

# **Einfluss geänderter Betriebszustände auf die Gas- und Partikelphase in Leertügen von MVA**

**Chr. Deuerling\*, Dr. J. Maguhn\*, H. Nordsieck\*\*,**

**Prof. Dr. Ralf Zimmermann \*;\*\*, Dr.-Ing. R. Warnecke**

\*: GSF, Inst. für ökologische Chemie, Neuherberg, \*\*: BIfA GmbH, Augsburg

VDI Wissensforum, Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Groß-  
feuerungsanlagen - 2006  
Würzburg, 25.-26. April 2006

## **I. Gas- und Aerosoldynamik**

### **I. 1 Korrosion unter dem Blickwinkel der Gas- und Aerosoldynamik**

Im Allgemeinen können, je nach Anlagenkonzept, drei Haupt-Korrosionszonen in MVA ausgemacht werden:

- der Übergangsbereich von Feuerfest (FF) auf die ungeschützte Rohrwand
- der Übergang vom 1. zum 2. Zug, wenn dort Schotten eingebaut sind
- der Bereich der Überhitzer (ÜH)

Im Bereich vom Übergang der FF auf die Rohrwand des ersten Zugs können Chloride erstmals aus dem Rauchgasstrom kondensieren, was zu einer hohen Konzentration von Metallchloriden in diesem Bereich führt. Durch eine Sulfatierung solcher Metallchloride entstehen chlorhaltige Gase, die durch den porösen Belag zu den Grenzschichten Belag/Korrosionsprodukte/Wandmaterial vordringen können. Der Korrosionsangriff erfolgt dann durch chlorhaltige Gase unter Bildung von Chloriden des Rohrmaterials.

In der Literatur besteht Übereinstimmung darüber, dass die wesentlichen chemischen Faktoren für die Korrosionsrate durch die Konzentration der Chloride sowohl im Rauchgas als

auch als Partikel in den Rohrablagerungen bestimmt sind. Diese sind verantwortlich für die chlorhaltigen Gase, die durch die anschließende Sulfatierung der Chloride in den Ablagerungen entstehen und für das Auftreten von Schmelzen in den Belägen.

Die Korrosion wird durch staubhaltige Rauchgase verursacht, deren Korrosivität regional und saisonal mit der Müllzusammensetzung schwankt. Den Partikeln kommt eine entscheidende Bedeutung beim Korrosionsgeschehen in Müllverbrennungsanlagen zu. Zum Einen sind sie die Träger reaktiver Verbindungen wie z.B. Schwermetalle, Salze, etc., zum Anderen führt ihre Abscheidung auf den Wärmetauscherrohren zur Bildung von Belägen (ergänzt von Kondensationen aus der Gasphase), die ihrerseits zu verstärkter Korrosion führen können.

Obwohl Korrosionsvorgänge unter wissenschaftlichen Aspekten bereits lange gründlich untersucht und z. T. auch gut verstanden sind, ist die erfolgreiche Übertragung auf die sehr komplexen Verhältnisse in MVA bisher nicht gelungen. Die bekannten Einzelmechanismen verschiedener Korrosionsvorgänge können im MVA-Betrieb nicht gezielt gehemmt werden, da das Zusammenwirken von reaktiven Bestandteilen im Rauchgas, bereits gebildeten Reaktionsprodukten an den Kesselwänden und Betriebszuständen der Anlage zu kompliziert ist, um mit singulären Ursache-Wirkungs-Ketten erfasst werden zu können.

Nach heutigem Kenntnisstand wird die Korrosion hauptsächlich durch Substanzen mit hohem Chlor-, Schwermetall-, und Alkalimetallanteil verursacht, die zu hohen Gehalten von Chlorwasserstoff und Metallverbindungen im Rauchgas, in den Rauchgaspartikeln und schließlich in den Rohrbelägen führen. Dabei erfolgt die Abscheidung dieser Substanzen auf den korrosionsgefährdeten Oberflächen nicht nur direkt aus der Gasphase, sondern auch durch Rauchgaspartikel, auf denen sich diese Substanzen abscheiden und die sich, eventuell nach anschließender chemischer Umsetzung, dann auf den Rohrwänden der verschiedenen Bereiche ablagern. In den Belägen und, abhängig von Flugweg und Temperaturbereich teilweise auch im Flugstrom, erfolgt eine fortschreitende Sulfatierung der Chloride.

Es ist bisher nicht bekannt, wie sich veränderte Betriebsbedingungen auf die größenabhängige Zusammensetzung der Partikel auswirken. Die Untersuchungen sollen zeigen, wie sich die physikalischen (Anzahl, Größenverteilung) und chemischen (Zusammensetzung) Eigenschaften der Partikel entlang des Rauchgasweges ändern.

Eine umfassende Charakterisierung der Partikel auf dem Weg vom Feuerraum bis zum Ort des Korrosionsgeschehens ist nötig, um zu verstehen, an welcher Stelle Primärmaßnahmen zur gezielten Korrosionsreduzierung im Betrieb einsetzen können. Weiterhin müssen die Einflüsse potenzieller Prozessänderungen (Primärmaßnahmen) auf die Partikelphase erfasst werden, um langfristige Wirkungen abzuschätzen.

## I.2 Grundlagen zur Veränderungen der Gas- und Partikelphase in den Leerzügen von MVA

Das Gemisch von Verbrennungsluft und aus dem Brennbett freigesetzten Partikeln und Gasen reagiert im Feuerraum weitgehend ab. Durch Mischen des Verbrennungsgases und durch Regelung der Feuerlage wird angestrebt, dass nach dem Feuerraum möglichst homogene Verhältnisse herrschen. Dennoch verändern sich sowohl die Gas- als auch die Partikelphase nicht nur zeitlich in Abhängigkeit von der Freisetzung aus dem Brennbett, sondern es sind auch räumliche Veränderungen im weiteren Verlauf des Kessels zu erwarten. Diese gehen hauptsächlich darauf zurück, dass sich die Lage der verschiedenen chemischen und physikalischen Gleichgewichte zwischen Bestandteilen des Verbrennungsgases in Abhängigkeit von der Temperatur verändern.

Bei den hohen Temperaturen des Verbrennungsaerosols am Ende des Feuerraums sind beispielsweise viele Alkali- und einige Schwermetallsalze gasförmig. Mit sinkender Temperatur sinken die Dampfdrücke dieser Bestandteile, so dass in Abhängigkeit von der Temperatur Anteile der Salze kondensieren bzw. desublimieren. Dabei kann es durch Nukleation zur Neubildung von Partikeln kommen, überwiegend findet jedoch eine Kondensation bzw. Desublimation an vorhandenen Partikeln oder Kondensationskernen statt. Abbildung 1 zeigt beispielhaft den nach thermodynamischen Berechnungen gasförmigen Anteil von Natrium in einem Verbrennungsgas.

Derartige Berechnungen zeigen, dass im Gleichgewicht bei Temperaturen um 700°C zwar über 90% der Alkalisalze auskondensiert sind, einige Prozent des Gesamtgehalts aber noch gasförmig vorliegen. Im Fall von Übersättigung kann dieser Anteil noch höher sein und für Schwermetallhalogenide wie  $ZnCl_2$  und  $PbCl_2$  können bei dieser Temperatur aufgrund des höheren Dampfdrucks nochmals höhere Anteile dampfförmig vorliegen.

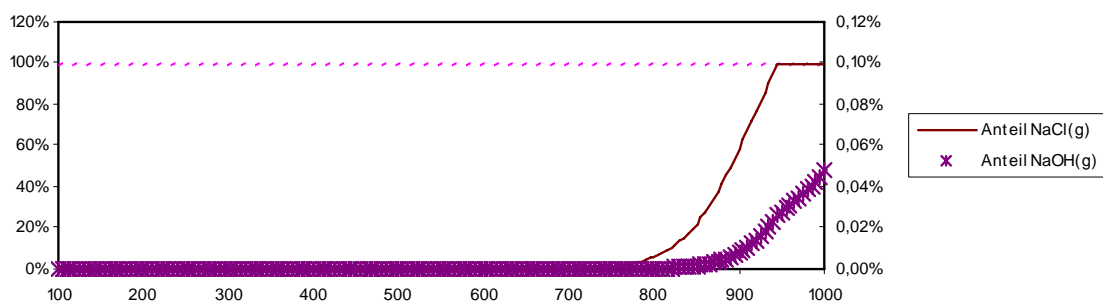


Abbildung 1: Gleichgewichtsanteile von gasförmigem NaCl und NaOH am gesamten Natriumgehalt eines Verbrennungsgases in Abhängigkeit von der Temperatur (berechnet mit FACTSAGE, 8%  $O_2$ , 15%  $H_2O$ , 2000  $mg/m^3$  HCl, 1  $g/m^3$  NaCl)

Chemische Reaktionen in der Gasphase laufen teilweise nur langsam ab. Daher stellen sich die Gleichgewichte zwischen  $SO_2$ ;  $O_2$  und  $SO_3$  und zwischen HCl;  $O_2$  und  $Cl_2$  nur langsam ein. Abbildung 2 zeigt die Lage der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Schwefelspezies im (staubfreien) Verbrennungsgas. Nach Gleichgewichtslage wäre am Ende der Leerzüge überwiegend  $SO_3$  zu erwarten, was aber in der Regel nicht beobachtet wird.

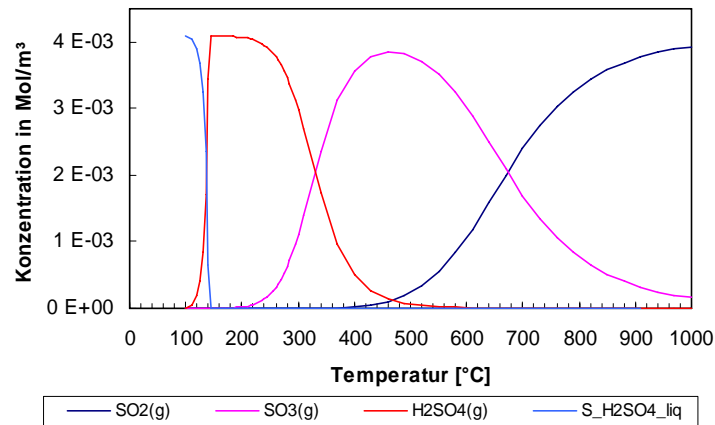


Abbildung 2: Lage der Gleichgewichte zwischen Sauerstoff, Wasser, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> (berechnet mit FACTSAGE, 8%O<sub>2</sub>, 15% H<sub>2</sub>O, 300 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>)

Ebenso wie die Gleichgewichte innerhalb der Gasphase stellen sich auch chemische Gleichgewichte zwischen Gas- und Partikelphase nicht spontan ein. Ein Beispiel ist hier die Sulfatierung chloridischer Partikel, die thermodynamisch gesehen bei 700°C praktisch abgeschlossen sein sollte. Sofern die Reaktionszeiten ausreichen (z.B. während einer Gasprobenahme für auf einem Filter abgeschiedene Partikel) findet im Gegensatz zum Flugstrom im Kessel weitgehende Einstellung des Gleichgewichts statt. Dies führt vielfach zu merklichen Verfälschungen von Messungen.

