

Partikelprobenahme in Kesseln von Müllverbrennungsanlagen zur Charakterisierung korrosionsrelevanter Spezies

S. Schumacher¹, J. Lindermann¹, B. Stahlmecke¹, D. Jarzyna¹, A. Khot¹, T. Zeiner¹, T. van der Zwaag¹, H. Nordsieck², R. Warnecke³, C. Asbach¹

¹ Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), 47229 Duisburg

² bifa Umweltinstitut GmbH, 86167 Augsburg

³ GKS Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, 97424 Schweinfurt

1. Einleitung

Die Hochtemperaturkorrosion in Kesseln von Müllverbrennungsanlagen bedingt einen besonders hohen Verbrauch an Ressourcen. Dies betrifft zum einen den Verbrauch metallischer Werkstoffe, zum anderen korrosionsbedingte Beschränkungen hinsichtlich der Erzielung eines optimalen Wirkungsgrades und maximaler Verfügbarkeit. Ziel des Projektes VOKos (Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen) ist es, die Ursachen und Prozesse bei der Korrosion besser zu verstehen, um im Anschluss Maßnahmen zu deren Reduktion ergreifen zu können.

Es ist bekannt, dass die Hochtemperaturchlorkorrosion ein wesentlicher Korrosionsmechanismus in Kesseln von Müllverbrennungsanlagen ist. Jedoch findet man in vergleichbaren Anlagen trotz ähnlicher Brennstoffzusammensetzung teils drastische Unterschiede in den Korrosionsraten, was bisher nicht vollständig verstanden ist. Da die alleinige Anwesenheit von chlorhaltigen Gasen wie beispielsweise HCl die hohen Korrosionsraten nicht erklären kann, besteht jedoch der begründete Verdacht, dass die Partikelphase im Rauchgas eine wesentliche Rolle spielt. Ein notwendiger Schritt zu einem besseren Verständnis ist somit deren Untersuchung in einer realen Anlage.

Dieses Vorhaben birgt große Herausforderungen: Zum einen muss das Probenahmesystem zur Sammlung der relevanten Partikel hohen Temperaturen bis zu 1250°C und stark korrosiven Bedingungen standhalten. Zudem enthält das bei der Verbrennung entstehende Aerosol Partikel sehr unterschiedlicher Größen (von etwa 10 nm bis über 1 mm) und komplexer chemischer Zusammensetzung. Dieses breite Spektrum muss mit dem Probenahmesystem gesammelt und anschließend ausgewertet werden können. Weiterhin befindet sich das Aerosol im Verlauf des Kessels in ständiger Veränderung. So findet beispielsweise durch die Abkühlung stets Kondensation gasförmiger Bestandteile aus der übersättigten Gasphase statt. Um bei der Sammlung den tatsächlichen Zustand des Aerosols bei der jeweiligen Temperatur im Kessel einzufrieren, ist es somit essentiell solche Effekte bei der Probenahme selbst zu vermeiden.

Während es bereits einige Studien zur Zusammensetzung der abreagierten Beläge auf den Überhitzerrohrbündeln gibt, ist die luftgetragene Partikelphase in Kesseln von Müllverbrennungsanlagen bisher nur wenig untersucht: So nutzten Brunner et al. einen Hoch-

temperaturkaskadenimpaktor, um die Partikel im Kessel größenfraktioniert zu sammeln [Brunner2013]. Diese Methode ist jedoch nur für Partikel kleiner etwa 1 μm geeignet, da das Aerosol senkrecht zur Strömungsrichtung abgesaugt wird, was die Sammeleffizienz für große Partikel aufgrund ihrer Trägheit drastisch reduziert. Deuerling et al. haben das Aerosol hingegen isokinetisch aus dem Kessel abgesaugt und mit einem porösen Rohr (porous tube diluter, PTD) zügig gekühlt und verdünnt, um es konventioneller Aerosolmesstechnik zugänglich zu machen [Deuerling2010]. Durch Messungen mit der Verdünnungssonde an verschiedenen Anlagen konnte gezeigt werden, dass große aus dem Brennbett ausgetragene Primärpartikel eher nicht die vordringliche Rolle bei der Korrosion spielen, da sie nur geringe Chlorbestandteile aufweisen. Auf der anderen Seite kommen durch Kondensation und Agglomeration gebildete nanoskalige Sekundärpartikel sowohl in Anlagen mit starker als auch in Anlagen mit geringer Korrosion vor und sind somit vermutlich nicht maßgeblich für die Korrosion.

Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Hauptursache im Bereich chloridhaltiger mittelgroßer Partikel (ca. 1 bis 25 μm) zu suchen ist. Diese lassen sich mit der Verdünnungsmethode jedoch schlecht untersuchen, da die meist klebrigen Partikel bereits im Schwannenhalskrümmer am Einlass abgeschieden werden und somit der Aerosolmesstechnik nicht mehr zur Verfügung stehen. Darüber hinaus sind die Ergebnisse bei hohen Temperaturen stark durch Artefakte durch Kondensation von Salzdämpfen während der Abkühlung in der Sonde beeinflusst. Berechnungen zeigen, dass bei Temperaturen oberhalb von 600°C zur Vermeidung der Kondensation von Salzen eine Verdünnung in der Größenordnung 1:10⁷ benötigt würde. Diese ist technisch kaum umsetzbar und würde zudem die vorhandene Partikelkonzentration zu stark verdünnen, um noch messbar zu sein.

Die Aerosolprobenahme mit der Verdünnungsmethode birgt noch weitere Nachteile: Es besteht ein hoher Aufwand bei Aufbau und Betrieb, sodass nur etwa eine Messung pro Tag möglich ist. Des Weiteren kann die chemische Zusammensetzung nur als Mittelwert für verschiedene Partikelgrößenklassen bestimmt werden. Dies hat zwar den Vorteil mit wenig Aufwand für makroskopische Substanzmengen möglich zu sein, jedoch geht dabei Information über die chemische Zusammensetzung und Morphologie einzelner Partikel verloren. Diesbezügliche Unterschiede können Einfluss auf die Korrosionseigenschaften haben, da sie Unterschiede in der Abscheidung auf den Wärmeübertragern, in der Struktur des Belags und im Stoffaustausch mit der Umgebung verursachen.

