



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2024

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21352 N

## Reduktion der Hochtemperatur-Chlorkorrosion zur energetischen Effizienzsteigerung bei Nutzung von Alternativbrennstoffen

**Laufzeit:**

01.01.2021 – 31.12.2023

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Universität Augsburg,  
Lehrstuhl für Experimentalphysik I

bifa Umweltinstitut GmbH,  
Augsburg

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)  
Forschungsabteilung Filtration & Aerosolforschung

[iuta.de](http://iuta.de)

# Schlussbericht vom 29.05.2024

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21352 N

## Thema

Reduktion der Hochtemperatur-Chlorkorrosion zur energetischen Effizienzsteigerung bei Nutzung von Alternativbrennstoffen

## Berichtszeitraum

01.01.2021 - 31.12.2023

## Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik I

FE 2: bifa Umweltinstitut GmbH, Augsburg

FE 3: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	4
2	Zusammenfassung	7
3	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	10
3.1	Auswahl von Additiven (AP 1)	10
3.1.1	Bewertung unterschiedlicher Additivkonzepte	10
3.1.2	Charakterisierung von Additiven im Labor	16
3.2	Partikelprobenahme an einer Anlage ohne und mit Additiv	22
3.2.1	Luftgetragene Partikel	22
3.2.2	Deponierte Partikel	25
3.3	Partikelprobenahme an einer Vergleichsanlage ohne und mit Additiv	43
3.3.1	Luftgetragene Partikel	43
3.3.2	Deponierte Partikel	44
3.3.3	Gasmessungen	47
3.4	Beprobung und Untersuchung von Belägen	48
3.5	Chemische Zusammensetzung der Partikel (AP 2)	62
3.5.1	Elementarzusammensetzung der Partikelproben	62
3.5.2	Aufklärung von Bindungsformen	66
3.6	Deposition der Partikel (AP 3)	70
3.6.1	Untersuchung der Abscheidung auf Überhitzerrohrbündeln	70
3.6.2	Experimentelle Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit	70
3.7	Chlorfreisetzung aus Partikeln/Sulfatierung (AP 4)	72
3.7.1	Methode zur Bestimmung des Cl <sub>2</sub> /HCl-Verhältnisses	72
3.7.2	Sulfatierungskinetik von Chloridgemischen	78
3.7.3	Einfluss des SO <sub>2</sub> -Partialdrucks	79
3.7.4	Einfluss von Additivmaterialien	81

3.8	Korrosionsangriff am Stahl (AP 5)	93
3.8.1	Einfluss der Temperatur auf Sulfatierung und Korrosion	93
3.8.2	Einfluss der Versuchszeit auf Sulfatierung und Korrosion	95
3.9	Konzipierung und Implementierung eines Gesamtmodells (AP 6)	97
3.9.1	Numerisches Modell und Prüfung der Übertragbarkeit	97
3.9.2	Folgen für den Bau und Betrieb von Anlagen mit Alternativbrennstoffen	102
4	Gegenüberstellung der Ergebnisse und Forschungsziele	105
5	Verwendung der Zuwendung	107
6	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	107
7	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen	108
8	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	110
9	Literaturverzeichnis	112
10	Durchführende Forschungseinrichtungen	116

## 1 Motivation

Die Hochtemperaturkorrosion durch Chlorverbindungen ist einer der wesentlichen limitierenden Faktoren für Lebensdauer und Betriebstemperaturen von Kraftwerksanlagen mit Alternativbrennstoffen wie Hausmüll, Ersatzbrennstoffen oder Biomasse. Da in den Anlagen eine energetische Nutzung angestrebt ist, sind im Abgasstrom komplexe Systeme zur Wärmeauskopplung vorhanden, die den korrosiven Rauchgasen ausgesetzt sind und damit einer starken Korrosion unterliegen. Die stärkste Korrosion tritt dabei in Bereichen mit Rauchgastemperaturen merklich über 500°C und einer Oberflächentemperatur über 400°C auf. Hierzu gehören die Kesselwände am Übergang in den zweiten Zug sowie die gegenüber dem Rauchgas besonders exponierten Endüberhitzerrohre (Brown, DeLong, & Auld, 1947) (Fäßler, Leib, & Spähn, 1968).

Die Effizienz thermischer Kraftwerke ist unmittelbar von den Dampfparametern, d. h. insbesondere Druck und Temperatur des Dampfes, abhängig. Eine Steigerung dieser Parameter erhöht den Energiegehalt des Dampfes, was einen höheren Wirkungsgrad und damit eine höhere Effizienz und somit eine Reduktion der spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen zur Folge hat. Durch die Steigerung der leistungsrelevanten Parameter nehmen jedoch die Belagsbildung aus chloridischen und sulfatischen Bestandteilen und damit der korrosive Angriff exponentiell zu. Eine beschleunigte Hochtemperaturkorrosion führt durch eine Schädigung der Überhitzerrohre zu einer Begrenzung der Reise- und Standzeit, im schlimmsten Fall auch zu ungeplanten Ausfällen. Dadurch erhöhen sich Stillstandzeiten der Anlage sowie Wartungs- und Instandhaltungskosten erheblich. Aktuell liegen die Einsatzzeiten der Wärmeübertragerrohre in Anlagen mit Alternativbrennstoffen zwischen 2 bis 8 Jahren, abhängig von den Dampfparametern und den Brennstoffeigenschaften.

Als Hauptschädigungsmechanismus durch Korrosion wurde eine flächige, zum Teil auch lokale rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion durch den chemischen Angriff des Rauchgases, vor allem durch die mitgeführten Partikel auf den Rohrwänden identifiziert, wobei die chlorinduzierte oder -katalysierte Korrosion dominiert. Hierfür sind weniger im Rauchgas vorhandene gasförmige Chlorverbindungen wie Cl<sub>2</sub> oder HCl verantwortlich, sondern chlorhaltige Partikel (Alkali-, Erdalkali- oder auch Schwermetallchloride). Werden diese Partikel auf Wärmetauschern wie Überhitzerrohren abgelagert, erfolgt durch eine Sulfatierungsreaktion mit dem im Rauchgas befindlichen Schwefeldioxid eine Freisetzung als Cl<sub>2</sub> oder HCl in der Nähe des Stahls mit weitaus höherer Konzentration als

im Rauchgas. Das  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{HCl}$  reagiert mit dem Eisen der Überhitzerrohre unter Bildung von  $\text{FeCl}_2$  bzw.  $\text{FeCl}_3$  und führt so zu einem Abtrag des Ausgangsstahls. Das Eisenchlorid reagiert seinerseits möglicherweise unter neuerlicher Freisetzung von  $\text{Cl}_2$  zu Eisenoxiden. Den größten Eisenabtrag erfährt das Rohr dort, wo sich die Hauptfracht der chlorhaltigen Partikel in Form von „Belagsbärten“ abgelagert, also an der Anströmseite. Im Gegensatz zu einem Korrosionsangriff durch eine Oxidation erfolgt bei der Chlorkorrosion keine Passivierung durch Oxidschichtbildung (Grabke, Reese, & M. Spiegel, 1995). Stattdessen erfolgt ein kontinuierlicher Korrosionsangriff, welcher zu einer vielfach schnelleren Schädigung der Stahlwerkstoffe führt. Insbesondere kann das primär im Stahl gebundene Cl in weiteren Reaktionsschritten wieder freigesetzt werden und in einem Kreislaufprozess weiter am Korrosionsfortschritt teilnehmen.

Die Freisetzung des Chlors aus Ablagerungen an Wärmetauschern hängt von vielen verschiedenen Parametern wie u. a. dem Schadstoffeintrag aus dem Brennstoff, der Zusammensetzung der Rauchgasatmosphäre, den Verweilzeiten sowie von den herrschenden Temperaturen ab. Eine Vertiefung des Verständnisses der Vorgänge und Schädigungsmechanismen durch Chlor in der Hochtemperaturkorrosion ist deshalb Hauptziel des Forschungsvorhabens. Die aus Laborexperimenten gewonnenen Daten bezüglich der verschiedenen Einflussfaktoren Temperatur, Gasatmosphäre, freigesetzter Chlormenge sowie katalytisch wirkender Bestandteile auf die Sulfatierungs- und Korrosionsreaktion sollen zunächst durch funktionale Zusammenhänge beschrieben werden, um dann in einem numerischen Modell zusammengefasst zu werden. Hiermit kann detailliert die Wirkung von Änderungen der Betriebsbedingungen, der Anlagenkonstruktion oder anderer Parameter vorhergesagt werden. Insbesondere ist angestrebt, quantitative Teilmodelle für die einzelnen Schritte dieses Vorgangs zu erarbeiten, mit denen es in Summe möglich sein soll, unmittelbare Vorhersagen zur Lebensdauer von Überhitzerwerkstoffen unter einer gegebenen Belastung zu machen.

Ein zweites Ziel des Forschungsvorhabens besteht in Untersuchungen zum Wirkmechanismus von Additiven. Additive können den Chlorgehalt der Stäube reduzieren oder inertisieren, aber auch die Anhaftung an den Wärmetauschern verringern. Eine dadurch bedingte Reduktion der Chlorkorrosion an Kraftwerksbauteilen reduziert damit den Ressourcenverbrauch an Stahl und erhöht außerdem die Effizienz der Anlage aufgrund gleichbleibender Wärmeübertragung sowie höherer Temperaturen in den Bauteilen zur

Wärmeauskopplung durch Belagsreduzierung. Auf diese Weise steigert sich die Energieausbeute für insbesondere die Stromproduktion unter Einsparung von Abgasen wie u. a. Kohlenstoffdioxid. Hierbei soll ausgehend von Laborexperimenten außerdem in realen Abfallverbrennungsanlagen die Einflussnahme durch Additive auf eine Reduktion der Alkalichloride in den Staubpartikeln und eine Reduktion der Belagsbildung untersucht werden. Das Verständnis über die ablaufenden chemischen Prozesse ermöglicht, mittels gezieltem Additiveinsatz, einen Einfluss auf den Aufbau korrosionsfördernder Ablagerungen zu nehmen.

## 2 Zusammenfassung

Das Thema der Hochtemperatur-Chlorkorrosion beschäftigt Industrieunternehmen und Forschungseinrichtungen bereits seit vielen Jahren. Dennoch gibt es immer noch viele offene Fragen zum genauen Ablauf einzelner Prozesse sowie geeigneten Ansätzen zur Minderung der Chlorkorrosion, beispielsweise durch eine Optimierung von Prozessparametern oder den Einsatz von Additiven. Ziel des Projekts war es deshalb, durch gezielte Anlagen- und Laboruntersuchungen weitere Erkenntnisse zur Chlorkorrosion zu gewinnen und diese in ein Gesamtmodell einfließen zu lassen.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden dazu Messungen an zwei verschiedenen Verbrennungsanlagen ohne und mit Einsatz eines Additivs zur Minderung der Chlorkorrosion durchgeführt. Dabei wurden zum einen die luftgetragenen Partikel in der Umgebung des Endüberhitzers in Hinblick auf Konzentration, Größenverteilung und chemische Zusammensetzung hin untersucht. Zum anderen wurden die initiale Abscheidung auf simulierten Überhitzerrohrbündeln sowie die Eigenschaften der über längere Zeiträume aufgebauten Beläge unter verschiedenen Bedingungen charakterisiert. Zur Komplettierung des Gesamtbilds wurde neben der Partikelphase auch die Gasphase betrachtet.

Die an den realen Anlagen gewonnenen Daten wurden in Bezug gesetzt zu Laboruntersuchungen unter wohldefinierten, systematisch variierten Bedingungen. Dabei wurde neben grundlegenden Experimenten zur Sulfatierungskinetik insbesondere die Untersuchung der Wirkmechanismen verschiedener Additive und deren Einfluss auf die Abzehraten in den Blick genommen. Auf Basis der Untersuchungen an realen Anlagen und im Labor konnten im Projektverlauf die folgenden zentralen Erkenntnisse gewonnen werden:

- Der Hauptschädigungsmechanismus der Hochtemperatur-Chlorkorrosion erfolgt durch eine lokale Freisetzung des Chlors aus den Alkalichloridpartikeln in unmittelbarer Nähe des Stahlwerkstoffs. Ein direkter Kontakt eines Alkalichlorids zum Stahl hat stärkere Auswirkungen auf die Korrosion als die anlagentypischen Mengen an HCl im Rauchgas.
- Die Chlorfreisetzung erfolgt maßgeblich durch die Sulfatierungsreaktion. Diese findet im Bereich von Minuten bis Stunden statt und erfolgt daher im Wesentlichen aus Partikeln nach deren Deposition als Belag. Die Sulfatierungsreaktion zeigt eine Arrheniusabhängigkeit von der Temperatur sowie eine lineare Abhängigkeit von der Zeit, der Partikelgröße und dem SO<sub>2</sub>-Partialdruck.

- Die Temperatur hat damit den stärksten Einfluss auf die Kinetik der Prozesse wie Chlorfreisetzung durch Sulfatierung und resultierenden Korrosionsangriff. Gleichzeitig bestimmt die Temperatur jedoch auch die Anlageneffizienz, weswegen hier ein Eingreifen nur bedingt möglich ist.
- Ein weiterer wesentlicher Parameter ist die herrschende Gasatmosphäre. Der Gehalt an  $\text{SO}_2$  unter Anlagenbedingungen ist ausreichend, um eine weitgehende Sulfatierung der deponierten Chlorfracht zu erreichen. Gleichzeitig kann durch Variation des  $\text{SO}_2$ -Gehalts auf die Sulfatierungskinetik Einfluss genommen werden. Eine langsamere Sulfatierung bedingt die Möglichkeit zur vorzeitigen Abreinigung von unreaktierten Chloridpartikeln.
- Durch den Einsatz von Additiven ist eine Einflussnahme auf die Sulfatierung möglich. Durch calciumhaltige Zusätze kann eine Entschwefelung des Rauchgases erreicht werden. Calciumoxid kann im Belag eine Konkurrenzreaktion mit Schwefel anstelle der Sulfatierungsreaktion von Alkalichloriden eingehen. Diese Effekte führen zu einer Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion und damit einer reduzierten Chlorfreisetzung.
- Tonmineralische Bestandteile zeigen die Reaktion der Alkalkationen mit dem Tonmineral zu Gerüstsilikaten. Hierdurch kann das spätere Ausbilden von Alkalichloriden reduziert werden. Die dabei resultierende Freisetzung des Chlors als  $\text{HCl}$  zeigt einen geringeren Korrosionsangriff. Weiterhin kann eine verringerte Belagsbildung beobachtet werden, was wohl auf eine Erhöhung von Schmelzpunkten zurückzuführen ist.
- Schwefelhaltige Additive zeigen nur dann einen positiven Effekt, wenn dadurch eine nennenswerte Sulfatierung von Chloriden bereits in der Flugphase der Partikel erfolgt. Berechnungen zur Sulfatierungskinetik bei den herrschenden Bedingungen sowie Laborexperimente und Anlagenmessungen zeigen, dass aufgrund der relativ langsamen Reaktion eine Sulfatierung – zumindest unter  $\text{SO}_2$ , – in nur sehr geringem Maße möglich ist.
- Für das untersuchte kommerzielle Additiv MinPlus konnte vor allem die Entschwefelung des Rauchgases durch die Calciumbestandteile beobachtet werden. Außerdem konnte eine Chloreinbindung in die gröbere Additivpartikel detektiert werden. Diese setzen aufgrund einer geringeren Sulfatierungskinetik das enthaltene Chlor langsamer frei und haften weniger stark an den Überhitzerrohren, was eine verbesserte Abreinigung des deponierten Belagsmaterials durch Reinigungszyklen ermöglicht.
- Der unterschiedliche Sulfatierungsgrad abhängig vom Additiveinsatz spiegelt sich auch in Belags- und Ascheanalysen realer Kraftwerke wieder. Das Gemein-

schaftskraftwerk Schweinfurt ohne Additiveinsatz zeigt eine weitestgehende Sulfatierung der Beläge. In den Anlagen mit Additiveinsatz können in den Belägen im konvektiven Teil des Kessels hingegen noch unreaktierte Chloridpartikel gefunden werden.

All diese verschiedenen Einflussparameter auf die Hochtemperaturchlorkorrosion wurden in einzelnen Teilmodellen in einem Exceltool zusammengetragen. Die jeweiligen Ergebnisse aus den Teilmodellen *Rauchgasaerosol*, *Deposition*, *Sulfatierung* und *Diffusionsprozesse* ergeben eine quantitative Abhängigkeit zwischen Eingabeparametern und Abzehrrate. Hierdurch ist eine Abschätzung des zu erwartenden Korrosionsangriffs bei Variation verschiedener Eingabeparameter mit Hilfe des im Rahmen des Projekts erarbeiteten Excel-Modells möglich und kann für die Optimierung des Anlagenbetriebs genutzt werden.

### **3 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse**

#### **3.1 Auswahl von Additiven (AP 1)**

##### **3.1.1 Bewertung unterschiedlicher Additivkonzepte**

###### Theoretische Grundlagen

Um die Anlagenschädigung durch Chlorkorrosion zu verringern, wurden in der Vergangenheit schon unterschiedlichste Additivmaterialien getestet. Die Hauptbestandteile von Additiven zur Minderung der Hochtemperaturkorrosion nach (Wang, 2012) werden folgenden diskutiert.

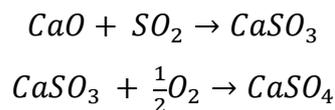
###### Schwefelhaltige Additive

Ein möglicher Ansatz besteht darin, die im Gasstrom befindlichen Chloridpartikel bereits in der Flugphase zu sulfatieren, um diese als weniger korrosive Sulfate anstatt der stark schädigenden Chloride als Beläge auf den Stahlwerkstoffen abzulagern. Hierzu wird von Vattenfall das Additiv ChlorOut vertrieben, das im Wesentlichen aus Ammoniumsulfat besteht. Bei Eindüsung unter hohen Temperaturen zersetzt sich dieses zu Ammoniak, Wasser und Schwefeltrioxid, das die im Rauchgas befindlichen Alkalichloride beschleunigt zu Alkalisulfaten sulfatiert. Auf diese Weise erreichte man zwar eine gewisse Absenkung der Konzentration gasförmiger Alkalichloride, der Chlorgehalt der Partikel blieb mit rund 10 Massenprozent jedoch weiterhin hoch (Nordsieck, Langer, Müller, & Warnecke, 2009). Ergebnisse zur Sulfatierungskinetik liefern für größere Partikel um etwa 10 µm eine Sulfatierungszeit im Bereich mehrerer Stunden (Pentz, 2023). Damit reicht die Zeit von einigen Sekunden in der Flugphase der Partikel nicht aus, um diese durch die Zudosierung von Ammoniumsulfat in ausreichendem Maße zu sulfatieren. Eine Chloridanlieferung durch Ablagerung chloridhaltiger Partikel an den Stahlbauteilen findet weiterhin statt, die dortige Chlorfreisetzung durch eine fortlaufende Sulfatierung wird im schlimmsten Fall auf Grund des erhöhten Schwefelgehalts im Rauchgas noch beschleunigt. Durch dieses Additiv-Material konnte dementsprechend in der Vergangenheit keine merkliche Verringerung der Korrosionsrate festgestellt werden und der Einsatz in Abfallverbrennungsanlagen war deshalb unwirtschaftlich (Nordsieck, Langer, Müller, & Warnecke, 2009).

## Calciumverbindungen

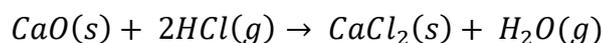
Ein zweites Additivkonzept sind calciumhaltige Zusätze zur SO<sub>2</sub>- und HCl-Reduktion im Abgas. Calcium kann in Form von Calciumcarbonat, Calciumhydroxid oder Calciumoxid eingesetzt werden, wobei lediglich letzteres bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabil vorliegt. Durch die Reaktion von SO<sub>2</sub> und HCl mit Calciumverbindungen kann zum einen die Freisetzung von Chlor durch Sulfatierungsreaktionen von Alkalichloriden begrenzt und zum anderen der HCl-Gehalt reduziert werden. Damit kann Calcium für zwei verschiedene Reaktionsmechanismen dienen, nämlich zur Schwefel- und HCl-Einbindung (Levendis, Zhu, Wise, & Simons, 1993) (Courtemanche & Levendis, 1998) (Shemwell, Levendis, & Simons, 2001)

Calciumoxid reagiert mit gasförmigem Schwefeldioxid zu Calciumsulfid und anschließend weiter zum Calciumsulfat. Es dient damit als Reaktionspartner für das SO<sub>2</sub>, was eine Absenkung der Konzentration in der Gasphase bewirkt.



Die Rolle von Calcium als entschwefelndes Additiv ist aus der Literatur (Levendis, Zhu, Wise, & Simons, 1993). Additive, welche CaO enthalten, können die Sulfatierungsreaktion verlangsamen und damit den Korrosionsangriff verringern. Neben der direkten Sulfatierung von CaO ist auch Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) für die Schwefeleinbindung von Bedeutung (Chen, 2011). Die optimalen Sulfatierungstemperaturen liegen im Bereich von 850°C bis 950°C. Eine hohe Porosität des Materials ist für die Reaktivität entscheidend. Bei hohen Aufnahmeraten besteht die Gefahr der Porenverstopfung (Cordero, Alonso, Arias, & Abanades, 2014). Thermogravimetrische Analysen sowie thermodynamische Berechnungen sagen eine Zersetzung von CaCO<sub>3</sub> zu CaO und CO<sub>2</sub>, beginnend ab 700°C, voraus. In Untersuchungen von Steciak et al. kann jedoch mittels Röntgendiffraktometrie im Temperaturbereich von 750°C und 950°C weiterhin CaCO<sub>3</sub> nachgewiesen werden (Steciak, 1995). Dies stünde demnach für eine weitere SO<sub>2</sub>-Einbindung zur Verfügung. Bei diesen Reaktionen spielt offensichtlich neben der Thermodynamik vor allem auch die Reaktionskinetik eine wichtige Rolle.

Außer mit SO<sub>2</sub> kann CaO ebenfalls mit gasförmigem HCl zu CaCl<sub>2</sub> reagieren:



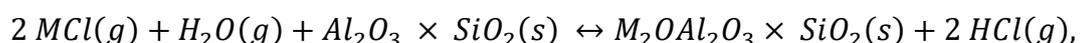
Im niedrigeren Temperaturbereich um 600°C ist auch eine direkte HCl-Einbindung in CaCO<sub>3</sub> möglich.



Eine hohe Reaktivität der Calciumverbindungen mit HCl beruht in Untersuchungen von Courtemanche und Levendis auf der Bildung von hoch porösen Mikrohohlkugeln (engl. cenospheres), welche sich während der Calcinierungsreaktion bilden. Diese bieten eine sehr große innere Oberfläche und haben eine geringe Diffusionsbeschränkung für heterogene Reaktionen mit HCl oder SO<sub>2</sub> (Courtemanche & Levendis, 1998). Des Weiteren ist die Dichte von CaO (3,37 g/cm<sup>3</sup>) höher als die der Vorprodukte (CaCO<sub>3</sub> = 2,73 g/cm<sup>3</sup>), wonach während der Calcinierungsreaktion die Porosität sowie innere Oberfläche der gebildeten Produkte ebenfalls zunehmen (Levendis, Zhu, Wise, & Simons, 1993). Weitere wichtige Parameter für die Güte der Einbindung von HCl und SO<sub>2</sub> sind neben den beiden letztgenannten noch folgende Eigenschaften: Größe des Sorptionsmaterials, Kontaktzeit, Konzentration des zu adsorbierenden Gases sowie Partikeltemperatur. Für eine effektive Reaktion muss das Sorptionsmaterial fein und porös sowie vor allem gut verteilt in das Verbrennungsgas gebracht werden. Chlor und Schwefel lagern sich via Intra-Partikeltransport bevorzugt in die feinen Poren der Mikrohohlkugeln ein (Shemwell, Levendis, & Simons, 2001).

#### Zusätze aus Tonmineralbestandteilen (Aluminiumsilikate)

Ein alternativer Wirkmechanismus als Additivmaterial ergibt sich aus dem Einsatz von Tonmineralen. Diese enthalten Alumosilikate, welche in das Rauchgas eingedüst bei hohen Temperaturen mit gasförmigen Alkalichloride reagieren und die Alkalien chemisch einbinden. Dadurch können im Verlauf des Kessels bei der Abkühlung des Rauchgases weniger Alkalichloride an Partikeln oder kälteren Stahlbauteilen kondensieren und der Aufbau dicker chloridhaltiger Belagsschichten wird reduziert. Alumosilikate weisen eine hohe Aufnahmekapazität und -geschwindigkeit für Alkalien auf, sind hochtemperaturbeständig (Einsatz bis 1100°C) und sorgen für eine irreversible Sorption der Alkalien. Die Alkali-Einbindung erfolgt in wasserdampfhaltiger Atmosphäre unter HCl-Freisetzung. Dieses ist aber weitgehend unschädlich, da es im Gasstrom kaum mit den Stahlflächen reagiert (Müller, 2008). Die allgemeine Reaktionsgleichung ist:



wobei M Natrium oder Kalium sein kann. Punjak und Shadman beobachteten in Experimenten einen Rückhalt von verdampftem NaCl von bis zu 90% in einer Schüttung des Tonminerals Kaolinit (Punjak & Shadman, Aluminosilicate Sorbents for Control of Alkali Vapors during Coal Combustion and Gasification, 1988). Der Effekt der Alkali-Sorption durch aluminosilikatreiche Additive ist aus der Literatur bekannt (Punjak, Uberoi, & Shadman, High-temperature Adsorption of Alkali Vapors on Solid Sorbents, 1989). Dieser Einbindungsmechanismus der Alkalien im Rauchgas durch Additiv-Zugabe birgt das Potential, die Anlagerung von Alkalichloriden auf dem Stahlwerkstoff und die damit verbundene lokale Chlorfreisetzung am Stahl maßgeblich zu reduzieren.

#### Schmelzpunkterhöhende Additive zur Belagsreduktion

Eine wichtige Maßnahme zur Korrosionsreduktion ist, den Aufbau von chloridhaltigen Ablagerungen an den Stahlbauteilen zu minimieren. Dies kann u. a. geschehen, indem durch ein Additivmaterial der Schmelzpunkt der Ablagerungen erhöht und damit deren Anhaftung reduziert wird. Komponenten mit höheren Schmelzpunkten führen zu einer reduzierten Versinterung der Beläge. Dies kann beispielsweise durch die bereits oben erwähnten Tonmineral-Verbindungen erfolgen. Neben der Reduktion von Alkalichloriden durch eine Reaktion der Kationen mit Tonmineralen bilden sich durch eine Reaktion Verbindungen wie beispielsweise Kalsilit oder Leucit, welche mit über 1500°C bzw. 1600°C sehr hohe Schmelzpunkte aufweisen. Somit werden die für niedrig schmelzende Verbindungen verantwortlichen Alkalisalze umgewandelt zu Elementverbindungen, deren Schmelzpunkte knapp 800°C höher liegen (Mueller, et al., 2005). Auf diese Weise kann möglicherweise die Anhaftung der Partikel reduziert werden. Findet eine solche Reaktion im abgeschiedenen Belag statt, so ist das Ausbilden niedrig schmelzender Eutektika von Chlorid und Sulfat möglicherweise reduziert. Inwieweit eine Veränderung der Belagsstruktur und -zusammensetzung oder gar eine reduzierte Belagsbildung chloridischer Ablagerungen und eine damit verbundene Korrosionsreduktion in Verbrennungsanlagen möglich wird, soll im Folgenden näher betrachtet werden.

Darüber hinaus ist auch zu erwarten, dass die calciumhaltigen Additive einen Einfluss auf die Schmelztemperatur haben. Es ist bekannt, dass die Wahl eines Brennstoffes, dessen Gehalt an Calcium, Phosphor und Magnesium den von Kalium, Natrium und Silizium übersteigt, führt zur Ausbildung weniger stark klebriger Belagsschichten. Dies resultiert aus einer Verschiebung der Ascheschmelztemperaturen. Im ternären System aus K<sub>2</sub>O-

CaO-SiO<sub>2</sub> führt eine Erhöhung des Ca-Anteils zu höheren Schmelztemperaturen, während mehr Kalium zu einer Verschiebung hin zu niedrigeren Temperaturen führt. Brennstoffe mit einem geringen Calcium- zu Kalium-Verhältnis führen nach Untersuchungen von Niu und Tan zu einem höherem Agglomerationsgrad. Aus Betrachtungen der ternären Systeme Mg-K-P und Ca-K-P folgern die Autoren, dass nahe im binären System K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eutektische Temperaturen um 590°C auftreten, welche durch die Erhöhung des Calcium- oder Magnesiumanteils zu Temperaturen von über 1000°C hin verschoben werden können. Messbar sind diese Effekte durch die Bestimmung der sogenannten initialen Deformationstemperatur (engl. initial deformation temperature (IDT)), welche für in der Asche erhöhte Anteile an MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesteigert werden, während Verbindungen aus Kalium zu einer Reduktion des IDTs führen. Des Weiteren erhöhen mineralische Bestandteile wie Quarz, Metakaolin, Mullit und Rutil den Ascheschmelzpunkt während Minerale wie Anhydrit, Calciumsilikat oder Hämatit diesen erniedrigen (Niu, Tan, & Hui, 2016).

#### Additive zur Auflockerung von Belägen

Eine Auflockerung der Beläge bedingt im Folgenden eine vereinfachte Abreinigung durch beispielsweise Rußblasen, einem Reinigungsmechanismus im Anlagenbetrieb. Potentielle Zusatzstoffe, um die Beläge aufzulockern, sind beispielsweise Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO), Kalkspat (CaCO<sub>3</sub>) oder Kaolinit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>). Hier wird u. a. die hohe spezifische Oberfläche zur Einbindung von Schadstoffen genutzt (Zhao, 2011).

Abbildung 1 fasst die unterschiedlichen Wirkmechanismen, verfügbare Additivstoffe und kommerzielle Anbieter nochmals zusammen. Die genannte Liste an Zusätzen entstammt bisherigen Erkenntnissen aus dem Anlagenbetrieb. Allerdings basieren diese Erkenntnisse zum Teil eher auf einem „Trial-and-Error“ Einsatz als auf dem wissenschaftlichen Verständnis des Wirkmechanismus.

AP 1.1 Bewertung unterschiedlicher Additivkonzepte zur Korrosionsminderung in Großfeuerungsanlagen

Additivkonzepte	Additivstoffe	Hersteller	Bewertung
I.) Sulfatierung der Chloride in der Flugphase - SO <sub>2</sub> zu SO <sub>3</sub>	Nitrate Eisensulfat Ammoniumsulfat SO <sub>3</sub> S (Netzschwefel)	Polarchem ACorTech Vattenfall Pentol IBK Verfahrenstechnik ISMTECHNOCHEM DUBLIX Technology	AP 1.1 Literaturrecherche AP 1.3 Partikelprobenahme mit und ohne Additiv AP 2.3 Charakterisierung von Additiven im Labor
II.) Entschwefelung durch CaO – Verlangsamung der Sulfatierung	Calciumhaltige Verbindungen Ca-Mg Verbindungen	MinPlus ERC Technik GmbH Chemtron Lhoist UNICALCE	AP 4.2 Einfluss von Additiv-Materialien auf die Sulfatierung
III.) Alkalieneinbindung in Tonminerale – Reduktion der Alkalichloridfracht	behandelte Schichtsilikate	MinPlus ACorTech Imerys performance minerals (Aurora, Calderys) ICA Chemie	
IV.) Auflockerung von Belägen durch Erhöhung des Ascheschmelzpunkts – Reduktion der Deposition	Schichtsilikate Magnesium-Verbindungen	Suez water technologies&solution MinPlus ERC technologies Chemtron FuelTech	

15

UNIA

Abbildung 1: Vergleich von Additivkonzepten, -stoffen und kommerziellen Herstellern

Zu Beginn der Zusammenarbeit wurde von den drei Forschungseinrichtungen aus bestehender Literaturrecherche und Onlinerecherche eine ausführliche Zusammenfassung bestehender Additivkonzepte und Additivhersteller zusammengetragen. Außerdem wurden Verbrennungsanlagen aufgelistet, welche die verschiedenen Additive einsetzen. Für die Additive von meist internationalen Herstellern, bei denen die detaillierte chemische Zusammensetzung nicht bekannt ist, wurde eine schriftliche Anfrage zur genaueren Auskunft über das Additiv, sowie zur Bereitschaft zur Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts gestellt. Die meisten Anfragen blieben unbeantwortet. Ein persönlicher Kontakt kam mit den Herstellern Pentol, Krüger VT, ICA Chemie und MinPlus zustande.

Ausgehend von der Übersicht wurden ein im Rahmen des Projekts zu untersuchendes Additiv sowie eine Anlage ausgesucht. Dabei decken einzelne Additivhersteller einen breiteren Bereich möglicher Wirkmechanismen ab. So steht für die Wirkmechanismen Entschwefelung, Auflockerung von Belägen und Kationeneinbindung das calcium-tonmineral-haltige Additiv von MinPlus zur Verfügung. Für dieses Additiv wird aufgrund der breiteren chemischen Zusammensetzung eine mögliche Einflussnahme durch differenzierte Wirkmechanismen erwartet. Die Calciumverbindungen sorgen für eine Entschwefelung des Rauchgases, durch enthaltene Tonminerale kann eine Alkalieneinbindung sowie die Auflockerung der Beläge erfolgen. Mit der Ersatzbrennstoffanlage MVV Gersthofen, welche dieses Additiv einsetzt, steht gemeinsam mit dem betreffenden Hersteller

eine Anlage für die geplanten Partikelmessungen zur Verfügung. Ausgehend von den Ergebnissen der ersten Probennahme, ist im Nachgang entschieden worden, dasselbe Additiv an einer weiteren Anlage mit differenziertem Brennstoff zu untersuchen. Für die zweite Messkampagne wurde daher die Hausmüllverbrennungsanlage MHKW Rosenheim ausgewählt.

### 3.1.2 Charakterisierung von Additiven im Labor

Aus den im Abschnitt 3.1.1 genannten Wirkmechanismen wurden sowohl einige chemische Reinsubstanzen als auch kommerziell verfügbare Additive beschafft und mittels REM auf deren Oberflächenbeschaffenheit und Korngrößenverteilung hin analysiert. Nach der Charakterisierung der Additive wurden diese in Laborversuchen auf deren Wirkmechanismen untersucht (siehe Absatz 3.7.4).

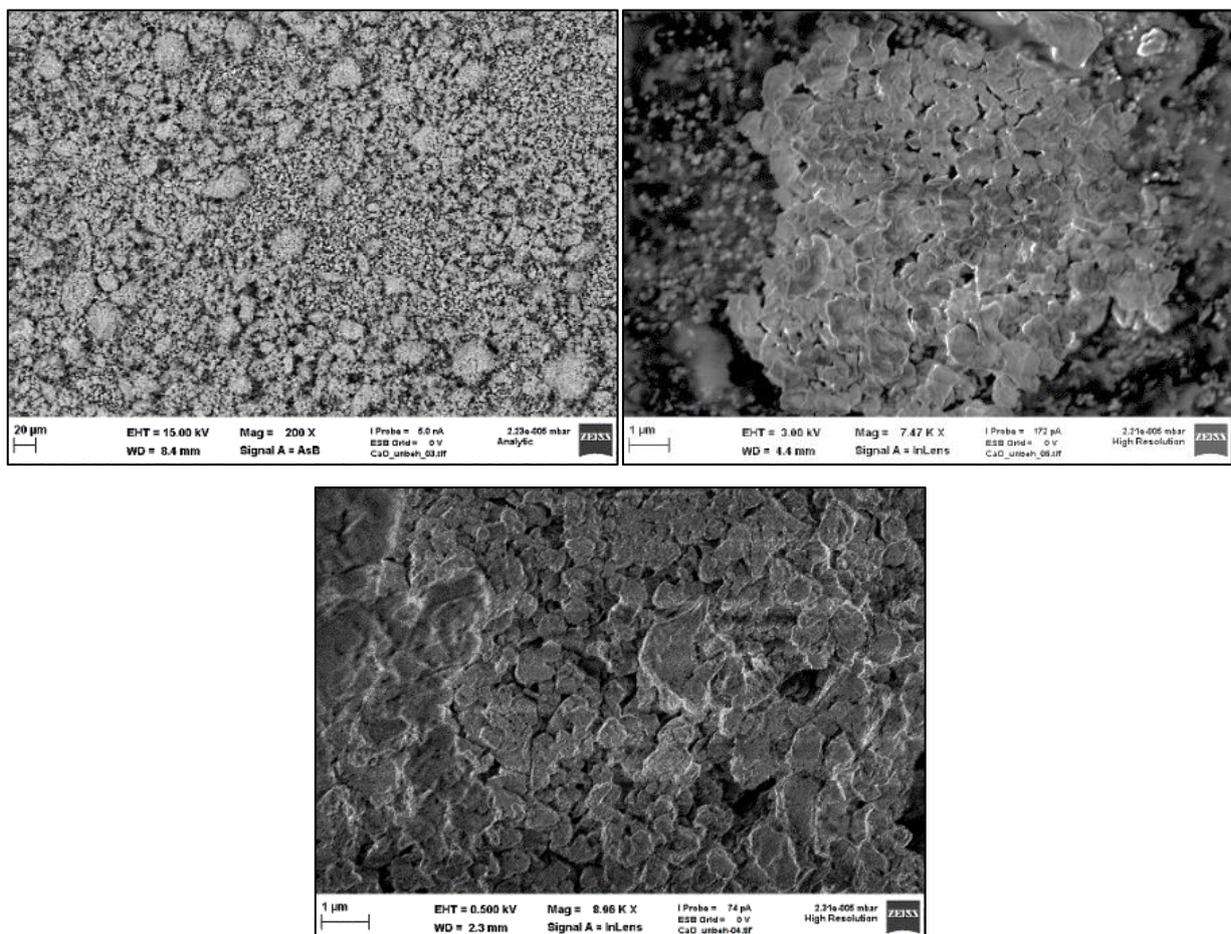


Abbildung 2: REM-Aufnahmen von unbehandeltem Calciumoxid

Die Entschwefelung des Rauchgases, welche eine Reduktion der Sulfatierungsreaktion zur Folge hat, kann mittels Calciumverbindungen erzielt werden. Hierfür eignet sich be-

vorzuzug Calciumoxid. Dieses liegt für die Laborexperimente als feines Pulver vor mit einem Hauptteil an Partikeln in der Größe deutlich unter einem Mikrometer. Außerdem existieren einige größere Agglomerate größer als 20 µm. Diese weisen eine flockenartige Struktur auf, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

Aus der Klasse der Additivmaterialien zur Kationeneinbindung wurde das Aluminiumsilikat Kaolin näher untersucht. Es liegt als einigermaßen homogenes, feinkörniges Pulver vor. Die Korngröße reicht von knapp 20 µm bis hin zu Partikeln kleiner 1 µm. Eine Detailbetrachtung der Oberfläche zeigt die für Schichtminerale erwartete lamellenartige Struktur. Dieses schichtartige Gefüge bietet die Möglichkeit zur Einlagerung von Kationen.

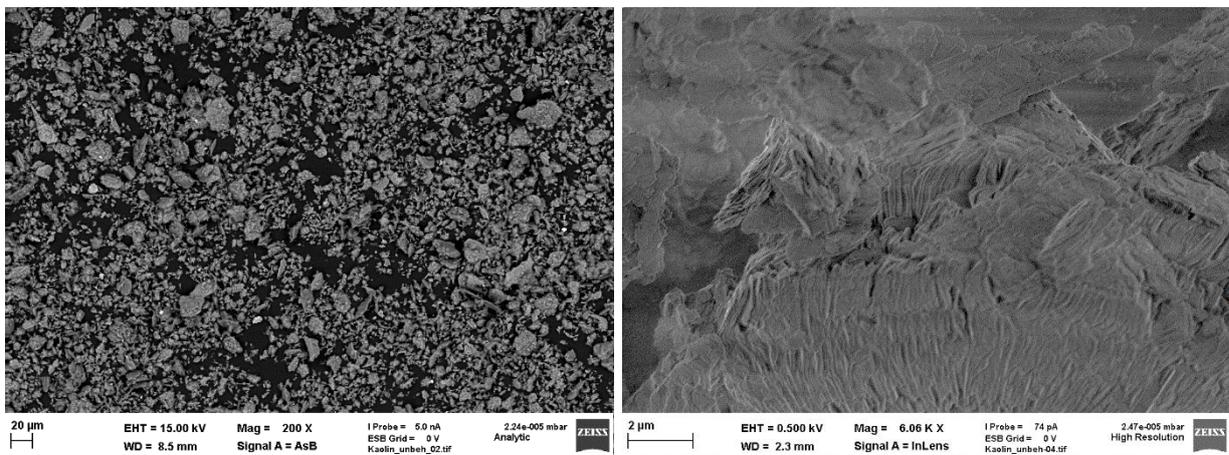


Abbildung 3: REM-Aufnahmen von unbehandeltem Kaolin

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Kaolin bestimmt mittels EDX

Element	O	Al	Si	S	K	Ti	Fe
At.-% ohne C	70,09	13,87	14,84	0,32	0,61	0,11	0,17

Aus der Klasse der Aluminiumsilikate konnte außerdem das mittlerweile nicht mehr verfügbare Additiv von ICA Chemie „ICA5000“ analysiert werden. Die chemische Analyse ergibt nach Sauerstoff die Hauptelemente Silizium und Aluminium, was es als Aluminiumsilikat klassifizieren lässt. Die Morphologie des Additivmaterials zeigt ebenfalls die flockenartige Struktur.

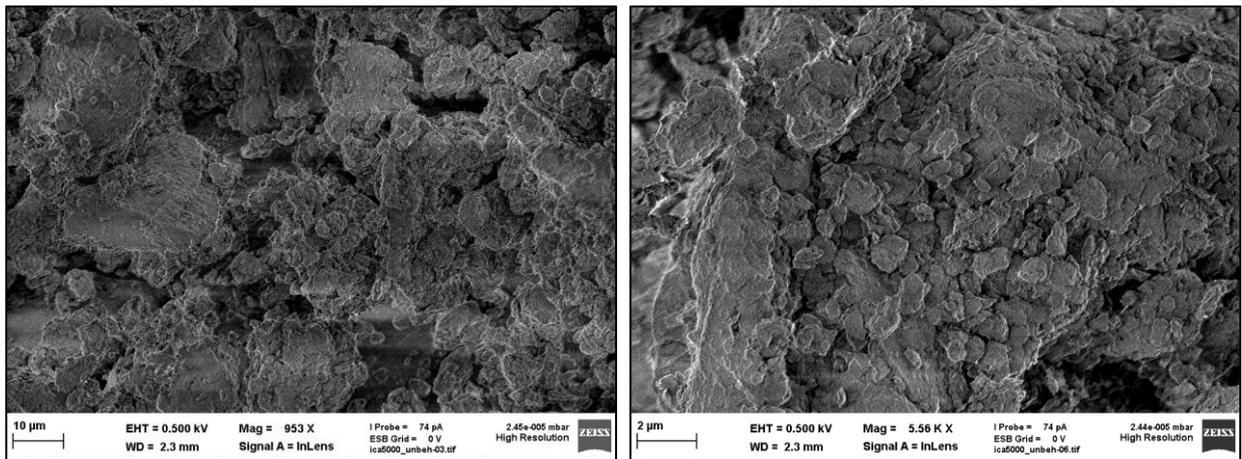


Abbildung 4: REM-Aufnahmen von unbehandeltem ICA5000

Für den Wirkmechanismus der Entschwefelung, sowie den tonmineralhaltigen Additiven zum Kationeneinfang und der Belagsauflockerung wurde das kommerziell verfügbare Additiv von MinPlus betrachtet.

