

Veränderung der Chlorid-Fracht durch Schwefelzugabe zur Vermeidung von Korrosion im Kessel

**Dipl.-Phys. C. Deuerling*, Dr. J. Maguhn*,
Dipl.-Chem. H. Nordsieck**, Dr.-Ing. B. Benker***
Prof. Dr. Ralf Zimmermann *;**, Dr.-Ing. R. Warnecke**

*: GSF, Inst. für ökologische Chemie, Neuherberg, **: Bifa GmbH, Augsburg,
***: Cutec Umweltinstitut Clausthal

VDI Wissensforum, Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Groß-
feuerungsanlagen - 2007
Frankfurt, 12. und 13. Juni 2007

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung.....	2
1.1	Gas- und Aerosoldynamik	2
1.1.1	Korrosion unter dem Blickwinkel der Gas- und Aerosoldynamik	2
1.1.2	Temperaturabhängigkeit der Lage des Sulfatierungsgleichgewichts.....	4
1.1.3	Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung durch SO ₂	5
2	Methodik.....	6
2.1	Probenahmesonde mit Porous Tube Diluter	6
2.2	Probenahme-System:.....	7
2.3	Partikelklassierung	9
3	Ergebnisse.....	10
3.1	Wiederfindung der Gesamt-Massenkonzentration	10
3.2	Staubfracht – Vergleich von Experiment und Praxis	11
3.3	Normaler Betriebszustand	11
3.3.1	Chemische Zusammensetzung der Partikel.....	11
3.3.2	Größenfraktionierte Massenkonzentration der 4 Züge	13
3.3.3	Sulfatierung	14
3.4	Rußblasen.....	15
3.5	Partikel-Deposition in Theorie und Praxis	18
3.5.1	Depositionswahrscheinlichkeit der Partikel	18
3.5.2	Abscheidebilanz – Abgleich mit der Praxis	19
3.6	Schwefel-Additive	20
3.6.1	Zugabe von Schwefel-Pellets zum Brennstoff.....	20
3.6.2	Zugabe von Schwefeldioxid in den Feuerraum	24
4	Zusammenfassung	27
5	Danksagung	27

1 Einleitung

1.1 Gas- und Aerosoldynamik

1.1.1 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 primär aus der Gasphase, sondern vor allem durch Rauchgaspartikel, die aus diesen Elementen bestehen oder auf denen diese Substanzen abscheiden und die sich, eventuell nach anschließender chemischer Umsetzung, dann auf den Rohrwänden der verschiedenen Bereiche ablagern.

Die wichtigste Art der chemischen Freisetzung von Chloriden aus Salzen ist die Sulfatierung. Erfolgt diese Umsetzung im Flugstrom, so werden die freigesetzten Chloride als Chlorwasserstoff in eine – aus dem Blickwinkel der Korrosion – relativ passive Verbindung überführt. Eine Sulfatierung in den Belägen bedeutet hingegen einen korrosiven Angriff auf die Oberflächen, da das freigesetzte Chlor nun an die Korrosionsfront transportiert werden kann. Es erscheint daher als viel versprechende Strategie, die Sulfatierung möglichst gänzlich in die Flugphase der Partikel vor zu verlegen, um so die Chloride der Korrosionsfront zu entziehen.

1.1.2 Temperaturabhängigkeit der Lage des Sulfatierungsgleichgewichts

Das Gleichgewicht der Sulfatierungsreaktionen von NaCl, KCl und CaCl₂ ist stark temperaturabhängig. Abbildung 1 zeigt beispielhaft anhand der Umsetzung des Natriumchlorids die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte zwischen NaCl, HCl, Cl₂, SO₂, SO₃, H₂SO₄ und Na₂SO₄ in feuchtem Abgas.

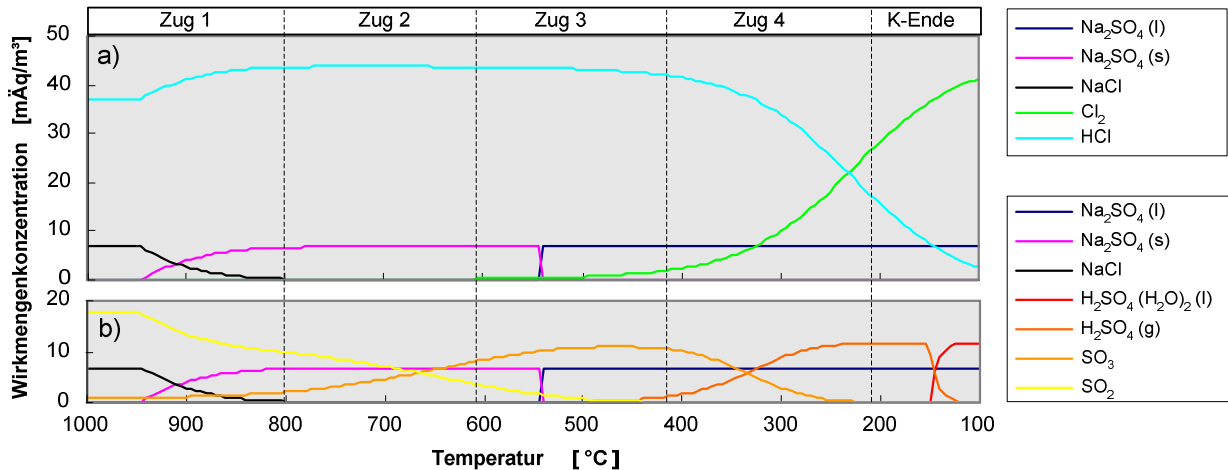


Abbildung 1: Darstellung der sich im Kesselverlauf verschiebende Gleichgewichtslage von Natrium als Beispiel für ein Alkalimetall und den an der Sulfatierung beteiligten Elementen Chlor und Schwefel
a) Na-Salze und die Chlor-Spezies;
b) Na-Salze und die Schwefel-Spezies
(Temperatur nach rechts fallend. Zugrundegelegte Abgaszusammensetzung: 7% O₂, 17% H₂O, 11% CO₂, 1400 mg/m³ HCl, 590 mg/m³ SO₂, 610 mg/m³ NaCl)

Im Labor wurden Versuche zur Reaktionskinetik der Sulfatierung durchgeführt, wobei ein kurzes Bett von Natriumchlorid (0,1-0,125 mm Korngröße) eingesetzt wurde. Das Gasgemisch bestand aus Luft mit 15% H₂O, 500 mg/m³ SO₂ und zusätzlich bei den Versuchen zum Einfluss von HCl mit 1300 mg/m³ HCl.

Aufgrund der linearen Abhängigkeit von der SO₂-Konzentration erwies sich die Reaktion als erster Ordnung bezüglich SO₂. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 und Tabelle 1 dargestellt.

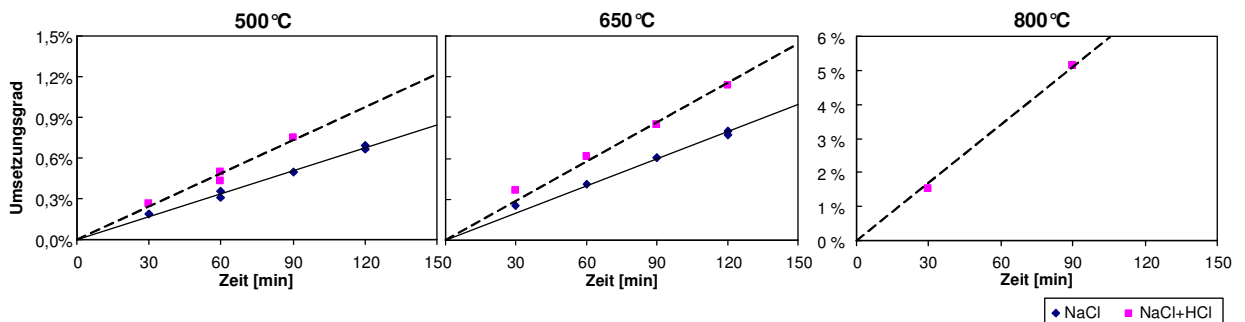


Abbildung 2: Umsatz bei den Versuchen zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Sulfatierung von NaCl

Tabelle 1: Experimentell ermittelte Reaktionsraten der Sulfatierung von NaCl und CaCl₂ (Feststoff)

Reaktionsraten k in mol/(m ² *atm*s)	mol/(m ² *atm*s)		
	500 °C	650 °C	800 °C
NaCl	2,1*10 ⁻⁰³	2,5*10 ⁻⁰³	n.b.
NaCl + HCl	3,0*10 ⁻⁰³	3,6*10 ⁻⁰³	2,1*10 ⁻⁰²
CaCl ₂ + HCl	n.b.	8,1*10 ⁻⁰³	n.b.

In feuchter Luft bewirkte die Anwesenheit von HCl eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als ein Drittel. Bei 800°C, also einer Temperatur, die knapp unter dem Schmelzpunkt von NaCl liegt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit fast 6 mal so groß wie bei Temperaturen, wie sie im Bereich der Überhitzer (600°C) vorkommen. Das weist darauf hin, dass eine Sulfatierung durch SO₂ im Flugstrom nur im ersten Zug in nennenswertem Maß zu erwarten ist, auch wenn hier die thermodynamischen Gleichgewichte mehr auf der Seite der Chloride liegen.

1.1.3 Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatierung durch SO₂

Bei 800°C, also einer Temperatur, die knapp unter dem Schmelzpunkt von NaCl liegt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit fast sechsmal so groß wie bei Temperaturen, wie sie im Bereich der Überhitzer (600°C) vorkommen. Das weist darauf hin, dass eine Sulfatierung durch SO₂ im Flugstrom nur im ersten Zug in nennenswertem Maß zu erwarten ist, auch wenn hier die thermodynamischen Gleichgewichte mehr auf der Seite der Chloride liegen.

Die Aktivierungsenergie der Reaktion ist im Temperaturbereich von 500 bis 650 °C mit rund 14 kJ/Mol gering.

Abbildung 3 zeigt die von der Arbeitsgruppe von Matsuda erarbeiteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der Arrhenius-Darstellung. [Iisa, 1999] führen die im Bereich hoher Temperaturen ebenfalls hohe Sulfatierungsgeschwindigkeit von KCl auf eine schnelle Reaktion in der Gasphase zurück. Dies kann für NaCl analog angenommen werden, weil bei Temperaturen oberhalb von 650°C merkliche Anteile des Salzes flüchtig sind.

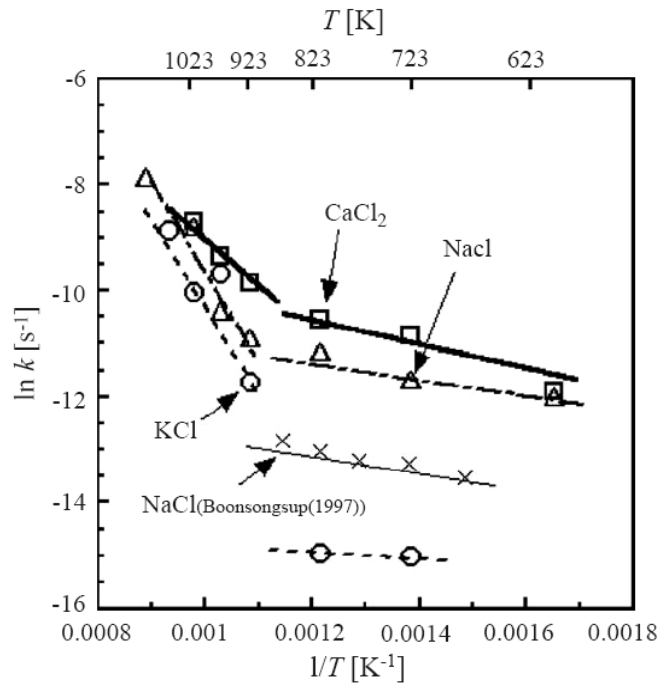


Abbildung 3: Arrhenius-Darstellung der von [Matsuda, 2005] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Sulfatierung von NaCl, KCl und CaCl₂

2 Methodik

2.1 Probenahmesonde mit Porous Tube Diluter

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 dem Kessel entnommen und abgekühlt werden. Für die Untersuchung mit online Partikelanalysegeräten ist zudem eine Verdünnung erforderlich.

