

Partikel aus kondensierbaren Rauchgas-Bestandteilen in MVA-Kesseln

Hermann Nordsieck, Volker Müller, Wolfgang Rommel und Ragnar Warnecke

1 Einleitung

Belagsbildung und Korrosion insbesondere an Überhitzer-Rohrbündeln verursachen Stillstandszeiten und Wartungskosten sowohl in Anlagen zur energetischen Verwertung von Abfällen (EBS-Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen) als auch in biomassebeheizten Kesseln. Die Überhitzerkorrosion in diesen Anlagen hängt nach heutigem Erkenntnistand ursächlich eng mit der Sulfatierung chloridhaltiger Partikel in den Belägen zusammen, so dass der Bildung von Belägen durch Ablagerung von Staubpartikeln auf den Überhitzerrohrbündeln hohe Bedeutung zukommt.

Das bei der Verbrennung der festen Brennstoffe entstehende Aerosol enthält Partikel von sehr unterschiedlicher Größe (größter Durchmesser $< 0,1 \mu\text{m}$ bis $> 1 \text{mm}$) und sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. In Abhängigkeit von Brennstoff und Feuerungsart beträgt die Gesamtstaubkonzentration zwischen etwa $0,5 \text{g/m}^3$ iN und weit über 10g/m^3 iN. Zur Belagsbildung trägt nur ein kleiner Anteil des gesamten Staubanfalls bei. Um übermäßige Belagsbildung und Korrosionsprobleme beherrschen zu können, ist Erkenntnis darüber erforderlich, welche Partikel zum Aufbau korrosiver Beläge beitragen. Sinnvollerweise sollten dabei alle Korngrößenfraktionen gleich gut erfasst werden.

2 Hochtemperatur-Probenahme aus Verbrennungsaerosolen

Im Verlauf von Feuerung und Kessel ändert sich die Zusammensetzung des Verbrennungsaerosols fortlaufend:

- Partikel reagieren mit gasförmigen Bestandteilen
--> Änderung der Zusammensetzung (und ggf. Korngrößenverteilung)
- Partikel agglomerieren
--> Änderung der Korngrößenverteilung
- Neubildung von Partikeln durch Nukleation aus übersättigter Gasphase
- Gasförmige Bestandteile kondensieren bei Abkühlung auf bestehende Partikel
--> Änderung von Zusammensetzung und Korngrößenverteilung
- Flüchtige Bestandteile der Partikel können verdampfen
--> Änderung von Zusammensetzung und Korngrößenverteilung

Diese zum erheblichen Teil durch die Abkühlung bedingten Prozesse laufen auch bei der Probenahme ab, was insbesondere bei Abkühlung des Aerosols zu einer Verfälschung der Messwerte führt. Die Ansätze zur Probenahme müssen dies insbesondere bei hohen Temperaturen berücksichtigen (vgl. Abbildung 1).

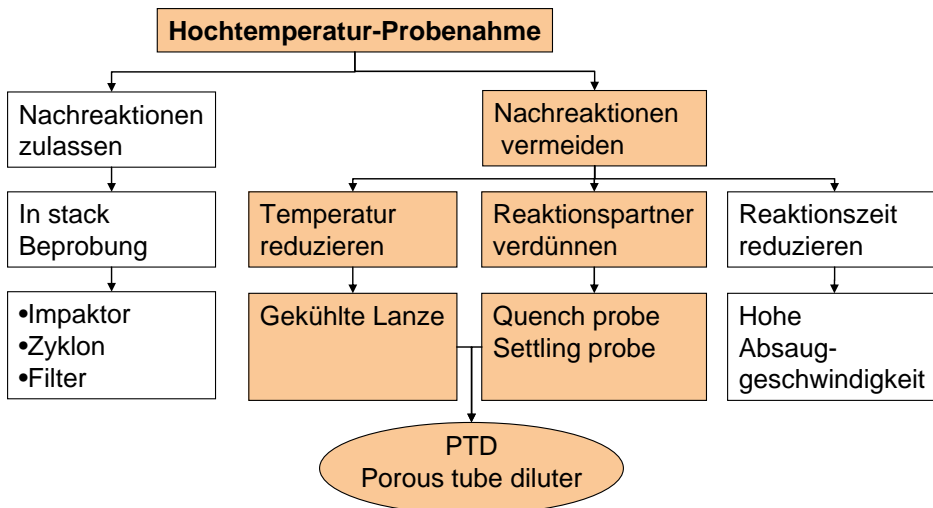


Abbildung 1: Ansätze zur Beprobung von heißen Verbrennungsaerosolen

Bei den Untersuchungen am GKS wurde eine Probenahmesonde eingesetzt, in der das Aerosol verdünnt und schnell abgekühlt wird („Porous Tube Diluter“). Mit einem nachgeschalteten Zyklon werden grobe (> 20 µm) Staubpartikel zur off-line-Untersuchung abgetrennt, der feine Staub kann on- und offline mit Hilfe von Impaktoren und anderen Partikelanalysegeräten untersucht werden (s. Abbildung 2). Der Aufbau soll bei Temperaturen bis 1200°C eingesetzt werden können, chemische Reaktionen werden durch Abkühlung und Verdünnung effizient unterdrückt, die Agglomeration von Partikeln wird minimiert.