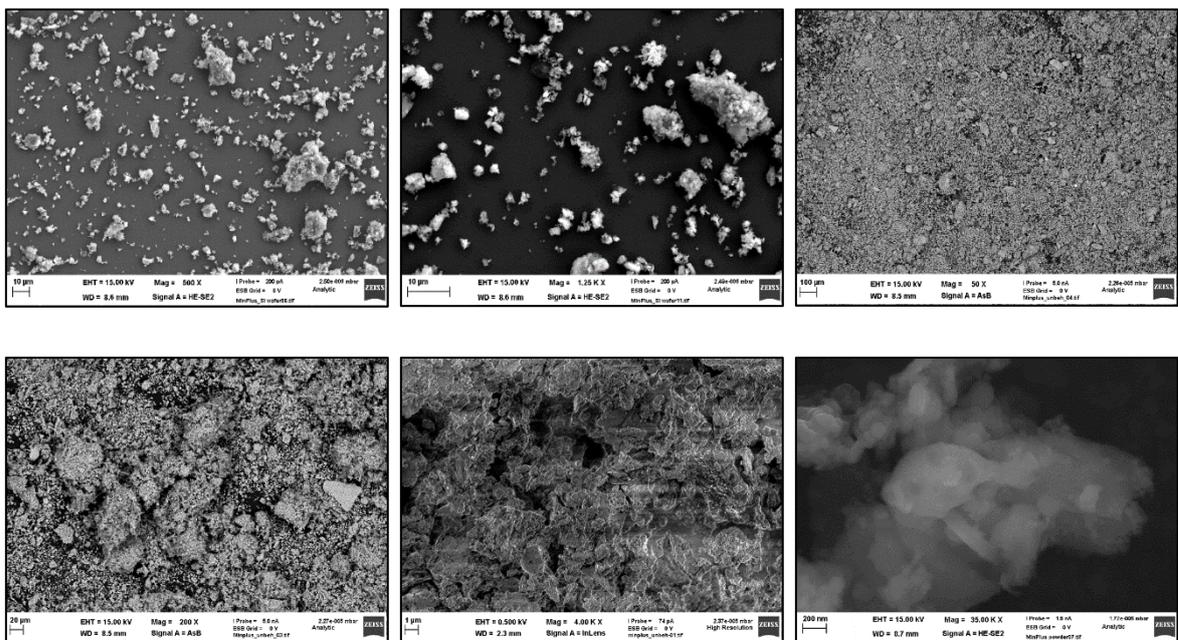


Abbildung 5: REM-Aufnahmen von unbehandeltem MinPlus

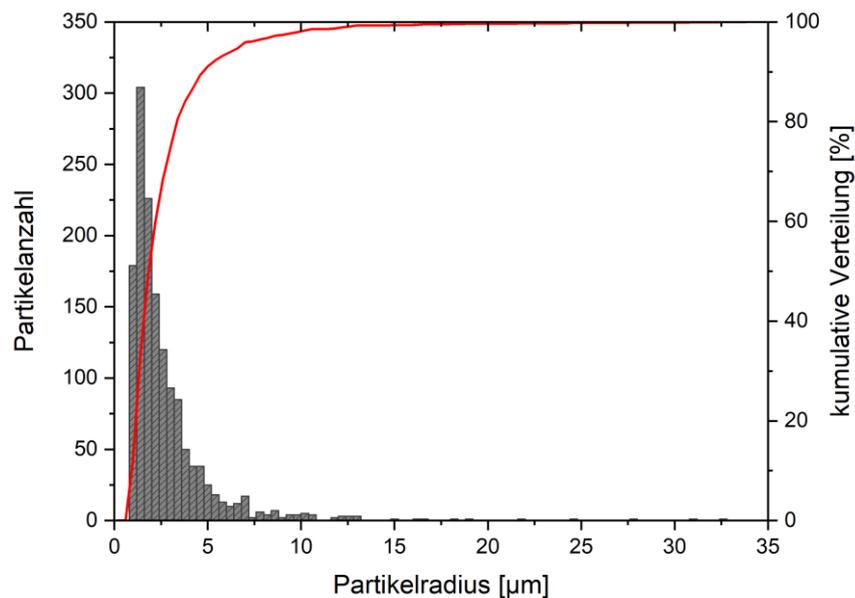


Abbildung 6: Partikelgrößenverteilung von MinPlus, bestimmt mittels REM an fein verteiltem Pulver auf Si-Plättchen (Zählstatistik aus 1450 Partikeln)

Rund 80 % der Pulverpartikel haben Partikelradien kleiner als 5 µm mit einem Maximum bei Radien um 1 µm. Ein Nebenmaximum befindet sich bei Partikelradien um rund 10 µm. In den Partikelanalysen aus der Anlage kann das calciumhaltige Material sowohl in der Feinstruktur um einige Mikrometer, aber auch als gröbere Partikel im Bereich um 10 µm Radius detektiert werden (siehe Auswertung Partikelanalysen).

Die offenporige Struktur ähnelt sehr dem des reinen Calciumoxids aus Abbildung 2. Die Hauptbestandteile des Additivs sind Calcium als Calciumoxid und Calciumcarbonat (Kohlenstoff im EDX aufgrund des kohlenstoffhaltigen Klebepads nicht erfasst) und in geringen Teilen als Calciumhydroxid sowie außerdem Silizium als Siliziumdioxid. Der Nachweis der Elementverbindungen erfolgte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, die Elementanalysen in Atomprozent mittels EDX.

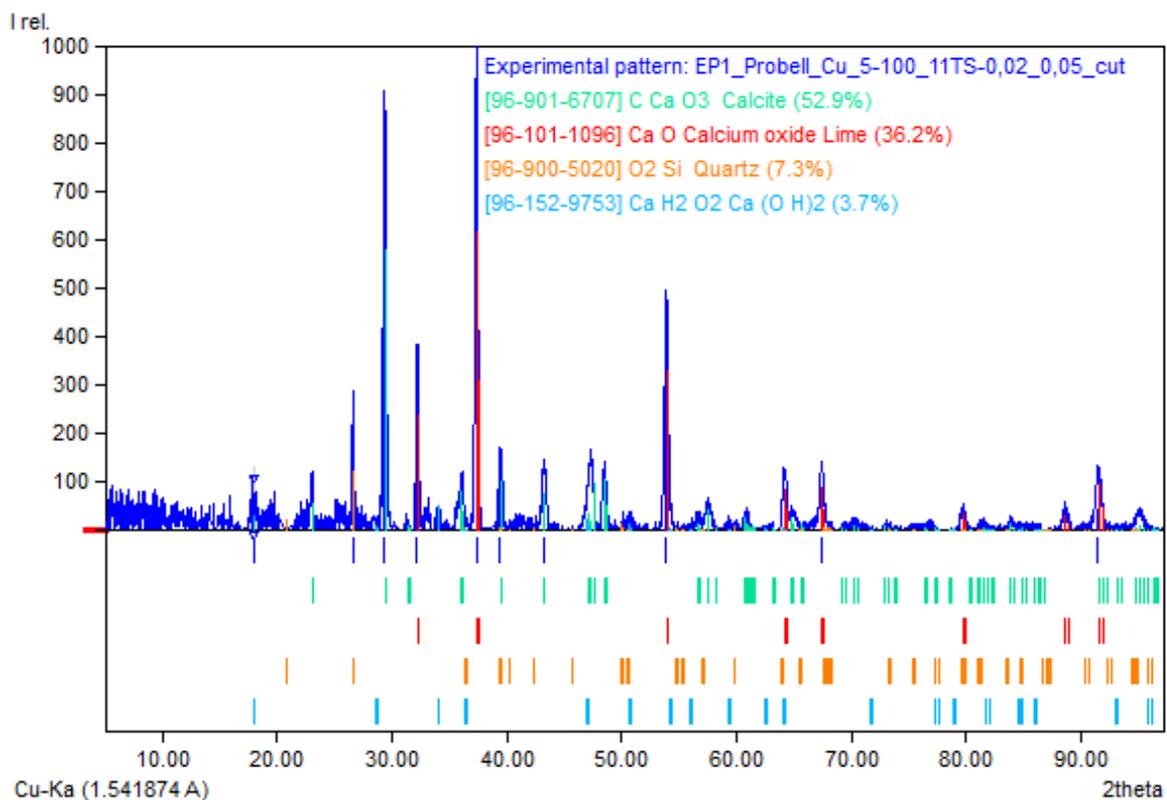
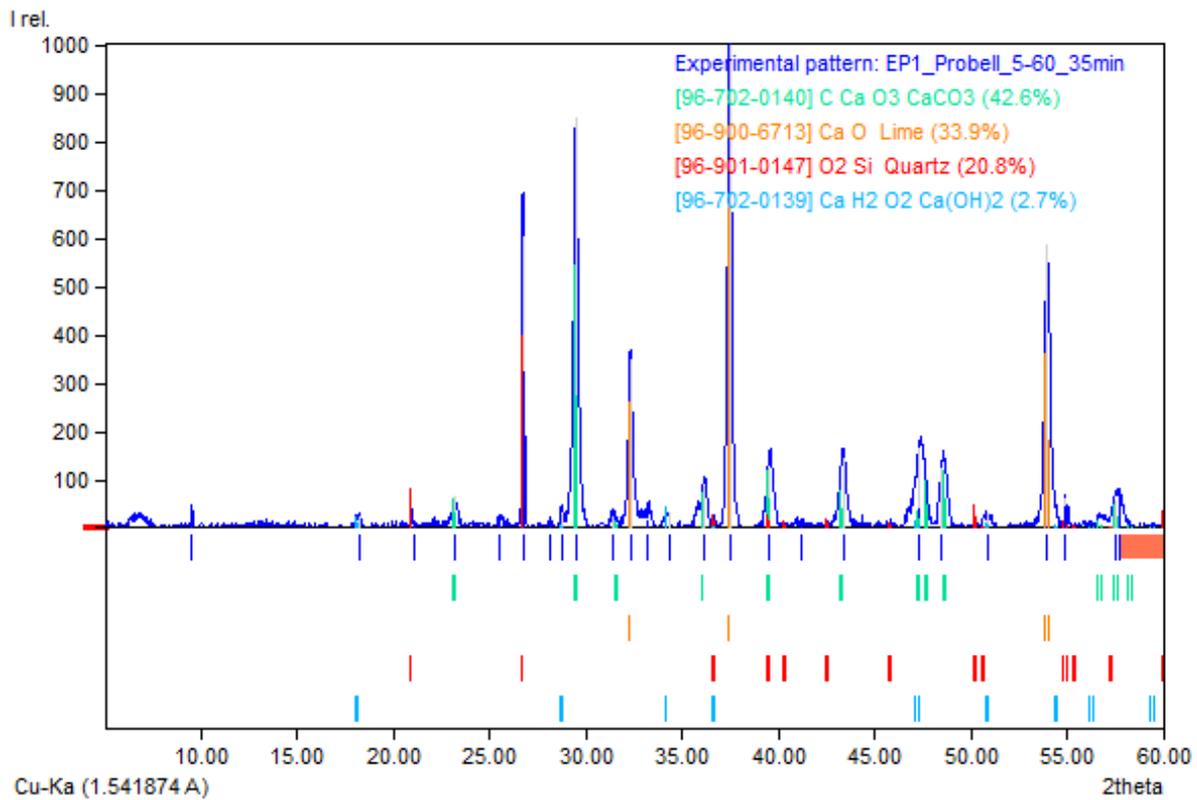


Abbildung 7: Pulverröntgendiffraktogramme für unbehandeltes MinPlus, (a) in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 5 - 60° (2θ), (b) in Transmissionsgeometrie mit Glaskapillare im Debye-Scherrer-Setup, 5 - 100° (2θ), Quantifizierung von CaCO<sub>3</sub>, CaO, CaOH und SiO<sub>2</sub>

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von unbehandeltem MinPlus-Additiv bestimmt mittels EDX

Element	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
At.-% ohne C	66,03	0,26	0,97	3,68	5,07	0,40	0,10	0,23	22,73	0,53	0,00

Anhand der Pulverdiffraktogramme aus Abbildung 7 lässt sich die Bindungsform des Calciums als  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  und zum Teil auch als  $\text{CaOH}$  nachweisen. Die weiteren Elemente aus Tabelle 2 zeigen Silizium als  $\text{SiO}_2$ . Anhand der Diffraktogramme gelingt keine eindeutige Zuordnung der Bindungsform von Aluminium. Lediglich der Reflex bei etwa  $9,5^\circ$  ( $2\theta$ ) in Abbildung 7 (a) lässt sich am ehesten Calcium-Chabasit zuordnen, einem Tektosilikat mit der Summenformel  $\text{Ca}(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Man erkennt aus dem Vergleich zwischen der Kapillar- und Pulvermessung, dass lediglich eine qualitative Messung erfolgt. Beide Diffraktogramme ergeben die gleichen Bindungsformen, die jeweilige Quantifizierung der Anteile in Prozent zeigt gewisse Unterschiede und ist nur als ungefährender Schätzwert zu interpretieren.

Für die schwefelhaltigen Additive werden für die Laboruntersuchungen Materialien gewählt, die den Schwefel in Form von  $\text{SO}_3$  freisetzen. Eine einfache Form der  $\text{SO}_3$  Erzeugung stellt die katalytische Umwandlung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  mittels Metalloxiden als Katalysatoren dar. Hierfür eignet sich u. a. Eisenoxid besonders gut. Für die Laboruntersuchungen wird hierfür Stahlwolle verwendet, welche in den schwefeldioxidhaltigen Rauchgasstrom eingebracht wird. Zusätzlich kann dieses mit pulverförmigem Eisenoxid ergänzt werden. Für eine unmittelbare Freisetzung von  $\text{SO}_3$  in den Rauchgasstrom wurden Eisen-II-Sulfat oder auch Eisen-III-Sulfat, sowie Ammoniumsulfat als in den Gasstrom eingeblaste Lösungen verwendet.

## **3.2 Partikelprobenahme an einer Anlage ohne und mit Additiv**

Im Januar 2022 wurde im Kraftwerk MVV Gersthofen eine einwöchige Messkampagne durchgeführt. An zwei Messstellen vor und hinter dem Endüberhitzer im 3. Zug erfolgten zeitgleich Messungen durch IUTA und die Universität Augsburg. Von IUTA wurde dabei sowohl Gesamtstaub- als auch größenfraktionierte Probenahmen des Partikelmaterials im Rauchgas bei den vorherrschenden Rauchgastemperaturen durchgeführt. Von Seiten der Universität Augsburg erfolgte die Probenahme des tatsächlich deponierten Partikelmaterials auf Siliziumwafern bei verschiedenen Zeitreihen und Substrattemperaturen. Am ersten Messtag in der Anlage erfolgte als Referenz zunächst eine Probenahme bei Anlagenbetrieb ohne Additiveinsatz, während an den beiden darauffolgenden Tagen das Additiv MinPlus zudosiert wurde.

### **3.2.1 Luftgetragene Partikel**

In einem Vorgängerprojekt hat IUTA bereits eine Sonde zur Gesamtstaub-Probenahme direkt im Heißgas entwickelt, die Artefakte durch Kondensation im Gegensatz zu konventionellen Gesamtstaubprobenahmen bei hohen Temperaturen weitgehend unterdrücken kann (Schumacher, et al., 2017). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Sonde mit einem Überschussvolumenstrom an Stickstoff in den Kessel eingebracht, sodass keine Partikel eindringen können, bis das Gehäuse der Sonde die Rauchgastemperatur erreicht hat. Danach werden der Stickstoffstrom abgeschaltet und für eine definierte Zeit Partikel auf einen Quarzfaserfilter gesammelt. Im Anschluss wird der Stickstoffstrom wieder eingeschaltet, sodass die Partikel bei Entnahme der Sonde in einer inerten Gasatmosphäre abkühlen.

Die ursprüngliche Sonde wurde im Rahmen des Projekts weiter optimiert. Zunächst wurden kürzere Probenahmelanzen gefertigt, um eine Probenahme auch bei beengten Platzverhältnissen zu ermöglichen. Zudem wurde eine Halterung gefertigt, die eine freihändige Fixierung und definierte Ausrichtung der Lanze ermöglicht. Um die bisher bei Entnahme der Quarzfaserfilter häufig auftretenden Faserverluste zu minimieren, wurde eine komplett entnehmbare Substrathalterung entwickelt. Leider konnte jedoch auch hier nicht vollständig verhindert werden, dass Teile des Filterrandes an der Kante der Halterung durch den notwendigen Anpressdruck zur Abdichtung abgetrennt wurden (vergleiche auch später Abbildung 52). Die Verluste wurden rechnerisch in die Auswertung mit einbezogen. Die beiden Optimierungen der Sonde sind in Abbildung 9 gezeigt.

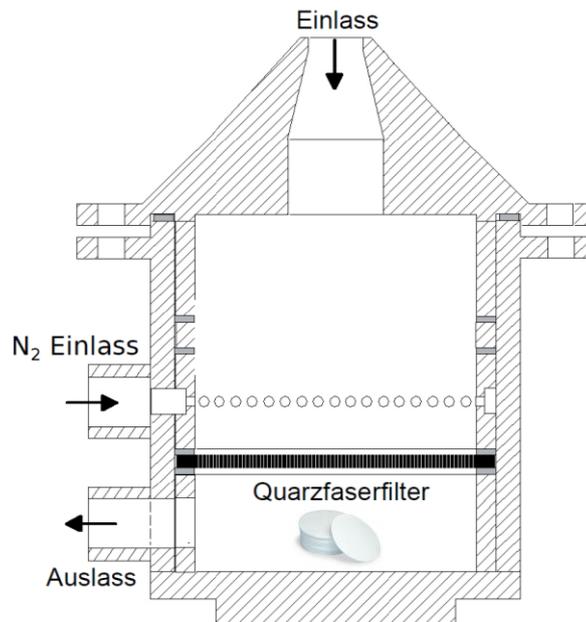


Abbildung 8: Probennahmesonde zur Bestimmung der Gesamtstaubfracht auf Quarzfaserfiltern



Abbildung 9: Optimierte Fixierung der Probennahmelanze und Foto des eingebauten Zustands am Kessel (links) sowie die neu entwickelte Substrathalterung für die Quarzfaserfilter (rechts).

Entgegen der ursprünglichen Planung wurde der bisherige Durchmesser des Probennahmekopfs beibehalten. Dies begrenzt zwar nach wie vor die Probenahmedauer, aber ermöglicht Probenahmen auch an engen Zugängen. Zusätzlich kam die vom IUTA entwickelte Probennahmesonde zur größenfraktionierenden Untersuchung von Einzelpartikeln zum Einsatz (Schumacher, et al., 2016), die in gezeigt Abbildung 10 ist. Hierzu wird der Quarzfaserfilter durch eine galvanisch gefertigte Nickelmembran ersetzt, deren Abscheideeffizienz zuvor durch Strömungssimulationen charakterisiert wurde. Zusätzlich wird eine Prallplatte eingebracht, um gröbere Partikel durch Impaktion separat abzuscheiden.

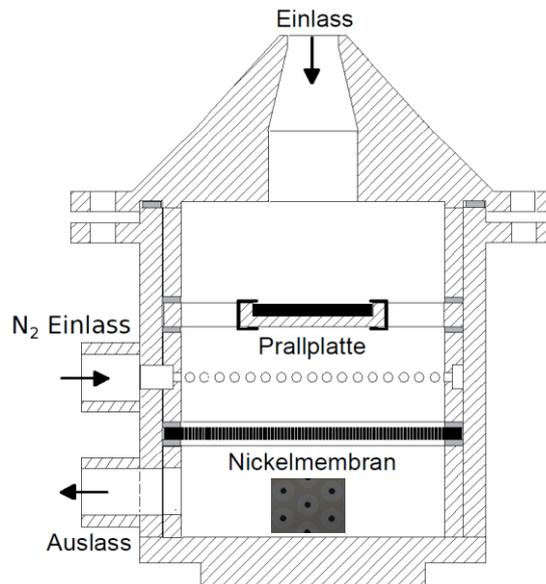


Abbildung 10: Probenahmesonde zur größenfraktionierten Sammlung auf Prallplatte und Membran

### Gesamtstaubmessungen

Während der Messkampagne wurden insgesamt 18 Gesamtstaubproben gesammelt. Bei der Messkampagne an der MVV Gersthofen wurden an einem Tag Messungen ohne und an zwei Tagen mit Additiv durchgeführt. Es wurden jeweils eine Dreifachbestimmung vor und nach dem Endüberhitzer durchgeführt, sodass sich insgesamt 18 Gesamtstaubproben ergeben. Zur Bestimmung der Gesamtstaubmenge wurden die Filter vor und nach der Beprobung unter definierten Bedingungen bei 23°C und 50 %rF gewogen, um die Gesamtstaubmenge zu bestimmen.

Die mittleren Ergebnisse der gravimetrischen Gesamtstaubanalyse sind in Abbildung 11 gezeigt. Im Mittel fand sich eine Gesamtstaubmenge von etwa 2 g/m<sup>3</sup>, was im Vergleich zu Anlagendaten im erwarteten Bereich liegt. Es konnten jedoch im Rahmen der Streuung weder systematische Unterschiede zwischen den Messungen vor und nach Endüberhitzer noch zwischen den Messungen ohne und mit Additiv gefunden werden. Beides wäre zu erwarten gewesen, da zum einen eine Abscheidung an den Überhitzerrohrbündeln stattfinden, zum anderen die zudosierte Menge an Additiv signifikant zur Gesamtstaubmenge beitragen sollte.

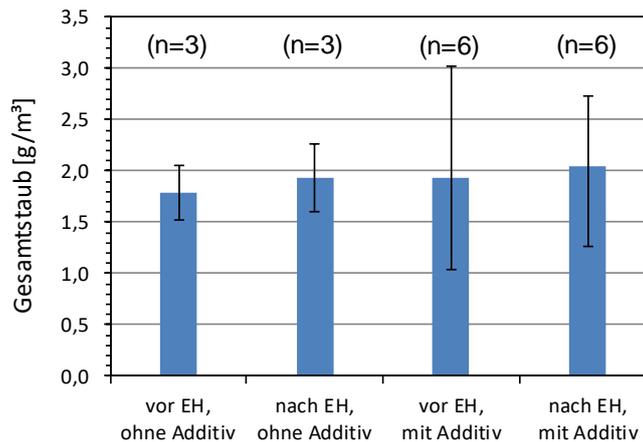


Abbildung 11: Mittlere Gesamtstaubmenge vor und nach dem Endüberhitzer (EH) sowie ohne und mit Zugabe des Additivs. Die Fehlerbalken geben die Minimal- und Maximalwerte der Einzelmessungen an.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die maximal mögliche Sammelzeit des Systems von vier Minuten bevor die Filter überladen sind, nicht ausreicht, um statistisch ausreichend signifikante Ergebnisse zu erhalten. So haben Schwankungen im Betriebszustand womöglich einen größeren Einfluss auf das Ergebnis als die Rohrabscheidung und Additivzugabe. Zudem deuten insbesondere die großen Fehlerbalken bei Additivzugabe, dass die Gesamtstaubmengen hier durch einzelne grobe Additivpartikel dominiert werden, die jedoch aufgrund ihrer geringen Anzahl mit starken Unsicherheiten behaftet sind.

### Größenfraktionierte Messungen

Da der Fokus im Projekt auf möglichen mittleren Einflüssen des Additivs auf die luftgetragenen Partikel lag, wurde hier auf eine sehr zeit- und arbeitsintensive manuelle Auswertung der Einzelpartikel zur Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung auf den Proben verzichtet. Für eine solche Auswertung notwendige REM- sowie EDX-Aufnahmen wurden aber aufgezeichnet und dokumentiert, sodass diese ggf. für spätere Nachbetrachtungen zur Verfügung stehen. Stattdessen wurde eine alternative Auswertemethode entwickelt, die zur Betrachtung der größenabhängigen chemischen Zusammensetzung dient und in Kapitel 3.5.1 beschrieben ist.

### **3.2.2 Deponierte Partikel**

Ziel der Uni Augsburg war die Generierung von Partikelproben, welche sich im Bereich der in den Kraftwerken herrschenden Temperaturen der Überhitzerrohrwände innerhalb gewisser Zeitintervalle an den unterschiedlichen Positionen der Rohrbündel abscheiden.

Hierzu wurde eine Sonde entwickelt, die den Abmessungen eines Überhitzerrohrs entspricht. An den vier Seiten Anströmseite (180°), Abströmseite (0°), sowie den beiden Flanken (90° und 270°) können inerte Siliziumsubstrate aufgebracht werden. Mittels innenliegender Luftkühlung kann die Sondentemperatur auf definierten Temperaturen gehalten werden. In den Untersuchungen wurden die in dieser Anlage typischerweise erreichten Rohrwandtemperaturen von ca. 380°C gewählt, sowie zwei weitere Temperaturen 50°C darunter und darüber. Mittels eines Hüllrohrs werden die Probenahmeplättchen so lange abgeschirmt, bis die Sonde auf der gewünschten Temperatur ist. Anschließend kann mittels Schieber das Hüllrohr in definierten Abständen verfahren werden. Dies ermöglicht die Aufnahme einer Zeitreihe von Partikelmaterial auf jeweils vier hintereinander angebrachten Siliziumplättchen. Für die quantitative Partikelanalyse des zu erwartenden Probenmaterials wurde von der Uni Augsburg ein spezielles Softwaretool zur Partikelanalyse für das bestehende Mikroskop beschafft.



Abbildung 12: Probennahmesonde der Universität Augsburg zur Untersuchung deponierter Partikel

Eine rechnerische Abschätzung auf Basis der in etwa bekannten Partikelkonzentration in den Bereichen des 3. Zuges ergab, dass unter Annahme der Ausbildung einer Monolage nach etwa 20 s mit einer vollständigen Partikellage zu rechnen ist. Da für die Analysen neben der allgemeinen Chemie der Partikel auch die Morphologie, Partikelgröße und Partikelanzahl im Vordergrund stehen, wurden für die Zeitreihen der Depositionsmessungen die Zeitschritte 20 s, 10 s, 5 s und 1 s gewählt, um vollständig bedeckte Probenahmeplättchen, sowie für die kürzeren Zeitschritte anteilig bedeckte Proben zu erhalten.

Anders als bei der Partikelprobenahme des IUTA auf Quarzfiltern, die der Charakterisierung der luftgetragenen Partikel dient, liefert diese Messung Informationen zu den tatsächlich deponierten Partikeln, da die Korrosionssonde der Geometrie der Überhitzerrohre entspricht. Die Messungen erfolgten ebenfalls ohne und mit Additiveinsatz, um Unterschiede im Belagsaufbau sowie der Partikelchemie abzubilden. Des Weiteren können diese Messungen Informationen zur Haftwahrscheinlichkeit der Partikel in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung liefern.

Mittel REM/EDX konnte die Partikelmorphologie und die chemische Zusammensetzung der Partikel bestimmt werden. Aus der in den Zeitreihen deponierten Partikelmasse lassen sich eine Partikelfracht pro Fläche und Zeit und daraus der Belagszuwachs berechnen. Aus dem Verhältnis von anströmender Partikelmenge zu tatsächlich deponierter Menge lässt sich eine Haftwahrscheinlichkeit bestimmen. Unterschieden wurden die beiden Probenpositionen vor und hinter Endüberhitzer ohne und mit Additiveinsatz. Die Partikelprobenahmesonde der Universität Augsburg ergab die Abhängigkeit einer Deposition von der Rohrposition bei unterschiedlicher Substrattemperatur.

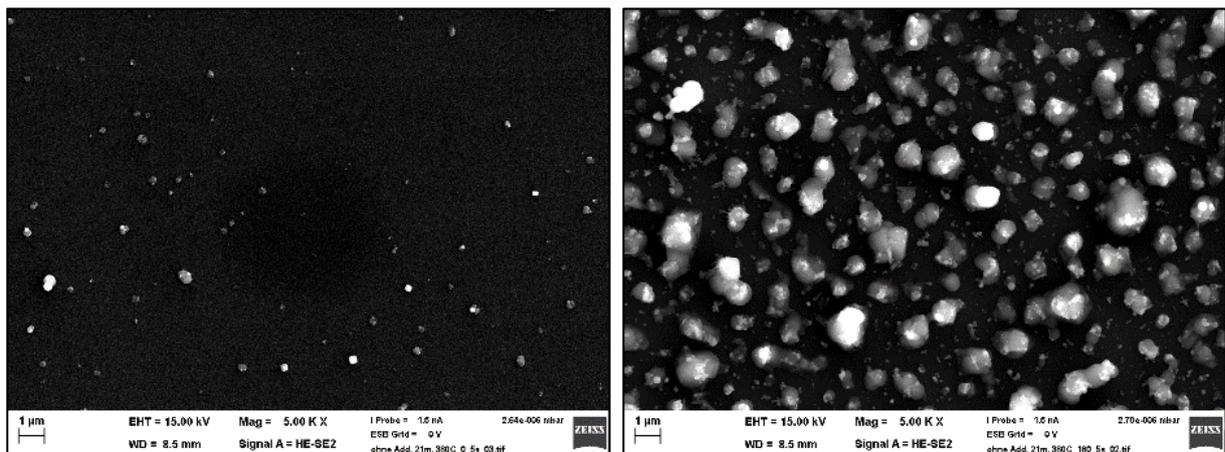


Abbildung 13: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 5 s Abströmseite (a) und Anströmseite (b)

Ein Vergleich der Probenpositionen, das heißt von Wafern an Anströmseite oder Abströmseite des Rauchgases, lässt erkennen, dass bei einer Probenahmedauer von 5 s auf der Abströmseite viel weniger und vor allem ausschließlich sehr kleine kubische Partikel deponiert werden (bis maximale Größe von 500 nm Kantenlänge). Auf den Substraten der Anströmseite und Flanken findet man neben den sehr kleinen Partikeln eine weitere Größenklasse abgerundeter Partikel im Bereich bis zu 2 µm Radius. Die Gesamtpartikelanzahl dieser Feinfraktion erscheint an Anströmseite und Flanken in etwa gleich hoch.

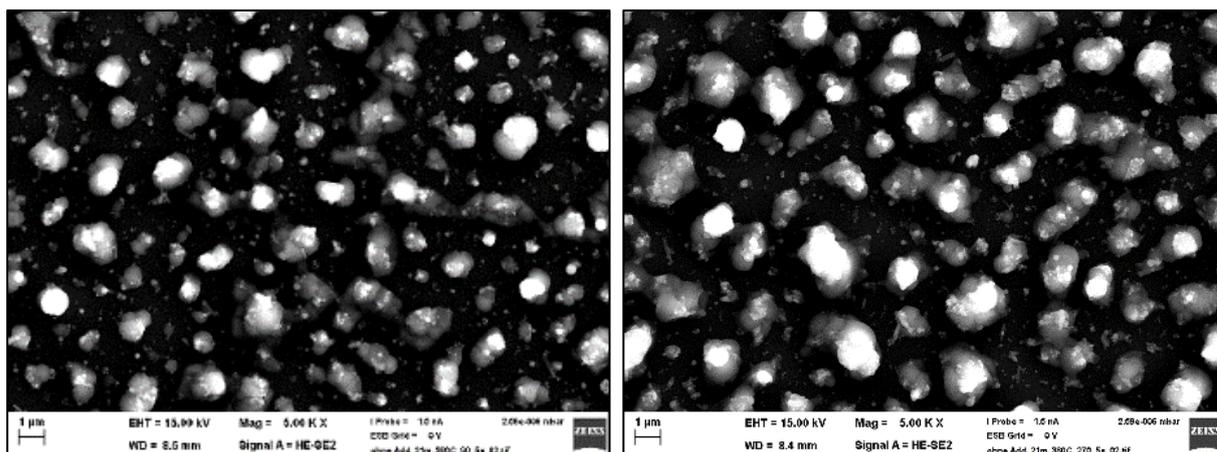


Abbildung 14: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 5 s Flanke 90° (a) und Flanke 270° (b)

Für die Partikelproben ohne Additiveinsatz lässt sich außerdem erkennen, dass vorwiegend eine sehr einheitliche Partikelgröße um einige Mikrometer zu finden ist. Übersichtsaufnahmen (Abbildung 15) lassen bei den Proben ohne Additiv vereinzelt einige wenige deutlich größere Partikel erkennen.

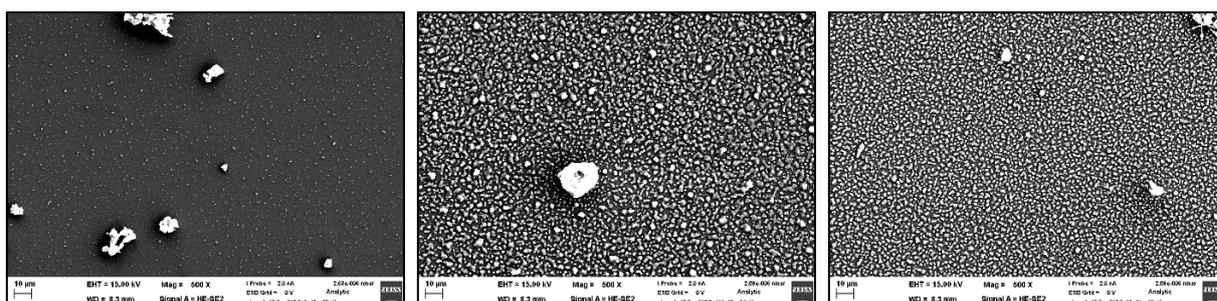


Abbildung 15: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 10 s Abströmseite (a), Anströmseite (b) und Flanke 90° (c), Übersichtsaufnahmen 500-fache Vergrößerung

Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 14 lassen bereits erkennen, dass sich Partikel offenbar bevorzugt zusammenlagern. Die Detailaufnahme in Abbildung 16 zeigt größere Partikel mit mittleren Grauwerten, an denen sich eine Vielzahl kleinerer heller Partikel anlagern. Auch in der Sekundärelektronenaufnahme lässt sich bereits aus dem unterschiedlichen Grauwert der Partikel eine unterschiedliche Chemie der Partikel annehmen. Die grauen Partikel enthalten bevorzugt Schwefel und Alkalien, die hellen sind Alkalichloride. Die gezeigten Proben waren dem Rauchgasstrom für 5 s ausgesetzt. Man kann daher nicht eindeutig sagen, ob das Zusammenlagern der Partikel bereits im Flug oder nach dem Auftreffen auf dem Substrat erfolgte.

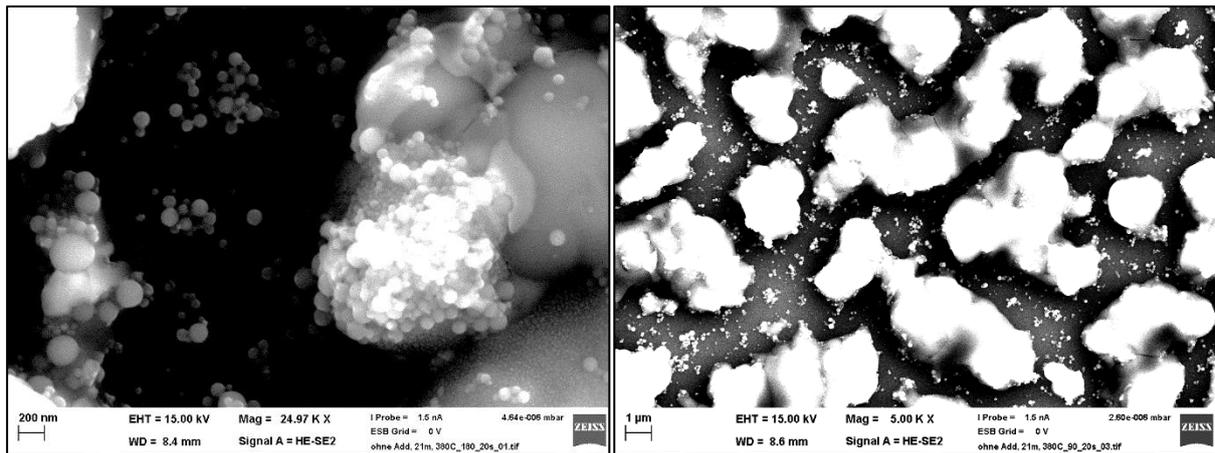


Abbildung 16: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 20 s Detailaufnahme Anströmseite (a) und Übersicht Flanke 90° (b)

Man beobachtet einheitlich, dass sich Partikel bevorzugt an bestehenden Partikeln anlagern, was zu einer Agglomeration und zu einem Zusammenwachsen der Partikel führt. Dies kann besonders bei der Betrachtung der Zeitreihen beobachtet werden. Abbildung 16 lässt außerdem sehr feine Partikel einer Größenordnung weniger hundert Nanometer erkennen.

Messungen ohne Additiv

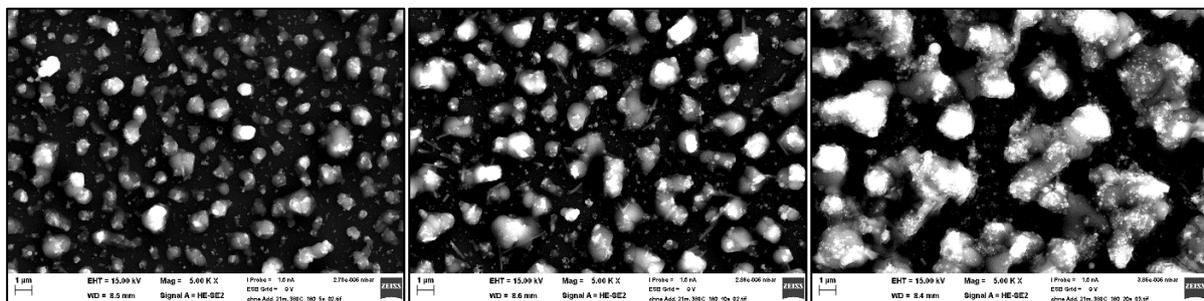


Abbildung 17: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 380°C, Anströmseite, Zeitreihe von 5 s, 10 s und 20 s im Rauchgasstrom

Die Zeitreihe von 5, 10 und 20 s im Rauchgas führt offensichtlich nicht einfach zu einer Erhöhung der abgeschiedenen Partikelanzahl. Stattdessen erkennt man das beschriebene Zusammenwachsen der Partikeln zu größeren Partikelverbänden. Aus diesem Grund ergibt ein schlichtes Auszählen der Partikelanzahl keine ausreichende Information über die Menge an abgeschiedenem Material. Stattdessen muss das Volumen der einzelnen Partikel bestimmt werden. Die Summe über alle Partikelvolumina ergibt das abgeschiedene Gesamtvolumen an Partikel und damit die deponierte Menge an Material.

Neben den Unterschieden der Probenpositionen ergeben sich des Weiteren Effekte bei Variation der Substrattemperatur. Nicht nur die Aufnahme der Zeitreihen zeigt die Agglomeration der Partikel, auch bei der Änderung der Substrattemperatur von 330°C über 380°C auf 430°C zeigt sich der Effekt eines Auftretens von weniger, dafür größeren Partikeln (Abbildung 18).

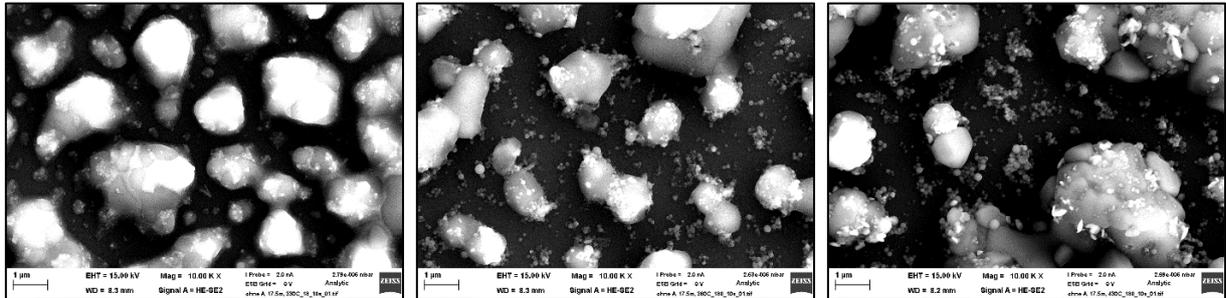


Abbildung 18: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 10 s, Anströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur

Die Variation der Substrattemperatur zeigt für die heißeste Temperatur von 430°C vereinzelte sehr große Agglomerate an Partikeln. Da die weiteren Parameter wie Rauchgas-temperatur usw. unverändert geblieben sein sollten, kann dieser Effekt lediglich mit einer erhöhten Mobilität von deponiertem Material bei den erhöhten Temperaturen begründet werden. Ob ein Zusammensintern des deponierten Materialmix bereits bei diesen Temperaturen erfolgen kann, ist fraglich. Eutektische Phasengemische bis zu diesen Temperaturen sind jedoch zumindest nicht auszuschließen. Der Effekt der Partikelagglomeration kann ebenfalls auf der weitaus dünner besetzten Abströmseite für die Substrattemperatur von 430°C beobachtet werden (Abbildung 19).

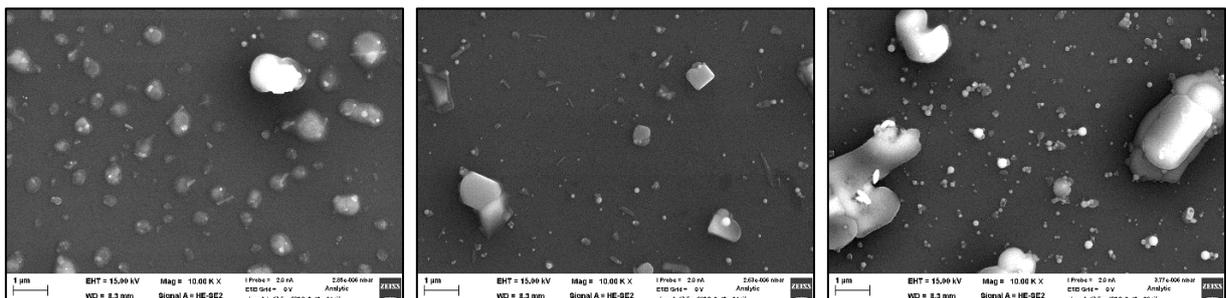


Abbildung 19: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 10 s, Abströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur

Die oben beschriebenen Effekte werden anhand von Partikelproben gezeigt, welche vor dem Endüberhitzer genommen worden sind. Für die Partikelnahme nach Endüberhitzer

ergeben sich vergleichbare Beobachtungen. Der Effekt von weniger, dafür größeren Partikeln bei hohen Substrattemperaturen wird ebenfalls beobachtet. Im Allgemeinen scheint auf den Proben nach dem Endüberhitzer weniger Material abgeschieden zu werden. Dies bestätigt sich durch die Bestimmung des deponierten Gesamtpartikelvolumens.