Die Veränderungen der Gaszusammensetzung spiegeln daher nicht nur die Unterschiede in der Freisetzung wider, sondern auch Unterschiede in der Geschwindigkeit der Einstellung von Gleichgewichten.

## II. Hochtemperatur-Probenahme

### II.1 Hürden bei der Umsetzung einer artefaktfreien Probenahme

Die artefaktarme Probenahme im Bereich 700-1100°C stellt eine schwierige Aufgabe dar. Im folgenden sind die wesentlichen Gesichtspunkte gelistet, die bei der Probenahme berücksichtigt werden müssen:

- Partikelphase: Breite Verteilung von Partikelgröße und -aufbau
  - Inhomogene chemische Zusammensetzung
  - Räumliche Inhomogenität der Zusammensetzung
- Zeitliche Veränderungen in der Zusammensetzung
  - Instabilität der zu untersuchenden Partikel und Gase, Veränderung durch Kondensation, Agglomeration, chemische Reaktionen
  - Verluste von Partikeln (Impaktion, Thermophorese, Turbophorese)
  - Neuentstehung (bei Abkühlung, durch Ablösen von Wandungen)
- Sonstige:
  - Hohe Staubbiladung des Rauchgases
  - Begrenzte Zugangsmöglichkeit zu den Zügen
  - Hohe Temperaturen im 1. Zug

## II.2 Methoden der Hochtemperatur-Probenahme

Eine entscheidende Voraussetzung für die valide Analyse sowohl der Partikel- als auch der Gasphase im heißen Rauchgas einer MVA ist eine Probenahme, die die zu analysierende Probe möglichst unverändert den Analysegeräten zuführt oder aber eine Bewertung der Veränderungen während der Probenahme zulässt. In Abbildung 1 sind die prinzipiellen Möglichkeiten für eine Hochtemperatur-Probenahme dargestellt.

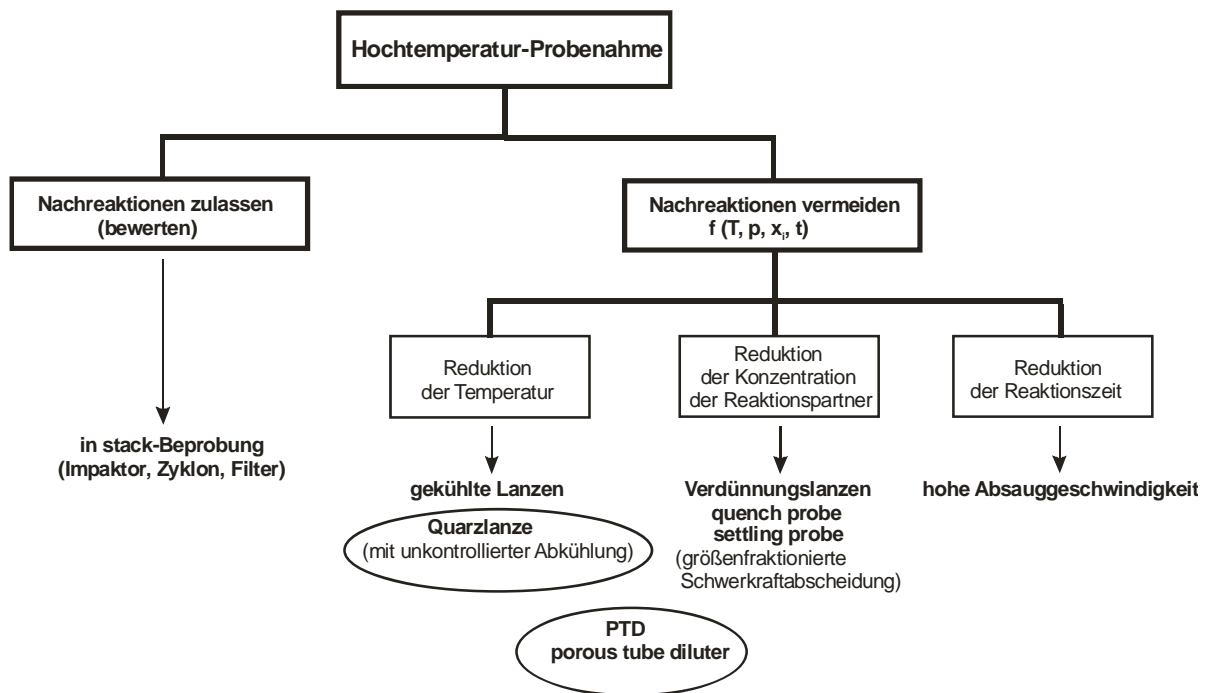


Abbildung 3: Prinzipielle Klassifizierung von Methoden zur Hochtemperatur-Probenahme

### II.2.1 Zulassen von Nachreaktionen

#### *In stack-Beprobung*

##### a) **Kaskadenimpaktor (z. B. Andersen-Impaktor)**

###### *Vorteile:*

- In situ-Beprobung ohne Abkühlung,
- Partikelgrößenverteilung,
- Chemische Analyse (offline),
- Etablierte Methode

###### *Nachteile:*

- Temperaturlimit bei etwa 400-450 °C,
- blow on / blow off,
- Nachreaktionen während der Beprobung sowie beim Abkühlen → chemische Veränderungen,
- Mittelung über kurze Zeit,
- Wenig Aussagen über zeitliche Fluktuationen,
- Platzbedarf

**b) Zyklonkaskade**

*Vorteile:*

- In situ-Beprobung ohne Abkühlung,
- Partikelgrößenverteilung,
- Chemische Analyse (offline),
- Etablierte Methode

*Nachteile:*

- Temperaturlimit bei 600 °C,
- max. 3 Partikelklassen,
- blow on / blow off,
- Nachreaktionen → chemische Veränderungen,
- Mittelung über kurze Zeit,
- Wenig Aussagen über zeitliche Fluktuationen,
- Platzbedarf

**c) Filter**

*Vorteile:*

- In situ-Beprobung,
- Chemische Analyse (offline)

*Nachteile:*

- Größenverteilung nur bei Kurzzeitprobenahmen und nur sehr aufwändig auswertbar (Mikroskopie),
- blow on / blow off,
- Nachreaktionen → chemische Veränderungen,
- Mittelung über (sehr) kurze Zeit,
- Wenig Aussagen über zeitliche Fluktuationen

**d) Cooled grid collector**

Sammlung von Einzelpartikeln für SEM

*Vorteile:*

- In situ-Beprobung,
- Chemische Analyse (offline) mit EDX

*Nachteile:*

- Größenverteilung nur aufwändig auswertbar,
- Oberhalb 1 µm starker Abfall der Abscheideeffizienz,
- Mittelung über sehr kurze Zeit (Sekunden),
- Keine Aussagen über zeitliche Fluktuationen,
- Nachreaktionen → chemische Veränderungen (gering)

## **II.2.2 Verminderung von Nachreaktionen**

**A) Reduktion der Temperatur**

**Gekühlte Lanze** (kontrolliert, unkontrolliert)

*Vorteile:*

- Einfache Handhabung,
- Leichter Austausch,
- Anschluss von Online- sowie Offline-Messeinrichtungen

*Nachteile:*

- Nachreaktionen (Kondensation, Agglomeration, Thermophorese, chemische Reaktionen),
- Hohe Partikelkonzentration am Ausgang

**B) *Reduktion von Temperatur und Konzentration (Verdünnung)***

**a) **Quench probe****

*Vorteile:*

- Einfache Handhabung,
- Anschluss von Online- sowie Offline-Messeinrichtungen,
- Weitgehende Vermeidung von Nachreaktionen sowohl chemisch als auch partikelbezogen

*Nachteil:*

- Abscheidung durch Thermophorese (für Partikel  $< 1 \mu\text{m}$ )

**b) **Axial Diluter (ähnlich (a) )****

*Vorteile:*

- Einfache Handhabung,
- Anschluss von Online- sowie Offline-Messeinrichtungen,
- Weitgehende Vermeidung von Nachreaktionen sowohl chemisch als auch partikelbezogen

*Nachteil:*

- Abscheidung durch Thermophorese (für Partikel  $< 1 \mu\text{m}$ )

**c) **Porous Tube Diluter (PTD)****

*Vorteile:*

- Anschluss von Online- sowie Offline-Messeinrichtungen,
- Weitgehende Vermeidung von Nachreaktionen sowohl chemisch als auch partikelbezogen,
- Verringerung von Wandablagerungen durch Thermophorese

*Nachteil:*

- Aufwändiger Aufbau und Regelung von Kühlung und Verdünnung

**d) **Settling probe (fraktionierte Schwerkraftabscheidung)****

*Vorteile:*

- Chemische Analyse (offline),
- Weitgehende Vermeidung von Nachreaktionen sowohl chemisch als auch partikelbezogen

*Nachteile:*

- Grobe Größenverteilung,
- Mittelung über kurze Zeit,
- Wenig Aussagen über zeitliche Fluktuationen

### II.3 Probenahmesonde mit Porous Tube Diluter

Aufbauend auf den Erfahrungen mit Hochtemperaturprobenahmesonden an der GSF wurde eine artefaktminimierende Probenahmesonde für Aerosole konstruiert, die für Probenahmen bei Temperaturen bis 1000°C eingesetzt wurde.

Eine direkte Online-Analyse der Partikel im Rauchgas ist aufgrund der hohen Temperatur sowie der hohen Partikelkonzentration nicht möglich. Aus diesem Grund muss bei der Probenahme das heiße Probengas zunächst abgekühlt werden. Für die Untersuchung mit on-line Partikelanalysegeräten ist zudem eine Verdünnung erforderlich.

Die Abkühlung des entnommenen Rauchgasteilstromes führt jedoch zu einer Veränderung seiner Zusammensetzung durch Kondensation von Substanzen, die bei der Probenahmetemperatur gasförmig sind, bei 300°C aber kondensiert vorliegen (z.B. Schwermetallsalze wie  $\text{PbCl}_2$ ). Die möglichen Folgen einer Abkühlung sind die Neubildung ultrafeiner Partikel durch Nukleation, die Kondensation gasförmiger Verbindungen auf vorhandenen Partikeln und die Veränderung durch chemische Reaktionen aufgrund von Gleichgewichtsverschiebungen.

Die hohe Dynamik von Partikelbildungs- und -wachstumsprozessen im heißen Rauchgas setzt sich während der Verweilzeit des Probengases in der Sonde fort, so dass auch bei gleich bleibender Temperatur eine Veränderung der Probe zu beobachten sein wird. Dabei führen vor allem Agglomerationsprozesse zur Veränderung der Partikelgrößenverteilung. Des Weiteren sind so genannte „Wandeffekte“ zu berücksichtigen, die zur Abscheidung insbesondere von Feinpartikeln durch Diffusion und Thermophorese führen und die Schwerkraftabscheidung von größeren Partikeln. Aus diesen Gründen wird die schließlich analysierte Probe der „Realität“ im Kessel nur näherungsweise entsprechen können. Zur Minimierung dieser Veränderungen wurde ein Probenahmesystem ausgewählt und weiterentwickelt, das die oben genannten Veränderungsprozesse minimiert.