2. Entwicklung einer artefaktminimierten Probenahme

Um die zuvor beschriebenen Nachteile zu vermeiden und Artefakte weitgehend zu minimieren, wurde im Rahmen des Projektes VOKos ein neues Konzept erarbeitet, das es erlaubt, die Partikel bereits im Heißgas auf Oberflächen für eine anschließende Charakterisierung zu sammeln [Schumacher2016]. Ein Schema der Probenahmesonde ist in Abb. 1 gezeigt. Die Sonde wurde als zweistufiges System ausgelegt: Zunächst werden größere Partikel aufgrund ihrer Trägheit auf der Prallplatte eines Impaktors abgeschieden, um ein schnelles Zusetzen des darunterliegenden Filtersubstrats zu vermeiden. Letzteres wird zur Sammlung der verbleibenden, kleineren Partikel verwendet.

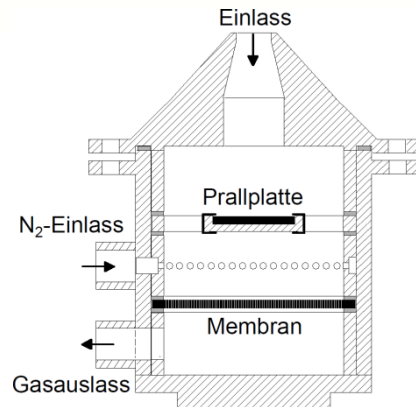


Abbildung 1: Querschnitt der Probenahmesonde zur Veranschaulichung der beiden Stufen der Partikelsammlung.

Als Filtermedium haben sich galvanisch gewachsene Nickelmembranen mit wohldefinierten Poren von 10 µm Durchmesser und 50 µm Abstand (entsprechend 4% Porosität) als geeignet erwiesen. Diese wurden vom Fraunhofer-Institut UMSICHT in Oberhausen gefertigt. Sowohl die Prallplatte als auch die Nickelmembran sind rasterelektronenmikroskopisch (REM) auswertbar, sodass sich Morphologie und chemische Eigenschaften der einzelnen gesammelten Partikel analysieren lassen.

Um Artefakte bei der Probenahme zu minimieren, wird die Sonde vor und nach der Probenahme mit reinem, vorgeheiztem Stickstoff im Überschuss gespült. Bei eingeschaltetem Stickstoffvolumenstrom wird die Sonde in den Kessel eingeführt und zunächst für einige Minuten auf Umgebungstemperatur vorgeheizt. Dabei verhindert der Stickstoffstrom, dass Partikel oder Gase aus dem Kessel in die Sonde gelangen, unterstützt dadurch, dass der Sondeneinlass senkrecht zum Rauchgasstrom gedreht wird. Mit dem Ausschalten des Stickstoffstromes unmittelbar nach Einschwenken der Sonde in den Rauchgasstrom beginnt zeitlich genau definiert die Probenahme, die mit dem Wiedereinschalten des Stickstoffstroms und dem Ausschwenken der Sonde beendet wird. Da die Probenahme nahezu isotherm mit der Umgebung erfolgt, ist Kondensation auf den Probenträgern weitgehend ausgeschlossen.



Abbildung 2: Zusammengebaute Sonde vor und direkt nach dem Einsatz bei 1250°C.

Abb. 2 zeigt die Sonde vor und nach Einsatz bei etwa 1250°C im Feuerraum. Mittels einer Halterung wird die Sonde an einer wassergekühlten Lanze befestigt, um sie in den Kessel einzuführen. Durch die Fertigung aus temperatur- und korrosionsbeständigem Edelstahl ist die Sonde mehrfach verwendbar. Die Farbe der Glut am Einlass zeigt, dass

die Sonde im Inneren die höchste Temperatur besitzt und nahezu thermisches Gleichgewicht mit der Umgebung im Kessel angenommen werden kann.

Das Abscheideverhalten des Impaktors wurde mittels numerischer Strömungssimulation (CFD) charakterisiert. Als Anströmgeschwindigkeit wurden 4,5 m/s verwendet, um eine isokinetische Probenahme im Kessel sicherzustellen. Wie in Abb. 3 gezeigt weist der Impaktor eine scharfe Trennkurve auf. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Abscheidung wird hauptsächlich durch die sich temperaturabhängig unterschiedlich ausbildende Strömung des Aerosols im Impaktor verursacht.

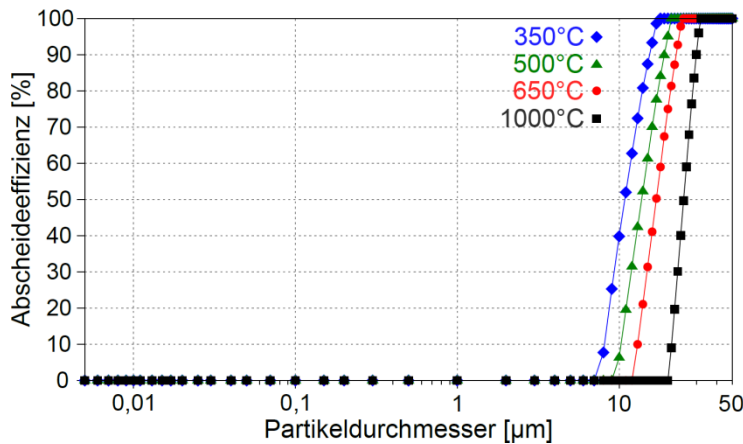


Abbildung 3: Abscheidecharakteristik des Impaktors ohne anschließende Membran für verschiedene Temperaturen.

