


Abbildung 88: Chemische Zusammensetzung der Partikel < 10 µm bei Normalbetrieb der Rindenverbrennungslinie (links: Mittelwert der beiden Analysen)

4.6.2 Messungen bei Betrieb mit Additiven

Während der dreiwöchigen Messkampagne wurden in der zweiten Woche, durch ein Team von Vattenfall, Chlorout in drei verschiedenen Konzentrationen über die SNCR in den Kessel eingedüst. Die Konzentration wurde dabei jeweils in Schwefeläquivalenten pro Stunde ("SE/h") dosiert und zum Erreichen eines Gleichgewichts im Kessel über mindestens 12 Stunden konstant gehalten, bevor die Messungen starteten. Die Konzentration wurde jeweils am Abend nach den Messungen verändert, um die neue Konzentration am nächsten Tag zu messen.

In der dritten Woche wurden dann, ähnlich den Versuchen an der Referenzanlage, Schwefelpellets ins Brennbett aufgegeben und mit dem gleichen Ablauf wie bei den Chlorout-Tests wiederum die drei Konzentrationen 20, 40 und 80 Einheiten getestet.

4.6.2.1 Zugabe von ChlorOut®-Additiv in den Kessel

Im Vergleich zum Mittelwert des Normalbetriebs bewirkte die Dosierung des Chlorouts bereits in der niedrigsten Konzentration eine relative Abnahme der Mittelfraktion bei eventuell gleichzeitiger Zunahme der feinsten Partikel (Abbildung 89). Diese Tendenzen wurden mit steigender Chlorout-Konzentration weiter verstärkt. Leider lagen aufgrund des instabilen Betriebs des Kessels und der resultierenden stark schwankenden Messungen bei Normalbetrieb auch Messungen des Normalbetriebes vor, die den Messungen bei Chlorout in Form und Amplitude sehr ähneln (siehe zwei Beispiele in Abbildung 89). Da dergleichen

Schwankungen während der Chlorout-Phasen nicht gänzlich ausgeschlossen werden konnten, sind die Ergebnisse mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

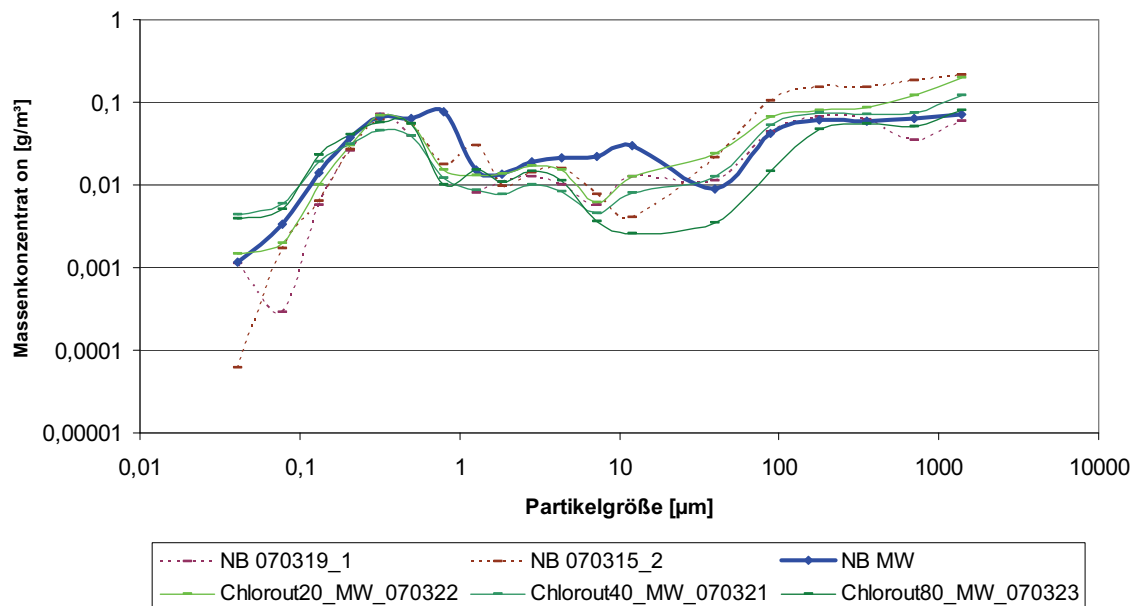


Abbildung 89: Massenkonzentration der drei Chlorout-Konzentrationen (jeweils Mittelwerte) im Vergleich mit dem Mittelwert und 2 Einzelmessungen des Normalbetriebs der Rindenverbrennungslinie

Den bereits in der Literatur berichteten Erfahrungen entsprechend, konnte das Chlorout den Chloranteil in den Partikeln ($< 10 \mu\text{m}$) drastisch reduzieren und durch SO_4^+ ersetzen. Der Chloranteil der Partikel sank auf etwa 1 % bei 40 SE/h (Abbildung 90, obere Reihe, Mitte) und auf weniger als 0,2 % bei 80 SE/h (Abbildung 90, obere Reihe, rechts), wobei die Partikelfraktion 1 - 8 μm weniger auf die höhere Chlorout-Konzentration reagierte und bei etwa 0,5-0,8 % Chloranteil blieb.

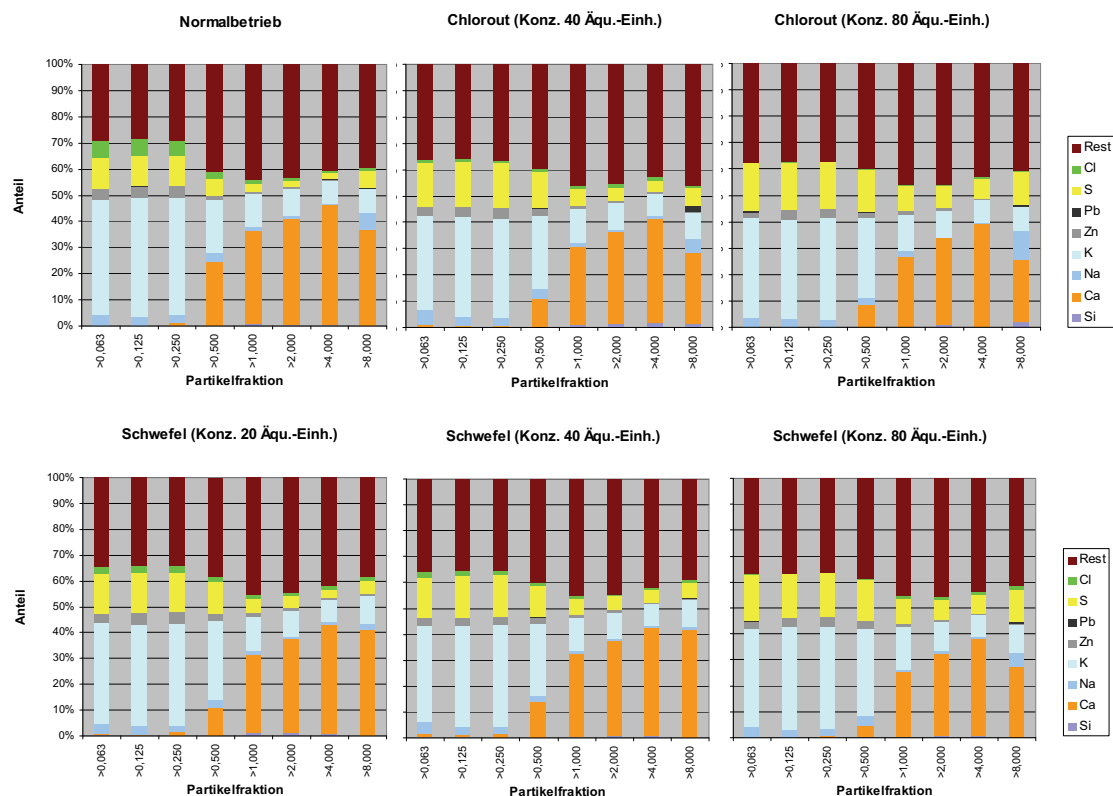


Abbildung 90: Chemische Zusammensetzung der Partikel < 10 µm bei Betrieb mit Chlorout (obere Reihe, Mitte und rechts) und mit Schwefelpellets (untere Reihe) der Rindenverbrennungslinie (oben links: Mittelwert des Normalbetriebs zum Vergleich)

4.6.2.2 Zugabe von Schwefelpellets zum Brennstoff

Die größenfraktionierte Massenkonzentrationsverteilung veränderte sich bei Einsatz der Schwefelpellets ähnlich zur Änderung bei Zugabe von Chlorout. Wiederum ist ein Rückgang der Mittelfraktion im Vergleich zum Mittelwert des Normalbetriebes zu erkennen, in diesem Fall allerdings nicht begleitet von einer Zu-, sondern einer Abnahme der feinsten Partikelfractionen (Abbildung 91).

Die chemische Zusammensetzung zeigte erneut einen deutlichen Rückgang des Chloranteils, auf etwa 2,3 % bei 20 und 40 SE/h und auf 0,2-0,5 % bei 80 SE/h, wobei die Wirkung des Chlorout nicht erreicht werden konnte. (Abbildung 90, untere Reihe). Wiederum ist der Sulfatierungseffekt bei den Partikeln > 1 µm geringer, wobei deren Chlorgehalt ohnehin nur im Bereich von etwa 1 % liegt.

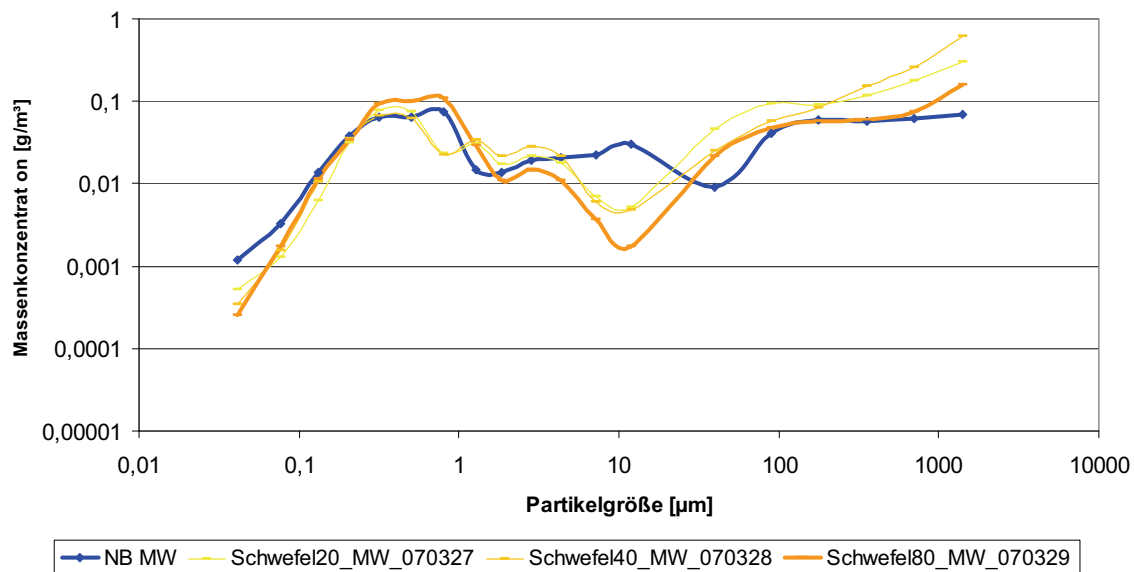


Abbildung 91: Massenkonzentration der drei Schwefelpellet-Konzentrationen (jeweils Mittelwerte) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebs der Rindenverbrennungslinie

4.6.3 Diskussion der Ergebnisse der Rindenverbrennung

Die Partikelphase des Rauchgases der Rindenverbrennungslinie zeigte bei den Messungen deutliche Unterschiede zum Rauchgas der Müllverbrennung (Abbildung 92). Sowohl die Gesamt-Massenkonzentration war deutlich geringer, als auch die Ausprägung der bimodalen Verteilung. Die beiden Maxima der Fein- und der Grobfraction sind flacher und breiter, es gibt relativ mehr ganz kleine und mittlere Partikel. Auch die chemische Zusammensetzung der Feinfraction weicht deutlich von der der Müllverbrennung ab, ohne im Rahmen dieser Arbeit näher auf Rindenverbrennung eingehen zu wollen.

Auch beim Einsatz der schwefelhaltigen Additive konnten tendenziell plausible Änderungen der größenfraktionierten Partikelverteilung gemessen werden, die allerdings innerhalb der stark schwankenden Betriebsbedingungen der Verbrennungslinie liegen. Die hohe Sulfatierungseffizienz der Schwefelpellets muss im Zusammenhang mit der deutlich unterschiedlichen Voraussetzungen bei der Rindenverbrennung gesehen werden, sowohl was die chemische Zusammensetzung der Partikel, die herrschenden Temperaturen als auch die Staubfracht im Kessel anbelangt und kann nicht als Nachweis angesehen werden, dass eine derartig hohe Effizienz auch beim Rauchgas und den Temperaturen einer Müllverbrennungsanlage erreichbar sind.

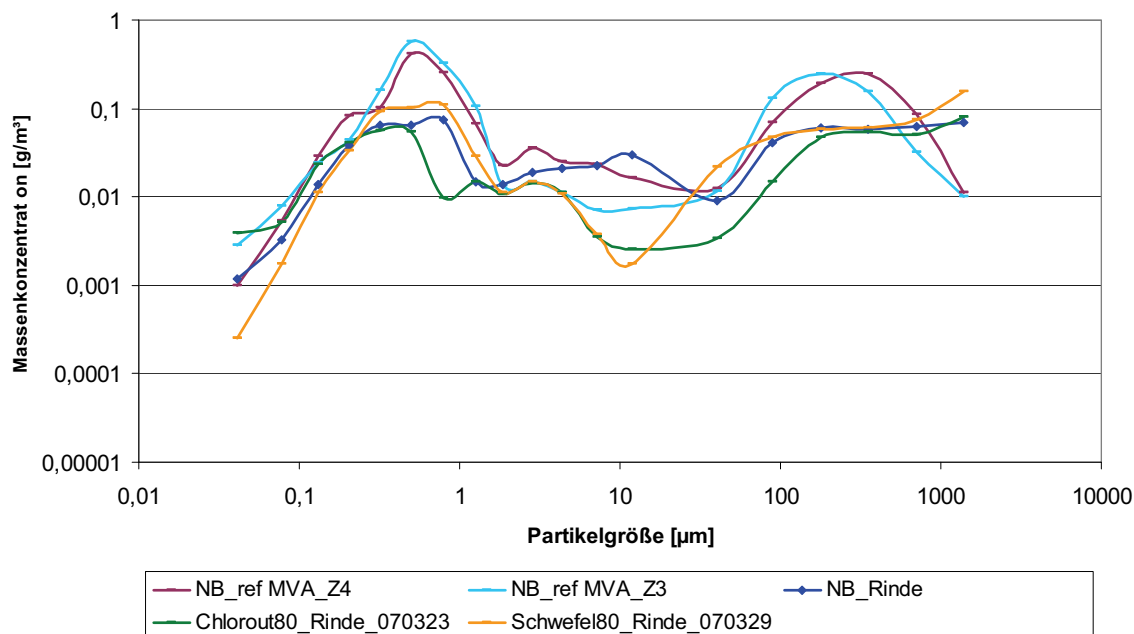


Abbildung 92: Massenkonzentration der drei verschiedenen Messungen an der Rindenverbrennungslinie (Mittelwerte vom Normalbetrieb und dem Betrieb mit Chlorout 80 und Schwefelpellets 80) im Vergleich zu den Messungen an der Referenz-MVA im 3. Zug und im 4. Zug bei Normalbetrieb

4.7 Diskussion des Messsystems

Innerhalb der in der Praxis möglichen Prüfung der Messgenauigkeit, beispielsweise beim Vergleich der Massenbilanz der Probenahmemessungen mit den Jahres-Staubmenge-Daten des Anlagenbetreibers erwiesen sich die quantitativen Abweichungen des Messsystems als akzeptabel.

Der Einlasskrümmer stellt beim aktuellen Messaufbau, vor allem bei Messungen in den vorderen Zügen einer MVA die Komponente mit dem größten Fehler- und damit Verbesserungspotenzial dar. Zur Optimierung der Auswertbarkeit der Depositionen im Einlassbereich wurden verschiedene Konzepte verfolgt. Neben einer Erwägung der auch von anderen Gruppen getesteten, möglichst größenfraktionierten Abscheidung grober Partikel direkt am Beginn der Probenahmesonde wurde auch ein Prototyp eines Einlasskrümmers mit radialem Verdünnungskanal direkt hinter der Einlassdüse angefertigt. Das erstere Konzept, auf Impaktoren oder Zyklon (-kaskaden) beruhend, erfüllt allerdings nicht die Präferenz, die Substrate schnell abkühlen und separieren zu können. Das zweite Konzept sollte die Umlenkung der Grobfraction und der besonders klebrigen Anteile der Partikelfracht in die Probenahmesonde verbessern und so den Transfer zu den Analysegeräten optimieren. Allerdings bedarf es hier genauerer Untersuchungen, über welche Strömungs-

verhältnisse eine Abscheidung in einer 90-Grad-Umlenkung tatsächlich verbessert werden könnte und auch weiterer Veränderungen der folgenden Probenahmeleitungen, damit die klebrige Fracht nicht auf dem Weg zu den Messgeräten verloren ginge.

Die komplexen aerosoldynamischen Prozesse im Rauchgas wurden mit einem komplexen Messsystem analysiert, so dass die Strategie der Momentaufnahme möglichst aller Eigenschaften des Rauchgases verfolgt werden konnte. Das starken Schwankungen unterworfenen Rauchgas konnte so in seinen Proportionen und gegenseitigen Abhängigkeiten analysiert werden. Dies war gerade für die orientierenden Untersuchungen zur Dynamik und grundsätzliche Abhängigkeiten innerhalb des Rauchgases wichtig.

Das aufwändige Messverfahren birgt das Problem, dass die Zahl der Messungen aufgrund des zeitlichen Aufwandes für die Durchführung einer Messung (im Falle dieser Messungen: ca. 14 Stunden und 3 Personen pro Messung) stark limitiert wird. Genauso zu berücksichtigen ist auch, dass das Messsystem selbst unweigerlich mehr Fehler- und Verlustquellen, und auch Ausfallrisiken enthält, je komplizierter sich sein Aufbau gestaltet, gerade bei Messungen an wechselnden Messstellen.

Die notwendige Verdünnung und Abkühlung des Rauchgases stellt eine unvermeidliche Fehlerquelle dar, bei der nur angestrebt werden kann, über die Wahl der Verdünnungsmethode die einhergehenden, spezifischen Veränderungen in der Probegas-Charakteristik so zu legen, dass die primär gewünschten Aussagen möglichst wenig beeinflusst werden. Bei der hier angewandten, breit angelegten Untersuchung sind Fehler und Verluste innerhalb des Messbereichs kaum vermeidlich, so dass vielmehr eine umfassende Fehlerbetrachtung und quantitative Bestimmung der Verluste und Veränderungen die Messungen begleiten muss.

Das vorliegende Messsystem wurde spezifisch auf die Temperatur- und Staubfracht-Bedingungen bei Verbrennungslinien ausgelegt, so dass es im Labor nur begrenzt auf seine Fehler- und Verlustquellen hin getestet werden konnte. Es wäre jedoch anzustreben, noch weitergehende, über die bisherigen Nachweise aus der Praxis hinausgehende Untersuchungen durchzuführen, um das System bezüglich seiner Artefakte sicher überprüfen und bewerten zu können.

5 Implikationen für die Hochtemperatur-Korrosion

5.1 Maßnahmen gegen Korrosion – Stand der Technik

Bisher wird beim Korrosionsschutz im Wesentlichen der Weg des werkstofflichen Schutzes, über verschiedene Legierungen [Hiramatsu 1989, Lai 1989/1991, Gleeson 1997, Schroer 2000, Pastén 2006] oder mittels Beschichtungen [z. B. Hidaka 1995, Ansey 2002/2003] und der Zugabe von Additiven [Kautz 2003, Pettersson 2004/2005, Kassmann 2007, Grundmann 2007, Pawlowski 2007] oder der Reduzierung des Aerosolaustrages [z. B. Barth 1998] aus dem Brennbett oder zur Schwefeleinbindung auf dem Rost [Scholz 1990] beschritten. Dies sind im Allgemeinen kostenintensive Ansätze und nicht auf alle Anlagen und alle Brennstoffe übertragbar.