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.

Ausgewählt wurde zu diesem Zweck das Konzept eines Porous Tube Diluters (PTD), in dem die isokinetisch angesaugte Probe nach Umlenkung durch einen (Schwannenhals-) Krümmer in einem porösen Rohr frühzeitig verdünnt und abgekühlt wird (vgl. Abbildung 4). Durch die Verdünnung der Probe mit partikelfreier Druckluft wird der Partiardruck 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. Das Einströmen der Verdünnungsluft durch die Wand des porösen Rohrs minimiert des Weiteren die Abschei-

derung von Partikeln an der Rohrwand. In Abbildung 4 ist die PTD-Lanze (Gesamtlänge ca. 140cm) im Detail dargestellt.

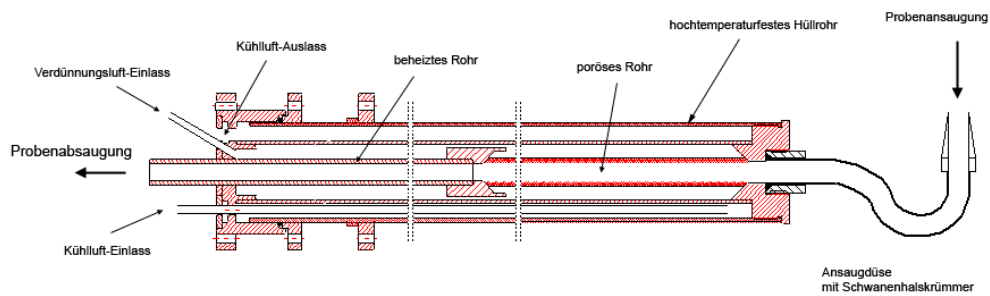


Abbildung 4: PTD-Lanze (Probenahme-Sonde)

2.2 Probenahme-System:

Die Partikelphase wird zum einen physikalisch (Partikelgrößenverteilung), zum anderen chemisch analysiert. Das Probenahmesystem und die Partikelklassierung sind auf einen Analysebereich eines aerodynamischen Durchmessers von ca. 30 nm bis ca. 3 mm ausgelegt, überspannen also fünf Größenordnungen.

Grobe Partikel mit Durchmessern größer als 20 µm werden in einem Zyklon direkt hinter der Probenahmesonde aufgefangen und können entweder als Gesamtprobe oder nach Siebung in mehreren Größenfraktionen chemisch analysiert werden.

Partikel mit Durchmessern unter 20 µm und die Gasphase passieren den Zyklon, werden isokinetisch in Hauptstrom und Partikelanalysestrom geteilt und gelangen über Edelstahl-Rohrleitungen oder elektrisch-leitfähige Schläuche (möglichst kurz, gerade und glatt; Umlenkungen mit möglichst großen Radien) in die verschiedenen Analysegeräte.

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°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 5).

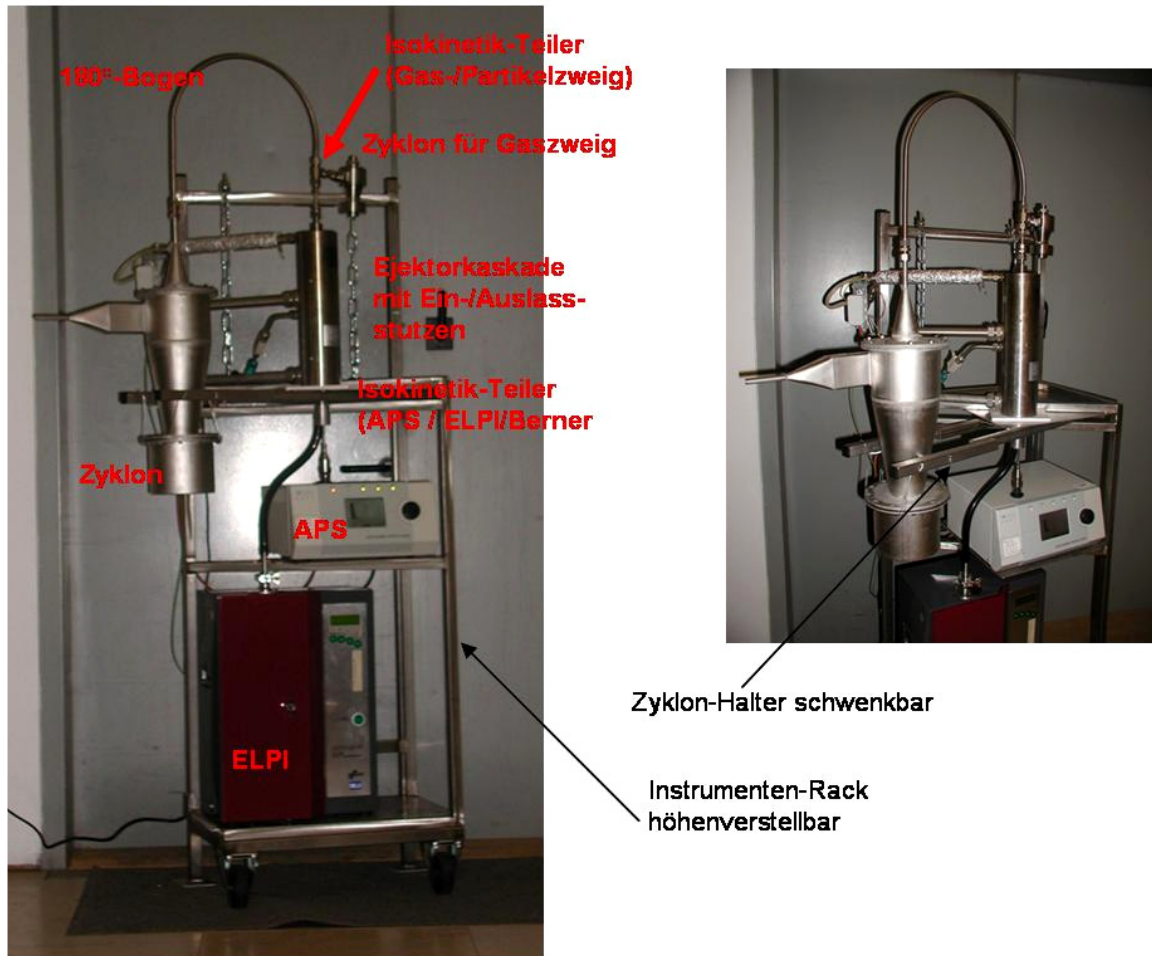


Abbildung 5: Fotos des Roh-Messaufbaus (unverkleidet, ohne Gasanalysenzweig)

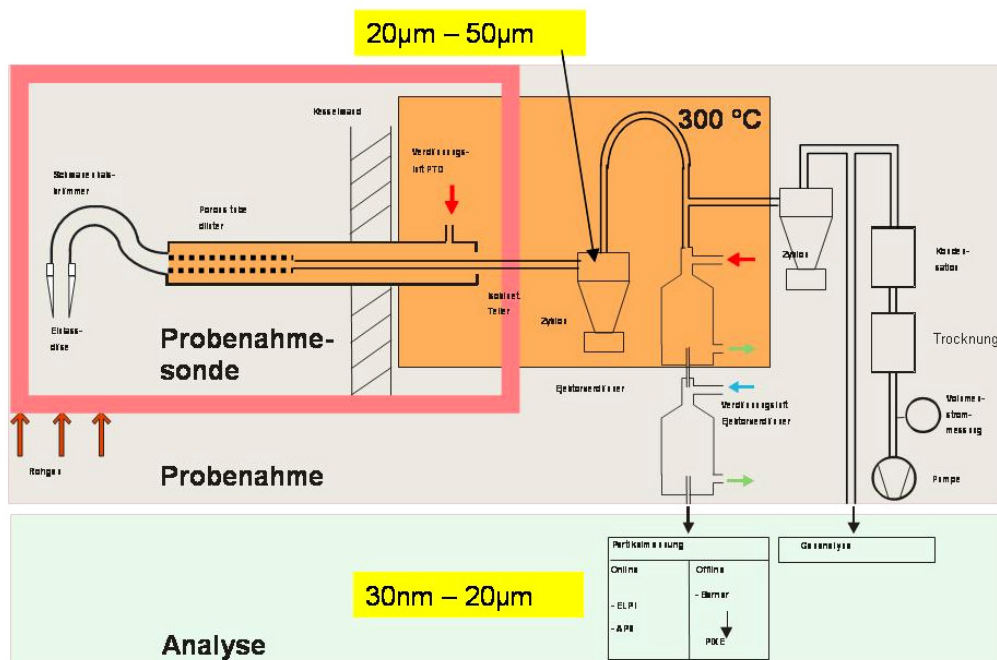


Abbildung 6: Schema des Probenahme-Systems

Im Gas-Analyse-Zweig wird das Gas nach einen Grobpartikel-Abscheider zur Gasuntersuchung geleitet. Zur Kontrolle und Regelung des Verdünnungsverhältnisses wird der CO₂-Gehalt des verdünnten Gases mit dem CO₂-Gehalt eines konventionell unverdünnt abgesaugten Teilgasstromes verglichen (vgl. Abbildung 6).

2.3 Partikelklassierung

Mit Hilfe standardisierter Methoden können sowohl die Anzahlkonzentration, die Größenverteilung von Partikeln als auch die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Korngröße ermittelt werden. Die chemische Analyse erfolgt bei den Substraten aus dem Berner-Niederdruckimpaktor mit ICP, bei den Siebungen des Hauptzyklons mithilfe der PIXE.

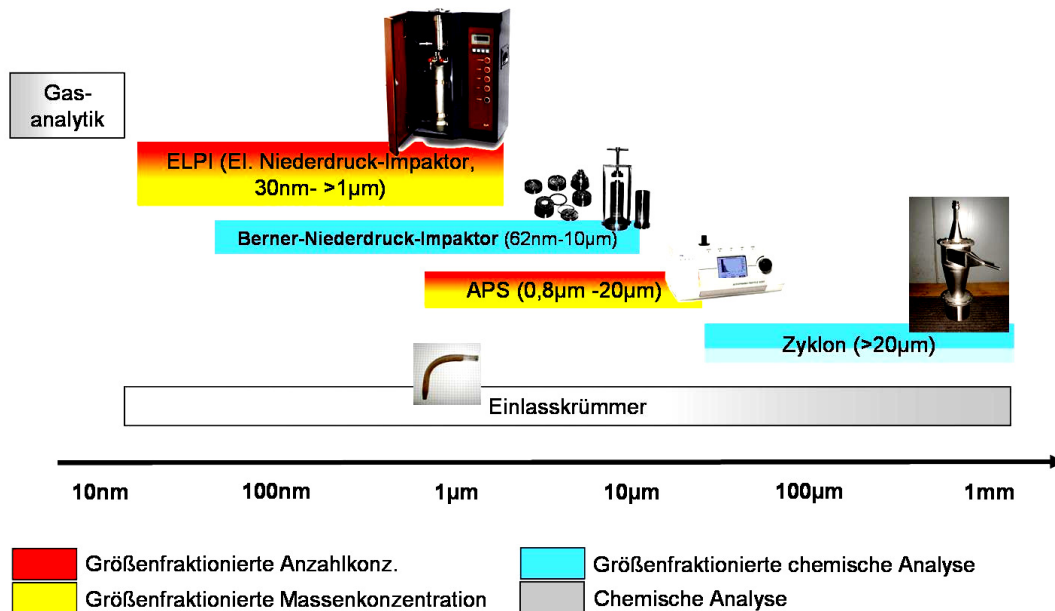


Abbildung 7: Messbereiche der eingesetzten Analyseverfahren.

Abbildung 7 stellt die 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 Einlasskrümmer kann keinem Partikelgrößenbereich hart zugeordnet werden. Aufgrund strömungstheoretischer Überlegungen sollte sein Belag vor allem aus Partikeln > 20 µm bestehen.

3 Ergebnisse

3.1 Wiederfindung der Gesamt-Massenkonzentration

Während einer Messung kommt es in verschiedenen Bereichen des Probenahme-systems zu gewollter und ungewollter Deposition bzw. Belagsbildung.