Um von der im REM bestimmten größenabhängigen Partikelzahl auf die luftgetragene Größenverteilung der Partikel im Rauchgas rückzuschließen, ist es notwendig auch die Abscheideeffizienz der Membran zu kennen. Dazu wurden weitere CFD-Simulationen durchgeführt. Die Ergebnisse für eine Membran mit 10 µm Porendurchmesser und 15 µm Dicke sind in Abb. 4 gezeigt. Die Berechnungen wurden über den relevanten Temperaturbereich durchgeführt und können auf die Temperaturen im Kessel interpoliert werden.

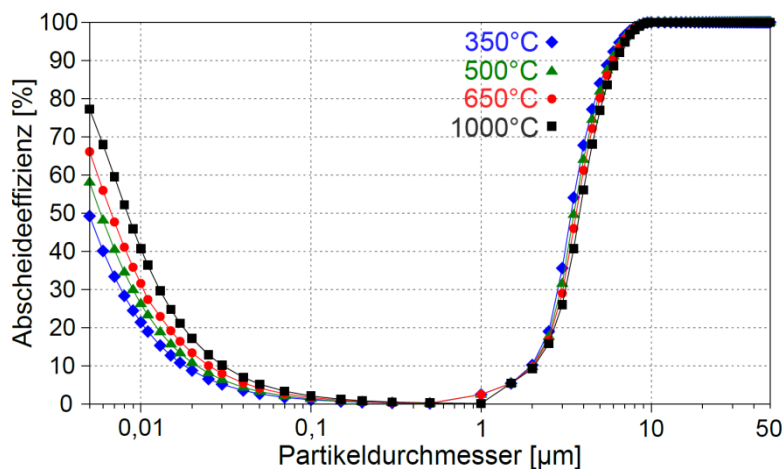


Abbildung 4: Abscheidecharakteristik der Membran ohne vorgeschalteten Impaktor für verschiedene Temperaturen.

Alle Partikel mit mehr als 10 µm geometrischem Durchmesser werden vollständig abgeschieden, da sie die Poren nicht passieren können. Für Partikel zwischen etwa 1 µm und 10 µm dominiert die Abscheidung durch die Trägheit der Partikel (Impaktion). Da die räumliche Ausdehnung der Partikel in der gleichen Größenordnung wie der Porendurchmesser der Membranen liegt, wurde diese zusätzlich berücksichtigt (Interzeption). Zwischen etwa 100 nm und 1 µm zeigen die Kurven ein breites Minimum mit einer minimalen Effizienz von etwa 0,1%, da hier kein effizienter Abscheidemechanismus wirksam ist. Aufgrund der hohen Konzentration an Partikeln in diesem Größenbereich werden aber ausreichend Partikel gesammelt und eine Auswertung der Daten ist nichtsdestotrotz möglich.

3. Messungen an einer Müllverbrennungsanlage

Im Laufe mehrerer Messkampagnen wurden Untersuchungen an der Müllverbrennungsanlage des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt (GKS) GmbH durchgeführt.

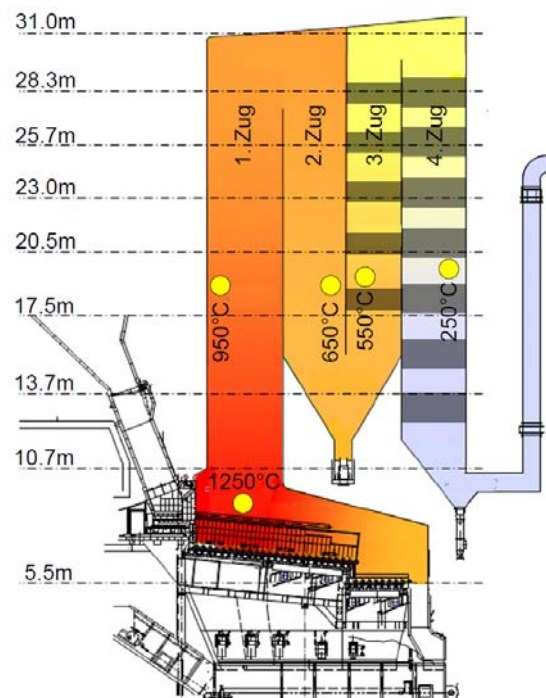


Abbildung 5: Kesselschnitt einer Linie des GKS mit farblich dargestelltem Temperaturverlauf. Die Überhitzerrohrbündel sind durch graue Felder angedeutet, während gelbe Punkte die Lage der untersuchten Messstellen markieren.

Die Anlage verfügt über drei weitgehend baugleiche Verbrennungslinien mit separater Abgasreinigung. Die Verbrennung des Abfalls erfolgt auf einem Vorschubrost, unter dem in fünf Zonen die Verbrennungsluft durch Gebläse zugeführt wird. Die Feuerung wird im Gegenstrom betrieben. Zudem werden Sekundärluft an Vorder- und Rückwand und rezirkuliertes Abgas seitlich in den Verbrennungsraum eingeleitet. Die freigesetzte Wärme wird in einem Vertikalkessel mit vier Zügen zur Produktion von Heißdampf genutzt. In Abb. 4-5 ist ein Kesselschnitt der Anlage mit den Positionen der Messstellen gezeigt.

Es wurden Messungen im Feuerraum bei 1250°C sowie in den vier Zügen zwischen 250 und 950°C durchgeführt. Die Sonde wurde jeweils drei Minuten unter Stickstoffüberschuss vorgeheizt, um isotherme Bedingungen zu erreichen. Die anschließende Probenahmezeit betrug jeweils 20 s. Diese Zeit hat sich als optimal erwiesen, um ausreichend Partikel für eine statistische Analyse zu erhalten ohne dabei die Membran zu überladen. Nach dem Abkühlen wurden die Proben schnell in einen Exsikkator umgelagert, um Einflüsse der Luftfeuchte zu vermeiden. Die Probenanalyse erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).