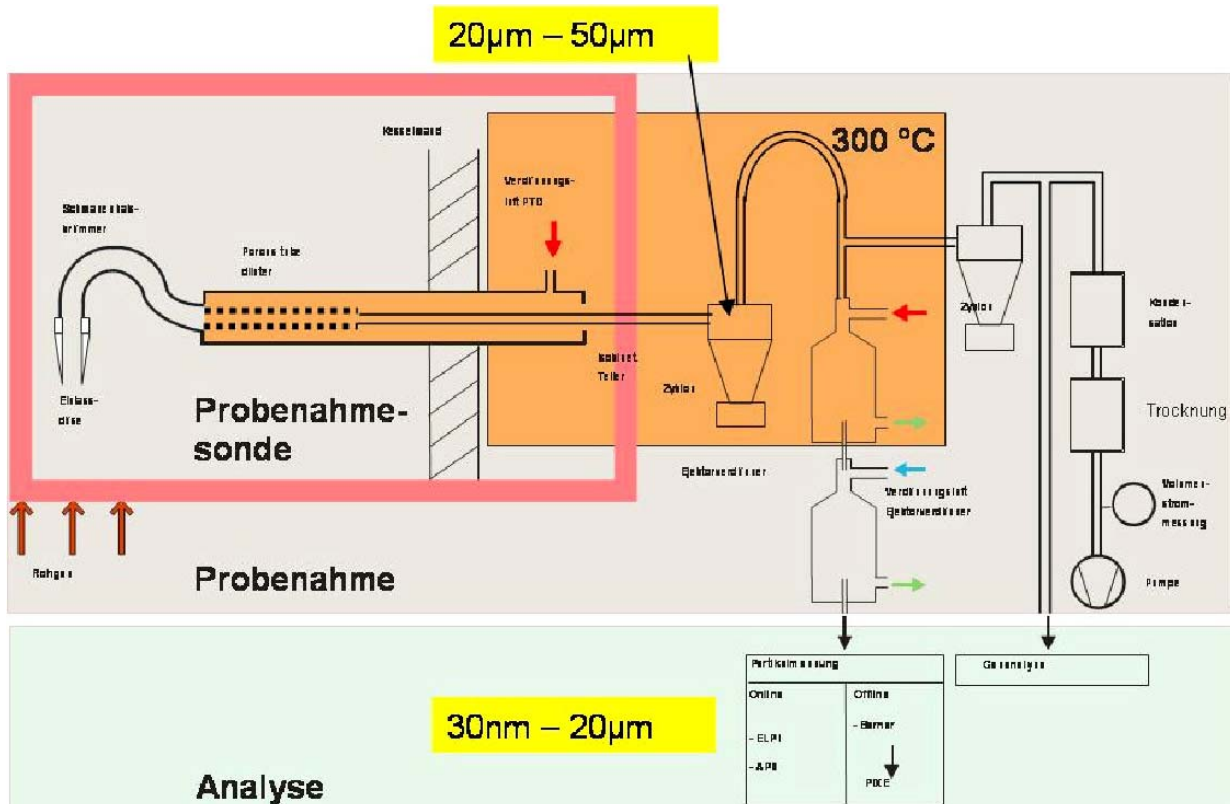


Abbildung 2: Schema der Probenahmeapparatur

Der Einsatz des Probenahmesystems unterliegt drei Einschränkungen:

- Hoher Aufwand bei Aufbau und Betrieb (1 Probenahme je Tag)
- Kondensation gasförmiger Bestandteile kann nicht vollständig unterdrückt werden. (--> berücksichtigen!)
- Partikel, die sowohl groß genug sind (>20 µm) und gut haften, werden im gekrümmten Einlass aufgefangen (--> teilselektive Probenahme)

Der entscheidende Vorteil des Probenahmesystems liegt darin, dass im Gegensatz zu Hochtemperatur-Impaktoren grobe Staubanteile erfasst werden und dass im Gegensatz zu anderen Systemen auch bei hohen Temperaturen Veränderungen des Aerosols auf ein Minimum beschränkt bleiben. Durch die Verdünnung sind weiterhin relativ lange Probenahmezeiten (bis zu einer Stunde) möglich

3 Messungen im GKS

3.1 Probenahmestellen

Messungen im GKS wurden sowohl in den Kesselzügen 1 bis 3 (Z1 – Z3) als auch nach Kesselaustritt (Z4) und im Feuerraum über den Unterwindzonen 1 bis 5 (F1, F2, F3+4, F5) durchgeführt.