Mit großem Abstand massenmäßig größte Belagsbildung findet sich im Einlasskrümmer, der deshalb in die komplette Analytik der Substrate integriert wurde.

Für die Gesamt-Massenkonzentrationen an den vier Messstellen wurden alle Komponenten addiert, die auf dem Probenahme-Weg liegen und bei denen Teile der Gesamt-Staubbelastung des Probeaerosols deponiert werden (siehe Abbildung 8).

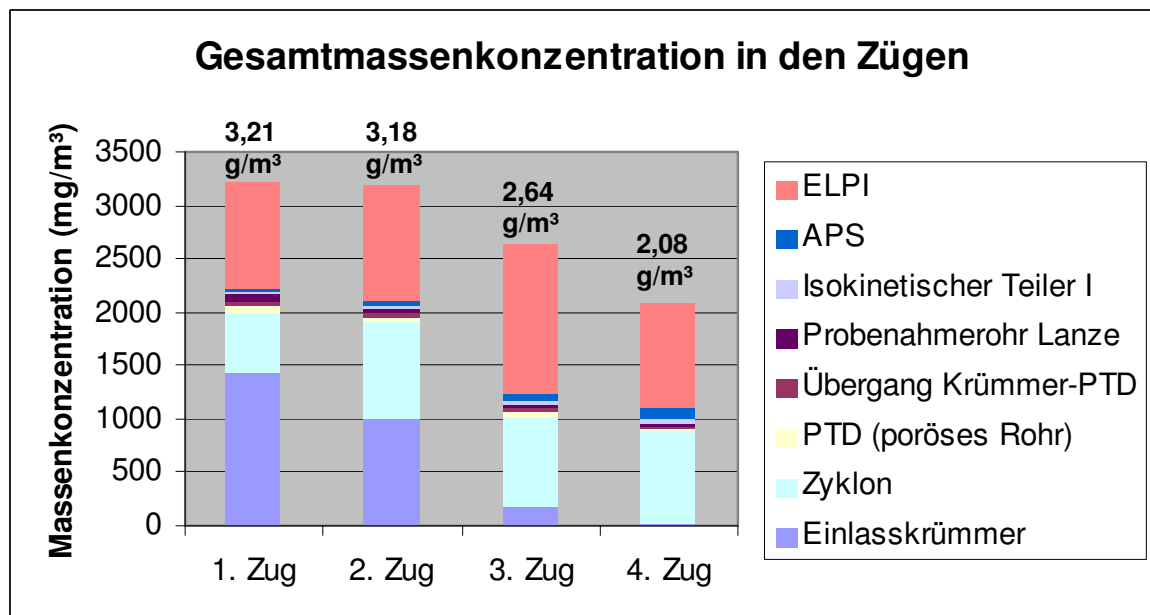


Abbildung 8: Wiederfindung des Messsystems. Die Gesamt-Massenkonzentration der vier Züge setzt sich zusammen aus den vier Haupt-Komponenten APS, ELPI, Zyklon und Einlasskrümmer. Die jeweiligen Anteile verändern sich dabei stark über die Züge.

Durch den ELPI-Niederdruckimpaktor und den Zyklon werden, abgesehen vom Einlasskrümmer, in jedem Zug die Hauptanteile der Gesamtmassekonzentration registriert. Wie in Abbildung 8 erkennbar, ist der Krümmerinhalt die Massenkonzentrations-Komponente mit der größten Änderung des Anteils über die Züge, von ca. 45 % im ersten Zug bis zu einem Anteil von unter 1 % im 4. Zug. Ursachen sind unterschiedliche Impaktions- und/oder Haftungswahrscheinlichkeiten der Aerosolpartikel, aufgrund unterschiedlicher Partikeldurchmesser, Aggregatzustände und chemischer Zusammensetzung.

Der stetige Abfall der Gesamt-Massenkonzentration über die Züge ist plausibel. Die Messstelle im 1. Zug liegt bereits auf einer Höhe im Kessel, wo nur noch solche Partikel sie erreichen, die auch die gesamte Höhe des 1. Zuges steigen können, so dass es im restlichen ersten Zug zu keinen nennenswerten Verlusten mehr kommt. Die Umlenkung in

den 2. Zug findet dann im Wechsel von steigend nach fallend statt, was zur weitgehenden Erhaltung der Partikel im Flugstrom beiträgt, so dass bis zur Messstelle im 2. Zug nur die geringen Verluste an den Schottwänden eintreten, was aber zu keinem messbaren Verlust der Massenkonzentration führt. Die Gesamt-Massenkonzentration nimmt dann aufgrund der zu passierenden ersten beiden Überhitzerpakete (ÜH5 und ÜH6) stärker ab, laut den Messungen sogar um ca. 17 %, was nach Vergleich mit den Kesselasche-Aufzeichnungen der GKS allerdings als zu hoher Wert eingestuft werden muss. Zwischen den Messstellen im 3. Zug und im 4. Zug liegen die restlichen Überhitzerpakete (ÜH4-ÜH1), was weitere Verluste erklären kann, wenngleich der gemessene Abfall von ca. 21 % erneut als sehr hoch erscheint.

3.2 Staubfracht – Vergleich von Experiment und Praxis

Die Messgenauigkeit der Probenahme-Experimente kann durch den Vergleich der Staubfracht-Resultate aus dem Experiment mit Daten aus den Anlagen-Aufzeichnungen beurteilt werden.

Die gesamte Staubfracht laut GKS-Aufzeichnungen ergibt sich aus den Jahresmengen der Kesselasche, des Zykloninhalts und des Zyklonschlupfes pro Linie und ergibt einen Wert von 915 t/a Staubfracht vor den Überhitzern.

Die Staubfracht aus den Experimenten errechnet sich aus:

- 3,21 g/m³ Gesamt-Massenkonzentration des ersten Zuges
- 4500 m³N durchschnittliche Luftmenge pro Tonne Müll
- 7,25 t Müll/h (Linie 11)
- 7490 Betriebsstunden pro Jahr (Linie 11)

Es ergibt sich eine experimentell bestimmte Staubfracht von:
840 t/a

Die Abweichung zwischen den beiden Werten beträgt 8 %, was eine recht gute Übereinstimmung von Experiment und Praxis bedeutet und quantitative Aussagen zulässt.

3.3 Normaler Betriebszustand

3.3.1 Chemische Zusammensetzung der Partikel

Die chemischen Hauptkomponenten bei den Partikeln < 20 µm sind die Elemente Chlor, Kalium und Natrium (siehe Abbildung 9, Säule 1-10). Sie weisen auf NaCl- und KCl- Salzpartikel hin, die als kondensierte Sekundärpartikel erst außerhalb des Brennbettes entstanden. Bei den Partikeln > 20 µm dominieren Silizium und Kalzium. Diese Anteile variieren jeweils nur gering über die Züge und innerhalb der Größenfraktionen.

Bei der Feinfraktion ist vom ersten in den zweiten Zug ein Anstieg des Schwefelanteils zu beobachten, von bei 2 % (Fraktion < 200 nm) im ersten Zug auf 5 % im 2. Zug, der

dann nahezu konstant bleibt und in der gesamten Fraktion $< 10 \mu\text{m}$ vorhanden ist. Gleichzeitig nimmt der Chlorgehalt um mehr als vier Prozent ab. Dies ist ein Hinweis auf die Sulfatierung der Partikel über Schwefelanteile aus der Gasphase, die reaktionskinetisch vor allem bei den hohen Temperaturen des ersten und teilweise zweiten Zuges abläuft, und ab dem dritten Zug größtenteils abgeschlossen sein sollte.

Die mittleren drei Säulen von Abbildung 9 zeigen die Summen aus den Fraktionen $< 1\mu\text{m}$, $1 - 20\mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$ (Zykloninhalt). Zum Vergleich ist der Krümmerinhalt (8. von rechts) und die Verteilung über alle Fraktionen (ganz rechts) dargestellt. Die Korrelationsbetrachtung der jeweiligen Partikelzusammensetzung zeigt eine starke Korrelation auf zwischen den Partikelfraktionen $< 1 \mu\text{m}$ und $1-20 \mu\text{m}$ sowie zwischen Krümmerinhalt und der Partikelfraktion $> 20 \mu\text{m}$ (Zykloninhalt). Diese Korrelation erlaubt bei der Massenkonzentrationsbetrachtung die Zuordnung des Krümmerinhalts zur Grobfraktion, in Übereinstimmung mit der Überlegung, dass vor allem große Partikel ($> 20 \mu\text{m}$) bei der Umlenkung durch den Krümmer an der Wand impaktieren, und nur durch Abprallen oder andere Ablöse-Mechanismen wieder zurück in den Flugstrom gelangen und zum Zyklon weitertransportiert werden können, wohingegen die Feinfraktion den Krümmer ohne große Verluste passieren kann.

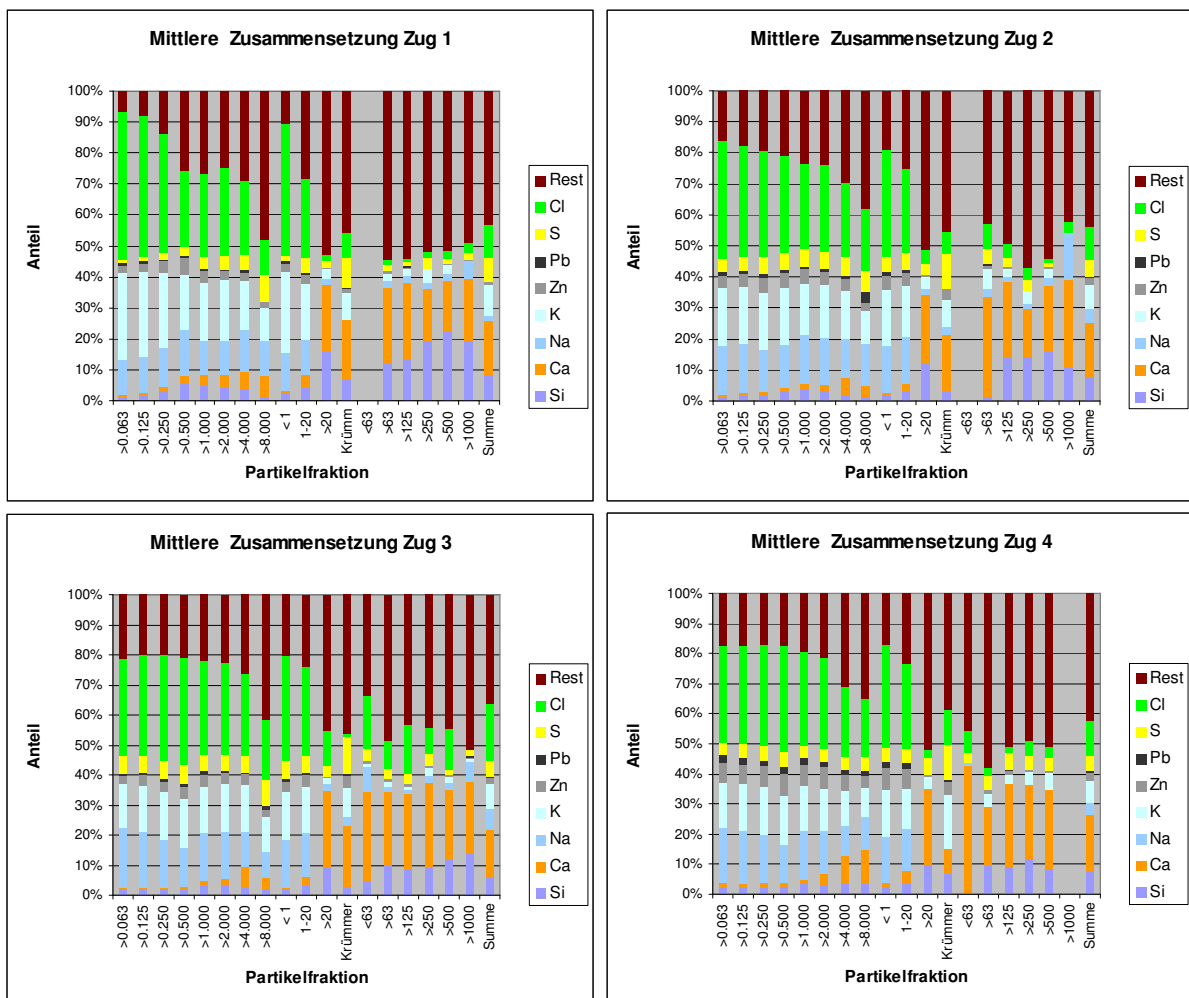


Abbildung 9 a-d: Größenfraktionierte chemische Zusammensetzung der Partikel der vier Züge.