3.1 Morphologie der Partikel

Abb. 6 zeigte typische REM Aufnahmen der belegten Membranen für alle vier Züge. Die Ausschnitte sind Vergrößerungen von Regionen von besonderem Interesse.

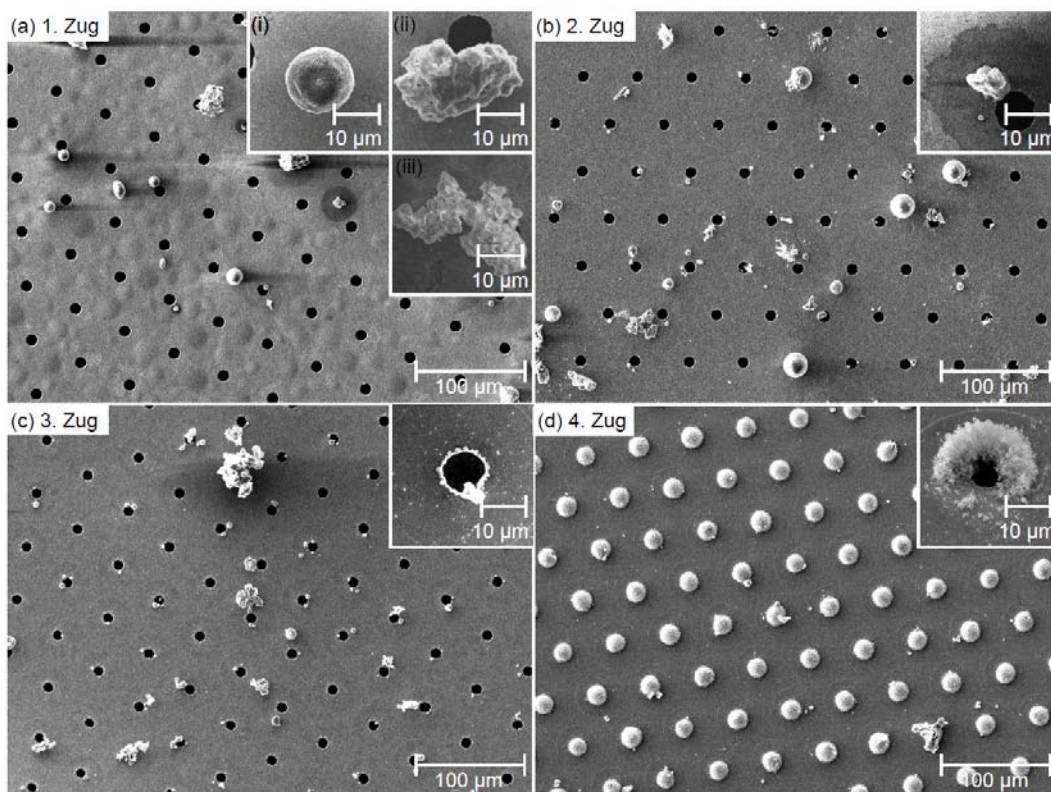


Abbildung 6: Charakteristische SEM-Aufnahmen der belegten Membranen in allen vier Zügen. Die Ausschnitte zeigen Regionen von besonderem Interesse. Die Bildgröße beträgt jeweils 480 x 360 µm² bzw. 33 x 33 µm² für die Ausschnitte. Der Ausschnitt in (d) wurde unter einem Winkel von 30° in Bezug auf die Oberflächennormale aufgenommen.

Abb. 6(a) zeigt die im ersten Zug eingesetzte Membran. Die Blasen auf der Oberfläche sind auf Oxidation der Oberfläche bei den hohen Temperaturen von 950°C zurückzuführen. Diese beeinflussen allerdings weder das Abscheideverhalten noch verschlechtern sie die mechanische Stabilität der Membran. Die im Feuerraum verwendeten Membranen sehen sehr ähnlich aus und sind hier deshalb nicht gezeigt. In Abb. 6(a) sind mehrere Partikel im Größenbereich einiger zehn Mikrometer zu erkennen, während die Fläche weitgehend frei von submikronen Partikeln ist. Es gibt im Wesentlichen drei Arten von

Partikelmorphologien: (i) nahezu perfekt sphärische Partikel mit glatter Oberfläche, (ii) eher kompakte, aber unregelmäßig geformte Partikel und (iii) fraktale Agglomerate aus kleineren Partikeln. Die kugelförmigen Partikel sind typisch für Partikel, die durch Erstarrung von Flüssigkeitstropfen entstehen; sie bestehen zumeist aus komplexen Aluminosilikatverbindungen. Die kompakten unregelmäßig geformten Partikel werden hingegen vermutlich bereits als feste Partikel vom Rost emittiert. Sie können entweder einen höheren Schmelzpunkt als die sphärischen Partikel aufgrund einer anderen chemischen Zusammensetzung besitzen oder von einer anderen Zone des Rostes stammen und somit nur niedrigere Temperaturen gesehen haben. Die Agglomerate sind typische Beispiele für verbrennungsgenerierte Partikel die auf dem Weg durch den Kessel durch Koagulation aus hohen Konzentrationen von Einzelpartikeln entstehen. Eine klare Unterscheidung zwischen Typ (ii) und (iii) ist nicht immer möglich, da die Oberfläche größerer Partikel auch mit kleinen Partikeln bedeckt sein kann. Solch eine heterogene Koagulation (auch Scavenging genannt) ist typisch für stark polydisperse, bzw. multimodale Aerosole.