### Messungen mit Additiv

Vergleicht man die Partikel der Probenahme ohne Additiv aus Abbildung 18 mit Aufnahmen der Partikel mit Additiveinsatz, ergibt sich eine veränderte Partikelmorphologie. Anstatt runder Partikel, findet man vor allem eckige und plattenartige Partikel (Abbildung 20). Ebenfalls scheinen weniger der ganz feinen Partikel als Agglomerate an größere Partikel aufzutreten.

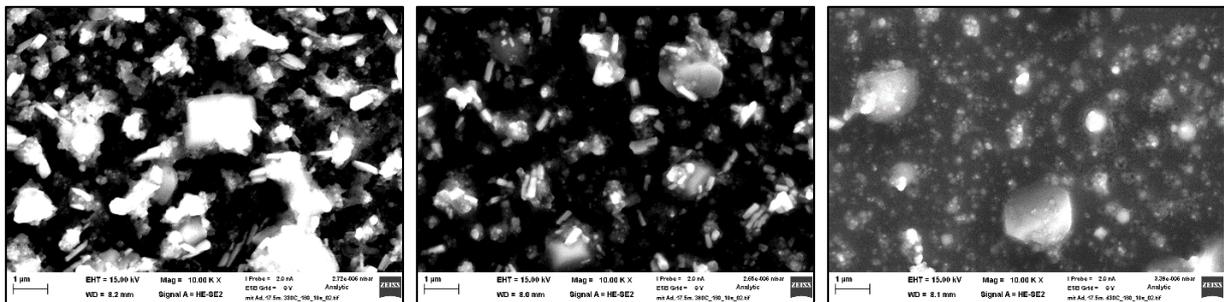


Abbildung 20: REM-Bilder Partikelprobe mit Additiv, vor EÜ, 10 s, Anströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur

Das bei den Partikelmessungen ohne Additiv beobachtete Zusammenwachsen der Partikel tritt für die Messungen mit Additiv nicht im selben Maße auf. Zwar geben die Analysen der zehnssekündigen Beprobung lediglich Aufschluss über die Anfangsphase einer Belagsbildung. Jedoch zeichnen sich für die Messungen mit und ohne Additiv bereits Unterschiede ab. Möglicherweise führt der Zusatz des Additivs zu einer weniger starken Agglomeration der Partikel und damit einer reduzierten Versinterung des Belags.

Für die Partikelproben mit Additiv, welche nach dem Endüberhitzer genommen worden sind lässt sich die oben beschriebene veränderte Partikelmorphologie nicht länger in gleichem Maße beobachten (Abbildung 21). Die kubische und plattenartige Struktur ist nicht länger zu erkennen. Auch beobachtet man wieder vermehrt kleine Agglomerate. Des Weiteren finden sich weniger der sehr großen Partikel, welche für den Additiveinsatz charakteristisch sind. Dies spricht für eine reduzierte Erreichbarkeit dieser Probenposition durch das Additiv. Dies lässt sich anhand der EDX-Analysen bestätigen, in denen die Menge an deponiertem Calcium aus dem Additiv hinter dem EÜ geringer ist als davor.

Im Allgemeinen findet man bei Additiveinsatz weniger Material der Feinfraktion auf allen Probenträgern als ohne Additiv, wie Berechnungen von Gesamtvolumina zeigen. Es zeigt sich, dass bei Additiveinsatz deutlich mehr grobe Partikel zu finden sind und sich die Feinfraktion entsprechend reduziert. Es ergibt sich somit durch Additiveinsatz eine Verschiebung des Materials aus der Fein- in die Grobfraktion. Die Partikel der Grobfraktion findet man jedoch lediglich an der Messposition vor Endüberhitzer deutlich erhöht. Hinter dem Endüberhitzer sind es viel weniger grobe Partikel. Dies spricht für eine (zumindest temporäre) Abscheidung des groben additivhaltigen Partikelmaterials entlang der Überhitzerrohre und erklärt die oben beschriebenen Beobachtungen eines geringeren Additiveinflusses für die Proben nach Endüberhitzer.

Die Zeitreihen der Proben mit Additiv bei den hohen Substrattemperaturen von 430°C zeigen die bereits beschriebene Struktur (Abbildung 17, andere Vergrößerung: 5.000x) der großen Partikel, an welche sich weitere feine Partikel anlagern. Bei zunehmender Probenahmedauer, d. h. bei weiter Anlieferung von Partikelmaterial, wachsen diese auch wieder etwas zusammen (Abbildung 21).

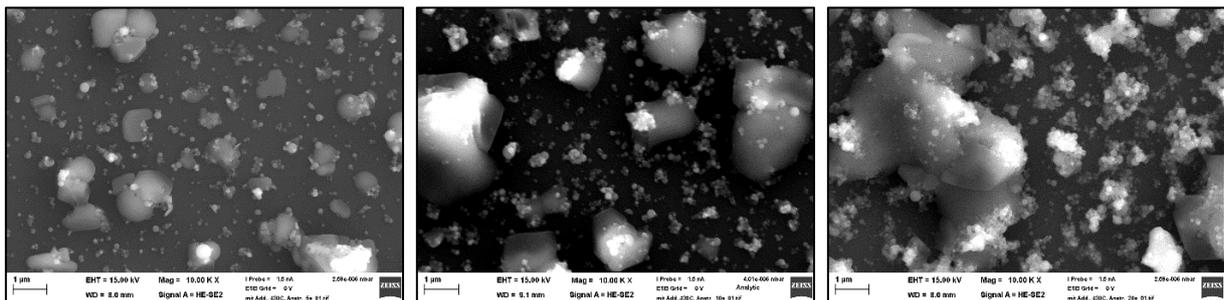


Abbildung 21: REM-Bilder Partikelprobe mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, Zeitreihe von 5 s, 10 s und 20 s im Rauchgasstrom

Für die Proben mit Additivmaterial lassen sich besonders große Partikel auf den Wafern detektieren (Abbildung 22). Dies ist in dieser Form für die Partikelproben ohne Additiv nicht festzustellen. Es handelt sich dabei um Partikel, welche hauptsächlich Calcium enthalten. Da dieses Element bei den Proben ohne Additiv kaum detektiert werden, handelt es sich bei den großen Partikeln offensichtlich um Partikel, welche durch das Additiv eingebracht worden sind. Der Einsatz des Additivs führt zur Deposition von vermehrt größeren Partikeln.

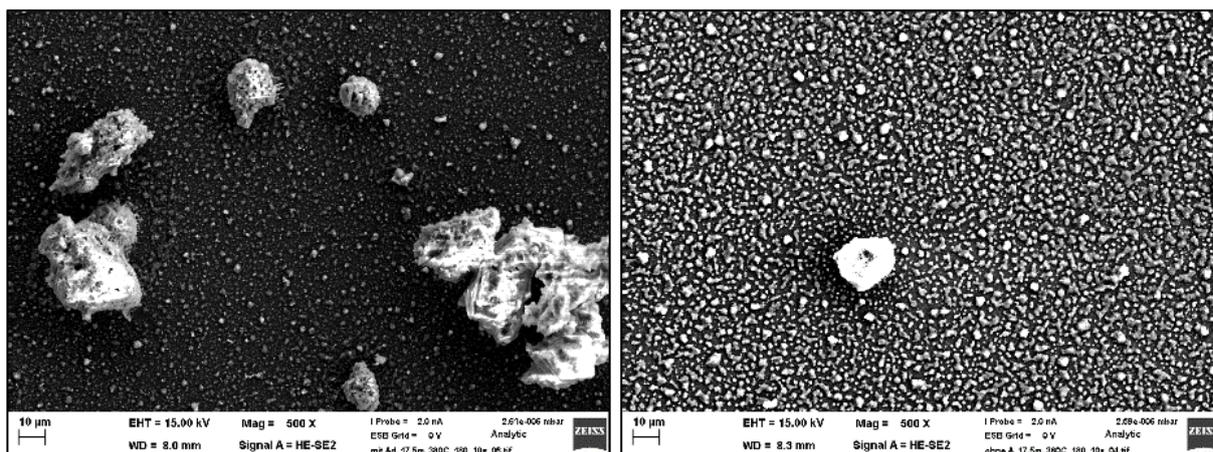


Abbildung 22: Vergleich der REM-Bilder mit Additiv (a) und ohne Additiv (b) für die Probenposition vor EÜ, 10 s, Anströmseite, Übersichtsaufnahme 500x

Die Unterschiede in der Größenverteilung der Partikel scheinen ein wichtiger Unterschied zwischen der Beprobung mit und ohne Additiv zu sein. Daher erfolgt die Auswertung der Größenverteilung im Detail. Die dargestellten Größenverteilungen werden mittels Partikelanzählung in AZtec-Feature anhand zweier REM-Aufnahmen von 100-facher Vergrößerung (Abbildung 24) für eine gute Statistik der groben Partikel mit einer Auflösung zu Partikeln im einstelligen Mikrometerbereich und einer zweiten Detailaufnahme in 2000-facher Vergrößerung für die noch feineren Partikel ermittelt. Hiermit können je nach Bedeckungsgrad bis über 60.000 Partikel detektiert werden, was eine fundierte statistische Auswertung ermöglicht. Dabei wurde die vereinfachende Annahme getroffen, dass es sich um sphärische Partikel mit der im REM beobachtetem Projektionsfläche handelt.

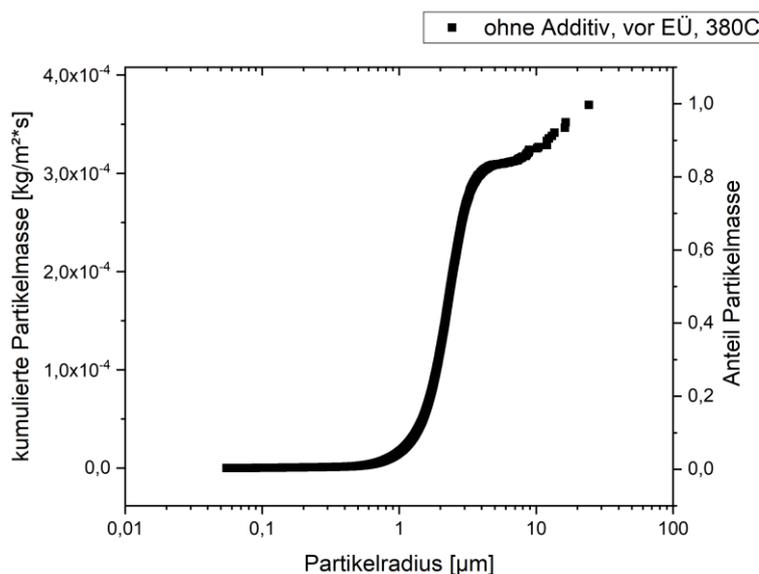


Abbildung 23: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, ohne Additiv, Position vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 10 s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 60.041

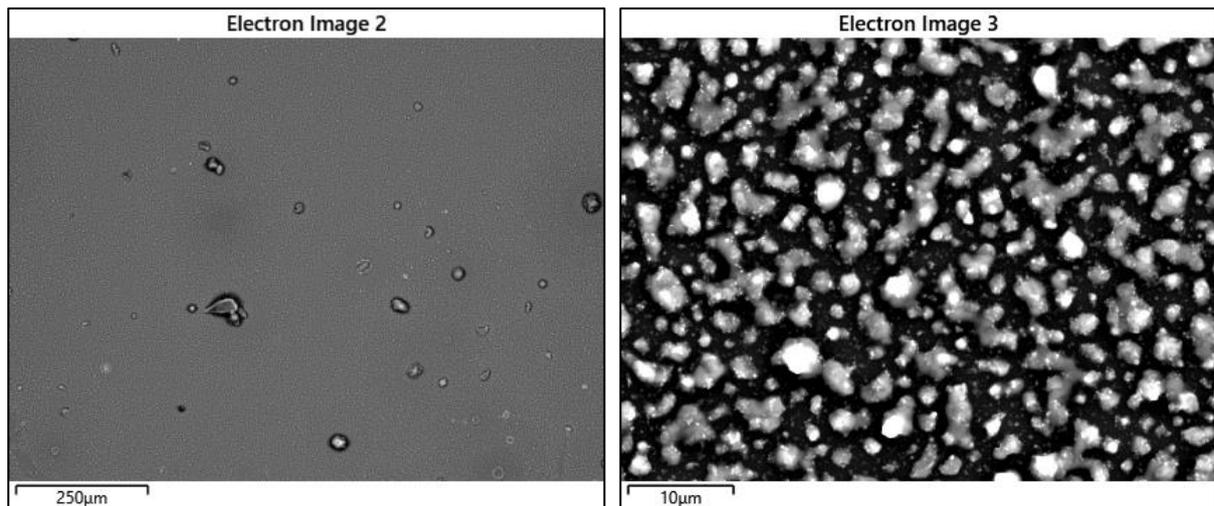


Abbildung 24: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahme, ohne Additiv, Position vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 10 s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung

Etwa 80 % der Partikelmasse resultiert aus Partikeln mit Radien  $<10 \mu\text{m}$ . Die kumulative Auftragung der deponierten Partikelgrößenverteilung ergibt die Gesamtpartikelfracht. Daraus kann ein Dickenaufbau des Belagsmaterials pro Zeit abgeschätzt werden zu  $1,32 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2\text{s}$ . Bei Annahme einer durchschnittlichen Dichte des Belags von  $2,8 \text{ g/cm}^3$  erhält man als deponierte Gesamtmasse einen Wert von  $3,70 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2\text{s}$ . Dieser ergibt sich ohne Additiv für die Probenahme position vor Endüberhitzer an der Anströmseite bei 380°C Substrattemperatur. Daraus resultiert dort ein Dickenaufbau von bis zu rund  $790 \mu\text{m/h}$  bei Annahme einer Belagsporosität von 40 %. Ein Vergleich zur Abschätzung des Dickenaufbaus aus Aschebilanz (von Warnecke 2007) lieferte einen Dickenaufbau von rund  $138 \mu\text{m/h}$ . Die Differenz in letzterer resultiert aus einer Mittelung über die gesamte Rohroberfläche an vorhandenen Überhitzerflächen gegenüber eines in erster Messung maximalen Partikelantransports auf der Anströmseite eines Rohres unterhalb des Endüberhitzerbündels. Aus dem Verhältnis von tatsächlich deponierter Partikelmasse gegenüber der geometrisch verfügbaren Masse (berechnete Masse, welche aus der Partikeldichte im Rauchgas und der Strömungsgeschwindigkeit pro Zeit und Fläche pro Fläche maximal angeliefert würde) lässt sich die Haftwahrscheinlichkeit der Partikel abschätzen. Nimmt man eine Partikeldichte von  $3 \text{ g/m}^3$  i.N. an, so erhält man eine Haftwahrscheinlichkeit von 12 % für die deponierte Partikelfracht. Der Anteil an tatsächlich deponiertem Material entspricht somit nur einem Bruchteil des gesamt vorhandenen Materials. Die Partikel im einstelligen Mikrometerbereich und darunter scheiden sich bevorzugt ab. Die groben Partikel spielen für das deponierte Material im Fall ohne Additiveindüsung bei den kurzen Probenahmezeiten im Bereich von Sekunden kaum eine Rolle. Dies ist mit Blick

auf die sich anschließenden Freisetzungskinetik des Chlors aus den Partikeln, welche wesentlich von der Partikelgröße beeinflusst wird, von Bedeutung.

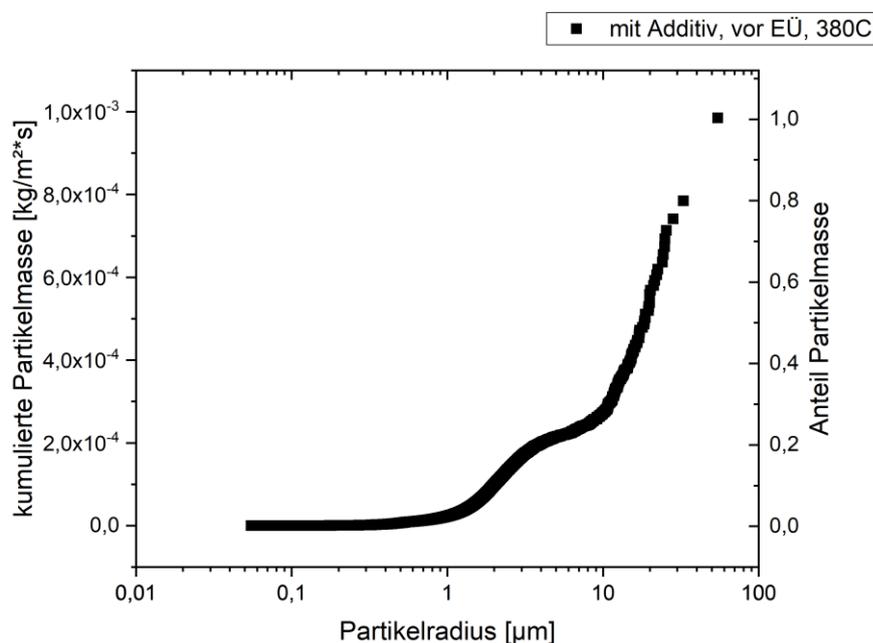


Abbildung 25: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, Versuchstag mit Additiv, Position vor Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10 s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 53.557

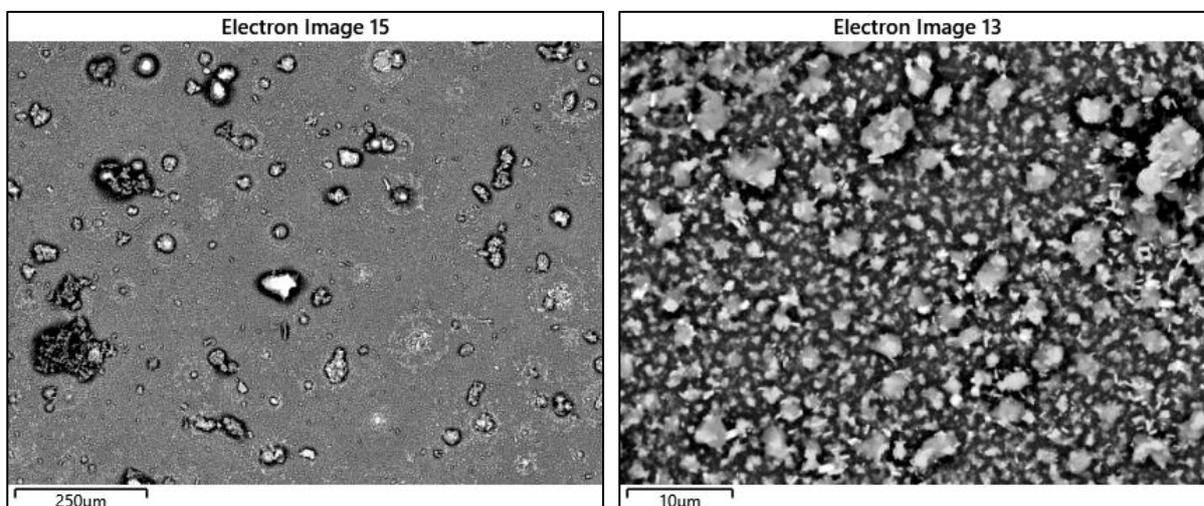


Abbildung 26: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahmen, Versuchstag mit Additiv, Position vor Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10 s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung

Bei den Partikelproben unter Additiveinsatz zeigt sich deutlich mehr gröberes Material (Abbildung 26). Die Partikel mit Radien  $<10 \mu\text{m}$  tragen hier nur noch lediglich 20 % zur deponierten Gesamtmasse bei. Die deponierte Gesamtpartikelmasse ist außerdem um mehr als den Faktor zwei höher, was durch eine Verdopplung der Staubfracht bei Additiveinsatzes erklärt werden kann (mit Additiv:  $9,85 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2\text{s}$ , ohne Additiv:  $3,70 \times$

$10^{-4}$  kg/m<sup>2</sup>s). Zu dieser starken Erhöhung der Gesamtpartikelfracht tragen im Wesentlichen die zusätzlich abgeschiedenen Partikel mit Radien  $>10$   $\mu\text{m}$  bei. Diese resultieren offensichtlich aus dem Additiveinsatz. Die deponierte Gesamtmasse des Partikelmaterials bis zu einer Größe von  $10$   $\mu\text{m}$  ist jedoch geringer als im Fall ohne Additiv. Aus Abbildung 25 ergeben sich hierfür etwa  $2 \times 10^{-4}$  kg/m<sup>2</sup>s (im Vergleich zu  $> 3 \times 10^{-4}$  kg/m<sup>2</sup>s ohne Additiv, Abbildung 23). Dies bestätigt die Annahme einer anteiligen Verschiebung der Feinfraktion in die Grobfraktion durch Additiveinsatz. Weiterhin wird durch Additiveinsatz zusätzliches grobes Material in den betrachteten Depositionszeiten von  $10$  s abgeschieden. Die ohne Additiveinsatz beobachtete Partikelagglomeration in der Feinfraktion ist bei Additiveinsatz weniger stark (Abbildung 26 (b)).

#### EDX-Analysen der Partikelproben mit und ohne Additiv

Mittels EDX erfolgte die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Partikel. Abbildung 27 zeigt die Probe ohne Additiv, Anströmseite, oberhalb des Endüberhitzers bei der hohen Substrattemperatur von  $430^\circ\text{C}$  und  $10$  s Partikeldeposition. Zwischen den Partikeln erkennt man das Substratmaterial Silizium. Bei der gewählten Beschleunigungsspannung von  $15$  kV ergibt sich eine Anregungsbirne kleiner  $1$   $\mu\text{m}$ . Diese durchdringt die größeren Partikel gerade nicht mehr. Man erkennt runde, graue Partikel im Elektronenbild, welche Alkalien sowie Schwefel und Sauerstoff enthalten. Es handelt sich daher um Alkalisulfate. Kalium tritt in der Intensität bevorzugt mit Schwefel auf als  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Auf den größeren grauen Partikeln finden sich Cluster von hellen kleineren Partikeln, welche vor allem Chlor enthalten. Dieses tritt gemeinsam mit Natrium auf als  $\text{NaCl}$ . Weitere Elemente wie Calcium oder Aluminium werden nur in Spuren detektiert. Außerdem wird Zink in geringen Mengen detektiert. Hierbei kann keine klare Zuordnung zu Schwefel oder Chlor erfolgen, d. h. es liegt als Zinksulfat oder -chlorid vor (Abbildung 27).

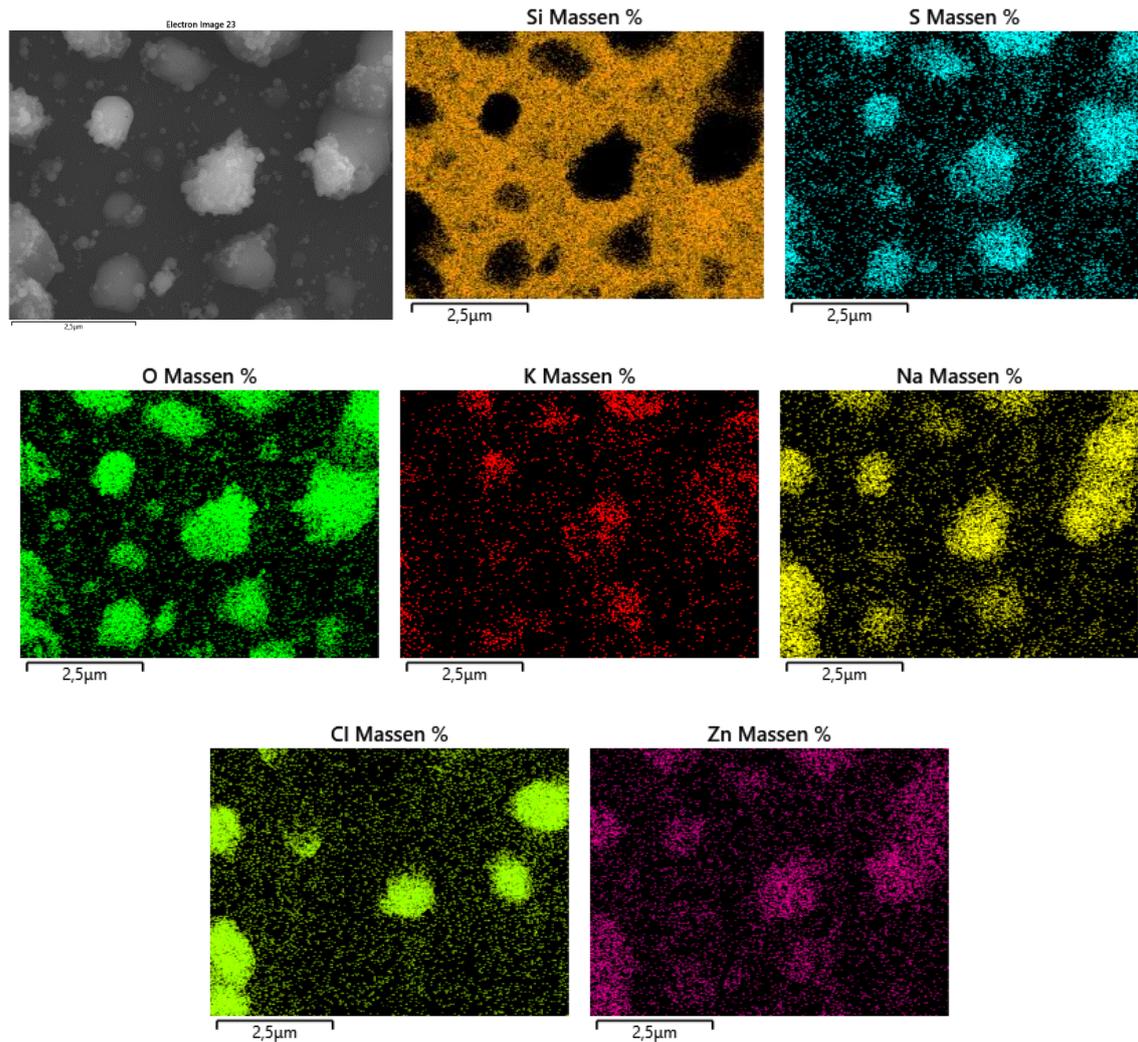


Abbildung 27: REM- und EDX-Mappings der Probe ohne Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10 s, 10.000-fache Vergrößerung

Tabelle 3: EDX-Zusammensetzung [At.-%] ohne Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10 s

Element	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
At.-%	56,04	22,58	0,00	0,92	0,00	6,31	7,24	4,11	0,30	0,04	2,46

In der gezeigten Detailaufnahme einzelner Partikel der Proben ohne Additiv lässt sich erkennen, dass sich Partikel bevorzugt an vorhandenen anlagern. Auf den größeren schwefelhaltigen Partikeln findet man feine Chloride. Neben Chlor und Schwefel findet man auch Natrium und Kalium gemeinsam auf Partikeln. Zusammen mit dem ebenfalls detektierten Zink in diesen Bereichen birgt dies das Potential der Bildung niedrig schmelzender Eutektika. Dies könnte damit den Effekt eines verstärkt ausgeprägten Zusammenclusterns der Partikel bei erhöhten Substrattemperaturen erklären. Das Element Calcium lässt sich in den Partikeln ohne Additiv nur in sehr geringem Maße nachweisen, wie in

Tabelle 3 zu sehen ist. Stattdessen findet man fast ausschließlich die Alkalien Natrium und Kalium als Chloride und Sulfate. Das Schwefel- zu Chlorverhältnis liegt bei etwa 1:1, damit sind rund die Hälfte der Partikel sulfatiert.

Die Chemie der Partikel verändert sich unter Additiveinsatz deutlich. Wie bereits zuvor beschrieben, erkennt man vermehrt deutlich größere Partikel. Die folgende REM-Aufnahme zeigt ein solch grobes Partikel im unteren Bereich des Bildes. Dieses besteht hauptsächlich aus Calcium, aber auch Aluminium und Magnesium lassen sich detektieren. Aufgrund dieser chemischen Zusammensetzung sowie der für das Additiv charakteristischen Größe im Bereich von 10 µm Partikelradius kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein MinPlus-Additivpartikel handelt. Das Partikel trägt Flocken aus Natriumsulfat auf der Oberfläche. Vor allem aber lässt sich in diesem Partikel homogen verteiltes Chlor detektieren, wohl als  $\text{CaCl}_2$ . Gewisse Mengen Calcium finden sich ebenfalls in der Feinfraktion. Weiteres Chlor findet man außerdem in der mittleren Partikelgrößenklasse zusammen mit Kalium sowie in den feinen Partikeln mit Natrium als  $\text{NaCl}$ . Jedoch liegen die Alkalien bevorzugt auch als feine Sulfate vor (Abbildung 28).

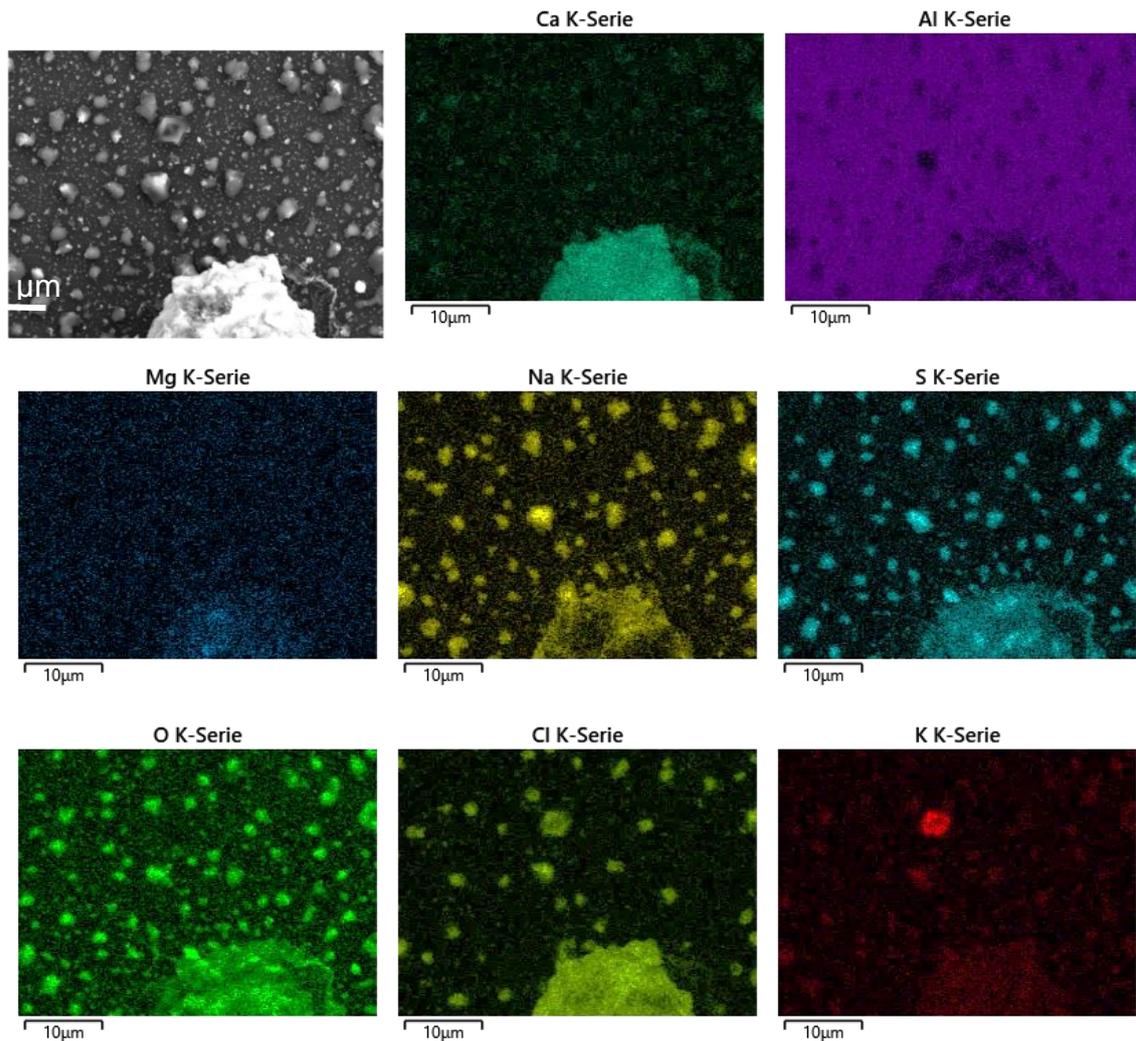


Abbildung 28: REM- (SE-Detektor) und EDX-Mappings der Probe mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10 s, 2.500-fache Vergrößerung

Tabelle 4: EDX-Zusammensetzung mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10 s

Element	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
At.-% mit CaO	57,87	12,47	0,48	1,31	0,08	4,32	11,27	1,40	8,75	0,57	1,49
At.-% ohne CaO	54,64	15,85	0,61	1,67	0,10	5,49	14,32	1,77	-	0,72	1,89

Die Proben mit Additiveinsatz enthalten nennenswerte Anteile an Calcium. Gleichzeitig sind die Alkalien Natrium und Kalium reduziert. Dies gilt auch nach Herausrechnen des durch Additiv eingebrachten Calciumoxids, sodass es kein reiner Verdünnungseffekt durch das zusätzliche CaO sein kann. Außerdem wird mehr (unreagiertes) Chlor detektiert, eingebunden auch in das große Partikel und entsprechend wird weniger Schwefel gemessen. Während ohne Additiveinsatz das Chlor-zu-Schwefelverhältnis bei fast 1:1 liegt, ist es bei Additiveinsatz nur bei 1:3, was einen geringeren Sulfatierungsgrad ergibt.

Aluminium kommt geringfügig häufiger vor, die Werte für Zink sind leicht reduziert (Tabelle 4).

Die Verschiebung des Chlors aus den Alkalien in die calciumhaltigen Partikel zeigt sich auch in der Betrachtung der Gesamtchemie. Gegenüber der Quantifizierung des gesamten Bildausschnitts in Abbildung 29 ergibt sich bei Betrachtung des oberen Teilausschnittes, welcher nicht das große calciumhaltige Partikel enthält, folgende Änderungen in der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 5): Die Alkaliegehalte sind höher, während das Calcium weniger wird. Man findet auch Calcium in der Feinstruktur, jedoch nur die Hälfte des gesamten Calciums. Während der Schwefelgehalt annähernd gleich bleibt, nimmt der Chlor-Gehalt gegenüber dem Teilausschnitt ab. Daraus lässt sich folgern, dass dieses anteilig im Calcium-Partikel eingebunden wird und damit nicht für die Ausbildung feiner Alkalichloride zur Verfügung steht.

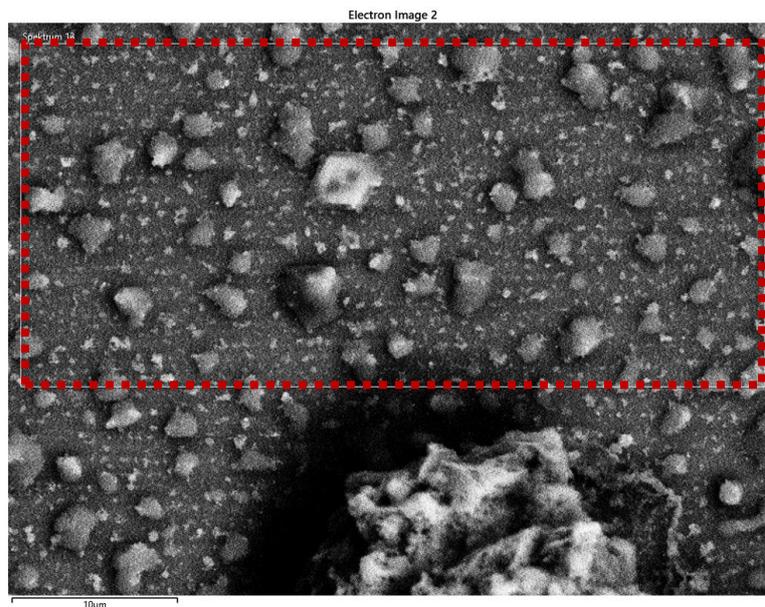


Abbildung 29: REM-Aufnahme (BSE-Detektor) der Probe mit Additiv, oberhalb EÜ, 430°C, Anströmseite, 10 s, t.-%2.500-fache Vergrößerung mit eingezeichnetem Teilspektrum (Spektrum 13)

Tabelle 5: Gesamt- und Teilspektrum der obigen REM-Aufnahme

Element	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
At.-% gesamt	57,87	12,47	0,48	1,31	0,08	4,32	11,27	1,40	8,75	0,57	1,49
At.-% Teil	59,77	16,30	0,17	0,49	0,00	4,87	8,85	2,54	4,28	0,77	1,95

## Fazit

Für die Zeitreihen der Partikelmessserien beobachtet man, dass Partikel bevorzugt an bereits vorhandenen Partikeln anhaften. Man findet u. a. feine chlorhaltige Partikel auf größeren sulfathaltigen Partikeln. Bei zunehmender Depositionszeit wird nicht allein die Partikelanzahl größer, stattdessen beobachtet man ein Zusammenwachsen zu Partikelagglomeraten. Dies ist bei den Proben ohne Additiv in größerem Maße zu beobachten und zeigt eine Abhängigkeit der Substrattemperatur: Je höher die Temperatur, desto stärker die Partikelagglomeration. Diese Effekte lassen sich auch auf der Abströmseite beobachten, an welcher aber deutlich weniger und vor allem kleinere Partikel auftreten. Dies bestätigt das Belagsbild aus der Anlage, in welcher an der Anströmseite die dicksten Beläge zu finden sind. Diese wachsen nicht absolut gleichmäßig auf, was durch die bevorzugte Anlagerung an vorhandenem Material zu erklären ist. Die Abströmseite zeigt wenige kleine Partikel mit einer Mehrzahl an Partikeln mit maximaler Kantenlänge von etwa 500 nm. In der Anlage ergibt sich an der Abströmseite der geringste Belagsaufbau. An Anströmseite und Flanken beobachtet man deutlich mehr Partikel. Es dominiert die Feinfraktion mit Partikelgrößen bis zu einigen Mikrometern Durchmesser. Ohne Additiveinsatz finden sich wenige größere Partikel. In allen Fällen erhält man bei den Proben nach Überhitzer weniger abgeschiedenes Material als vor EÜ. Daraus ergibt sich, dass ein gewisser Anteil der Partikel innerhalb des Überhitzerrohrbündels abgeschieden wird.

Der Einsatz von Additiv führt zu einer Erhöhung der deponierten Partikelmasse für die gewählten Probenahmezeiten im Bereich von Sekunden. Dies resultiert aus dem erhöhtem Beitrag zum deponierten Volumen für die groben Additivpartikel. Die Partikel bis 10 µm Radius liefern für den Additiveinsatz eine geringere Gesamtpartikelmasse. Jedoch ergibt der Additiveinsatz in etwa eine Verdopplung der Staubfracht im Rauchgas. Daraus folgt, dass entweder der Anteil der Feinfraktion reduziert ist, oder aber die Anhaftung von Partikelmaterial bei den Proben mit Additiv dementsprechend niedriger ist. Sowohl mit als auch ohne Additiv werden vor dem Überhitzer mehr Partikel detektiert als nach EÜ. Ein größerer Unterschied zeigt sich bei der beobachteten Partikelmorphologie. Bei den Proben mit Additiv beobachtet man in der Partikelfraktion der Größenordnung einiger Mikrometer zum Teil stäbchen- bzw. plattenförmige Partikel, außerdem scheinen die Partikel weniger stark zusammenzusintern. Dies könnte ein geringeres und aufgelockertes Schichtwachstum von Belägen mit Additiv erklären.

Die Partikel der Proben ohne Additiv enthalten fast ausschließlich die Alkalien Natrium und Kalium mit Chlor und/oder Schwefel. Man findet kaum Calcium. Der Einsatz des Additivs beeinflusst maßgeblich die detektierte Partikelchemie und hier insbesondere den Umwandlungsgrad durch die Sulfatierungsreaktion. Mit Additiv beobachtet man vermehrt sehr große Partikel, welche neben den Bestandteilen des Additivmaterials vor allem Chlor und teilweise Schwefel enthalten. Damit ergeben sich für das calciumhaltige Additiv offensichtlich zwei unterschiedliche Effekte, welche die Chlorfreisetzung in beiden Fällen reduzieren können. Zum einen erfolgt eine Einbindung des  $\text{SO}_2$  aus dem Rauchgas, weshalb sich Calciumsulfatpartikel detektieren lassen. Anlagenmessungen der Rohgaskonzentration zeigen ebenfalls eine Reduktion des  $\text{SO}_2$ -Gehalts. Dadurch steht weniger Schwefeldioxid für die Sulfatierungsreaktion vorhandener Alkalichloride zur Verfügung. Zum anderen bindet das Additiv offensichtlich direkt Chlor in seine großen Partikel ein. Auf diese Weise steht weniger Chlor für die Bildung kleiner Alkalichloridpartikel zur Verfügung. Durch die Chloreinbindung in größere Partikel ist wiederum die Freisetzung des Chlors verlangsamt. Gröberes Partikelmaterial zeigt offensichtlich eine reduzierte Anhaftung und kann dadurch vor vollständiger Freisetzung des darin befindlichen Chlors durch Abreinigung in die Asche ausgetragen werden.

### 3.3 Partikelprobenahme an einer Vergleichsanlage ohne und mit Additiv

Um zu untersuchen, ob der Einsatz der Additive sehr spezifische Effekte für bestimmte Betriebsbedingungen und Müllzusammensetzungen zeigt oder allgemeinere Zusammenhänge bestehen, wurden Messungen an der Vergleichsanlage MHKW Rosenheim durchgeführt, welche das Additiv MinPlus einsetzt. Die Wechsel der Additivdosierung wurden an dieser Anlage durch Eingriff des Anlagenbetreibers in die bestehende Einrichtung erreicht. Neben der Partikelphase wurde hier auch die Gasphase des Verbrennungsaerosols untersucht. Wesentliche Unterschiede zur ersten Anlage bestehen in der Bauform (Horizontal- statt Vertikalkessel) und dem verwendeten Brennstoff (Hausmüll statt Ersatzbrennstoff).

#### 3.3.1 Luftgetragene Partikel

Wie bereits an der ersten Anlage wurden auch hier wieder Untersuchungen mit den bereits in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methoden untersucht. Die mittleren Ergebnisse der gravimetrischen Gesamtstaubanalyse aus wiederum insgesamt 18 Einzelproben sind in Abbildung 30 gezeigt. Bei den Proben ohne Additiv fand sich eine vergleichbare Gesamtstaubmenge von etwa  $2 \text{ g/m}^3$  wie bei der Anlage MVV Gersthofen.