Ausgehend von einer einfachen Quarzglaslanze, in der alle oben genannten Veränderungsprozesse unkontrolliert ablaufen können, wurde versucht, diese Prozesse in einer neuen Sonde zurückzudrängen. Ausgewählt wurde zu diesem Zweck das Konzept eines Porous Tube Diluters (PTD), in dem die angesaugte Probe in einem porösen Rohr möglichst frühzeitig verdünnt und abgekühlt wird. Durch die Verdünnung der Probe mit partikelfreier Druckluft wird der Partialdruck mittelflüchtiger Verbindungen herabgesetzt, so dass deren Kondensation verhindert wird. Durch die Verdünnung wird gleichzeitig die Konzentration der Partikel vermindert, was zu einer Verzögerung von Agglomerationseffekten führt. Durch den Einstrom der Verdünnungsluft durch die Wand des porösen Rohrs wird des Weiteren die Abscheidung von Partikeln an der Rohrwand minimiert. In Abbildung 4 ist die PTD-Lanze (Gesamtlänge ca. 140cm) im Detail dargestellt.

Das Probegas wird gleich bei der Abkühlung verdünnt, so dass der Taupunkt der relevanten Probegas-Komponenten noch sicher überschritten bleibt.

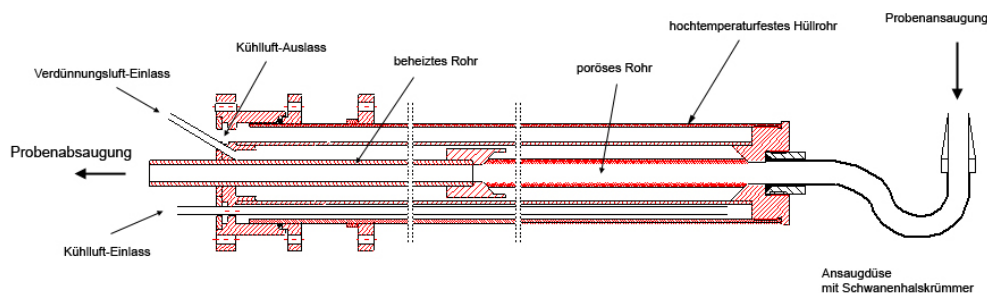


Abbildung 4: PTD-Lanze (Probenahme-Sonde)



## II.4 Probenahme-System:

Für die Analytik der Partikelphase sind zum einen die physikalischen Eigenschaften des Aerosolensembles (Partikelgrößenverteilung), zum anderen die Aufklärung der chemischen Zusammensetzung die vorherrschenden Fragestellungen. Die verschiedenen Partikelgrößenbereiche werden dabei aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften je nach Größe an verschiedenen Stellen der Probenahme abgeschieden bzw. den für diese Partikelgrößen geeigneten Analysegeräten direkt zugeführt. Grobe Partikel mit Durchmessern größer als  $20\ \mu\text{m}$  werden in einem Zyklon aufgefangen und können als Gesamtprobe chemisch analysiert werden. Partikel mit Durchmessern unter  $20\ \mu\text{m}$  passieren die Probenahme und werden nachfolgend in den verschiedenen Analysegeräten auf ihre Eigenschaften hin untersucht.

Das Probegas wird hinter einem  $180^\circ$ -Edelstahl-Umlenkbogen über einen konzentrischen, isokinetischen Teiler (angepasste Durchmesser der Düse) in zwei Teilströme geteilt (s. Abb. 5 und 9):

Der für die Partikelanalyse bestimmte Teilstrom wird in einem zweistufigen Ejektor-Verdünner (je um 1:10) insgesamt um den Faktor 100 verdünnt. Die erste Ejektor-Stufe ist auf  $300^\circ\text{C}$  geheizt, erst in der zweiten Ejektorstufe erfolgt die Abkühlung auf unter  $100^\circ\text{C}$ , 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.

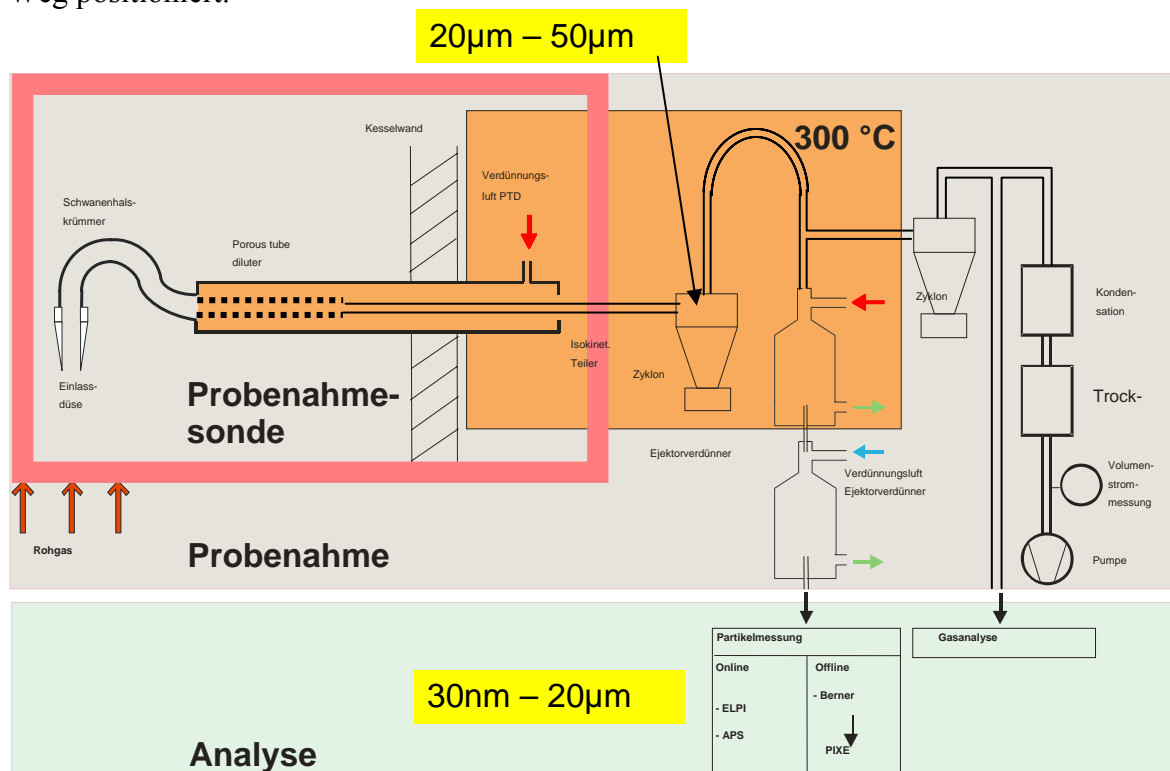


Abbildung 5: Schema des Probenahme-Systems

Im Gas-Analyse-Zweig wird das Gas nach einem Grobpartikel-Abscheider zur Gasuntersuchung geleitet. Zur Kontrolle und Regelung des Verdünnungsverhältnisses wird der CO<sub>2</sub>-Gehalt des verdünnten Gases mit dem CO<sub>2</sub>-Gehalt eines konventionell unverdünnt abgesaugten Teilgasstrom verglichen.

## **II.5 Partikelklassierung**

Mit Hilfe standardisierter Methoden können sowohl die Anzahlkonzentration als auch die Größenverteilung von Partikeln zeitlich hoch aufgelöst im Rauchgas online sowie die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Korngröße ermittelt werden. Dies ist insofern von großer Bedeutung für die Bewertung von Partikelablagerungen im Kessel, als sowohl die Abscheideeigenschaften als auch die Zusammensetzung der Partikel im Verbrennungsaerosol stark abhängig sind von der Partikelgröße.

Ultrafeine Partikel (< 100nm) werden direkt bei der Verbrennung aus gasförmigen Vorläufern gebildet (Primärpartikel). Dies sind vor allem entweder Rußkerne oder Salze (Chloride, Sulfate). Aufgrund ihrer hohen Mobilität werden diese Partikel quasi nicht abgelagert. Teilchen oberhalb 1µm impaktieren hingegen zu einem hohen Prozentsatz auf Hindernissen im Strömungskanal. Im Größenbereich oberhalb 1µm finden sich vorwiegend aus dem Brennbett ausgetragene Ascheteilchen (vor allem Oxide, Silikate etc.). Daher muss der Arbeitsbereich der einzusetzenden Methoden den Größenbereich von < 100 nm bis 10µm abdecken. Größere Partikel werden mit Hilfe des Vorabscheiders beprobt.

### **II.5.1 Impaktoren:**

Probeluft wird durch eine Düse mit hoher Geschwindigkeit auf eine Impaktionsplatte geleitet. Dort werden die Partikel entsprechend der Korngröße über ihre Trägheit abgeschieden, während die Luft mit nicht abgeschiedenen (feineren) Staubfraktionen seitlich abgeführt wird. Bei abnehmenden Düsendurchmessern in hintereinander geschalteten Stufen eines „Kaskaden-Impaktors“ gelingt die nach Korngrößen getrennte Abscheidung.

### **II.5.2 Eingesetzte Impaktor-Varianten:**

#### **A) Berner-Impaktor**

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



Abbildung 6: Berner-Impaktor: Hülse (links), Impaktorkaskade in der Montage-Vorrichtung (rechts daneben) und einzelne Impaktorstufen und Distanzringe (rechts)

**B) ELPI (Electronic Low Pressure Impactor)**

- Auflösung: 12 Stufen
- Partikelgröße: 30nm – 10µm
- Ansaugparameter: 30 l/min, 100mbar
- Echtzeit-Anzahlmessung
- Ermittlung der Partikelfraktionen-Masse und -Chemie möglich



Abbildung 7: Electronic Low Pressure Impactor (Dekati Oy, Tampere) und Foto von beladenen Impaktionsplatten

Im ELPI werden Partikel bis zu unteren Durchmessern von 30 nm in insgesamt 12 Größenbereichen zwischen 30 nm und 10 µm aufgrund ihrer Trägheit abgeschieden. Da die Partikel vor Eintritt in den Impaktor über eine Coronaentladung elektrisch aufgeladen werden, kann durch die direkte Bestimmung der auf den einzelnen Impaktionsstufen abgeschiedenen Ladung eine Größenbestimmung online erfolgen. Vorteil des ELPI ist zusätzlich, dass die über längere Messzeiten auf den Stufen gesammelten Partikelgrößenfraktionen zusätzlich noch einer chemischen Analytik zugeführt werden können.