Im zweiten Zug in Abb. 6(b) ändert sich wenig am generellen Erscheinungsbild bis auf die glattere Nickeloberfläche, die bei der niedrigeren Temperatur von 650°C deutlich weniger oxidiert. Wiederum ist die Oberfläche weitgehend frei von submikronen Partikeln. Eine Ausnahme bilden vereinzelte dunkel erscheinende konzentrische Bereiche um größere Partikel, die mit einer Ansammlung von kleinen Partikeln einhergehen (siehe Ausschnitt in Abb. 6(b)). Diese Bereiche lassen sich als Reste einer schmelzflüssigen Hülle der Partikel interpretieren, die beim Auftreffen der Partikel zerfließt und teilweise als Partikel auskondensiert. Solche schmelzflüssigen Hüllen wurden bereits zuvor beobachtet und sind dafür bekannt zur Klebrigkeit der Partikel beizutragen [Maisch2011].

Im dritten Zug in Abb. 6(c) ist die Fläche zwischen den größeren Partikeln im Gegensatz zu den ersten beiden Zügen substantiell mit submikronen Partikeln bedeckt, wie besonders gut im vergrößerten Ausschnitt zu sehen. Insbesondere dekoriert ein Teil der Partikel die Porenränder. Bei der Morphologie der größeren Partikel dominieren nun die agglomerierten Partikel vom Typ (iii). Im vierten Zug hat die Zahl an submikronen Partikeln schließlich soweit zugenommen, dass sich poröse Hauben aus kleinen Partikeln ähnlich einem Filterkuchen über den Poren bilden. Da der Volumenstrom bei der Probenahme aufgrund der hohen Porosität der Hauben jedoch aufrechterhalten werden konnte, ist die Staubaufnahmekapazität der Membran noch nicht erreicht und es ist keine signifikante Beeinflussung der Abscheideeffizienz zwischen den Poren zu erwarten.

Als Zusammenfassung dieser qualitativen Analyse lässt sich sagen, dass Kondensationsartefakte durch die Probenahme offenbar weitgehend unterdrückt werden können, da im ersten und zweiten Zug kaum submikrone Partikel zu finden sind. Im dritten und vierten Zug steigt die Zahl an kleinen Salzpartikeln jedoch deutlich an, da diese hier durch die Abkühlung im Kessel bereits auskondensiert sind. Bisher schwierig zu untersuchende Partikel im Größenbereich zwischen 1 und 25 µm lassen sich offenbar effizient sammeln.

3.2 Anzahl- und Massengrößenverteilungen

Um von der qualitativen Diskussion zu quantitativen Anzahl- und Massengrößenverteilungen zu gelangen, wurden die Partikel auf den Membranen und Prallplatten nach ei-

nem festen Schema gezählt. Die Partikel wurden entsprechend ihrem projektionsflächenäquivalentem Durchmesser $d = \sqrt{4A_p/\pi}$ (Durchmesser einer Kugel mit gleicher projizierter Fläche wie das Partikel) in 16 Größenklassen eingeteilt. Im Anschluss wurden die Daten mit der Abscheideeffizienz der Membran gewichtet und auf das untersuchte Gasvolumen unter Normalbedingungen bezogen, um die luftgetragene Konzentration zu erhalten. Die Partikel auf der Prallplatte wurden ohne Gewichtung mit der Abscheideeffizienz addiert.

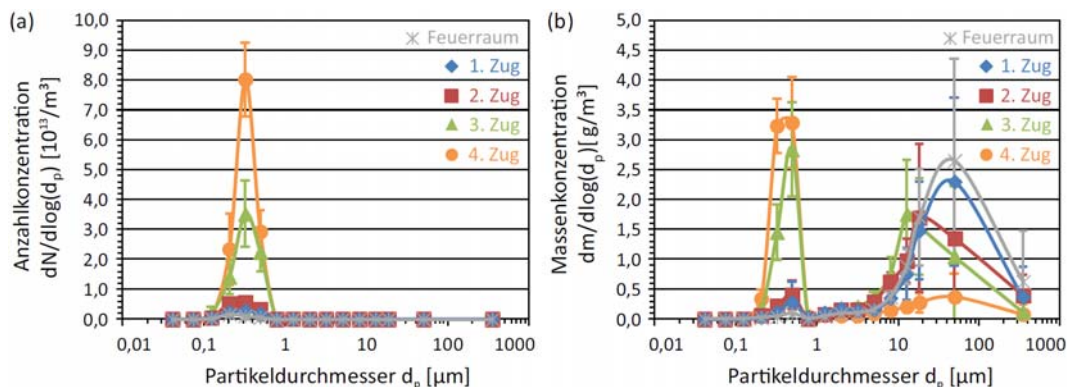


Abbildung 7: Gemessene Anzahl- (a) und Massengrößenverteilungen (b) von Partikeln im Feuerraum und den vier Zügen des Kessels.

Die Anzahlgrößenverteilung ist dominiert durch kleine Partikel mit einem Modalwert von etwa 300 nm. Die Gesamtkonzentration von $(8 \pm 3) \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$ im Feuerraum ist relativ gering und erhöht sich nur leicht bis zum Messpunkt im zweiten Zug. Im dritten Zug steigt die Konzentration an submikronen Partikeln deutlich auf einen Wert von $(1,4 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ und erreicht ihr Maximum von $(2,5 \pm 0,4) \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ im vierten Zug. Eine Änderung der Partikelgröße im Verlauf des Kessels ist hingegen im Rahmen der gewählten Größenklassierung nicht zu beobachten.

Ein hypothetischer Ansatz zur Erklärung der zahlenmäßigen Zunahme der submikronen Partikel wäre homogene Nukleation von neuen Partikeln aus der Gasphase wie in Abb. 8(a) skizziert. Dieses Szenario scheidet jedoch aus, da die nötige Übersättigung von einigen Prozent aufgrund des Vorhandenseins von Partikeln, die als Kondensationskeime dienen, nicht erreicht werden kann. Jedoch scheidet auch reine Kondensation an den bereits im Feuerraum vorhandenen 300 nm großen Partikeln wie in Abb. 8(b) gezeigt als Erklärung aus, da sich die Gesamtpartikelzahl dabei nicht verändern würde, während die mittlere Größe deutlich zunehmen müsste. Dies entspricht beides nicht den Beobachtungen in Abb. 7(a).