3.3.2 Größenfraktionierte Massenkonzentration der 4 Züge

Die Größenverteilung der Massenkonzentration der vier Züge des Kessels ist in Abbildung 10 für jeden Zug über den gesamten Messbereich, von 30 nm bis ca. 3 mm aufgetragen. Die Krümmerinhalte sind den Zykloninhalten zugeordnet.

Deutlich ist eine bimodale Verteilung zu erkennen, die bis zum 4. Zug erhalten bleibt, allerdings verschieben sich die Massenkonzentrationsmaxima hin zu den mittleren Partikeldurchmessern und gleichzeitig füllt sich auch dieser Bereich der mittleren Fraktion auf.

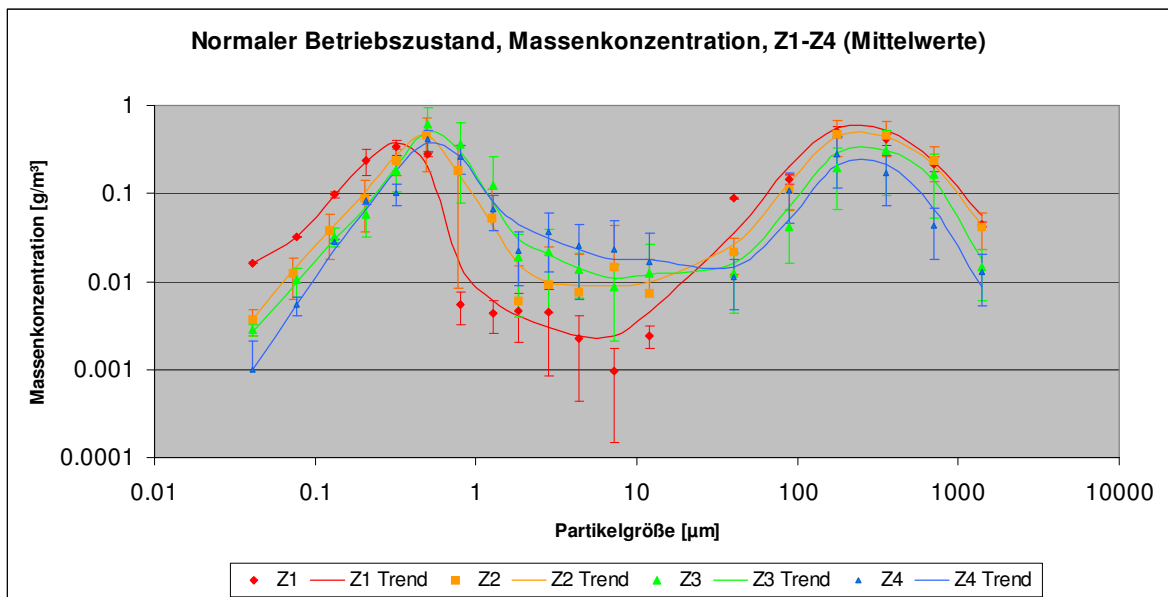


Abbildung 10: Massenkonzentration der einzelnen Partikelgrößenfraktionen in den 4 Zügen.

Der 1. Zug hat sein erstes Maximum bei 320 nm und fällt dann steil ab. Es folgt ein langsamer Anstieg zur zweiten Mode mit Maximum bei etwa 180 µm. Das erste Maximum liegt beim 2. Zug bei ca. 500 nm. 3. 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.

Das Partikelwachstum im ersten Zug lässt sich vor allem auf Kondensation zurückführen. Auf dem weiteren Weg der Gase durch den Kessel ist dessen Temperatur bereits so niedrig, dass der Dampfdruck der Salze NaCl, KCl sehr niedrig ist. Es ist dann also (außer Wasser) keine kondensierbare Masse mehr im Gas vorhanden. Dem entsprechend nimmt die Masse im feinen Mode auch nicht signifikant zu. Die beobachtete Verschiebung des feinen Modes ins grobe geht also ab dem zweiten Zug im Wesentlichen auf Agglomeration zurück, was durch die homogene chemische Zusammensetzung bestätigt wird. Mit zunehmender Partikelgröße, das heißt mit abnehmender Anzahlkonzentration der Partikel kommt dieser Prozess zum Erliegen. Aufgrund ihrer geringen Anzahl nehmen die großen Partikel am Agglomerationsprozess kaum teil. Dies gilt (in unterschiedlichem Maße) sowohl für die Stöße der großen Partikel untereinander als auch die Stöße mit den feinen Partikeln. Als typisches Ergebnis bleibt die bimodale Partikelverteilung so erhalten.

3.3.3 Sulfatierung

Bei der Freisetzung von HCl durch Sulfatierung von Chloriden entstehen je Mol Schwefeldioxid 2 Mol HCl. Zum direkten Vergleich wird daher die mit dem stöchiometrischen Äquivalent bewertete Stoffmenge herangezogen und als Wirkmenge bezeichnet. Die Wirkmengenkonzentration stellt die Stoffmengenkonzentration dar, die einer bestimmten Wirkung, hier dem Bindevermögen für Kationen, entspricht. Sie wird im Folgenden in Milliäquivalenten je Kubikmeter angegeben ($1 \text{ mÄq/m}^3 = (\text{mMol/n})/\text{m}^3$; $n=1$ für HCl, $n=2$ für SO_2).

Die Zunahme der HCl-Wirkmengenkonzentration in der Gasphase entspricht laut Abbildung 11 – im Rahmen der Messgenauigkeit – der Abnahme von SO_2 . Die Abnahme von SO_2 und Zunahme von HCl im Verlauf des ersten und zweiten Zugs spricht für eine Sulfatierung von Partikeln im Flugstrom. Dies bestätigte sich bei der Untersuchung der an den Probenahmestellen im ersten und zweiten Zug entnommenen Partikel: Insbesondere bei geringen Korngrößen enthielten Partikel aus dem zweiten Zug geringere Chlor- und höhere Schwefelkonzentrationen als Partikel aus dem ersten Zug (vgl. Abbildung 11, rechts)

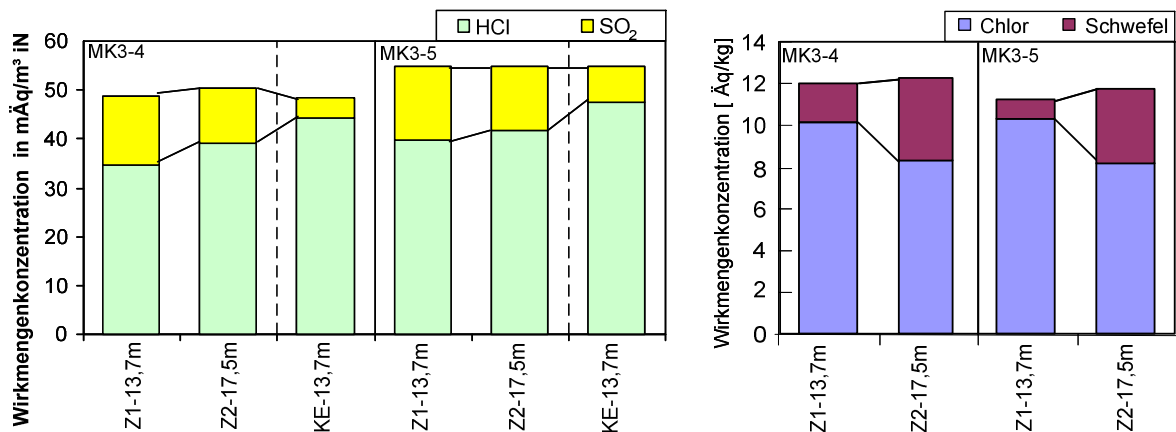


Abbildung 11: Chlor- und Schwefelgehalte in Abgas- und dazu korrespondierenden Staubproben (Partikel $< 10 \mu\text{m}$) aus Zug 1 und Zug 2

Die Entwicklung des Chlor- und Schwefelgehaltes in der Partikelphase ist in Tabelle 2 für alle Züge gelistet. Der Schwefelanteil (über alle Partikel) nimmt stetig zu, der Chloranteil nimmt – mit Ausnahme des dritten Zuges – stetig ab.

Tabelle 2: Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen.

	S-Anteil	Cl-Anteil
Zug 1	2.0%	16.6%
Zug 2	3.9%	12,0%
Zug 3	4.3%	21.2%
Zug 4	5.0%	11.5%

3.4 Rußblasen

Im GKS sind Dampf-Rußbläser verschiedener Ausführung oberhalb, zwischen und unterhalb der Rohrbündel so angeordnet, dass jedes Rohrbündel sowohl von oben als auch von unten abgereinigt werden kann. Die mittlere Verweilzeit der beim Rußblasen abgeblasenen Partikel beträgt im Kessel im Mittel die Hälfte des Intervalls zwischen zwei Rußblasevorgängen, im GKS normalerweise 4 Stunden. Daher ist zu erwarten, dass sich die Zusammensetzung des beim Rußblasen anfallenden Staubs aufgrund von Sulfatierungsreaktionen von der Zusammensetzung des sonst anfallenden Staubs unterscheidet. Der abgeblasene Staub kann als Massenkonzentration quantifiziert werden und lässt Rückschlüsse zu auf die Gesamtd deposition auf den ÜH-Rohren und auf den Stoffumsatz.

Die Probenahmen während des Rußblasens wurden derart durchgeführt, dass die einzelnen Rußbläser im 3. Zug von Hand ausgelöst wurden. Dabei wurde dieselbe Reihenfolge eingehalten wie beim automatischen Betrieb.

Die sich bei den Probenahmen ergebende Partikelgrößenverteilung setzt sich einerseits aus den Partikeln zusammen, die – entsprechend dem Normalbetrieb – aus dem Brennbett durch den Kessel in den dritten Zug gelangt sind, und andererseits aus abgereinigten Partikeln von den Belägen, die als zusätzliche Partikel fracht in den dritten Zug geblasen werden.

Abbildung 12 zeigt eine zeitaufgelöste Darstellung der Aerosolprobenahme während einer Rußblasen-Messung. Zu erkennen sind die 3 Rußbläser im 3. Zug, die im Rauchgasweg vor der Messstelle des 3. Zuges liegen. Die Aktivität jedes Rußbläsert erzeugt einen Aerosolpeak, wenn die Dampfdüse beim Einfahren in den Kessel die Probenahmestelle passiert und einen kleineren beim Zurückfahren. Während der Rußblasen-Messungen wurde nur der APS und der Berner-Impaktor eingesetzt, da aufgrund der Kürze und zeitlichen Variation der Messung das serielle Messen von Berner-Impaktor und ELPI nicht durchgeführt werden konnte. Da bei dieser Messung der Schwerpunkt der Fragestellung auf der chemischen Zusammensetzung lag, wurde der Berner-Impaktor-Einsatz dem ELPI vorgezogen.