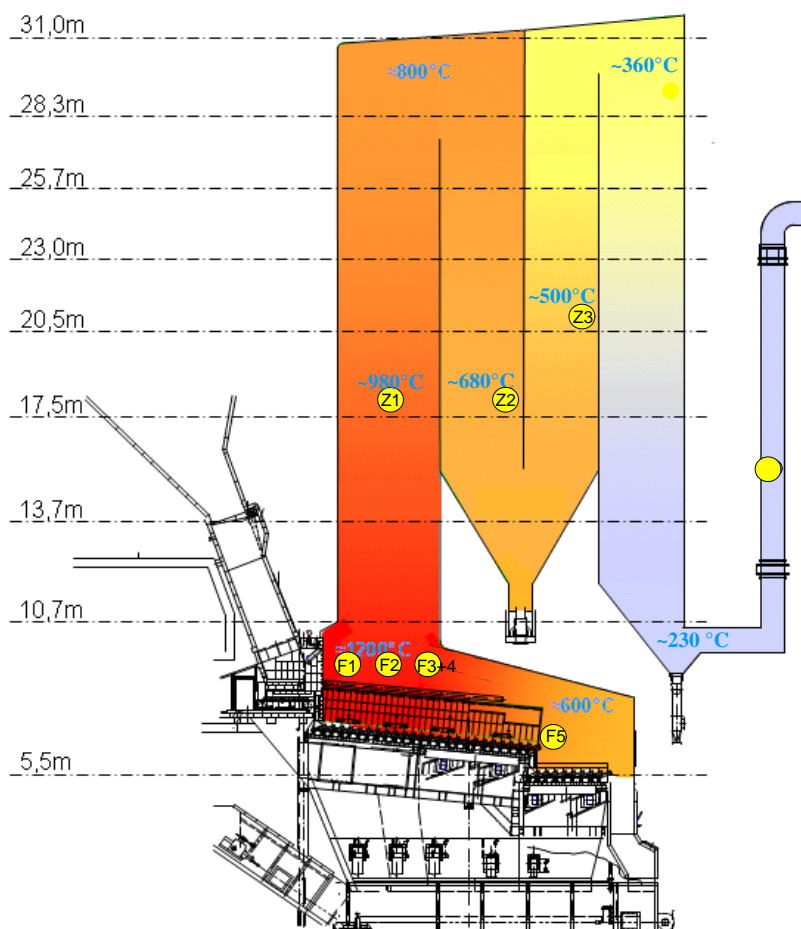


Abbildung 3: Temperaturverteilung im Kessel und Lage der Messstellen

3.2 Berücksichtigung kondensierter Salze

Bei früheren Messungen war überwiegend im Verlauf des Kessels (Zug 2 bis Kesselaustritt) gemessen worden. Durch die Verdünnung bei der Probenahme kann die Kondensation von Schwermetallsalzen noch bis zu Temperaturen von rund 650°C so weit unterdrückt werden, dass der Fehler in der Korngrößenverteilung durch die Kondensation von im Kessel teilweise gasförmigen Schwermetall- und Alkalisalzen kleiner als etwa 10% (bezogen auf die Gesamt-Staubmasse) liegen. Für orientierende Messungen im ersten Zug (ca. 950- 1000°C) wurde die Berücksichtigung der dort überwiegend gasförmigen Anteile bislang vernachlässigt.

Für Messungen im Feuerraum bei nochmals höheren Temperaturen war ein solches Vorgehen nicht mehr angemessen. Entsprechend der Annahme, dass die bei der Probenahme kondensierenden Anteile sich gleichförmig auf die Oberfläche vorhandener Partikel niederschlagen, wurde zur Berücksichtigung des im Kessel bzw. in der Feuerung gasförmig vorliegenden Anteils der Schwermetall- und Alkalisalze in folgender Weise vorgegangen:

1. Berechnung der bei der Probenahmetemperatur maximal in der Gasphase vorliegenden Anteils von $ZnCl_2$, $PbCl_2$, KCl und $NaCl$ anhand der Dampfdruckkurven
2. Vergleich mit den in den Proben vorhandenen Gehalten der Elemente Cl, Zn, Pb, K, Na (Berechnung der zu korrigierenden Gesamtmasse)
3. Berechnung der Korrektur für jede Korngrößenklasse (oberflächenproportional) unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und der unterschiedlichen Flüchtigkeit.

Ein Restanteil von 1% der Ausgangsmasse wurde für jede Komponente belassen, weil nicht der gesamte Gehalt der Metalle als Chlorid vorliegen muss und umgekehrt auch weniger flüchtige Chloride (z.B. Calciumchlorid) in der Probe enthalten sein können. Die Vorgehensweise erreicht ihre Grenze, wenn aufgrund von Analysungenauigkeiten ein Überschuss von Chlor- oder Metall-Anteilen zu bestehen scheint. In diesen Fällen bleibt der Anteil des entsprechenden Elements, für den das Gegen-Ion fehlt, unkorrigiert.

Durch die Kondensation gasförmiger Salze bei der Probenahme ergibt sich im Fall hoher Probenahmetemperaturen für ultrafeine Partikel eine deutliche Veränderung der Korngröße. Diese Veränderung des Korngrößenspektrums im Bereich von Partikeln $< 1 \mu m$ wurde nicht berücksichtigt, wie sie nicht relevant ist für die Vorgänge bei der Belagsbildung.

3.3 Ergebnisse der Messungen im Kessel

Abbildung 4 zeigt die Korngrößenverteilung, die sich nach den rohen Messwerten ergab und die Verteilung nach Korrektur der aus gasförmigen Anteilen bei der Probenahme kondensierten Salze. Klar zu erkennen ist, dass die Korrektur nur bei den Messungen in Zug 1 (980°C) zu einer starken Veränderung der Massenverteilung führte. Entsprechend ihrer hohen spezifischen Oberfläche wurden überwiegend die Feinstaubpartikel von der

Veränderung betroffen. Bei den Messungen in Zug 2 (680°C) lag die Veränderung bei 20% der Masse der Feinstaubpartikel und damit im Bereich der Messgenauigkeit. An der Messstelle im Bereich der Überhitzer (Zug 3, 540°C) war die Verfälschung der Messwerte durch kondensierende Anteile der Schwermetall- und Alkalichloride bereits sehr gering (einige 10 mg/m³) und bei den Messungen am Kesselaustritt („Zug 4“, 230°C) war erwartungsgemäß kein Unterschied feststellbar.

Ein direkter Vergleich der an den verschiedenen Zügen ermittelten Ergebnisse ist nicht sinnvoll, weil die Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten und damit unterschiedlichen Verhältnissen in der Anlage durchgeführt wurden.