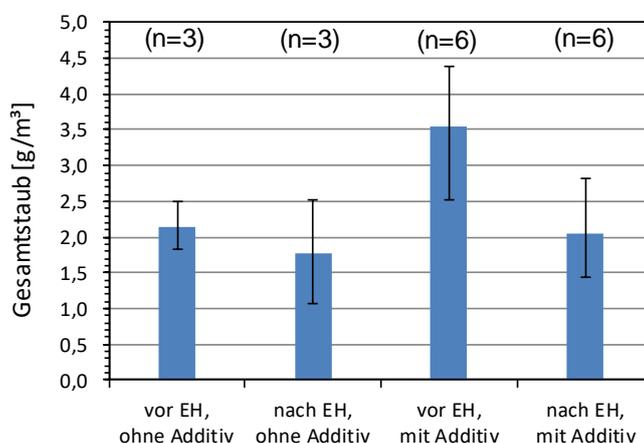


Abbildung 30: Mittlere Gesamtstaubmenge vor und nach dem Endüberhitzer (EH) sowie ohne und mit Zugabe des Additivs. Die Fehlerbalken geben die Minimal- und Maximalwerte der Einzelmessungen an.

Bei den Messungen mit Additiv wurden vor dem Endüberhitzer im Mittel höhere Konzentrationen von etwa  $3,5 \text{ g/m}^3$  gefunden, was zwar prinzipiell den Erwartungen entspricht, jedoch mit hohen Unsicherheiten behaftet ist. Darüber hinaus wurde nach dem Endüber-

hitzer eine um im Mittel 43% reduzierte Konzentration gefunden, was den Effekt der später abgeschätzten Abscheideeffizienz deutlich übersteigt. Deshalb ist davon auszugehen, dass auch die Ergebnisse an dieser Anlage von Schwankungen im Anlagenbetrieb überlagert sind und nur bedingt Rückschlüsse auf Abscheidung an den Überhitzerrohrbündeln und die Erhöhung der Gesamtstaubmenge durch das Additiv zulassen.

### **3.3.2 Deponierte Partikel**

Trotz der Unterschiede zwischen den beiden Anlagen, zeigten die Ergebnisse der Partikelanalysen für beide Anlagen auch bei den deponierten Partikeln vergleichbare Ergebnisse, wobei die Effekte des Additivs in der Anlage mit Horizontalzug weniger stark ausgeprägt zu sein scheinen. Dies hängt möglicherweise mit einer bauartbedingten geringeren Additivmenge an der Probestation und der im Vergleich zur ersten Anlage geringeren Dosiermenge des Additivs zusammen. Die geringeren Additivmengen konnte ebenfalls in den Belags- und Ascheanalyse nachgewiesen werden. Für die Messstellen wurden Positionen vor und nach dem Endüberhitzer gewählt. Dieser lag im MHKW Rosenheim in der Mitte des Horizontalzuges. Davor musste das Rauchgas bereits zwei Überhitzerpakete passieren, welche offensichtlich bereits nennenswert Additivmaterial abscheiden. Die Auswahl des Endüberhitzers als Messstelle wurde aufgrund der maximalen Dampfparameter an dieser Stelle gewählt.

Ohne Additiv erhält man kaum grobes Material, die Feinfraktion zeigt ein vergleichbares Bild zur Anlage MVV Gersthofen (Abbildung 31). Bei Additiveinsatz lassen sich an der Messstelle vor Endüberhitzer vermehrt gröbere Partikel detektieren (Abbildung 32). Auch die Feinfraktion der Partikel ist in seiner Morphologie und auch Chemie verändert. Wie in der MVV Gersthofen beobachtet man auch im MHKW Rosenheim eine geringe Agglomeration der Feinfraktion bei Additiveinsatz.

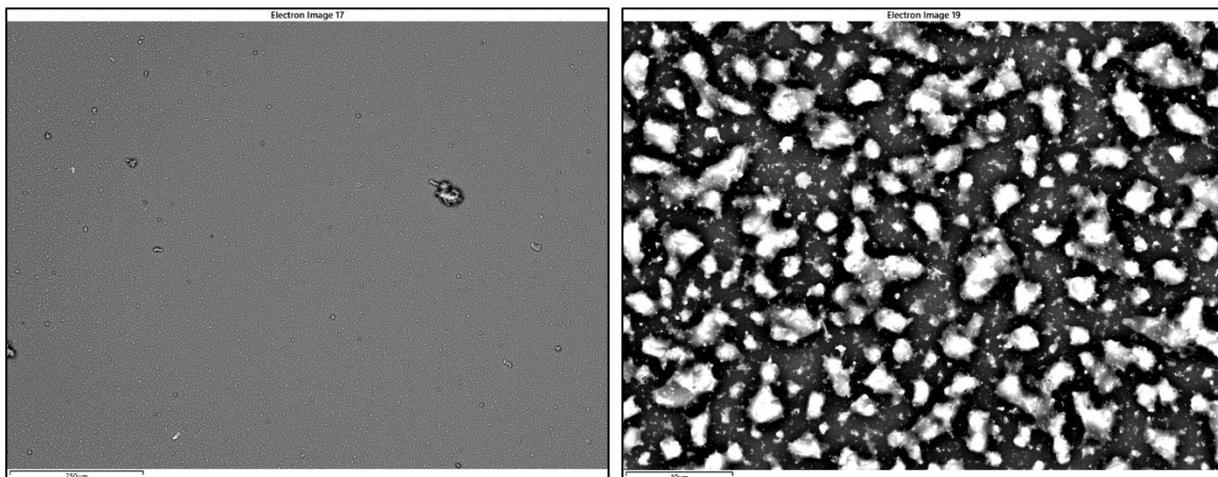


Abbildung 31: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, ohne Additiv, vor EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10 s im Rauchgas

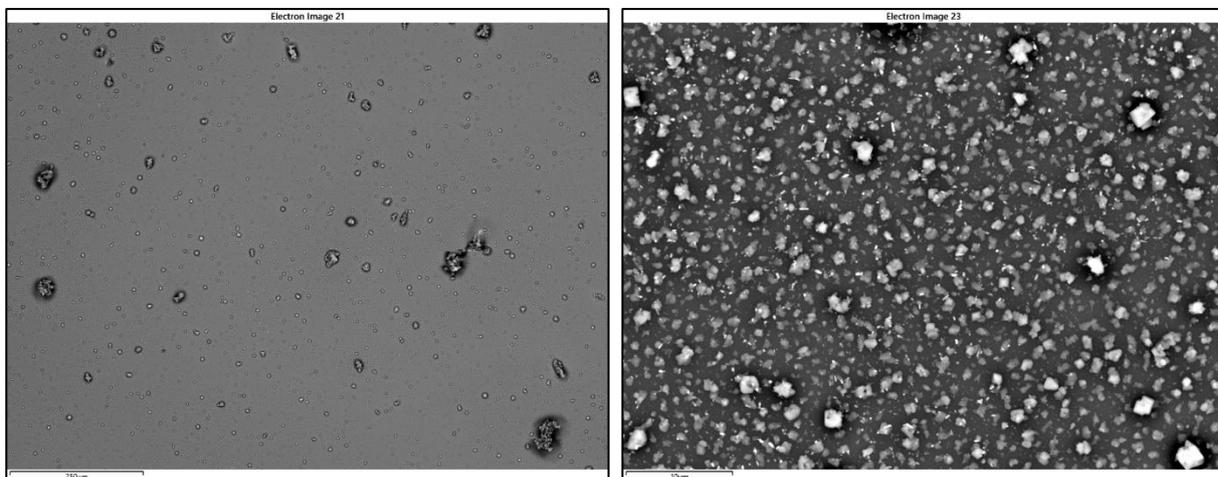


Abbildung 32: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, mit Additiv, vor EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10 s im Rauchgas

Ebenfalls beobachtet man für die Chemie der Partikel eine gewisse Reduktion der Alkalien bei einer Erhöhung des Calciumgehalts bei Additiveinsatz sowie außerdem eine Reduktion des Schwefel- und Chlorgehalts in den Proben mit Additiv (Tabelle 6).

Tabelle 6: EDX-Analysen in Atomprozent, 50-fache Vergrößerung (Übersichtsaufnahme von Grob- und Feinfraktion), Partikelanalysen MHKW Rosenheim, ohne und mit Additiv, vor EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10 s im Rauchgas

Element	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Pb
At.-% ohne	49,2	18,1	0,1	0,6	0,0	4,1	14,1	7,8	1,4	0,2	0,2	0,3	3,7	0,4
At.-% mit	55,1	14,4	0,3	1,1	0,0	2,5	12,8	5,5	4,2	0,2	0,0	0,1	3,5	0,3

Für die Probenahme ohne Additiv an der Position nach dem EÜ ergibt sich ein vergleichbares Bild wie vor dem EÜ. Aufgrund des fehlenden Additivs erhält man kaum größere

Partikel. Die Feinfraktion neigt zur Agglomeration und zeigt ein verstärktes Zusammenlagern von feinen Partikeln verglichen mit den Proben mit Additiv (Abbildung 33). Letztere lassen trotz der Messposition nach Endüberhitzer noch einiges an groben Partikeln detektieren. Dies spricht für eine zumindest in Anteilen gegebene Erreichbarkeit des Additivs an dieser Messposition. Durch den Additiveinsatz lässt sich wiederum ein geringeres Koagulieren der Feinfraktion beobachten (Abbildung 34).

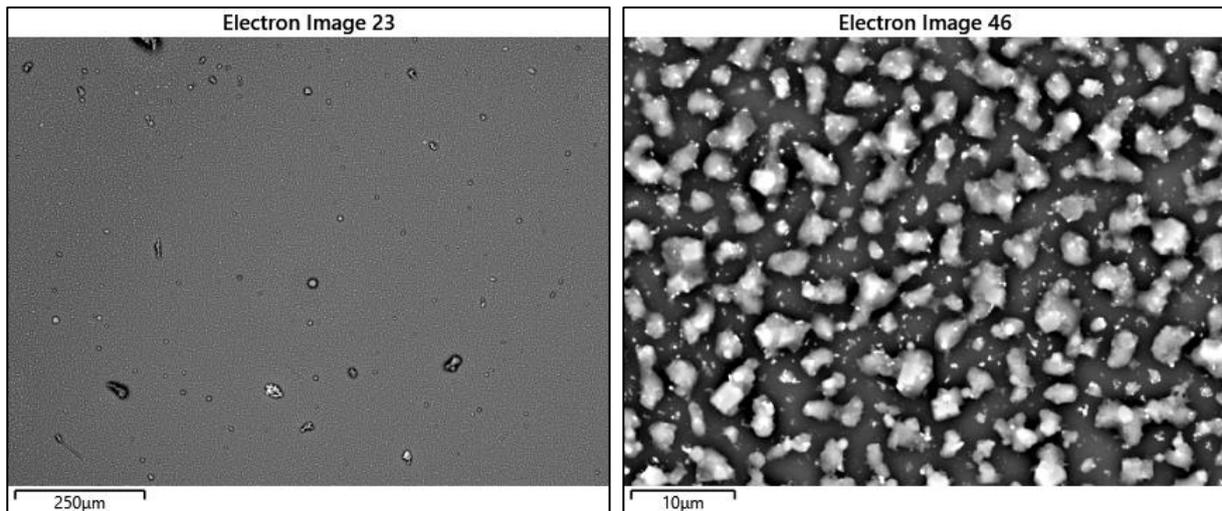


Abbildung 33: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, ohne Additiv, nach EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10 s im Rauchgas

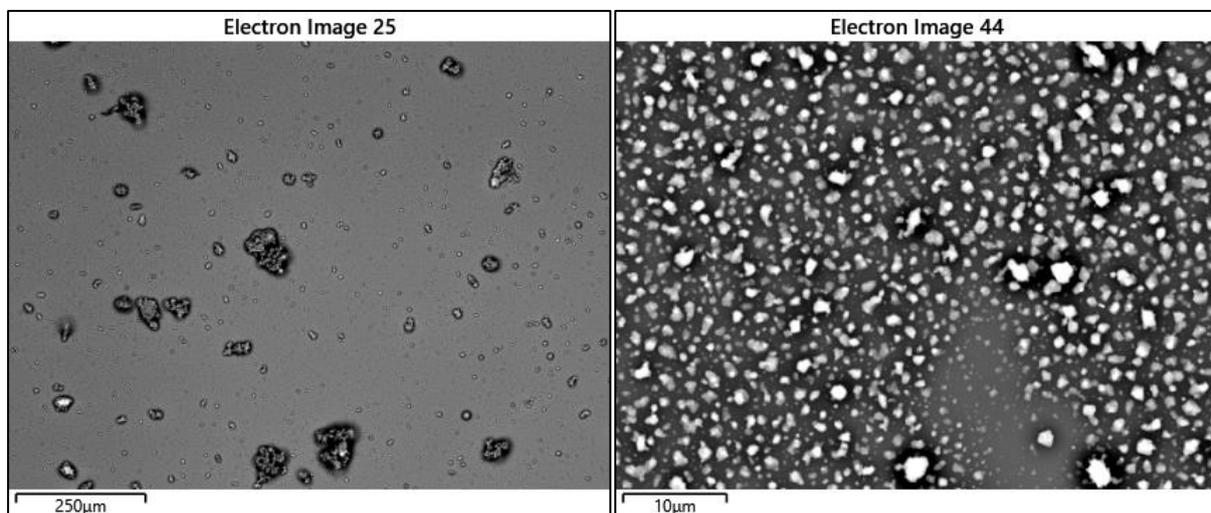


Abbildung 34: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10 s im Rauchgas

Die Vergleichsmessung an der zweiten Anlage zeigt trotz veränderter Bauart und eines anderen Brennstoffs in Bezug auf die Effekte des Additivs ein vergleichbares Bild. Die Effekte scheinen daher nicht anlagenspezifisch zu sein, was eine Übertragbarkeit ermöglicht.

### **3.3.3 Gasmessungen**

Das im Rauchgas enthaltene Schwefeldioxid und die Feuchte sind wesentliche Reaktionspartner bei der Sulfatierung abgelagerter chloridhaltiger Partikel. Wenn Additive im Flugstrom mit verdampften Salzen (Natrium- und Kaliumchlorid) reagieren, ist HCl als Reaktionsprodukt zu erwarten. Dieses ist ohnehin bereits Teil des Rauchgasaerosols. Offen ist die Frage, ob und, wenn ja, in welchen Größenordnungen sich hierbei auch Cl<sub>2</sub>-Gas bildet. Dementsprechend wurden auch Gasmessungen durchgeführt. Da für diese zunächst eine Methode zur quantitativen Unterscheidung von HCl und Cl<sub>2</sub> entwickelt werden musste (3.7.1), werden diese Messungen sowie deren Ergebnisse mit der Methodenentwicklung dargestellt und diskutiert. Als Ergebnis stellte sich jedoch heraus, dass weder in der Anlage MVV Gersthofen noch im MHKW Rosenheim Cl<sub>2</sub>-Gas im Rauchgasaerosol nachgewiesen werden konnte.

### **3.4 Beprobung und Untersuchung von Belägen**

Die Wirkung von Additiven kann neben einer Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase darauf beruhen, dass sich die Struktur der sich an den Wärmeaustauscherröhren ablagernden Beläge so verändert, dass diese entweder weniger stabil sind und sich somit besser abreinigen lassen oder aber sich zumindest in der Porosität unterscheiden. Unterschiede in der Porosität haben Auswirkung auf den Stofftransport innerhalb der Beläge und können sich dadurch auf Korrosionsraten auswirken. Um Veränderungen im Belagsaufbau erkennen zu können, wurden bei Stillständen nach den Versuchphasen systematisch Proben der Beläge entnommen und untersucht. Bei den Untersuchungen an den Belägen stand die unterschiedliche chemischer Zusammensetzung und die Morphologie der Beläge im Vordergrund.

Die Ascheproben wurden nach Möglichkeit wenige Stunden vor Aussetzen des Betriebes genommen. Ansonsten erfolgte die Probenahme nach Stillstand aus den Trichtern. Nach Abschalten der Anlage wurde vom ungereinigten Zustand Belagsproben entnommen. Die Proben wurden im konvektiven Teil der Anlage an allen zugänglichen Wärmetauscherbündeln genommen. Die Position der Probenahme war im Horizontalzug an einer der Seitenwände und im Vertikalkessel in der Mitte des Zuges jeweils vom ersten und letzten Rohr der Rohrbündel. Außerdem wurde sowohl Probematerial von der Anströmseite als auch von der Abströmseite des Rohres genommen. Die Probenahme erfolgte in Pulverform von der äußeren Schicht der allerdings meist sehr dünnen Beläge. Die jeweils maximale Probenmenge betrug 50 ml. Die Analysen des pulverförmigen Belags erfolgte nach Homogenisierung durch direktes Aufkleben der Belagspartikel auf Graphitpads und einer Auswertung mittels REM/EDX.

Aus der Anlage MVV Gersthofen wurde im Oktober 2021 vor der planmäßigen Revision Ascheproben entnommen. Vergleichende Probenahmen wurden in den Müllverbrennungsanlagen (MVA) Abfallheizkraftwerk Geiselbullach (GfA) (Juni 2021 und Juli 2022, ebenfalls Einsatz von MinPlus, Mai 2022 Linie ohne MinPlus-Additiv) sowie im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS) (Oktober 2021, ohne Additiv) durchgeführt.

Mittels REM-Analysen konnte eine Veränderung der Größenverteilung der Partikelstruktur in den Belagsproben entlang der Anlage beobachtet werden. Während im vorderen Teil der Anlage bevorzugt gröberes Material anfällt, wird dieses im weiteren Verlauf der

Anlage zunehmend feiner. Ein deutlicher Unterschied ergibt sich für alle Anlagen im Unterschied der Partikelgröße von Belagsmaterial auf An- und Abströmseite der Wärmetauscherrohre. Letztere weist deutlich kleinere Partikel auf.

### Morphologie des Asche- und Belagsmaterials

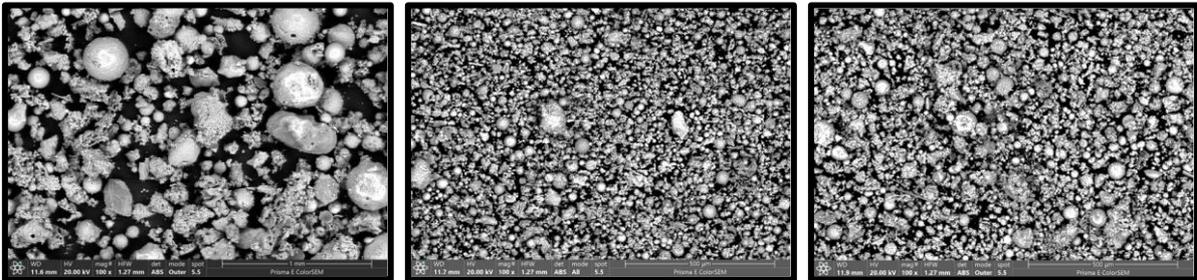


Abbildung 35: REM-Aufnahmen Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt links: Asche 2./3. Zug, Mitte: Belag ÜH6 letztes Rohr Abströmseite, rechts: Belag ÜH4 1. Rohr Anströmseite

Aus den Mikroskopaufnahmen erhält man Aufschlüsse über die Morphologie der Partikel. Man erkennt in Abbildung 35, dass die Asche, das heißt der Partikelanteil welcher entweder gar nicht erst anhaftet oder zumindest im Rahmen der Abreinigungszyklen entfernt werden kann, wesentlich gröbere Partikel enthält. Die Morphologie der als Beläge entnommenen Partikel ist wesentlich feiner, wobei sich noch der Unterschied erkennen lässt, dass die Partikel an der Abströmseite nochmals feiner sind als diese der Anströmseite. Dies ist auf die unterschiedlichen Abscheidemechanismen zurückzuführen und erklärt damit auch die Beobachtungen, dass der Gesamtdickenaufbau auf der Anströmseite größer ist. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass die größeren Partikel keine homogenen Partikel sind, sondern eine Vielzahl von kleineren Partikel anlagert ist (Abbildung 36).

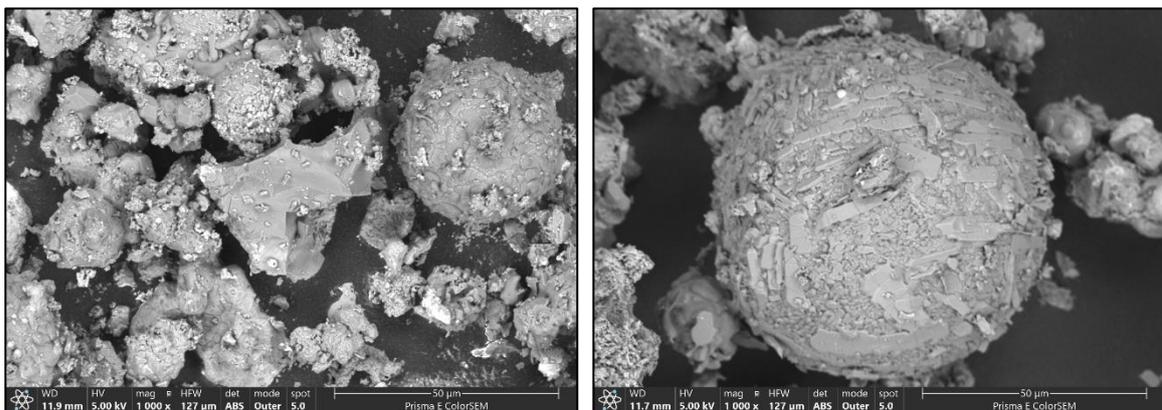


Abbildung 36: Detailaufnahme von Belagspartikeln, links: ÜH3 1. Reihe Anströmseite, rechts: ÜH6: 1. Reihe Anströmseite

Mittels EDX konnte die chemische Zusammensetzung der Proben analysiert werden. Hierbei zeigt sich, dass die Elemente Aluminium, Silizium aber auch Magnesium und teilweise Eisen offensichtlich bevorzugt in die Asche gelangen, während Komponenten wie Natrium, Kalium, Chlor und Schwefel vermehrt in den Belägen zu finden sind. Daraus lässt sich schließen, dass vor allem Alkalichloride bei diesen Bedingungen bevorzugt an den Stahlbauteilen abgescheiden werden.

Die folgenden Auftragungen zeigen die Entwicklung der unterschiedlichen chemischen Elemente entlang der Anlage. Auf der Abszisse sind dabei die Probenahmepositionen gestrichelt nach Zügen unterteilt aufgetragen. Die Quantifizierung erfolgt in Atomprozent [At.-%], wobei aus messtechnischen Gründen der Kohlenstoff herausgerechnet ist.

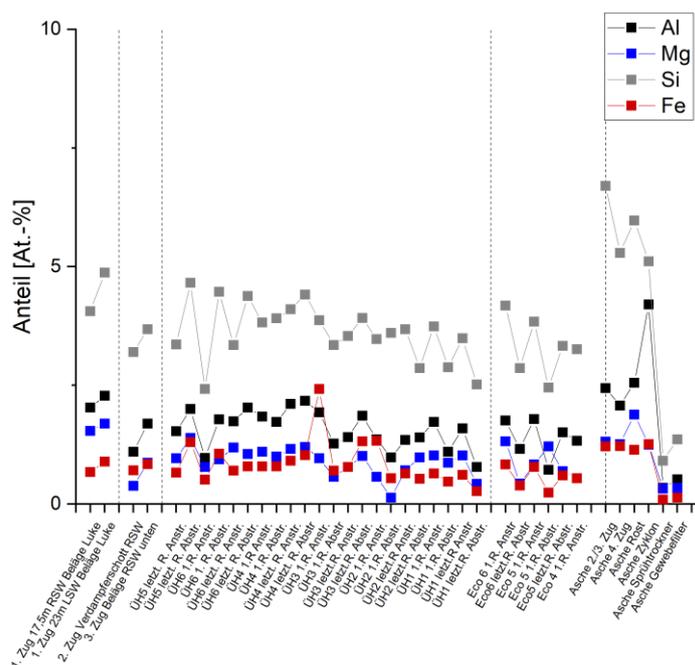


Abbildung 37: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Aluminium, Magnesium Silizium und Eisen entlang der Anlage

Die vier Elemente Aluminium, Magnesium, Silizium und Eisen finden sich im geringen Maße in allen Belägen entlang der Anlage (Abbildung 37). Alle vier Elemente folgen einem ähnlichen Trend, bei einer Erhöhung des Siliziumgehaltes steigen auch die anderen Elementgehalte mit an. Dies lässt vermuten, dass diese als Oxide vorliegende Elemente bevorzugt gemeinsam auftreten. Es scheint der Trend zu bestehen, dass die genannten Elemente an der Abströmseite der Rohre in höherer Konzentration vorliegen. Außerdem ist zu erkennen, dass die jeweiligen Gehalte aller Elemente in der Asche der Trichter im 2./3. sowie 4. Zug als auch noch in der Rostasche sowie im Zyklon erhöht sind. Dies

spricht dafür, dass die Komponenten entweder in reduziertem Maße an Überhitzerrohren abgeschieden werden oder aber durch die Abreinigungszyklen wieder entfernt und damit ausgetragen werden können.

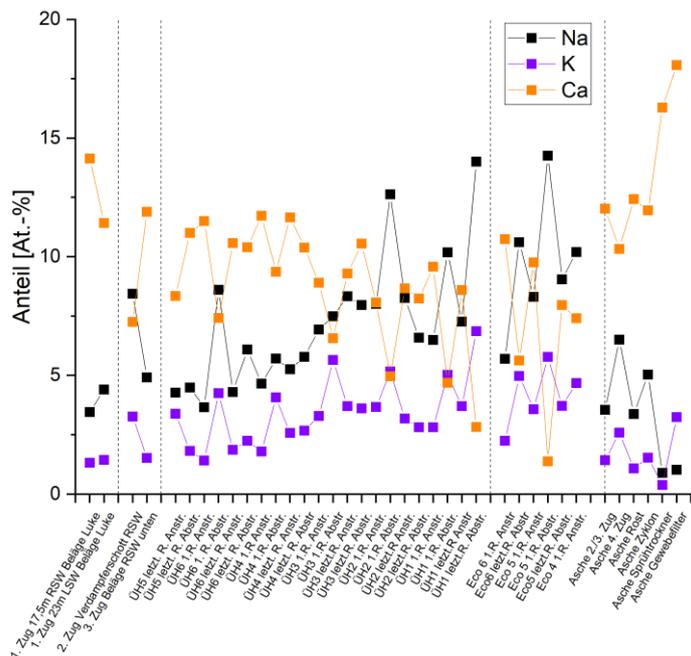


Abbildung 38: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Natrium, Kalium und Calcium entlang der Anlage

Ein anderes Bild ergibt sich für die Alkali- und Erdalkalielemente in Abbildung 38. Während Calcium im vorderen Teil der Anlage den höchsten Anteil hat, nimmt dieses im Verlauf des 3. Zuges bis hinein in den 4. Zug stetig ab. Natrium und Kalium hingegen, die abgesehen vom Absolutanteil einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen, nehmen im Verlauf der Anlage zu. Während im vorderen heißen Teil das Calcium in den Belägen überwiegt, dominieren im hinteren Teil der Anlage die Alkaligehalte. Es lässt sich für keines der Elemente ein einheitlicher chemischer Verlauf von bevorzugter Anlagerung an Anström- oder Abströmseite erkennen. Jedoch zeigt sich eine Art Wechselspiel zwischen Alkalien und Erdalkalien. Dort wo Calcium abnimmt, findet sich bevorzugt Natrium und Kalium. Mit Blick auf die Aschegehalte scheint Calcium bevorzugt in die Asche ausgetragen werden zu können. Die sehr hohen Gehalte für Sprühtrockner und Gewebefilter ergeben sich aufgrund der Zugabe von Kalk als Rauchgasreinigungsprodukt. Die Alkalien zeigen geringe Werte in den Aschen, sie sind daher bevorzugt deponiert und offensichtlich schlechter abreinigbar.

Für die Bewertung der Korrosion sind vor allem die Gehalte von Chlor und Schwefel zu betrachten. Die Gehalte von Cl und S zeigen in den verschiedenen Anlagen gewisse Unterschiede. Im GKS finden sich im Belag durchweg sehr niedrige Gehalte an Chlor, stattdessen sehr viel Schwefel. Dies spricht für eine weitestgehend abgeschlossene Sulfatierungsreaktion in dieser Anlage ohne Additiv.

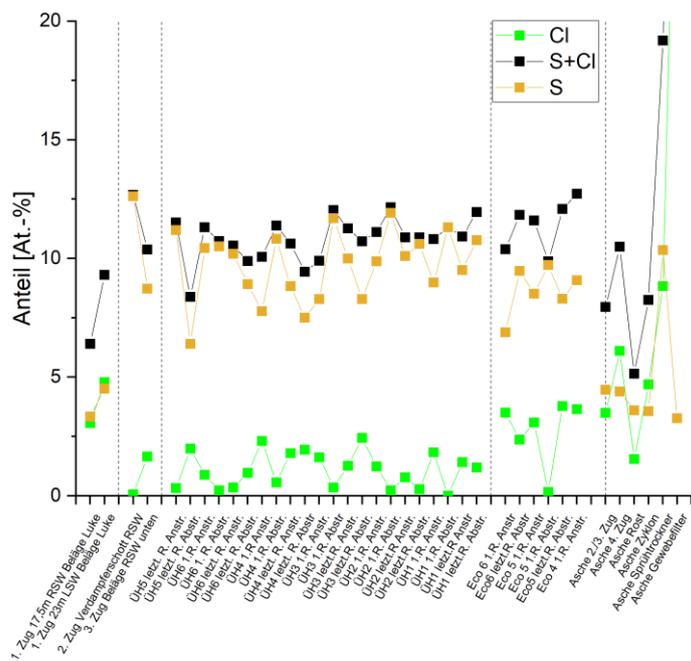


Abbildung 39: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Schwefel und Chlor sowie deren Summe entlang der Anlage

Für die Elemente Schwefel und Chlor ist zu erkennen, dass diese ab dem 2. Zug deutlich unterschiedliche Verläufe zeigen (Abbildung 39). Während moderat hohe Schwefelgehalte gefunden werden, ist der Chlorgehalt entlang des gesamten 3. Zuges sehr niedrig. Der Grund ist eine weitestgehend vorangeschrittene Sulfatierungsreaktion in diesen Belägen. Das Zusammenspiel von Chlor und Schwefel im Rahmen der Sulfatierungsreaktion erkennt man am gegenläufigen Verlauf der beiden Elemente. Bei ansteigendem Schwefelgehalt sinkt die Chlormenge. Der Grad der Sulfatierungsreaktion verschiebt sich im kälteren vierten Zug wieder etwas in Richtung von mehr verbleibendem Chlorid und weniger Sulfat. Die Summe aus Chlor und Schwefel ist entlang der Züge einigermaßen konstant. Für die Aschezusammensetzung zeigt sich, dass gewisse Mengen an Chlor als Asche ausgetragen werden können. Hierbei wird auch Schwefel gefunden, jedoch in geringerem Maße. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Partikel, welche nur eine bedingte Verweilzeit im Kessel haben, nicht gänzlich sulfatiert werden können. Auf diese Weise

werden die lediglich zum Teil sulfatierten, verbleibenden Chloride in die Asche ausgetragen. Belagsmaterial, welches hingegen für längere Zeiten in der Anlage deponiert wird, scheint fast vollständig sulfatiert vorzuliegen. Die im Vergleich zu den Belägen niedrigeren Schwefelgehalte in der Asche sprechen für eine schlechte Abreinigbarkeit des sulfatierten Belagsmaterials. Die sehr hohen Gehalte der beiden Komponenten in der Asche des Sprühtrockners und Gewebefilters resultieren aus der gewünschten Rauchgasreinigung (Chlorgehalt im Gewebefilter: 32,6 At.-%).

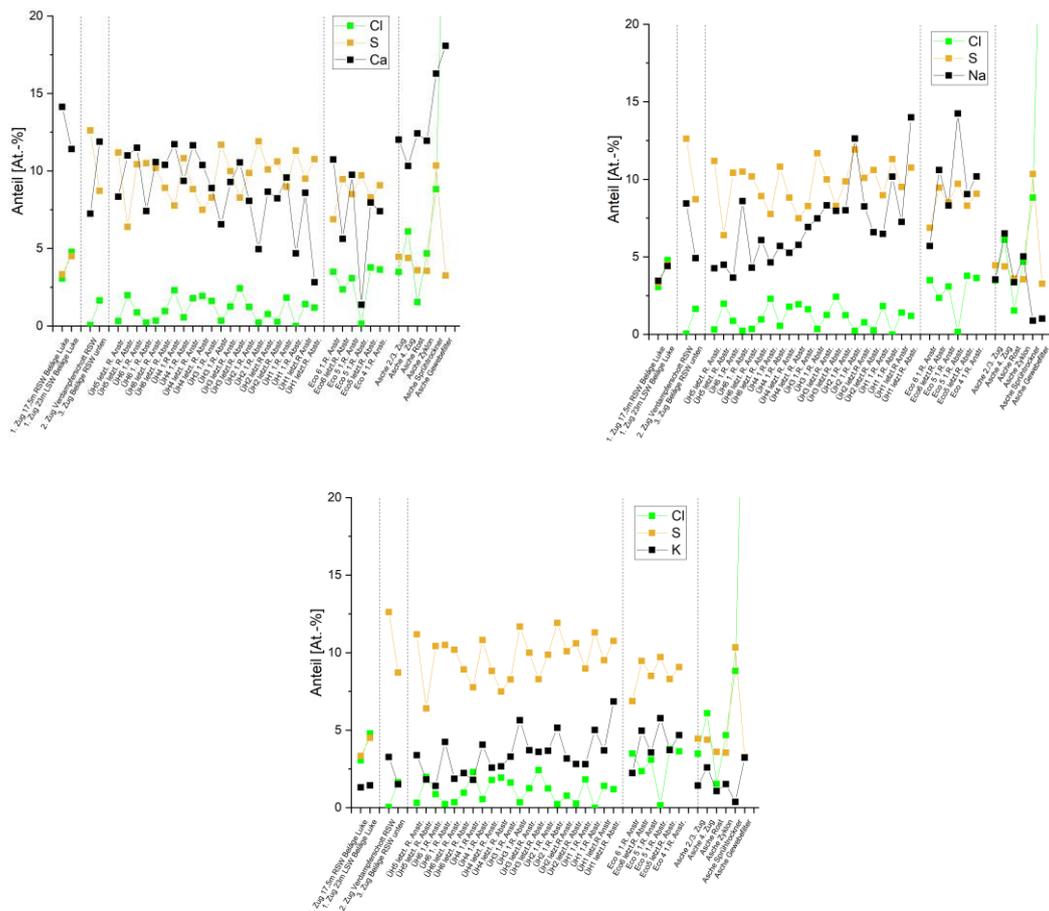


Abbildung 40: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Schwefel und Chlor mit jeweils Calcium, Natrium oder Kalium

Betrachtet man den Verlauf der Kationen im Vergleich zu den vorhandenen Anionen Schwefel und Chlor, so erkennt man, dass Calcium bevorzugt dem Verlauf des Chlorgehaltes folgt bzw. antizyklisch zum Schwefel auftaucht (Abbildung 40). Dies spräche dafür, dass das verbleibende Chlor gemeinsam mit dem Calcium als  $\text{CaCl}_2$  zu finden wäre, wengleich auch der Chlorgehalt sehr niedrig ist. Calcium wird folglich ebenfalls als Calciumsulfat vorhanden sein. Die Alkalien Natrium und Kalium folgen verstärkt dem Verlauf des Schwefels. Sie liegen somit offensichtlich als sulfatierte Alkalisulfate vor.

## Ergebnisse GfA

Mittels REM-Analysen konnte die Morphologie der Partikel entlang des Horizontalzugs beobachtet werden. Im vorderen Teil wurde bevorzugt gröberes Material beobachtet, welches im weiteren Verlauf des Zuges feiner wurde. Bei einer chemischen Analyse der Belagsanalysen mittels EDX fanden sich in Übereinstimmung mit dem zugehörigen Aschetrichter im vordersten Teil des Horizontalzuges am Überhitzer 1.1 besonders hohe Calciumgehalte (Abbildung 41).

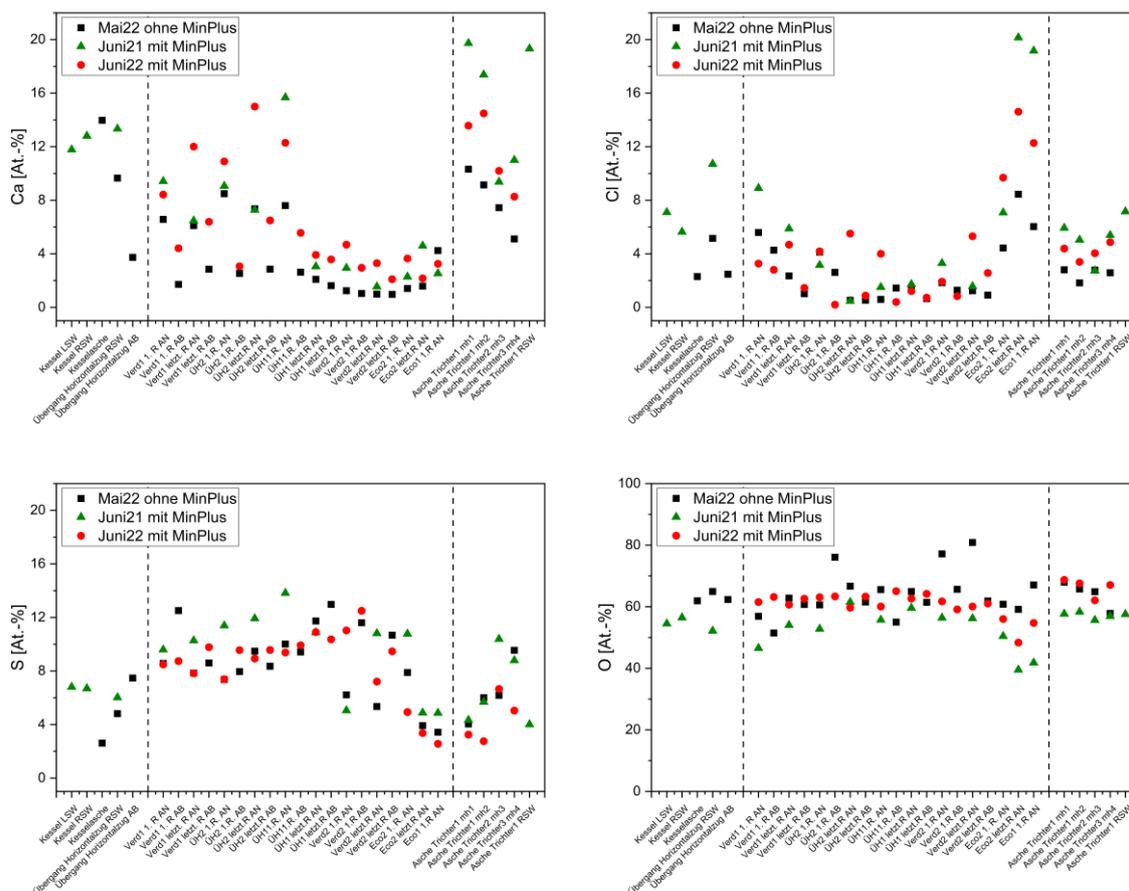


Abbildung 41: EDX-Belags- und Ascheanalysen GfA, Revisionen Juni 2021 (Linie mit MinPlus), Mai 2022 (Linie ohne MinPlus) Juni 2022 (Linie mit MinPlus), Calcium, Chlor, Schwefel und Sauerstoff

Dies spricht für eine erhöhte Erreichbarkeit des vorderen Teiles durch das calciumhaltige Additivmaterial. Im Bereich der hohen Calciumgehalte fand sich mehr Chlor und weniger Schwefel in den Belägen, was auf eine reduzierte Sulfatierungsreaktion bei Anwesenheit hoher Additivmengen hindeutet. Im späteren Verlauf des Zuges und vor allem an den heißesten Rohrpaketen findet man bei geringerer Calciummenge eine weitgehende Freisetzung der Chloride. Es wird wenig Chlor bei gleichzeitig hohen Schwefelgehalten de-

tektiert. Im hinteren Teil des Horizontalzuges steigen die Chlorgehalte wieder an, während sich Schwefel entsprechend reduziert. Dies lässt sich durch eine reduzierte Sulfatierungsreaktion bei geringeren Temperaturen erklären. In den Aschen lassen sich mit Additiveinsatz höhere Calciumgehalte nachweisen. Diese korrelieren mit erhöhten Chlorgehalten in der Asche. Es gelingt somit ein erhöhter Austrag von Chlor in die Asche. Die Schwefelgehalte der Aschen von Juni 2022 mit Additiv liegen niedriger als im Mai 2022 ohne Additiv, was auf einen geringeren Sulfatierungsgrad hindeutet.

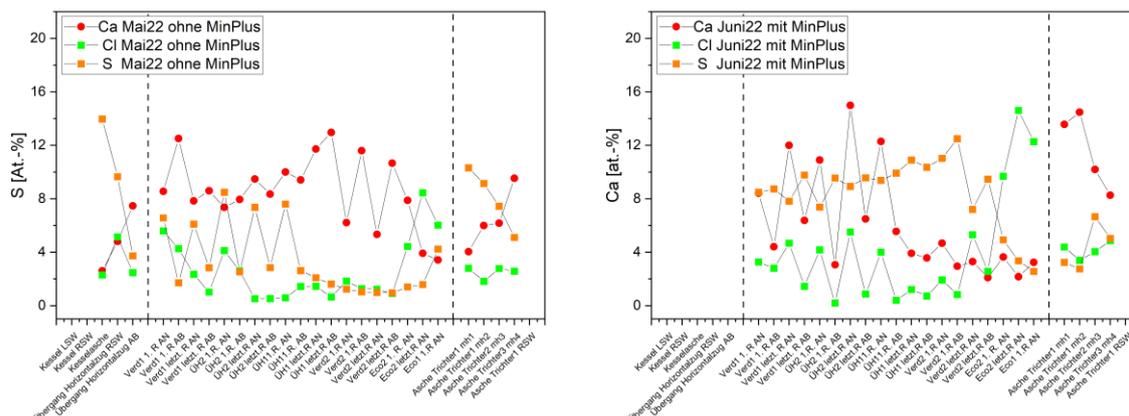


Abbildung 42: EDX-Belags- und Ascheanalysen GfA, Korrelation von Calcium, Chlor, Schwefel aus den Revisionen a) Mai 2022 (Linie ohne MinPlus) und b) Juni 2022 (Linie mit MinPlus)

In Abbildung 42 lässt sich nur für die Proben mit Additiv eine Korrelation des Calcium und Chlor Gehalts feststellen. Chlor reagiert mit dem calciumhaltigen Additiv, bildet größere Partikel welches das Chlor weniger schnell freisetzen können, was in den erhöhten verbleibenden Chlorgehalten resultiert. Gleichzeitig gelingt im Falle mit Additiv ein erhöhter Austrag von Chlor in die Asche.