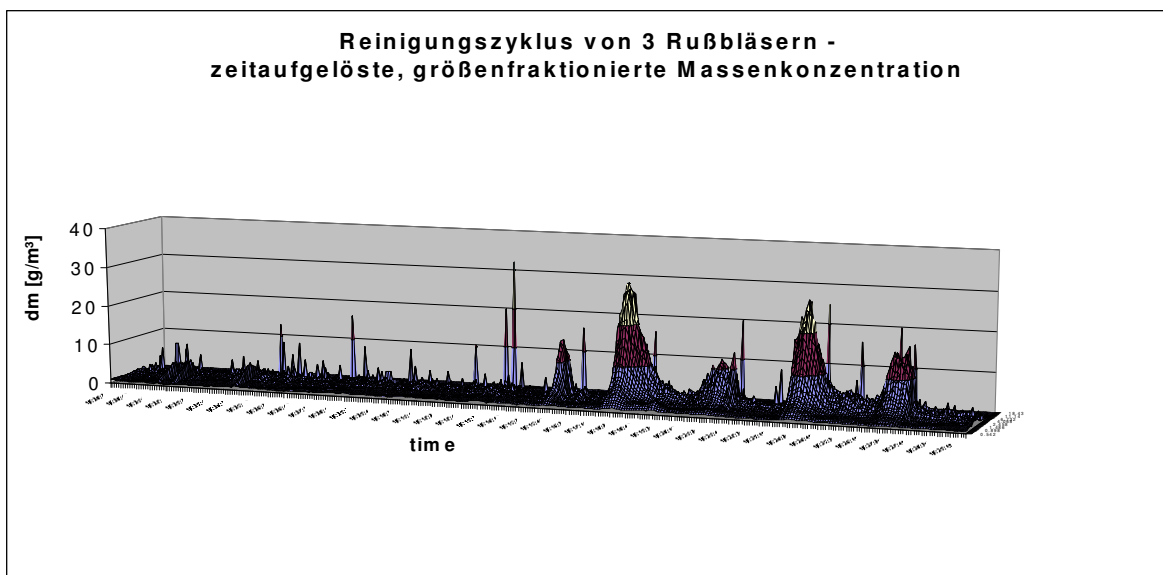


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der Partikel-Anzahlkonzentration während Rußblasen im 3. Zug. Das Rußblasen fand statt zwischen 22:25:00Uhr und 22:36:00Uhr.

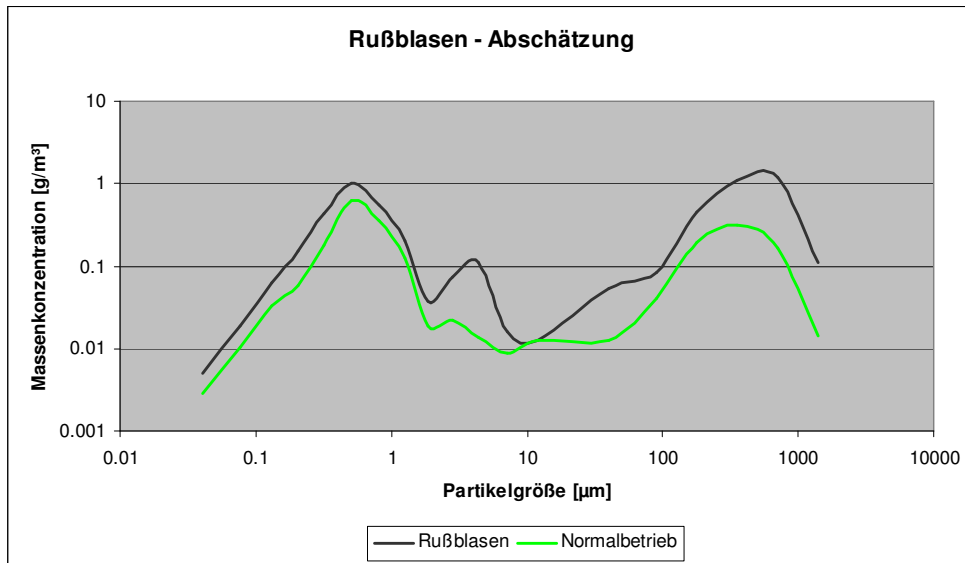


Abbildung 13: Massenkonzentration im 3. Zug im Normalbetrieb (grüne Linie) und während Rußblasen (Abschätzung, schwarz).

Die sich ergebende Gesamtverteilung beim Rußblasen ist in Abbildung 13 wiedergegeben. Die Lage der Gesamtkurve relativ zum Normalbetrieb im dritten Zug zeigt einen Zuwachs der Massenkonzentration über alle Partikelgrößenbereiche mit Dominanz der Grobfraktion, wobei eine dritte Mode im Bereich von ca. 5 µm entsteht, die sich bei allen Einzelmessungen und auch bei dieser Abschätzung gebildet hat.

Die resultierende Gesamtmassekonzentration aus dieser Abschätzung beträgt 7,1 g/m³, woraus sich – als Differenz zum Normalbetrieb im dritten Zug – eine Netto-Rußblasen-Massenkonzentration von 4,6 g/m³ ergibt.

Abbildung 14 zeigt die chemische Zusammensetzung der Partikelphase während Rußblasens. Die jeweils mittlere Säule ergibt sich aus der Subtraktion der Mittelwerte des Normalbetriebes von der Gesamtverteilung (Rußblasen gesamt) und stellt die chemische Zusammensetzung der Partikel dar, die durch das Rußblasen im dritten Zug vorhanden sind. Beim Vergleich der Grobfraktion dieser Rußblasen-Netto-Zusammensetzung mit dem Normalbetrieb zeigt sich ein um ca. 25 % geringerer Chlorgehalt zum Mittelwert von 2. und 4. Zug, bzw. um 58 % zum Wert des dritten Zuges bei Normalbetrieb. Gleichzeitig ist der Schwefelgehalt der Grobfraktion bei den Partikeln, die im Mittel vier Stunden auf den Überhitzern deponiert waren, um 20 % höher. (vgl. Tabelle 3).

Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich bei Betrachtung der mittleren Fraktion. Diese Werte sind allerdings, genauso wie die Zunahme des Kalziumanteils, weniger aussagekräftig, da der Anteil der mittleren Fraktion an der Gesamtmassekonzentration nahezu vernachlässigbar ist und auch eine chemische Auswertung durch die geringen Mengen deutlich unschärfer ausfällt.

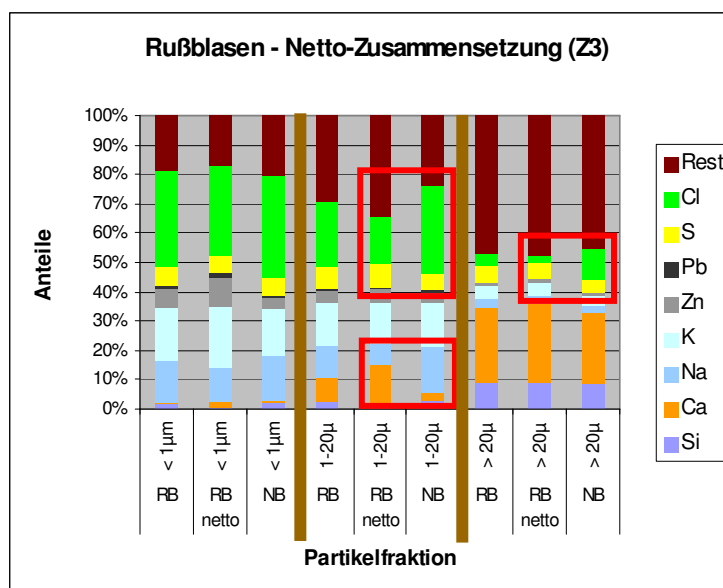


Abbildung 14: Chemische Zusammensetzung der Partikelphase während Rußblasen im 3. Zug hinter den Überhitzer-Paketen 5 und 6. Die Abbildung gliedert sich in die Größenfraktionen < 1 µm (links), 1-20 µm (Mitte) und > 20 µm (rechts). Bei jeder Größenfraktion sind wiederum 3 verschiedene Ergebnisse dargestellt: Chemie der gesammelten Partikelfraktion während Rußblasen- („RB“, links), die sich ergebende Rußblasen-Netto-Zusammensetzung, wenn von der Brutto-Zusammensetzung (links) die Zusammensetzung während Normalbetriebes („NB“, rechts) – unter Berücksichtigung der jeweiligen Massenkonzentrationen – subtrahiert wird („RB-netto“, Mitte).

Tabelle 3: Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Rußblasen-Netto-Zusammensetzung.

	S-Anteil	Cl-Anteil
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 (Zug 3)	6,0%	8,9%

Die Rußblasen-Netto-Massenkonzentration lässt sich auch hinsichtlich der Brutto-Belagsbildung auf den Überhitzerrohren nutzen. Es ergibt sich eine jährliche Staubmenge von 48 t, die beim Rußblasen abgereinigt werden. Hinzukommen noch etwa 7 t Belag auf den Überhitzern 5+6, die auf den Rohren verbleiben und erst bei Stillstand abgereinigt werden können. Die Gesamt-Belagsmasse erhöht sich auf 100 t/a, wenn die permanent in die Kesselasche herunterfallenden Belagteile hinzugerechnet werden.

3.5 Partikel-Deposition in Theorie und Praxis

3.5.1 Depositionswahrscheinlichkeit der Partikel

Die Feinfraktion hat bei den physikalischen und chemischen Untersuchungen die größere Dynamik aufgezeigt. Die Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von unter 200 nm sind chemisch primär als Salze anzusehen, mit einem sehr hohen Anteil an Chloriden (NaCl, KCl). Während ihres Weges durch den Kessel nehmen diese Partikel an mittlerer Größe zu und verlagern so den Scheitel des einen Partikelmoden um einige hundert Nanometer. Dieses Partikelwachstum ist in einem geringen Maß auf Kondensationen in den ersten beiden Zügen zurückzuführen, vor allem aber auf Agglomerationen. Die Feinfraktion zeigt auch am deutlichsten eine Sulfatierung über die Züge auf, ist also auch – aufgrund ihrer größten relativen Oberfläche - chemisch am aktivsten.

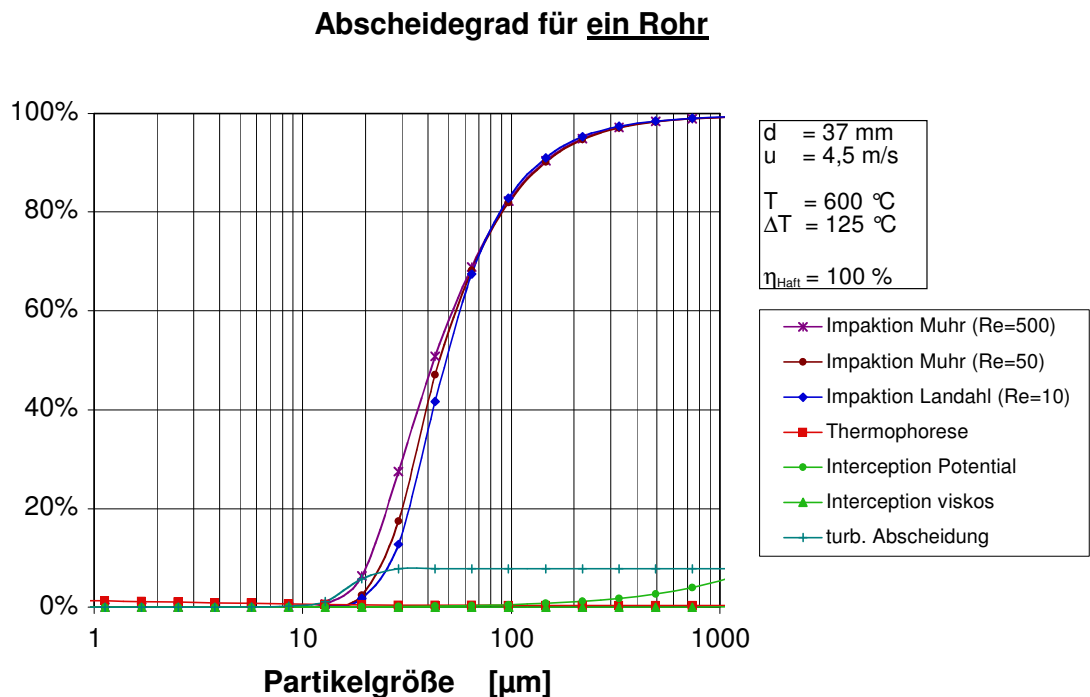


Abbildung 15 Abscheiderate verschiedener Abscheidemechanismen auf einem Rohr der typischen Dimensionierung eines Überhitzerrohres.

