

# Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen aus unterschiedlichen Abfallfraktionen - Untersuchungen zur Beschreibung korrosionsrelevanter Vorgänge im Feuerraum

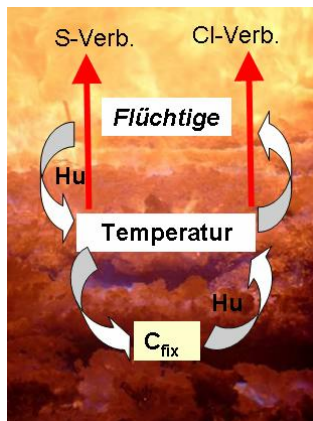
Dr. Thomas Marzi, Fraunhofer Umsicht, Oberhausen; Dr. Ragnar Warnecke, GKS-Gemeinschaftskraftwerke Schweinfurt GmbH; Martin Weghaus, Weghaus GmbH, Würzburg

## 1 Korrosionsprozesse in thermischen Abfallbehandlungsanlagen

Korrosionsprozesse in thermischen Anlagen werden einerseits durch die vorhandene Anlagen- und Verfahrenstechnik und andererseits durch die Zusammensetzung der Brennstoffe beeinflusst. Aus der Bruttozusammensetzung des Brennstoffs können jedoch nur wenige Rückschlüsse zur Korrosionsrelevanz gewonnen werden, da nicht alle Verbindungen aus dem Brennstoff in die Gasphase übergehen und nicht alle freigesetzten Spezies korrosionsrelevante Formen annehmen.

Die Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen wird neben deren Bindungsform durch die Verhältnisse in Brennbett und Feuerraum bestimmt. Diese Verhältnisse hängen von den Parametern Temperatur, Verweilzeiten und Stoffübergängen/ -wechselwirkungen ab, welche im Detail durch Strömungsprofile, Diffusionsprozesse, Turbulenz, Reaktionskinetiken, Dampfdrücke etc. beeinflusst werden. Die grundsätzlichen Vorgänge auf dem Rost einer Verbrennungsanlage können mit Hilfe von Modellen recht gut beschrieben werden, wobei diese ihre Eingangsdaten zum größten Teil aus der Bruttozusammensetzung des Brennstoffs beziehen und ansonsten auf praxisorientierten Annahmen beruhen. Unterschiedliche Spezies und Bindungsformen, besonders von Minoritätskomponenten wie Schwefel und Chlor, wurden in den Modellen bisher nicht berücksichtigt. Da wichtige Stoffdaten wie Reaktionskinetiken und Bindungsformen zur theoretischen Berechnung der Vorgänge interessierender Spezies nicht bekannt sind, ist es zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum sinnvoll, erweiterte experimentelle Daten in die Modelle zu integrieren. Aus den Informationen zum Verhalten der in verschiedenen Brennstoffen enthaltenen Spezies können somit Informationen zur Freisetzung im Feuerungssystem gewonnen werden und in Modelle zur weitergehenden Beschreibung von Korrosionsvorgängen integriert werden.

## 2 Vorgehensweise



Es werden Untersuchungen vorgestellt, die Aussagen zur Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen aus unterschiedlichen Brennstoffen bei verschiedenen Temperaturen liefern. Hierzu wurden zunächst Informationen zur temperaturabhängigen Freisetzung von Chlor- und Schwefelverbindungen aus definierten Fraktionen einer groß angelegten, repräsentativen Abfallanalyse experimentell ermittelt und mit weiteren experimentell untermauerten Daten zur Temperaturverteilung im Brennbett gekoppelt. Mit Hilfe von Strömungssimulationen und thermodynamischen sowie kinetischen Betrachtungen sollen schließlich Aussagen zur Relevanz von Brennstoffbestandteilen bei Korrosionsprozessen getroffen werden.

Abb. 1: Vorgehensweise zur Beschreibung iterativ wirksamer Vorgänge im Feuerraum

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Abfallzusammensetzung

Das Untersuchungsmaterial wurde dankenswerterweise vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LFU) in getrockneter und zerkleinerter Form zur Verfügung gestellt. Die Proben entstammen einer Sortieranalyse, die das LFU im Frühjahr 2006 durchgeführt hat. Angaben zur allgemeinen Vorgehensweise und zu den einzelnen Abfallfraktionen sind in einem Abschlussbericht des LFU aus dem Jahr 2003 beschrieben (1). Für die Untersuchungen wurden einzelne Fraktionen zu Mischfraktionen zusammengefasst (Tab. 1). Die Mischung erfolgte gemäß den Massenanteilen der trockenen Einzelfraktionen.