Somit bleibt als plausible Erklärung, dass sich im Feuerraum neben den beobachteten Partikeln mit einer Größe von etwa 300 nm noch eine hohe Zahl an deutlich kleineren Keimen befindet, die sich im REM aufgrund ihrer geringen Größe nicht vom Untergrund unterscheiden lassen. Wie in Abb. 8(c) skizziert kondensiert das Gas nun an diesen Keimen, die auf eine Größe von etwa 300 nm anwachsen, während die ursprünglichen 300 nm Partikel wegen ihrer geringen Anzahl nur wenig Kondensat aufnehmen und demen-

sprechend wenig wachsen. Erste CFD-Simulationen zur Partikeldynamik im Kessel bestätigen diese These und werden in Zukunft verfeinert.

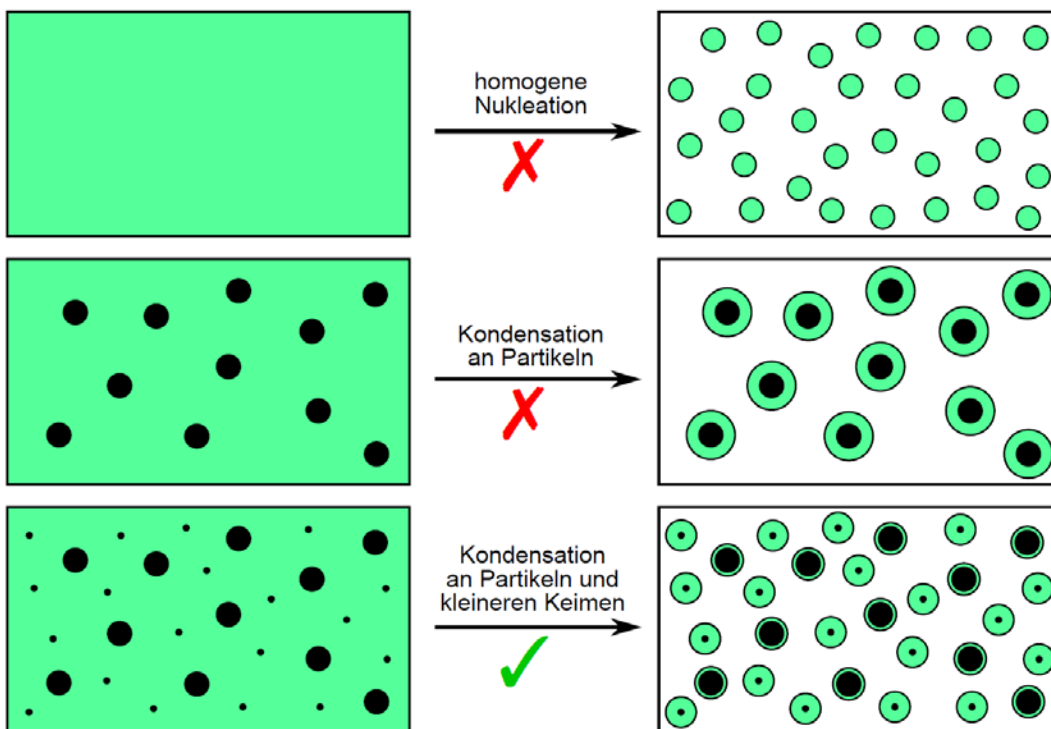


Abbildung 8: Verschiedene Möglichkeiten zum Übergang von kondensierbaren Stoffen (grün) aus der Gas- in die Partikelphase. (a) Homogene Nukleation. (b) Kondensation von Gas an bereits vorhandenen Partikeln. (c) Kondensation an bereits vorhandenen Partikeln und zusätzlichen nanoskaligen Keimen. Die Partikelgrößen sind nicht maßstabgetreu wiedergegeben.

Neben den Anzahlgrößenverteilungen wurden auch Massengrößenverteilungen bestimmt, indem die Partikel als projektionsflächenäquivalente Kugeln mit einer mittleren Dichte von 2200 kg/m^3 angenommen wurden. Die resultierenden Verteilungen in Abb. 7(b) zeigen einen stark bimodalen Charakter mit einer Fein- und einer Grobfraction. Die Feinfraction entspricht den bereits im Kontext von Abb. 7(a) besprochenen Partikeln, sodass auch hier eine kontinuierliche Zunahme, insbesondere zwischen dem zweiten und dritten Zug zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu nimmt die Massenkonzentration der groben Partikel im Kesselverlauf stetig von $(3,0 \pm 1,4) \text{ g/m}^3$ im Feuerraum auf $(1,8 \pm 0,3) \text{ g/m}^3$ im vierten Zug ab. Dies ist auf Verluste durch Umlenkungen und Strömungshindernisse im Kessel zurückzuführen. Die Abnahme ist besonders ausgeprägt zwischen dem dritten und vierten Zug, wo sich die Überhitzerrohrröhren befinden. Da die Verluste partikelgrößenabhängig sind, ändert sich zudem die Form der Verteilung von einer symmetrischen Lognormalverteilung im Feuerraum und ersten Zug zu stark asymmetrischen Verteilungen ab dem zweiten Zug.

Die Entwicklung der Gesamtstaubmenge im Kesselverlauf ist in Abb. 9 gezeigt. Diese erhält man durch Integration der Massenverteilungskurven in Abb. 7(b). Die grünen Balken zeigen die Gesamtstaubkonzentration, während die gelben und orangen Balken die Anteile der Fein- und Grobfraction repräsentieren. Gemäß der bimodalen Verteilung in

Abb. 7(b) zeigen die Größenverteilungen ein Minimum bei etwa 2 µm, sodass hier die Grenze zwischen Fein- und Grobfraktion gezogen wurde.