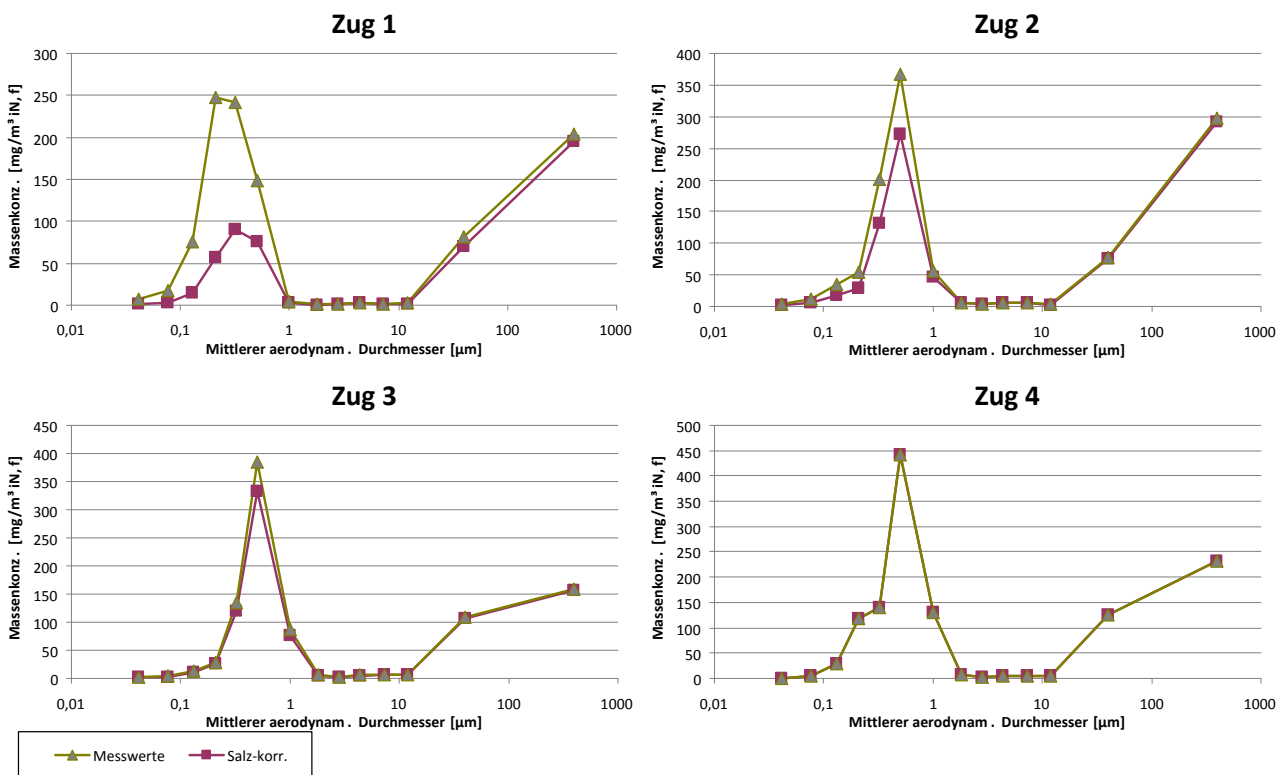


Abbildung 4: Partikelmasse vor und nach Korrektur der bei der Probenahme kondensierten Salze (Mittelwerte, Probenahmen nicht zeitgleich)

Auffällig war der unerwartet hohe Anteil an Feinstaubpartikeln (< 1 µm) im Zug 1 auch nach Korrektur der Probenahmeartefakte. Aus der Analyse der sich nach Korrektur ergebenden chemischen Zusammensetzung (vgl. Abbildung 5) geht hervor, dass in den Proben aus Zug 1 gegenüber dem Chlor-Gehalt ein Überschuss von Alkalielementen enthalten war, der bei der stöchiometrischen Korrektur der Alkalichloride natürlich nicht berücksichtigt wurde. Die Ursache für diesen Befund ist wahrscheinlich auf das Zusammenspiel von zwei Faktoren zurückzuführen:

Einerseits können Alkalielemente stabil in silikatische Staubpartikel eingebunden vorliegen. Solche Partikel könnten glasartig sein oder aber Alkalielement-haltige Tonpartikel darstellen.

Andererseits ist zu berücksichtigen, dass, wie alle Analysenergebnisse, auch die Ergebnisse der PIXE-Messungen an den Impaktor-Substraten mit einer Analysenunsicherheit

behaftet sind. Schon geringe Überbefunde beim Anteil der Alkalielemente in den Proben führen nach Korrektur der gasförmig vorliegenden Anteile der Alkalichloride zu relevanten Fehlern, wenn im beprobten Aerosol keine festen Anteile an Alkalichloriden vorhanden waren. Die in Abbildung 5 dargestellten Sauerstoff-Konzentrationen wurden rechnerisch anhand der Probenzusammensetzung ermittelt, um ein Bild der Gesamtmasse zu erhalten. Ein Überbefund bei den Alkalimetallen würde sich dadurch etwas stärker auswirken, als der Masse des Alkalielements entspricht.