Parallel dazu gibt es auch seit langem Anstrengungen, die Korrosionsraten durch eine Optimierung des Anlagenbetriebes mit Primärmaßnahmen zu senken. Hierzu gehören die Homogenisierung des Brenngutes, um Spitzenbelastungen zu vermeiden, die Abstimmung von Primär und Sekundärluft sowie die Optimierung der Temperaturen der Ausbrandzonen des Rostes, aber auch die Optimierung von Reinigungsart und -zyklen der ÜH (z. B. [Kassebohm 1989, Plür 1990, Scholz 1991, Husemann 1992, Kross 1998]).

Wärmetauschermaterial

Für die Verdampferrohre wird bevorzugt ein einfacher Stahl, für die Überhitzerrohre ein niedrig legierter Stahl eingesetzt. Die Beschreibung der möglichen Korrosionsmechanismen zeigt, dass für Metalltemperaturen von 250-550 °C die Korrosion durch Bildung von Fe-Chloriden erfolgt, d. h. der Hauptbestandteil der Materialien wird angegriffen [Whittle 1983].

In diesem Temperaturbereich hat sich der Einsatz von Beschichtungen aus Nickelbasislegierungen – die primär eine vergrößerte Resistenz zur Salzschnmelzen-Korrosion nachweisen konnten [Herzog 2007] – aus Betreibersicht als unwirtschaftlich erwiesen, weil die erreichbare Standzeitverlängerung den gegenüber dem Einsatz von niedrig legiertem

Stahl erheblichen Mehraufwand nicht rechtfertigt [Haanappel 1992, Tzyetkoff 1995]. Allerdings bilden sich bei Legierungen mit Chrom und Nickel gasdichtere und fester anhaftende Oxidschichten aus als bei Oxidschichten von einfachem Stahl, was das Fortschreiten der Korrosion nach einem parabolischen Zeitgesetz reduziert.

Legierungselemente des Stahls haben nur geringen Einfluss [Zahs 1999/2000]. Der Übergang zu hochlegierten Stählen führt nicht zu deutlich geringeren Korrosionsraten [Chang 1991]. Materialtests und Schadensanalysen von [Bossmann 1995] zeigten, dass für Fe-Gehalte >10-20% die Legierungselemente eine untergeordnete Bedeutung haben. Der Einsatz von Ni-Basis-Legierungen mit nur geringen Fe-Konzentrationen führt zu deutlich reduzierten Korrosionsabzehrungen: IN625 hat in vielen Tests im Vergleich zu anderen Materialien geringste Korrosionsraten gezeigt, ist aber schwer zu bearbeiten.

Schutzschichten/Schutzschalen:

Zum Schutz von ÜH-Rohren wurden auch verschiedene Schutzschichten getestet. Beispielsweise wird von [Uusitalo 2001/2002/2003] von verschiedenen HVOF (High Velocity Oxy Fuel) Sprays berichtet, die Ni-basiert sind mit einem hohen Cr-Anteil, und Zusätze von Si, Mo und unedlen Metallen haben. Wichtig für tatsächlichen Korrosionsschutz ist bei diesen Beschichtungsverfahren eine hohe Dichtheit und niedrige Porosität der aufgetragenen Materialien. Risse oder Lecks können zu erheblichem Lochfraß führen.

Zusätzliche Schutzschalen aus Metall oder Keramiken, die rauchgasseitig auf die vorderen Reihen der ÜH-Rohre aufgebracht werden, werden von vielen MVA eingesetzt, auch der Referenzanlage. Sie zeigen weniger Korrosion als die Rohroberflächen und haben sich durch die Erfahrungen in der Praxis als reisezeitverlängernd erwiesen (siehe 4.1.3).

In der Referenzanlage hat man auch die Erfahrung gemacht, dass der Einbau voroxidiertter Überhitzerrohre, so dass die Anlage nicht mit blanken Rohren hochgefahren wird, die Korrosionsrate signifikant senkt [Müller 2004]. Offenbar kann hiermit die HCl-Korrosion vermieden werden (vgl. 1.2.1.).

Sulfatierung im Flugstrom

Könnten die Chloride des Rauchgases vor Erreichen der Überhitzer möglichst vollständig im Flugstrom zu HCl sulfatiert werden, würde die korrosive Fracht kaum mehr auf den ÜH deponiert und nahezu unwirksam werden.

Im Vergleich zu Cl_2 erreicht der direkte Angriff von HCl auf Stahl (unter nicht kondensierenden Bedingungen) erst bei Temperaturen oberhalb von 480 °C dieselben Korrosionsraten wie der Angriff von Cl_2 bei 200 °C. Die Korrosionsraten unter einer Cl_2 -haltigen Atmo-

sphäre sind um den Faktor 1000 höher als unter einer entsprechenden HCl-haltigen Atmosphäre [Brown 1947, Vaughan 1978].

Die Freisetzung von gasförmigem elementarem Chlor bei der Sulfatierung im Kessel kann 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. Das sog. Deacon-Gleichgewicht zwischen HCl und Cl₂



liegt in feuchten, sauerstoffhaltigen Gasgemischen bei den relevanten Temperaturen weit auf der Eduktseite, eine zusätzliche Bildung von elementarem Chlor im Rauchgas ist beim Wassergehalt der Atmosphäre im Kessel (typischerweise 15 – 20 Vol-%) daher thermodynamisch ungünstig. Bei einer Temperatur von 600°C beträgt nach Berechnungen der Gleichgewichtslage (factSage) der Cl₂-Anteil ca. 1% der HCl-Konzentration (O₂-Gehalt 5 – 9 Vol%).

Additive

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, SpiegelW 2007]: Zum einen kann die Sulfatierung der Partikel im Flugstrom vor der Deposition auf den Überhitzerrohren durch Erhöhung der SO_x-Konzentration bzw. Anregung der SO₃-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.

[Plür, 1990] berichtet von einem erfolgreich eingesetzten Additiv zur Belagsreduktion, empirisch zusammengesetzt aus Kalzium-Borat (Ca₂BO₅), Magnesiumoxid und in kleineren Mengen Al₂O₃, Si, Fe und Ca, dem 20 % Zn als Korrosionsinhibitor beigemischt wurden. Leider werden keine Erfahrungen zur tatsächlichen Korrosionsminderung mitgeteilt (zu aluminiumhaltigen Additiven zur Reduktion der Haftung durch Reduktion von Natrium und Natriumsilikaten in einer Kohleverbrennung: siehe auch [Vuthaluru 1999]).

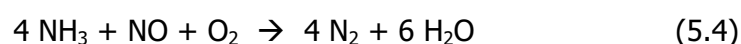
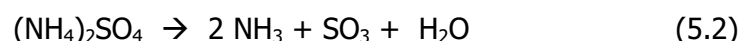
Die Erhöhung der SO_x-Konzentration im Abgas kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Seit langer Zeit wird die Zugabe von Schwefel zum Brennstoff untersucht. Vaughan et al fanden eine Reduktion der Korrosion durch Schwefeldosierung mit dem Müll [Vaughan 1975]. Die Untersuchung der Schwefelzugabe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

und in den Belägen [Henderson 2004]. Die deutliche Erhöhung des Sulfatanteils im Abgaskondensat wurde aber als problematisch für Korrosion am kalten Kesselende angesehen. Zu ähnlichen Ergebnissen kam eine Untersuchung an einer schwedischen Müllverbrennungsanlage [Pettersson 2005]. Bei Untersuchungen zum Einfluss von SO_2 auf die Dioxinbildung in Müllverbrennungen fanden Hunsinger et al. bei konstant hohen SO_2 -Konzentrationen nach Schwefeldosierung in den Brennstoff neben einer Abnahme der Dioxinbildung eine deutliche Abnahme des Cl/S-Verhältnisses in den Flugaschen [Hunsinger 2004]. Daraus wurde auf eine Abnahme der Korrosionsneigung geschlossen. Die selektive Rückführung von SO_2 zur Dioxin- und Korrosionsreduktion wurde patentiert (Patent DE 103 38 752 B4 2005.07.21).

Der Einfluss der Zugabe von NH_3 -haltigen Additiven auf Belagsbildung und Korrosion wurde von Kautz et al. untersucht [Kautz 2003]. 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, Hackschnitzel, 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 SO₂-Gehaltes im Abgas (Abbildung 93). Das führt zu einer verminderten Belagsbildung, einer fast vollständigen Beseitigung von Chloriden in den Belägen und zu einer Halbierung der Korrosion [Henderson 2006].

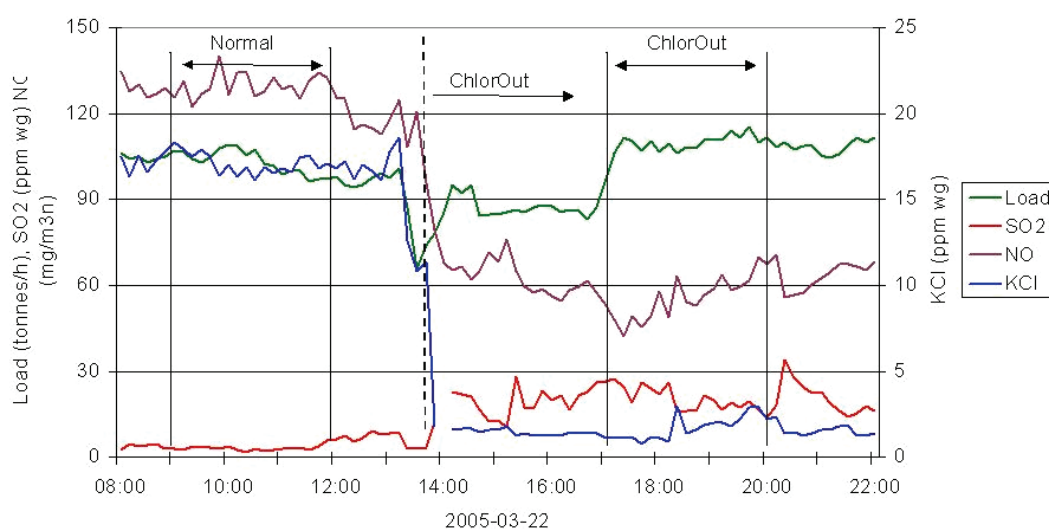


Abbildung 93: Kurzfristige Reduktion von Alkalichloriden (gemessen: KCl) bei Eindüsung von ChlorOut in einer Rindenverbrennungsanlage (Aus [Kassmann 2007]).

Verfahrenstechnik

Eine Optimierung der Verbrennungsbedingungen kann einen erheblichen, positiven Einfluss auf Transferkoeffizienten und damit auf Korrosionsprozesse haben [Gutternigg 1991, Janka 2000, Herzog 2007]. 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 sind dann zum einen die Temperaturen [Frandsen 2005], die in verschiedenen Bereichen der Feuerung sehr unterschiedlich sind, z. B. die Reaktionstemperatur (Temperatur an der Reaktionsfront, bzw. der Pyrolysegase) und die Partikel-/Feststoff-Temperatur (durch Wärmestrahlung der Flamme reduzierte Reaktionstemperatur). Zum andern erhöht sich mit der Verweilzeit in der Feuerung die S, Na, K, Pb-Freisetzung, die Zn-Freisetzung sogar erheblich, wobei der Einfluss auf Cl-Freisetzung unbedeutend ist [Hunsinger 1994, zitiert bei Born 2005]. Die Freisetzungsraten von S, Na, K und Zn verringern sich wiederum mit Zunahme des Sekundärluftanteils (von 50% auf 70% bei Primärluft von 100% auf 75%; Kein Einfluss auf Cl-Freisetzung). Nach [Kautz, 2003] erhöhen hochschürende Roste mit hoher Leistungsdichte bei schnell zündendem Abfall das Korrosionspotenzial im Rauchgas.

5.2 Folgerungen aus den Messungen

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikelphase haben sich als hinreichend heterogen herausgestellt, dass im Rahmen der erreichten Messgenauigkeit die zur Diskussion stehenden Korrosionsmodelle – Salzschnmelzen oder chlorkatalytische aktive Oxidation – bezüglich ihrer Existenz oder ihrer Bedeutung für die Korrosion nicht differenziert oder bezüglich ihres Anteils an der Korrosion quantifiziert werden können. Ein Nachschub an Chloriden, die die Chlorverluste der aktiven Oxidation kompensieren, ist über die Deposition von Partikeln der Mittel- und Grobfraktion sicher gestellt. Dass dieser auch wichtig ist, bestätigt ein Versuch der Gruppe von Prof. Haider mit einer Korrosionssonde, wo ein Beenden der Zufuhr von Chloriden an die Oberfläche der Sonde binnen Stunden die Korrosionssignale der Sonde zum Erliegen brachte.

Aber auch die für einen Aufbau von chlor- oder schwefelbasierenden Salzschnmelzen benötigten Mengen an Chloriden und Schwefelverbindungen werden über die Partikelfracht in ausreichender Menge zu den Belägen transportiert, wie auch schmelzpunktsenkende Schwermetalle (Pb, Zn, Sn, Cd), die zudem eine katalytische oder transportrelevante Rolle einnehmen. Diese Elemente wurden von Lind vorrangig in der Grobfraktion gefunden ([Lind 1999] bei Holzabfall-Verbrennung, die in der Feinfraktion und Gasphase nur einen kleinen Anteil der Schwermetalle wiederfanden), bei den eigenen Messungen in relativ konstantem Anteil bei allen Fraktionen $< 20 \mu\text{m}$. Sie werden also mit hohem Anteil auf den Belägen deponiert. Auch der Abtransport von Korrosionsprodukten oder Schwermetallverbindungen von der Oberfläche des Belages, der einen möglichen Diffusionstransport über Konzentrationsgradienten zwischen Korrosionsfront und Belagsoberfläche aufrecht erhält, ist über den gefundenen, hohen Anteil wieder abprallender grober Partikel gewährleistet. Dies wird durch Belagsanalysen von Harpeng bestätigt, der bei Überhitzern wesentlich geringere Gehalte von ZnO und PbO an der Oberfläche der Anströmseite gefunden hat als auf der Abströmseite [Harpeng 2003]. Flüchtige Eisenchloride, die an die Grenzschicht Oxidschicht-Gasphase gelangen, werden durch das vorbeiströmende Rauchgas in den Feuerraum abtransportiert [Born 2005]. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit im Kessel erzeugt zudem offensichtlich eine höhere Korrosionsrate [Warnecke 2004], was ihre Ursache – neben reaktionskinetischen Effekten – auch in den Effekten der impaktierenden Partikel am Belag haben kann.

Es darf allerdings als Ergebnis gelten, dass beide Korrosionsmechanismen – die auch in der Praxis nebeneinander [Herzog 2007] oder eventuell hintereinander (anfängliche Salz-

schmelzen zersetzen die Oxidschicht und bereiten so den Weg für die chlorkatalytisch aktive Korrosion [Kawahara 2002]) auftreten – auch unter dem Blickwinkel dieser Untersuchungen möglich sind und die größenfraktionierte, chemische Zusammensetzung der Partikelphase des Rauchgases offenbar beide Korrosionsmechanismen auch bei sehr unterschiedlichen Korrosionsraten grundsätzlich unterstützt.

Zu den korrosionsfördernden Eigenschaften gehören, über den Grad der Sulfatierung in der Flugphase und die Gehalte an Chloriden und Schwermetallen hinaus, vor allem die anlagenspezifischen Verteilungen dieser Gehalte auf die verschiedenen Komponenten des Rauchgases.

Die Chlorfracht wird im Regelfall zu etwa zwei Dritteln gasförmig, als Hydrogenchlorid (HCl), durch den Kessel transportiert (siehe 4.1.1). Die absolute Menge an HCl-Gas beeinflusst die Korrosionsrate nur gering [SpiegelM 2003], und HCl wird allgemein als ideale Variante des Chlortransports durch den Kessel angesehen, so dass eine hohe HCl-Konzentration bei gleichzeitiger Minderung der chlorhaltigen (Fein-)Partikelzahl erstrebenswert wirkt. Allerdings wurde bei Laborversuchen von Lind et al [Lind 2006] bei unterschiedlicher Zufuhr von SO₂ und HCl festgestellt, dass bei hoher HCl-Konzentration – und ohne SO₂ – auch die Feinpartikelkonzentration am höchsten war, also eine gegenseitige Bedingtheit der HCl- und der Chloridkonzentration der Partikelfracht vermutet werden muss.

Die Verteilung der Chlor-Fracht auf die verschiedenen Größenfraktionen innerhalb der Partikelphase hat einen großen Einfluss auf die Korrosionsraten. Erst wenn auf den Partikeln > 1 µm Chloride in höherer Konzentration auftreten, kommt es zu einer Reihe sich gegenseitig bedingender, korrosionsfördernder Effekte. Die Partikel agglomerieren und koagulieren, haben eine überdurchschnittlich hohe Haftung (wobei die reinen Salze bei den Überhitzern nicht mehr klebrig sein sollten [Herzog 2007], jedoch die Partikel mit Schwermetall-Anteilen (s. 4.3.2)), werden dadurch mit höherer Wahrscheinlichkeit, partiell auch unter Zerfall der Agglomerate, auf den Überhitzern abgeschieden und transferieren dadurch die Chloride mit hoher Effizienz auf die Beläge. Die in feine Partikel zerfallenen Agglomerate können tief in die porösen Beläge eindringen, während die gröberen Partikel an der Belagsoberfläche bei höheren Temperaturen abgelagert werden und über Oberflächen-Diffusionseffekte sulfatiert werden, und dabei elementares Chlor an den Belag abgeben. Die Abhängigkeit des ersten Schmelzens schwermetallhaltiger Alkalichlorid-Verbindungen von der Chloridkonzentration der Partikel bzw. Beläge ([Backman 2005], siehe 4.3.2) erzeugt hier einen wichtigen indirekten Effekt der höheren Korrosionsrate

auch über diejenigen Chloridkonzentrationen hinaus, die für die eigentlichen Korrosionsmodelle bereits eine Sättigung des Bedarfs ergeben.

Übereinstimmend mit diesen Überlegungen wird der Salzanteil auf den Aschepartikeln auch direkt als Indikator eingesetzt für die Korrosionsanfälligkeit einer Ofenlinie. Dazu wird am Kesselende eine Staubprobe entnommen und bei der Aschefraktion der Salzanteil der Partikel bestimmt, die so genannte Asche-Salz-Proportion (ASP-Verfahren[®], Fa. Chemin, Augsburg). Für die Wirkung der Salze in Bezug auf die Korrosionsdynamik sei es nicht von besonderer Bedeutung, ob das Salz in flüssiger Form (Schmelze) vorliegt: Bereits im kristallinen Zustand weisen bestimmte Salze – in einem Temperaturbereich auch deutlich unterhalb des jeweiligen Salz-Schmelzpunktes – so hohe Partialdrücke auf, dass ein ausreichend hoher Stofftransport erfolgen kann, um gravierende Korrosion zu erzeugen. Spiegel geht dabei davon aus, dass die Aschemenge mit der Primärluft steigt, während der Austrieb der auf den Aschepartikeln kondensierenden Salze mit der Temperatur im Brennraum erhöht wird, wodurch ein Stellglied zur Beeinflussung der Asche-Salz-Proportion über die Betriebsparameter zur Verfügung steht [SpiegelW 2005].

Die mit nur geringem Effekt an den MVA-Kesseln, jedoch mit sehr hoher Wirkung an der Rindenverbrennung durchgeführten Versuche zu einer Erhöhung der Sulfatierung während der Flugphase haben die Komplexität dieser Herangehensweise verdeutlicht. Waren die Sulfatierungsraten bei den MVA-Versuchen nahezu unverändert geblieben und damit sicherlich nicht im optimalen Bereich, so berichten die Anbieter derartiger Additive umgekehrt, bei MVA-Bedingungen, auch nie von einer kompletten Sulfatierung in der Flugphase. Selbst wenn dies gelänge, wäre damit der Chlor-Nachschub zu den Belägen nicht gänzlich unterbunden, denn Untersuchungen von [Born 1997/1998, Seifert 1999] lassen den Schluss zu, dass es nicht genügt, die Chloride auf ihrem Weg von der Feuerung bis zu den Ablagerungen zu sulfatieren, sondern dass auch eine Diffusion von Cl und S aus der Gasphase in Ablagerungen korrosionswirksam werden kann.

Die Ergebnisse der Messungen an den drei Verbrennungslinien lassen sich dahingehend interpretieren, dass es generell korrosionsfördernde Eigenschaften der Partikelphase existieren. Spezifische Marker der einzelnen, derzeit diskutierten oder bekannten Korrosionsmechanismen ließen sich jedoch nicht bestimmen.

Für die Reduktion oder Vermeidung der Abscheidung chloridhaltiger Partikel auf den Überhitzerflächen kommen anhand der Messergebnisse primär die Veränderung des Feuer-raums (vgl. 5.1) oder die Reduktion der Partikel vor dem Überhitzer in Frage.