Allerdings zeigt eine Betrachtung der Abscheidemechanismen, dass die Feinfraktion nur mit einem sehr kleinen Anteil, über Diffusion, deponiert wird. Dies bestätigt sich auch durch die chemische Zusammensetzung der Beläge, die eindeutig nicht mit derer der Feinfraktion korrelieren, dagegen signifikant mit der Grobfraktion ($> 20 \mu\text{m}$). Die Grobfraktion kollidiert zumindest mit einer hohen Wahrscheinlichkeit mit der Rohroberfläche (siehe Abbildung 15) – ein Haften ist dann noch abhängig von den Bedingungen.

Die Grobfraktion ist also eindeutig der Belagsbildner der Rohre. Die Konzentration der korrosiven Bestandteile ist zwar deutlich geringer in dieser Fraktion als in der Feinfraktion, dennoch sind ausreichend Halogenide und Schwermetalle vorhanden für die Versorgung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion.

Ein Phänomen der Korrosion ist, dass sie auf der strömungszugewandten Seite am größten ist. Diese Seite ist gleichzeitig einerseits die Seite mit dem dicksten Belag, andererseits mit der geringsten Alkalien-Konzentration (Na, K) im Belag. Die Belagsdicke scheint also nicht oder nur verhältnismäßig geringe, abschirmende Eigenschaften zu besitzen. Vielmehr wurde eine Porosität von ca. 50 Volumenprozent festgestellt, und durch diese Poren können Transportmechanismen der Chloride stattfinden, die auf Diffusion beruhen.

3.5.2 Abscheidebilanz – Abgleich mit der Praxis

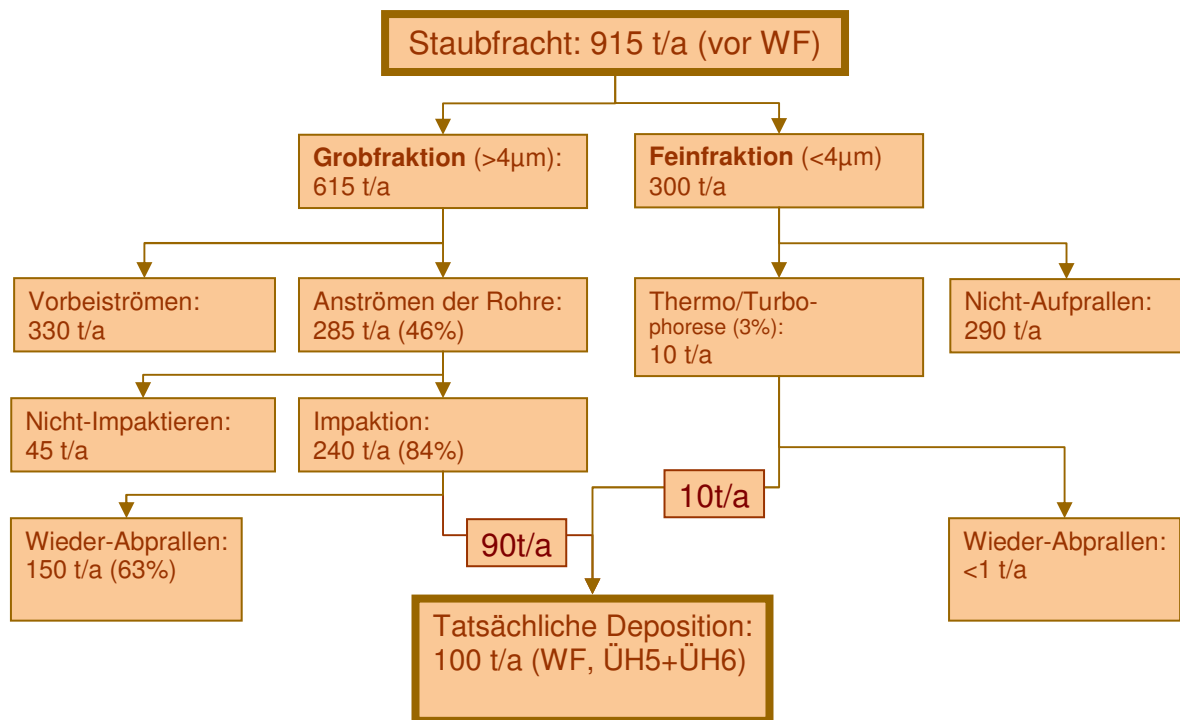


Abbildung 16: Depositionsbilanz der Staubfracht, die vor der Wärmefalle ankommt

Die Staubfracht, die nach Aufzeichnungen der GKS beim Eintritt die Wärmefalle (WF) im 3. Zug 915 t/a beträgt, teilt sich nach ihren Depositionsmechanismen in die Grobfraction ($> 4 \mu\text{m}$) und in die Feinfraktion ($< 4 \mu\text{m}$). Die Grobfraction wird an den Einbauten, der Wärmefalle und den Überhitzern 5+6 mit einer Wahrscheinlichkeit von 84 % über die Trägheits-Impaktion die Oberflächen berühren. Die Abscheidung erfolgt allerdings nur für den Anteil der Partikel, die im Bereich der projizierten Fläche der Einbauten fliegen. Bei der Wärmefalle sind dies 22 Flächen-Prozent, bei den folgenden Überhitzern 5 und 6 sind es jeweils 17 Flächen-Prozent. Insgesamt ist bei dieser Abschätzung der Anteil an der Gesamt-Grobfraction 46 %.

Die Deposition wird schließlich noch bestimmt von der Haftwahrscheinlichkeit der impaktierten Partikel. Diese Eigenschaft ist schwer greifbar, so dass bei der obigen Bilanz die in Kapitel 3.4. errechnete Gesamt-Deposition von 100 t/a herangezogen wird, anhand derer sich eine Haftwahrscheinlichkeit für die Grobfraction von 37 % ergibt.

Die Feinfraktion hingegen wird in ihrer Deposition nur durch die Wahrscheinlichkeit der Thermo- bzw. Turbophorese bestimmt, die eine Deposition von etwa 3 % voraussetzt.

Als Gesamt-Depositionswahrscheinlichkeit der Staubfracht ergeben sich 11% (Grobfraktion: 15%, Feinfraktion: 3%), die Haftwahrscheinlichkeit der rohrberührenden Partikel ergibt sich zu 40% (Grobfraktion: 38%, Feinfraktion: <100%)

3.6 Schwefel-Additive

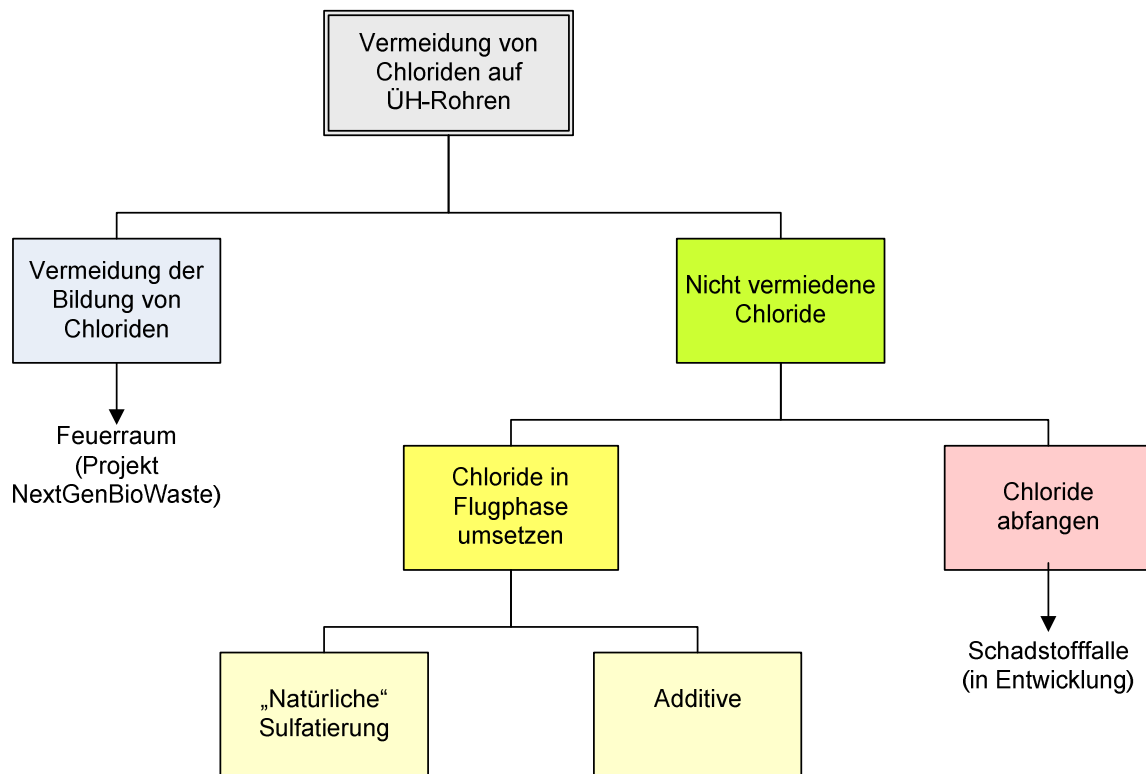


Abbildung 17: Wege zur Vermeidung der Ablagerung chlorid-haltiger Partikel auf den Überhitzerflächen

Entsprechend dem in Abbildung 17 wiedergegebenen Schema der Möglichkeiten zur Vermeidung der Sulfatierung von Chloriden in den Überhitzerbelägen wurde der Einsatz von Additiven zur Verbesserung der Sulfatierung im Flugstrom getestet. Für den experimentellen Einsatz im GKS wurden schwefelhaltige Additive gewählt.

3.6.1 Zugabe von Schwefel-Pellets zum Brennstoff

Für die Versuche mit Schwefel als Brennstoffadditiv wurden Schwefel-Pellets (Durchmesser 3 bis 8 mm) in den Müllaufgabeschacht dosiert. Da die Müllaufgabe auf das Brennbett über Stößel schubweise erfolgt, ergaben sich periodische Spitzen in der Schwefelaufgabe auf das Brennbett. Diese sind über Spitzen der SO₂-Konzentration im Abgas zu erkennen (s. Abbildung 18). Diese Spitzen machten sich abgeschwächt auch in der HCl-Konzentration am Kesselende bemerkbar.

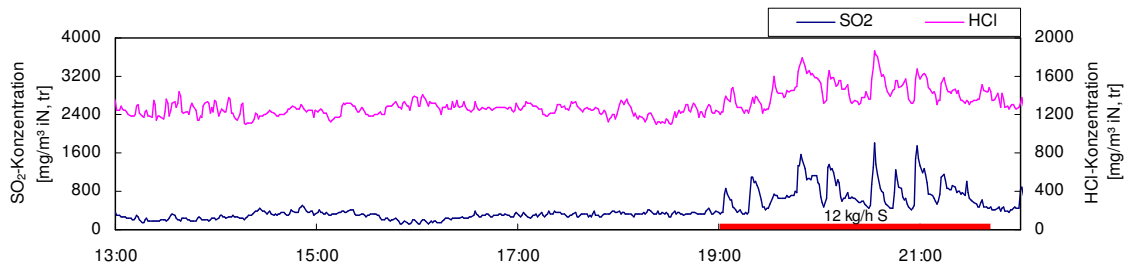


Abbildung 18: SO₂- und HCl-Konzentration während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-Pellets (Messung am Kesselende)

Abbildung 19 zeigt den Verlauf in der Gasphase der HCl- und SO₂-Anteile an der Wirkmengenkonzentration bei Zudosierung von Schwefel-Pellets. Auffällig ist, dass der Umsatz keine Proportionalität zu der Schwefel-Dosiertrate erkennen ließ. Vielmehr war der Umsatz zwischen den Zügen 2 und 3 während der Versuche mit der geringsten Dosiertrate von 12 kg/h höher als während des Versuchs mit einer Dosiertrate von 31 kg/h.