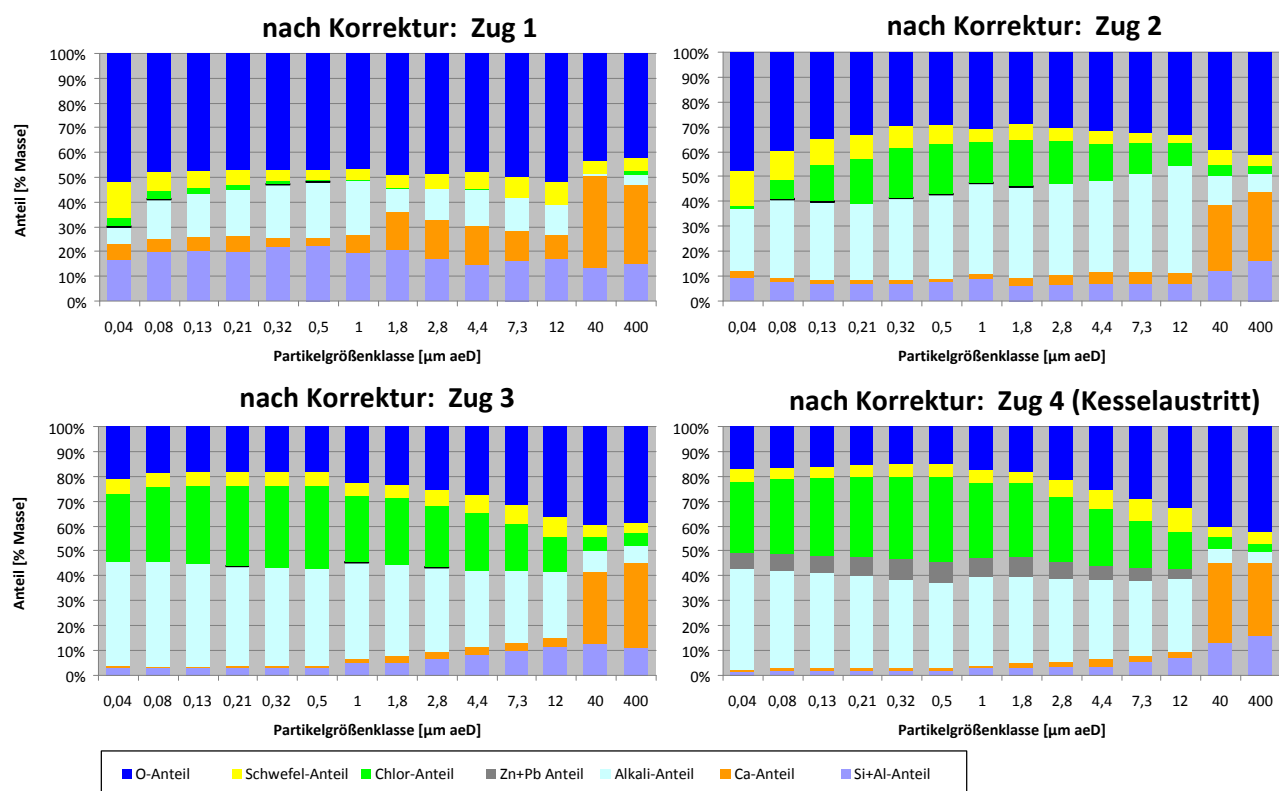


Abbildung 5: mittlere Partikelzusammensetzung nach Korrektur kondensierter Salze (Probenahmen nicht zeitgleich)

Die Korngrößenverteilung der Feinstaubpartikel (< 2 µm) wurde von BIOS [Oberberger, 2009] mit Hochtemperatur-Impaktoren in demselben Kessel untersucht. Der Einsatz von Hochtemperatur-Impaktoren (HTI) vermeidet eine Verfälschung der Messwerte durch kondensierende Anteile gasförmiger Salze. Der Impaktor wird im Kessel vorgewärmt, so dass die Temperaturdifferenz zum Rauchgas sehr gering ist. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Partikel nur geringfügig gestört. Die Ergebnisse zeigen zufriedenstellende Übereinstimmung (vgl. Tabelle 1):

Beide Messmethoden zeigen ein ausgeprägtes Maximum der Korngrößenverteilung im Feinstaub. Die Durchmesser der Maxima sind bei den HTI-Messungen in den Zügen 2 bis 4 um etwa eine Stufenbreite zu größeren Partikeln verschoben, das kann eine Folge der unterschiedlichen Stufeneinteilung sein.

Die Partikelzusammensetzung stimmt im Rahmen der Messunsicherheit und angesichts nicht zeitgleicher Probenahmen in der Regel sehr gut überein. Lediglich das Verhältnis

von Calcium zur Summe von Natrium und Kalium in den Proben aus Zug 1 ist ein deutlicher Unterschied festzustellen. Dieser kann einerseits darauf beruhen, dass der Natrium-Gehalt in den mit der Verdünnungssonde gemessenen Proben auch nach der Korrektur noch zu hoch ist, oder andererseits auf Unterschieden in der Probenzusammensetzung der nicht zeitgleich entnommenen Proben.

Größere Unterschiede sind in den ermittelten Staubmassen bei Zug 2 und Zug 3 zu erkennen. Diese liegen bei den HTI-Messungen um mehr als Faktor 2 über den mit Verdünnungssonde ermittelten Werten. Bei den HTI-Messungen ist auch der Unterschied zwischen den im Zug 2 und im Zug 3 ermittelten Konzentrationen mit 540 mg/m³ weit höher als entsprechend des Unterschieds im Dampfdruck der Alkali- und Schwermetallchloride bei dem gegebenen Temperaturunterschied zu erwarten wäre (670°C --> 540°C: entspricht ca. 140 mg/m³ an kondensierenden Salzen). Hinzu kommt die Tatsache, dass die quasi zeitgleich an Zug 4 gemessenen Werte wesentlich niedriger waren. Die Probenahmedauer ist bei den HTI-Messungen mit 0,5 bis 1 min sehr kurz, so dass diese praktisch Momentaufnahmen darstellen. Schwankungen im Staubanfall könnten daher zu den angemerkten Abweichungen beigetragen haben.