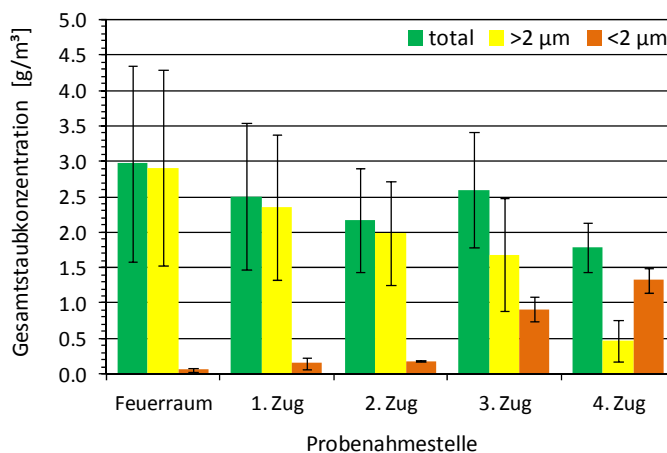


Abbildung 9: Gesamtstaubmenge (grün) und Teilstaubmengen von groben (>2 µm, gelb) und feinen (<2 µm, orange) Partikeln.

Die Gesamtstaubmenge in der Größenordnung von 2 g/m³ ist vergleichbar mit zuvor gefundenen Werten [Deuring2010]. Dies zeigt, dass die Probe den Hauptteil des luftgetragenen Staubes erfasst. Wie zuvor diskutiert, steigt die Masse an feinen Partikeln durch Kondensation im Kesselverlauf an, besonders zwischen dem zweiten und dritten Zug, während die Grobfraktion durch Verluste abnimmt, besonders zwischen dem dritten und vierten Zug.

3.3 Chemische Zusammensetzung der Partikel

Die chemische Zusammensetzung der Partikel wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Dazu wurden Punktspektren an einzelnen Partikeln aufgenommen und die Emissionslinien der relevanten Elemente gefittet, um die jeweiligen Massenanteile zu bestimmen. Da sich das gesamte Signal immer aus dem Signal des Partikels und einem Untergrundsignal zusammensetzt, wurde eine Separation in die beiden Anteile durchgeführt. Sauerstoff wurde rechnerisch ergänzt, da er Bestandteil von Substrat und Partikel ist und somit nicht eindeutig separiert werden kann. Zur besseren Übersicht wurden die Elemente in Gruppen zusammengefasst: Inerte Aschebildner (Si, Al), Ca, weitere Kationen (Mg, Ti, Cr, Fe, Zn), Alkalimetalle (Na, K) sowie die einzelnen Anionen (Cl, S, F, P, O).

Die größenfraktionierte chemische Zusammensetzung der Partikel auf den Membranen ist für alle vier Züge in Abb. 10 gezeigt. Die Zusammensetzung im Feuerraum ist ähnlich zum ersten Zug und deshalb hier nicht abgebildet. Da Partikel kleiner 1 µm ein sehr niedriges Signal-zu-Untergrund-Verhältnis aufweisen und Partikel größer 25 µm sehr selten sind, sind die Verteilungen auf den Bereich zwischen etwa 1 und 25 µm eingeschränkt.

Die Partikel bestehen im Wesentlichen aus Si, Al und Ca, die als Oxide vorliegen. Das ist in Übereinstimmung mit der chemischen Zusammensetzung von auf Gewebefiltern ge-

sammelten Partikeln in Müllverbrennungsanlagen, die SiO_2 , Al_2O_3 und CaO als Hauptkomponenten aufweisen [Lam2010]. Weitere substantielle Beiträge kommen von den metallischen Kationen Mg, Fe und Ti, die ebenfalls typische Bestandteile von Flugasche in Form von MgO , Fe_2O_3 und TiO_2 sind [Lam2010]. Des Weiteren werden geringe Mengen an Zn gefunden, das dafür bekannt ist Korrosionseffekte durch Schmelzpunktniedrigung von Metallchloriden zu verstärken [Bankiewicz2009]. Das gleiche gilt für Blei, das hier jedoch leider aufgrund von Überlappung der Röntgenemissionslinie mit der von S nicht zweifelsfrei zugeordnet werden kann.

Die deutlichste Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Kesselverlauf zeigt sich bei den Alkalimetallen Na und K sowie im Chloranteil, die wir im Folgenden unter dem Begriff Salz zusammenfassen. Im ersten Zug finden sich ebenso wie im Feuerraum lediglich geringe Salzanteile von weniger als 4%. Dies entspricht den Erwartungen, da NaCl und KCl bei 950°C nur gasförmig vorliegen sollten. Im Vergleich zur Verdünnungsprobenahme, mit der auch im ersten Zug große Mengen an Salzen gefunden werden, konnte hier die unerwünschte Kondensation somit weitgehend unterdrückt werden, wie bereits zuvor anhand der Größenverteilungen gefolgert wurde. Im zweiten Zug sind bereits hingegen substantielle Mengen an Salzen vorhanden, da hier die Kondensation durch Abkühlung im Kessel bereits teilweise stattgefunden hat. Der Salzanteil ist bei kleineren Partikeln größer, da die aufkondensierte Salzsicht bei diesen einen größeren Anteil am Volumen ausmacht als bei größeren Partikeln.