Tabelle 1: Untersuchte Abfallfraktionen

Mischfraktion	zusammengesetzt aus den Analysestoffgruppen:	Anteil am Restmüll [% TS]	Wassergehalt* [%]
Feinmüll	Feinmüll	12,6	28,7
Mittelmüll	Mittelmüll	11,6	49,7
Organik	Organik	14,1	61,3
Papier, Pappe, Kartonagen	Papier, Pappe, Kartonagen	10	21,9
Kunststoffe	Kunststoffverpackungen inkl. Folien Sonstige Kunststoffe	9,5	14,3
Textilien	Textilien Schuhe	5,2	12,0
Verbunde	Sonstige Verbunde Verbundverpackungen Elektronikschrott Staubsaugerbeutel Renovierung	10,5	9,4
Holz	Holz	1,6	13,9
Hygieneprodukte	Hygieneprodukte	9	61,8
Leder, Gummi, Kork		0,5	6

\*berechnet aus dem Wassergehalt, der für die Mischung verwendeten Einzelfraktionen, TS= Trockensubstanz

### 3.2 Konventionelle Brennstoffanalytik

Neben den in Abschnitt 3.3 bis 3.5 beschriebenen Untersuchungsmethoden wurden für die Abfallfraktionen folgend konventionelle Brennstoffanalysen durchgeführt:

Flüchtige Bestandteile (DIN 51720),  $C_{fix}$  (DIN 51720, Berechnung aus Flüchtigen), Wassergehalt (DIN 38 414 S2), Aschegehalt (DIN 51 719), Brennwert (Ho) (DIN 51900), Heizwert (Hu) (DIN 51900, Berechnung aus Brennwert, Wassergehalt und Wasserstoffanteil), Elementaranalyse (C,H,N-Gehalt), Chlor-, Schwefelgehalt, (DIN EN 15482 (Entwurf))

### 3.3 Heizwert der Flüchtigen

Bei experimentellen Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Ersatzbrennstoffen wird in der Regel der Verbrennungsprozess im Technikumsmaßstab nachgestellt. Ein Up-scaling der Ergebnisse ist jedoch in jedem Fall kritisch zu betrachten, da bei der Verbrennung unkontrolliert Wärme umgesetzt wird, die wiederum die Temperaturverteilung im Brennbett und damit die Freisetzung der Flüchtigen beeinflusst. Bei Verbrennungsversuchen überlagern sich deshalb mehrere Faktoren, z.B. Stoff- und Wärmeübergänge bei größeren Probenmengen. Hierdurch wird die Integration modellspezifischer Messgrößen in ein Feuerraummodell erschwert.

Aus diesem Grund wurde am Fraunhofer Institut UMSICHT eine Methode entwickelt (2), die Daten zum Freisetzungsverhalten der Flüchtigen und deren Heizwert unter definierten Temperaturbedingungen liefert. Dabei wird im ersten Schritt die zu untersuchende Probe unter Sauerstoffmangel bei unterschiedlichen Temperaturen zersetzt und die flüchtigen Bestandteile in einem zweiten Schritt oxidiert. Durch Erfassung der insgesamt gebildeten Produkte  $CO_2$ ,  $N_2$  und  $H_2O$  lässt sich die Freisetzung C-, N-, und H-haltiger Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben und aus der Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile der Heizwert berechnen (Abb. 2). Die Daten können grundsätzlich in ein iterativ strukturiertes Feuerraummodell eingebracht werden. Die Methode wurde bereits ausführlich auf der waste to energy 2004 beschrieben und publiziert (siehe auch (2)).

### 3.4 Freisetzungsgeschwindigkeit der Flüchtigen

Durch die unter 3.3 beschriebene Methode werden Informationen zur Art, Menge und Heizwert, der bei unterschiedlichen Temperaturen freigesetzten Flüchtigen erhalten. Informationen zur Freisetzungsgeschwindigkeit liegen jedoch hierdurch noch nicht vor. Aus diesem Grund wurde ein handelsübliches Gerät zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC) modifiziert, um zeitabhängig die Freisetzung kohlenstoffhaltiger flüchtiger Stoffe bei unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen. Die Vorgehensweise ist ähnlich wie in Abschnitt 3.3 dargestellt, jedoch wird das in der Oxidationszone gebildete  $CO_2$  kontinuierlich erfasst, so dass Aussagen zur Freisetzungsgeschwindigkeit der Flüchtigen möglich sind. Die Kombination der beiden Untersuchungsmethoden liefert als charakteristische Kenngröße ein dreidimensionales Freisetzungsprofil für den Brennstoff (Abb. 3)