Tabelle 1: Gegenüberstellung Messwerte von Hochtemperatur-Impaktor-Messungen (HTI) und Messwerten Verdünnungs- + Niederdruckimpaktor (PTD-ELPI)

	Zug 1		Zug 2		Zug 3		Zug 4	
	HTI	PTD + ELPI	HTI	PTD + ELPI	HTI	PTD + ELPI	HTI	PTD + ELPI
Konzentration [mg/m ³]	380	240	1210	510	1750	572	1180	870
Lage Maximum bei [µm]	0,30	0,32	0,72	0,50	0,75	0,50	0,76	0,50
Zusammensetzung: Massenanteil an Summe_(Ca, Si, Al, Na, K, S, Cl)								
in Partikeln des mittleren Durchmessers von [µm]								
	0,43	0,50	0,43	0,50	0,47	0,50	0,49	0,50
Ca	21%	6%	4%	2%	2%	1%	1%	1%
Si+Al	55%	42%	16%	11%	4%	4%	3%	3%
Na+K	20%	43%	43%	47%	47%	47%	37%	45%
S-Gehalt	2%	8%	13%	11%	8%	7%	9%	7%
Cl	1%	1%	24%	29%	39%	41%	50%	45%

Insgesamt zeigte der Vergleich der HTI-Messungen mit den Messungen mit Verdünnungs- + Niederdruckimpaktoren nach Korrektur des bei der Probenahme durch Kondensation gasförmiger Anteile entstehenden Artefakte, dass sich die im GKS eingesetzte Verdünnungs- + Niederdruckimpaktor auch bei hohen Temperaturen sinnvoll einsetzen lässt. Damit ist eine Voraussetzung für Messungen im Feuerraum gegeben.

3.4 Ergebnisse der Messungen im Feuerraum

Messungen im Feuerraum wurden durchgeführt, um die Rostzonen zu identifizieren, in denen Salze und andere Staubbestandteile freigesetzt werden. Sie dienen damit u.a. zur Kontrolle des am GKS entwickelten Rostmodells. Die Temperaturen im Feuerraum liegen mit typischerweise 1200°C weit jenseits des Einsatzbereichs des Hochtemperatur-

Impaktors. Die Probenahmestellen (außer über Unterwindzone 5) lagen in der Flammzone, so dass brennbares bzw. brennendes Gas angesaugt wurde. Durch Verdünnung mit Stickstoff als Inertgas wurde die Flamme gelöscht und verhindert, dass Rußanteile des Staubs und andere brennbare Bestandteile des Aerosols in der Sonde beim Abbrennen zu unkontrollierter Temperaturerhöhung führen.

Wie Abbildung 6 zeigt, war der Rußanteil die bestimmende Komponente über den Unterwindzonen 1 und 2. Diese beiden Zonen sind die Trocknungs- und Hauptbrennzone für flüchtige Bestandteile. Die Freisetzung von nicht verdampfenden Partikeln war in beiden Zonen ähnlich groß. In der Zone 2 war jedoch der Rußgehalt im Aerosol annähernd doppelt so hoch wie in Zone 1, so dass die Skalierung der Diagramme unterschiedlich gesetzt werden musste. Über Unterwindzone 2 war die Konzentration verdampfter Salze höher als über Unterwindzone 1, was für höhere Temperaturen im Glutbett spricht. Das aus den Unterwindzonen 3 und 4 freigesetzte Aerosol wird strömungstechnisch bedingt zusammen an der dritten Probenahmestelle erfasst. Unterwindzone 3 ist der Übergang von der Hauptbrennzone für flüchtige Brennstoffbestandteile zur Abbrandzone des nichtflüchtigen Kohlenstoffs (Zone 4). Dem entsprechend herrschen über Unterwindzonen 3 und 4 die höchsten Temperaturen im Glutbett, was sich darin bemerkbar macht, dass die Konzentration freigesetzter Salze weit höher als an den ersten beiden Probenahmestellen war. Über Unterwindzone 5, der Ausbrandzone, erfolgte nur mehr eine geringe Freisetzung von Partikeln. Das liegt zum Einen daran, dass die Verbrennung weitgehend abgeschlossen ist, zum anderen ist die Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsluft gering, so dass auch nur wenig Partikel aus dem Aschebett ausgeblasen werden.