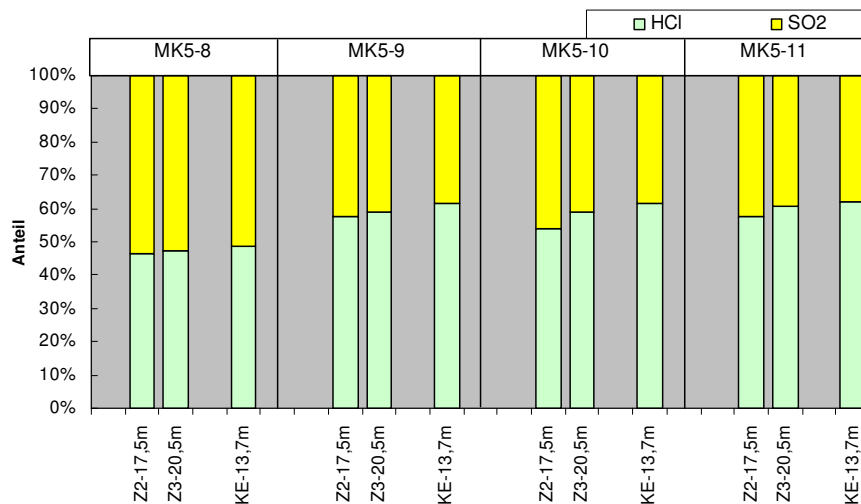


Abbildung 19: Verlauf der SO₂- und HCl-Anteile an der Wirkmengenkonzentration über den Kessel während der Versuche zur Dosierung von Schwefel-Pellets

Die Unterschiede zwischen den sonstigen Bedingungen zur Sulfatierung waren für die Gasphase größer als der Einfluss der unterschiedlich hohen SO₂-Konzentration.

In der Partikelphase zeigt die Verteilung der Massenkonzentration der Schwefel-pellet-Messungen bei Vergleich mit den Mittelwerten des Normalbetriebes deutliche Veränderungen (Abbildung 20 a, c, Abbildung 21): Im zweiten Zug kommt es zu einem (signifikanten) Rückgang der Grobfraktion (Zykloninhalt), im dritten Zug zu einem Rückgang aller Fraktionen. Vergleicht man die Messungen allerdings mit der Einzelmessung des Normalbetriebes (Abbildung 20 b, d, Abbildung 21), die den Versuchen mit den Schwefel-pellets zeitlich am nächsten liegt (01.08.2006), so verschwinden die Unterschiede und die beobachteten Veränderungen lassen sich schlüssig nur noch als eine allgemeine, über mehrere Tage laufende Veränderung im Betrieb der Anlage interpretieren.

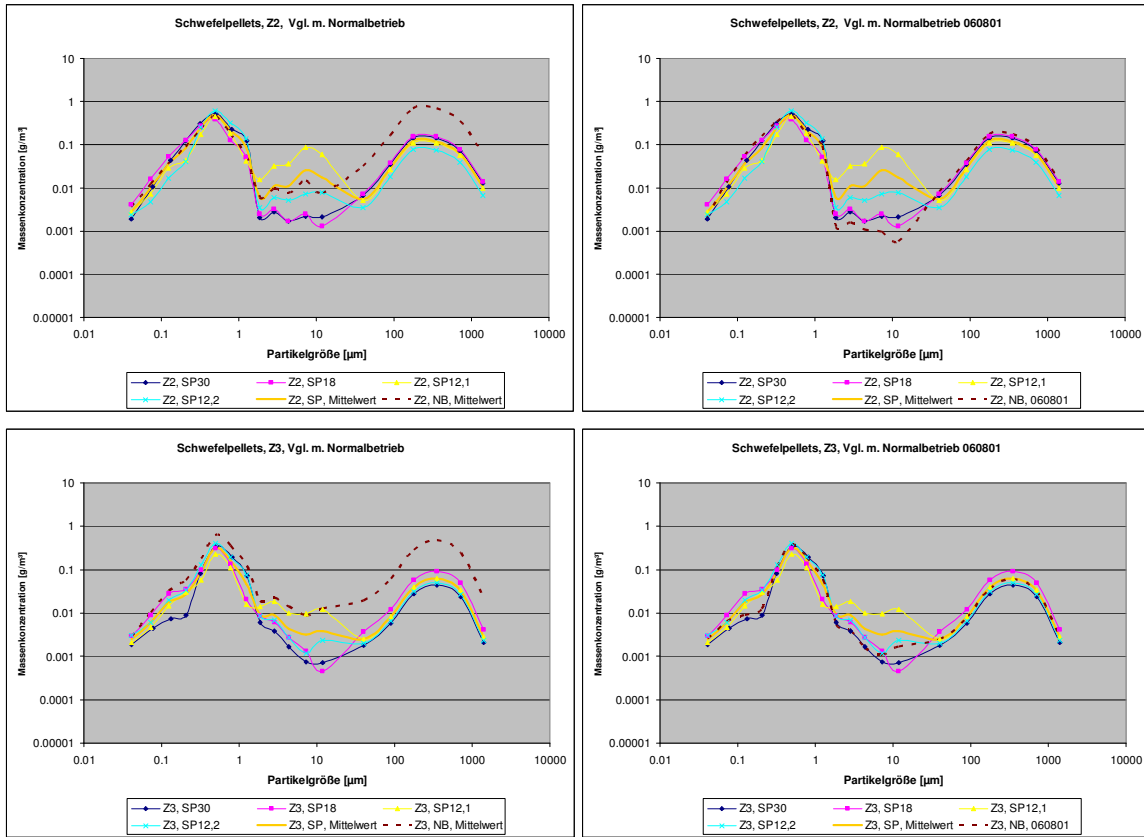


Abbildung 20 a - d: Darstellung der 4 Einzelmessungen des jeweiligen Zuges (oben: Zug 2, unten: Zug 3) mit Schwefelpellet-Zugabe ins Brennbett. Verschiedene Schwefelkonzentrationen wurden zugegeben; In der Reihenfolge der Versuche: i) 30 kg/g, ii: 18 kg/h, iii und iiiii: 12 kg/h. Vergleich mit Normalbetrieb (links) und der nächstgelegenen Einzelmessung des Normalbetriebes (01.08.2006; rechts).

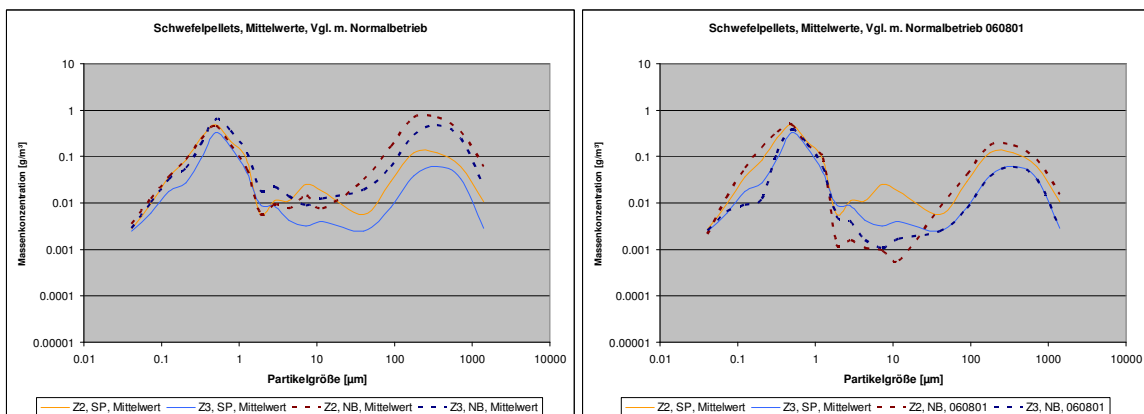


Abbildung 21 a, b: Vergleich des Mittelwertes von Betrieb während Schwefelpellet-Zugabe und Normalbetrieb (links: Mittelwert des Normalbetriebes, rechts: Normalbetrieb am 01.08.2006).

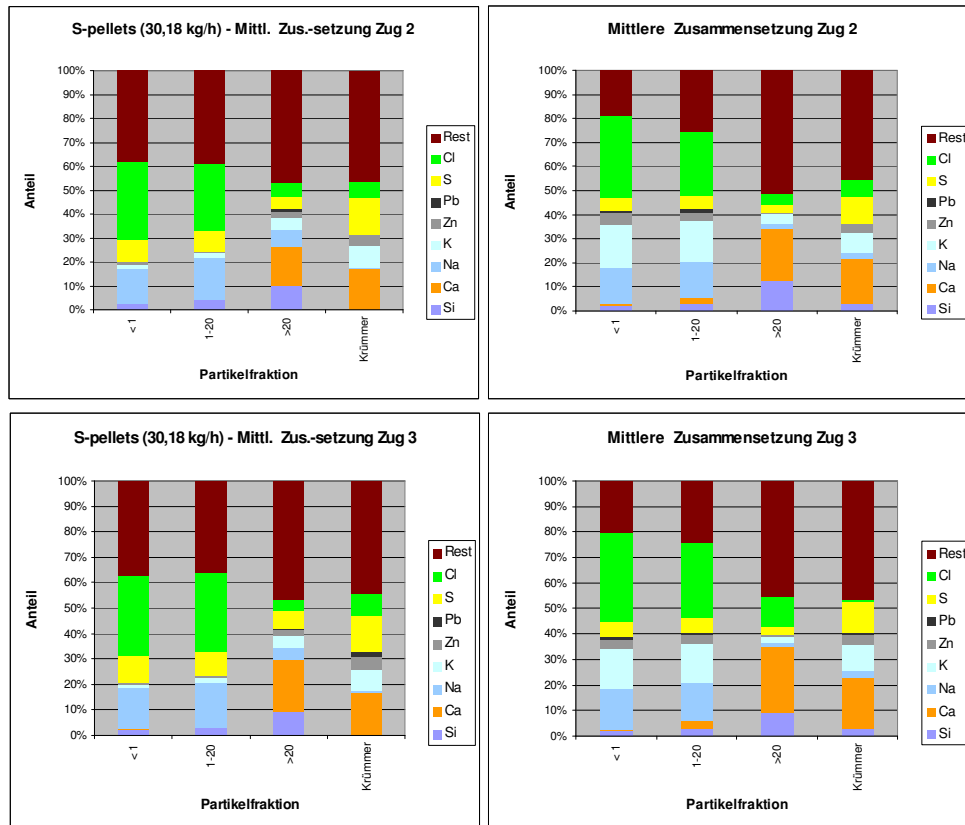


Abbildung 22: Zusammenstellung der Hauptkomponenten der Partikelfractionen bei Zugabe von Schwefelpellets (links; Mittelwerte der Messungen mit Zugabe von 30 kg/h und 18 kg/h) im Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts). Die Größenfraktionen sind zusammengefasst in die vier Hauptfraktionen < 1 μm (linke Säule), 1 – 20 μm (2. Säule von links), > 20 μm (Zykloninhalt; 2. Säule von rechts) und den Krümmerinhalt.

Tabelle 4: Chlor- und Schwefelgehalt der Partikelphase bei den jeweiligen Messstellen in den vier Zügen, ergänzt um die Werte der Rußblasen-Netto-Zusammensetzung.

	S-Anteil	Cl-Anteil
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 (Zug 3)	6,0%	8,9%
Schwefel-pellets (Z3)	9,3%	22,2%
Schwefel-pellets (Z3, Krümmer-)	14,1%	8,7 %

Die chemische Zusammensetzung zeigt bei den Partikelfractionen ohne den Krümmer zwar eine Erhöhung des Schwefelgehaltes, allerdings keine Reduktion des Chlorgehaltes (siehe Abbildung 22 und Tabelle 4).

Der Schwefelgehalt im Krümmer ist noch deutlicher gestiegen. Berücksichtigt man, dass bei diesem Versuch die Probenahmesonde ca. 5 Stunden ohne Unterbrechung im Kessel positioniert war, so kann man sowohl die Situation als auch den Chloranteil der Partikel-Zusammensetzung mit der des Rußblasens vergleichen. Es ergibt sich also kein Unterschied zur Messung ohne Schwefelzugabe.

3.6.2 Zugabe von Schwefeldioxid in den Feuerraum

Alternativ zur Dosierung von Schwefel-Pellets mit dem Brennstoff wurde Schwefeldioxid gasförmig über das Rezirkulationsgas zudosiert. Die Dosierstelle befand sich vor dem Rezirkulationsgas-Gebläse, damit war 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. Eine Messung des Normalbetriebes wurde nicht mehr zwischen die Schwefel-Versuche eingeschoben, um durch die ununterbrochene Folge von Schwefel-Versuchen eventuelle Sättigungseffekte im Kessel zu ermöglichen.