Gleichstromfeuerungen, die statistisch eine deutlich geringere Korrosionsrate aufweisen (Statistik über 50 Anlagen, Warnecke) scheinen geeignet zu sein, die Bildung bzw. Freisetzung von Alkalichloriden im Feuerraum zu reduzieren, so wie beispielsweise die Vergleichsanlage, die auch deutlich geringere Korrosionsraten aufweist. Das Erarbeiten und Erproben neuartiger Feuerungskonzepte zielt jedoch naturgemäß eher auf Erkenntnisse für den Neubau von Anlagen oder für grundlegende Umbauten und wäre eine investitionsintensive Lösung für bestehende Anlagen.

In bestehende Anlagen kostengünstiger nachrüstbar ist eine zweite Option, nämlich das Abfangen von chloridhaltigen Partikeln. In der Vergangenheit sind bereits Varianten mit den Überhitzern in kurzem Abstand vorgeschalteten "Kältefallen" oder "Turbulenzgittern" [z.B. Plumley 1990] unternommen worden, die Rohrreihen gleicher Dimension, aber niedrigerer Temperatur als der Überhitzer zur Abscheidung der Partikelfracht einsetzen, was primär zur Abscheidung der Feinfraktion wirksam ist. Das von Müller und Warnecke vorgestellte Konzept einer "Schadstofffalle" sieht ein als Vorwärmer betriebenes Rohrbündel mit enger Teilung und möglichst dünnen Rohren vor, das direkt vor den Überhitzern installiert so als Abscheider für möglichst viele, möglichst kleine Partikel und für kondensierbare Abgasbestandteile wirkt. Dieses Konzept ist vom Betreiber der Referenzanlage bereits patentiert worden (Patentnummern PCT/EP2007/000751 und PCT/EP2007/000752) [Müller 2006].

6 Zusammenfassung

Das Verbrennungsaerosol (Partikel- und Gasphase) wurde auf seinem Weg vom Brennbett durch den gesamten Kessel charakterisiert und seine Eigenschaften zur Deposition und Belagsbildung auf den Überhitzerrohren und den Einfluss auf die Hochtemperaturkorrosion im Bereich der End-Überhitzer untersucht.

Die sich aus den Messungen ergebenden Massenkonzentrationen ließen sich zu einer Gesamtstaubmenge abschätzen, die in guter quantitativer Übereinstimmung mit den Jahresstaubmengen des Betreibers lag. Ebenso stimmten die aufgrund von Modellrechnungen deponierten Anteile des Rauchgases auf den am stärksten von Korrosion betroffenen, vorderen Überhitzern des dritten Zuges gut mit den realen Anlagendaten überein. Auch die Sulfatierung als wichtigste Umsetzungsreaktion während der Flugphase konnte zwischen der Gas- und der Partikelphase des Rauchgases bilanziert werden.

Die auf eine chemische und physikalische Untersuchung des Rauchgases in den Komponenten Gesamt-Partikelphase und Gasphase ausgelegte Probenahmetechnik mit Umlenkung des entnommenen Teilstroms über einen inerten (Quarzglas-) Krümmer und nachfolgender Verdünnung in einem keramischen PTD (porous tube diluter) hat sich bei den Probenahmen des aggressiven Rauchgas-Aerosols im Temperaturbereich von 250 °C bis 950 °C bei mehreren Messkampagnen bewährt. Die eingesetzten Materialien erwiesen sich als ausreichend widerstandsfähig und das mobile System für den Routineeinsatz in Kesselhäusern geeignet. Mit Ausnahme der speziellen Situation beim Einlasskrümmer wurde das komplette Probenahmesystem auf eine im Rahmen der Messaufgabe möglichst geringe Abscheidung und artefaktminimierten Transfer der Probegaskomponenten optimiert.

Bei den im Einlasskrümmer, insbesondere bei hoher Abgastemperatur abgeschiedenen Anteilen der Partikelphase war es nicht möglich, die Korngrößenverteilung direkt zu ermitteln. Die Untersuchung der im Krümmer abgeschiedenen Beläge ermöglichte andererseits, die Aerosol-Bestandteile, die ein hohes Verlustrisiko im weiteren Verlauf der Probenahmeleitungen aufweisen, konzentriert an einem Ort der Probenahme zu sammeln. Ein Transfer dieser Komponenten, vor allem gut haftende Supermikron-Partikel, ist über längere Probenahmeleitungen schwer verlustfrei gestaltbar. Eine etwaige Weiterentwicklung der Probenahmetechnik sollte daher dahin gehen, die Abscheidung derartiger Partikel im Einlasskrümmer kontrollierter zu gestalten.

Die Messungen liefern quantitative Ergebnisse, was auch dadurch unterlegt werden konnte, dass Änderungen des Normalbetriebes der untersuchten Anlagen mit dem Messsystem plausibel nachvollzogen werden konnten. Das Probenahmesystem ist in seiner aktuellen Version bereits geeignet für verschiedene andere Messbedingungen, beispielsweise ist auch ein Einsatz im Bereich umweltrelevanter Fragestellungen (Filteranlagen-Effizienz, Emissionsspitzen, etc.) denkbar.

Die bei der Referenzanlage bei Messungen gefundene, mittlere Gesamt-Massenkonzentration der Partikelphase von 3,21 g/m³,N,f im 1. Zug stellt auf eine Jahresmenge hochgerechnet 850 t/a bzw. 92 % der tatsächlichen Jahres-Aschemenge und – Belagsmenge der Referenzanlage dar (915 t/a), was eine gute Übereinstimmung von Experiment und Praxis zeigte. Die Gesamt-Staubmassenkonzentration verlief 3,21 g/m³,N,f im 1. Zug, 2,99 g/m³,N,f im 2. Zug, 2,64 g/m³,N,f im 3. Zug und 2,09 g/m³,N,f im 4. Zug monoton sinkend über die vier Züge. Daraus ergibt sich wiederum eine Differenz-Jahresstaubmenge von 94 t/a zwischen der Messstelle im 2. und im 3. Zug (hinter der Wärmefalle und den ersten beiden Überhitzern, ÜH5 und ÜH6), der sich gut deckt mit

einer Abschätzung zur jährlichen Belagsmenge auf den Überhitzerrohren, die circa 100 t/a ergab.

Aus der Jahres-Staubmenge und der abgeschätzten Belagsmenge auf den Überhitzern wurde über Abschätzungen zur Deposition der verschiedenen Partikelfractionen eine Haftwahrscheinlichkeit auf den Überhitzerrohren von etwa 37 % bei der rohrberührenden Grobfraction ermittelt. Der gesamte Abscheidegrad der Staubmenge, die durch den Kessel transportiert wird, beträgt ca. 11 %.

Die chemische Zusammensetzung der Partikelgrößenfractionen wurde eingesetzt, um die Depositionen im Einlasskrümmer zu etwa der Hälfte der Grobfraction ($> 20\mu\text{m}$) und zur anderen Hälfte unspezifisch der Feinfraction ($< 1\mu\text{m}$) und der Mittelfraction ($1 - 20\mu\text{m}$) zuzuordnen. Diese Unspezifizierbarkeit resultiert auch aus Agglomeraten, die sich aus vielen Partikeln der Feinfraction bilden und so die chemische Zusammensetzung der Fein- und der Mittelfraction annähern lassen. Der Inhalt des Einlasskrümmers wurde aufgrund dieser Abschätzungen in erster Näherung massenanteilig homogen auf die größenfraktionierte Massenkonzentrationsverteilung verteilt, deren Verteilung der Verteilung der Anteile im Krümmer ähnelt.

Die größenfraktionierte Massenkonzentrationsverteilung ergab eine bimodale Form, mit einem Konzentrationsmaximum der Feinfraction bei etwa 300 nm, das sich im Verlauf des Kessels unter Abnahme der feinsten Fractionen hin zu größeren Partikeln verschob und damit den Größenzuwachs der Partikel abbildete. Das zweite Maximum liegt bei etwa 300 μm in der Grobfraction. Auch in diesem Bereich erfolgt ein Partikelwachstum im gleichen, absoluten Maß wie bei der Feinfraction, das sich jedoch relativ nicht messbar auf die Lage der Grobmode auswirkt.

Die chemische Zusammensetzung der Partikel spiegelt ihre Entstehung wider: Die Feinfraction besteht in hohem Grad aus den Elementen Na, K und Cl, es handelt sich also in hohem Maß um Salzpartikel, die dampfförmig aus dem Brennbett ausgetrieben wurden und nach dem Kesseleintritt, meist bereits im 1. Zug bei Unterschreiten von Temperaturen um 700 °C als Sekundärpartikel kondensieren. Die Grobfraction setzt sich vor allem aus Si- und Ca-Oxiden zusammen, die bereits partikelförmig – als Primärpartikel und Flugasche aus dem Brennbett ausgetrieben wurden. Auch diese Partikel haben Anteile von Alkalien und Chloriden und Sulfaten, die aufkondensierte Beläge gebildet haben. Der Schwermetallanteil ist bei der Feinfraction höher als bei der Grobfraction, was ein Hinweis darauf ist, dass auch Pb- und Zn-Oxide beim Kesseleintritt kondensieren und als Kondensationskerne für die Alkalichloride fungieren.

Etwa 20 % der Chloride der Partikelfraction $< 10\mu\text{m}$ werden während der Flugphase durch Umsetzung mit Schwefelhaltigen Verbindungen aus der Gasphase sulfatiert. Diese

Umverteilung der Schwefel- und Chlorgehalte von Partikel- und Gasphase konnte quantitativ mit den Analyse-Ergebnissen der Gasphase abgeglichen werden. Die weitere Sulfatierung der auf den Überhitzerrohren deponierten Partikel, etwa 30 % in 4 Stunden, wurde durch Messungen der remobilisierten Partikel während des Rußblasen-Reinigungszyklus nachgewiesen. Die Menge des abgereinigten Staubes konnte grob auf eine Jahresmenge von ca. 48 t hochgerechnet werden und ging in die Abschätzung zur jährlichen Belagsmenge auf den Überhitzern ein.

Der Vergleich mit einer zweiten Müllverbrennungsanlage, die im Gegensatz zur Referenzanlage sehr niedrige Korrosionsraten aufweist, ergab mehrere Unterschiede beim Rauchgas: Während die bimodale Verteilung und die Anteile des Einlasskrümmers sehr ähnlich blieben, war die Gesamt-Massenkonzentration im 1. Zug um 12 % niedriger und reduzierte sich über den Verlauf des Kessels deutlich weniger. Die größenfraktionierte Massenkonzentrationsverteilung wies deutlich höhere Konzentrationen zwischen den beiden Maxima, in der so bezeichneten Mittelfraktion (1 – 20 µm) auf. Gleichzeitig war der Chloranteil in der Fein- und Mittelfraktion um 20 % reduziert, was auch reduzierende Wirkung auf die Klebrigkeit der gesamten Partikelphase bewirkt. Das Rauchgas der Vergleichsanlage weist insgesamt weniger Partikel und weniger klebrige Partikel auf, so dass sich eine geringere Belagsbildung und weniger aggressive Beläge bilden. Zusätzlich konnte die Sulfatierung der Partikel in der Vergleichsanlage um 50 % weiter fortschreiten, den Chloranteil der Partikel bis zum 3. Zug also um 30 % reduzieren.

In Versuchen mit verschiedenen Dosieraten von elementarem Schwefel mit dem Brennstoff und bei Dosierung von Schwefeldioxid in den Feuerraum ließ sich zwar der Schwefelgehalt der Feinpartikel tendenziell erhöhen, eine erhöhte Sulfatierung im Flug im Sinne einer gleichzeitigen Reduktion des Chlorgehaltes konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Dagegen zeigten die Versuche mit Schwefelpellets und mit kommerziellen, schwefelhaltigen Additiven, zumindest bei der getesteten Rindenverbrennungsanlage – die ein sehr kurzes Feuer und einen hochgradig unvollständigen Ausbrand bei relativ niedrigen Temperaturen aufwies, die prinzipielle Wirksamkeit derartiger Methoden. Hier konnten die Additive das Chlor nahezu vollständig aus den Partikel < 10 µm umsetzen.

Für die Praxis bedeutet das, dass eine für einen korrosionsarmen Betrieb ausreichende Sulfatierung der partikelgebundenen Partikel zumindest deutlich mehr Aufwand erfordert und sich andere Ansätze empfehlen, um die Ablagerung chloridhaltiger Partikel auf den Überhitzerrohren zu vermeiden.

Die Untersuchungen ergaben, gerade im Vergleich mit einer zweiten MVA, mehrere Ansätze bezüglich potenzieller Ursachen in der Rauchgas-Zusammensetzung zur erhöhten Korrosion der Überhitzer. Sowohl die Partikelgrößenverteilung, die chemische Zusammensetzung, als auch die Sulfatierung im Kesselverlauf zeigten signifikante und plausible Differenzen zwischen den beiden MVA auf.

Obwohl die Feinfraktion mehr korrosive Bestandteile enthält, wird die Korrosion offenbar vor allem durch die größeren Partikel bestimmt. Verantwortlich hierfür sind die unterschiedlichen Abscheidemechanismen, die weitaus größere Mengen grober Partikel auf den Rohren deponieren lassen. Phänomenologisch wird dies gestützt durch die Tatsache, dass die stärkste Korrosion an den Stellen mit den größten Belagsdicken stattfindet [Enders 1999], wobei die eigentliche Ursache hierfür noch nicht feststeht, und auch mit dem Belag und dem entstehenden sauerstoffarmen, reduzierenden Mikroklima [Born 2005] zu tun haben könnte. Die Belagsdicke scheint keine oder nur verhältnismäßig geringe, abschirmende Eigenschaften für die Permeation der Chloride zu besitzen. Vielmehr wurde eine Porosität von ca. 50 Vol.-% festgestellt, und durch diese Poren können Transportmechanismen der Chloride stattfinden, die auf Diffusion beruhen. Die möglichen Transportmechanismen innerhalb des Belags der Überhitzerrohre wurden innerhalb des Verbundprojekts von anderen Projektpartnern ausführlich analysiert.

Die hier so bezeichnete Mittelfraktion (1 – 20 µm) hat sich als potentiell wichtigste Partikelfraktion für Korrosionsbelange erwiesen, obwohl sie während der bisherigen Messungen um Größenordnungen geringere Konzentrationen gezeigt hat als die Fein- und Grobfraktion. Als aggressivste Spezies innerhalb der Mittelfraktion ergeben sich Agglomerate (aus Partikeln der Feinfraktion) oder Partikel mit einer Chloridbeschichtung. Eine Gesamtdarstellung des in dem Verbundprojekt aufgestellten Korrosionsmodells wird in Abbildung 105 (Anhang) gezeigt.

Die bei dem Vergleich der beiden MVA festgestellte Tendenz, dass die Korrosivität der Partikelphase durch Anteil der Mittelfraktion reflektiert wird, bestätigte sich bei den Messungen an der Rindenverbrennungsanlage: Unter dem wirksamen Einsatz der die Sulfatierung in der Flugphase unterstützenden Additive wurde eine im Vergleich zum Normalbetrieb deutlich reduzierte Konzentration der Mittelfraktion gemessen. Da gleichzeitig der Einlasskrümmer bei allen Messungen der Rindenverbrennung nahezu unbelegt war, kann von einer hohen Transmission der Mittelfraktion ausgegangen werden.

Als ableitbarer Ansatz zur Minderung der Korrosion an Überhitzerrohren von Müllverbrennungsanlagen ergibt sich, die Haftung und Korrosivität der gröberen Partikel durch Minderung einer (chloridischen) Belagsbildung zu reduzieren.

Die Partikelphase ist erstmals annähernd komplett und über den gesamten Kesselverlauf beprobt und analysiert worden. Die erhaltenen Erkenntnisse erwiesen sich auch im Vergleich mit anderen Anlagen als plausibel und belastbar.

Damit stehen orientierende Daten für weitere Untersuchungen zur Verfügung, die neben werkstofftechnischen Lösungen auch eine Ursachenvermeidung durch verfahrenstechnische und konstruktive Ansätze verfolgen lassen.

7 Literaturverzeichnis

- Ansey, J.-W.; Zwahr, H. (2002): Erfahrungen mit beschichteten Rohren für Überhitzer in einer Müllverbrennungsanlage. VGB Power Tech, 12/2002, 88-91
- Ansey, J.-W. (2003): Elektrolytisch beschichtete Rohre und Komponenten in Müllverbrennungs- und Kraftwerksanlagen zum Schutz gegen Korrosion. VGB Power Tech, 6/2003, 88-93
- Auvinen, A.; Jokiniemi, J. K.; Renvall, T. (2003): Online Determination of aerosol resuspension in an internal tube flow. Abstracts of the European Aerosol Conference 2003, Madrid, S109-S110, Spain
- Backman, R.; Hupa, M.; Uppstu, E. (1987): Fouling and corrosion mechanisms in the recovery boiler superheater area. Tappi Journal 70, 123-127
- Backman, R.; Skrifars, B.-J.; Yrjas, P. (2005): The influence of aerosol particles on the melting behaviour of ash deposits on biomass fired boilers. In: Aerosols in Biomass Combustion, I. Obernberger, T. Brunner (Editors), Graz University of Technology, Vol 6, 119-131
- Baker, W. T. (1997): The effect of chlorine on mixed oxidant corrosion of stainless steels. Materials at High Temperatures 14 (3): 197-206
- Baron, P. A.; Willeke, K. (2001): Aerosol measurement: principles, techniques and applications. 2 ed, ed. W. Interscience, Vol. 1., New York: John Wiley and Sons
- Barth, E.; Heinz, H. (1998): Primärmaßnahmen zur Reduzierung von Korrosion und Verschmutzungen durch geregelte Zugabe von Abgasadditiven bei der AVA GmbH in Augsburg. VGB Kraftwerkstechnik (11): 101-103.
- Baumgardner, D.; Huebert, B. (1993): The Airborne Aerosol Inlet Workshop: Meeting report. J. Aerosol Sci., 24 (6): 835-846
- Belevi, H.; Moench, H. (2000): Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies. Environmental Science & Technology, 34 (12): 2501-2506
- Benker, B.; Warnecke, R. (2004): Deposition und Permeation an Belägen. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 04.-05. Mai 2004 in Göttingen, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Benker, B.; Harpeng, J.; Warnecke, R. (2005): Deposition an und Permeation in Belägen. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Berner, A. (1976): Zur Theorie der Messung von Aerosolgrößenverteilungen mittels einfacher und vielfacher Kaskadenimpaktoren. Staub-Reinhaltung Luft, 36 (9): 385-390
- BimSchV 17 (2003): Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen. Teil des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BimSchG) der Bundesrepublik Deutschland vom 15. März 1974, Neufassung 20. Aug. 2003
- Bishop, R. J. (1968): The formation of alkali-rich deposits by a high-chlorine coal. Journal of the Institute of Fuel, 41: 51-65

- BMU (2005): Müllverbrennung – ein Gefahrenherd? Abschied von der Dioxinschleuder. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; Referat Öffentlichkeitsarbeit
- Boettger, H.; Umland, F. (1974): Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion durch Chloride. *Werkstoffe und Korrosion*, 25 (11): 805-816
- Born, M.; Seifert, P. (1997): Thermodynamische Berechnungen zur chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungsanlagen. Schlußbericht der VGB-Forschungsprojekte 145 und 153, VGB Technisch-wissenschaftliche Berichte „Wärme-kraftwerke“ VGB-TW 214, Essen
- Born, M.; Seifert, P. (1998): Untersuchungen zur chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungsanlagen. VDI Bildungswerk „Verschleiß-Korrosion-Betriebskosten“, Bamberg 7./8.5.1998
- Boßmann, H.-P.; Singheiser, L. (1995): Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in Müllverbrennungsanlagen. VGB-Konferenz „Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik“, 29./30. November 1995, Essen, Vortrag 11
- Bramhoff, D.; Grabke, H. J.; Schmidt, H. P. (1989): Einflüsse von HCl und N₂ auf die Hochtemperaturkorrosion in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffdruck. *Werkstoffe und Korrosion*, 40: 642-650
- Bramhoff, D.; Grabke, H. J.; Reese, E.; Schmidt, H. P. (1990): Einfluß von HCl und Cl₂ auf die Hochtemperaturkorrosion des 2 ¼ Cr1Mo-Stahls in Atmosphären mit hohen Sauerstoffdrücken. *Werkstoffe und Korrosion*, 41: 303-307
- Brown, M. H.; DeLong, W. B.; Auld, J. R. (1947): Corrosion by chlorine and by hydrogen chloride at high temperatures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 39: 839-844
- Brunner, M. (1998): Untersuchung von Korrosionsmechanismen – Maßnahmen und Konzepte. VDI Bildungswerk „Verschleiß – Korrosion – Betriebskosten an Verbrennungsanlagen“, 7/8. Mai 1998, Bamberg
- Brunner, T. (2006): Development of new and innovative particle measurement devices – High temperature low pressure impactor. In: *Aerosols and coarse fly ashes in fixed-bed biomass combustion*, Thomas Brunner (Ed.), Series: Thermal Biomass Utilization, Graz University of Technology, 7: 26-39
- Burtscher, H.; Reis, A.; Schmidt-Ott, A. (1986): Particle Charge in Combustion Aerosols. *J. Aerosol Science*, 17 (1): 47-51
- Chang, Y.-N.; Wei, F.-I. (1991): High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys. *Journal of Materials Science*, 26: 3693-3698
- Christensen, K. A.; Stenholm, M.; Livbjerg, H. (1998): The Formation of Submicron Aerosol Particles, HCl and SO₂ in Straw-Fired Boilers. *J. Aerosol Science*, 29 (4): 421-444
- Christmann, E. (1999): Methoden und Ergebnisse der Gasmesstechnik an der Druckkohlenstaubfeuerung in Dorsten. Druckflamm-Seminar, Zeche Zollverein, 17.11.1998, Hannes, K.W. (Ed.), 174-184
- Ciezki, H.; Schwein, B. (1995): Entwicklung einer kombinierten Gas- und Partikelproben-nahmesonde für den Einsatz in einer Feststoffstaubbrennkammer. *Pyrotechnics*, 26th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 4-7 1995.
- Ciezki, H.; Schwein, B. (1996): Investigation of Gaseous and Solid Reaction Products in a Step Combustor using a Water Cooled Sampling Probe. 32rd Joint Propulsion Conference, Lake Buena Vista, FL, USA, July 1-3 1996.
- Davies, C. N. (1968): The entry of aerosols into sampling tubes and heads. *J Phys. D: Appl. Phys.* 1: 921-932