**II.5.2 APS (Aerodynamic Particle Sizer, TSI, USA)**

- (Aerodynamic Particle Sizer, TSI, USA)
- On-line Anzahlmessung

- ❑ Messprinzip:  
Beschleunigung durch kritische Düse und Flugzeit-Messung der Partikel
- ❑ Aerodynamischer Durchmesser
- ❑ Messbereich: 800 nm – 20 µm

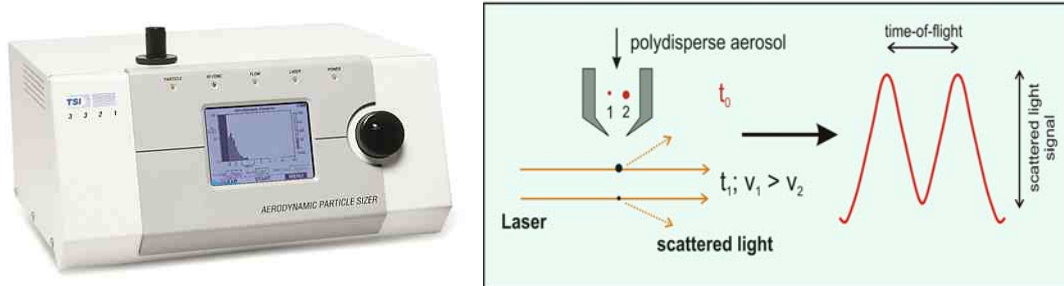


Abb. 8: APS (Aerodynamic Particle Sizer, TSI) und Messprinzip

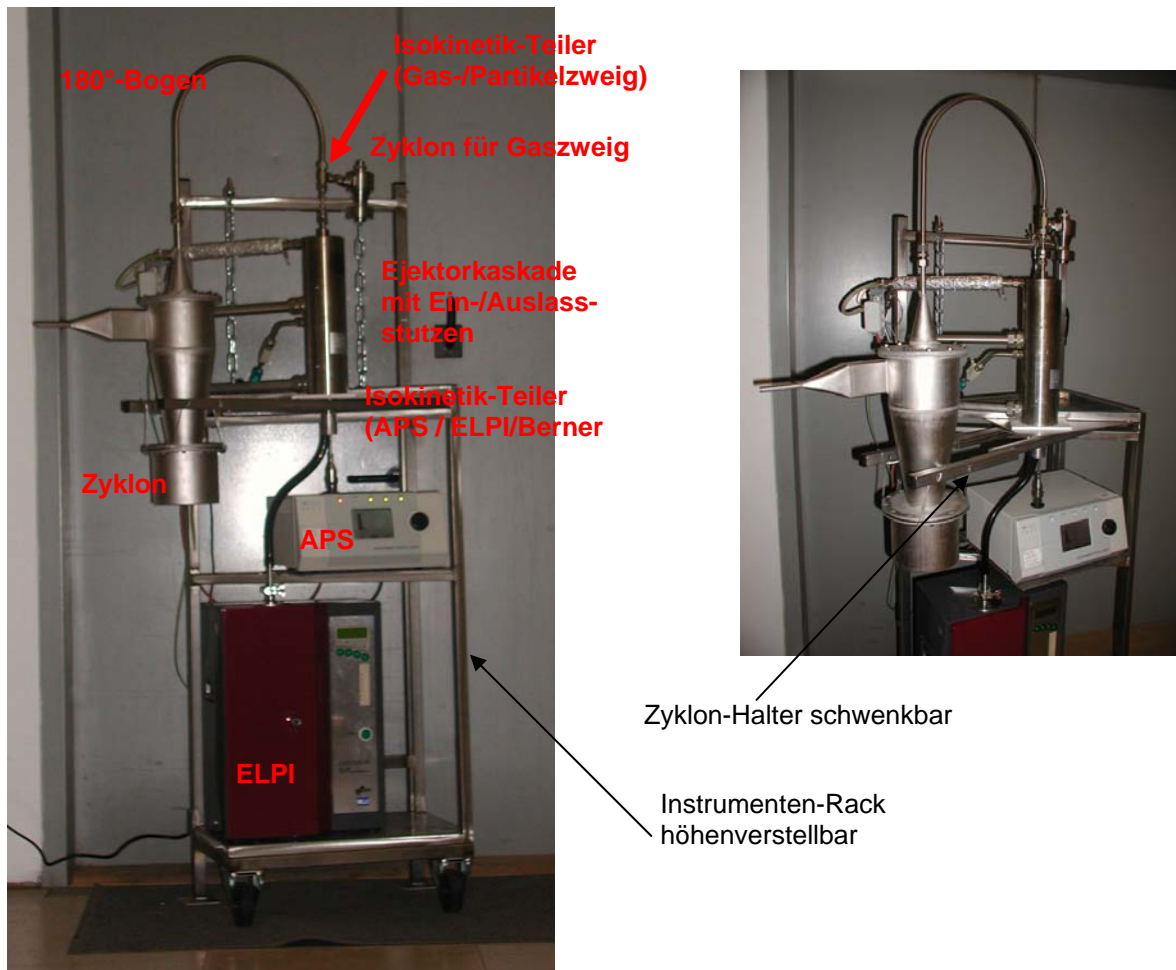


Abb. 9: Fotos des Roh-Messaufbaus (unverkleidet, ohne Gasanalysenzweig)

## II.6 Partikelanalyse

### **II.6.1 PIXE (Induzierte Röntgenemission mit hochenergetischen Protonen)**

Bei der PIXE wird die Probe mit hochenergetischen Protonen bestrahlt. Dadurch werden die Atome in der Probe zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Bei niederenergetischen Protonen ist der Wirkungsquerschnitt zur Anregung der K-Übergänge von schwereren Elementen zu klein, so dass diese durch ihre L-Linien nachgewiesen werden. Bei hochenergetischen Protonen werden auch die K-Übergänge angeregt. Das tiefere Eindringen von hochenergetischen Protonen und die Anregung der höherenergetischen (und schwächer absorbierten) K-Linien ermöglicht eine zerstörungsfreie Elementanalyse in tiefen Schichten.

### **II.6.2 Sonstige Methoden, Partikelphase:**

- SEM/EDX
- Sequentieller Aufschluss mit anschließender
- IC (Ionen-Chromatographie);
- ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektrometrie)

### **II.6.3 Sonstige Methoden, Gasphase:**

- Teilstromentnahme – Absorption – IC
- FT-IR – Gasanalysator

## **III. Ergebnisse**

### III. 1. Normaler Betriebszustand

#### **III. 1.1. Örtliche Variabilität der größenfraktionierten Partikelzahl im 1.-3. Zug**

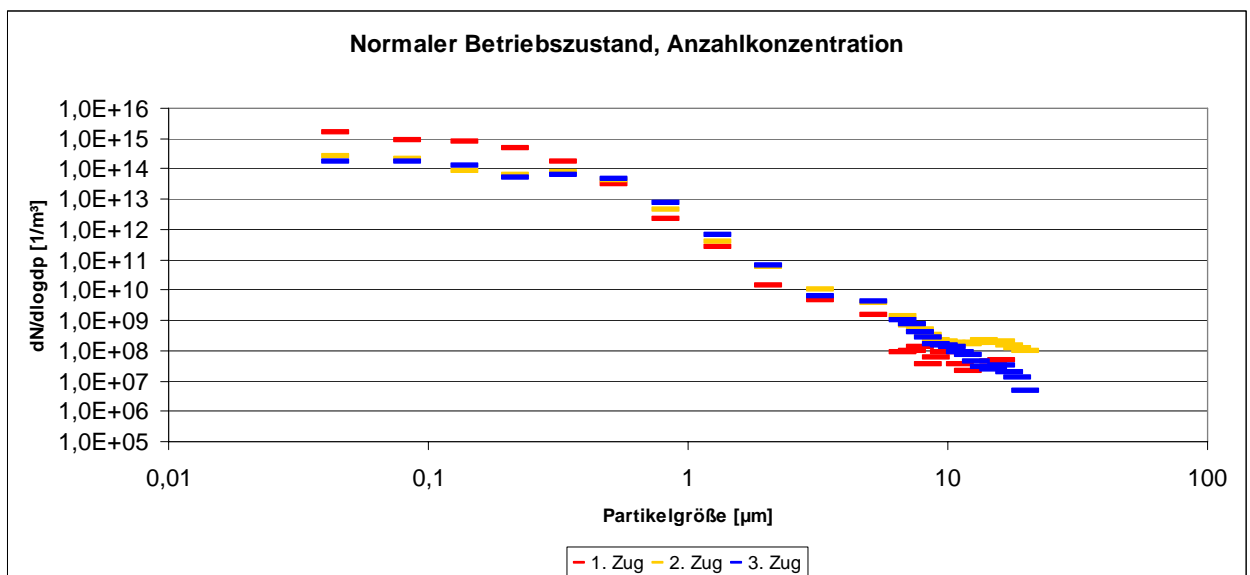


Abb. 10: Örtliche Variabilität der größenfraktionierten Partikelzahl im 1.-3. Zug: ELPI- und APS-Messungen der drei Züge (Mittelwerte).

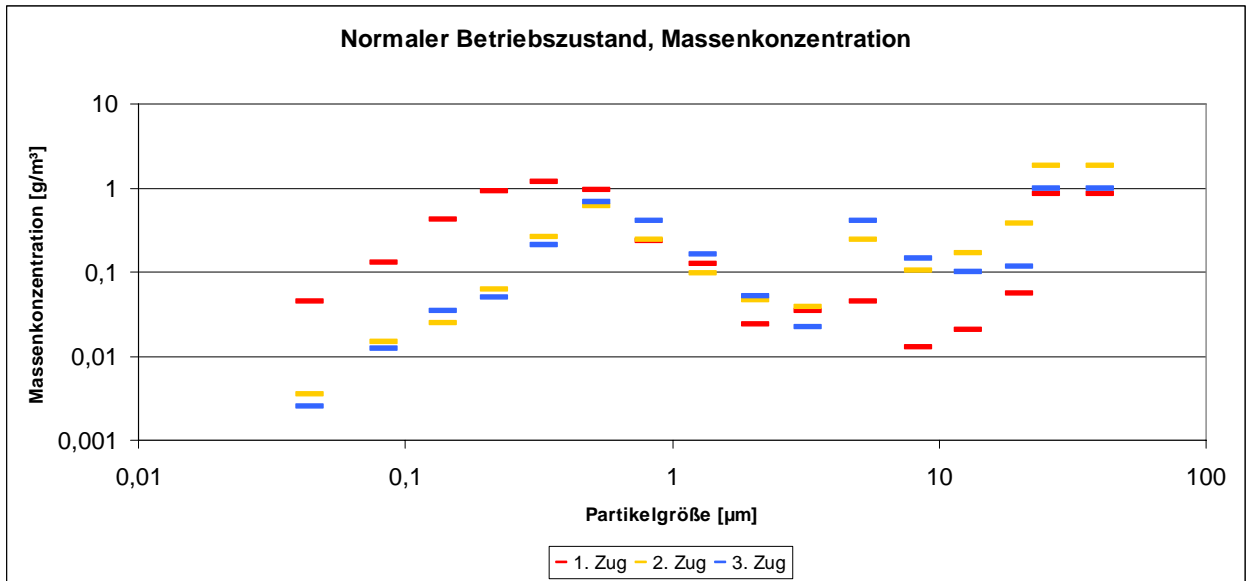


Abb. 11: Örtliche Variabilität der größenfraktionierten Partikelzahl im 1.-3. Zug: Dargestellt sind die Mittelwerte aus den ELPI- und APS-Messungen der drei Züge, sowie auf die Breite von 20-50 $\mu\text{m}$  verteilt, der Inhalt von Hauptzylon und Einlasskrümmer (letzte beiden Punkte).