In der GfA wird anlagentechnisch bedingt eine gegenüber der MVV Gersthofen deutlich reduzierte Menge des Additivs MinPlus eingesetzt. Der Grad der Sulfatierung scheint bei letzterer dadurch noch weiter reduziert worden zu sein, was die nachfolgenden Ergebnisse zeigen. Eine reduzierte Umwandlung lässt auf eine unvollständige Chlorfreisetzung schließen. Können unvollständig sulfatierte Partikel durch die Abreinigungszyklen vom Stahlwerkstoff in die Asche entfernt werden, so tragen diese nicht weiter zum Korrosionsgeschehen bei. Für die Anlage in Gersthofen liegen sowohl Analysen aus früheren Reisezeiten ohne Additiv sowie die aktuellen Proben mit Additiv vor. Hier kann ein Vergleich ohne/mit Additiv innerhalb einer Anlage aufgestellt werden.

### Ergebnisse MVV Gersthofen

Seit April 2019 wurde in der MVV Gersthofen das Additiv von MinPlus eingesetzt. Es lässt sich erkennen, wie nach Aufnahme des Additiveinsatzes nach April 2019 die Gehalte an Calcium sowohl in den Belägen als auch in der Asche deutlich zunehmen (Abbildung 43). Dabei ist noch zu beobachten, dass im Verlauf des Jahres 2019 eine Variation des Additivs stattgefunden hat. In diesem Zeitraum wurden in der Anlage verschiedene Dosiermengen erprobt. Für die Folgejahre ergeben sich bei konstant hohem Additiveinsatz die höchsten Calciumgehalte sowohl in der Asche, als auch in den Belägen. Die Calciumgehalte sind im unteren Teil des Vertikalzugs am höchsten. Dies spricht für eine verstärkte Erreichbarkeit der untersten Rohrbündel des Vertikalzuges durch das Additiv bzw. lässt sich eine (zumindest temporäre) Abscheidung des Additivs entlang des Rauchgasweges an den Rohren erkennen.

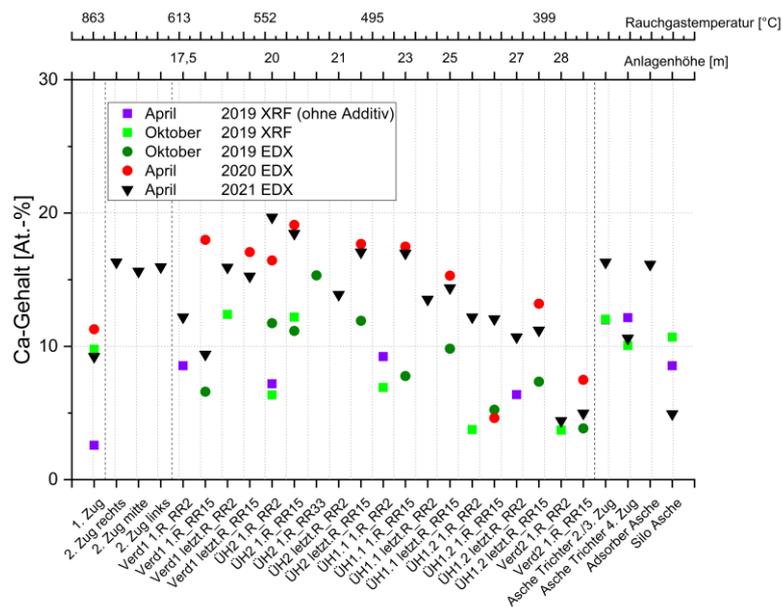


Abbildung 43: EDX Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Calcium entlang der Anlage

Die Entschwefelung des Rauchgases durch das calciumhaltige Additiv sorgt aufgrund der Reduktion des  $\text{SO}_2$  für eine langsamere Sulfatierung der als Belag abgeschiedenen Chloride. Die Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion zeigt sich in einer Absenkung des Schwefelgehalts in den Belägen, bei gleichzeitiger Erhöhung des verbleibenden Chloranteils (Abbildung 44).



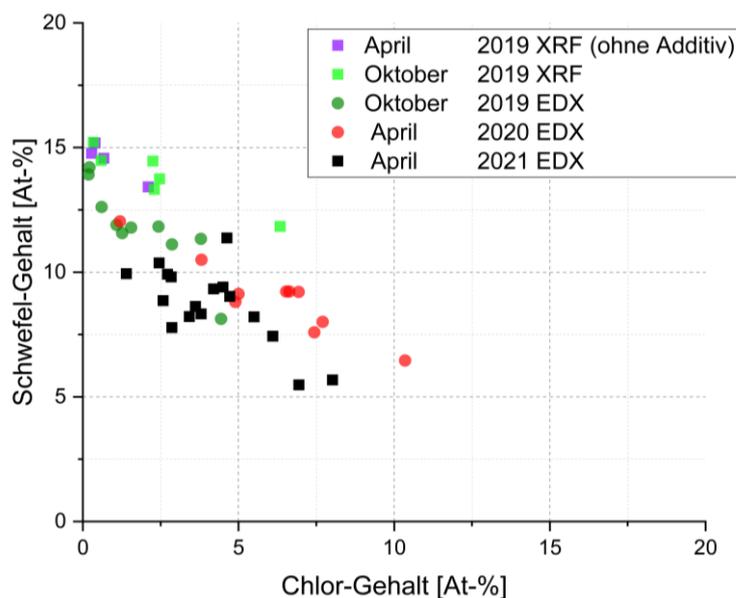


Abbildung 45: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Korrelation Schwefel zu Chlor im 3. Zug April 2019 (ohne Additiv) bis April 2021 (mit Additiv)

Von fast gänzlich durchsulfatierten Belägen im April 2019 ergibt sich ein Verlauf hin zu einem reduziertem Sulfatanteil bei gesteigertem verbleibenden Chloranteil in den Belägen. Die Entwicklung einer Reduktion des Schwefelgehalts über die Probenahmezeiten mit zunehmendem Additiveinsatz, bei gleichzeitig verbleibenden erhöhtem Chloridanteil, zeigen die Auftragungen in Abbildung 46.

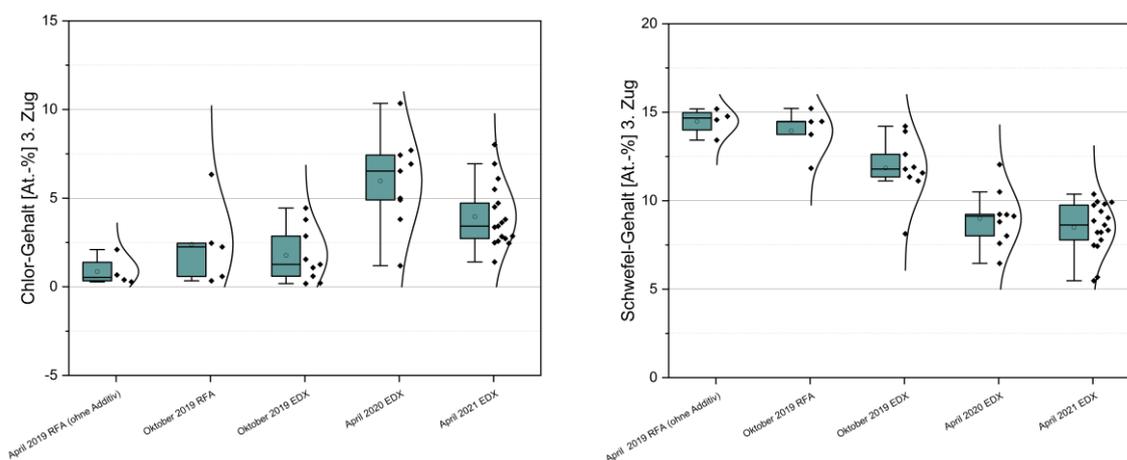


Abbildung 46: EDX-Belagsanalysen 3. Zug, MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis April 2021, Box-Plot der Elemente Chlor (a) und Schwefel (b)

## Ergebnisse Rosenheim

Mit der Anlage in Rosenheim wurde eine weitere Anlage mit Horizontalzug beprobt, welche ebenfalls das MinPlus-Additiv einsetzt. Hieraus ergibt sich eine mögliche Vergleichbarkeit zur Anlage Geiselbullach. Die Partikel-Probenahme in der Anlage MHKW Rosenheim erfolgte unmittelbar in der Woche vor Anlagenrevision. Aus diesem Grund konnte direkt im Anschluss an die Online-Partikelmessreihe eine Beprobung von Asche- und Belagsmaterial erfolgen. Dies ermöglicht eine Analyse der chemischen Zusammensetzung und Morphologie des Belags entlang des gesamten Horizontalzugs. Die Ascheproben wurden aus den jeweiligen Trichtern unterhalb der Überhitzerpakete entnommen.

Für das Element Calcium, welches wiederum anteilig durch das Additiv von MinPlus auftritt, erkennt man ebenfalls die höchsten Gehalte im vordersten Teil des Horizontalzuges (Abbildung 47 (a)). Die Beläge des hinteren Teils enthalten sehr geringere Calciumwerte, wobei an der Anströmseite der Rohrpakete mehr Calcium gefunden wird als auf der Abströmseite. Auch an den Ascheproben erkennt man, dass die Hauptcalciumfracht im vorderen Teil des Zuges verbleibt. Die fünf beprobten Ascherichter, welche sich jeweils unterhalb der fünf Rohrpakete befinden, zeigen einen ähnlichen Verlauf zu den Konzentrationen entlang des Horizontalzuges. Beispielsweise für Calcium ist die Konzentration am ÜH 1.1. sowie im darunterliegenden Trichter 1 am höchsten. Im vorderen Teil des Horizontalzuges werden noch verbleibende Chloride gefunden, entsprechend ist ebenfalls der Schwefelgehalt erniedrigt, was für eine reduzierte Umwandlung in diesem Bereich spricht. In der Mitte des Zuges hingegen befindet sich kaum noch Chlor in den Belägen und das Gleichgewicht befindet sich vollständig auf der Sulfatseite. Das Chlor aus den beprobten Belägen in der Mitte des Zuges scheint weitestgehend freigesetzt worden zu sein. Am Ende des Zuges, im kältesten Teil des Horizontalzuges, verschiebt sich das Gleichgewicht - möglicherweise bedingt durch die niedrigeren Temperaturen - wieder hin zu nicht freigesetzten Chloriden. Entsprechend sinkt der Schwefelgehalt ab. Möglicherweise erfolgt auch ein spätes Auskondensieren verbleibender gasförmiger Chloride im hinteren kälteren Teil des Zuges, was ansteigende Chlorgehalte erklären kann.

Der Verlauf der Elementkonzentration in den Aschen entspricht der entlang des Zuges, niedrige Chlorgehalte in den Belägen korrelieren mit niedrigeren Gehalten in der Asche. Jedoch sind die Chlorgehalte in der Asche höher als in den Belägen. Es gelingt somit ein Austrag von Chlor in die Asche. Für Aluminium und Silizium, welches sich ebenfalls im Additiv befindet, ergeben sich die höchsten Werte am Beginn des Horizontalzuges, dort

wo auch Calcium am höchsten vorliegt. Hier sind dafür die Alkaliegehalte am niedrigsten. Das Additiv scheint die Elemente Natrium und Kalium zu substituieren.

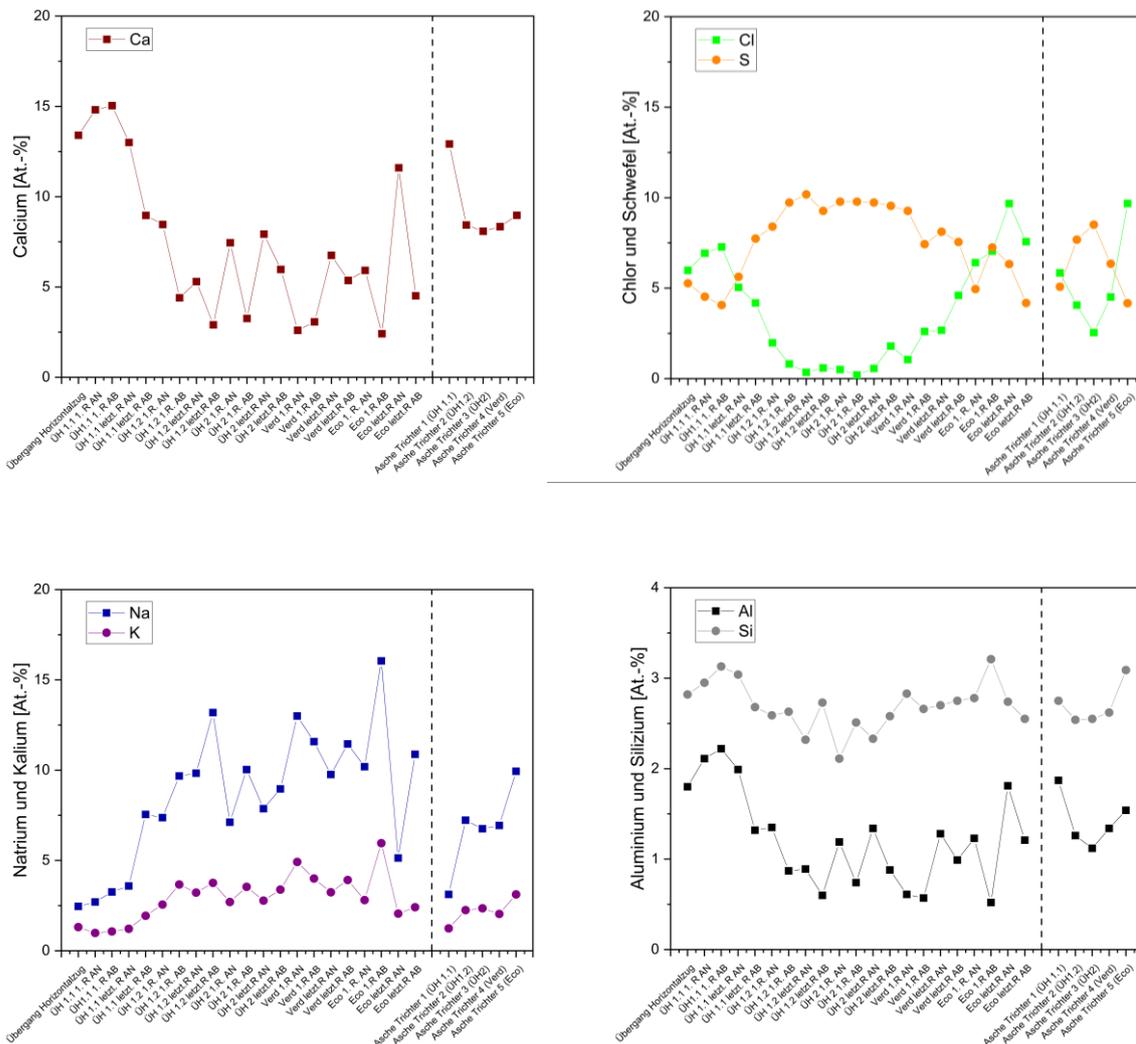


Abbildung 47: EDX-Belags- und Ascheanalysen MHKW Rosenheim, Probenahme Mai 2022 (mit MinPlus-Additiv), Calcium, Chlor, Schwefel, Natrium und Kalium sowie Aluminium und Silizium (andere y-Achsenkalierung) entlang der Anlage

Zusammenfassend lässt sich für die Belags- und Ascheanalyse der drei Kraftwerke mit Additiveinsatz sagen, dass in den beiden letzten zum einen aufgrund der reduzierten Dosierrmenge sowie möglicherweise auch bedingt durch die Bauart als Horizontalkessel eine geringere Reichweite des Additivs zu erkennen ist. Im vorderen Bereich des Horizontalkessels findet man die höchsten Calciumgehalte und damit offensichtlich das meiste Additiv. Damit korrelieren ebenfalls die weiteren Effekte eines erhöhten Chlorgehalts bei reduzierter Schwefelmenge nur im vorderen Kesselbereich. Für die Anlage mit konvektivem Vertikalzug ist der Effekt einer verstärkten Additivwirkung im vorderen (unteren) Kesselteil etwas stärker ausgeprägt, wobei für Chlor (Abbildung 44 (a)) dort die höchsten

Werte gemessen werden konnten. Zum einen kann hier die Bauart entscheidend sein, zum anderen hat die Anlage in Gersthofen mit rund 170 kg/h in Bezug auf die Anlagengröße auch die höchste Additivmenge. Für diese Anlage waren die beobachteten Effekte damit am stärksten ausgeprägt.

## 3.5 Chemische Zusammensetzung der Partikel (AP 2)

### 3.5.1 Elementarzusammensetzung der Partikelproben

Durch weitergehende Untersuchung der in AP 1 gewonnenen Proben wurde zunächst die elementare Zusammensetzung des Gesamtstaubs bestimmt. Dazu wurden den belegten Filter wie in (Schumacher, et al., 2017) beschrieben an fünf Stellen der Probe jeweils fünf gemittelte Spektren über eine Bildfläche von jeweils  $400\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  aufgenommen, wie schematisch in Abbildung 48 gezeigt.

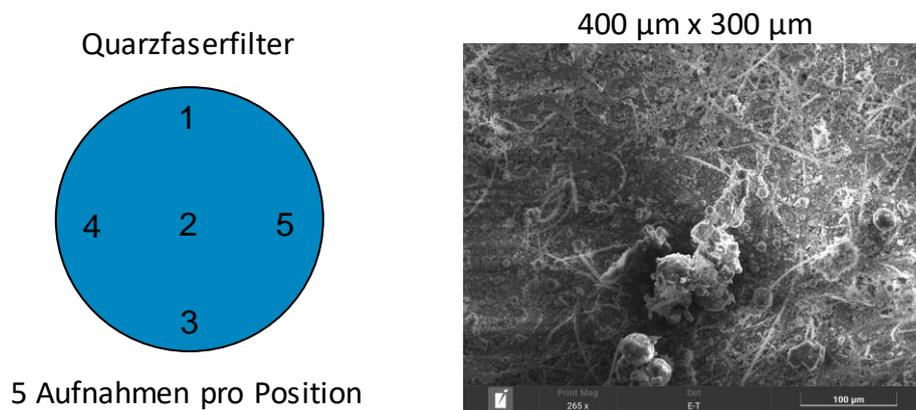


Abbildung 48: Position der fünf analysierten Stellen auf dem Filter sowie ein exemplarisches SEM-Bild, über das ein mittleres EDX-Spektrum aufgenommen wurde.

Auch wenn in den Gesamtstaubmengen keine eindeutige Signatur des Additivs gefunden werden konnte (vergleiche Kapitel 3.2.1), spiegelt sich dieses deutlich in der chemischen Zusammensetzung des Gesamtstaubs wieder. Ohne Zugabe des Additivs zeigte sich eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie auch bereits zuvor an der der Müllverbrennungsanlage GKS Schweinfurt im 3. Zug beobachtet (Schumacher, et al., 2017). Neben Alkalichloriden als Hauptbestandteil der Partikel im Rauchgas, finden sich auf der kationischen Seite im Wesentlichen Calcium sowie in geringeren Mengen andere Metalle. Auf der anionischen Seite bildet Schwefel neben Chlor und dem hier rechnerisch ergänzten Sauerstoff die dritte Hauptkomponente. Wie für das auf CaO basierende Additiv Min-Plus erwartet, wurde ein deutlicher prozentualer Anstieg des Calciumgehalts von etwa 11% auf 20% bei Zugabe des Additivs beobachtet. Zudem fand sich eine Erhöhung des Schwefelanteils, was mit der später diskutierten Einbindung von Schwefel durch CaO in Einklang steht.

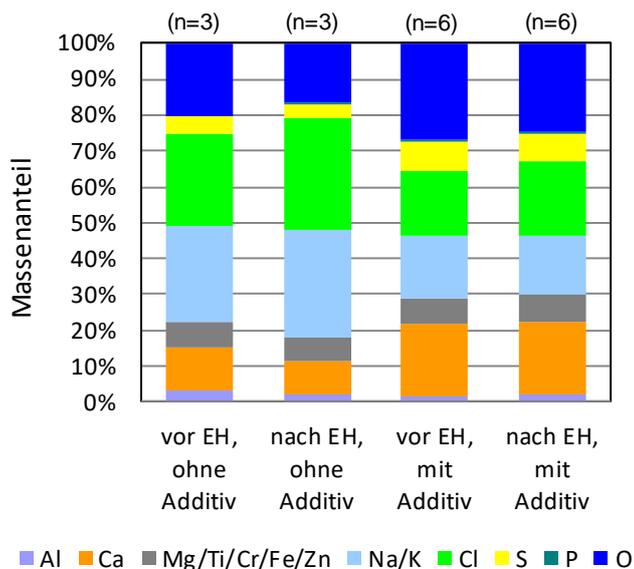


Abbildung 49: Mittlere chemische Zusammensetzung des Gesamtstaubs vor und nach dem Endüberhitzer (EH) sowie ohne und mit Zugabe des Additivs.

Ein sehr ähnliches Bild liefern die am MHKW Rosenheim gewonnenen Daten mit einer deutlichen Zunahme des Calciumanteils nach Zugabe des Additivs wie in Abbildung 50 gezeigt. Lediglich eine Erhöhung des Schwefelanteils konnte in diesem Fall nicht nachgewiesen werden.

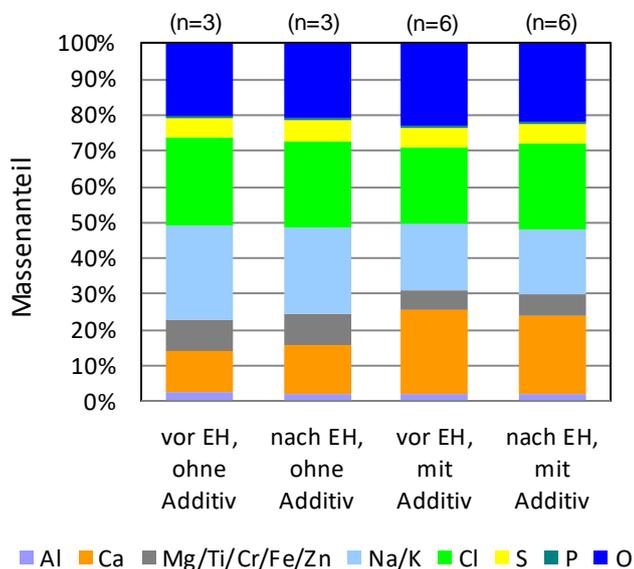


Abbildung 50: Mittlere chemische Zusammensetzung des Gesamtstaubs vor und nach dem Endüberhitzer (EH) sowie ohne und mit Zugabe des Additivs.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt, wurde in Kooperation mit der Universität Augsburg ein vereinfachtes Verfahren zur Auswertung der partikelgrößenabhängigen chemischen Zusammensetzung entwickelt. Die im Rahmen des Projekts angeschaffte REM-Software

ermöglicht die automatisierte Aufnahme großer Bildausschnitte und eine anschließende automatisierte Zählung und Größenerkennung der deponierten Partikel. Gleichzeitig wird für jedes detektierte Partikel ein EDX-Spektrum aufgenommen und dem Partikel zugeordnet, sodass eine größenfraktionierte chemische Analyse erfolgen kann.

Das Verfahren erlaubt somit eine um Größenordnungen schnellere Analyse der Proben, birgt jedoch zwei wesentliche Nachteile. Da ein sehr großes Blickfeld betrachtet wird und die Bildauflösung technisch limitiert ist, liegen die einzelnen Pixel etwa im Größenbereich von 1  $\mu\text{m}$ . Kleinere Partikel sind also nicht mehr auflösbar und die Größe der kleinsten analysierten Partikel ist mit starken Unsicherheiten behaftet. Zum anderen ist bekannt, dass die automatisierte Größenerkennung bei den hier vorliegenden komplexen Proben mit stark inhomogen geformten Partikeln auf nicht ideal flachem Untergrund artefaktbehaftet ist und somit die Größenklassierung nicht die Genauigkeit einer manuellen Auswertung erreichen kann. Um jedoch qualitative Unterschiede zwischen Vergleichsproben ohne und mit Additiv zu erkennen, wurde die Genauigkeit der Methode als ausreichend eingestuft.

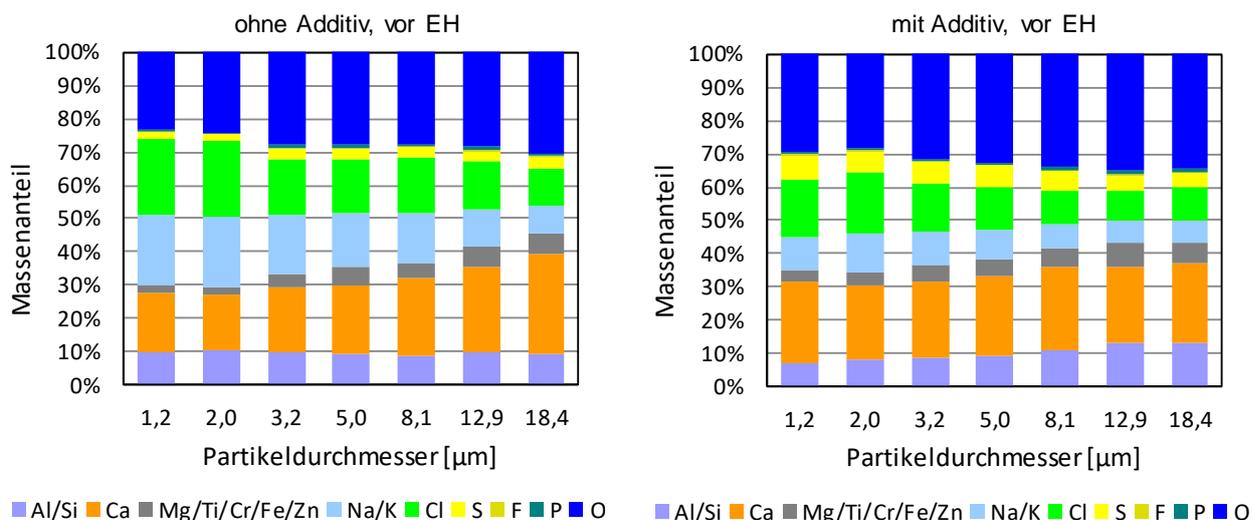


Abbildung 51: Größenaufgelöste chemische Zusammensetzung der Partikelproben ohne und mit Additiv, gemessen vor dem Endüberhitzer (EH)

Abbildung 51 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der analysierten Membranen ohne und mit Additiv, gemessen jeweils vor dem Endüberhitzer. Die Ergebnisse nach dem Endüberhitzer sehen qualitativ ähnlich aus und sind deshalb hier nicht gezeigt. Die Analyse basiert auf zwei Membranen ohne Additiv sowie vier Membranen mit Additiv. Insgesamt wurden etwa 6500 Einzelpartikel automatisch analysiert. Aus oben genannten Gründen sind dabei Partikel kleiner etwa 1  $\mu\text{m}$  nicht mehr auflösbar, Partikel größer etwa 25  $\mu\text{m}$

kommen bei den kurzen Sammelzeiten zu selten vor, um statistisch verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Deshalb beschränkt sich die Betrachtung auf den dazwischenliegenden Größenbereich.

Die chemische Zusammensetzung stimmt im Groben gut mit der zuvor ermittelten Zusammensetzung des Gesamtstaubs überein. Es zeigt sich darüber hinaus eine systematische Partikelgrößenabhängigkeit, bei der der Calciumgehalt mit steigender Partikelgröße zunimmt, während der Anteil an Alkalichloriden abnimmt. Dieser generelle Zusammenhang wurde auch bereits zuvor an anderen Anlagen nachgewiesen (Schumacher, et al., 2016). Beim Vergleich ohne und mit Additiv zeigt sich auch hier eine gewisse Zunahme an Calcium, die jedoch weniger stark ausgeprägt ist und hauptsächlich bei den feinsten Partikeln auftritt. Die Differenz könnte womöglich daher stammen, dass der größte Teil der zusätzlichen Calciumfracht im Gesamtstaub aus größeren Partikeln stammt, die hier bei der größen aufgelösten Betrachtung nicht berücksichtigt wurden.

Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung ohne und mit Additiv sind auch bereits optisch anhand der belegten Gesamtstaubfilter erkennbar. Während die Proben ohne Additiv gräulich erscheinen, ist bei den Proben mit Additiv eine bräunliche Färbung zu beobachten (siehe Abbildung 52). Da MinPlus als Ausgangsmaterial weiß ist, lässt sich daraus schließen, dass hier chemische Reaktionen oder Einlagerungsprozesse zwischen Additiv und Rauchgasphase stattgefunden haben müssen.

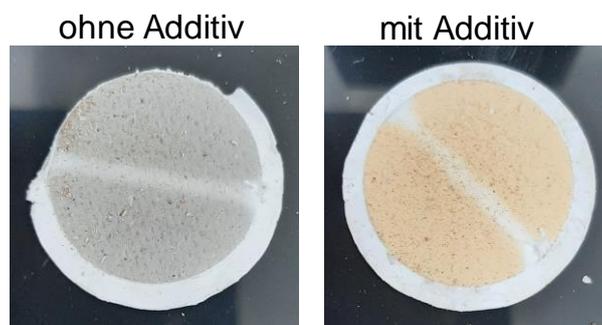


Abbildung 52: Fotografien zweier exemplarischer Gesamtstaubfilter ohne (links) und mit (rechts) Einsatz des Additivs.

Auch bei der Analyse der größenfraktionierten Proben an der Anlage MHKW Rosenheim ergab sich ein sehr vergleichbares Bild zu der ersten Anlage. Der Calciumgehalt der Partikel nimmt mit zunehmender Partikelgröße zu, während der Gehalt an Alkalichloriden abnimmt. Die Zugabe des Additivs konnte auch hier durch einen gestiegenen Calciumgehalt in der Flugphase nachgewiesen werden (siehe Abbildung 53).

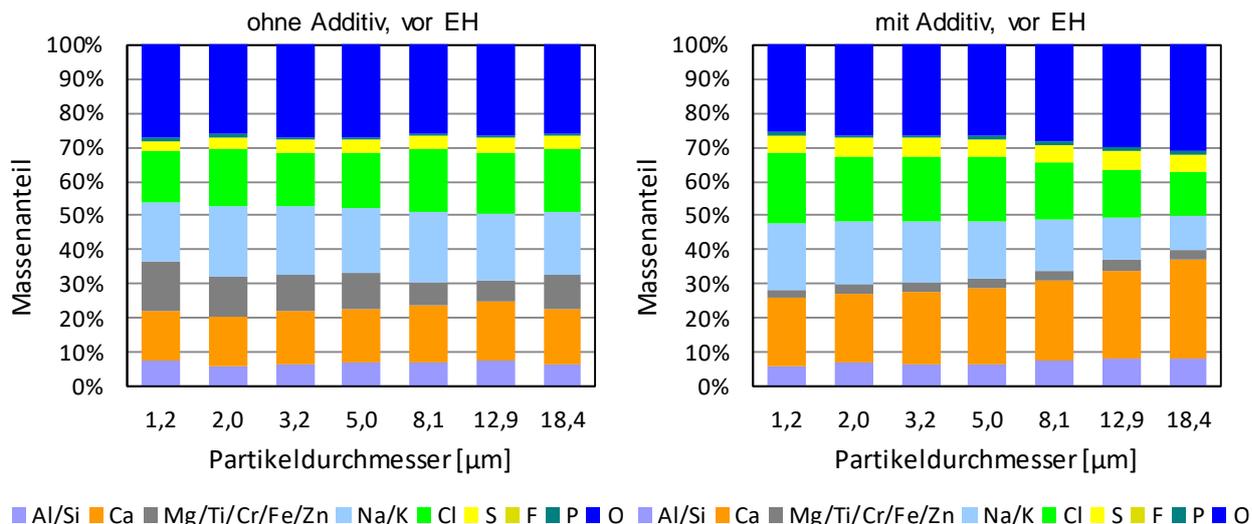


Abbildung 53: Größenaufgelöbte chemische Zusammensetzung der Partikelproben ohne und mit Additiv, gemessen vor dem Endüberhitzer (EH).

### 3.5.2 Aufklärung von Bindungsformen

Während die obige Methode zunächst nur die prozentualen Anteile der einzelnen Elemente liefert, ergeben sich noch keine direkten Schlüsse darauf, welche Bindungsformen zwischen den Elementen vorliegen. Mit einer Auswertung von Elementassoziationen bei den EDX-Einzelpartikelanalysen in Kombination mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ist es möglich, die auftretenden Mineralphasen mit hoher Wahrscheinlichkeit zuzuordnen bzw. weitgehend einzuschränken. An einzelnen Proben kann dies durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergänzt werden. Letztere haben den prinzipiellen Nachteil, dass die Quantifizierungsgrenzen mit ca. 5 % einer mineralischen Phase relativ hoch liegen.

An Proben von Belägen und Aschen der untersuchten Anlagen wurden mittels selektiver Extraktion bei pH 4 und bei pH 7 die Anteile schwerlöslicher Verbindungen von Ca, Cu, Zn und Pb sowie die in Wasser löslichen Salze dieser Elemente bestimmt und mit den säurelöslichen Gesamtgehalten verglichen. Das Element Calcium, das rund 20 % zur Masse der Beläge und Kesselaschen beisteuert, lag im vordersten Bereich des Kessels zu über 50 % in wasserlöslichen Verbindungen (Chlorid, Sulfat sowie ggf. Sulfit und Oxid) vor. Im Bereich des Endüberhitzers und der darauffolgenden Verdampferrohre lag der Anteil wasserlöslicher Bindungsformen hingegen nur zwischen 30 % und 40 %. Der Anteil von Bindungsformen, die nur in schwacher Säure löslich sind, lag in diesem Teil des Kessels unter 5 %. Dieser Befund gibt einen Hinweis darauf, dass das im vordersten Teil

des Kessels abgeschiedene Calcium eher in salzartig klebrigen Anteilen der auftretenden Partikeln zu finden sein könnte statt in ascheartigen Silikaten. Im Bereich des Economisers, in dem eher kleinere Partikel als im Überhitzerbereich abgeschieden werden, lag der Anteil wasserlöslicher Salze ähnlich hoch wie im Bereich des Endüberhitzers und der Verdampfer, der Anteil in schwacher Säure löslichen Verbindungen hingegen mit 25% bis 30% deutlich höher. Dem entsprechend sind dort die nur in Mineralsäure löslichen Anteile (z. B. stabile Calciumsilicate) mit Werten um 40 % gering.

In Ascheproben des MHKW Rosenheim wurden mäßig hohe Zinkgehalte von maximal 1,9 Masseprozent gefunden, wovon wiederum nur ein geringer Anteil aus Zinksalzen besteht (4 % bis max. 20 % des Zinkgehalts). Der Anteil von Bleisalzen an den vergleichbar geringeren Bleigehalten war mit bis zu 9 % noch geringer, so dass nicht anzunehmen ist, dass Zink- und Blei-Salze einen wesentlichen Einfluss auf die Ascheerweichungstemperatur und damit auf die Hafteigenschaften der Partikel hatten.

Des Weiteren wurden an Belags- und auch Ascheproben XRD Messungen in einem Transmissionsgerät *Huber G670 XRD* durchgeführt. Dabei ließen sich eine Vielzahl von oxidischen Verbindungen, aber auch Salzverbindungen wie u. a.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaCl}$  oder  $\text{CaSO}_4$  und einige weitere Elementverbindungen nachweisen.

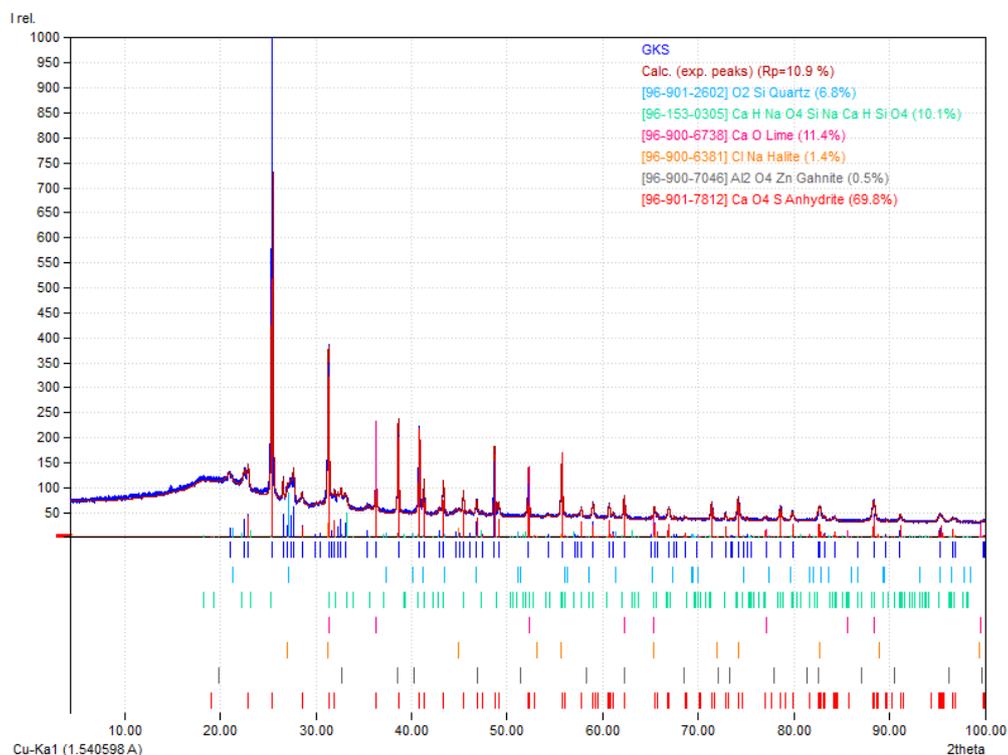


Abbildung 54: : Pulverröntgendiffraktogramme des Belags im Kraftwerk GKS in Transmissionsgeometrie

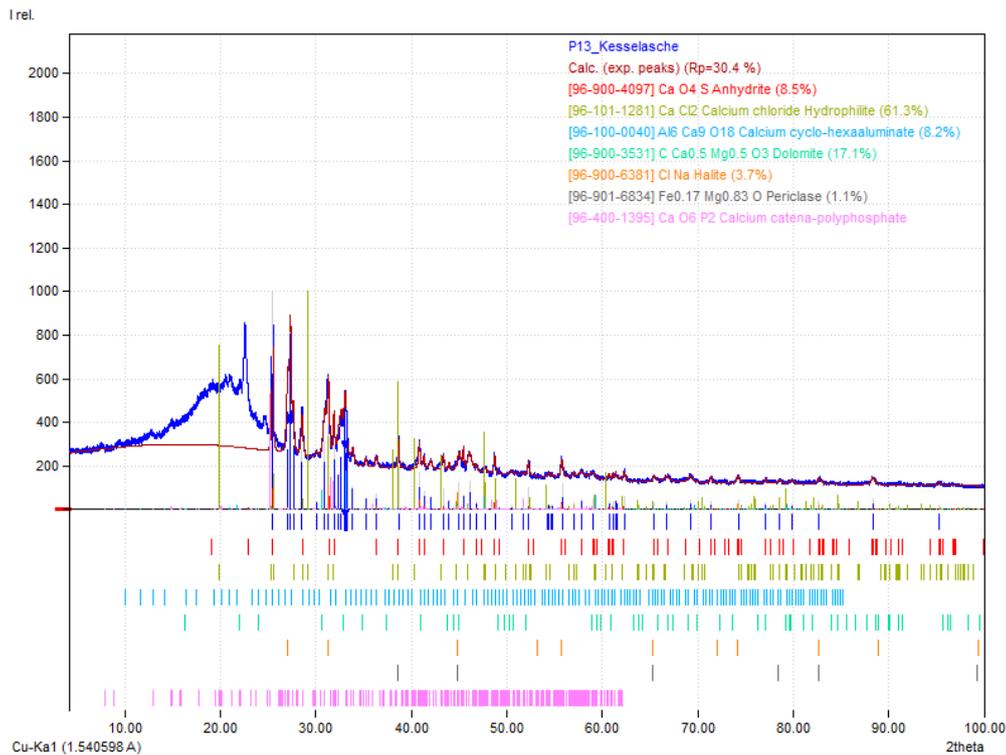


Abbildung 55: Pulverröntgendiffraktogramme des Belags im Kraftwerk MHKW Rosenheim in Transmissionsgeometrie

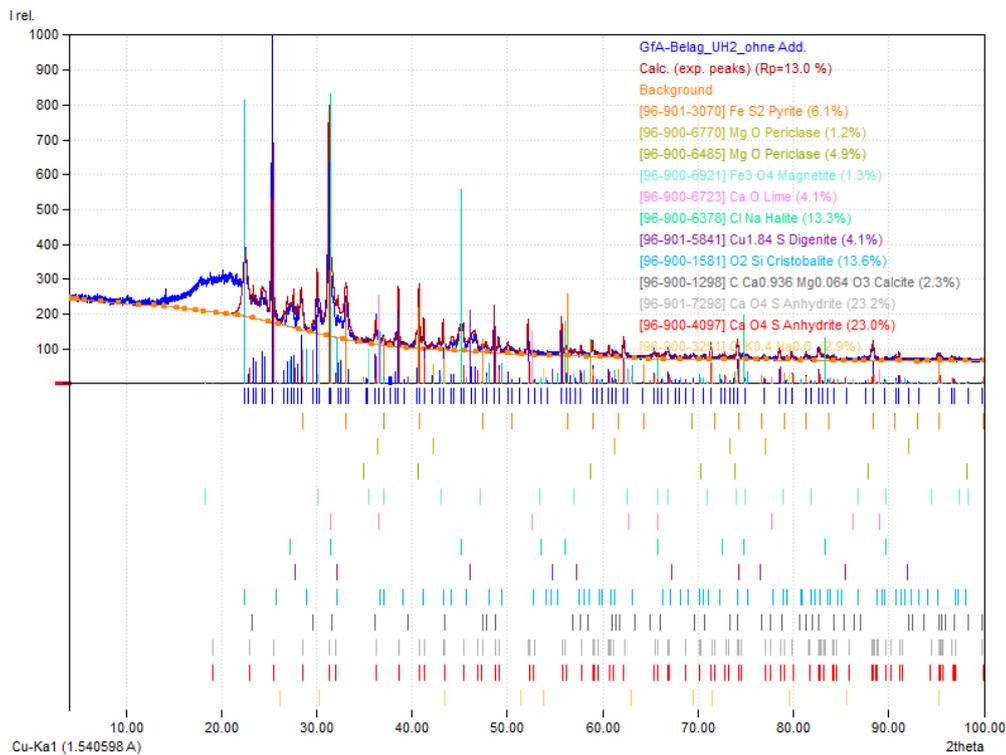


Abbildung 56: Pulverröntgendiffraktogramme des Belags im Kraftwerk GfA (Linie ohne Additiv) in Transmissionsgeometrie

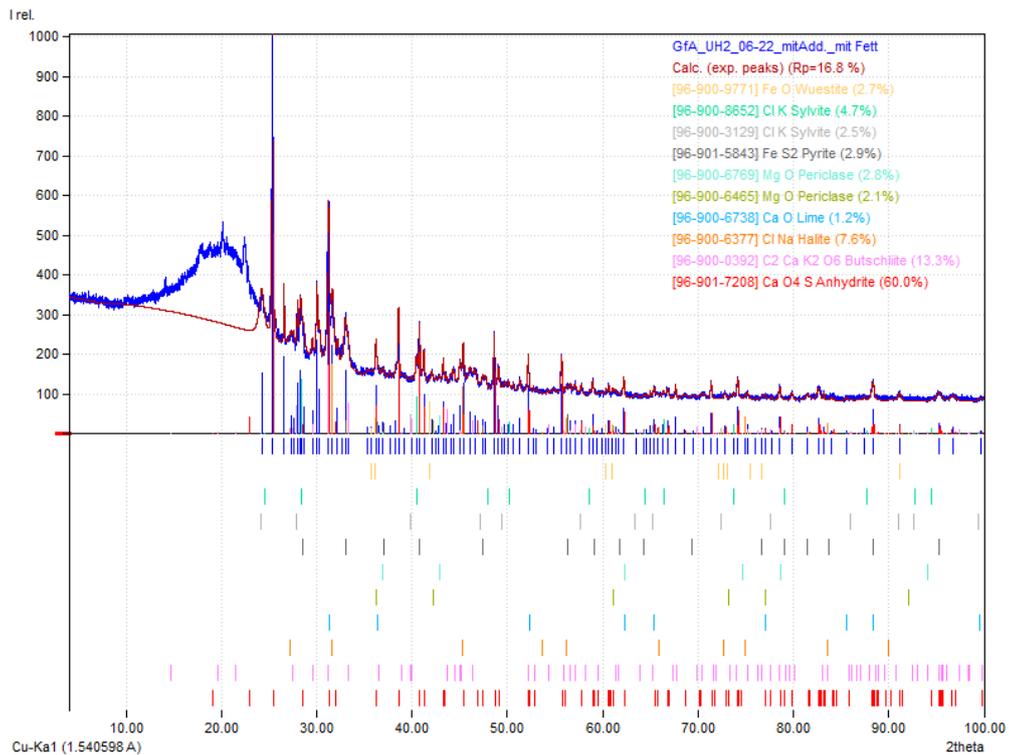


Abbildung 57: Pulverröntgendiffraktogramme des Belags im Kraftwerk GfA (Linie mit Additiv) in Transmissionsgeometrie

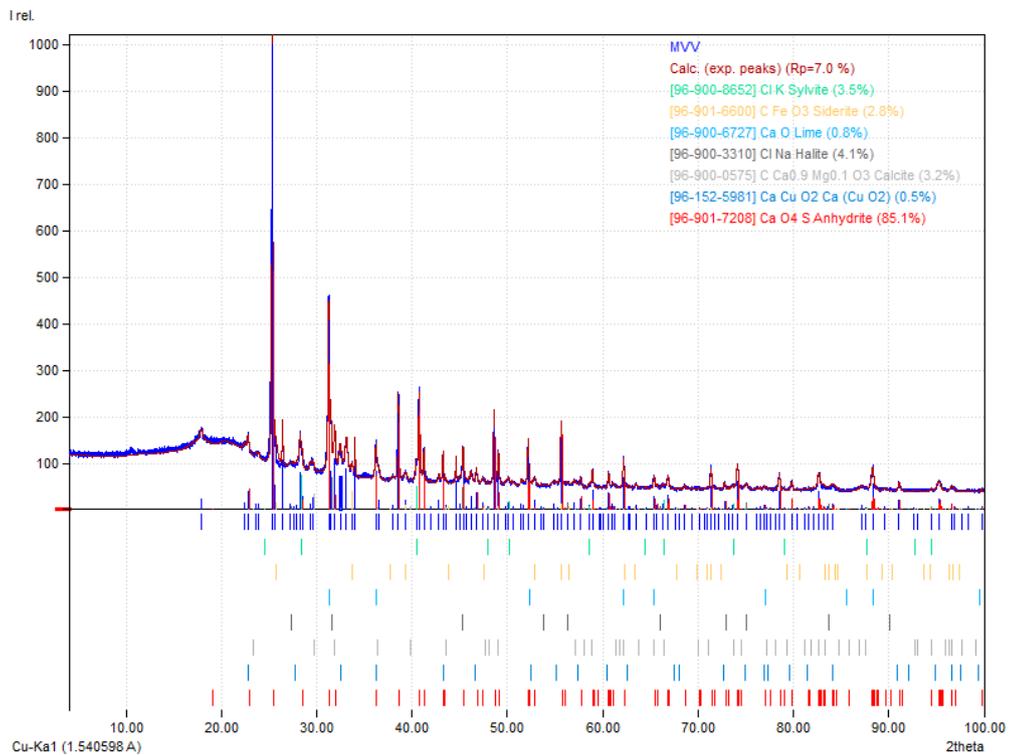


Abbildung 58: Pulverröntgendiffraktogramme des Belags im Kraftwerk MVV Gersthofen in Transmissionsgeometrie

## **3.6 Deposition der Partikel (AP 3)**

### **3.6.1 Untersuchung der Abscheidung auf Überhitzerrohrbündeln**

Aus den bestimmten Gesamtstaubmengen vor und Endüberhitzer an den beiden Anlagen wurden Abschätzungen zur Gesamtabcheidung an den Überhitzerrohrbündeln gemacht. Dabei konnten jedoch nur Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten miteinander verglichen werden, da eine parallele Probenahme an beiden Stellen nicht möglich war. Somit ist der Einfluss zeitlicher Schwankungen im Anlagenbetrieb auf die Ergebnisse groß, wie bereits in Kapitel 3.2.1 diskutiert. So zeigte sich an beiden Anlagen bei Auswertung der Gesamtstaubmengen, dass diese durchschnittlich hinter dem Überhitzerrohrbündel nicht niedriger lagen als vor den Rohrbündeln und mit starken zeitlichen Schwankungen behaftet sind. Da diese Beobachtung nicht der praktischen Erfahrung entspricht, dass ein nennenswerter Anteil der Partikel an den Rohrbündeln abgeschieden wird, deutet dies darauf hin, dass die zeitlichen Schwankungen der Partikelkonzentrationen durch den inhomogenen Verbrennungsprozess so groß sind, dass sie die Effekte der Abscheidung überlagern. Da bereits die Gesamtstaubmessungen diese Problematik aufwiesen, wurde auf eine zeitintensive Auswertung der Partikelgrößenverteilungen mit noch kürzeren Probenahmezeiten verzichtet und stattdessen gezielte Laborexperimente zur Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit durchgeführt.