- DeCarlo, P. F.; Slowik, J. G.; Worsnop, D. R.; Davidovits, P.; Jiménez, J. L. (2004): Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38: 1185-1205
- 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
- DIN EN ISO 8044 (1999): Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen, Beuth-Verlag.
- Dixkens, J.; Fissan, H. (1995): Development of a ceramic-cascade-impactor for size classified particle sampling in high pressure- and high temperature-(HPHT)processes. *J. Staub – Reinhaltung der Luft*, 55: 283-291
- Dorfner, R. (2004): Online-Techniken zur Echtzeit-Analyse von flüchtigen Verbindungen in Kaffee-Röstgasen. Dissertation, Wissenschaftszentrum Weihenstephan der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik.
- Dunderdale, J., Durie, R. A. et al. (1963): Studies relating to the behaviour of sodium during the combustion of solid fuels. *Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities*. H. R. Johnson, D. J. Littler (Editors), Butterworths, London (GB), 139-144
- Enders, M.; Spiegel, M. (1999): Mineralogical and microchemical study of high-temperature reactions in fly-ash scale from a waste incineration plant. *European Journal of Mineralogy*, 11 (4): 763-774
- McFarland, A. R.; Ortiz, C. A.; Bertch, R. W. (1979): A high capacity Preseparator for collecting large particles. *Atmospheric Environment*, 13: 761-765
- Fäßler, K.; Leib, H.; Spähn, H. (1968): Korrosionen an Müllverbrennungskesseln. *Mitteilungen der VGB*, 48 (2): 126-139
- Ferge, T.; Maguhn, J.; Felber, H.; Zimmermann, R. (2004): Particle Collection Efficiency and Particle Re-entrainment of an Electrostatic Precipitator in a Sewage Sludge Incineration Plant. *Environmental Science & Technology*, 38 (5): 1545-1553
- Ferge, T.; Maguhn, J.; Hafner, K.; Mühlberger, F.; Davidovic, M.; Warnecke, R.; Zimmermann, R. (2005): On-Line Analysis of Gas-Phase Composition in the Combustion Chamber and Particle Emission Characteristics during Combustion of Wood and Waste in a Small Batch Reactor. *Environmental Science & Technology*, 39 (6): 1393-1402
- Fielder, W. L.; Stearns, C. A.; Kohl, F. J. (1984): Reactions of NaCl with gaseous SO₃, SO₂ and O₂. *Journal of the Electrochemical Society*, 131 (10): 2414-2417
- Flagan, R. C.; Friedlander, S. K.; Shaw, D. T. (ed) (1978): Particle Formation in Pulverized Coal Combustion – A Review. *Recent Developments in Aerosol Science*, p. 25, New York, John Wiley
- Flatley, T.; Latham, E. P.; Morris, C. W. (1988): Mechanistic features of molten salt corrosion in coal fired boilers. *Werkstoffe und Korrosion*, 39: 84-89
- Fletcher, T. H. (1989): Time-Resolved Particle Temperature and Mass Loss Measurements of a Bituminous Coal During Devolatilization. *Combustion & Flame*, 78: 223-236
- Frandsen, F. J.; Moiraghi, L.; van Lith, S.; Jensen, P. A. (2005): Release of metals, sulphur and chlorine and residual ash formation during biomass combustion on a grate. In: *Aerosols in Biomass Combustion*, I. Obernberger, T. Brunner (Editors), Graz University of Technology, 6: 65-77
- Friedlander, S. K. (1977): *Smoke, Dust, and Haze*. John Wiley & Sons, New York

- Fritsch, E.; Gerlach, J.; Pawlek, F. (1966): Zur Kinetik der Reaktion zwischen reinem und Fe_2O_3 -haltigem NaCl oder CaCl_2 mit einer Gasphase aus SO_2 , O_2 und SO_3 . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 344: 248-262
- Fuchs, N. A. (1964): The Mechanics of Aerosols, C. N. Davies (Ed.), London, Pergamon Press
- Gleeson, B.; Barnes, J. E.; Harper, M. A. (1997): Corrosion behaviour of various commercial alloys in a simulated combustion environment containing ZnCl_2 . Paper#196, Corrosion/98, NACE international, Houston (TX)
- Goebel, J. A.; Pettit, F. S.; Goward, G. W. (1973): Mechanisms for the hot corrosion of nickel-base alloys. Metallurgical Transactions, 4: 261-278
- Görner, K. (2001): Optimierung von Rostverbrennungssystemen unter sich verändernden Anforderungsprofilen. VDI-Seminar: "Energetische Nutzung von Abfällen - Ersatzbrennstoffe - Altholz - Tiermehl - Klärschlamm - SLF – MBAFraktionen - Abfallmanagement, Oberhausen.
- Grabke, H. J. (1991): Fundamental mechanisms of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400° to 900°C. In: Incinerating Municipal and Industrial Waste, R. W. Bryers (Editor), Washington D. C., Hemisphere Publishing Corp., 161-177
- Grabke, H. J. (1993): Fundamental aspects of oxidation, sulfidation, chloridation and carburization in the gasifier environment. Materials at High Temperatures, 11 (1-4): 23-29
- Grabke, H. J.; Reese, E.; Spiegel, M. (1995): The effects of chlorides, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. Corrosion Science 37 (7): 1023-1043
- Grabke, H. J.; Reese, E.; Spiegel, M. (1998): The role of chlorides in hot corrosion. Molten Salt Forum, 7: 405-412
- Gröhn, A. J.; Suonmaa, V. V.; Lehtinen, K. E. J.; Jokiniemi, J. K. (2007): Modelling and measurement of aerosol deposition in condensing heat exchanger. European Aerosol Conference 2007, Salzburg, Abstract LP05
- Grundmann, J.; Hendersen, P.; Hjörnhede, A.; Söth, H. (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). VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2007 in Frankfurt/Main. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Gulijk, C. van; Schouten, J. M.; Marijnissen, J. C. M.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. (2001): Restriction for the ELPI in diesel particulate measurements (Technical note). Aerosol Science 32: 1117-1130
- Gutternigg, M. (1991): Untersuchung des Einflusses der Konstruktions- und Betriebsparameter von thermischen Müllentsorgungsanlagen auf die Überhitzerkorrosion. Diplomarbeit (Abt. Werkstoffkunde und Schweißtechnik, Prof. Cerjak), Universität Graz, 1991
- Haanappel, V. A. C.; Fransen, T.; Gellings, P. J. (1992): Chlorine-induced high temperature corrosion: I. Metals and alloys – A review. High Temperature Materials and Processes, 10 (2): 67-89
- Hack, K. (2005): Entwicklung von Datenbasen und thermochemische Modellierung von Vorgängen bei der Hochtemperatur-Korrosion von Wärmetauscher-Materialien. In: M. Born (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion. Freiberg, SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH

- Hädrich, Th.; Schade, K.-P. (2000): Experimentelle Untersuchung der Partikel-Wand Wechselwirkungen unter besonderer Berücksichtigung der Wandrauhigkeit und der Partikelrotation. DFG-Abschlußbericht Ha 1810/3-1
- Hancock, P. J.; Hancock, H. A. et al. (1989): A review of recent studies of the role of zinc as an inhibitor of hot corrosion from molten sulphates. *Materials Science and Engineering*, A120: 313-318
- Hangal, S.; Willeke, K. (1990): Overall Efficiency of tubular inlets sampling at 0-90 degrees from horizontal aerosol flows. *Atmospheric Environment*, 24A (9): 2379-2386
- Hangal, S.; Willeke, K. (1992): Aerosol sampling at small forward-facing angles: differentiation of yaw from pitch. *Atmospheric Environment*, 26A (16): 2913-2921
- Hansen P. F. B.; Andersen, K. H.; Wieck-Hansen, K.; Overgaard, P.; Rasmussen, I.; Frandsen, F. J.; Hansen, L. A.; Dam-Johansen, K. (1998): Co-firing straw and coal in a 150-MWe utility boiler: in situ measurements. *Fuel Processing Technology*, 54 (1-3): 207-225
- Harpeng, J.; Warnecke, R. (2003): Aussagekraft der Analysen von Belagproben aus MVA-Kesseln. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen, Düsseldorf, VDI-Verlag
- Harpeng, J.; Vodegel, S.; Warnecke, R. (2005): Beurteilung der Online-Belags-Abreinigung durch Rußbläser und Klopfer. 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
- Harpeng, J.; Warnecke, R. (2006): Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Henderson, P.; Andersson, C.; Kassman, H. (2004): Verwendung von Brennstoffzusätzen in mit Holz und Holzabfällen gefeuerten Kesseln zur Reduzierung von Korrosion und Verschmutzung. *VGB PowerTech*, (6): 58-62
- Henderson, P.; Szakálos, P.; Pettersson, R.; Andersson, C.; Högberg, J. (2006): Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers. *Materials and Corrosion* 57 (2): 128-134
- Herzog, T.; Spiegel, W.; Schmidl, W. (2007): Systematik der Korrosionsphänomene - Hinweise für den Betrieb und Korrosionsschutz. Manfred Born (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2007, Freiberg i.S., Saxonia, 99-119
- Hidaka, K.; Tanaka, K.; et al. (1995): Hot corrosion resistance of a chromium-based alloy coating. *Thermal Spraying – Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Editor), High Temperature Society of Japan, 609-614
- Hinds, W. C. (1999): *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2 ed, ed. A.W.-I. Publication. Vol. 1., New York, John Wiley & Sons
- Hillamo, R. E.; Kauppinen, E. I. (1991): On the Performance of the Berner Low Pressure Impactor. *Aerosol Science & Technology*, 14: 33-47
- Hillamo, R.; Makela, T.; Schwarz, J.; Smolik, J. (1999): Collection Characteristics of the Model 25/0,018/2 Berner Low Pressure Impactor. *J. Aerosol Science*, 30: S901-S902
- Ho, C. A.; Sommerfeld, M. (2005): Numerische Berechnung der Staubabscheidung im Gaszyklon unter Berücksichtigung der Partikelagglomeration. *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (3): 282-290
- Howell, S.; Pszenny, A. P.; Quinn, P.; Hvebert, B. (1998): Field Intercomparison of Three Cascade Impactors. *Aerosol Science & Technology*, 29: 475-492

- Hiramatsu, N.; Uematsu, Y. et al. (1989): Effects of alloying elements on NaCl-induced hot corrosion of stainless steels. *Materials Science and Engineering*, A120: 319-328
- Horn, S.; Haider, F.; Waldmann, B.; Warnecke, R. (2005): Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten. 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
- Horn, S.; Haider, F.; Waldmann, B.; Warnecke, R. (2006): Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront – Sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer-Korrosion erforderlich? VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Horn, S.; Haider, F.; Waldmann, B.; Warnecke, R. (2007): Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront – Modell für die Korrosion im Bereich 300°C bis 500°C Rohrwandtemperatur. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2007 in Frankfurt/Main. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Husemann, R. U. (1992): Korrosionserscheinungen und deren Reduzierung an Verdampfern und Überhitzerbauteilen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen. *VGB Kraftwerkstechnik* 72: 918-927
- Ihara, Y.; Ohgame, H. et al. (1981): The corrosion behaviour of iron in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures. *Corrosion Science*, 21 (12): 805-817
- Ihara, Y.; Ohgame, H. et al. (1982): The corrosion behaviour of nickel in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures. *Corrosion Science*, 22 (10): 901-912
- Ihara, Y.; Ohgame, H. et al. (1983): The corrosion behaviour of chromium in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures. *Corrosion Science*, 23 (2): 167-181
- Isaak, P.; Tran, H. N.; Barham, D.; Reeve, D. W. (1986): Stickiness of Kraft Recovery Unit Fireside Deposits. *J Pulp Paper Science* 12: J84-J88
- Isaak, P.; Tran, H. N.; Barham, D.; Reeve, D. W. (1987): Stickiness of Kraft Recovery Unit Fireside Deposits – Part 2: The Effect of Potassium and Surface Treatment. *J Pulp Paper Science* 12: J84-J88
- Ishitsuka, T.; Nose, K. (2000): Solubility study on protective oxide films in molten chlorides created by refuse incineration environment. *Materials and Corrosion*, 51: 177-181
- Jackson, P. J.; Duffin, H. C. (1963-1): Laboratory studies of the deposition of alkali-metal slags from the flue gas. *Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities*, H. R. Johnson, D. J. Littler (Editors), London (GB), Butterworths, 427-442
- Jackson, P. J. (1963-2): The physicochemical behaviour of alkali-metal compounds in fire-side boiler deposits. *Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities*, H. R. Johnson, D. J. Littler (Editors), London (GB), Butterworths, 484-495
- Janka, K.; Heinola, A.; Heinola, M.; Skrifvars, B. J.; Backman, R. (2000): The roles of black liquor composition and boiler combustion parameters on the fouling tendency in a recovery boiler. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (6): 201-207
- Jensen, J. R.; Nielsen, L. B.; Schultz-Møller, C.; Wedel, S.; Livbjerg, H. (2000): The Nucleation of Aerosols in Flue Gases with a High Content of Alkali – A Laboratory Study. *Aerosol Science and Technology*, 33 (6): 490-509
- Jensen, P.A.; Stenholm, M.; Hald, P. (1997): Deposition investigation in straw-fired boilers. *Energy & Fuels*, 11 (5): 1048-1055

- Jiménez, S.; Ballester, J. (2005-1): A Comparative Study of Different Methods for the Sampling of High Temperature Combustion Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 39 (9):811-821
- Jiménez, S.; Ballester, J. (2005-2): Influence of operating conditions and the role of sulfur in the formation of aerosols from biomass combustion. *Combustion and Flame* 140: 346-358
- Jiménez, S.; Ballester, J. (2006): Particulate Matter Formation and Emission in the Combustion of different pulverized biomass fuels. *Combustion Science and Technology*, 178 (4): 655 – 683
- Joeller, M. (2008): Modellierung der Bildung und des Verhaltens von Aerosolen in Biomasse-Rostfeuerungen. Dissertation, Institut für Prozesstechnik, Technische Universität Graz
- John, A. C.; Kuhlbusch, T. A. C.; Fissan, H.; Bröker, G.; Geueke, K.-J. (1999): Entwicklung eines PM₁₀/2.5-Kaskadenimpaktors zur Messung der Emissionen von Feinstäuben. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 59: 449-454
- John, A. C.; Kuhlbusch, T. A. C.; Fissan, H.; Bröker, G.; Geueke, K.-J. (2003): Development of a PM₁₀/PM_{2.5} Cascade Impactor and In-Stack Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 37: 694-702
- Jokiniemi, J. K. (2003): Fine Particle Sources from Combustion. Plenary Lecture, Sept 2, 2003, EAC 2003, Madrid, Spain
- Kassebohm, B. (1989): Prevention of corrosion by improved incineration quality. *Werkstoffe und Korrosion*, 40: 153-156
- Kassmann, H.; Amand, L. E.; Leckner, B. (1997): Secondary effects in sampling ammonia during measurements in a circulating fluidised-bed combustor. *Journal of the Institute of Energy*, 70 (484): 95-101
- Kassmann, H.; Hjörnhede, A. (2007): Application of the ChlorOut concept in a biomass fired CFB boiler. Vortrag beim VGB, 14th meeting of the WP Biomass, Hamburg, März 2007
- Kauppinen, E. I.; Pakkanen, T. A. (1990): Coal combustion aerosols: a field study. *Environmental Science & Technology*, 24 (12): 1811-1818
- Kauppinen, E. I. (1992): On the Determination of Continuous Submicrometer Liquid Aerosol-Size Distributions with Low Pressure Impactors. *Aerosol Science & Technology*, 16: 171-197
- Kautz, K.; Kirsch, H. (1971-1): Neue Ergebnisse der Korrosionsforschung auf dem Gebiet der Müllverbrennung. *Mitteilungen der VGB*, 51 (3): 223-228
- Kautz, K. (1971-2): Korrosionsursachen in Hausmüllverbrennungsanlagen. *Mitteilungen der VGB*, 51 (5): 398-402
- Kautz, K.; Tichatschke, J. (1972): Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. *VGB Kraftwerkstechnik* 52(3): 249-258.
- Kautz, K. (1974): Kristallchemische Untersuchungen zu den Ursachen der Korrosionen an Wärmetauscherrohren in Hausmüllverbrennungsanlagen. Habilitationsschrift, Universität Clausthal, Fachbereich Angewandte Mineralogie
- Kautz, K.; Warnecke, R. (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

- Kawahara, Y.; Kira, M. (1997-1): Effect of physical properties of molten deposits on high-temperature corrosion of alloys in a waste incineration environment. *Corrosion Engineering*, 46: 13-26
- Kawahara, Y. (1997-2): Role of molten phase content of deposits for high-temperature corrosion in waste incineration environment. *Materials at High Temperatures*, 14 (3): 269-276
- Kawahara, Y. (2002): High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment. *Corrosion Science*, 44: 223-245
- van Kemenade, E. (2005): Aerosol and particle transport in biomass furnaces. In: *Aerosols in Biomass Combustion*, I. Obernberger, T. Brunner (Editors), Graz University of Technology, 6: 107-117
- Keskinen, J.; Pietarinen, K.; Lehtimäki, M. (1992): Electrical Low Pressure Impactor. *J. Aerosol Science*, 23 (4): 353-360
- Kim, H. T.; Han, Y. T.; Kim, Y. J.; Lee, K. W.; Chun, K.J. (2002): Design and Test of 2.5 μm Cutoff Size Inlet Based on a Particle Cup Impactor Configuration. *Aerosol Science & Technology*, 36: 136-144
- Koch, W. (1996): Über die Koagulation von Aerosolen und ihre Bedeutung für Umwelt und Verfahrenstechnik, Habilitationsschrift, TU-Clausthal
- Kofstadt, P. (1988): High Temperature Corrosion. London (GB), Elsevier Applied Science Publishers Ltd.
- 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
- Lai, G. Y. (1989): New alloy developed for sulfidizing and other severe environments promising for waste incineration. *Industrial Heating*, 56 (2): 36-37
- Lai, G. Y. (1991): High temperature corrosion: Issues in alloy selection. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 43 (11): 54-60
- Lamminen, E.; Isherwood, H. (2007): Effect of Dilution Temperature on Measured Particle Size Distributions from a Coal-Firing Power Plant. Presentation, AAAR
- Lee, S.-R.; Wu, C.-Y. (2005): Size Distribution Evolution of Fine Aerosols - Due to Intercoagulation with Coarse Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 39: 358-370
- LfU (2003): Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Siedlungsabfällen. Augsburg, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.)
- Lin, J.-S.; Tsai, C.-J. (2003): Thermophoretic deposition efficiency in a cylindrical tube taking into account developing flow at the entrance region. *J. Aerosol Science*, 34 (5): 569-583
- Lind, T. (1999): Ash formation in circulating fluidised bed combustion of coal and solid biomass. Dissertation, Helsinki University of Technology (Espoo, Finland), VTT Publications 387
- Lind, T.; Valmari, T.; Kauppinen, E.; Sfiris, G.; Nilsson, K.; Maenhaut, W. (1999): Volatilization of the Heavy Metals during Circulating Fluidized Bed Combustion of Forest Residue. *Environmental Science & Technology*, 33: 496-502
- Lind, T.; Valmari, T.; Kauppinen, E.; Nilsson, K.; Sfiris, G.; Maenhaut, W. (2000): Ash formation mechanisms during combustion of wood in circulating fluidized beds. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 (2): 2287-2295
- Lind, T.; Kauppinen, E. I.; Hokkinen, J.; Jokiniemi, J. K.; Orjala, M.; Aurela, M.; Hillamo, R. (2006): Effect of Chlorine and Sulfur on Fine Particle Formation in Pilot-Scale CFBC of