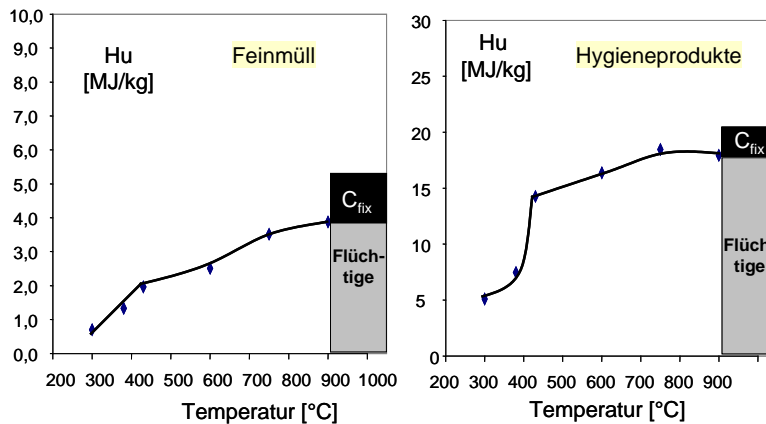


Abb. 2: Freisetzung von Flüchtigen und deren Heizwertinventar in Abhängigkeit von der Temperatur für die Abfallfraktionen „Feinmüll“ und „Verbunde“

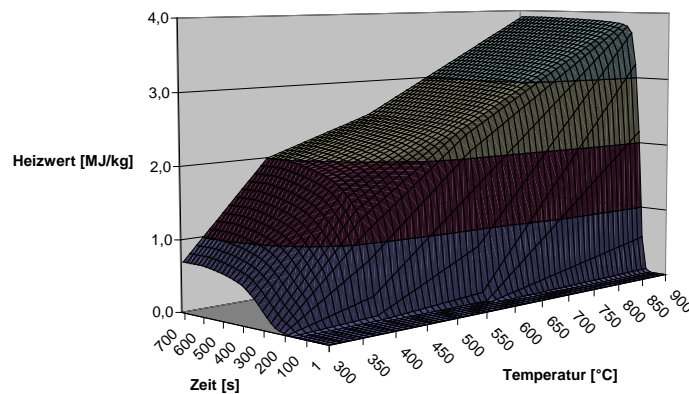


Abb. 3: Freisetzung von Flüchtigen und deren Heizwertinventar in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit für die Fraktion „Feinmüll“

### 3.5 Temperaturabhängige Freisetzung von Chlor und Schwefelverbindungen

Zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Chlor- und Schwefelspezies wurde ein Versuchsaufbau aus zwei hintereinander geschalteten Öfen eingesetzt. Ofen 1 wird unter Stickstoffatmosphäre und Ofen 2 unter oxidativen Bedingungen betrieben. Der Sauerstoff zur Oxidation der freigesetzten Stoffe wird zwischen Ofen 1 und Ofen 2 zugeführt. Die Verbrennungsprodukte werden in einer basischen Lösung absorbiert und die gelösten Chloride und Sulfate mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt. Ofen 1 wird gestuft, ähnlich wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben, während in Ofen 2 eine konstante Temperatur von 1100°C vorliegt. Abb. 4 zeigt die Freisetzung von Chlorverbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen aus einem Cellulose basierten Standard mit definiertem KCl und PVC- Gehalt. Die Ergebnisse für die untersuchten Abfallfraktionen „Hygieneprodukte“ und „Verbunde“ sind ebenfalls dargestellt. Es wird deutlich, dass das im PVC gebundene Chlor bereits im Temperaturbereich zwischen 200°C und 300°C freigesetzt wird und der organisch gebundene Chloranteil durch die Messmethode vollständig erfasst wird. Die Verdampfung von KCl erfolgt im Versuchsofen erst bei Temperaturen oberhalb von 800°C. Durch Abscheidung von bereits verdampften Anteilen in kälteren Ofenzonen werden jedoch die insgesamt enthaltenen Chloride nicht vollständig erfasst. Bei der Fraktion Verbunde sind relativ hohe Anteile von Chlorverbindungen enthalten die bereits bis 300°C vollständig freigesetzt werden. Der Chlorgehalt in der Fraktion „Hygieneprodukte“ ist deutlich geringer als in der Fraktion „Verbunde“. Die Freisetzung erfolgt in der Fraktion Hygieneprodukte relativ gleichmäßig über den gesamten Temperaturbereich.

### 3.6 Integration der Daten in ein Feuerraummodell

Die experimentellen Daten aus Abschnitt 3.3 bis 3.5 sollen in ein Feuerraummodell integriert und mit einer CFD Simulation gekoppelt werden. Hierzu soll das Modell von Warnecke et. al eingesetzt werden, das von GKS mit der Weghaus GmbH weiterentwickelt wird (3). Die Entwicklung von Teilmodell-

len wird durch eine Kooperation mit dem Cutec, Clausthal und dem Lehrstuhl für Energieanlagen-technik (LEAT), Bochum unterstützt. Es beschreibt den Feuerraum instationär anhand einer aus idealen Reaktoren bestehenden Kaskadenschaltung. Dabei wird der Feuerraum mittels einer Schaltung von dreidimensional angeordneten Rührkesseln diskretisiert. Das Modell bildet sowohl das Brennbett als auch den darüber liegenden Strahlungsraum ab, um die gegenseitige Beeinflussung sicherzustellen. Es ist vorgesehen, die experimentell gewonnenen Daten in das Feuerraummodell zu integrieren und als Werkzeug zur Anlagenplanung und Optimierung bestehender Anlagen zu verwenden.