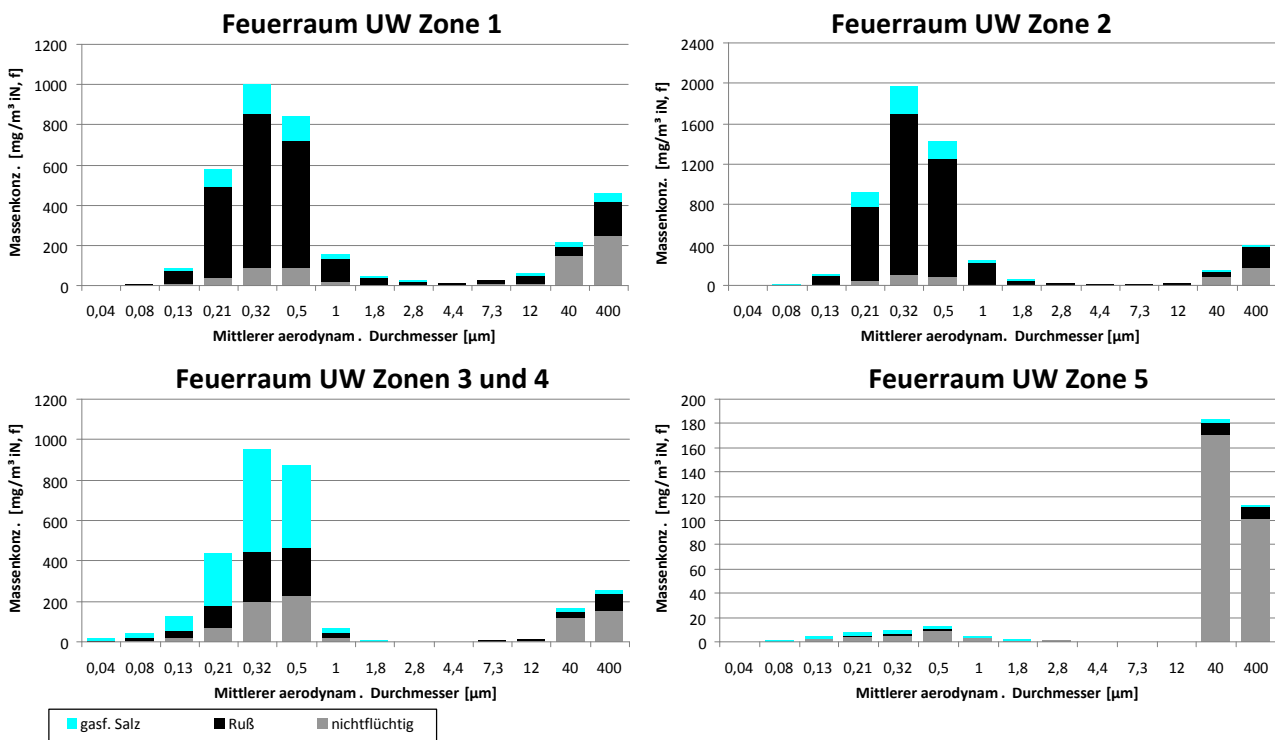


Abbildung 6: Größenverteilung der im Feuerraum gemessenen Partikel (Konzentrationen)

In Abbildung 7 ist die Zusammensetzung der im Feuerraum freigesetzten Partikel abzüglich des Kohlenstoff-Anteils dargestellt. Wie schon bei den Partikeln aus Zug 1 war die Korrektur der im Aerosol gasförmigen Salze nicht ganz unproblematisch: „Rest-Anteile“ von Chlor bzw. Natrium waren bei den ultrafeinen (< 0,1 µm) bzw. dem Feinstaub (< 20 µm) zu erkennen. Das Auftreten von Natrium gleichzeitig mit Schwefel beruht wahrscheinlich auf dem Auftreten von Natriumsulfat bzw. -pyrosulfat. Dieses kann bei hohen Temperaturen aus dem Glutbett freigesetzt werden. Calcium trat überwiegend im Grobstaub > 20 µm auf. Dies ist typisch für den Grobstaub aus Abfallverbrennungsanlagen. Im Bereich mittlerer Partikel (1-20 µm) war im Verlauf des Rostes eine Zunahme des Calcium-Anteils zu verzeichnen. Die Ursache dafür ist unklar.