- Biomass. Energy & Fuels, 20: 61-68
- Lipsky, E.; Stanier, C. O.; Pandis, S. N.; Robinson, A. L. (2002): Effects of sampling conditions on the size distribution of fine particulate matter emitted from a pilot-scale pulverized-coal combustor. *Energy & Fuels* 16 (2): 302-310
- Lipsky, E. M.; Pekney, N. J.; Walbert, G. F. et al. (2004): Effects of Dilution Sampling on Fine Particle Emissions from Pulverized Coal Combustion. *Aerosol Science & Technology*, 38:574-587
- Liu, B. Y. H.; Agarwal, J. K. (1974): Experimental Observation of Aerosol Deposition in Turbulent Flow. *Aerosol Science & Technology*, 5: 145-155
- Lyrränen, J.; Jokiniemi, J.; Kauppinen, E. et al. (2004): Comparison of different dilution methods for measuring diesel particle emissions. *Aerosol Science and Technology*, 38: 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: 873-874
- 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
- Maricq, M. M.; Podsiadlik, D. H.; Chase, R. E. (2000): Size Distributions of Motor Vehicle Exhaust PM: A Comparison Between ELPI and SMPS Measurements. *Aerosol Science & Technology*, 33: 239-260
- Maricq, M. M.; Xu, N. (2004): The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *Aerosol Science*, 35: 1251-1274
- Maricq, M. M.; Xu, N.; Chase, R. E. (2006): Measuring Particulate Mass Emissions with the Electrical Low Pressure Impactor. *Aerosol Science & Technology*, 40:85-96
- Marjamäki, M.; Keskinen, J.; Chen, D-R.; Pui, D. Y. H. (2000): Performance Evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI). *J. Aerosol Science*, 31 (2): 249-261
- Marzi, T.; Warnecke, R. (2006): Freisetungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum. VDI-Wissensforum (Hrsg.): 32. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse – Schäden in der Kraftwerkstechnik – Tagung am 09.-10. Oktober 2006 in Würzburg. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Matsuda, H.; Ozawa, S.; Naruse, K.; Ito, K.; Kojima, Y.; Yanase, T. (2005): Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. *Chemical Engineering Science* 60: 545-552
- McNallan, M. J.; Liang, W. W. et al. (1983): Acceleration of the high temperature oxidation of metals by chlorine. *High Temperature Corrosion*, R. A. Rapp (Editor), Houston (TX), NACE International, 316-321
- McNallan, M. J. (1994): High-temperature corrosion in halogen environment. *Materials Performance*, 33 (9): 54-57
- Menzel, N.; Schramel, P.; Wittmaack, K. (2002): Elemental composition of aerosol particulate matter collected on membrane filters: A comparison of results by PIXE and ICP-OES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: 94-99
- Mikkanen, P.; Kauppinen, E. I.; Pyykönen, J.; Aurela, M.; Vakkilainen, E. K.; Janka, K. (1999): Alkali Salt Ash Formation in Four Finnish Industrial Recovery Boilers. *Energy & Fuels*, 13: 778-795
- Mikkanen, P. (2000): Fly ash particle formation in kraft recovery boilers. Dissertation, Espoo (FIN), VTT Publications 421, Technical research centre of Finland

- Mikkanen, P.; Jokiniemi, J. K.; Kauppinen, E. I.; Vakkilainen, E. K. (2001): Coarse ash particle characteristics in a pulp and paper industry chemical recovery boiler. *Fuel* 80 (7): 987-999
- Miller, P. D.; Krause, H. H., et al. (1972): The mechanism in high temperature corrosion in municipal incinerators. *Corrosion – NACE*, 28 (7): 274-281
- Mols, B.; Oliemans, R. V. A. (1998): A Turbulent Diffusion Model for Particle Dispersion and Deposition in Horizontal Tube Flow. *Int. J. Multiphase Flow*, 24 (1): 55-75
- Müller, B. (2000): Innovative Prozeßführung in der thermischen Abfallbehandlung mit Künstlichen Neuronalen Netzen. Dissertation, Fakultät Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH).
- Müller, V.; Warnecke, R. (2004): Dokumentation phänomenologischer Beobachtungen von Korrosionserscheinungen in MVA. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 04.-05. Mai 2004 in Göttingen. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Müller, V.; Warnecke, R. (2006): Verfügbarkeitssteigerung an MVA. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Muschelknautz, E.; Krambrock, W. (1970): Aerodynamische Beiwerte des Zyklonabscheiders auf-grund neuer und verbesserter Messungen. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 42 (5): 247 - 255.
- Neumann, J.; Kautz, H. R. (1997): Auswertung der internationalen Literatur zur Hochtemperaturkorrosion in Kohle- und Müllkraftwerken. *VGB Kraftwerkstechnik* 77: 329-334
- Nordsieck, H.; Deuerling, C.; Warnecke, R. (2008): Unterschied korrosionsrelevanter Frachten in den Zügen korrosionsarmer und korrosionsreicher Kessel. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Technikforum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen. Düsseldorf, VDI-Verlag
- Nussbaumer, T.; Hasler, P. (1999): Bildung und Eigenschaften von Aerosolen aus Holzfeuerungen. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Springer-Verlag, 57: 13-22
- Obernberger, I.; Brunner, T. (2005): Fly ash and aerosol formation in biomass combustion processes – an introduction. In: *Aerosols in Biomass Combustion*, I. Obernberger, T. Brunner (Editors), Graz University of Technology, 6: 1-11
- Okazaki, K.; Willeke, K. (1987): Transmission and Deposition Behavior of Aerosols in Sampling Inlets. *Aerosol Science & Technology*, 7: 275-283
- Pagels, J.; Strand, M.; Rissler, J.; Szpila, A.; Gudmunson, A.; Bohgard, M.; Lillieblad, L.; Sanati, M.; Swietlicki, E. (2003): Characteristics of Aerosol Particles Formed During Grate Combustion of Moist Forest Residue. *J. Aerosol Science*, 34: 34-1043
- Pagels, J.; Gudmundsson, A.; Gustavsson, E.; Asking, L.; Bohgard, M. (2005): Evaluation of Aerodynamic Particle Sizer and Electrical Low-Pressure Impactor for Unimodal and Bimodal Mass-Weighted Size Distributions. *Aerosol Science & Technology*, 39: 871-887
- Pastén, M. P. (2006): Korrosionsverhalten von Eisen, einem niedriglegierten Stahl, 9% Cr-Stählen, Nickel und einer Ni-Basislegierung unter einer simulierten Müllverbrennungsatmosphäre und Chlorid-Sulfat-Ablagerungen bei erhöhter Temperatur. Dissertation, Universität Dortmund, Fachbereich Chemie
- Pawlowski, J. (2007): Systematische Untersuchungen zu Korrosionsprozessen an Feuerfestmaterialien in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen und Einsatzmöglichkeiten von Additiven als Korrosionsinhibitoren. Inaugural-Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität, München

- Petermann, M. (2008): Partikelabscheidung aus Gasen. Vorlesungsskript, Ruhruniversität Bochum, 7: 13-23
- Pettersson, J.; Pettersson, C.; Folkesson, N.; Johansson, L.-G.; Skog, E.; Svensson, J.-E. (2005): The influence of sulphur additions on the corrosive environment in a waste-fired CFB boiler. High Temperature Oxidation and Corrosion 2005, Materials Science Forum, 522-523: 563-570
- Pich, J. (1972): Theory of gravitational deposition of particles from laminar flows in channels. Aerosol Science 3: 351-361
- Plumley, A. L.; Kerber, G.; Herrmann, W. (1990): Corrosion caused by flue gases and contamination in steam generators of refuse-fueled power plants – the Wuerzburg cogeneration plant; Durch Rauchgase verursachte Korrosionen und Verschmutzungen in Dampferzeugern von Muellverbrennungsanlagen am Beispiel des HKW Würzburg. Brennstoff-Waerme-Kraft, 42 (10): R4-R14
- Plür, R. (1990): Erfahrungen mit Massnahmen zur Reduzierung von Korrosion und rauchgasseitiger Ablagerung auf den Heizflächen von Müllverbrennungskesseln. VGB Kraftwerkstechnik 70 (8) 694-701
- Pyykönen, J.; Miettinen, M.; Sippula, O.; Leskinen, A.; Raunemaa, T.; Jokiniemi, J. (2007): Nucleation in a perforated tube diluter. Aerosol Science 38: 172-191
- Rademakers, P.; Hesseling, W.; van de Wetering, J. (2002): Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine. TNO report I02/01333/RAD, CEF-12
- Rahmel, A. (1960): Oxydation hitzebeständiger Stähle: Einfluß von Alkalisulfat-Ablagerungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel(VI)-oxydspuren in den Ofengasen. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 31 (1): 59-65
- Rahmel, A. (1968): Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen in einer eutektischen Alkalisulfatschmelze, Werkstoffe und Korrosion, 19 (9): 750-756
- Rapp, R. A.; Goto, K. S. (1981): Hot corrosion of metals by molten salts. Molten Salts, J. Braunstein, J. R. Selman (Editors), Pennington (NJ), The Electrochemical Society
- Rapp, R. A.; Zhang, Y. S. (1994): Hot corrosion of materials: Fundamental Studies. Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 46 (12): 47-55
- Reime, L. (2004): Partikelbewegung unter dem Einfluss elektrischer und thermophoretischer Kräfte in einer Rohrströmung. Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Universität Hannover
- Reime, L.; Mewes, D. (2007): Thermophoresis and Electrophoresis in Laminar Tube Flow. Bulk Solids & Powder – Science & Technology, 2 (1): 29-35
- Ristimäki, J.; Virtanen, A.; Marjamäki, M.; Rostedt, A.; Keskinen, J. (2002): On-line measurement of size distribution and effective density of submicron aerosol particles. Aerosol Science, 33: 1541-1557
- Romay, F. J.; Takagaki, S. S.; Pui, D. Y. H.; Liu, B. Y. H. (1998): Thermophoretic Deposition of Aerosol Particles in Turbulent Pipe Flow. J. Aerosol Science, 30: 943-959
- Sager, C. (2007): Der Partikeltransport in turbulent durchströmten Rohrleitungen und seine besondere Bedeutung für die Partikelmesstechnik. Dissertation, Universität Duisburg-Essen.
- Sager, C.; Schmidt, F.; Schmidt, K. G. (2001): Untersuchungen zur Partikeldeposition in Probenahmeleitungen aufgrund verschiedener Transportmechanismen, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 61 (5): 207-211
- Saunders, S. R. J.; Gohil, D. D.; Osgerby, S. (1997): The combined effects of downtime corrosion and sulphidation on the degradation of commercial alloys. Materials at High Temperatures, 14 (3): 237-244

- Scharler, R.; Jöller, M.; Hofmeister, G.; Braun, M.; Kleditzsch, S.; Obernberger, I. (2005): Depositionsmodellierung in Biomasse-befeuerten Kesseln mittels CFD. VDI-Berichte Nr. 1888, IV (16): 493-503
- Schirmer, U.; Baumgarte, E. A.; Schröder, M. (1984): Die neue MVA Bielefeld-Herford – Ein überraschender Korrosionsfall. VGB Kraftwerkstechnik, 64 (9): 839-843
- Schneider, A. (1967): Korrosionen und Beschädigungen auf der Rauchgasseite von Dampferzeugern. Mitteilungen der VGB, Heft 109, August 1967
- Scholz, R.; Jeschar, R.; Malek, Ch. J.; Faatz, O. (1990): Betriebserfahrungen zur Schwefel einbindung auf dem Rost eines Müllheizkraftwerkes. Forum Städte-Hygiene, 41, Nov/Dez
- Scholz, R., Beckmann, M. (1991): Möglichkeiten der Verbrennungsführung bei Restmüll in Rostfeuerungsanlagen. VDI Berichte, 895
- Schroer, C. (2000): Entwicklung neuer Werkstoffe zur Verlängerung der Standzeit von Wärmetauschern in Müllverbrennungsanlagen. Dissertation Universität Dortmund (D), 2000
- Schroer, C.; Konys, J. (2002): Rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen. Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe, FZKA 6695, ISSN 0947-8620
- Seifert, P. (1999): Thermodynamik der Dampferzeugerkorrosion in HCl- und SO₂-haltigen Verbrennungsgasen. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. (1998): Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York, N. Y., John Wiley & Sons
- Shenassa, R.; Kuhn, D. C. S.; Tran, H. N. (2003): The role of liquid content in carryover deposition in kraft recovery boilers - A fundamental study. Journal of Pulp and Paper Science, 29 (4): 132-136
- Shores, D. A. (1983): New perspectives on hot corrosion mechanisms. High Temperature Corrosion, R. A. Rapp (Editor) , Houston (TX), NACE International, 493-501
- Skrifvars, B.J.; Sfiris, G.; Backman, R.; WidegrenDafgard, K.; Hupa, M. (1997): Ash behaviour in a CFB boiler during combustion of Salix. Energy & Fuels 11 (4): 843-848
- Skrifvars, B. J.; Backman, R.; Hupa, M.; Sfiris, G.; Abyhammar, T.; Lyngfelt, A. (1998): Ash behaviour in a CFB boiler during combustion of coal, peat or wood. Fuel 77 (1-2): 65-70
- Skrifvars, B. J.; Lauren, T.; Hupa, M.; Korbee, R.; Ljung, P. (2004): Ash behaviour in a pulverized wood fired boiler - a case study. Fuel, 83 (10): 1371-1379
- Slowik, J. G.; Stinken, K.; Davidovits, P.; Williams, L. R.; Jayne, J. T.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Rudich, Y.; DeCarlo, P. F.; Jiménez, J. L. (2004): Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 2: Application to Combustion-Generated Soot Aerosols as a Function of Fuel Equivalence Ratio. Aerosol Science & Technology, 38:1206-1222
- Sorell, G. (1997): The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy-plants. Materials at High Temperatures, 14 (3): 207-220
- Spiegel, M. (1994): Hochtemperaturkorrosion niedrig- und hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen. Dissertation Universität Dortmund
- Spiegel, M.; Grabke, H. J. (1995): Hochtemperaturkorrosion des 2.25Cr-1Mo-Stahls unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen. Materials and Corrosion, 46: 121-131
- Spiegel, M., Grabke, H. J. (1996): Hochtemperaturkorrosion hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen. Materials and Corrosion, 47: 179-189
- Spiegel, M. (1999): Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants. Materials and Corrosion 50: 373-393.

- Spiegel, M. (2000): Influence of gas phase composition on the hot corrosion of steels and nickel-based alloys beneath a (Ca-Na-K)-sulfate mixture containing PbSO_4 and ZnSO_4 . *Materials and Corrosion*, 51: 303-312
- 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.; Herzog, T.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W. (2005): Belagsausbildung, Belageigenschaften, Korrosionsreaktionen. In: Born, M. (Hrsg.). Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion. Publikation zur Tagung in Freiberg, Oktober 2005
- Spiegel, W. (2006): Analyse des Rohgases und der Kesselablagerung zur Beurteilung der Ersatzbrennstoffqualität. In: K. J. Thomé-Kozmiensky, M. Beckmann (Hrsg.): *Energie aus Abfall*, Neuruppin, TK Verlag, 1: 441-458
- Spiegel, W. (2007): Einsatz von Additiven zur Begrenzung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion als Option neben anderen Korrosionsschutzmaßnahmen. In: Manfred Born (Hrsg.): *Dampferzeugerkorrosion*. Freiberg i. S., Saxonia, 63-70
- Stommel, Y. G.; Riebel, U. (2004): A new corona discharge-based aerosol charger for sub-micron particles with low initial charge. *Journal of Aerosol Science*, 35: 1051-1069
- Stead, N. J.; Singbeil, D. L.; Forget, C.; Lund, G. (1996): Formation of low melting deposits in a modern kraft recovery boiler. *Pulp & Paper Canada* 97, 12: 123-126
- Strand, M.; Bohgard, M.; Swietlicki, E.; Gharibi, A.; Sanati, M. (2004): Laboratory and field test of a sampling method for characterization of combustion aerosols at high temperatures. *Aerosol Science & Technology* 38 (8): 757-765
- TA Siedlungsabfall (1993): Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (3. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz), 14. Mai 1993, BMU
- Thipsey, S. S.; Schoenitz, M.; Dreizin, E. L. (2002): Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste. *Fuel Processing Technology*, 75: 173-184
- Tissari, J.; Hytönen, K.; Lyyräinen, J.; Jokiniemi, J. (2007) A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion. *Atmospheric Environment*, 41: 8330-8344
- Tissari, J. (2008): Fine Particle Emissions from Residential Wood Combustion. Dissertation, Faculty of Natural and Environmental Sciences, University of Kuopio (Fin), Kuopio University Publications, 237
- Tran, K. Q.; Steenari, B. M.; Abul-Milh, M. (2002): Gas quenching probe and field measurements of gaseous cadmium in a 12-MWth circulating fluidised bed combustion boiler. *Fuel* 81 (13): 1647-1654
- Tran, K.Q.; Hagstrom, M.; Korsgren, J. G.; Steenari, B. M.; Lindqvist, O.; Pettersson, J. B. C. (2004): A novel particle trap impactor for use with the gas-quenching probe sampling system. *Aerosol Science & Technology*, 38 (10): 955-962
- TSI (1998): Model 3320 Aerodynamic Particle Sizer instruction manual. St. Paul, MN, USA, TSI Inc.
- Tufto, P. A.; Willeke, K. (1982): Dynamic Evaluation of Aerosol Sampling Inlets. *Environmental Science & Technology*, 16: 607-609
- Turrek, T. (2004): Diluting techniques for combustion aerosol sampling. University of Kuopio, Dept. of Environmental Science, NaPES-project, Technical report
- Tzvetkoff, Tz.; Girginov, A.; Bojinov, M. (1995): Corrosion of nickel, iron, cobalt and their alloys in molten salt electrolytes. *Journal of Materials Science*, 30: 5561-5575

- Uusitalo, M.; Kaipainen, M.; Vuoristo, P.; Mantyla, T. (2001): High temperature erosion-corrosion of superheater materials and coatings in chlorine containing environments. *Materials Science Forum*, 369-3 (1&2): 475-482
- Uusitalo, M. A.; Vuoristo, P. M. J.; Mäntylä, T. A. (2002): High temperature corrosion of coatings and boiler steels in reducing chlorine-containing atmosphere. *Surface and Coatings Technology*, 161: 275-285
- Uusitalo, M. A.; Vuoristo, P. M. J.; Mäntylä, T. A. (2003): High temperature corrosion of coatings and boiler steels in oxidizing chlorine-containing atmosphere. *Materials Science and Engineering*, A346: 168-177
- Umweltbundesamt (2009): Stellenwert der Abfallverbrennung in Deutschland, Abfallwirtschaft, www.umweltbundesamt.org, Kennnummer 3649
- Valmari, T.; Kauppinen, E. I.; Kurkela, J.; Jokiniemi, J. K.; Sfiris, G.; Revitzer, H. (1998): Fly Ash Formation and Deposition During Fluidized Bed Combustion of Willow. *J. Aerosol Science*, 29 (4): 445-459
- Valmari, T.; Lind, T. M.; Kauppinen, E. I.; Sfiris, G.; Nilsson, K.; Maenhaut, W. (1999-1): Field Study on Ash Behaviour during Circulating Fluidized-Bed Combustion of Biomass. 1. Ash Formation. *Energy & Fuels*, 13: 379-389
- Valmari, T.; Lind, T. M.; Kauppinen, E. I.; Sfiris, G.; Nilsson, K.; Maenhaut, W. (1999-2): Field Study on Ash Behaviour during Circulating Fluidized-Bed Combustion of Biomass. 2. Ash Deposition and Alkali Vapor Condensation. *Energy & Fuels*, 13: 390-395
- Vaughan, D. A.; Krause, H. H.; Boyd, W. K. (1978): Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing. In: *Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gas*. R. W. Bryers (Hrsg), New York, Hemisphere Publishing Corp., 473-493
- Vaughan, N. P. (1989): The Andersen Impactor: Calibration, wall losses and numerical simulation. *J. Aerosol Science*, 20 (1): 67-90
- VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1 (1975): Messen von Partikeln; Staubbmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung; Übersicht
- Verhulst, D.; Spencer, P. J. et al. (1996): Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the condition of incineration furnaces. *Environmental Science & Technology*, 30 (1): 50-56
- Virtanen, A.; Ristimäki, J.; Keskinen, J. (2004): Method for Measuring Effective Density and Fractal Dimension of Aerosol Agglomerates. *Aerosol Science & Technology*, 38: 437-446
- Vuthaluru, H.B. (1999): Remediation of ash problems in pulverised coal-fired boilers. *Fuel* 78 (15): 1789-1803
- Waldmann, B. (2007): Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung. Dissertation, Universität Augsburg, Experimentalphysik
- Wang, H. C. (1986): Theoretical adhesion efficiency for particles impacting a cylinder at high reynolds-number. *J. Aerosol Science*, 17: 827-837
- Wang, J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. (2002): Diffusional losses in particle sampling systems containing bends and elbows. *J. Aerosol Science*, 33: 843-857
- Wang, C.; Seames, W. S.; Gadgil, M.; Hrdlicka, J.; Fix, G. (2007): Comparison of Coal Ash Particle Size Distributions from Berner and Dekati Low Pressure Impactors. *Aerosol Science & Technology*, 41 (12): 1049-1062