→ Innerhalb der Partikel <10  $\mu\text{m}$  Verschiebung des Maximums der Massenverteilung zu größeren Partikeln im Verlauf des Kessels

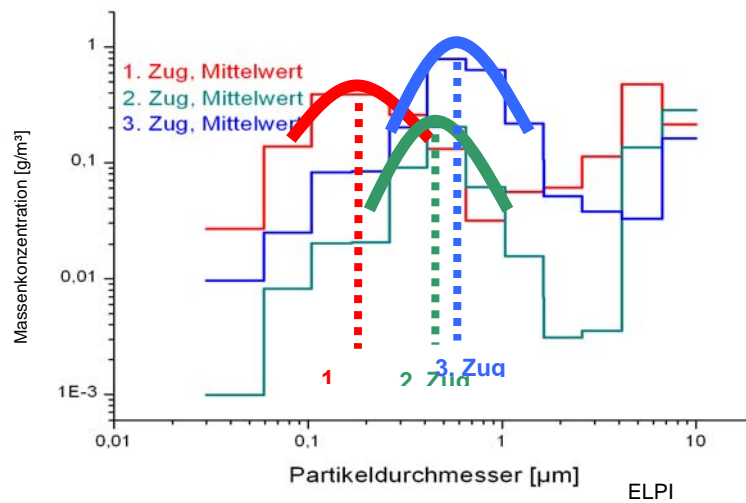


Abb. 12.: Zum Vergleich mit Abb. 11: Messung der Massenkonzentration, 2005

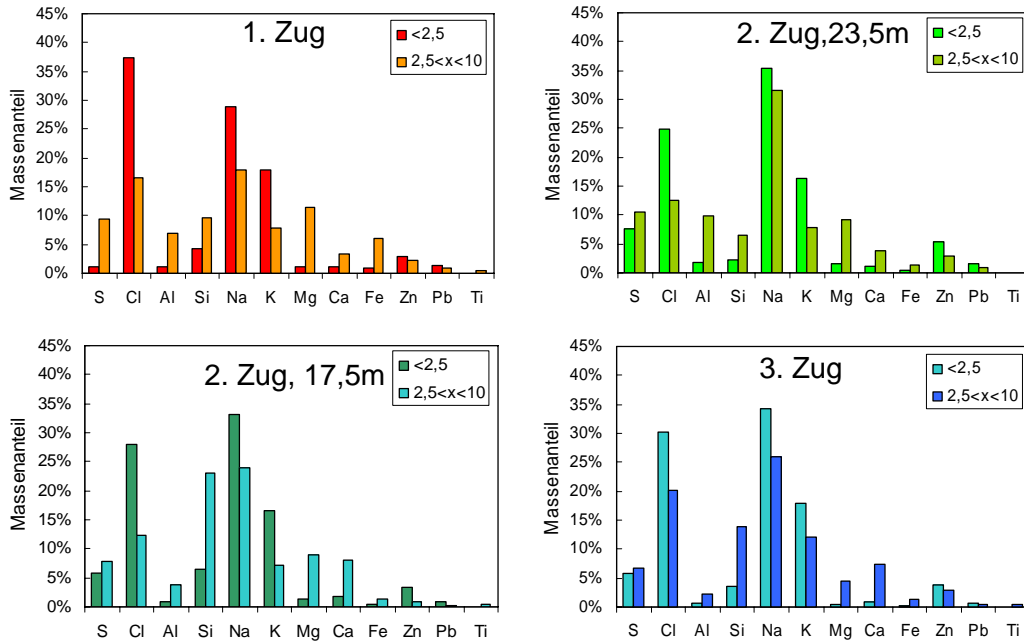


Abb. 13: 1.-3. Zug: Chemische Zusammensetzung der Partikel <10µm (n=1, Zusammenfassung auf 2 Korngrößenbereiche: <2,5µm und >2,5µm)

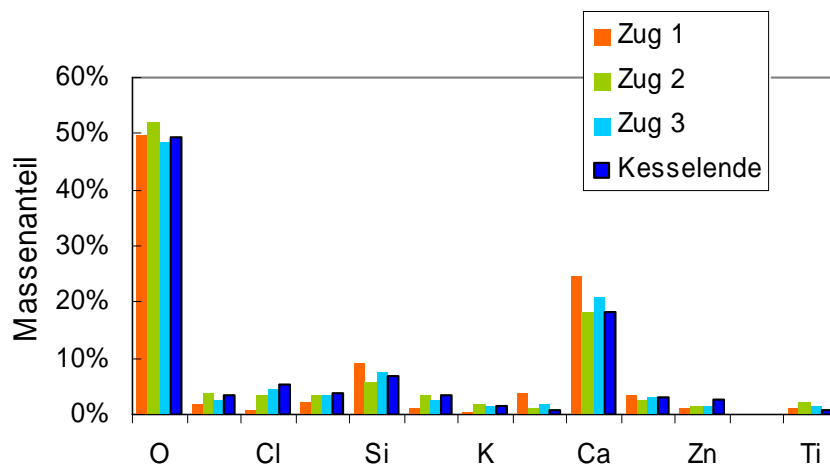


Abb. 14: 1.-4. Zug: Chemische Zusammensetzung der Partikel >10µm

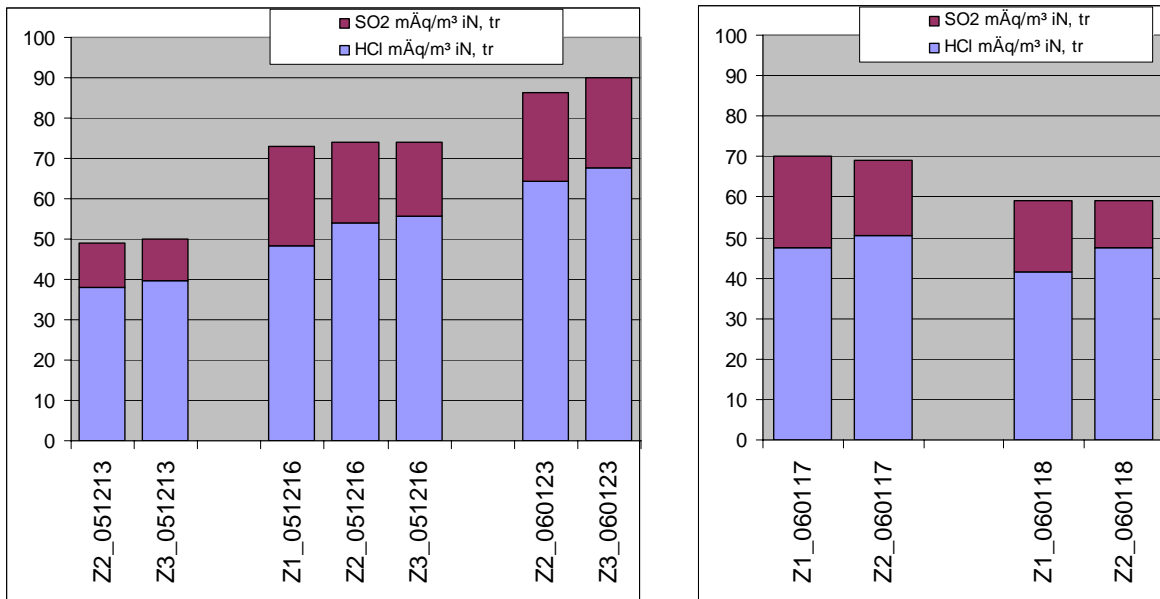


Abb. 15: Analyse der Gasphase bei Normalbetrieb für 1. Zug, 2. Zug und 3. Zug

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

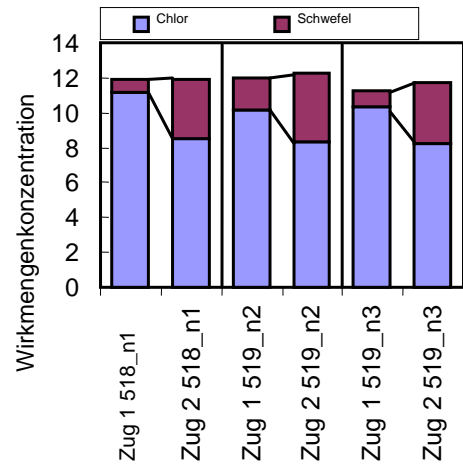


Abb. 16: 1. - 2. Zug: Veränderung des Chlor- und Schwefelanteils im Feinstaub (Partikel < 10µm). Sulfatierung von ca. 20% der Chloride im Flugstrom vor den ÜH



### III. 2. Geänderter Betriebszustand: Kurzes Feuer

Hintergrund:

- Thermodynamische Berechnungen mit FactSage:
  - In reduzierender Atmosphäre entsteht deutlich mehr HCl als Chlorid.
- ➔ Also müsste bei kurzem Feuer mehr Chlorid entstehen, da der Raum mit reduzierender Atmosphäre verkleinert wird.

Unterwindzone	Normalwert	Prozent (Normalwert)	Änderung	NEU	Prozent (neu)
1	700	3,1	1000	1700	6,6
2	3700	14	500	4200	16,4
3	4300	16,3	-1000	3300	12,9
4	4000	15	-500	3500	13,7
5	600	2,4	0	600	2,4
Plattenluft	7000	28,7			
Sekundärluft	5300	21			
Gesamt-Luftzufuhr	25600	100			

Abb. 17: Änderung der Luftzufuhr der Unterwind-Zonen (m<sup>3</sup>/h)

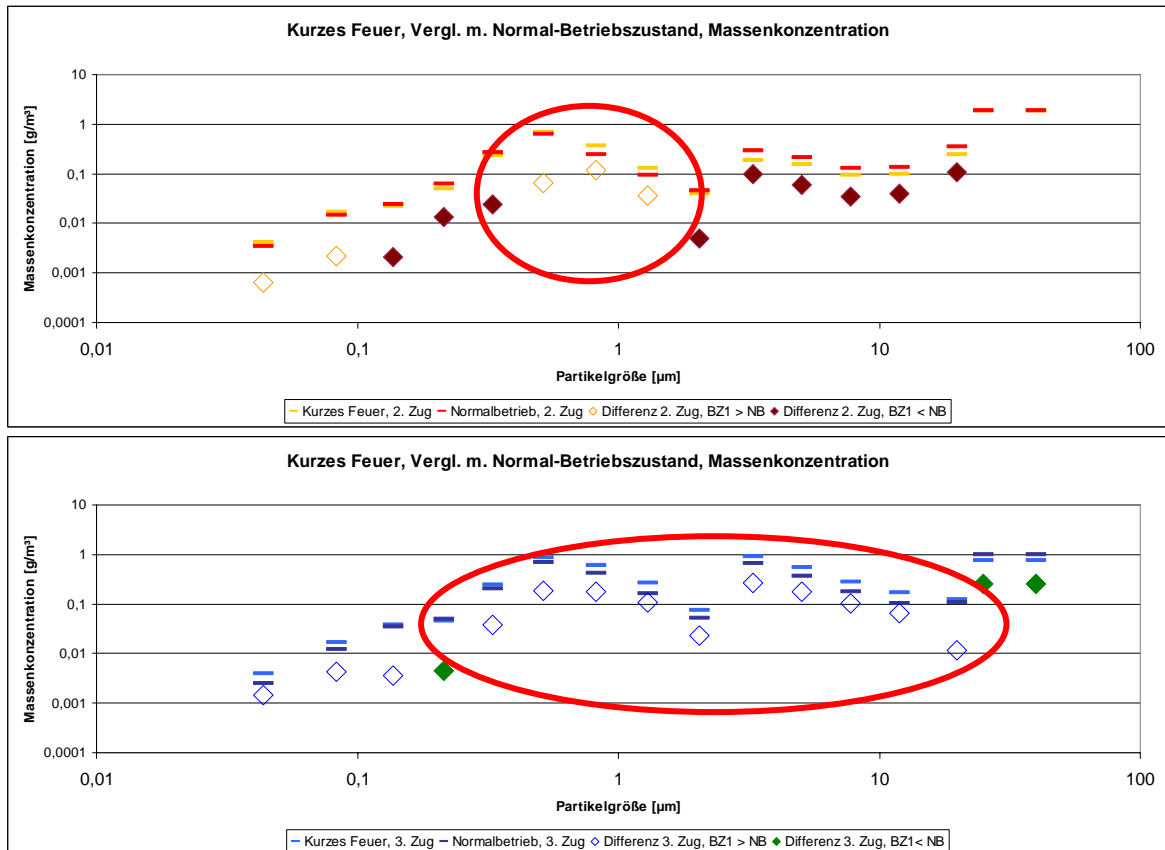


Abb. 18a und 18b: Massenkonzentration bei kurzem Feuer im 2. Zug (Bild oben) und 3. Zug (Bild unten), im Vergleich zum Normal-Betriebszustand. Eingetragen ist auch der Betrag der Differenz zwischen den beiden Zuständen (Punkte ausgefüllt, wenn Normalzustand höhere Konzentration aufweist, leere Zeichen, wenn kurzes Feuer die höhere Konzentration aufweist).