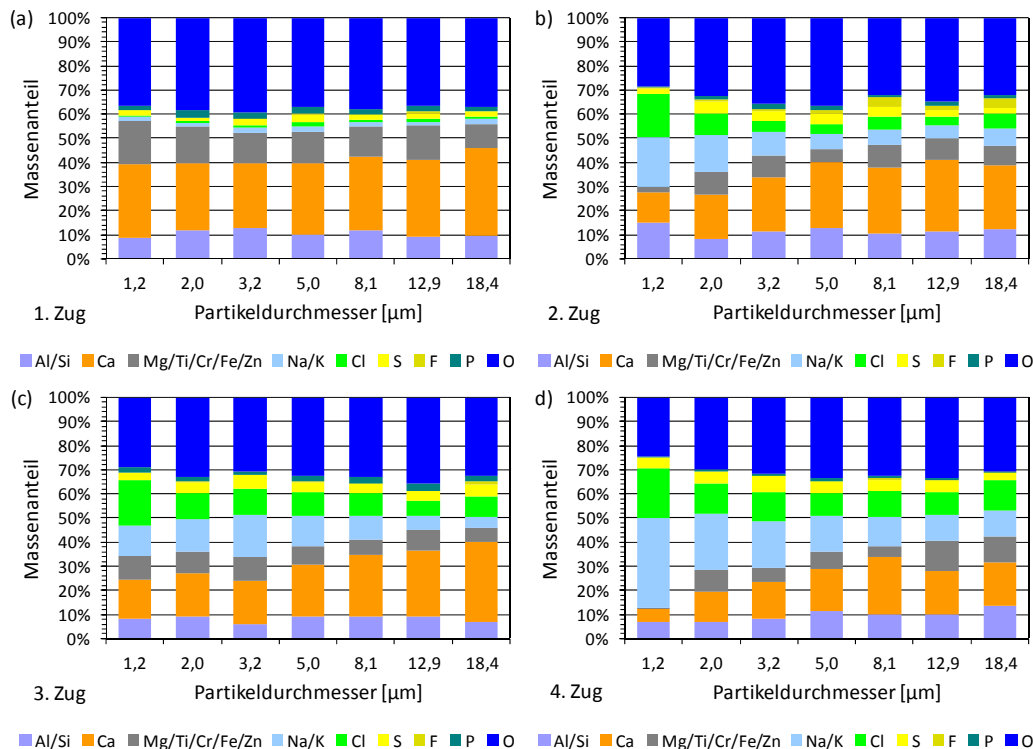


Abbildung 10: Größenaufgelöste chemische Partikelzusammensetzung der auf den Membranen gesammelten Partikel für alle vier Züge.

Der Salzanteil steigt im dritten und vierten Zug weiter auf schließlich über 20%. Gleichzeitig ist eine leichte Zunahme im S Gehalt über die Züge zu verzeichnen, was aufgrund der Sulfatierung der chlorhaltigen Partikel während des Fluges durch den Kessel zu erwarten ist. Die übrigen Anionen P und F liegen im gesamten Kessel nur in Spuren vor.

4. Zusammenfassung

Mit dem Ziel der Erforschung der Korrosionsursache in Kesseln von Müllverbrennungsanlagen wurde eine neuartige Sonde zur Partikelsammlung entwickelt. Die Sonde ist geeignet für den Einsatz bei Temperaturen von bis zu 1250°C unter stark korrosiven Bedingungen. Artefakte durch Kondensation von Salzdämpfen, die bisherige Studien stets beeinflusst hatten, konnten weitgehend unterdrückt werden. Die Sonde erlaubt eine Bestimmung von Morphologie und chemischer Zusammensetzung von Einzelpartikeln im Größenbereich von etwa 100 nm bis zu einigen 100 µm mittels REM und EDX. Des Weiteren können die luftgetragenen Partikelanzahl- und -massengrößenverteilungen sowie die Gesamtstaubmenge aus der Belegung der Probensubstrate bestimmt werden.

Die Sonde wurde erfolgreich für erste Messungen an einer industriellen Müllverbrennungsanlage eingesetzt. Wir finden eine bimodale Größenverteilung mit einer Feinfraktion, die hauptsächlich aus kondensierten Salzen besteht und deren Konzentration im Kesselverlauf deutlich zunimmt, und eine Grobfraktion, die vom Rost freigesetzte Primärpartikel sowie größere Agglomerate enthält. Wir zeigen, dass insbesondere Partikel im Größenbereich einiger Mikrometer, die mit bisherigen Methoden schwer zu messen waren, hohe Chloranteile enthalten und somit vermutlich maßgeblich im Kontext der Korrosion sind.

Als nächster Schritt sind Messungen an einer vergleichbar konstruierten Anlage mit ähnlicher Müllzusammensetzung, jedoch anderer Korrosionsrate geplant. Somit könnten Einflüsse von Konzentration, Größenverteilung, Morphologie oder Zusammensetzung der Partikel auf die Korrosionsprozesse ergründet werden.

Literatur

D. Bankiewicz, P. Yrjas, M. Hupa, High-Temperature Corrosion of Superheater Tube Materials Exposed to Zinc Salts, *Energy Fuels* 23 (2009) 3469

T. Brunner, J. Fluch, I. Obernberger, R. Warnecke, Investigations of aerosol formation pathways during MSW combustion based on high-temperature impactor measurements, *Fuel Process. Technol.* 105 (2013) 154

C. Deuerling, J. Maguhn, H. Nordsieck, R. Warnecke, R. Zimmermann, Measurement System for Characterization of Gas and Particle Phase of High Temperature Combustion, *Aerosol Sci. Technol.* 44 (2010) 1

C.H. Lam, A.W. Ip, J.P. Barford, G. McKay, Use of incineration MSW ash: a review, *Sustainability* 2 (2010) 1943

S. Maisch, Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern in Müllverbrennungsanlagen mittels Charakterisierung der deponierten Partikel und elektrochemischer Online-Messungen, Universität Augsburg, Augsburg (2011)

S. Schumacher, J. Lindermann, B. Stahlmecke, A. Khot, T. Zeiner, T. van der Zwaag, H. Nordsieck, R. Warnecke, C. Asbach, Particle sampling in boilers of waste incineration plants for characterizing corrosion relevant species, online verfügbar bei Corros. Sci. unter <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.031> (2016)

Danksagung

Das Projekt VOKos (Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen) wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert (FKZ 03X3589).

Wir danken Ilka Gehrke und Dennis Schlehuber vom Fraunhofer-Institut Umsicht in Oberhausen für die Empfehlung und Fertigung der galvanisch gewachsenen Nickelmembranen als Probenträger.