### **3.6.2 Experimentelle Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit**

Ziel dieses Arbeitspakets war die Herstellung und Abscheidung chloridhaltiger Partikel im Labormaßstab. Hierzu wurden in einem ersten Aufbau mittels Ultraschallvernebler aus einer Chloridlösung Partikel in die Gasphase ausgetragen. Diese wurden im Gasstrom in einem Quarzglasrohr durch einen Röhrenofen geleitet. Darin wurden die Partikel auf einem inerten Siliziumsubstrat abgeschieden. Es konnten für unterschiedliche Substrattemperaturen eine Variation in der Anhaftung kleiner kubischer Natriumchloridpartikel der Größenordnung um 1  $\mu\text{m}$  detektiert werden. Für diesen ersten Versuchsaufbau mittels Ultraschallvernebler war allerdings die Reproduzierbarkeit der abgeschiedenen Salzpartikel eher schlecht und unterlag großen Schwankungen. Aus diesem Grund wurde der Aufbau modifiziert, indem ein Querstrom-zerstäuber eingesetzt wurde. Darin wurden Kleinstmengen einer Chloridlösung in den  $\text{N}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Gasstrom zerstäubt. Ebenfalls wurde ein Ofen eingesetzt, welcher zonenweise beheizt werden konnte. Auf diese Weise konnte der in der Anlage herrschende Temperaturverlauf in etwa nachgestellt werden.

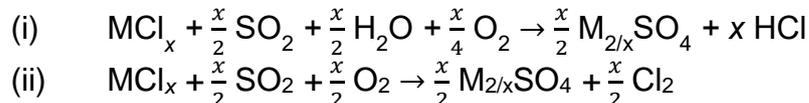
Mittels des modifizierten Aufbaus konnten reproduzierbare Mengen feinsten Partikel entlang eines Temperaturgradienten auf dem Wafermaterial abgeschieden werden.

Für den modifizierten Aufbau konnte die abgeschiedene Partikelanzahl und -größenverteilung in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Hierbei wurden unterschiedliche Temperaturgradienten des Gases sowie zusätzlich verschieden hohe Substrattemperaturen untersucht. Für die höchsten Temperaturen werden die größten Partikel und absolut die höchste Partikelmasse abgeschieden. Die Anhaftung ist für den Temperaturgradienten  $800^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$  am größten. Ein getrenntes Herabsenken der Gastemperaturen von maximal  $800^{\circ}\text{C}$  bis zu Substrattemperaturen von  $400^{\circ}\text{C}$ , ermöglicht die Bestimmung der Anhaftung von chloridischen Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Des Weiteren dient dieser Aufbau zur gezielten Ermittlung der Sulfatierungskinetik. Die deponierten Partikel können definiert mit  $\text{SO}_2$  oder aber mittels in wässriger Lösung eingedüstem Eisen- oder Ammoniumsulfat einer  $\text{SO}_3$ -Atmosphäre ausgesetzt werden. Für unterschiedliche Zeitreihen kann so der Grad der Umwandlungsreaktion bestimmt werden.

Anhand der Ergebnisse aus den Laborexperimenten, den Partikelanalysen aus der realen Anlage und durch Modellberechnungen konnte eine Haftwahrscheinlichkeit für das im Rohgas vorhandene Partikelmaterial abgeschätzt werden. Die Haftwahrscheinlichkeit erhält man aus einer Abschätzung von beobachtetem Belagsaufbau im Vergleich zur Gesamtmasse an anströmendem Partikelmaterial auf eine definierte Fläche. Die Partikelmessungen aus der Anlage MVV Gersthofen liefern ohne Additiv an der Anströmseite der Rohre, vor Endüberhitzer, eine Haftwahrscheinlichkeit von bis zu 17 %, was als Maximalwert an deponiertem Partikelmaterial angenommen werden kann. Es muss beachtet werden, dass es sich hierbei um einen Brutto-Belagsaufbau ohne Berücksichtigung von Abreinigungszyklen handelt.

### 3.7 Chlorfreisetzung aus Partikeln/Sulfatierung (AP 4)

Die Chlorfreisetzung aus den deponierten (insbesondere Alkalichlorid-) Partikeln erfolgt durch die Sulfatierungsreaktion gemäß (i) bei An- und (ii) bei Abwesenheit von Wasser:



#### 3.7.1 Methode zur Bestimmung des Cl<sub>2</sub>/HCl-Verhältnisses

Aus früheren Arbeiten (Ott, 2018) war bekannt, dass die Chlorfreisetzung durch die Sulfatierung einen deutlich größeren Einfluss auf den späteren Korrosionsangriff hat als der HCl-Gehalt des Rauchgases. Das „Chlor“ kann nach der Sulfatierung entweder als HCl oder Cl<sub>2</sub> vorliegen. Gleichzeitig stehen die beiden Chlorspezies im Deacon-Gleichgewicht:



Dementsprechend wurde eine Methode zur Bestimmung des Cl<sub>2</sub>/HCl-Verhältnisses mit dem Ziel beide Chlorspezies unabhängig voneinander quantitativ zu erfassen, entwickelt. Die Auftrennung von HCl und Cl<sub>2</sub> in aufeinanderfolgenden Waschflaschen ist in der Literatur beschrieben (Häggström, Gunnarsson, M., Bremert-Jirholm, & K. Simic, 2019) (Sun, Crocker, & Lillemoen, 2000) (Watanabe, Furubayashi, & Ikemoto, 2022). Dabei löst sich HCl in einer sauren Waschflasche, Cl<sub>2</sub> hingegen nicht. Dieses wird dann in einer basischen Waschflasche gesammelt. Der jeweilige Gehalt der Chlorspezies kann dann mittels Titration, Ionenchromatographie oder optisch nach der DPD-Methode (DIN EN ISO 7393-2) quantifiziert werden.

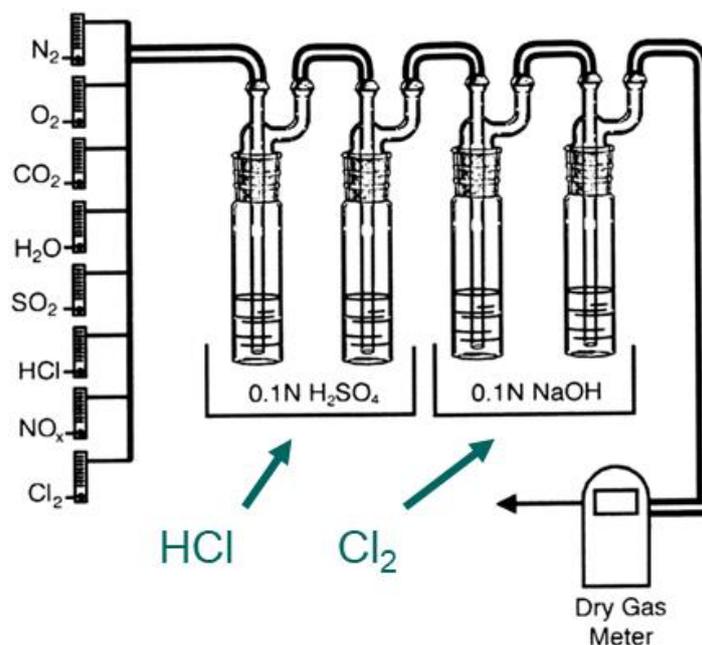
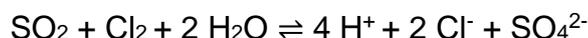


Abbildung 59: Versuchsaufbau mit aufeinanderfolgenden Waschflaschen nach (Sun, Crocker, & Lillemoen, 2000); grüne Markierungen der jeweils gesammelten Chlorspezies durch die Autoren.

Im Fall des Rauchgasaerosols aus Müllverbrennungsanlagen ist – aufgrund der Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  – dieses Vorgehen jedoch nicht möglich, da es zur Reduktion von  $\text{Cl}_2$  durch  $\text{SO}_2$  kommt:



Teile des ursprünglich als  $\text{Cl}_2$  vorliegenden „Chlors“ werden somit als  $\text{HCl}$  quantifiziert und es kommt zur Verzerrung der Messung (Sun, Crocker, & Lillemoen, 2000). Dementsprechend musste eine alternative  $\text{Cl}_2$ -spezifische Methode entwickelt werden, die bei deutlich höherem  $\text{HCl}$  als  $\text{Cl}_2$  Gehalten, bei Anwesenheit der Gase  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  sowie bei erhöhter Temperatur funktioniert. Die Kondensation von  $\text{H}_2\text{O}$  während der Probenahme ist zu vermeiden, da sonst obige Reaktion abläuft und die detektierte  $\text{Cl}_2$ -Menge verfälscht wird.

Zur Unterscheidung von  $\text{HCl}$  und  $\text{Cl}_2$  in reduzierender Atmosphäre wurden deshalb unterschiedliche nasschemische und spektrometrische Analyseverfahren untersucht. Der nasschemische Einfang von  $\text{Cl}_2$  und der anschließende Nachweis mittels Indikatoren, wie z. B. DPD (DIN EN ISO 7393-2) gelingt gut für eine reine chlorhaltige Atmosphäre. Für reduzierende Atmosphäre mit Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  wurde die Chlorierung von 1,2,3-Trimethoxybenzol (TMB) durch  $\text{Cl}_2$  als alternative Methode erprobt. Diese wurde bereits von Dias et al. zum Nachweis von  $\text{HOCl}$  in wässrigen Systemen vorgestellt (Dias,

Schammel, Reber, & Sivey, 2019). Mittels GC-MS kann eine Quantifizierung des chlorierten Anteils (1-Chloro-2,4,6-Trimethoxybenzol, Cl-TMB) erfolgen. Dias et al. verwendeten Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Abtrennung der Cl-TMB Probe. Hier wurde diese Methode zur Gasprobenahme weiterentwickelt und erprobt. Dazu wurde ein Laboraufbau gemäß Abbildung 60 erstellt. Zunächst wird im Gegenstromreaktor (Fließinjektionsgenerator) durch die Reaktion von NaOCl (technische Natriumhypochloridlösung, Chlorbleichlauge, wässrige Lösung) und 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Gasgemisch aus N<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> produziert:



Das so hergestellte Gasgemisch enthält bei einer Ausbeute von 82% etwa 3000 mg/m<sup>3</sup> Cl<sub>2</sub> bei einem Fluss von 68 ml/min. Die relativ geringe Ausbeute ist auf die auf Minimalwerte gesenkten Durchflüsse der Edukte zurückzuführen. Bei einem um Faktor 10 größeren Eduktumsatz konnte eine Ausbeute von 93% beobachtet werden. Die entsprechende Quantifizierung erfolgte mittels der DPD-Methode.

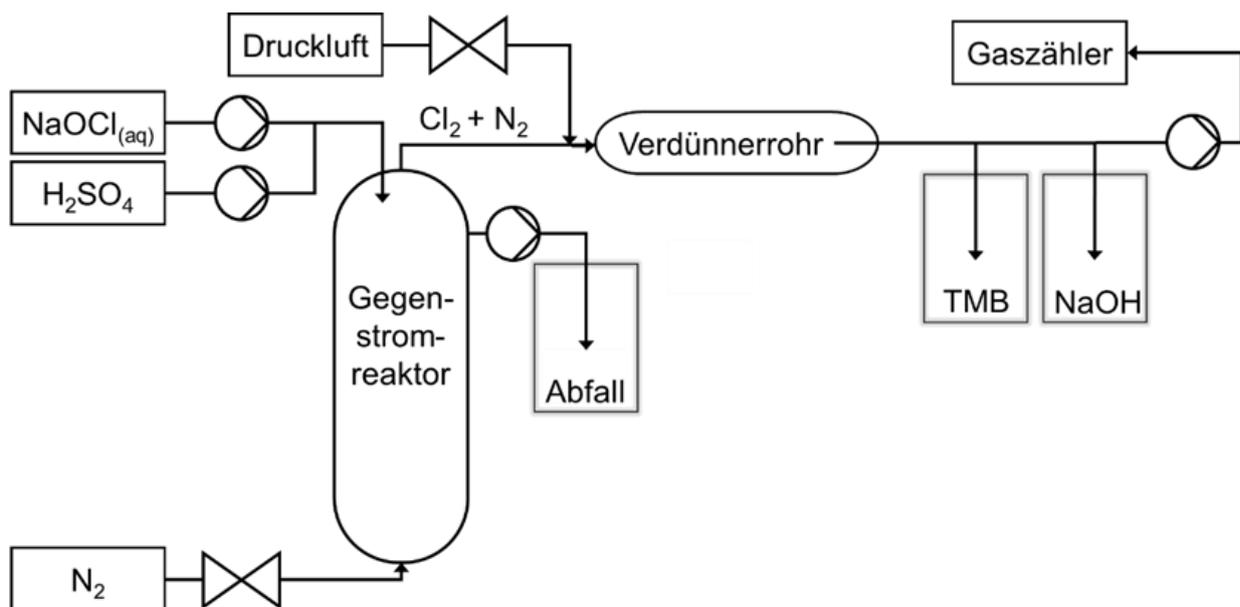


Abbildung 60: Versuchsaufbau für Laborversuche zur Evaluierung und Quantifizierung der „TMB-Methode“.

Dieses Gasgemisch wird im Verdünnerrohr mit Luft (5 bis 30 l/min) verdünnt. Aus diesem Gas (Cl<sub>2</sub>-Gehalt von 1 bis 40 mg/m<sup>3</sup>) wird ein Probenvolumen in zwei Waschflaschen abgepumpt. Die Waschflaschen enthalten eine TMB-Lösung in n-Nonan sowie 0,1 M NaOH. Letztere Waschflasche wird für die Bestimmung des Cl<sub>2</sub>-Gehalts mittels der DPD-Methode verwendet. Dabei wird die Probe mit H<sub>2</sub>O, Puffer und DPD versetzt und die Färbung der Lösung photometrisch quantifiziert und der Cl<sub>2</sub>-Gehalt durch den Abgleich mit einer Kalibrierkurve bestimmt.

Als TMB-Lösung wurden 0,1 bis 5 g/l TMB, der Keeper Eicosan  $C_{20}H_{42}$  und die internen Standards n-Tetradecan  $C_{14}H_{30}$  und Octadecan  $C_{18}H_{38}$  in n-Nonan oder n-Octan gelöst. Nach der Probenahme erfolgte die Quantifizierung mittels GC-MS. Ein exemplarisches Chromatogramm ist in Abbildung 61 gezeigt. Die entsprechende Kalibrierung wurde mithilfe der Edukte sowie kommerziell erhältlichem 1-Chloro-2,4,6-Trimethoxybenzol (Cl-TMB, ThermoFischer) in n-Nonan durchgeführt. Abbildung 62 zeigt den Effekt der Probenahme auf das gesamte Chromatogramm des Reaktionsgemisches.

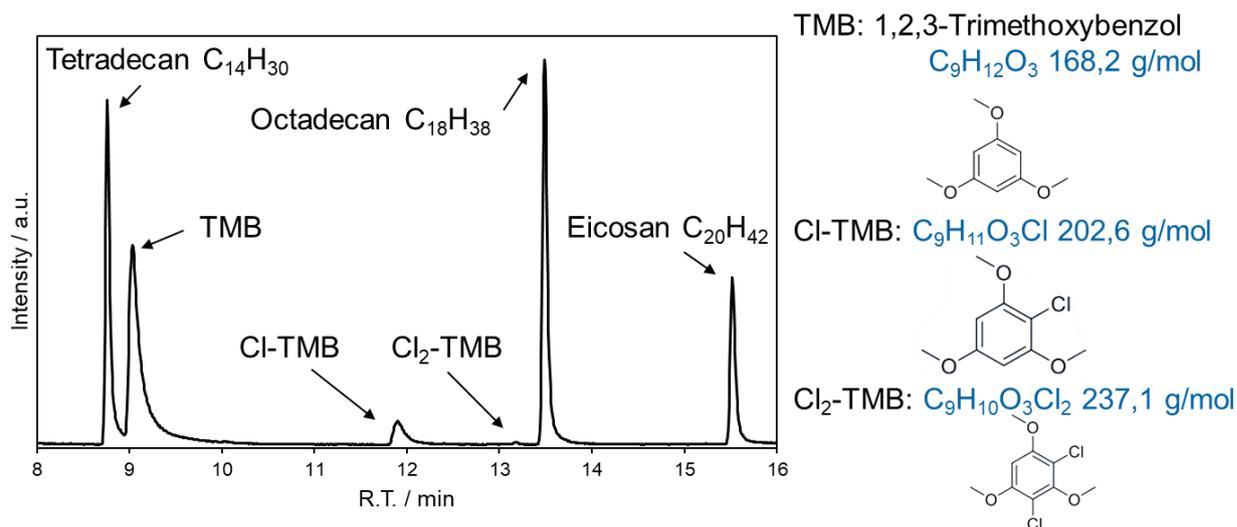


Abbildung 61: Exemplarisches Chromatogramm einer TMB-Lösung nach der Probenahme mit entsprechend markierten Peaks.

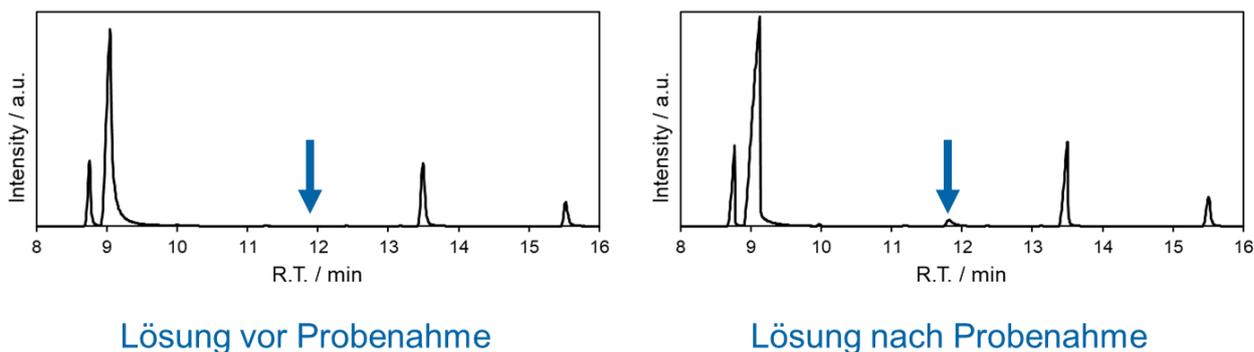


Abbildung 62: Effekt der Probenahme auf das Chromatogramm des Reaktionsgemisches für 30 min Probenahme mit  $8 \text{ mg/m}^3 \text{ Cl}_2$  aus dem Chlorgenerator mit entsprechender Markierung des Cl-TMB-Peaks.

Zusätzlich wurde die Probenahme mittels Denuderröhrchen erprobt. Dabei wurde eine Lösung aus 10 g/l TMB, 15 g/l Eicosan  $C_{20}H_{42}$ , 5 g/l n-Tetradecan  $C_{14}H_{30}$  und 5 g/l Octadecan  $C_{18}H_{38}$  in n-Heptan in die Denuderröhrchen eingebracht und diese bis zum Verdampfen der Lösung gedreht, sodass eine homogene Bedeckung der Rohrrinnenseite durch die Edukte erwartet werden konnte. Anschließend wurde das Probegas durch

diese Röhren hindurchgeleitet und durch Spülen mit n-Octan die im GC-MS analysierte Probe extrahiert. Der Einsatz der Denuderröhren ermöglicht bei der Messung im Feld, diese zu beheizen, um etwaige Kondensation von H<sub>2</sub>O zu vermeiden. Dies ist mit den oben beschriebenen TMB-Lösungen nicht möglich.

Mit der DPD-Methode war der Nachweis von Cl<sub>2</sub> in Abwesenheit von SO<sub>2</sub> quantitativ möglich. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,3 µmol/l, die Quantifizierungsgrenze bei 3 µmol/l. Somit sind Cl<sub>2</sub>-Gehalte bis zu 0,1 mg/m<sup>3</sup> bei 60-minütiger Probenahme nachweisbar.

Aus den Experimenten mit dem oben dargestellten Laboraufbau zur TMB-Methode (Abbildung 60) ergab sich eine Nachweisgrenze von 5 µmol/l und eine Quantifizierungsgrenze von 7 µmol/l. Dias et al. berichten deutlich niedrigere Werte von 0,01 µmol/l und 0,03 µmol/l (Dias, Schammel, Reber, & Sivey, 2019). Der Unterschied ist auf die Untersuchung von Gasproben anstelle von wässrigen Lösungen zurückzuführen. Demnach sind mit der TMB-Methode Cl<sub>2</sub>-Gehalte bis zu 0,05 mg/m<sup>3</sup> bei 60-minütiger Probenahme nachweisbar.

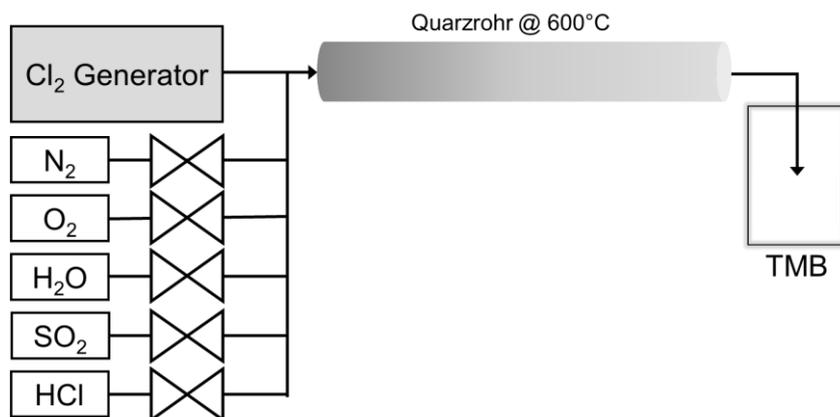


Abbildung 63: Versuchsaufbau zum Test der TMB-Methode mit simuliertem Rauchgas.

Der Cl<sub>2</sub>-Nachweis ist ebenfalls bei der Anwesenheit aller im Rauchgasaerosol der realen Anlage relevanten Gase (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HCl) möglich. Diese wurde durch Versuche mit einem simulierten Rauchgas bestätigt. Der entsprechende Versuchsaufbau ist in Abbildung 63 dargestellt. Die in Abbildung 64 gezeigten Chromatogramme bestätigen den erfolgreichen Nachweis von Cl<sub>2</sub> im simulierten Rauchgas. Der Cl-TMB-Peak verliert jedoch durch die Anwesenheit der Gase H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> an Intensität. Demnach kann in diesem Fall von erhöhten Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen ausgegangen werden – im Vergleich zu den im Laborversuch an einem Luft-N<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Gasgemisch ermittelten Werten von oben. Somit sind mit der TMB-Methode im simulierten Rauchgas Cl<sub>2</sub>-Gehalte bis

zu 0,25 mg/m<sup>3</sup> bzw. 0,5 mg/m<sup>3</sup> bei 60-minütiger Probenahme nachweisbar bzw. quantifizierbar.

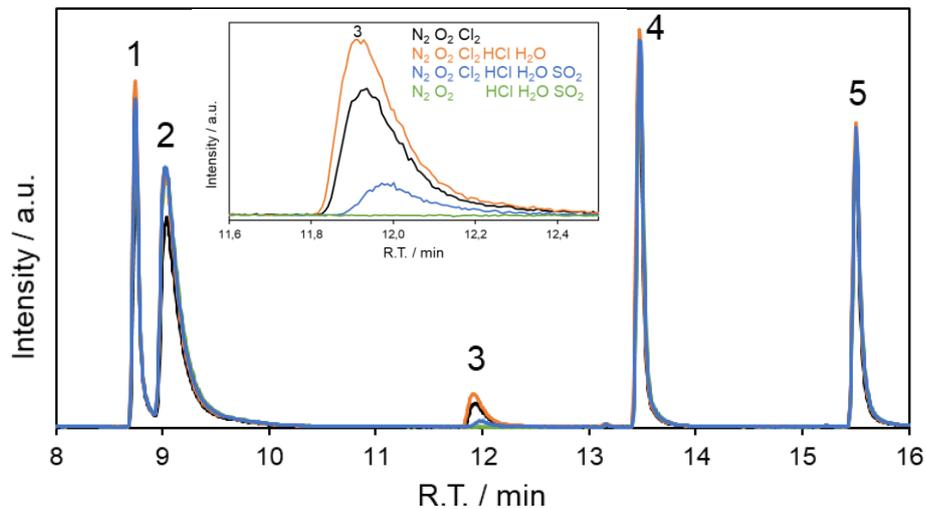
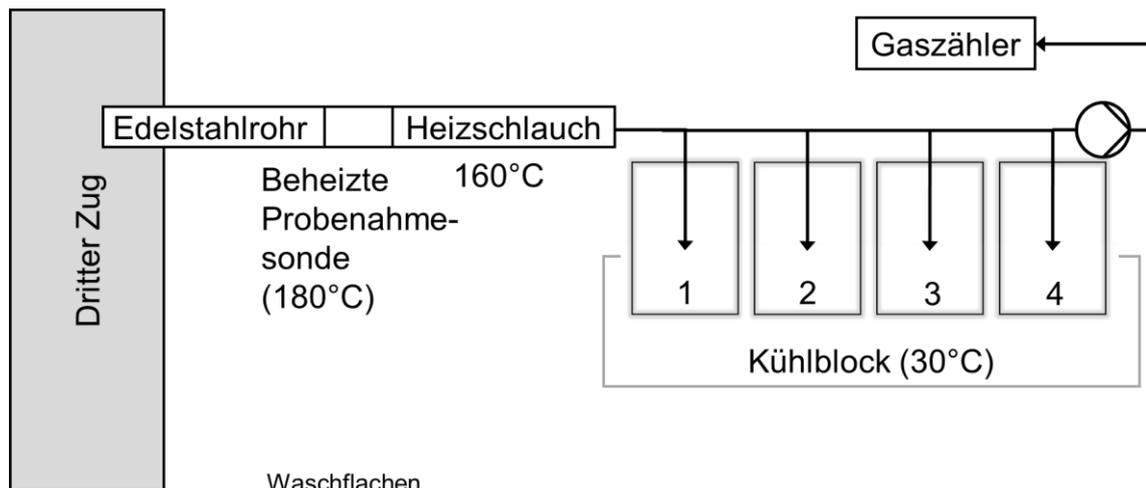


Abbildung 64: Chromatogramme bei vier verschiedenen simulierten Rauchgasatmosphären: Bei Anwesenheit von Cl<sub>2</sub> kommt es zur Chlorierung von TMB. Dies ist auch bei Anwesenheit der Gase HCl, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> der Fall. 1: C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 2: TMB, 3: Cl-TMB, 4: C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, 5: C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>.

Aufbauend auf den Laborversuchen wurde die entwickelte Methode für Gasmessungen an realen Anlagen eingesetzt. Da bei den Gasmessungen im MHKW Rosenheim 2022 mit TMB in n-Nonan trotz des wenig flüchtigen Lösemittels nennenswerte Verluste an TMB auftraten, wurde die Methode um den Zusatz des Keepers Eicosan erweitert und weiterentwickelt. In Rosenheim gelang es bei der Probenahme und Untersuchung der Gasphase mit einer Quantifizierungsgrenze von 10 mg/m<sup>3</sup> nicht, elementares Chlor im Rohgas nachzuweisen.

Bei den darauffolgenden Messungen im Feld in der Anlage MVV Gersthofen 2023 wurde der in Abbildung 65 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Auch hier konnte sowohl bei der Probenahme in Waschflaschen (TMB-Lösung) als auch mittels Denuderröhrchen (TMB als Feststoff auf Innenseite) kein Cl<sub>2</sub> im Rauchgasaerosol nachgewiesen werden. Gemäß obiger Darstellung lag hier die minimale Nachweisgrenze bei 0,2 bis 0,3 mg/m<sup>3</sup>.

Es wurde eine empfindliche, Cl<sub>2</sub>-spezifische Quantifizierungsmethode zur Bestimmung des Cl<sub>2</sub>-Gehalts im Rauchgasaerosol entwickelt. Mit dieser gelingt der Nachweis von Cl<sub>2</sub> im simulierten Rauchgas trotz der Anwesenheit von HCl, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>. Weder in der Anlage MVV Gersthofen noch im MHKW Rosenheim konnte mit dieser Methode Cl<sub>2</sub>-Gas im Rauchgasaerosol nachgewiesen werden. Der Cl<sub>2</sub>-Gehalt lag demnach unter der Quantifizierungsgrenze und somit deutlich unter 1 mg/m<sup>3</sup>, vermutlich kleiner 0,1 mg/m<sup>3</sup>.



Waschflaschen

- 1: TMB in Octan + Tetradecan, Octadecan (Interne Standards) und Eicosan (Keeper)
- 2: TMB in Octan + Tetradecan, Octadecan (Interne Standards) und Eicosan (Keeper)
- 3: Eluentenlösung für IC ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ )
- 4: Leere Waschflasche für Kondensation

Variation: Waschflasche 1 durch Denuder ersetzt, Denuder mit Fön + Heizspule auf  $> 100^\circ\text{C}$

Abbildung 65: Versuchsaufbau der Anlagenmessung in Gersthofen.

### 3.7.2 Sulfatierungskinetik von Chloridgemischen

Für die Messung des Umsatzes von Chloriden in Sulfate stehen nasschemische Analyseverfahren wie z. B. Fällungsreaktionen zur Verfügung. Des Weiteren kann mittels einer ionenselektiven Elektrode (ISE) über eine Messung der Chloridionenkonzentration im Waschwasser auf die ablaufende Sulfatierungsreaktion zurückgeschlossen werden. Bislang wurde die Sulfatierung mit reinen Salzen untersucht und quantifiziert. In diesem Arbeitspaket wird an Gemischen aus  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  geprüft, ob die Sulfatierung hier verlangsamt oder beschleunigt wird. Relevant dürften hier vor allem Gemische im Bereich des Eutektikums sein, da dort der Schmelzpunkt deutlich erniedrigt ist.

In den Laborexperimenten wurde bislang die Reaktionskinetik der unterschiedlichen Chloride im Einzelnen untersucht. Eine Bereitstellung von Chloridgemischen auf den Stahlproben wurde in weiteren Experimenten untersucht. Hierbei wurden binäre und ternäre Gemische von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  auf Stahlproben aufgebracht.

Gegenüber reinen Chloriden auf Stahl, wurden in den bei  $600^\circ\text{C}$  über 4 h durchgeführten Experimenten für alle Gemische eine deutliche Steigerung des Korrosionsangriffs bei gleichzeitiger Steigerung des Chloridumsatzes beobachtet, da für alle Gemische außer  $\text{NaCl-KCl}$  die eutektische Schmelztemperatur überschritten wurde.

### **3.7.3 Einfluss des SO<sub>2</sub>-Partialdrucks**

Die Abhängigkeit des SO<sub>2</sub>-Partialdrucks auf die Geschwindigkeit der Sulfatierungsreaktion und damit der Chlorfreisetzung aus Chloridpartikeln sollte im Rahmen systematischer Laborversuche untersucht werden. In Laborexperimenten wurde dazu die Abhängigkeit der Sulfatierungsreaktion vom SO<sub>2</sub>-Partialdruck bei unterschiedlichen Temperaturen, Versuchszeiten und Partikelgrößen bestimmt. Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1 Vol.-% SO<sub>2</sub>. Eine Erhöhung des Partialdrucks an SO<sub>2</sub> führte zu einer schnelleren Chlorfreisetzung und Stahlabzehrung durch Sulfatierung.

Der SO<sub>2</sub>-Partialdruck im Reaktionsgas ist eine Kenngröße, welche sich ebenfalls auf die Kinetik der Reaktionen auswirkt. Eine Erhöhung des SO<sub>2</sub>-Gehalts in der Gasatmosphäre der Laborversuche führt zu einer linearen Zunahme des Umwandlungsgrad des Chlorids. Für eine Variation des Partialdrucks im Bereich 0 bis 1 Vol.-% ergibt sich eine lineare Umsatzsteigerung von 0 bis zu knapp 30 % des einen Gramms Kaliumchlorid zu Kaliumsulfat bei 600°C in vier Stunden. Abbildung 66 zeigt die Umsatzbestimmung anhand von Cl<sup>-</sup>-Ionen im Waschwasser mittels ionenselektiver Elektrode sowie den gravimetrisch bestimmten Sulfatanteil des Reaktionsprodukts mittels BaCl<sub>2</sub>-Fällungsreaktion. Die Werte der ISE liegen hierbei etwas über denen der Fällung. Für die ISE-Messwerte erfolgen Fehlerkorrekturen. Aufgrund einer Alterung der ISE könnte eine Überkorrektur der Messwerte die Abweichungen erklären. Auch durch anteilig freigesetztes Cl<sub>2</sub>, welches in den Waschflaschen gemeinsam mit SO<sub>2</sub> zu zusätzlichem Cl<sup>-</sup> reduziert worden ist, ergäbe sich ein zusätzlicher Cl-Gehalt. Hingegen kann das am Stahl eingebundene Chlor, welches sich aus einer Differenz von Fällungsreaktion zu Cl<sup>-</sup>-Nachweis ergeben würde, nicht nachgewiesen werden. Hierfür müsste mehr Fällungsprodukt als Cl<sup>-</sup> gemessen werden. Möglicherweise sind diese Chlormengen viel zu gering.

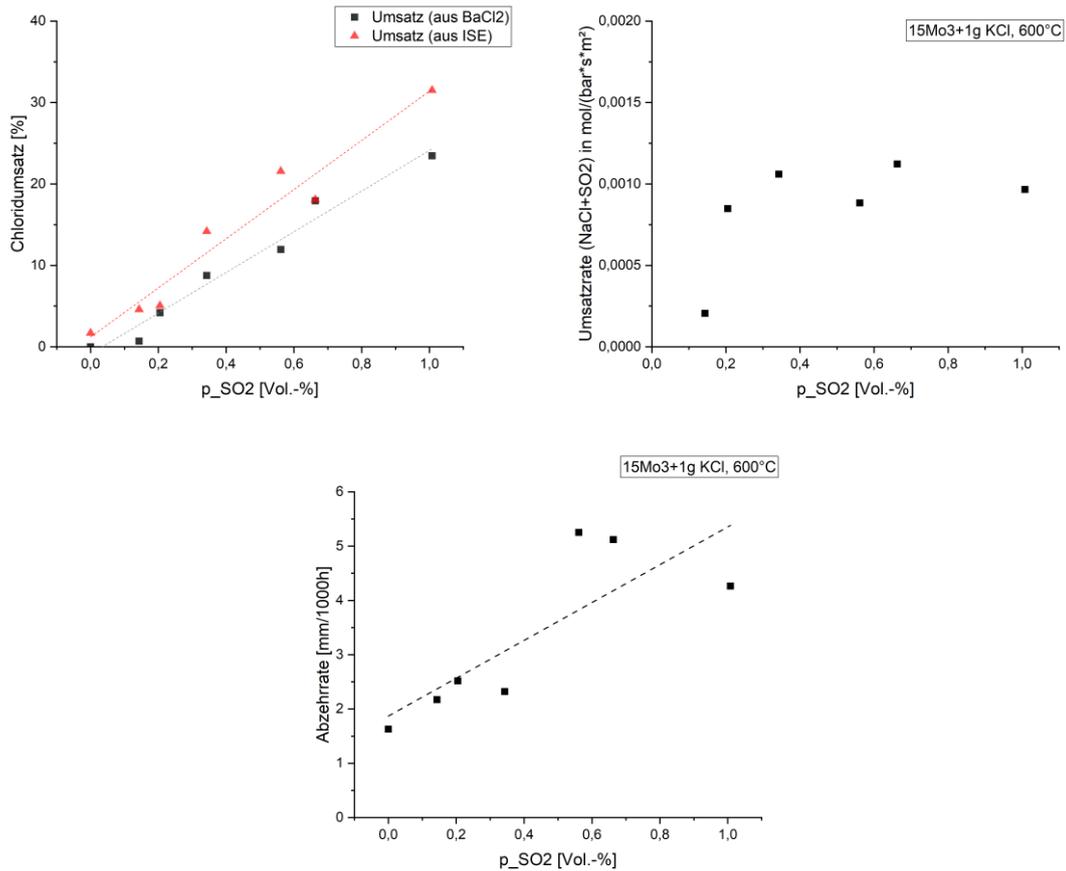


Abbildung 66: Variation des SO<sub>2</sub>-Partialdrucks für den Umsatz des Salzes in Prozent (a), die Umsatzrate von 15Mo<sub>3</sub> mit 1 g KCl unter voller Atmosphäre (b) und die Abzehrung des Stahls (c)

Für die Abzehrung ergibt sich ein Anstieg des Massenverlustes bedingt durch eine erhöhte Chlorfreisetzung bei gesteigertem Partialdruck SO<sub>2</sub>. Für die Umsatzrate ergibt sich, außer bei sehr niedrigem Partialdruck, was an der limitierten Regelbarkeit des Durchflussreglers in diesem Bereich liegen könnte, ein Wert um 0,001 mol bar<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>. Dieser liegt damit in sehr guter Übereinstimmung zu den bestimmten Umsatzraten von reinem Salz mit Stahl aus den vorherigen Absätzen. Auf die Freisetzung des Chlors kann somit über eine Variation des für die Reaktion angebotenen Gehalts an Schwefeldioxid linear Einfluss genommen werden. Für die Sulfatierungszeit eines chlorhaltigen Partikels bedeutet dies, dass wenn der SO<sub>2</sub>- Partialdruck halbiert wird, so verdoppelt sich die Zeit bis zur vollständigen Umsetzung. Bei dem oben genannten Zahlenbeispiel käme man somit auf eine Sulfatierungszeit von über zehn Stunden. Damit könnte das genannte Partikel nicht länger vollständig innerhalb der Abreinigungszyklen, welche meist unterhalb von zehn Stunden liegen, umgesetzt werden. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit der

Abreinigung von bis dahin nicht freigesetztem chlorhaltigen Material aus dem Belag in die Asche.