Kurzes Feuer: deutlich mehr Partikel ab ca. 0,5 $\mu$ m.

← Mehr Salzaustrag (kurz und heißes Feuer)

Salze kondensieren wieder, und diese liegen im Partikelbereich 0,5-10 $\mu$ m

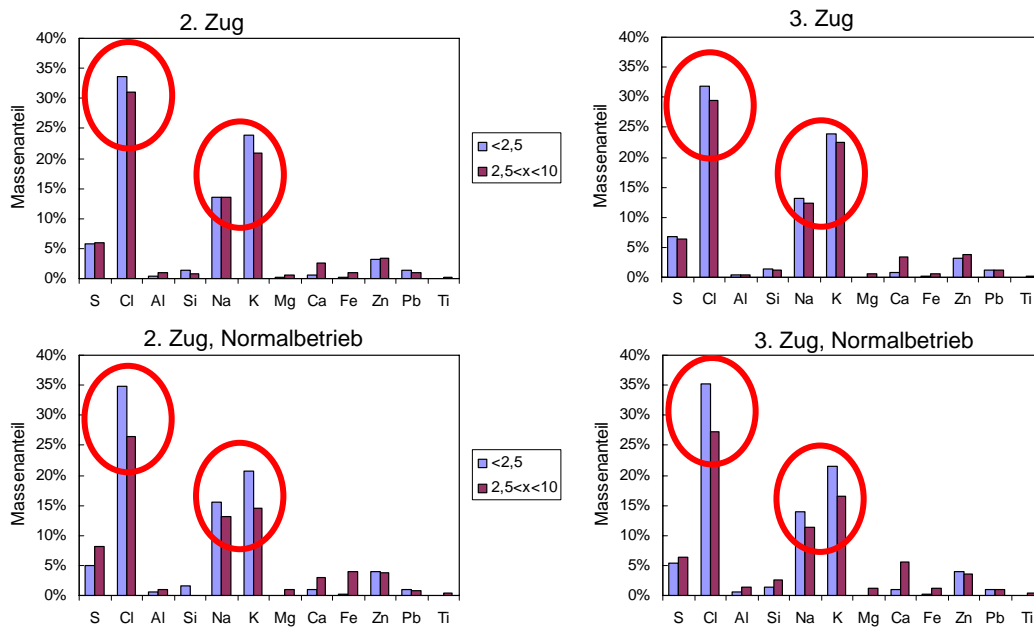


Abb. 19: Chemische Analyse der Partikel < 10 $\mu$ m, im Vergleich mit dem normalen Betriebszustand. (links jeweils 2. Zug, rechts jeweils 3. Zug)

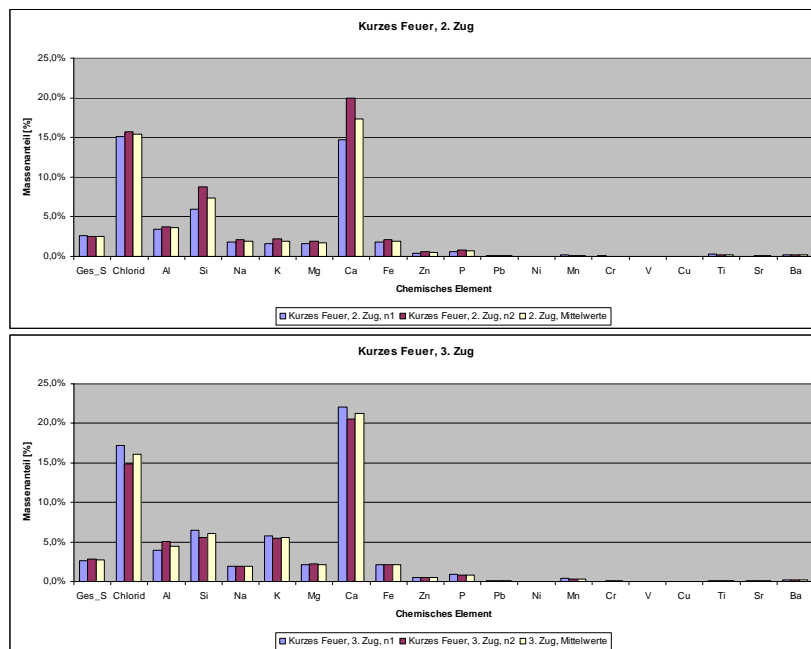


Abb. 20a und 20b: Chemische Analyse zweier Messungen der Partikel > 10 $\mu$ m, mit Mittelwert. (links: n1, Mitte n2, rechts: Mittelwert)

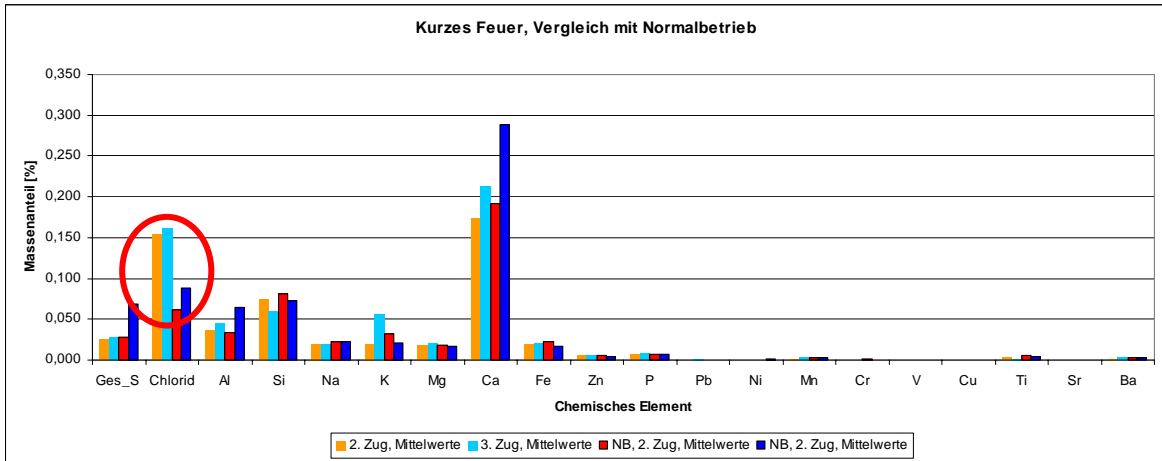


Abb. 21: Mittelwerte der chemischen Analyse der Partikel > 10µm (1. Säule: 2. Zug, 2. Säule: 3. Zug), im Vergleich mit dem normalen Betriebszustand (3. Säule: 2. Zug, 4. Säule: 3. Zug).

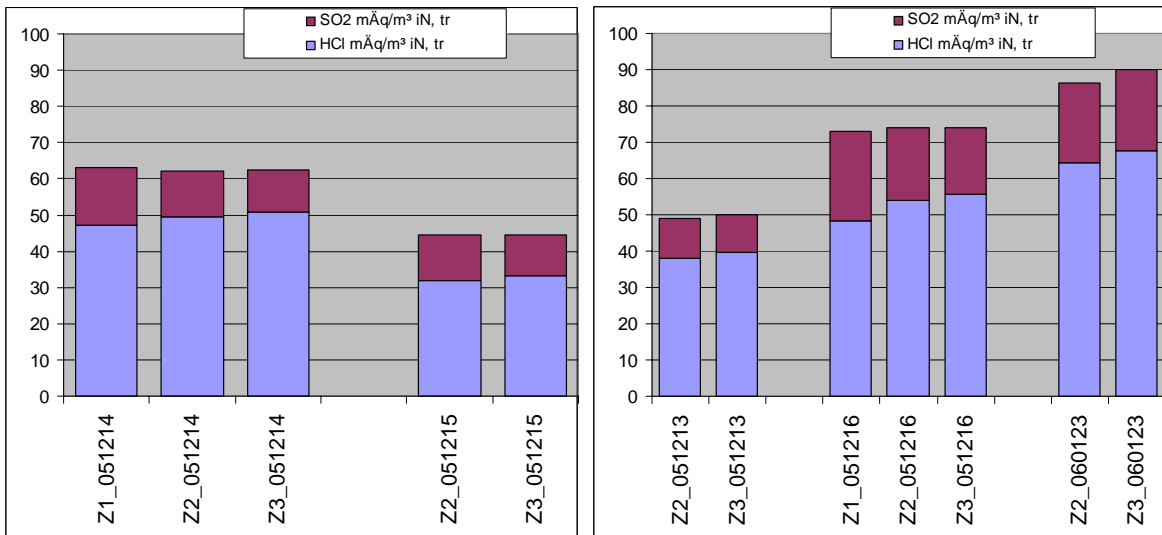


Abb. 22a und 22b: Analyse der Gasphase bei kurzem Feuer, rechts zum Vergleich der Normalbetrieb für 1. Zug, 2. Zug und 3. Zug

### III. 3. Geänderter Betriebszustand: Reduziertes Rezirkulations-Gas

Hintergrund:

- Im Rezirkulationsgas (Rezi-Gas) ist die Feinfraktion des Staubes angereichert, so dass das Rezi-Gas eine beträchtliche Chlorfracht mit sich führt.
- Also müsste bei verminderter Rezi-Luft der Chlorid-Gehalt geringer werden.