- Warnecke, R. (2003): Neue Ansätze zum Verständnis der rauchgasseitigen belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen, Düsseldorf, VDI-Verlag
- 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
- Whittle, D. P. (1983): Oxidation mechanisms for alloys in single oxidant gases. High Temperature Corrosion, R. A. Rapp (Editor), Houston (TX), NACE international, 171-183
- Wierzbicka, A.; Lillieblad, L.; Pagels, J.; Strand, M.; Gudmundsson, A.; Gharibi, A.; Swietlicki, E.; Sanati, M.; Bohgard, M. (2005): Particle emissions from district heating units operating on three commonly used biofuels, Atmospheric Environment, 39: 139-150
- Wilson, J. C.; Lafleur, B. G.; Hilbert, H.; Seebaugh, W. R.; Fox, J.; Gesler, D. W.; Brock, C. A.; Huebert, B. J.; Mullen, J. (2004): Function and Performance of a Low Turbulence Inlet for Sampling Supramicron Particles from Aircraft Platforms. Aerosol Science & Technology, 38: 790-802
- Wittmaack, K. (2003-1): Non-ideal particle deposition in impactors. Abstracts for the European Aerosol Conference, Madrid (Spain), 115-116
- Wittmaack, K. (2003-2): Comparison of sampling artefacts using impactors and filters. Abstracts for the European Aerosol Conference, Madrid (Spain), 349-350
- Zahs, A.; Spiegel, M.; Grabke, H. J. (1999): The influence of alloying elements on the chlorine-induced high temperature corrosion of Fe-Cr alloys in oxidizing atmospheres. Materials and Corrosion, 50: 561-578
- Zahs, A.; Spiegel, M.; Grabke, H. J. (2000): Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C, Corrosion Science, 42: 1093-1122
- Yaws, C. L. (1995): Handbook of vapor Pressure. Houston, London, Paris, Zürich, Tokio, Gulf Publishing Company.
- Zeuthen, J. H.; Pedersen, A. J.; Hansen, J. et al. (2007): Combustion Aerosols from Municipal Waste Incineration – Effect of Fuel Feedstock and Plant Operation. Combustion Science and Technology, 179 (10): 2171-2198
- 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: 622-623
- Zwahr, H. (2005): MV-Schlacke Mehr als nur ein ungeliebter Baustoff? Müll und Abfall, 3/2005: 114-122

8 Anhang

Anhang 1

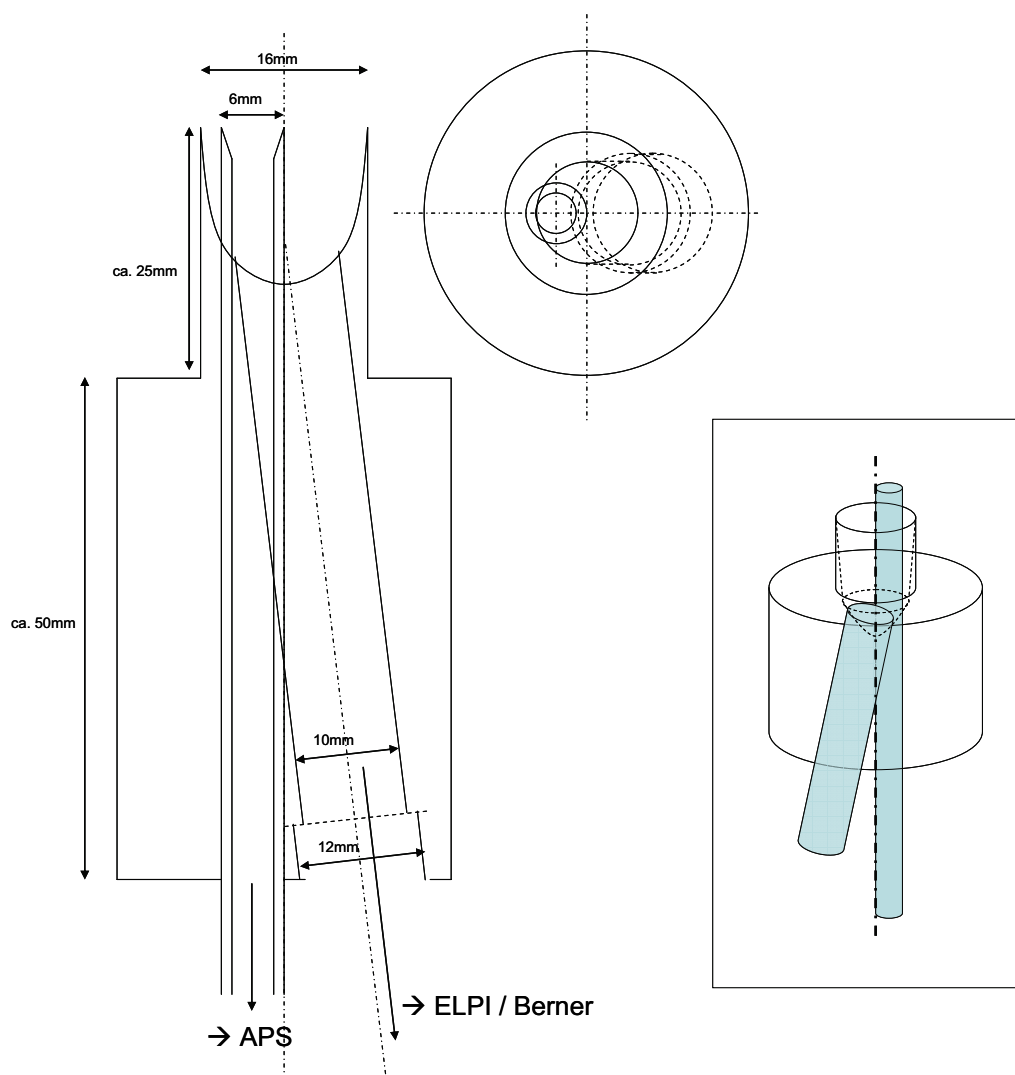


Abbildung 94: Zeichnung des isokinetischen Teilers für die Analyse-Instrumente APS und ELPI- oder Berner-Niederdruckimpaktor

Anhang 2

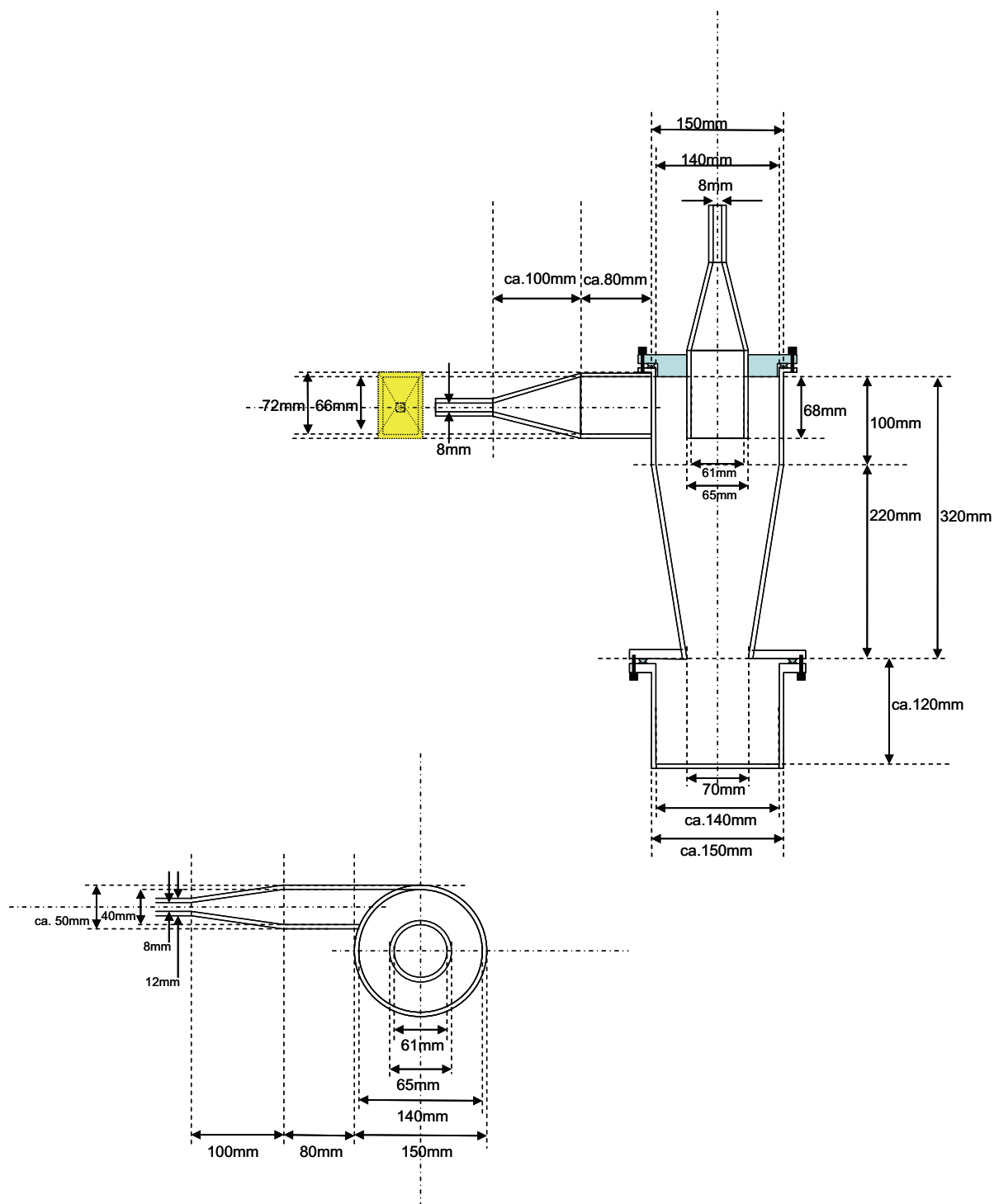


Abbildung 95: Skizze des Zyklons (kleine Zeichnung: Ansicht von oben)

Anhang 3

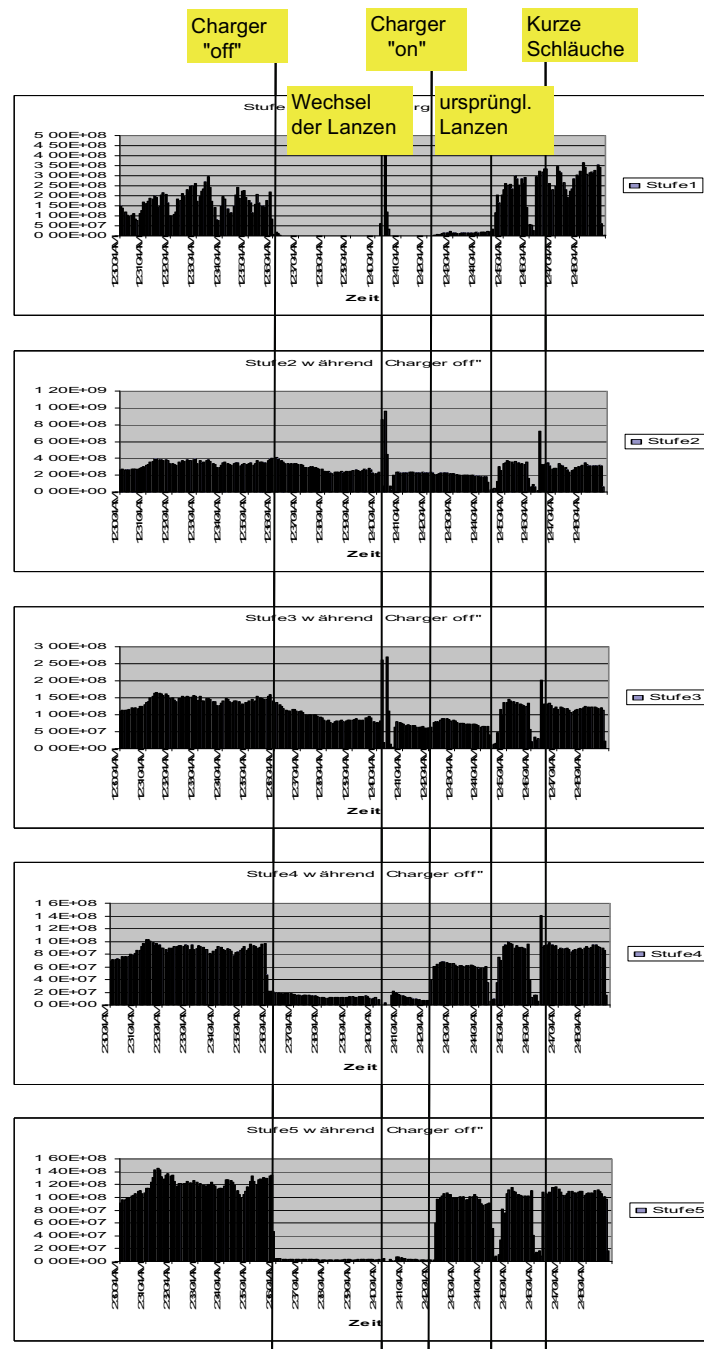


Abbildung 96: Zählraten der ELPI-Stufen während eines Validierungs-Versuches mit zeitweise ausgeschaltetem Charger des ELPI (2. Zug).

Anhang 4

Tabelle 28: 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 ein- gesetzt | <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 |

Anhang 5

Synchron-Messungen versus Gesamt-Mittelwerte

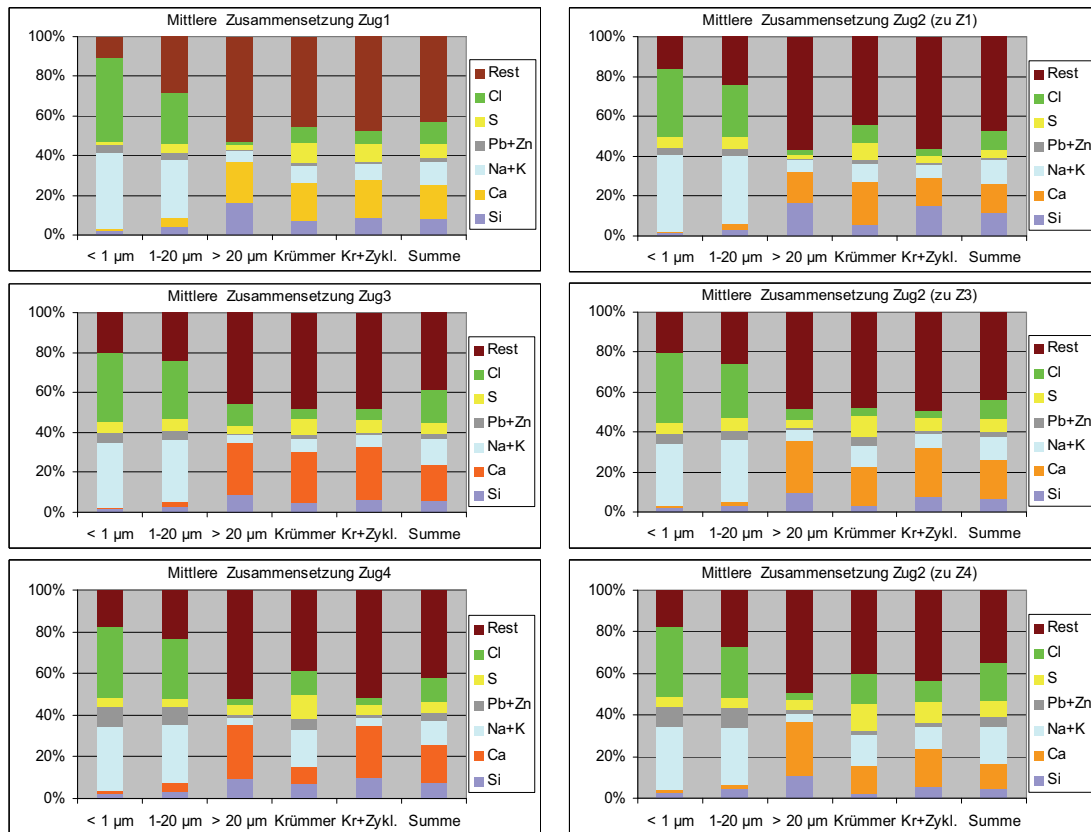


Abbildung 97: Chemische Zusammensetzung der Hauptfraktionen über die Züge.
 Pro Zeile sind die Mittelwerte aus den jeweiligen *Synchronmessungen* dargestellt, wobei rechts immer die jeweilige Referenzanalyse des 2. Zuges gezeigt wird und links die Messung des anvisierten Zuges. Links, von oben nach unten: Zug 1, Zug 3, Zug 4.

Anhang 6

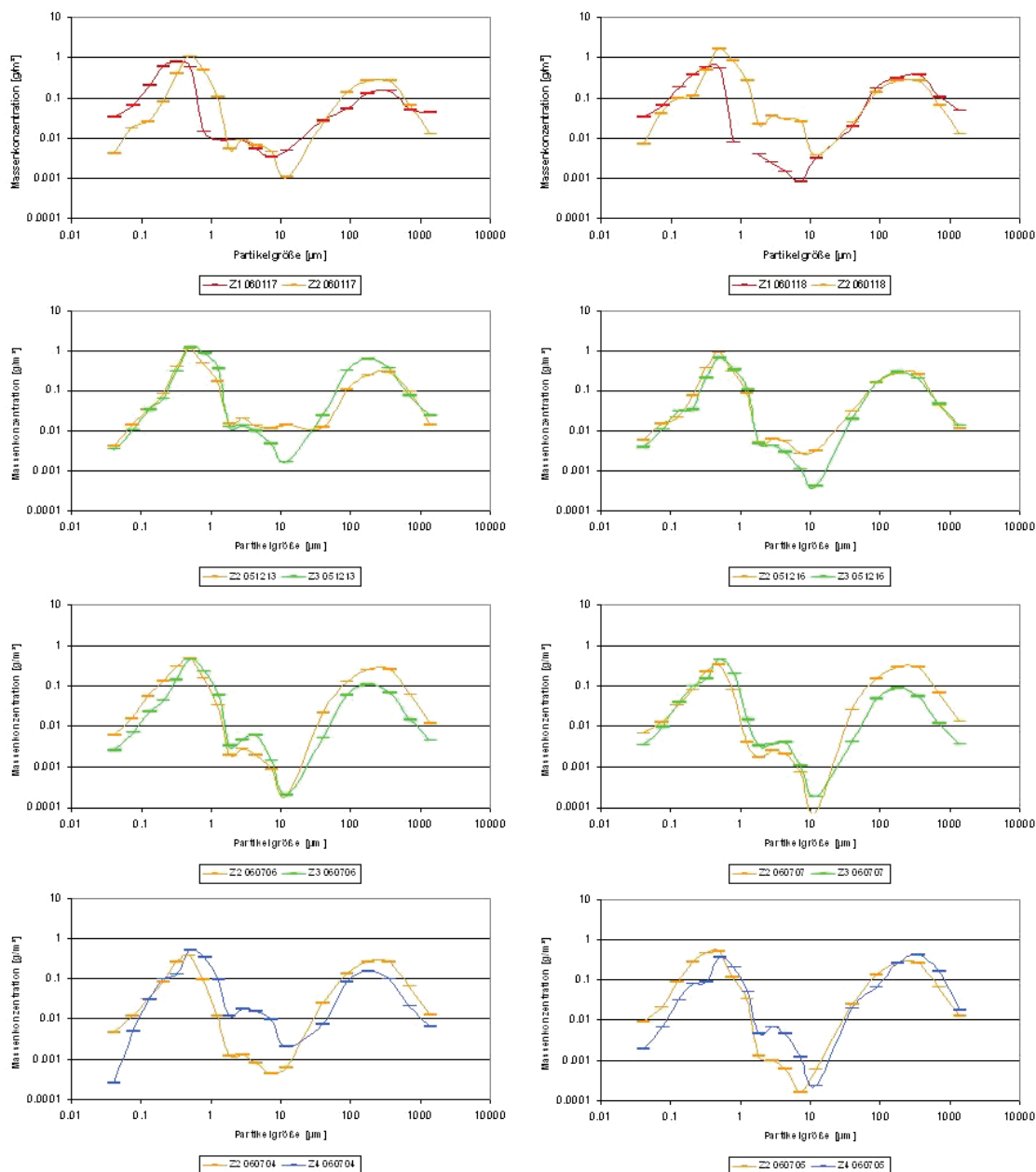
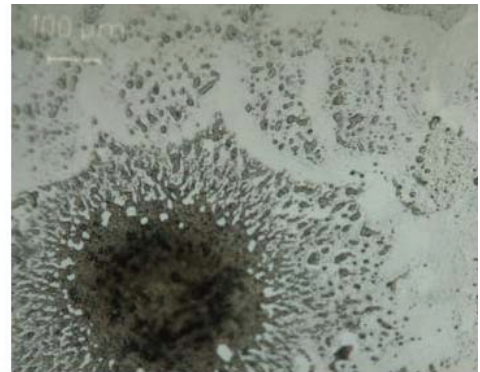


Abbildung 98: Darstellung der 8 in die Auswertung eingegangenen Synchronmessungen an der GKS. Jede Synchronmessung beinhaltet eine zeitgleiche Messung am 2. Zug und an einem der 3 anderen Züge. Erste Zeile: 1. – 2. Zug, zweite und dritte Zeile: 2. – 3. Zug, vierte Zeile: 2. – 4. Zug.