### **3.7.4 Einfluss von Additivmaterialien**

Um die Wirkung der Einzelkomponenten und ihr Zusammenspiel quantitativ zu beschreiben, wurden verschiedene dieser Einzelkomponenten sowie Elementverbindungen in Laborexperimenten mit Chloriden vermischt, um deren Einfluss auf die Sulfatierungsreaktion und damit die Chlorfreisetzung und den Korrosionsangriff am Stahl zu untersuchen. Im Labormaßstab kann im Detail und unabhängig voneinander die Alkalisorption durch Tonmineralien, sowie die Entschwefelung des Rauchgases mittels Calciumverbindungen untersucht werden. Für schwefelhaltige Additive kann eine mögliche Sulfatierung in der Flugphase der Partikel untersucht werden

#### Ergebnisse der Laborversuche: Schwefeladditive

Ein selbstentwickelter Laboraufbau zur Erzeugung kleinster Chloridpartikel mittels Querstromzerstäuber wurde zur gezielten Ermittlung der Sulfatierungskinetik schwefelhaltiger Additive verwendet. Die maßgebliche Fragestellung war, ob eine (anteilige) Sulfatierung in der Flugphase der Partikel (<15 s) erfolgen kann oder ob durch eine teilweise Sulfatierung der Partikel ein Einfluss auf die Anhaftung der Partikel besteht. Da bei Experimenten mit katalytischer Umwandlung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ , wie sie mit Experimenten mittels Zugabe von Stahlwolle ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in den schwefeldioxidhaltigen Gasstrom durchgeführt wurden, keine Aussage über den Umwandlungsgrad und damit dem erhaltenen  $\text{SO}_3$ -Anteil gemacht werden kann, sind weitere Experimente unter reinem  $\text{SO}_3$  durchgeführt worden. Dies erfolgte mittels Eindüsung einer wässrigen Lösung von Eisen- oder auch Ammoniumsulfat. Dieses zersetzt sich bei erhöhten Temperaturen unter Freisetzung von  $\text{SO}_3$ .

Für ansteigende reine  $\text{SO}_2$  Gehalte im Rauchgas von zwischen 0,06 und 0,68 Vol.-% konnte nur für die höchsten Schwefeldioxidgehalte eine anteilige Sulfatierung der Partikel ab einer Versuchszeit von 5 min mittels EDX detektiert werden. Dies zeigt bereits, dass selbst die Sulfatierung der feinsten Partikel unter den eingestellten Bedingungen nicht in der Flugphase, sondern erst nach Deposition auf dem Substrat erfolgt.

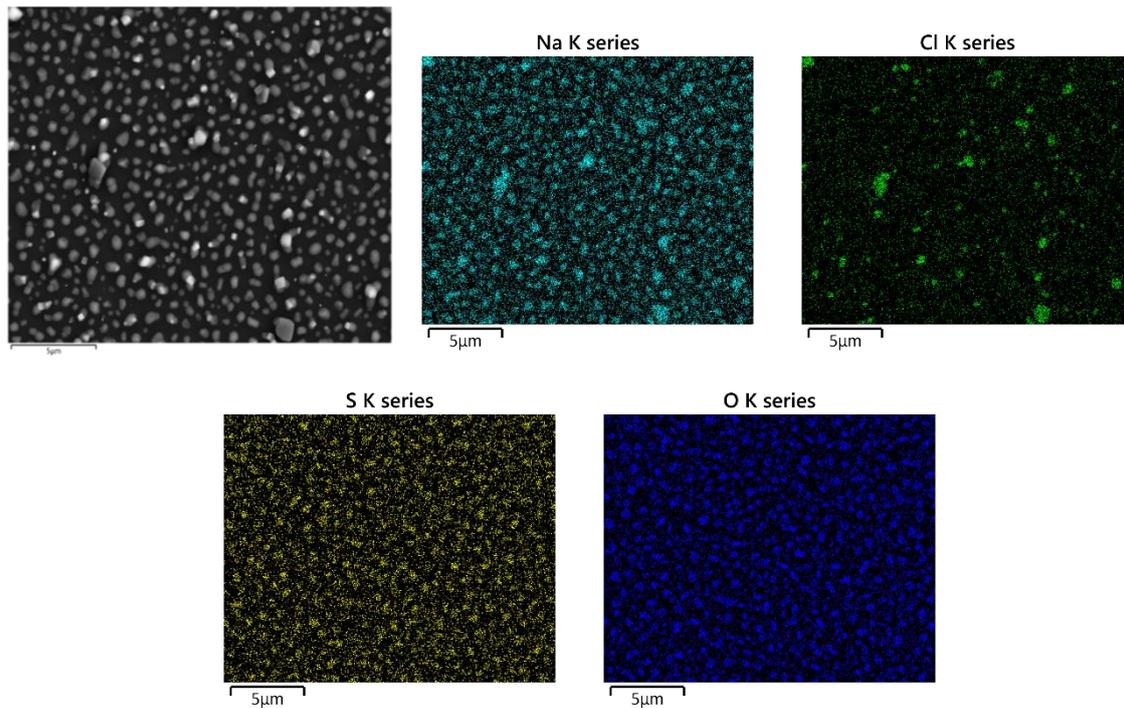


Abbildung 67: deponierte NaCl-Partikel nach fünf Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.-%) bei 600°C

Tabelle 7: Elementzusammensetzung der Partikel nach fünf Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.-%) bei 600°C

Element	O	Na	Cl	S
At.-%	58,49	26,73	4,75	10,03

Für die höchsten SO<sub>2</sub>-Gehalte konnte nach 10 min eine vollständige Sulfatierung der vorliegenden Partikel beobachtet werden. Man erkennt ein Abrunden der zuvor kubischen NaCl-Partikel, welche anschließend vollständig als Natriumsulfat vorliegen. Für die katalytische Erzeugung von anteilig SO<sub>3</sub> wurden Laborexperimente durchgeführt, wobei Eisenoxid in Form oxidiertes Stahlwolle als Katalysator für die Umwandlung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> in den Gasstrom eingebracht wurde. Hierdurch konnte bereits nach 1,5 min eine anteilige Sulfatierung der Chloridpartikel erreicht werden, die nach 5 min vollständig abgeschlossen war.

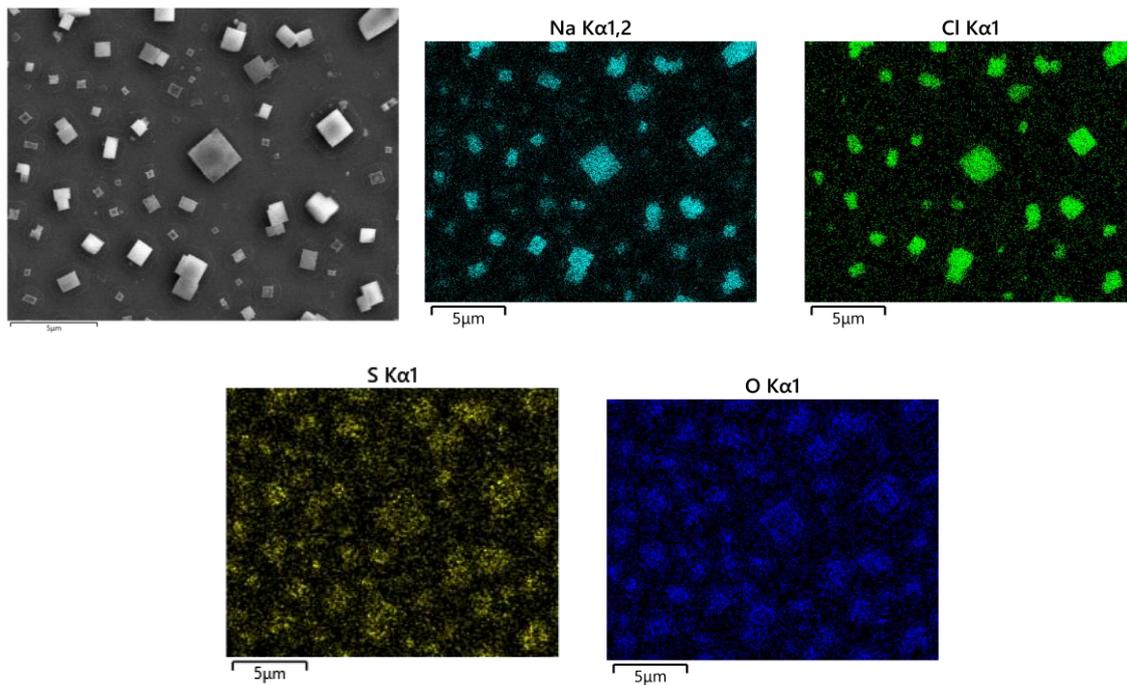


Abbildung 68: Sulfatierung von NaCl-Partikeln nach 1,5 Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (2 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%), sowie anteilig SO<sub>3</sub> durch Eisenoxidkatalysator, bei 600°C

Tabelle 8: Elementzusammensetzung der Partikel nach 1,5 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (2 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.-%) sowie anteilig SO<sub>3</sub> durch Eisenoxidkatalysator, bei 600°C

Element	O	Na	Cl	S
At.-%	36,27	35,77	23,77	4,19

Für 100 ppmv SO<sub>3</sub> (aus Ammoniumsulfat) erhält man bei einer Temperatur von 600°C für zuvor abgeschiedenen NaCl-Partikel bereits nach 4 min einen Sulfatierungsgrad von 20 %. Wiederum zeigt sich, dass bevorzugt die kleineren Partikel aufgrund ihrer schnelleren Reaktion als Sulfate vorliegen, während die größeren Partikel(-Agglomerate) noch als Chloride vorhanden sind. Die Laborergebnisse zeigen, dass unter SO<sub>3</sub> eine Sulfatierungsreaktion zwar sehr viel schneller ablaufen kann, aber die Sulfatierungsreaktion und damit die Chlorfreisetzung dennoch maßgeblich nach Deposition der Partikel stattfindet. Damit sind schwefelhaltige Additive für die Bedingungen in einer Müllverbrennungsanlage wohl nur bedingt geeignet.

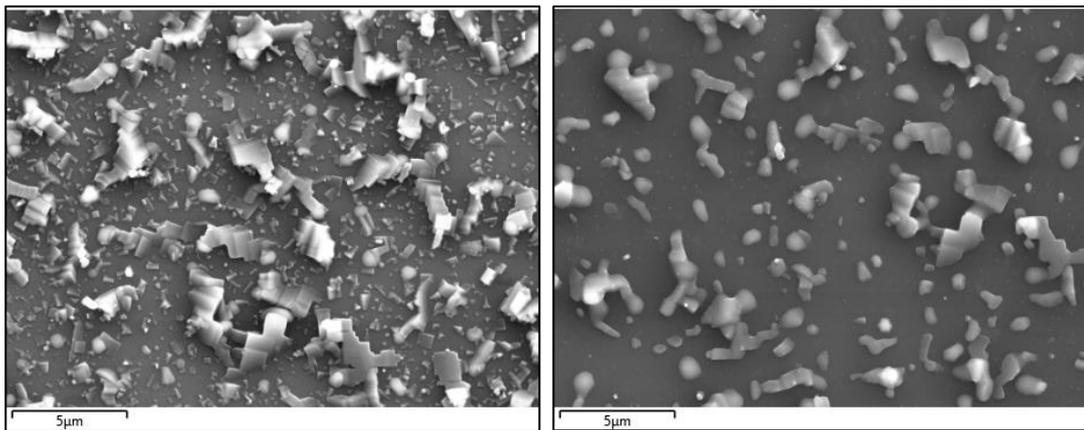


Abbildung 69: REM-Aufnahmen a) Abscheidung NaCl-Partikel unter N<sub>2</sub> mittels Zerstäuber auf Si-Substrat bei 600°C; b) Partikel nach 4 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und SO<sub>3</sub> (100 ppmv, aus Ammoniumsulfat), bei 600°C

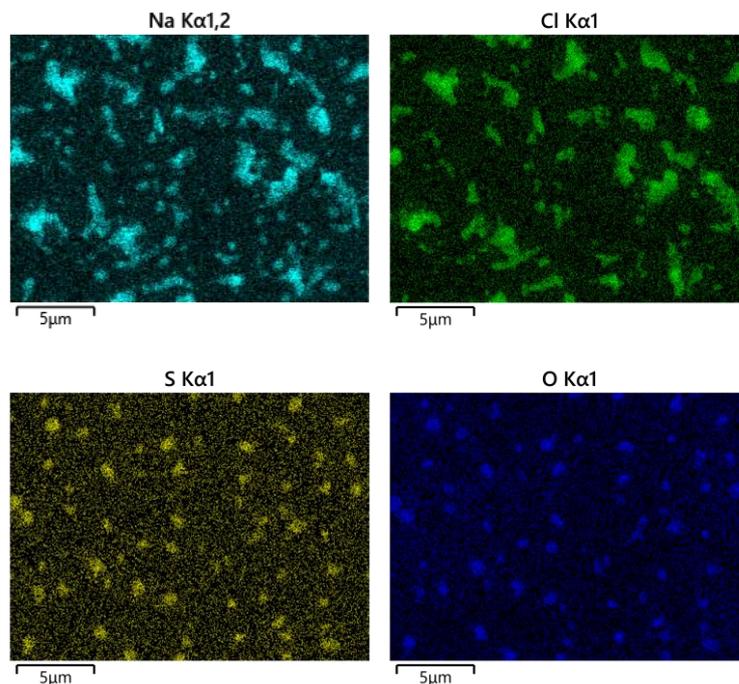


Abbildung 70: EDX-Mapping der Partikel aus Abbildung 69 b) nach 4 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und SO<sub>3</sub> (100 ppmv, aus Ammoniumsulfat), bei 600°C

### Tonmineralhaltige Additive

In Laborexperimenten wurde der Einfluss des Tonminerals Kaolin auf die Einbindung von Alkalikationen, die Sulfatierungsreaktion sowie die resultierende Korrosion untersucht. Das Schichtsilikat Kaolin zeigt eine Reaktion mit den Alkalichloriden NaCl oder KCl zu einem Gerüstsilikat unter Freisetzung des Chlors in wasserhaltiger Atmosphäre als HCl. Um ausschließlich die Reaktion des Kations mit dem Tonmineral zu betrachten, wurde für ein

Feststoffgemisch aus NaCl und Kaolin eine Zeitreihe von Experimenten in einer Gasatmosphäre ohne SO<sub>2</sub>, d. h. ohne ablaufende Sulfatierungsreaktion, durchgeführt (Abbildung 71). Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt mit der ISE in den Waschflaschen unter Nachweis des bei der Reaktion freigesetzten HCl. Bis zu einer Zeit von zehn Stunden ergab sich bei 600°C eine lineare Zunahme des Chloridumsatzes. Bis zu einer Zeit von 24 Stunden wird der weitere Umsatz weniger. Ein hoher Einbindungsgrad führt offensichtlich zur Verlangsamung der Reaktion, weshalb man oberhalb von zehn Stunden ein Abflachen im Umsatz beobachtet. Die Reaktion zwischen den Festphasen NaCl und Kaolin erfolgt bei 600°C im Bereich von Stunden.

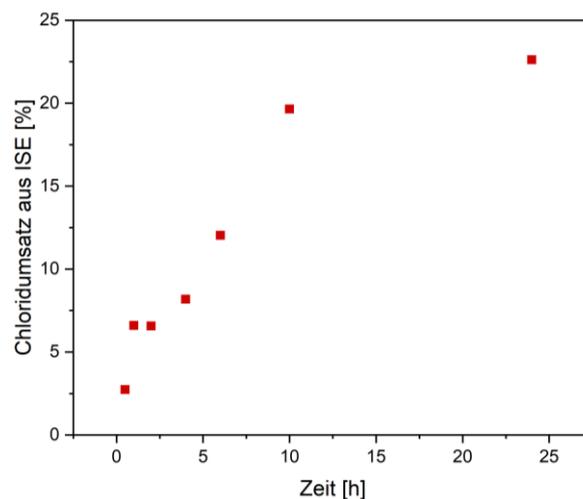


Abbildung 71: Zeitreihe Absorptionskinetik NaCl + Kaolin, Atmosphäre [N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O], 600°C, Umsatz bestimmt aus HCl-Freisetzung mittels ISE

Nach Auswaschen des verbleibenden NaCl wird das getrocknete Reaktionsprodukt mittels EDX-Analyse und Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Anhand der Stöchiometrie von Aluminium zu Silizium von 1:1, kann eine Bildung von Nephelin (Na,K)[AlSiO<sub>4</sub>] angenommen und somit die Bildung des Feldspats Albit (Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]) ausgeschlossen werden (Tabelle 9). Wie in der Literatur beschrieben ist Nephelin gegenüber Karnegit die bei hohen Temperaturen thermodynamisch bevorzugte Form (Punjak, Uberoi, & Shadman, High-temperature Adsorption of Alkali Vapors on Solid Sorbents, 1989). Die Bildung von Nephelin bei der Reaktion von Kaolinit mit NaCl konnte mittels Pulverröntgendiffraktometrie bestätigt werden. In den Diffraktogrammen aus Abbildung 72 lässt sich eine Veränderung der Röntgenreflexe des reinen Kaolins gegenüber der Röntgen-Messung der Reaktionsprodukts aus Kaolin mit NaCl erkennen. Eine Zuordnung der Reflexe zu Nephelin ist möglich. Die nicht zugeordneten Reflexe weisen auf die Existenz weiterer Phasen im Reaktionsprodukt hin.

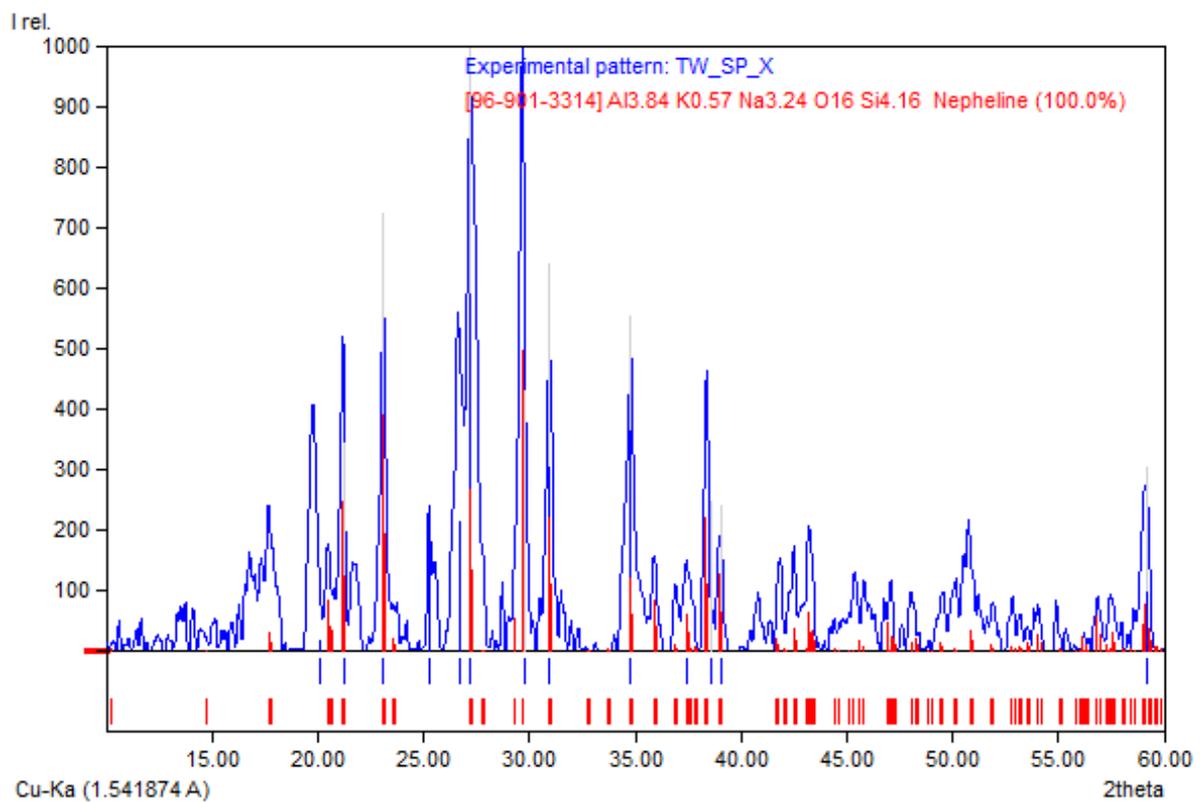
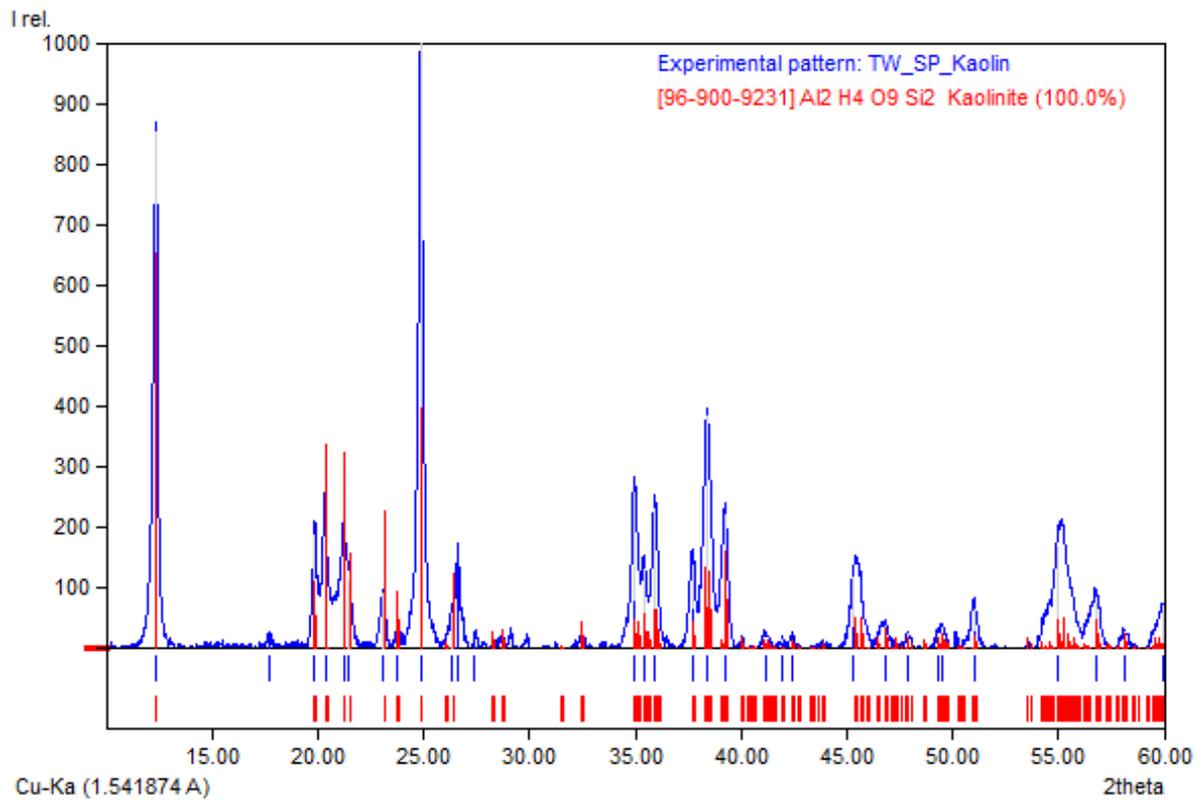


Abbildung 72: Pulverröntgendiffraktogramme in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 10-60° 2theta, (a) Kaolin unbehandelt, (b) Reaktionsprodukt Kaolin + NaCl (600°C, 24h, [N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O]), ausgewaschen und abfiltriert

Aus der Stöchiometrie von Na zu Al bzw. Si und der Annahme von Nephelin (Na,K)[Al-SiO<sub>4</sub>] als Reaktionsprodukt ergibt sich ein Einbindungsgrad des Natriums in die Aluminosilikatstruktur von rund 81% nach 24h (Tabelle 9).

**Tabelle 9: EDX-Elementzusammensetzung Reaktionsprodukt Kaolin + NaCl (600°C, 24h, [N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O]), ausgewaschen und abfiltriert**

Element	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe
Mas.-%	44,4	13,4	18,6	20,9	1,4	0,5	0,8
At.-%	57,2	12,0	14,2	15,3	0,7	0,2	0,3

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 700°C erhält man bereits nach zwei Stunden einen Einbindungsgrad von 94 %, nach einer Stunde 90 % und nach 30 Minuten noch 74 %. Hieraus zeigt sich, dass eine erhöhte Temperatur eine schnellere Reaktion der Kationen mit Kaolin bedingt. Allerdings gibt es für diese Reaktion ein Temperaturoptimum. Oberhalb einer gewissen Temperatur wird die Aufnahmefähigkeit dann wieder geringer (Tran, 2005). Für die Reaktion von Kaolin mit gasförmigen Alkalichloriden (bei höheren Temperaturen) kann eine schnellere Reaktion angenommen werden.

Um den Einfluss des Tonminerals auf die Sulfatierungsreaktion zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, in welchen Kaolin vermischt mit Chlorid auf Stahl aufgebracht wurde. Die Versuche wurden in SO<sub>2</sub> haltiger Atmosphäre gemacht. Somit ergibt sich ein Chloridumsatz zum einen aus Cl-Freisetzung durch Sulfatierung. Ein zusätzlicher Anteil ergibt sich als HCl aus der Reaktion der Alkalikationen mit Kaolin. Für die Alkalichloride beobachtet man eine Steigerung der Umsatzrate bei Kaolinzugabe. Gleichzeitig ergibt sich eine Korrosionsreduktion.

Die Laborexperimente zeigen, dass für eine hinreichende Alkalieneinbindung eine Durchmischung nötig ist. Die Experimente von NaCl auf Stahl mit Kaolin (Abbildung 73 links) mit geschichtetem Lagenaufbau (layered) zeigen keine Umsatzerhöhung. Bei der Schichtung Stahl-NaCl-Kaolin, das heißt mit direktem Kontakt vom Salz zum Stahl, bleibt die Korrosion hoch. Die Schichtfolge Stahl-Kaolin-Salz bedingt durch die räumliche Trennung von Salz zu Stahl eine Korrosionsreduktion. Ein gesteigerter Kaolinzusatz von 0,1 zu 0,4 g führt zu einer weiteren Umsatzsteigerung. Diese ergibt sich in wasserhaltiger Atmosphäre im gleichen Maße wie in wasserfreier. Der Zusatz von Eisenoxid ergibt, bedingt durch die katalytische Wirkung auf die Sulfatierungsreaktion, zusätzlich gesteigerte Umsatzraten, die Korrosion bleibt dabei vergleichbar gering. Es kann gezeigt werden, dass

die rein durch die Reaktion von Alkalichloriden mit Kaolin freigesetzte HCl-Menge nicht alleinig den Anstieg der Sulfatierungsrate erklären kann. Es ergibt sich folglich ein zusätzlicher katalytischer Einfluss auf die Sulfatierungsreaktion bereits durch das Kaolin. Bei einer Substitution von Kaolin mit  $\text{SiO}_2$  wird die Umsatzrate nicht weiter erhöht. Hintergrund dieses Experiments war die in der Literatur beschriebene These einer gesteigerten Reaktivität bei erhöhtem Siliziumanteil (Müller, 2008). Dieser muss dabei aber offensichtlich im Schichtsilikat enthalten sein. Ein weiterer Zusatz von 0,4 g  $\text{SiO}_2$  zum Kaolin ergibt keine zusätzliche Erhöhung des Umsatzes. Bei einer vermischten Zugabe zum Salz zeigt sich für alle Zusätze eine Korrosionsreduktion im gleichen Maße.

Bei einer Zugabe von reinem  $\text{SiO}_2$  zu NaCl auf Stahl (Abbildung 73 rechts) erhält man eine gewisse Umsatzsteigerung gegenüber reinem NaCl. Hierfür könnte entweder ein katalytischer Effekt auf die Sulfatierungsreaktion oder die HCl-Freisetzung durch eine Reaktion mit den Alkalien verantwortlich sein. Die Korrosion ist etwas reduziert gegenüber reinem NaCl auf Stahl. Experimente mit reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen keinen Einfluss auf die Umsatzrate im Vergleich zu reinem NaCl, so dass ausgeschlossen werden kann, dass für die HCl-Freisetzung lediglich ein Oberflächeneffekt verantwortlich ist (Abbildung 73 rechts). Die Korrosion ist gegenüber reinem NaCl auf Stahl etwas erhöht, was möglicherweise auf einen längeren Verbleib von Chlor am Stahl bedingt durch die Aluminiumoxidschicht erklärt werden könnte.

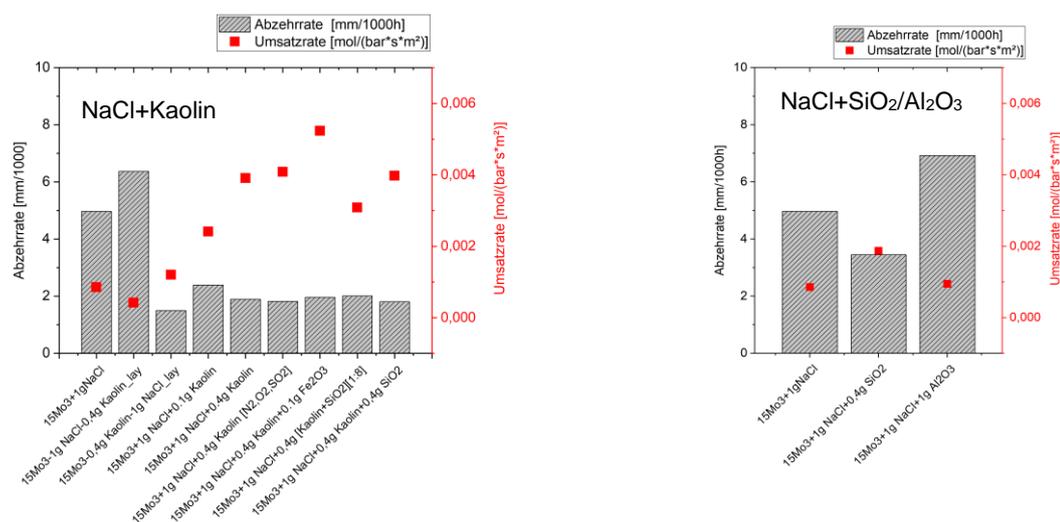


Abbildung 73: Laborexperimente mit Stahl + NaCl und Zugabe von Kaolin (links) oder  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rechts) bei  $600^\circ\text{C}$  für 4h,  $[\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2]$  (wenn nicht anders angegeben)

Für die in Abbildung 74 dargestellten Experimente mit dem Alkalichlorid KCl ergeben sich vergleichbare Effekte wie bei NaCl. Bei Kaolinzugabe erhält man einen gesteigerten Umsatz durch HCl-Freisetzung. Gleichzeitig ist die Korrosion reduziert. Außerdem scheint der Wassergehalt in der Atmosphäre einen Einfluss auf die Reaktion zu haben, welcher noch im Detail untersucht werden muss. Es ergibt sich kein einheitlicher Trend bei einer Variation von Wasser zwischen 2 über 9 bis 14 Vol.-%. Der geschichtete Lagenaufbau (lay.) zeigt, dass für eine Reaktion eine gute Durchmischung nötig ist. Die Korrosion ist aufgrund der Schichtung von Stahl-Kaolin-KCl am geringsten, da kein Chlorid unmittelbar am Stahl liegt. In einem weiteren Versuch wird Metakaolin (dehydroxyliertes Kaolin, für >2h bei 600°C im Ofen vorbehandelt) mit KCl auf Stahl gegeben. Aufgrund der fehlenden Hydroxy-Gruppen ergibt sich offensichtlich eine reduzierte Reaktion, die Umsatzrate ist nicht erhöht. Eine Korrosionsreduktion ist dennoch zu beobachten.

Abbildung 74 zeigt auf der rechten Seite die Experimente von Kaolin mit CaCl<sub>2</sub> auf Stahl. Das Element Calcium wird (im untersuchten Temperaturbereich von 600°C) offensichtlich nicht in Kaolin eingelagert. Es wird kein zusätzliches Chlor freigesetzt, die Umsatzrate bleibt annähernd gleich. Für Calciumchlorid beobachtet man hingegen eine gewisse Steigerung der Korrosion. Für Calciumchlorid gelten die beobachteten Effekte einer Umsatzsteigerung verbunden mit einer Korrosionsreduktion offensichtlich nicht.

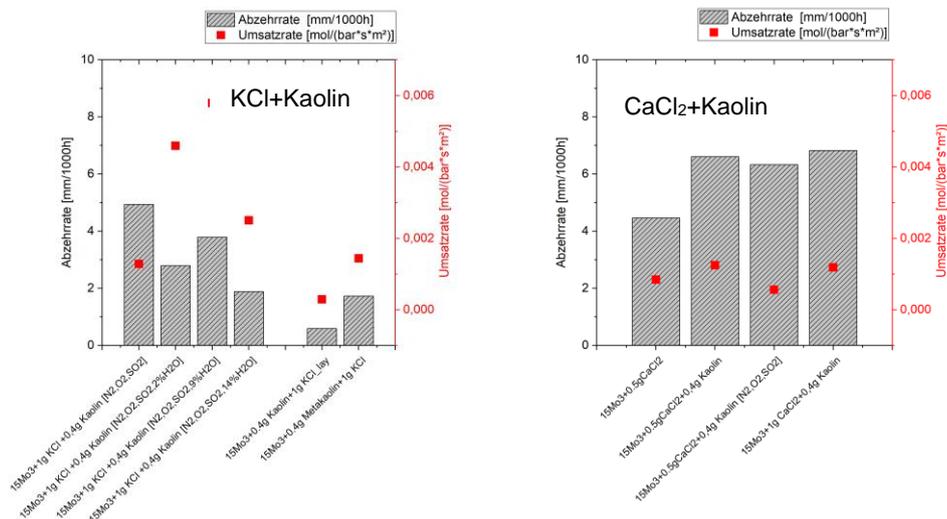


Abbildung 74: Laborexperimente mit Stahl + KCl (links) oder Stahl + CaCl<sub>2</sub> (rechts) und Zugabe von Kaolin bei 600°C für 4h

Die Korrosion ist hingegen bei Zugabe des Kaolins zu den Alkalisalzen in allen Fällen reduziert (Abbildung 73, Abbildung 74). Möglicherweise liegt das freigesetzte Chlor ausschließlich als HCl vor, welches weniger korrosiv ist. Denkbar ist auch, dass die Korrosion

mit der Freisetzungsgeschwindigkeit zusammenhängt, wobei eine sehr schnelle Freisetzung offensichtlich zu einer geringeren Abzehrung führt. Ein weiterer Einfluss könnte durch die Erhöhung des Schmelzpunktes des entstehenden Chlorid-Sulfat-Gemisches erfolgen. Durch die Zugabe von Kaolin wird dieser erhöht, sodass es nicht zur Ausbildung von schmelzflüssigen Phasen kommt, was einen geringeren Korrosionsangriff bedingt.

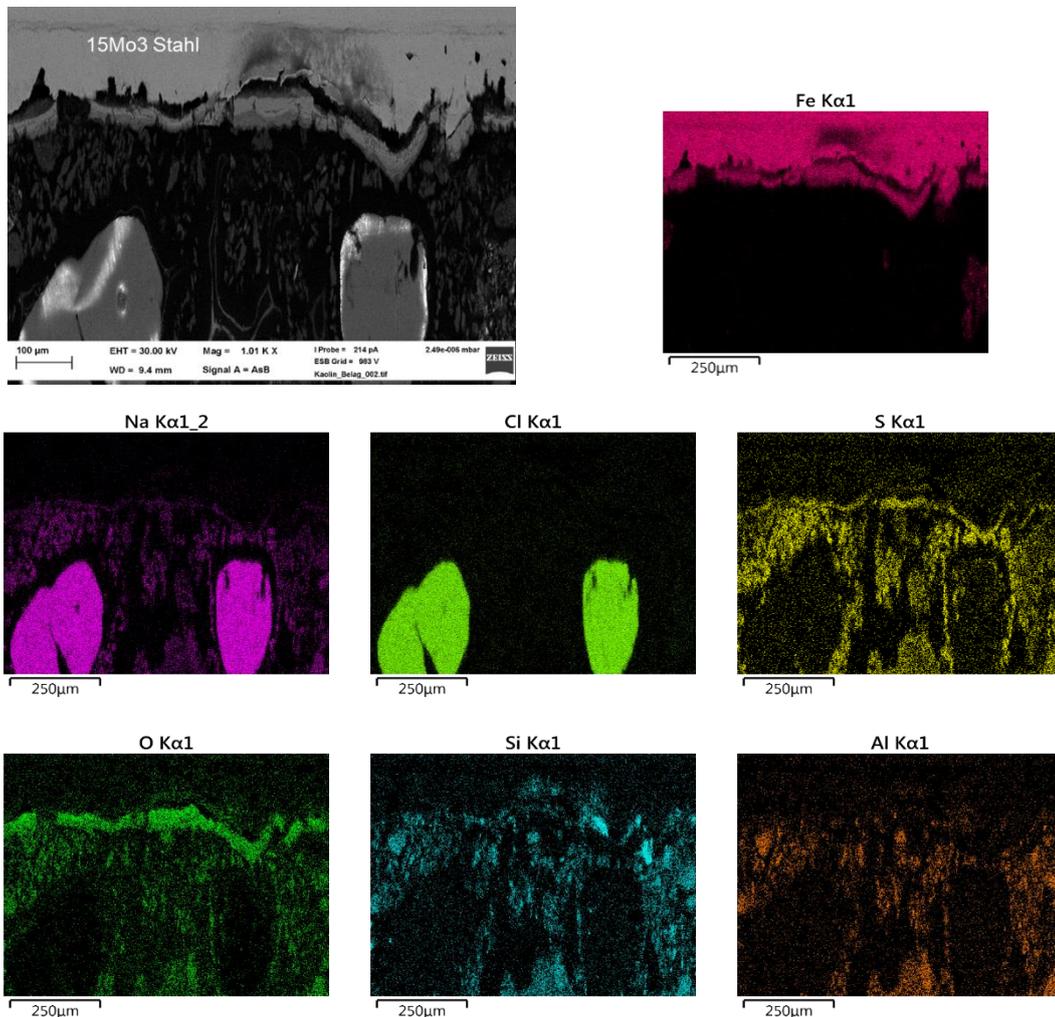


Abbildung 75: BSE- und EDX-Aufnahmen zum Laborexperiment Stahl + NaCl + Kaolin, 600°C, 4h

Die REM-Aufnahme (Abbildung 75) zeigt im oberen Bildausschnitt die Stahlprobe, darunter den Belag aus NaCl-Partikel (durchschnittliche Partikelgröße 200µm) vermisch mit feinem Kaolin (Al und Si). Die NaCl-Partikel weisen eine schwefelhaltige Hülle auf, was auf durch Sulfatierung entstehendes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinweist. Weiterer Schwefel findet sich in einer äußeren Schicht am Stahl, woran sich eine darunterliegende Eisenoxidschicht anschließt. Chlor befindet sich außer im NaCl weder im Belag noch am Stahl, d. h. freigesetztes Chlor entweicht offensichtlich nach außen und gelangt nicht an den Stahlwerkstoff. Hingegen tritt Natrium außerdem fein verteilt im Belag auf. Hier kann es entweder

durch Reaktion mit dem Tonmineral neben Al und Si auftreten, jedoch befindet sich ebenfalls Schwefel in der feinen Belagsstruktur, welcher mit Natrium zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  reagiert. Eine genaue Zuordnung des Reaktionspartners für Natrium gelingt im EDX nicht. Deshalb wurde in einem weiteren Laborexperiment mit gleichen Parametern das Reaktionsprodukt anschließend in Wasser aufgelöst und abfiltriert. Hierdurch können die wasserlöslichen Bestandteile wie Natriumchlorid und -sulfat herausgelöst werden. Das verbleibende Reaktionsprodukt wurde getrocknet und mittels EDX auf seine Zusammensetzung untersucht. Durch das Auswaschen kann das Chlorid und Sulfat vollständig entfernt werden. Es verbleibt jedoch Natrium in der Aluminiumsilikat Struktur wasserunlöslich eingebunden. Nimmt man als Reaktionsprodukt wiederum die Bildung von Nephelin an, so ergibt sich aus der Stöchiometrie eine Beladung des Tonminerals mit Natrium um rund 45 % im Experiment von  $600^\circ\text{C}$  in vier Stunden (Tabelle 10), im Vergleich zu 81 % bei 24 Stunden in der Atmosphäre aus  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (Tabelle 9). Die Laborexperimente zeigen, dass neben der Sulfatierungsreaktion auch eine Reaktion der Alkalien mit Kaolin zu einem Gerüstsilikat erfolgt. Diese setzt  $\text{HCl}$  frei, welches offensichtlich aber nicht zu einer erhöhten Korrosion führt. Für den Mechanismus in einer Anlage ist besonders eine Reaktion in der Flugphase vorteilhaft. Hierdurch könnten die Alkalien für eine Bildung von Alkalichloriden reduziert werden.

**Tabelle 10: EDX-Elementzusammensetzung Reaktionsprodukt Kaolin + NaCl ( $600^\circ\text{C}$ , 4h, [ $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ]), ausgewaschen und abfiltriert**

Element	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe
Mas.-%	48,80	7,60	20,10	20,80	1,30	0,40	1,00
At.-%	61,90	6,70	15,10	15,00	0,70	0,24	0,40

### Calciumhaltige Additive

Die Entschwefelung des Rauchgases, welche eine Reduktion der Sulfatierungsreaktion zur Folge hat, kann mittels Calciumverbindungen erzielt werden. Hierfür eignet sich bevorzugt Calciumoxid, da dieses bei hohen Temperaturen die thermodynamisch stabilste Konfiguration ist.