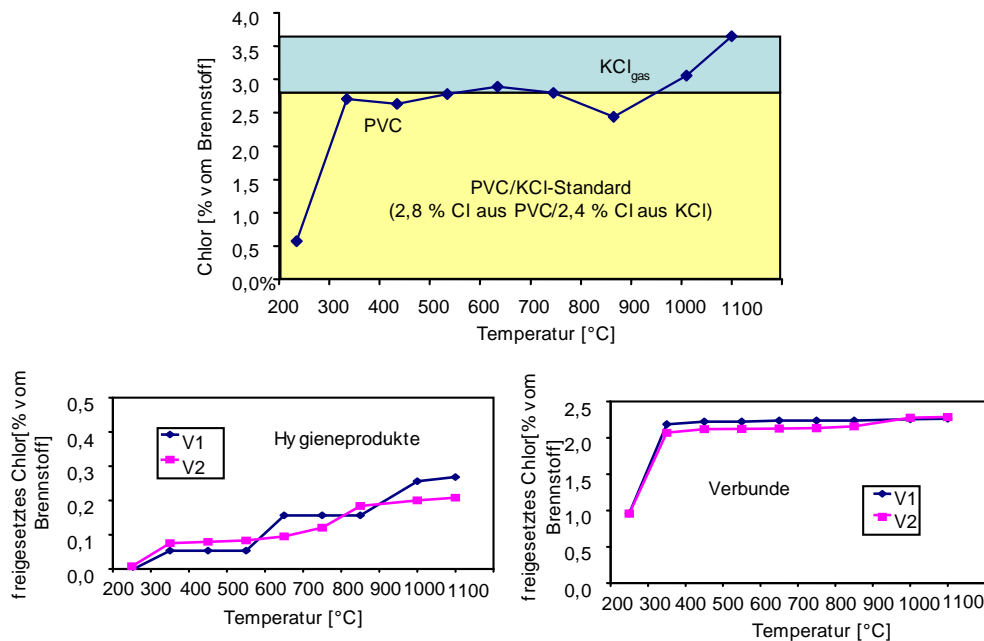


Abb. 4: Freisetzung von Chlorverbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen für ein Cellulose/PVC/KCl-Gemisch sowie für die Abfallfraktionen „Hygieneprodukt“ und „Verbunde“

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die empirische Basis und damit auch die Praxisrelevanz von Feuerraummodellen kann grundsätzlich durch experimentelle Daten zur Freisetzung, zum Heizwert und zur Freisetzungskinetik der flüchtigen Bestandteile erweitert werden. Aussagen zur Freisetzung korrosionsrelevanter Komponenten auf dem Rost lassen sich durch eine Differenzierung zwischen unterschiedlichen Chlor- und Schwefelspezies gewinnen. Damit können CFD-Simulationen für die Majoritätskomponenten ggf. auch im Bereich der Minoritätskomponenten präzisere Aussagen über die Verhältnisse in realen Anlagen liefern. Bei dem heterogenen Material Abfall ist ein weiterer Ausbau der empirischen Datenbasis eine wichtige Voraussetzung hierfür.

#### 5 Literatur

- (1) Bayrisches Landesamt für Umwelt (LFU) „Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Siedlungsabfällen“, Augsburg 2003, [http://www.bayern.de/lfu/bestell/zusammensetzung\\_siedlungsabfaelle.pdf](http://www.bayern.de/lfu/bestell/zusammensetzung_siedlungsabfaelle.pdf)
- (2) Marzi, Thomas; Keldenich, Kai; Görner, Klaus (2005): Energetische Verwertung von Ersatzbrennstoffen. Entwicklung einer Methodik zur Erfassung der feuerungstechnischen Brennstoffeigenschaften, Müll und Abfall, 37, Nr. 11, S. 572-579
- (3) Warnecke, Ragnar; Reindorf, Torsten; Koralewska, Ralf; (2002): Modell für die Beschreibung instationärer Vorgänge auf Rosten für die Abfallverbrennung. In: 7. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung – Im Spannungsfeld der Herstellung von Sekundärrohstoffen und der Abfallverbrennung, Tagung in Berlin am 05. – 07. 03. 2002. Berlin