Aus Abbildung 23 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 in den Versuchen mit Schwefelpellets, die ins Brennbett dosiert wurden.

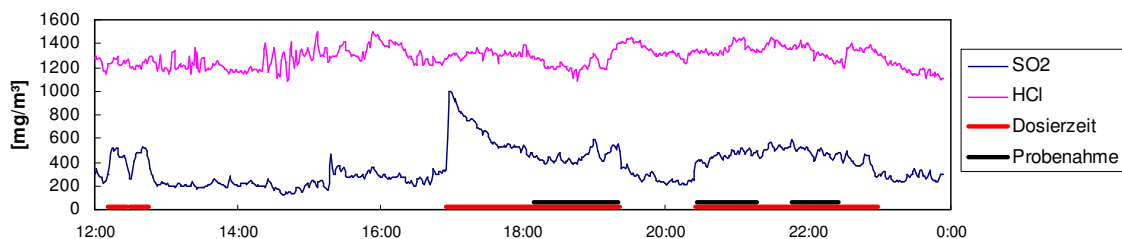


Abbildung 23: SO_2 - und HCl-Verläufe während der Versuche zum Einsatz von SO_2 als Additiv (Messung am Kesselende)

Bei der Erhöhung des SO_2 -Angebots durch die Dosierung von SO_2 über das Rezirkulationsgas war in der Gasphase eine merkliche Verstärkung der Sulfatierung zu beobachten (vgl. Abbildung 24). In Tabelle 5 sind während der SO_2 -Dosierung erzielten Umsätze dem Umsatz bei normalem Anlagenbetrieb gegenübergestellt. Im Mittel wurde fast eine Verdopplung des Umsatzes erreicht.

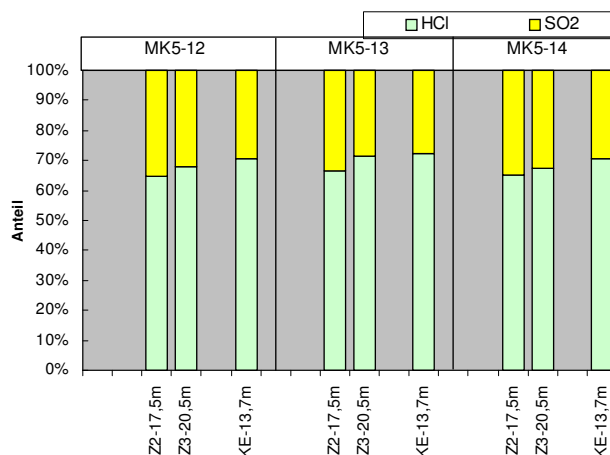


Abbildung 24: Dosierung von SO₂: Anteile von SO₂ und HCl im Verlauf des Kessels

Tabelle 5: Umsatz durch Sulfatierung in mÄq/m³ zwischen 2. und 3. Zug während der Dosierung von SO₂ im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb.

	normal	SO ₂ - Dosierung
Minimum	0,4	1,3
Maximum	1,9	2,6
Mittelwert	1,0	1,8
Anzahl	8	3

Die Massenkonzentrationsverteilung der Schwefeldioxid-Messungen zeigt eine deutlich höhere Ähnlichkeit zu den Mittelwerten des Normalbetriebes als die Messungen mit Schwefelpellets (Abbildung 25). Abweichungen vom Mittelwert des Normalbetriebes tendieren in die gleiche Richtung wie die Messung des Normalbetriebes vom 01.08.2006. Es ist bei der Veränderung der Verteilung der Massenkonzentration also nicht sicher, ob eher von einer Abweichung des allgemeinen Betriebes auszugehen ist oder von einer nachweisbaren Wirkung der Schwefeldioxid-Zugabe.

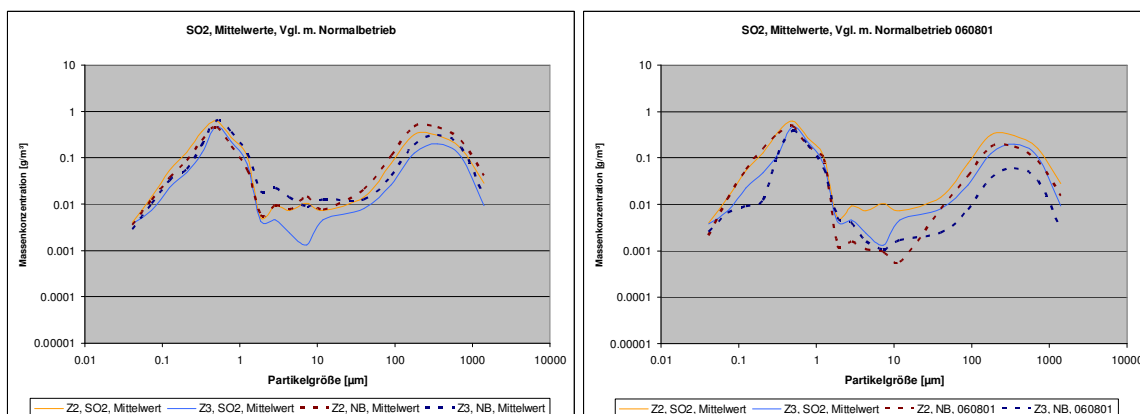


Abbildung 25 a, b: Vergleich des Mittelwertes von Betrieb während Schwefeldioxid-Zugabe und Normalbetrieb (links: Mittelwert des Normalbetriebes, rechts: Normalbetrieb am 01.08.2006).

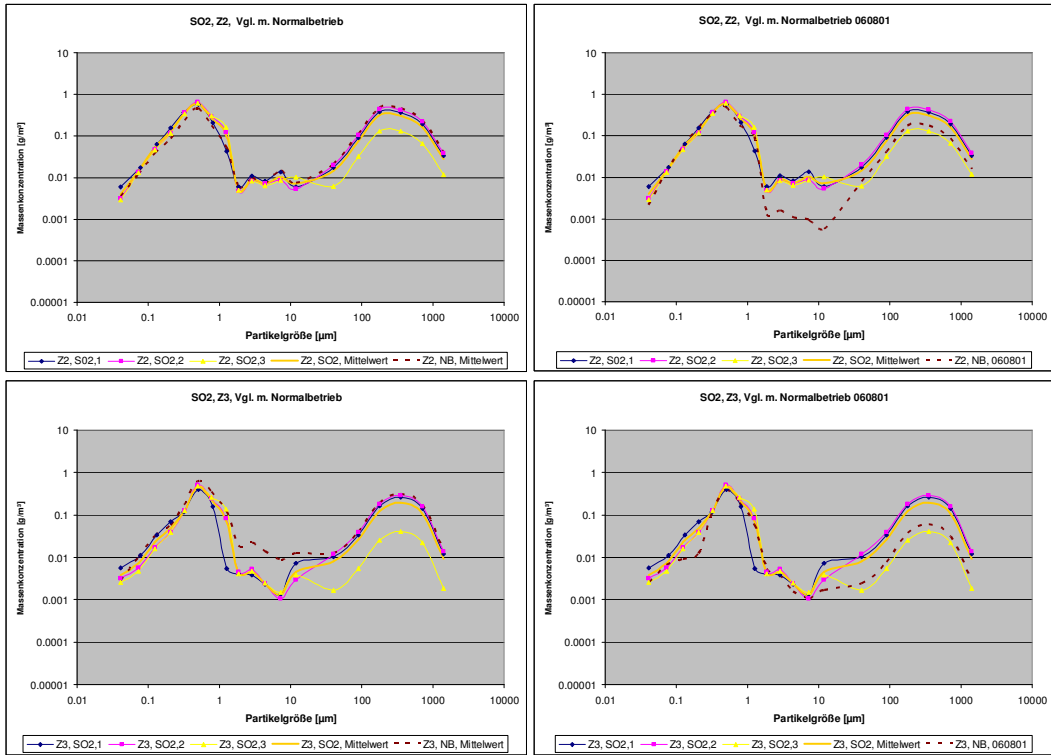


Abbildung 26 a - d: Einzelmessungen der Versuche mit Schwefeldioxid-Zugabe (oben: 2. Zug, unten: 3. Zug). Links: Vergleich mit dem Mittelwert des Normalbetriebes (gestrichelte Linie). Rechts: Vergleich mit der nächstgelegenen Messung des Normalbetriebes (01.08.2006; gestrichelte Linie).

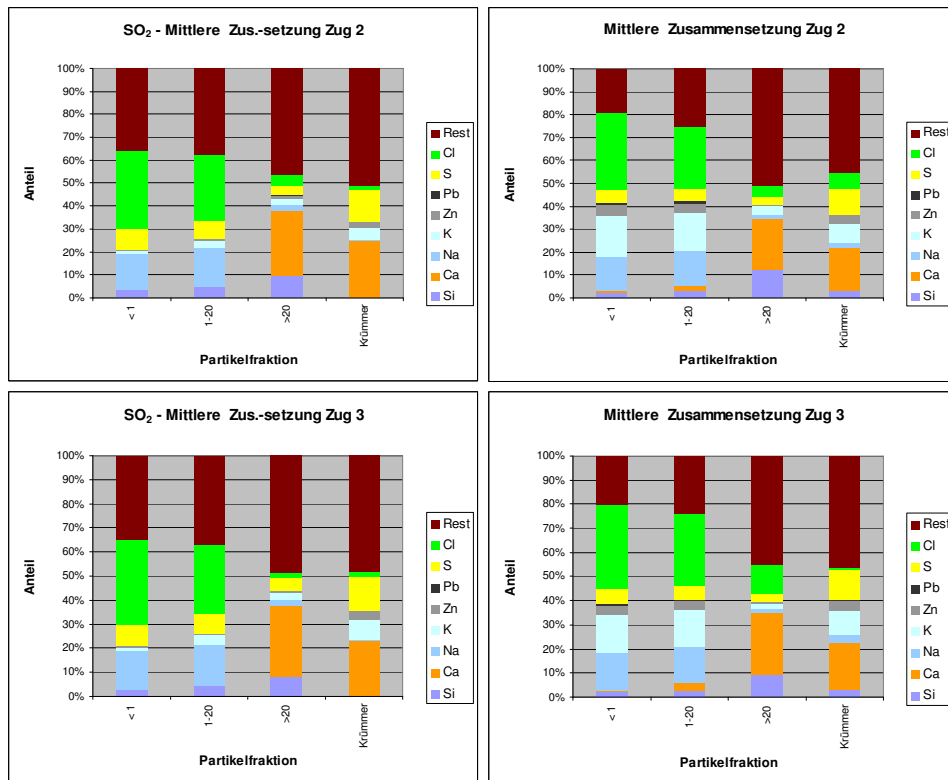


Abbildung 27: Hauptkomponenten der Partikelfractionen bei Zugabe von SO₂ (links) i. Vgl. m. dem Mittelwert des Normalbetriebes (rechts).

4 Zusammenfassung

1. Grobfraktion entscheidend für Belagsbildung (Depositionsmechanismen)
 - Deposition von Grobfraktion deutlich effizienter als von Feinfraktion
 - Korrosion dort am stärksten, wo Belag am größten
 - Partikelwachstum über die Züge beobachtbar, aber nicht relevant für Grobfraktion
2. Additive:
 - Sulfatierung im Flugstrom kann über Additive nicht komplettiert, jedoch gesteigert werden
 - Offensichtlich sind weitere Komponenten erforderlich (z.B. Katalysatoren)
3. Korrosions-Indikatoren:
 - Natrium als Marker für Gesamt-Chlormenge am Belag
 - Kalzium als Marker für Grobfraktion
 - Na/Ca evtl. auch als Marker für die unterschiedl. Korrosionsraten versch. MVA geeignet (erste Indizien, weitere Untersuchung noch notwendig)

5 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.

Der Erstautor dankt der Max-Buchner-Forschungstiftung für die finanzielle Unterstützung durch das Forschungsstipendium.