Änderung:  $5300\text{m}^3/\text{h} \rightarrow 2000\text{m}^3/\text{h}$

d.h. Reduktion auf  $1/3$

d.h. Anteil am Gesamt-Rohgas-Volumenstrom:  $12\% \rightarrow 5\%$

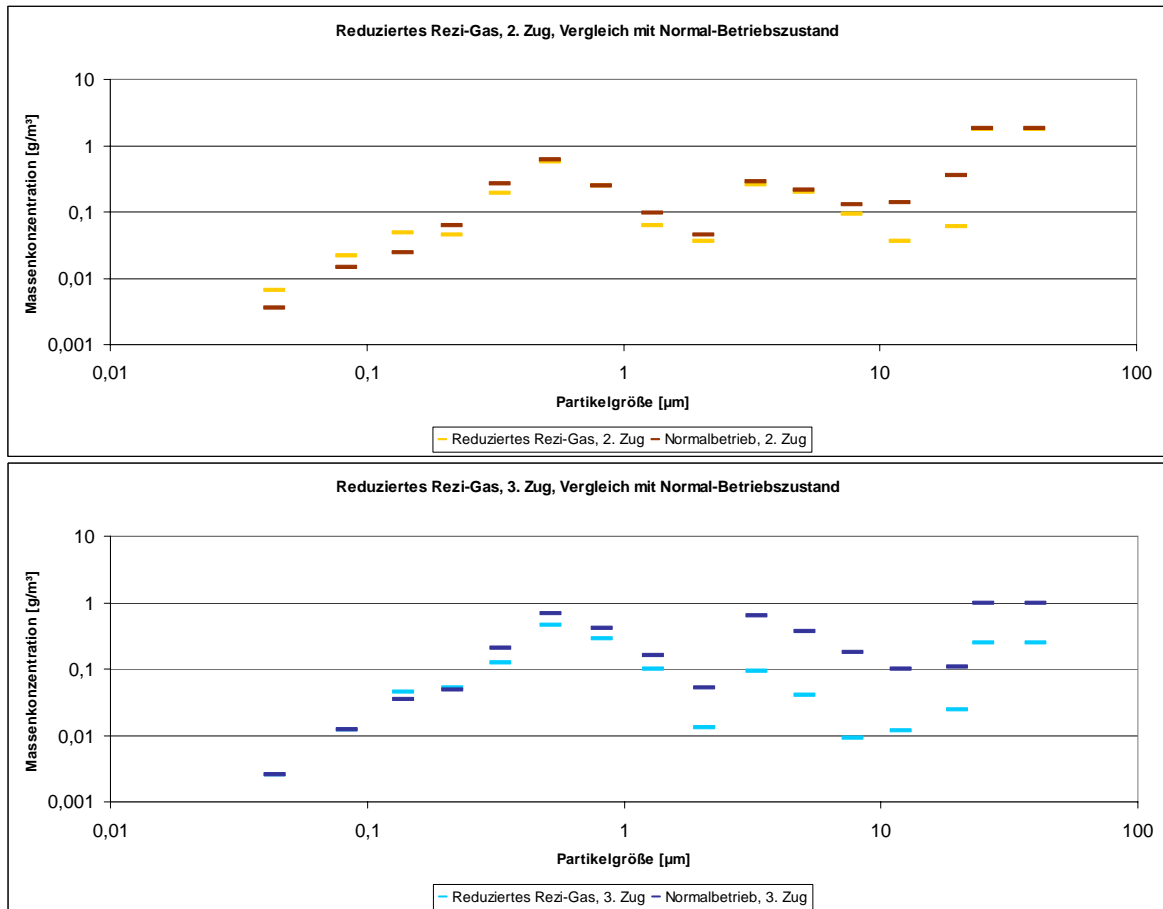


Abb. 23a und 23b: Massenkonzentration bei reduzierter Rezi-Luft (oben: 2. Zug, unten: 3. Zug), im Vergleich zum Normal-Betriebszustand. Eingetragen ist auch der Betrag der Differenz

→ Erwartungsgemäß geringe/keine signifikanten Unterschiede zum Normalbetrieb

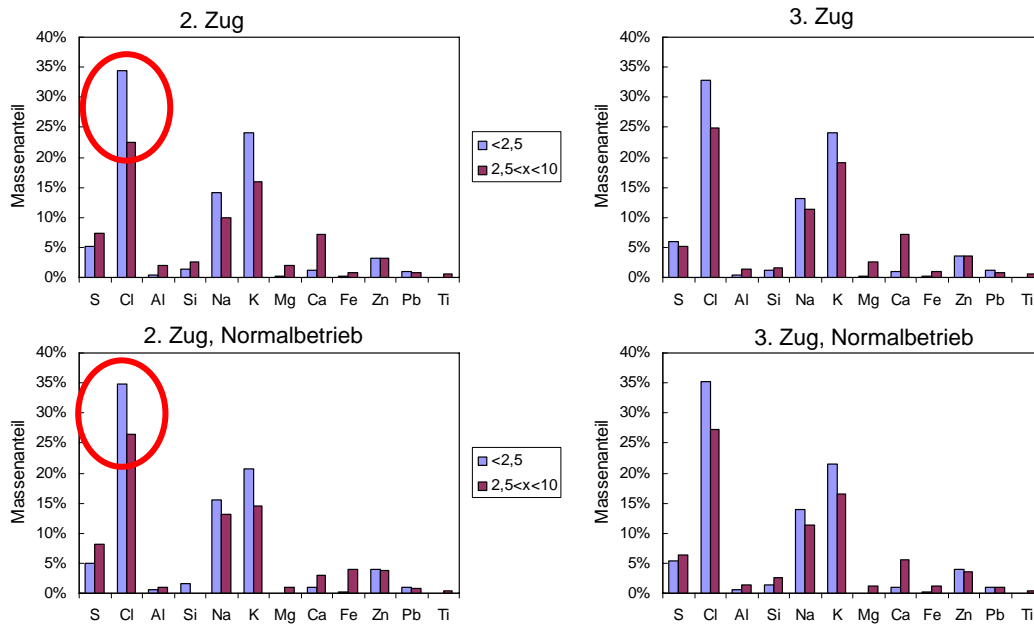


Abb. 24 a-d: Chemische Analyse der Partikel < 10µm, im Vergleich mit dem normalen Betriebszustand. (links jeweils 2. Zug, rechts jeweils 3. Zug)

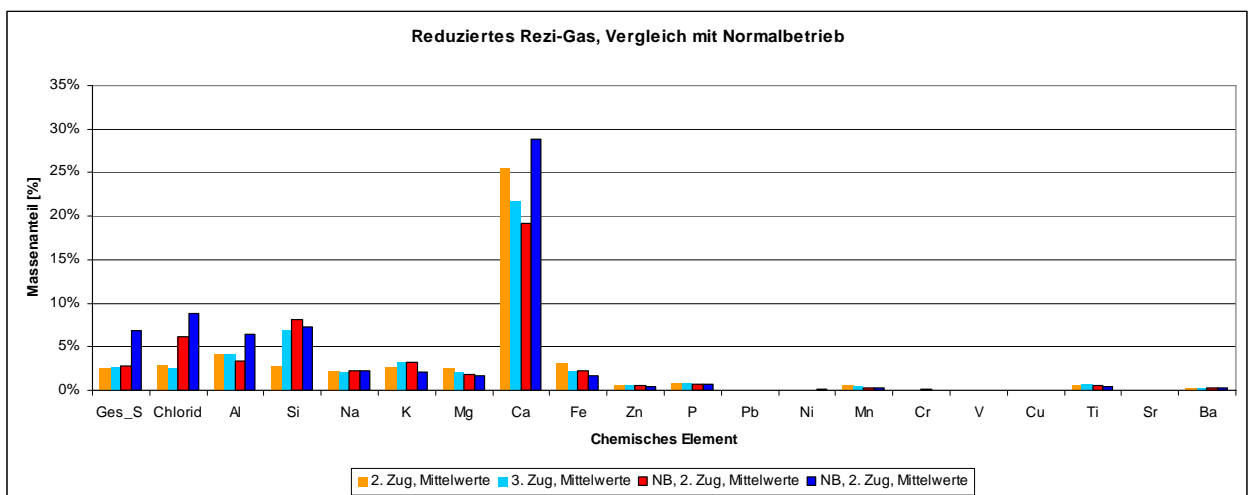


Abb. 25: Mittelwerte der chemischen Analyse der Partikel > 10µm (1. Säule: 2. Zug, 2. Säule: 3. Zug), im Vergleich mit dem normalen Betriebszustand (3. Säule: 2. Zug, 4. Säule: 3. Zug). (Abbildung korrigiert)

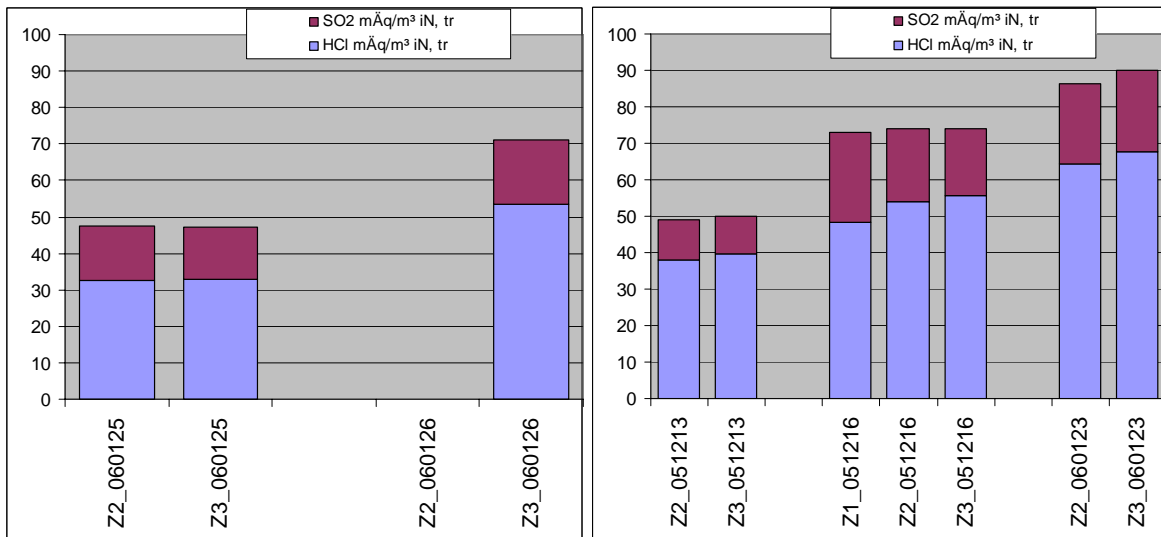


Abb. 26a und 26b: Analyse der Gasphase bei reduziertem Rezi-Gas, rechts zum Vergleich der Normalbetrieb für 1. Zug, 2. Zug und 3. Zug

### III. 4. Rußblasen

Hintergrund:

- Beim Rußblasen wird ein Teil des auf den Überhitzer-Paketen abgelagerten Staubs abgetragen. Die vom Rohgas mitgerissenen Anteile des abgetragenen Staubs können hinter dem abzureinigenden Überhitzerpaket beprobt und analysiert werden.

→ Bei chemischen Reaktionen in/auf den Belägen müsste sich die resultierenden Produkte als Veränderung der Zusammensetzung der Partikelphase nachweisen lassen.