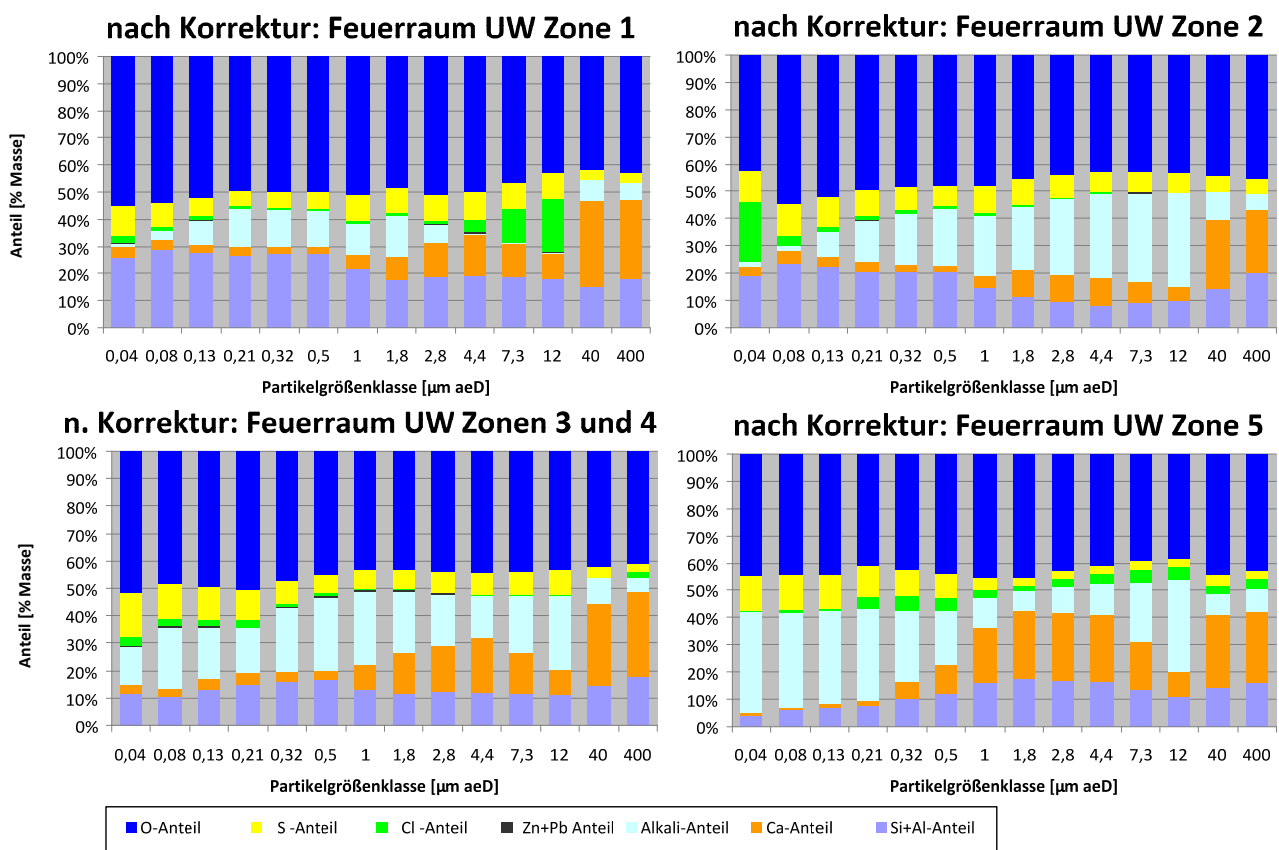


Abbildung 7: Zusammensetzung der im Feuerraum freigesetzten Partikel

Aus den im Feuerraum gemessenen Partikelkonzentrationen und dem Volumenstrom in den entsprechenden Unterwindzonen lässt sich ansatzweise die Fracht der freigesetzten Salze und nicht verdampfenden Partikel ermitteln. Unsicherheit besteht dabei hauptsächlich darin, dass die Probenahme nur im wandnahen Bereich und nicht in einem Raster von Probenahmepunkten über die Rostfläche verteilt erfolgen konnte. Die im Feuerraum ermittelten Frachten an verdampften Salzen und nichtflüchtigen Partikeln waren etwas geringer als die im Kesselverlauf ermittelten Staubfrachten (s. Abbildung 8). Unter Berücksichtigung der oben genannten Einschränkungen bei der Probenahme und der Tat-

sache, dass die Messungen nicht zeitgleich erfolgten, kann die Übereinstimmung als zufriedenstellend angesehen werden.

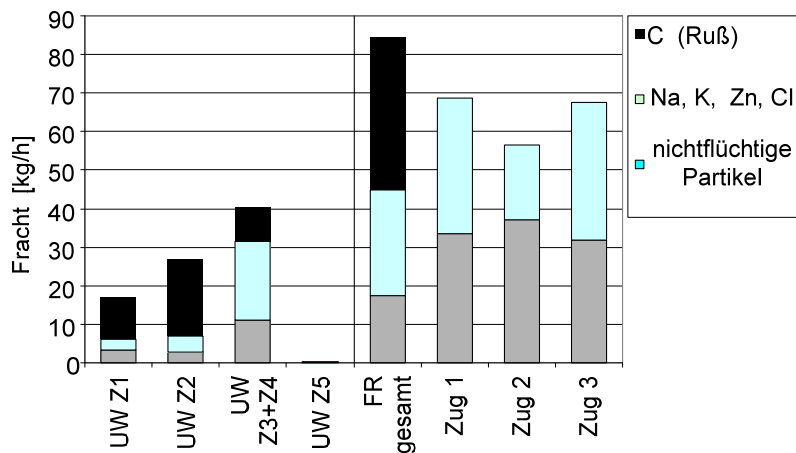


Abbildung 8: Frachten der im Feuerraum freigesetzten Partikel im Vergleich zu den Staubfrachten in den Zügen 1 – 3

Aus Abbildung 8 ist auch zu erkennen, dass der weit überwiegende Teil der Salzfracht bei den während des Abbrands des fixen Kohlenstoffs erreichten hohen Glutbetttemperaturen freigesetzt wurde. Nicht verdampfbare Partikel stammten zu erheblichen Teilen auch aus der Trocknungs- und der Hauptbrandzone (Unterwindzonen 1 und 2).

Begleitende Gasanalysen ergaben, dass HCl überwiegend über der Unterwindzonen 1 und 2 freigesetzt wurde, SO₂ dagegen gleichermaßen in Zonen 1 bis 4.

Damit decken sich die Befunde der Messungen im Feuerraum gut mit den Ergebnissen von Marzi (2006), der die Freisetzung von Schadstoffen aus Abfallfraktionen in Laborversuchen untersucht hatte. Marzi konnte demonstrieren, dass HCl sowohl aus Kunststoffen als auch aus organischen Abfällen überwiegend bei relativ niedrigen Temperaturen freigesetzt wird, die verdampfbaren Salze hingegen erst bei den höheren Temperaturen, die beim Ausbrand des fixen Kohlenstoffs auftreten.

4 Fazit

Bei Berücksichtigung der unvermeidlichen Probenahmeartefakte hat sich die Partikelprobenahme mit Hilfe der Verdünnungssonde als ein Werkzeug erwiesen, das auch im Hochtemperaturbereich sinnvoll eingesetzt werden kann. Die Ergebnisse für Feinstaubpartikel (< 2 µm) im Aerosol passen zu Messungen mit Hochtemperatur-Impaktoren. Verbesserungen an der Probenahmetechnik ist im Bereich des Einlasses erforderlich, der zur Zeit als Schwanenhalskrümmer ausgeführt ist. Im Einlass abgeschiedene Partikel können nicht hinsichtlich der Korngrößenverteilung untersucht werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die verdampften Salze wie erwartet überwiegend in der Abbrandzone des Rostes freigesetzt werden. Damit kann das am GKS entwickelte Rostmodell hinsichtlich der Schadstofffreisetzung validiert werden.

Literatur

- Obernberger, I., Brunner, Th., Fluch, J. (2009): Ergebnisse der Absaugpyrometer- und Hochtemperatur-Impaktormessungen an der Müllverbrennungsanlage der Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH. BIOS GmbH, Graz
- Marzi, T.; Warnecke, R. (2006): Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006