Anhang 7

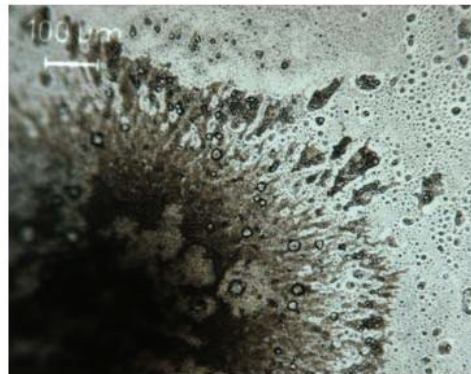
Stufe 1, >62nm
(links)

Stufe 2, >125nm
(rechts)



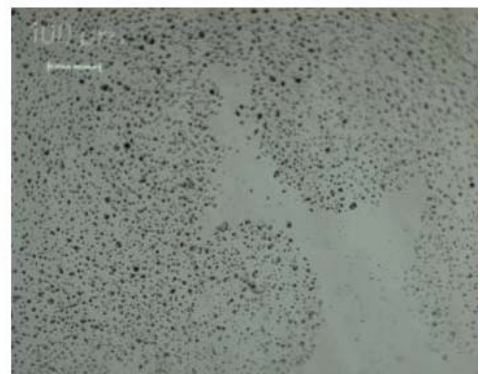
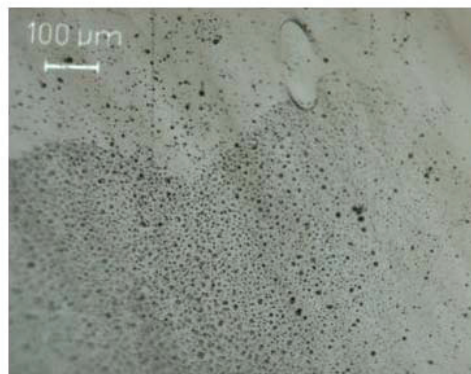
Stufe 3, >250nm
(links)

Stufe 4, >500nm
(rechts)



Stufe 5, >1µm
(links)

Stufe 6, >2µm
(rechts)



Stufe 7, >4µm
(links)

Stufe 8, >8µm
(rechts)

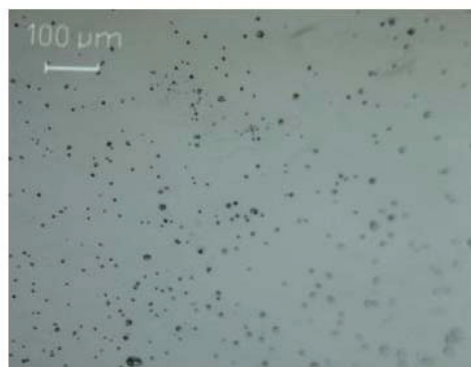


Abbildung 99: TM-Aufnahmen der Foliensubstrate einer Berner-Impaktor-Kaskade (2. Zug, MK5)

Anhang 8

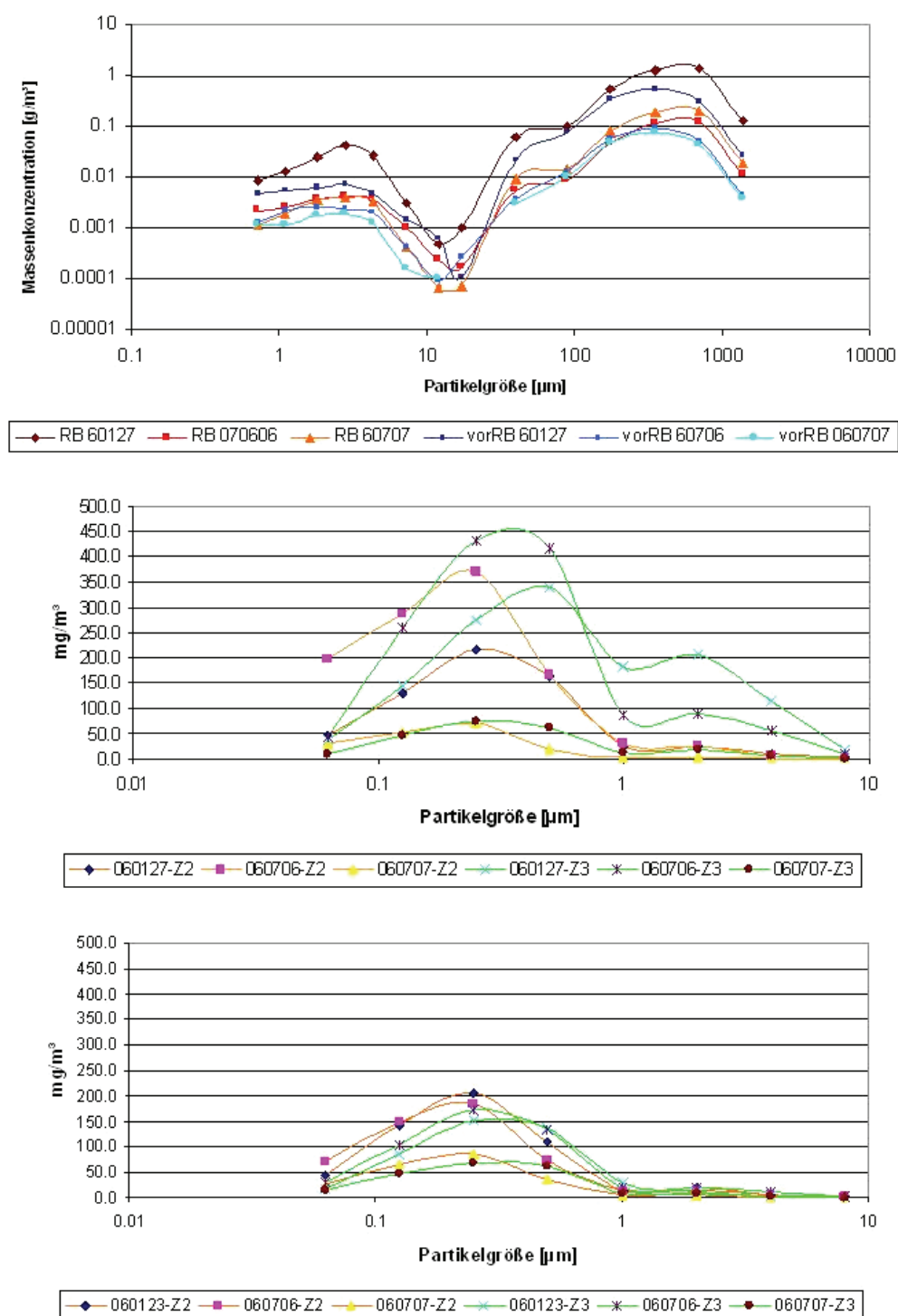


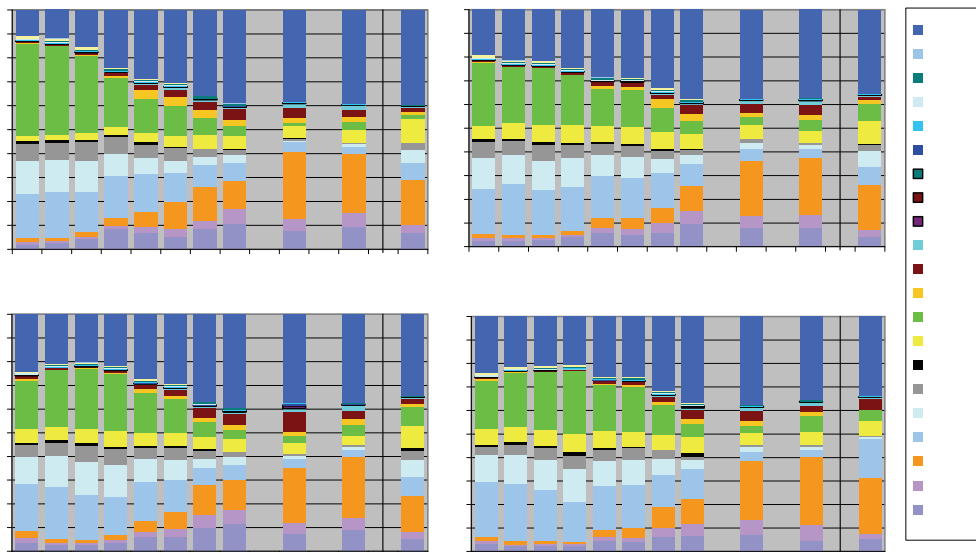
Abbildung 100: Einzelmessungen beim Rußblasen und Vergleich mit dem Normalbetrieb.

Oben: APS- und Zyklonwerte der 3 Rußblasen-Messungen

Mitte: Berner-Werte der 3 Rußblasen-Messungen (Abschätzung über PIXE-Analysen)

Unten: Berner-Werte bei Normalbetrieb (Abschätzung über PIXE-Analysen)

Anhang 9



Mittlere Zusammensetzung

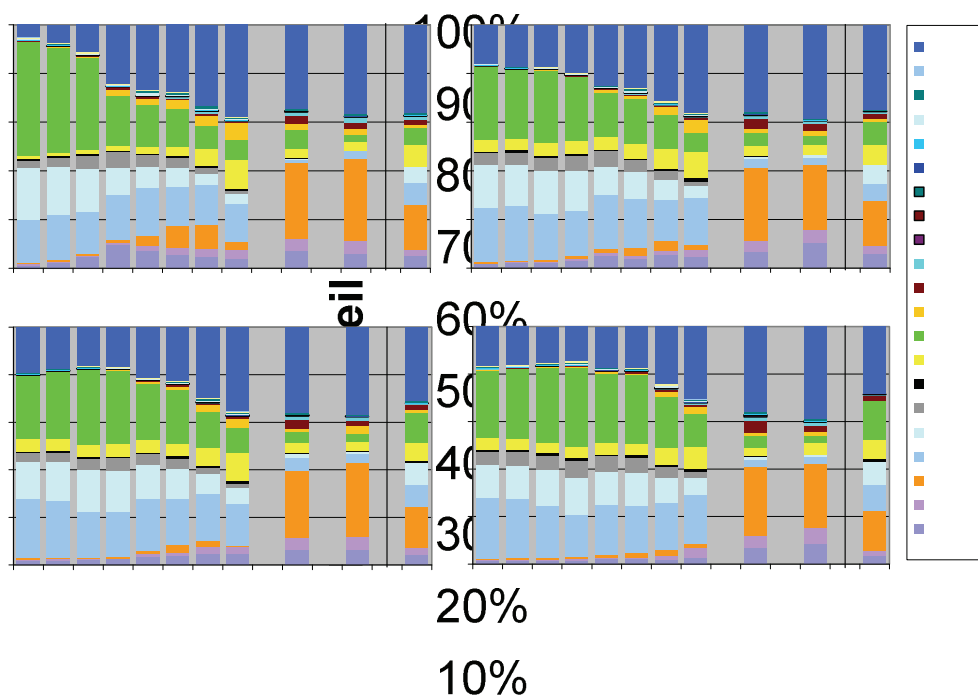


Abbildung 101 a/b: Chemische Zusammensetzung an den 4 Zügen der Vergleichsanlage (oben) und der Referenzanlage (unten). Die Fraktionen wurden beim Zyklon auf zwei reduziert. Dargestellt sind alle analysierten Elemente und der aus den Oxiden berechnete Sauerstoffanteil.

Mittlere Zusammensetzung

100%
90%
80%
70%

Anhang 10

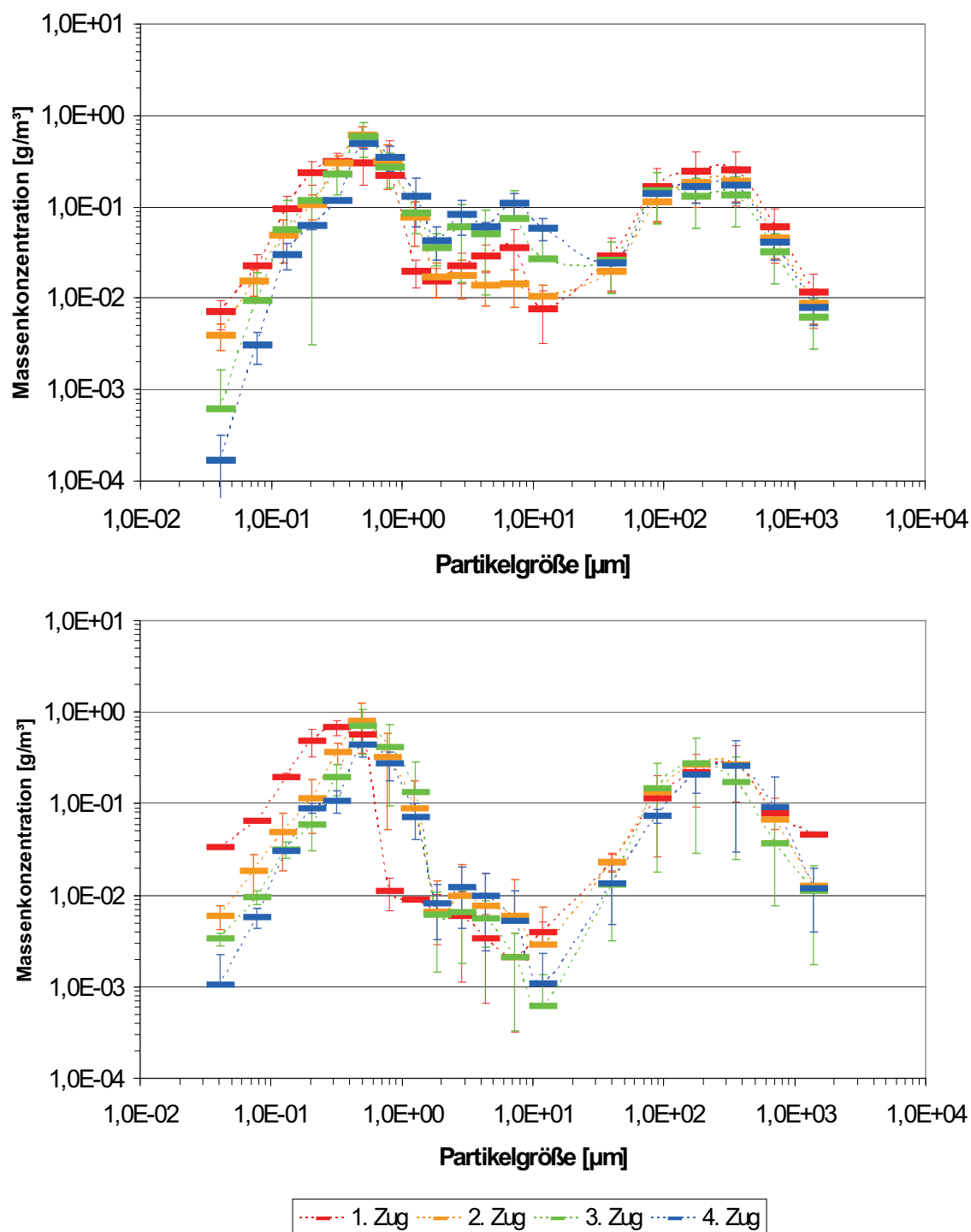


Abbildung 102: Mittlere Partikelgrößenverteilung an den 4 Zügen der Vergleichsanlage (oben) und der Referenzanlage.

Anhang 11

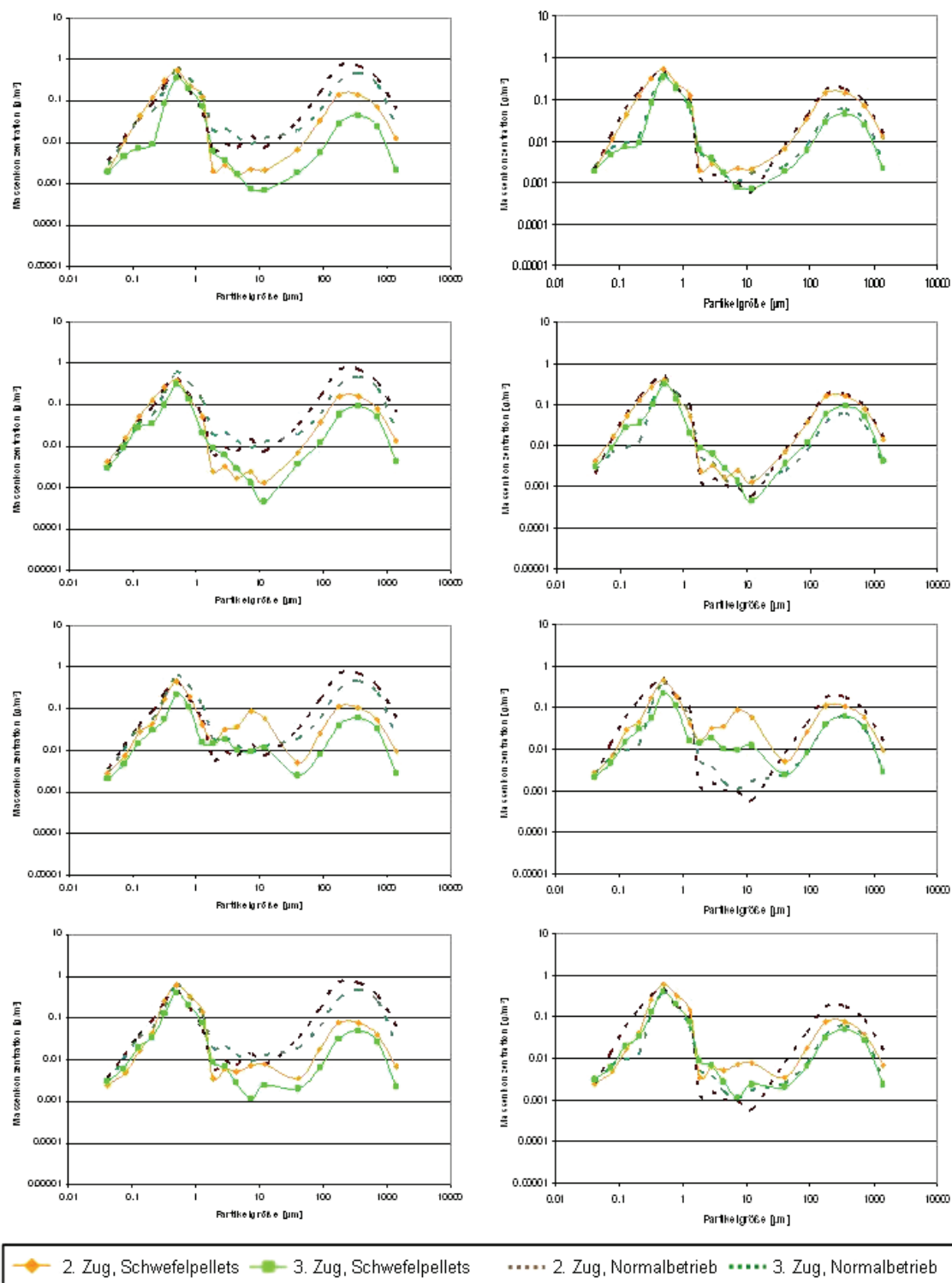


Abbildung 103: Schwefelpellets: Einzelmessungen im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (links) und der nächstgelegenen Einzelmessung des Normalbetriebes (01.08.2006, rechts)