→ Die Masse des beim Rußblasen abgetragenes Staubs kann quantifiziert werden, so daß eine Bilanz von Staubablagerung und –Abreinigung aufgestellt werden kann. Anhand der Bilanz sollte sich der Stoffumsatz in den Belägen quantifizieren lassen

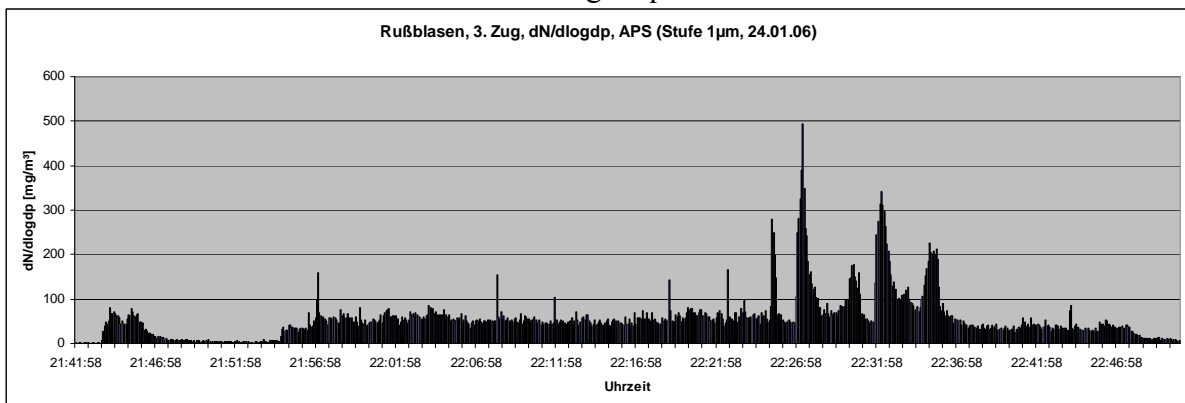


Abb. 27: Zeitlicher Verlauf der Partikel-Anzahlkonzentration während Rußblasen im 3. Zug. Die Graphik stellt die Partikelgröße 1µm beim APS dar. Das Rußblasen fand statt zwischen 22:25:00Uhr und 22:36:00Uhr. An der Messstelle im 3. Zug konnte das Rußblasen der ÜH5 und ÜH6 gemessen werden (3 Rußbläser, Gesamt-Fläche von ÜH5 und ÜH6 ca. 150m<sup>2</sup>).

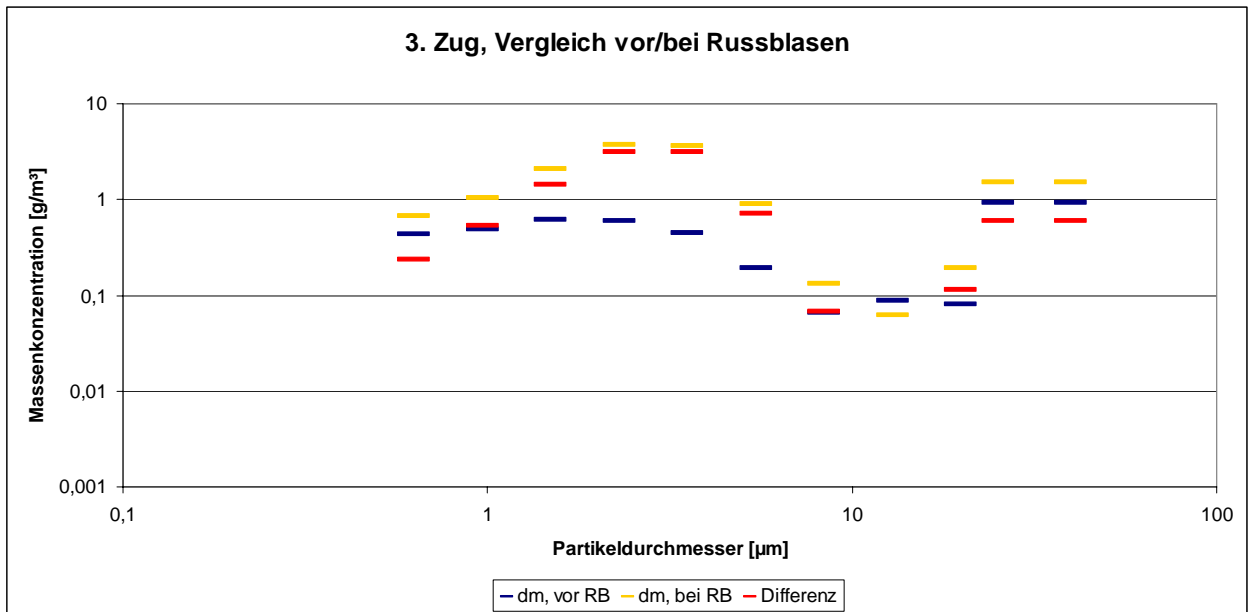


Abb. 28: Massenkonzentration im 3. Zug ausserhalb (kurz vor) und während Rußblasen. Dargestellt ist zudem die Differenz der beiden Kurven.

Als Gesamt-Netto-Massenkonzentration ergibt sich aus diesen Messungen für Rußblasen  $10,7\text{g/m}^3$  (Messzeit: 11min, Strömungsgeschwindigkeit im Kessel:  $43.000\text{m}^3/\text{h}$ ).

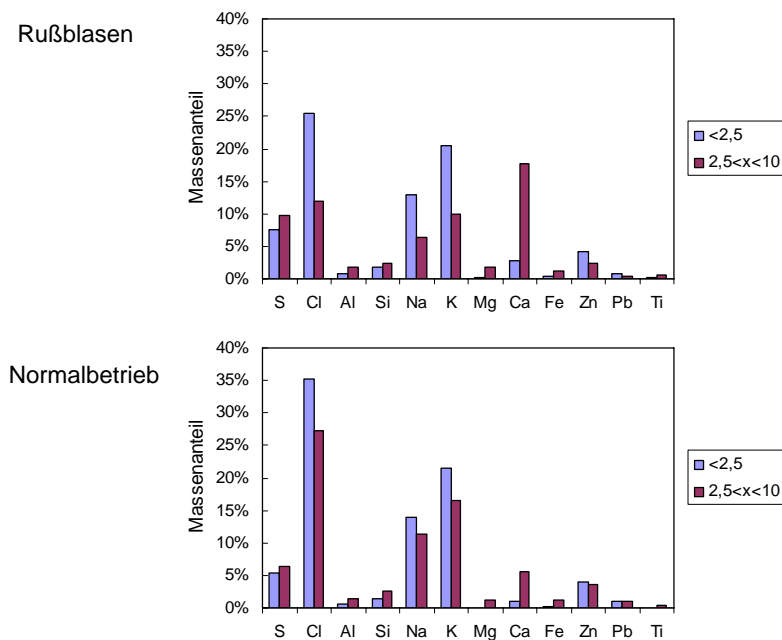


Abb. 29: Chemische Analyse der Partikel  $< 10\mu\text{m}$ , im Vergleich mit dem normalen Betriebszustand. (jeweils 3. Zug)

Rußblasen: Cl nimmt stark ab (10%-Punkte), S nimmt (stark) zu.

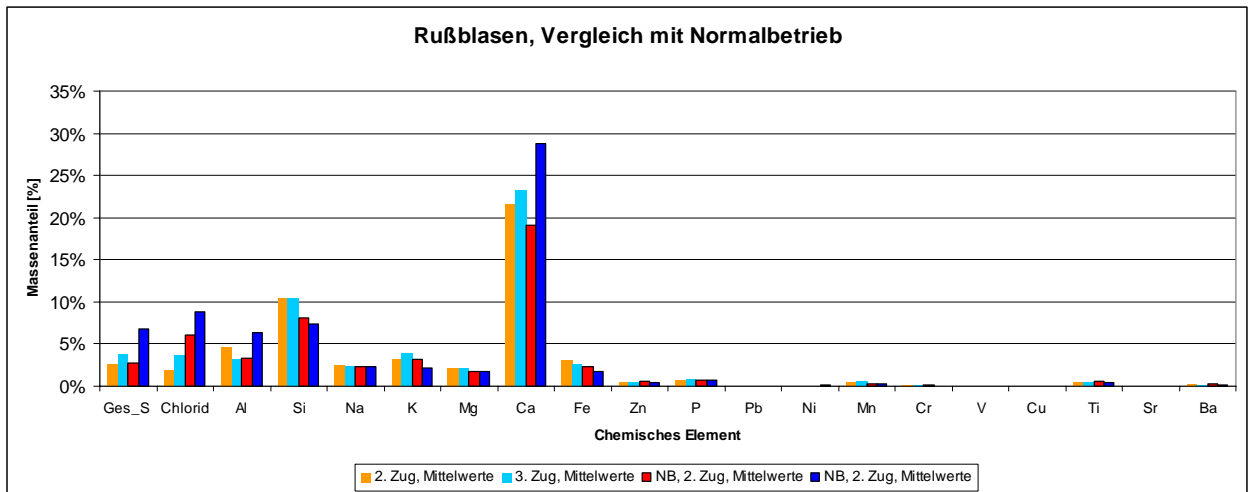


Abb. 30: Mittelwerte der chemischen Analyse der Partikel > 10µm (1. Säule: 2. Zug, 2. Säule: 3. Zug), im Vergleich mit dem normalen Betriebszustand (3. Säule: 2. Zug, 4. Säule: 3. Zug). (Abbildung korrigiert)

#### IV. Zusammenfassung

- Signifikante Verschiebung zwischen HCl und SO<sub>2</sub> bestätigt Sulfatierung im Flugstrom.
- Zusammensetzung der Partikel < 10 µm verändert sich im Kesselverlauf: Sehr feine Partikel im 1. Zug bestehen aus Alkali-Chloriden; Zunahme des Schwefelanteils in den Partikeln.
- Innerhalb der Partikel < 10 µm Verschiebung des Maximums der Massenverteilung zu größeren Partikeln im Verlauf des Kessels
- Zusammensetzung der Partikel >10 µm ist weitgehend stabil im Verlauf des Kessels. Ausnahme: Geringe Anteile von Alkalielementen und Chlor im Grobstaub des 1. Zuges.
- Kurzes Feuer:  
deutliche Zunahme der Partikelkonzentration bes. im Bereich 0,5-1µm  
mehr Alkali-Salze (v.a. Kalium) in den Partikeln 2,5 – 10 µm!  
(Feinststaub: ohnehin überwiegend Alkalichloride)  
    ← Mehr Salzaustrag (kurz und heißes Feuer)  
    Salze kondensieren im Kessel wieder, das führt zu Größenverschiebung  
    und Änderung der Zusammensetzung
- Reduziertes Rezirkulationsgas:  
Anzahl/Masse: Geringe/keine Unterschiede  
Zusammensetzung: Geringe/keine Unterschiede
- Rußblasen:  
Anzahl/Masse: Zunahme von ca. 4,5 um 11g/m<sup>3</sup> ca. 17g/m<sup>3</sup>  
    überwiegend mittlere und gröbere Partikeln  
Zusammensetzung: Deutliche Abnahme des Chlorgehalts,  
    deutliche Zunahme des Schwefelgehalts



## **Danksagung**

Teile der zugrunde liegenden Arbeiten werden vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz im Rahmen der EU-Strukturförderung für regionale Entwicklung (EFRE) finanziert.

Für PIXE-Messungen danken wir Hrn. Menzel von der Arbeitsgruppe von Dr. Wittmaack, Institut für Strahlenschutz, GSF-Neuherberg.