Anhang 12

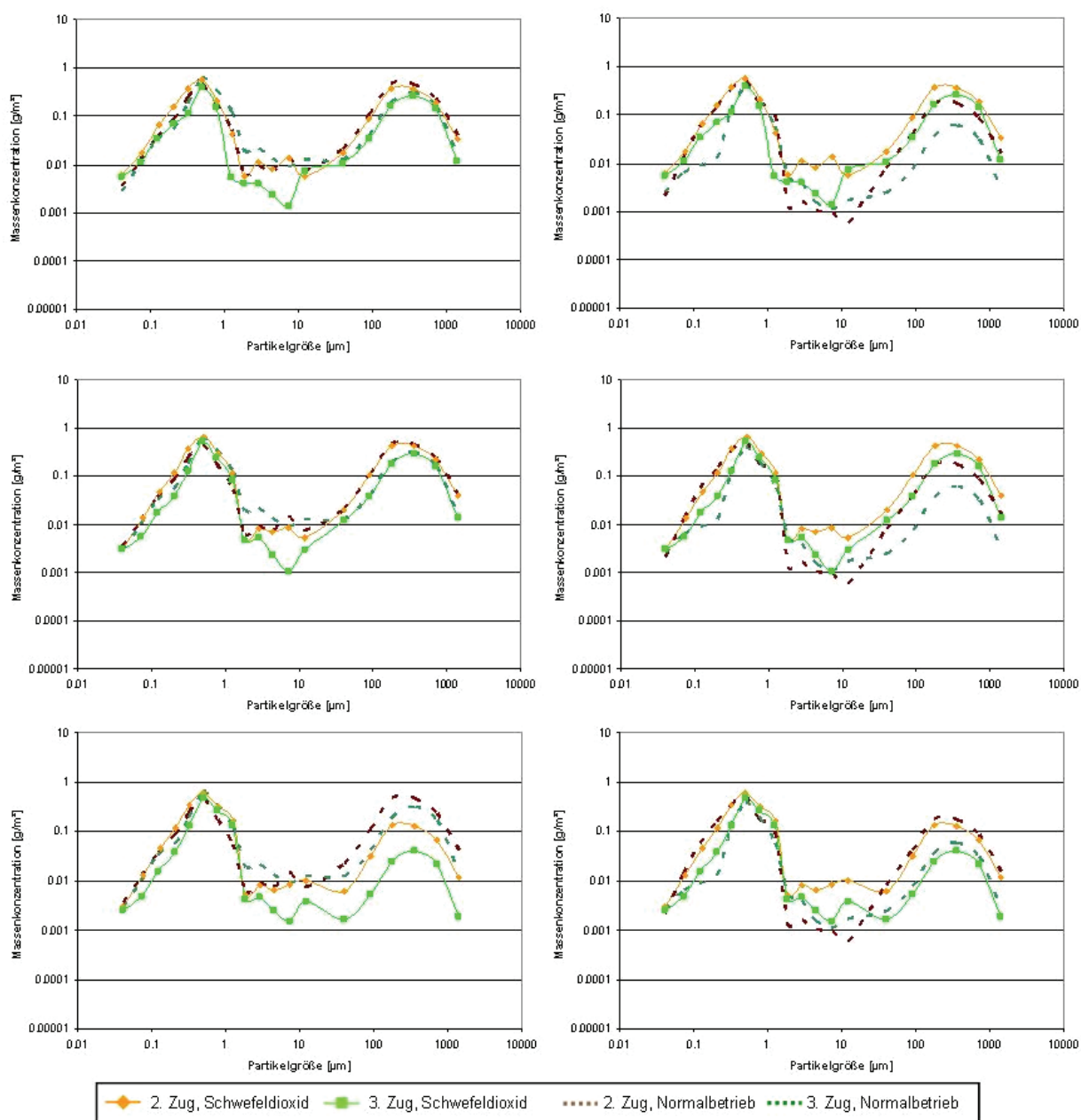


Abbildung 104: Schwefeldioxid-Zugabe ins Rauchgas. Einzelmessungen vom 03.08.2006. Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (links) und der zeitlich nächsten Einzelmessung des Normalbetriebes vom 01.08.2006 (rechts)

Anhang 13

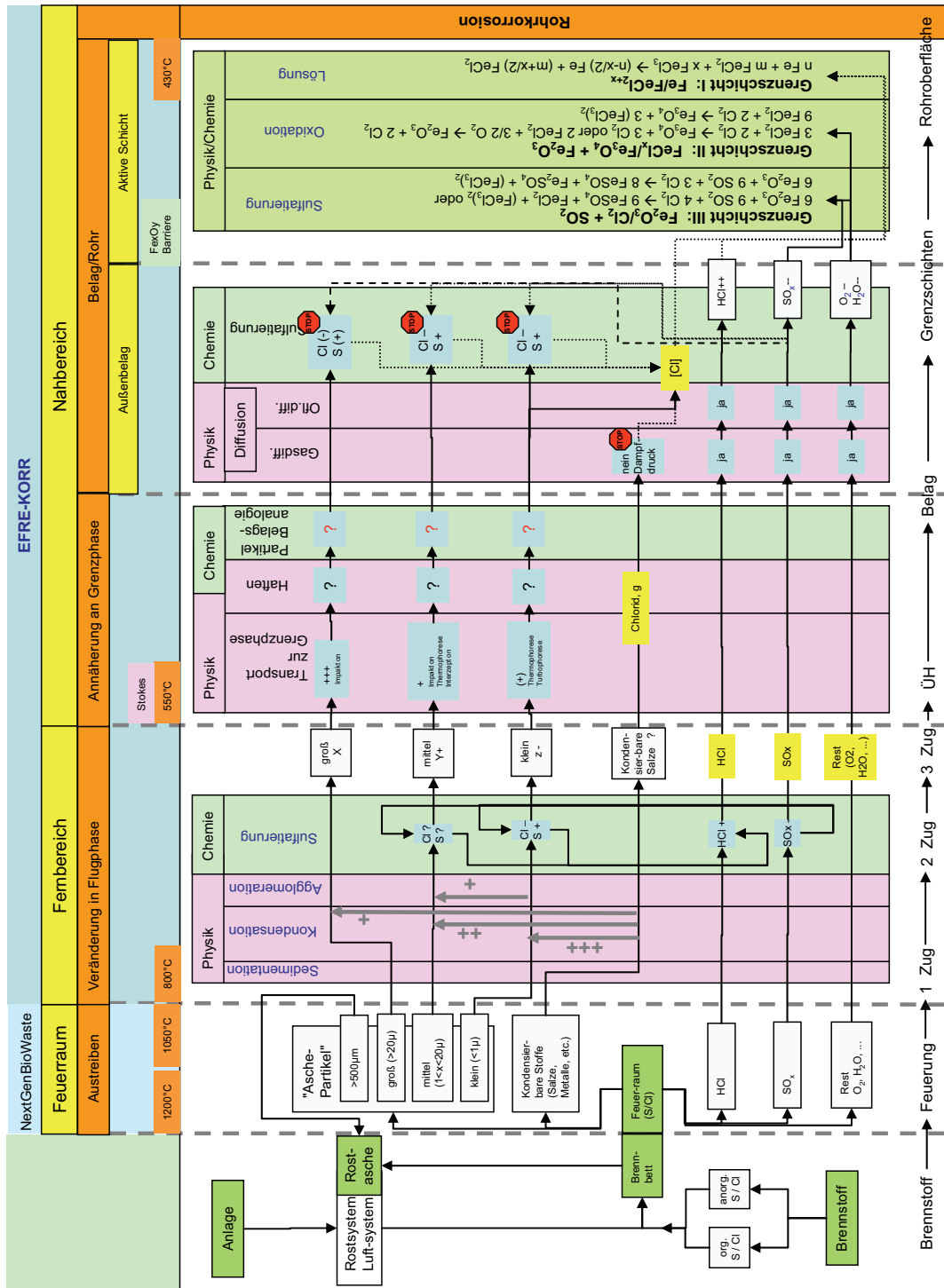


Abbildung 105: Zusammenfassende Darstellung des im Projekt-Cluster aufgestellten Korrosionsmodells

Angaben zur Person:

Angaben zur Person

Name: Deuerling
 Vornamen: Christian Frank
 Akademischer Titel: Diplomphysiker
 Familienstand: verheiratet
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Geburtsdatum: 20.01.1969
 Geburtsort: Prien

Lebenslauf:

Beruflicher Werdegang:

06/04 – 01/05 Business Development Manager (Label-/Papierindustrie)
 10/02 – 05/04 Branchenmanager (Chemische Industrie)
 07/01 – 09/02 Internationaler Vertrieb (Chemische Industrie)
 07/00 – 06/01 Produktmanager (Medizintechnik)
 11/97 – 06/00 Produktspezialist (Medizintechnik)
 10/96 – 10/97 Klinischer Spezialist (Medizintechnik)

Wissenschaftlicher Werdegang:

seit 07/08: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Ökologische Chemie des Helmholtz-Zentrum München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Zimmermann
 01/05 – 06/08 Dissertation am Institut für Ökologische Chemie des Helmholtz-Zentrum München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Zimmermann
 12/93 – 02/95 Diplomarbeit am Universitätsklinikum Regensburg (Lasermedizin)
 10/89 – 05/96 Studium der Physik an der Universität Regensburg

Schulbildung:

1980 – 1988 Gymnasien in Regensburg, Parsberg und Straubing
 1975 – 1980 Grundschulen in Regen und Pettendorf

Publikationsliste

Wissenschaftliche Publikationen

1. M. Moritz, H. Niederdellmann, P. Hering, Ch. Deuerling, R. Dammer, M. Behr: Experimental investigations of the use of an Erbium:YAG laser on TMJ-structures (first experimental results). Proc. SPIE 1984: 142-148, Advanced Laser Dentistry, 1994
2. M. Nuebler-Moritz, J. Rüschhoff, P. Hering, H. Niederdellmann, C. Deuerling, H.A. Baer, R. Dammer, M. Behr, W. Prettl, F. Hofstädter, G. Handel: Comparative investigation involving the effects of Erbium:YAG and Holmium:YAG laser radiation on temporomandibular joint tissue. Proc. ICLD, Lasers in Dentistry, Singapore, 85-90, 1994
3. M. Nuebler-Moritz, P. Hering, H. Niederdellmann, C. Deuerling, R. Dammer: In vitro application of optical transmission systems in Erbium:YAG laser temporomandibular joint surgery. Proc. SPIE 2394:236-242, Lasers in Dentistry, 1995
4. M. Moritz, H. Niederdellmann, Ch. Deuerling, P. Hering, R. Dammer, M. Behr, W. Prettl: In vitro light and scanning electron microscopic study involving Erbium:YAG laser irradiation of temporomandibular joint tissue. J Clin Laser Med Surg Vol.13, No.1, pp.23-26, 1995
5. Ch. Deuerling, M. Nübler-Moritz, P. Hering, H. Niederdellmann, W. Falkenstein, B. Rückle, W. Prettl: Transmission Systems for the Er:YAG-Laser (2,94 μm) - State of the Art. LASER '95 - Laser in der Technik & Laser '95 - Laser in der Medizin, Springer-Verlag, 1996
6. Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H., Zimmermann, R., Warnecke, R.: Gas- und Aerosoldynamik in Leerzügen von MVA. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen –Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2005
7. Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H., Zimmermann, R., Warnecke, R.: Einfluss geänderter Betriebszustände auf die Gas- und Partikelphase in Leerzügen von MVA. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2006
8. Warnecke, R.; Deuerling, C.; Haider, F.; Horn, S.; Maguhn, J.; Müller, V.; Nordsieck, H.; Waldmann, B.; Zimmermann, R.: Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in Anlagen mit belasteten Brennstoffen. VDI-Wissensforum (Hrsg.): 32. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse - Schäden in der Kraftwerkstechnik – Tagung am 25.-26. April 2006 in Würzburg. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2006
9. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Warnecke, R.: Partikel im Rauchgas: Rohgas-Analyse bei der Müllverbrennung als Basis für eine Prozesssteuerung. GIT-Labor-Fachzeitschrift, Jubiläumsausgabe 10/2006 S. 914-918, GIT-Verlag (A Wiley Company), 2006
10. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Benker, B.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Veränderung der Chlorid-Fracht durch Schwefelzugabe zur Vermeidung von Korrosion im Kessel. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2007 in Frankfurt/Main. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2007
11. Warnecke, R.; Deuerling, C.; Haider, F.; Horn, S.; Maguhn, J.; Müller, V.; Nordsieck, H.; Waldmann, B.; Zimmermann, R.: Chlorhaltige Ersatzbrennstoffe und deren Auswirkung auf den Kessel. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Technikforum – Ersatzbrennstoffe

für Industrieanlagen – Seminar am 28.-29. April 2008 in Berlin. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2008

12. Nordsieck, H.; Deuerling, C.; Warnecke, R.: Unterschied korrosionsrelevanter Frachten in den Zügen korrosionsarmer und korrosionsreicher Kessel. VDI-Wissensforum (Hrsg.): Technikforum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2008
13. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Benker, B.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Investigation of the Mechanisms of Heat Exchanger Corrosion in a Municipal Waste Incineration Plant by Analysis of the Raw Gas and Variation of Operating Parameters. In: Heat-Transfer-Engineering, in press

Präsentationen/Vorträge

1. M. Moritz, H. Niederdellmann, P. Hering, Ch. Deuerling, R. Dammer, M. Behr: Experimental investigations of the use of an Erbium:YAG laser on TMJ-structures. International Conference on Advanced Laser Dentistry, St. Petersburg, 20.06. - 23.06.94
2. M. Moritz, H. Niederdellmann, P. Hering, M. Behr, Ch. Deuerling: In vitro light and scanning electron microscopic study involving near-IR laser irradiation of temporomandibular joint tissue. 4th International Congress on Lasers in Dentistry, Singapore, 06.08. - 10.08.94
3. M. Moritz, H. Niederdellmann, P. Hering, M. Behr, C. Deuerling, R. Dammer: Effects of UV- and Near IR-Laser on TMJ-Structures (An in Vitro Investigation). XII th Congress E.A.C.M.F.S. (European Association for Cranio-Maxillo-Facial Surgery), Session 25, The Hague, The Netherlands, 06.09. - 11.09.94
4. M. Nübler-Moritz, Ch. Deuerling, H. Niederdellmann, P. Hering, W. Prettl, M. Nerlich, R. Dammer, M. Behr: Experimentelle Grundlagen zur Laseranwendung in der Kiefergelenksarthroskopie. DGL (Deutsche Gesellschaft für Laserzahnheilkunde e.V.), 4. Jahrestagung, Frankfurt/Main, 03.-05.02.95
5. M. Moritz, P. Hering, H. Niederdellmann, Ch. Deuerling: In vitro application of optical transmission systems in Erbium:YAG laser temporomandibular surgery. Lasers in Dentistry at Biomedical Optics '95, San José, 05.02. - 06.02.95
6. Ch. Deuerling, M. Nübler-Moritz, P. Hering, H. Niederdellmann, A. Fußeder: Untersuchung von diversen Lichtwellenleitern mit dem gepulsten Er:YAG-Laser (2,94 μm) für die Anwendung in der Medizin (Investigation of different light waveguides with the pulsed Er:YAG laser (2,94 μm) for medical use). Frühjahrstagung der DPG, Innsbruck, Fachverband: Quantenoptik, Themenkreis: Lasermedizin, 27.02. - 03.03.95
7. M. Nuebler-Moritz, P. Hering, H. Niederdellmann, R. Dammer, C. Deuerling: In vitro application of optical transmission systems in Erbium:YAG-laser TMJ-surgery. 45. Kongreß der deutschen Gesellschaft für Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie (DGMKG), Erfurt, 30.05.-03.06.95
8. Ch. Deuerling, M. Nübler-Moritz, P. Hering, H. Niederdellmann, W. Falkenstein, B. Rückle, W. Prettl: Transmissionssysteme für den Er:YAG-Laser (2,94 μm) - Eine Standortbestimmung (Transmission Systems for the Er:YAG-Laser (2,94 μm) - State of the Art). LASER '95 Kongress, Forschung und Technik, F: Optische Komponenten und Systeme, München, 19.06. - 23.06.95
9. B. Rah, M. Nübler-Moritz, O.W. Ullrich, Ch. Deuerling, K.H. Wrobel, A. Brawanski, H. Niederdellmann, P. Hering: Er:YAG-Laserapplikationen an porciner

und humaner Dura Mater - Eine In-Vitro-Studie. LASERmed 95, 10. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Lasermedizin, 12. internationaler Kongreß LASERmed, München, 21.06. - 23.06.95

- 10.M. Nuebler-Moritz, H.A. Baer, J.M. Loeblein, P. Hering, C. Deuerling, H. Niederdelmann, W. Prettl: Near IR-laser application on TMJ-structures (an in vitro study) Budapest, 12th Int. Conference on Oral and Maxillofacial Surgery, 28.06. - 02.07.1995

- 11.Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Gas- und Aerosol-Dynamik in Leerzügen von MVA. VDI-Wissensforum: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2005

- 12.Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Einfluss geänderter Betriebszustände auf die Gas- und Partikelphase in Leerzügen von MVA. VDI-Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2006

- 13.Warnecke, R.; Deuerling, C.; Haider, F.; Horn, S.; Maguhn, J.; Müller, V.; Nordsieck, H.; Waldmann, B.; Zimmermann, R.: Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in Anlagen mit belasteten Brennstoffen. VDI-Wissensforum: 32. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse - Schäden in der Kraftwerkstechnik – Tagung am 09.-10. Oktober 2006 in Würzburg. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2006

- 14.Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Menzel, N.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Untersuchung von Partikel- und Gasphase im Rauchgas. Arbeitskreis Prozessanalytik, GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie. 1. Jahrestagung - 20.-22.3.06 in Berlin, GDCh, Frankfurt/Main, 2006

- 15.Warnecke, R.; Deuerling, C.; Haider, F.; Horn, S.; Maguhn, J.; Müller, V.; Nordsieck, H.; Waldmann, B.; Zimmermann, R.: High Temperature Chlorine Corrosion as a Result of Incineration of Contaminated Fuel - Reasons, Mechanisms and Solutions. ICMCTF (Hrsg.): The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. – Tagung am 09.-10. April 2006 in San Diego. San Diego: ICMCTF, 2007

- 16.Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Benker, B.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Veränderung der Chlorid-Fracht durch Schwefelzugabe zur Vermeidung von Korrosion im Kessel. VDI-Wissensforum, Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2007 in Frankfurt/Main. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2007

- 17.Nordsieck, H.; Deuerling, C.; Warnecke, R.: Unterschied korrosionsrelevanter Frachten in den Zügen korrosionsarmer und korrosionsreicher Kessel. VDI-Wissensforum: Technikforum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2008

- 18.Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Benker, B.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Investigation of the Mechanisms of Heat Exchanger Corrosion in a Municipal Waste Incineration Plant by Analysis of the Raw Gas and Variation of Operating Parameters. ECI – Engineering Conference International (Hrsg.): Heat Exchanger Fouling and Cleaning 2007 – Tagung am 01.-06. Juli 2007 in Tomar, Portugal.: ECI, New York, 2007

19. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Warnecke, R.; Zimmermann, R.: Detailed particle analysis in the hot flue gas of a municipal waste incineration plant. European Aerosol Conference 2007, 9.-14. Sept. 2007, T014A026, Salzburg (Austria), 2007
20. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Warnecke, R.; Zimmermann, R.: Comparison of the hot flue gas aerosol of 2 municipal waste incineration plants exhibiting significantly different super heater corrosion rates. European Aerosol Conference 2008, 24.-29. Aug. 2008, T08A0050, Thessaloniki (Greece), 2008

Poster

1. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Reznikov, G.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Particle sampling in the hot flue gas of a municipal waste incineration plant. In: EAC – European Aerosol Conference 2005 – Conference Proceedings, Poster 373, Ref. 697, Gent, 28.08.-02.09.2005
2. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Warnecke, R.; Zimmermann, R.: On-line und Off-line Charakterisierung von Verbrennungsaerosolen. VDI-GVC FA-Sitzung, Partikelmesstechnik, 13.-14. März 2006, Clausthal-Zellerfeld, 2006
3. Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Warnecke, R.; Zimmermann, R.: Rohgas-Analyse bei der Müllverbrennung als Basis für die Prozesssteuerung. VDI-Wissensforum (Hrsg.): 23. Deutscher Flammentag –Tagung am 12.-13. September 2007 in Berlin. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2007

Selbständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass diese Dissertation selbständig und ohne Benutzung anderer als die angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus fremden Quellen direkt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die vorliegende Dissertation wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

München, den 21.04.2009

Christian Deuerling