Durch die vermischte Zugabe von Calciumoxid zu den Laborexperimenten mit Chlorid auf Stahl zeigt sich sowohl eine Reduktion des Salzsäureumsatzes als auch der Korrosion (Abbildung 76). Die Umsatzreduktion kann durch eine teilweise Absenkung des verfügbaren  $\text{SO}_2$ -Gehalts in der Gasatmosphäre erklärt werden. Dabei steht möglicherweise

auch lediglich das CaO für eine Konkurrenzreaktion mit dem SO<sub>2</sub> zur Verfügung. Das Schwefeldioxid reagiert mit dem Calciumoxid zu Calciumsulfat. Damit ist weniger SO<sub>2</sub> für die Sulfatierungsreaktion vorhanden, was sich in einem reduzierten Umsatz äußert. Die dadurch bedingte reduzierte Freisetzung von Chlor kann daraufhin die Reduktion im Korrosionsangriff erklären. Dies wird sowohl für die Experimente mit NaCl wie auch KCl beobachtet.

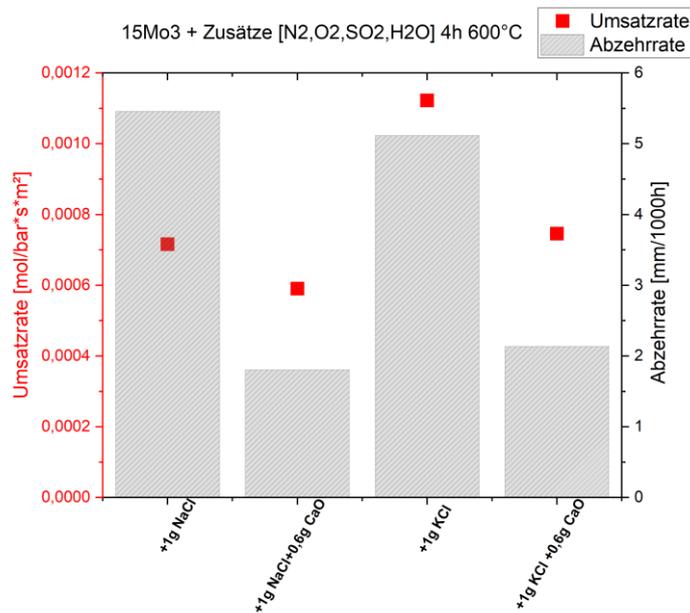


Abbildung 76: Umsatzrate und Abzehrrate der Laborexperimente Stahl + Salz mit und ohne Calciumoxidzugabe, 600°C, 4h

Auf diese Weise birgt Calcium als Zusatzstoff das Potential, den Umwandlungsgrad sowie den Korrosionsangriff durch seine Reaktion mit Schwefeldioxid zu vermindern.

### 3.8 Korrosionsangriff am Stahl (AP 5)

#### 3.8.1 Einfluss der Temperatur auf Sulfatierung und Korrosion

In Ofen-Laborexperimenten kann der Einfluss der Temperatur auf die Sulfatierungsreaktion sowie die Korrosion der Stahlproben untersucht werden. Hierbei werden die im Bereich der Überhitzerrohre herrschenden Temperaturen untersucht. Diese liegen dort je nach Anlage zwischen der maximalen Dampftemperatur und damit der Rohrwandtemperatur um ca. 400°C und der im Rauchgas herrschenden Temperatur von bis zu 600°C. In diesem Temperaturbereich ergeben die Laborergebnisse für Umsatzrate sowie Abzehrung durch Korrosion die in Abbildung 77 dargestellten Verläufe. Für die Umsatzrate erhält man eine Erhöhung des Wertes um eine Größenordnung von  $1 \times 10^{-4}$  bei 400°C auf über  $1 \times 10^{-3}$  mol bar<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> bei 600°C. Die Freisetzung des Chlors steigt mit Erhöhung der Temperatur rasch an. Für die Abzehrung durch Korrosion ergibt sich ebenfalls eine Erhöhung um mehr als den Faktor zehn von unter 0,5 mm/1000h bei 400°C auf über 5 mm/1000h bei 600°C. Die Korrosion, welche vornehmlich von der Rohrwandtemperatur bestimmt wird, hängt damit vor allem von der durch die maximale Dampftemperatur bestimmten Temperatur ab.

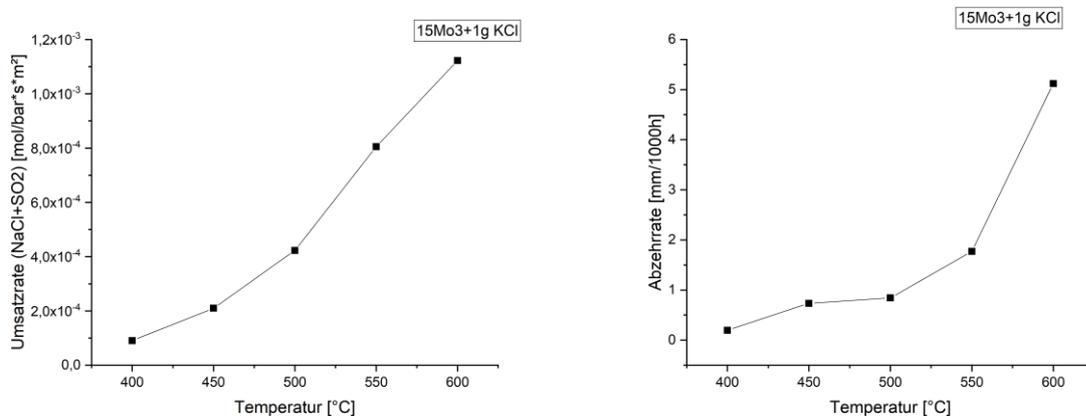


Abbildung 77: Temperaturreihe für die Umsatzrate (a) und Abzehrung (b) von 15Mo3 mit 1 g KCl unter voller Atmosphäre

Sowohl die Umsatzrate als auch die Korrosionsrate zeigen eine Arrheniusabhängigkeit von der Temperatur.

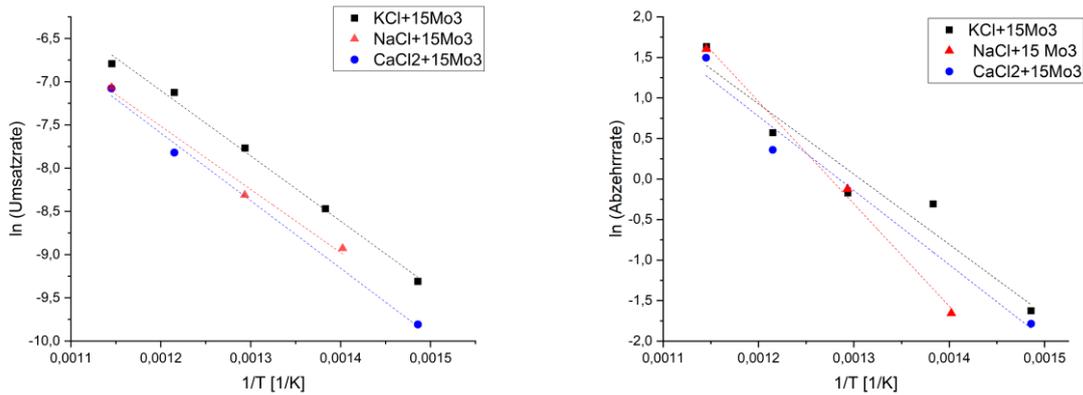


Abbildung 78: Arrheniusauftragung für die Umsatzrate (a) und Abzehrung (b) von 15Mo3 mit 1 g KCl unter voller Atmosphäre

Die Steigung der Geraden ergibt die Aktivierungsenergie der beiden Reaktionen. Der präexponentielle Faktor ergibt sich aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse.

Tabelle 11: Aktivierungsenergien sowie  $k_0$ -Werte der Sulfatierungs- und Korrosionsreaktion für 15 Mo3 Stahl + Chlorid aus den Fitdaten der Arrheniusauftragung

	Steigung Fit	$\pm$	Schnittpunkt Y-Achse	$\pm$	$E_A$ [kJ/mol]	$\pm$	$k_0$ [mol bar <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	$\pm$
Umsatz 15Mo3+KCl	-7551,65	325,48	1,96	0,43	62,79	2,71	7,09	1,53
Umsatz 15Mo3+NaCl	-7314,66	765,17	1,26	0,98	60,82	6,36	3,54	2,67
Umsatz 15Mo3+CaCl <sub>2</sub>	-7824,56	550,55	1,80	0,71	65,06	4,58	6,02	2,03
							$k_0$ [mm/1000h]	
Abzehrung 15Mo3+KCl	-8662,69	1207,12	11,32	1,58	72,03	10,04	82593,81	4,86
Abzehrung 15Mo3+NaCl	-12625,03	684,42	16,11	0,88	104,97	5,69	9880068,47	2,41
Abzehrung 15Mo3+CaCl <sub>2</sub>	-9151,13	1406,98	11,75	1,82	76,09	11,70	127349,43	6,14

Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergien der Reaktionen sind gut mit Ergebnissen aus der Literatur und aus weiteren Arbeiten vergleichbar. Hier gezeigt ist die Reaktion

von Stahl zusammen mit den Salzen KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>. Die Aktivierungsenergien liefern für alle drei Salze in etwa vergleichbare Werte. Die Aktivierungsenergien der Abzehrung liegen zum Teil etwas höher, jedoch in der gleichen Größenordnung. Dies deutet darauf hin, dass die Abzehrung von der Rate der Sulfatierungsreaktion abhängt. Für die Anklopfrequenz der Reaktion  $k_0$  ergeben sich für die Sulfatierungsreaktion als auch die Abzehrung jeweils Werte der gleichen Größenordnung.

Mit Hilfe der Aktivierungsenergien und Anklopfrequenzen lässt sich für die ablaufenden Reaktionen die zu erwartende Reaktionskinetik bestimmen. So ergibt sich für die Sulfatierungsreaktion bei 600°C eine Umsatzrate von rund  $0,001 \text{ mol bar}^{-1}\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$ . Hieraus kann für einen bekannten SO<sub>2</sub>-Partialdruck und Partikelgröße die zur vollständigen Sulfatierung benötigte Zeit abgeschätzt werden. Nimmt man eine lineare Schrumpfung der Partikel an, so errechnet sich beispielsweise für ein Chloridpartikel der Größe 0,5 µm bei  $k=0,001 \text{ mol bar}^{-1}\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$  (600°C) und einem angenommenen Partialdruck SO<sub>2</sub> von 300 ppmv eine Sulfatierungszeit von 5,2 Stunden. Dies bestätigt, dass die Sulfatierungsreaktion eine relativ langsame Reaktion ist.

Die Temperatur hat durch die Arrheniusabhängigkeit sowohl einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Sulfatierungsreaktion als auch für den resultierenden Korrosionsangriff. Je niedriger die Temperaturen gewählt werden, desto langsamer laufen die Prozesse ab. Die Reduktion der Temperatur geht jedoch einher mit einer Verringerung der Effizienz einer Anlage zur thermischen Verwertung. Aus anlagentechnischer Sicht kann kaum am Parameter Temperatur gedreht werden. Aus diesem Grund sind weitere mögliche Einflussgrößen auf die Reaktionskinetik von Bedeutung. Im Folgenden wird der Einfluss der Reaktionszeit sowie der Atmosphäre (SO<sub>2</sub>-Gehalt) auf Sulfatierung und Korrosion untersucht.

### **3.8.2 Einfluss der Versuchszeit auf Sulfatierung und Korrosion**

Bei Variation der Versuchszeit ergibt sich für den Bereich der ersten Stunden der Reaktionen ein nahezu linearer Verlauf sowohl für die Sulfatierung als auch für den Korrosionsangriff.

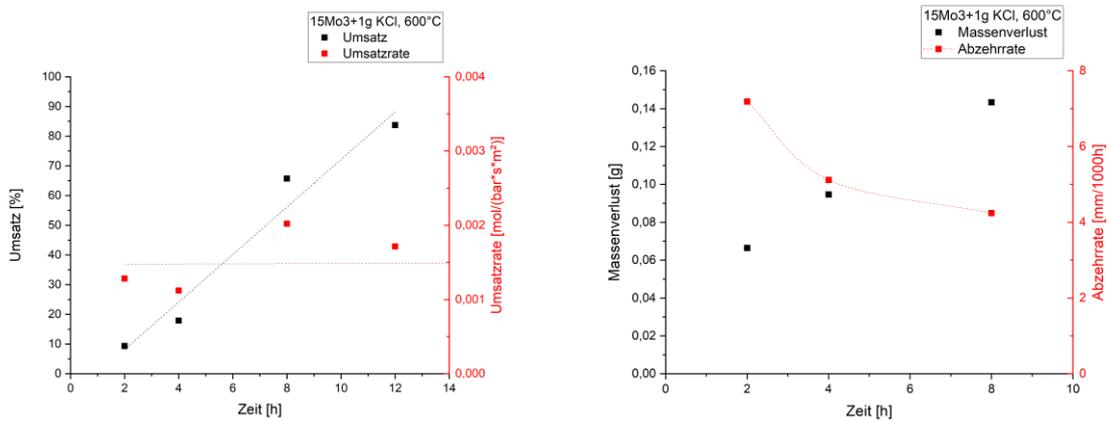


Abbildung 79: Zeitreihen für (a) den Umsatz des Salzes (in Prozent und als Umsatzrate [mol bar<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>]) und (b) die Abzehrung des Stahls (Massenverlust in Gramm und Abzehrrate in [mm/1000h]) für 15Mo3 mit 1 g KCl unter [N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>]

Für den mittels ionenselektiver Elektrode bestimmten Umsatz des 1 g KCl ergibt sich nach zwei Stunden ein Wert von über 10 % welcher bei 12 Stunden Versuchszeit einen Wert von knapp 90 % erreicht, was einem fast vollständigen Umsatz des Salzes entspricht. Selbst über diesen weiten Bereich des Chloridumsatzes verläuft die Sulfatierungsreaktion offensichtlich sehr linear. Ermittelt man die Umsatzrate der unterschiedlich langen Experimente von Stahl mit KCl bei 600°C ergeben sich Werte zwischen 0,001 und 0,002 mol bar<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> (Abbildung 79 (a)).

Für den Massenverlust in Gramm lässt sich ein parabolischer Anstieg vermuten. Es zeigt sich ein rascher Anstieg zu Beginn, von vier auf acht Stunden jedoch bereits keine Verdoppelung der Abzehrung mehr, was damit keine Linearität der Abzehrung ergibt. Verdeutlicht wird dies durch die Abzehrung in mm/1000h in Abbildung 79 (b). Diese nimmt mit steigender Versuchszeit ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zu Beginn des Experiments der blanke Stahl vorliegt, worauf sich nach und nach Korrosionsschichten bilden. Diese sorgen für eine Abnahme der Korrosionsrate, wenngleich auch bei dem Korrosionsangriff unter chlorhaltiger Atmosphäre, im Vergleich zur Oxidation mit Sauerstoff, kein rein parabolisches Schichtwachstum zu erwarten ist. Man spricht stattdessen von einem paralinearen Schichtwachstum. Die zu Beginn erhöhte Korrosionsrate wird auch als „Initialkorrosion“ bezeichnet. Während in den Laborexperimenten der Umsatz des Salzes über den Versuchszeitraum linear erfolgt, ergibt sich für die Abzehrung eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei längerer Versuchszeit.

## **3.9 Konzipierung und Implementierung eines Gesamtmodells (AP 6)**

### **3.9.1 Numerisches Modell und Prüfung der Übertragbarkeit**

Die Arbeitspakete 1 bis 5 ergeben formelmäßige Abhängigkeiten für die einzelnen Teilschritte der chlorbedingten Korrosion (als Funktion von Chlorantransport, Partikelgröße, Temperatur des Rauchgases und der Rohrwand, Zusammensetzung der Atmosphäre, Geometrie des Belags). Diese Zusammenhänge sollten in einem Simulationsmodell zusammengefasst werden. Die Arbeiten am Gesamtmodell oder Korrosionsmodell erfolgten kontinuierlich während der gesamten Projektlaufzeit.

Aus früheren Arbeiten ist der Zusammenhang zwischen der Rauchgas- und der Rohrwandtemperatur und der Korrosionsrate gut verstanden (Haider, Horn, Waldmann, & Warnecke, 2008) (Warnecke, 2014). Gleichzeitig reicht dieses Verständnis nicht aus, um unterschiedliche im Feld beobachtbare Korrosionsraten verschiedener Anlagen mit gleichen Temperaturen zu erklären. Daher lag ein Fokus des Korrosionsmodells auf der Abhängigkeit der Korrosionsrate von der angelieferten Chlormenge und den sich so am Werkstoff ergebenden HCl und Cl<sub>2</sub> Partialdrücken.

Das Korrosionsmodell basiert auf den experimentellen Ergebnissen des Projekts sowie Erkenntnissen aus Vorläuferprojekten und der wissenschaftlichen Literatur. Aufgrund der jahrzehntelangen Forschung zum Thema der Hochtemperaturchlorkorrosion in Kraftwerksanlagen mit Alternativbrennstoffen (vgl. z. B. (Kautz, 1974)) sowie der Komplexität der zu betrachtenden Systeme und Prozesse liegt ein umfangreicher „Wissensschatz“ mit vielen teils widersprüchlichen, teils unvollständigen Erkenntnissen vor, der im Zuge dieses Projekts erweitert wurde. Um hier den Überblick zu behalten und gleichzeitig die für die Modellbildung relevanten Wissens Elemente zu identifizieren und zu validieren wurde eine „Stand des Wissens“ Tabelle erstellt, diskutiert und im Projektverlauf ständig überarbeitet und erweitert. Diese Tabelle ist dem Bericht als Anhang beigelegt.

Die Erarbeitung des Korrosionsmodells erfolgte zunächst qualitativ mit dem Ziel, die relevanten Prozesse zu identifizieren und Möglichkeiten zu Quantifizierung zu evaluieren. Fokus der Betrachtung war die Steady-State-Korrosion der Überhitzerrohre in Kraftwerksanlagen mit Alternativbrennstoffen. Die Schritte des Korrosionsmodells sind in Abbildung 80 gezeigt.



Abbildung 80: Schritte im Korrosionsmodell für die Hochtemperaturchlorkorrosion in Kraftwerksanlagen mit Alternativbrennstoffen mit Fokus auf die Steady-State-Korrosion der Überhitzerrohre.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist zunächst eine Reihe an Rahmenbedingungen:

- Rauchgastemperatur  $T_{RG}$
- Rohrwandtemperatur  $T_{RW}$
- HCl-Gehalt im Rauchgas
- $SO_2$ -Gehalt im Rauchgas
- Rauchgasgeschwindigkeit  $v_{RG}$
- Belagsreindichte
- Belagsporosität  $\epsilon$
- Partikelkonzentration im Rauchgasaerosol
- Rußblaszyklen
- Korrosionsort (Zug und Rohrreihe)
- Werkstoff
- Additiveinsatz

Diese bestimmen die Zusammensetzung des Rauchgasaerosols.

Im Betrieb kommt es zur Deposition von insbesondere Alkali- und Erdalkalichloriden aus dem Rauchgasaerosol auf dem Rohr (3.6). Die Deposition erfolgt partikelgrößen- und temperaturabhängig. Der dominante Mechanismus ist der der Impaktion. Thermophorese spielt für Submikronpartikel eine Rolle (Benker, Harpeng, & Warnecke, 2005) (Tang, et al., 2016).

Mithilfe des im Rauchgas enthaltenen  $SO_2$  erfolgt nun die Sulfatierung der deponierten Chloride (3.7). Dadurch wird das in den Chloriden enthaltene „Chlor“ in der Form von HCl (oder  $Cl_2$ ) freigesetzt.

Dieses wird nun mittels Gasphasendiffusion durch den Belag bis zu den Korrosionsschichten transportiert. Durch die Korrosionsschichten erfolgt der Transport mittels Festkörperdiffusion als Chloridanion bis zum Werkstoff (Cantatore, et al., 2019). Dort kommt

es zum Korrosionsangriff in Abhängigkeit von der antransportierten „Chlor“-Menge und der Temperatur.

Das qualitative Verständnis dieses Prozesses ergänzen Abbildung 81 und Abbildung 82, die die vorliegende Chlorspezies während der Schritte im Modell sowie die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Schritte zeigen. Der Korrosionsangriff wird von zwei Arrheniusabhängigkeiten der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur dominiert (Haider, Horn, Waldmann, & Warnecke, 2008). Diese sind einmal die Depositionswahrscheinlichkeit und die Sulfatierungsrate sowie die Korrosionsrate.

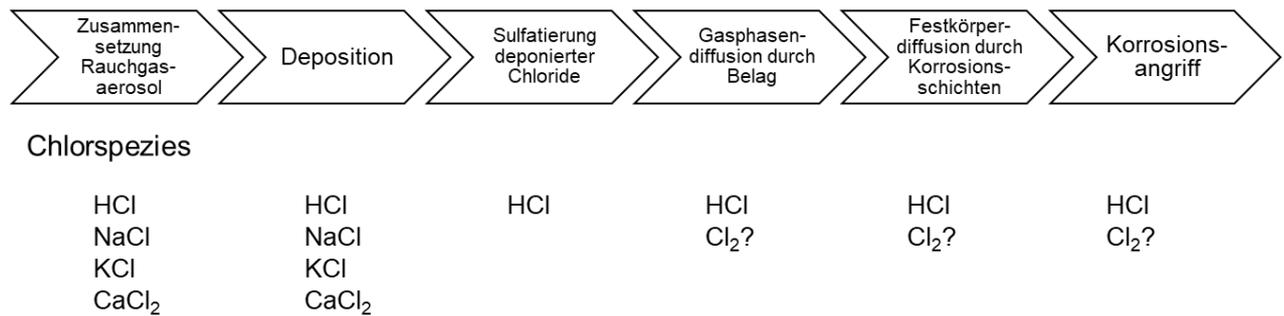


Abbildung 81: Schritte im Korrosionsmodell für die Hochtemperaturchlorkorrosion in Kraftwerksanlagen mit Alternativbrennstoffen mit Fokus auf die Steady-State-Korrosion der Überhitzerrohre und die vorliegenden Chlorspezies pro Schritt.

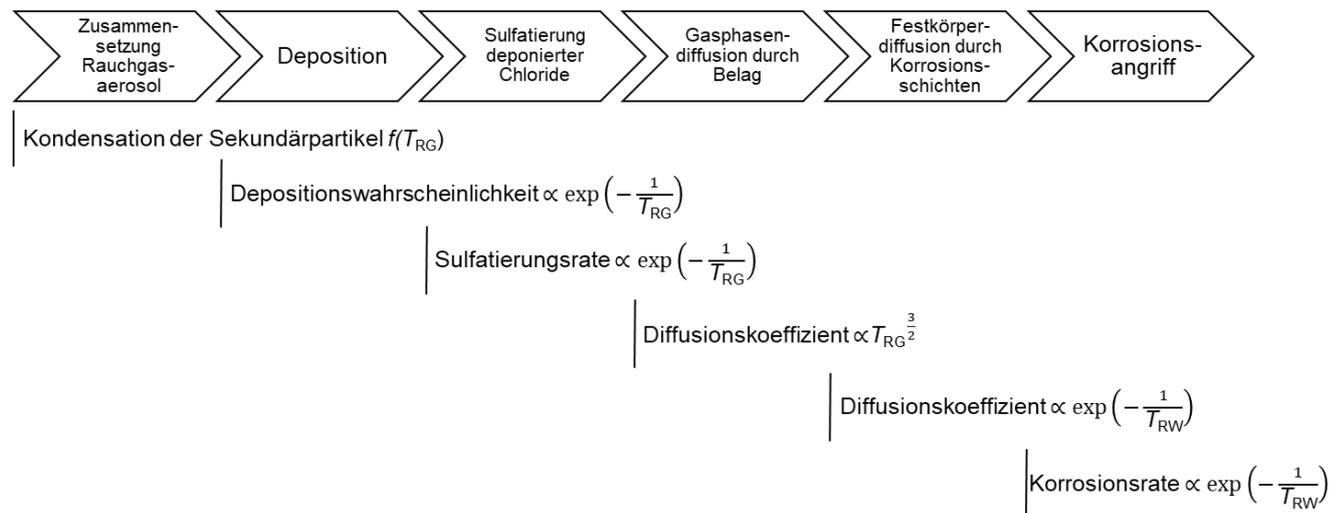


Abbildung 82: Schritte im Korrosionsmodell für die Hochtemperaturchlorkorrosion in Kraftwerksanlagen mit Alternativbrennstoffen mit Fokus auf die Steady-State-Korrosion der Überhitzerrohre und die Temperaturabhängigkeiten der jeweiligen Schritte.

Der auf diesen – hier stark verkürzten – qualitativen Betrachtungen basierende Aufbau des quantitativen Korrosionsmodells erfolgte durch die Aneinanderreihung von eigenständigen, unabhängig überprüfbaren Teilmodellen. Diese sind im Folgenden als Zwischenüberschriften fett gedruckt.

### Rauchgasaerosol

Auf Basis der Eingabeparameter (Abbildung 83) sowie hinterlegter Messdaten wird die Zusammensetzung des Rauchgasaerosols berechnet.

### Depositionswahrscheinlichkeit

Dieses Teilmodell errechnet auf Basis verschiedener Korrekturfaktoren in Abhängigkeit der Rauchgastemperatur, dem Additiveinsatz, der Rauchgasgeschwindigkeit und der Partikeldichte im Rauchgasaerosol sowie des Korrosionsortes eine partikelgrößenabhängige Depositionswahrscheinlichkeit.

### Deposition

Auf Grundlage der Rauchgasaerosolzusammensetzung und der Depositionswahrscheinlichkeit wird die deponierte Partikelfracht sowie die deponierte Chlorfracht berechnet.

### Sulfatierung

In diesem Teilmodell wird zunächst in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur, dem SO<sub>2</sub>-Partialdruck, der Sulfatierungszeit, d. h. der Rußblaszyklen, und dem Additiveinsatz eine Sulfatierungsrate berechnet, mithilfe derer dann die freigesetzte Chlormenge, und der resultierende Massestrom im Belag berechnet werden.

### Gasdiffusion im Belag

Mithilfe des Massestroms HCl im Belag und einer Betrachtung des Diffusionsstroms im doppelten Halbraum wird der HCl-Partialdruck an der Grenzfläche Belag-Korrosionsschichten berechnet.

### Festkörperdiffusion durch Korrosionsschichten

Das Teilmodell wirkt mittels eines auf den HCl-Partialdruck vom vorherigen Teilmodell angewendeten Korrekturfaktor zur Berechnung des „Chlor“-Partialdrucks an der Grenzfläche Korrosionsschichten-Werkstoff auf das Gesamtmodell ein.

### Korrosionsangriff

In diesem Teilmodell wird auf Basis experimenteller Daten aus Laborversuchen abhängig vom anliegenden Partialdruck, der Rohrwandtemperatur und dem Werkstoff eine Korrosionsrate berechnet.

# Eingabe

## zu verändernde Eingabeparameter

Temperatur		Realistische Werte	
Rauchgastemperatur konvektiver Teil	700 °C	T_Rauchgas (T_RG)	500-700
maximale Dampftemperatur	350 °C	T_Rohrwand (T_RW)	350-450

Rauchgasatmosphäre		Realistische Werte	
HCl - Gehalt	1000 mg/m³ i.N.	622,2690616 ppmv	700-1500
SO2 - Gehalt	500 mg/m³ i.N.	175,01 ppmv	200-700

Rauchgasgeschwindigkeit 3. Zug im Betriebszustand		GKS	
Rauchgasgeschwindigkeit v_gas	5 m/s i.B., f	1,40 m/s i.N., f	bezogen auf Leerzug
Belagsdichte	2800 kg/m³		
Belagsporosität ε	0,44		

Partikelkonzentration im Rauchgasaerosol		Realistische Werte	
anströmende Partikelmasse	2,81E-03 kg/m²*s		
Mittlere Partikelgröße kleine Partikel	1 µm	0,1-3	<p>Partikelgrößenverteilung im Rauchgasaerosol</p>
Mittlerer Chlorgehalt kleine Partikel	19% wt.-%		
Massenanteil kleine Partikel	58%		
Depositionswahrscheinlichkeit	0%		
Mittlere Partikelgröße mittlere Partikel	5 µm	4-9	
Mittlerer Chlorgehalt mittlere Partikel	14% wt.-%		
Massenanteil mittlere Partikel	3%		
Depositionswahrscheinlichkeit	10%		
Mittlere Partikelgröße große Partikel	20 µm	10-50	
Mittlerer Chlorgehalt große Partikel	9% wt.-%		
Massenanteil große Partikel	39%		
Depositionswahrscheinlichkeit	0%		

Rußblaszyklen (Frequenz)	8 h	Sulfatierungszeit	8 h
--------------------------	-----	-------------------	-----

Korrosionsort (Überhitzer)		Optionen	
	1. Zug		
Rohrreihe	1		
Werkstoff	15Mo3		
Additiv	nein	MinPlus Additiv ja	nein

### Rahmenbedingungen in der graphischen Zusammenfassung

<b>Überhitzerrohr</b>	
Werkstoff	15Mo3
T_RW	350 °C

Ort des maximalen Korrosionsangriffs: worst case wird von Modell berechnet

<b>Belag</b>	
Belagsdichte	2800 kg/m³
Belagsporosität	0,44

<b>Rauchgasaerosol</b>	
HCl	1000 mg/m³
SO2	500 mg/m³
T_RG	700 °C
Rauchgasgeschwindigkeit	5 m/s
Partikeldichte	2 g/m³

Abb.: R. Wamecke, Korrosionsdiagramm - keine Abhängigkeit vom Chlor? 13. VDI-Konferenz - Feuerung und Kessel, Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Düsseldorf, 2014.

Abbildung 83: Ausschnitt aus dem Korrosionsmodell: Die Eingabeparameter oder Rahmenbedingungen sind sowohl in Form der tatsächlichen Eingabefelder als auch in der graphischen Übersicht dargestellt.

Das Ergebnis des Korrosionsmodells ist damit eine Korrosionsrate für die Steady-State-Korrosion der Überhitzerrohre am Ort des maximalen Korrosionsangriffs (worst case, siehe Abbildung 83 unten).

Auf Basis dieses Ergebnisses wurden verweilzeitabhängige Berechnungen dem Korrosionsmodell hinzugefügt. Eine Übersicht dieser ist in Abbildung 84 dargestellt. So kann neben der Abzehrung nach einer eingestellten Verweilzeit auch die Belagsdicke oder die Zusammensetzung des Belags berechnet werden. Die Grundlage aus experimentellen Daten für diese Berechnungen ist zum Teil stark begrenzt. Derartige Untersuchungen waren nicht Gegenstand des Projekts, sodass die nötigen Daten ausschließlich Vorläuferprojekten und wissenschaftlicher Literatur entnommen wurden. Der Prozess der Initialkorrosion ist aufgrund des Mangels an belastbaren und brauchbaren Daten bisher nur rudimentär in das Korrosionsmodell eingebaut. Die experimentelle Ermittlung entsprechender quantitativer Daten stellt einen Ansatzpunkt für weitere Forschungsarbeiten dar.

Verweilzeitabhängige Ergebnisse

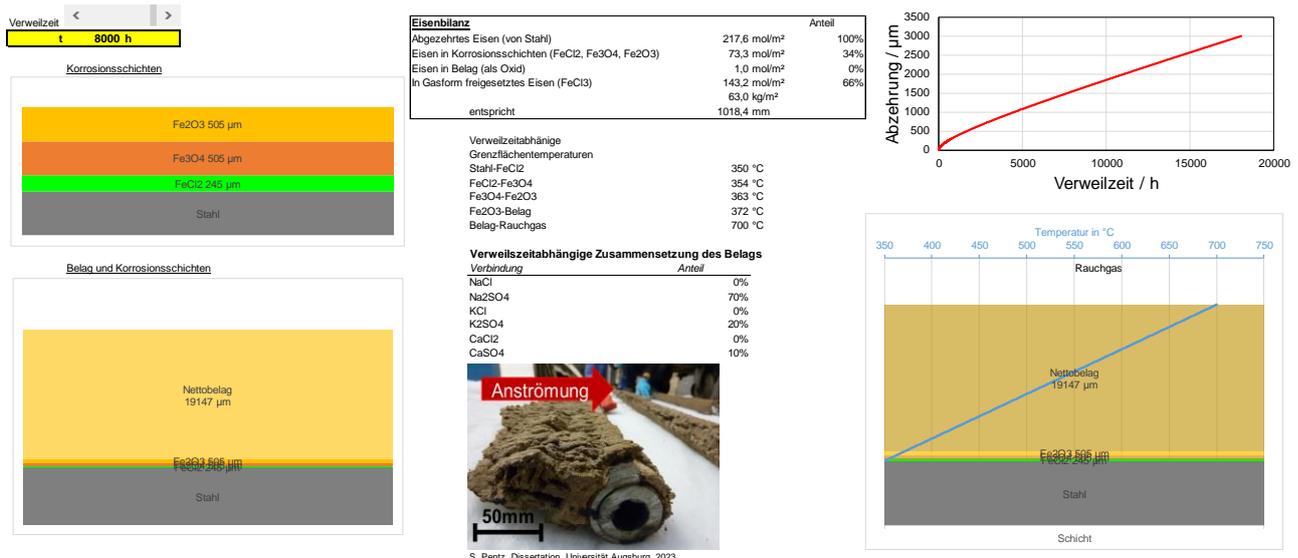


Abbildung 84: Ausschnitt aus dem Korrosionsmodell: Übersicht der verweilzeitabhängigen Ergebnisse.

### 3.9.2 Folgen für den Bau und Betrieb von Anlagen mit Alternativbrennstoffen

Anlagen zur energetischen Nutzung von alternativen Brennstoffen werden vielfach in Kraft-Wärme-Kopplung betrieben, so dass der Wirkungsgrad bei der Erzeugung elektrischer Energie ein wesentlicher Teil der energetischen Gesamtbetrachtung der Anlage ist. Die Effizienz von Heizkraftwerken unmittelbar von den Dampfparametern, das heißt von Druck und Temperatur des Dampfes abhängig. Eine Steigerung dieser Parameter erhöht

den Energiegehalt des Dampfes, was einen höheren Wirkungsgrad und damit eine höhere Effizienz der Stromerzeugung zur Folge hat.

Das oben beschriebene Modell hat das Potential, Hinweise zur Möglichkeit der Vermeidung von Korrosionsschäden zu geben und ohne aufwendige und langfristige Testläufe den Nutzen von Maßnahmen zur Beeinflussung der Zusammensetzung des Rauchgasaerosols (z. B. durch Additive oder betriebliche Maßnahmen) einzuschätzen. Wie Abbildung 85 zeigt kann das oben diskutierte Korrosionsmodell im Feld gemessene Korrosionsraten (Milutin & Warnecke, 1999) gut abbilden, soweit die nötigen Eingabeparameter zur Verfügung stehen. Nur für eine der Anlagen waren alle für die Modellrechnung benötigten Daten verfügbar. Für die sieben anderen wurden entsprechenden Annahmen getroffen.

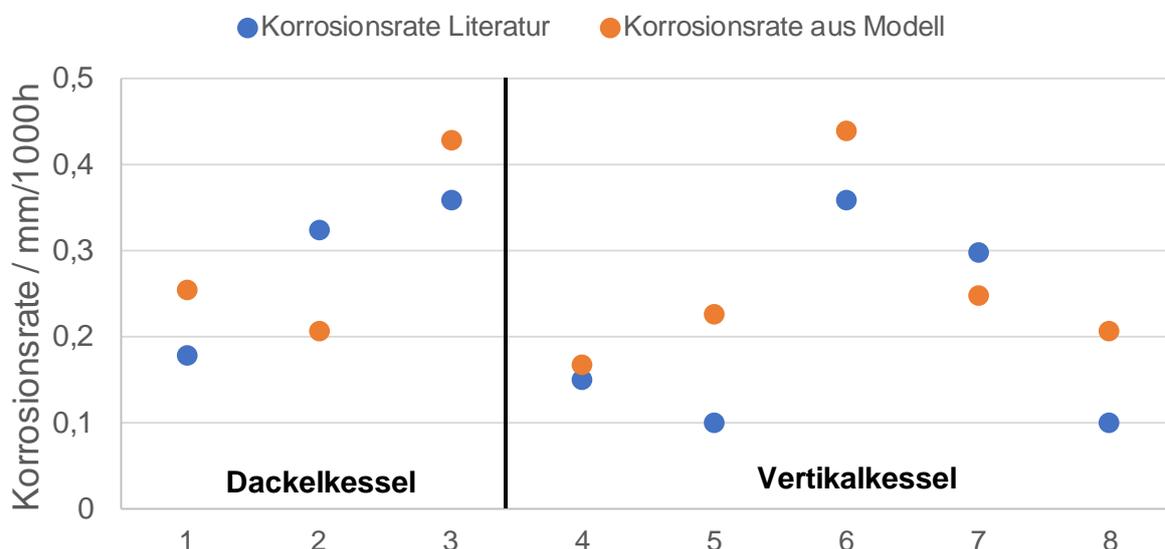


Abbildung 85: Korrosionsraten acht verschiedener Kraftwerksanlagen mit Alternativbrennstoffen für die Überhitzerrohre im dritten Zug im Vergleich zwischen den im Feld gemessenen Abzehrungsraten (Milutin & Warnecke, 1999) und durch das Korrosionsmodell berechneten Korrosionsraten.

Beispielhaft zeigt sich die Anwendbarkeit des Korrosionsmodells beim Thema des Additiveinsatzes. In einem Beispiel ohne Additiveinsatz mit Rohrwandtemperaturen von 400 °C oder 480 °C ergibt sich eine Korrosionsrate von 0,3 bzw. 1,3 mm/1000 h. Mit Additiv liegt die Korrosionsrate bei einer Rohrwandtemperatur von 480°C bei ansonsten unveränderten Rahmenbedingungen bei 0,2 mm/1000 h. Dies demonstriert auf Basis des Korrosionsmodells das Potential des Additiveinsatzes, höhere Dampftemperaturen und damit einen höheren Wirkungsgrad zu ermöglichen.

Das Korrosionsmodell ist als Handreichung für Anlagenbauer und Anlagenbetreiber konzipiert, mithilfe dessen der Einfluss der Änderung der Betriebsparameter auf die Korrosionsrate abgeschätzt werden kann. Es solle zum weiteren Verständnis des sehr komplexen Korrosionsprozesses in Kraftwerksanlagen mit chloridhaltigen Brennstoffen beitragen. Der Schlüsselparameter für diese Reaktionen scheint in vielen Fällen die Temperatur zu sein. Je höher diese gewählt wird, desto größer ist die Effizienz der betriebenen Anlage. Gleichzeitig steigt das Korrosionspotential durch eine Temperaturerhöhung exponentiell an. Aus diesem Grund werden Anlagen mit chloridhaltigem Brennstoff bei niedrigeren Temperaturen betrieben als beispielsweise Kohlekraftwerke. Die Stellschrauben für den Parameter Temperatur sind aus oben genannten Punkten sehr stark limitiert.

Eine weitere wichtige Einflussgröße im Prozess, auf welche in höherem Maße Einfluss genommen werden kann, ist die den Stahl erreichende Chlormenge. Beispielsweise beobachten Anlagenbetreiber, dass eine Steigerung der Rauchgasgeschwindigkeit eine erhöhte Korrosion zur Folge hat. Außerdem beobachtet man an der Anströmseite der Rohre einen höheren Korrosionsangriff als auf der Abströmseite. Beide Effekte können dadurch erklärt werden, dass hierbei offensichtlich zum einen eine erhöhte Chlorfracht am Stahl angelagert wird, gleichzeitig kann die Freisetzung durch Sulfatierung bei erhöhtem SO<sub>2</sub>-Antransport bei erhöhter Gasgeschwindigkeit gesteigert werden. Die vorrangige Chlorquelle ist die Sulfatierung aus deponierten Chloridpartikel und erklärt damit die Abhängigkeit von Anströmrichtung und Rauchgasgeschwindigkeit, was die deponierte Gesamtmenge beeinflusst.

Eine mögliche Abhilfe hierfür kann somit zum einen die generelle Reduktion einer Belagsbildung bzw. der Chloridanlieferung am Stahlwerkstoff schaffen. Außerdem gelingt bei einer Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion eine vorzeitige Unterbrechung der ablaufenden Chlorfreisetzung durch die Abreinigungszyklen in der Anlage. Eine reduzierte Belagsbildung sowie eine langsamere Freisetzung des Chlors im Belag konnte bei Einsatz eines calciumhaltigen Additivs beobachtet werden.

## 4 Gegenüberstellung der Ergebnisse und Forschungsziele

AP1: In Einklang mit dem im Projektantrag beschriebenen Forschungsziel wurden zu Beginn des Projekts auf Basis einer Literaturrecherche sowie den ursprünglich in AP 2 geplanten Laborcharakterisierungen ein geeignetes Additiv sowie zwei Anlagen ausgewählt, an denen dieses eingesetzt wird. An beiden Anlagen wurden die Gesamtstaubfracht, größenfraktionierte Einzelpartikel sowie die Abscheidung auf simulierten Überhitzerrohrbündeln untersucht. Dabei wurden vergleichende Messungen ohne und mit Additiveinsatz durchgeführt sowie die Positionen vor und nach dem Endüberhitzer verglichen. Zusätzlich wurden wie geplant Belagsproben an verschiedenen Anlagen genommen und analysiert. Entgegen der ursprünglichen Planung wurden keine eigenen Gasmessungen durchgeführt, da die zur Verfügung gestellten Anlagendaten ausreichend waren. Eine separate Messkampagne zur Bestimmung des  $\text{Cl}_2$ -Gehalts erfolgte zur Ende des Projekts wie in AP 4 beschrieben.

AP2: Wie im Antrag als Forschungsziel formuliert, wurde die Chemie der Partikelfracht sowohl an Einzelpartikeln als auch am Gesamtstaub, deponierten Initialbelägen und Belagsproben analysiert. Außerdem wurden von insgesamt vier Anlagen zu Stillstandszeiten Asche- und Belagsproben gesammelt und auf deren chemische Zusammensetzung charakterisiert. An diesen Proben wurde auch die Aufklärung der Bindungsformen durchgeführt.

AP3: Es wurde wie im Projektantrag geplant versucht aus den größenfraktionierten Messungen die partikelgrößenabhängige Abscheidung sowie die Haftwahrscheinlichkeit auf den Überhitzerrohrbündeln abzuleiten. Dabei zeigten sich jedoch, dass die Schwankungen in der Partikelfracht auf kurzen Zeitskalen so groß sind, dass mit den prinzipbedingt kurzen Sammelzeiten keine statistisch aussagekräftigen Ergebnisse abgeleitet werden konnten. Alternativ wurden deshalb aus den Depositionsproben Abschätzungen zur Haftwahrscheinlichkeit gemacht und im Rahmen von Laborexperimenten die Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit untersucht.

AP4: Wie als Forschungsziel definiert wurde eine Methode zur Bestimmung des  $\text{Cl}_2/\text{HCl}$ -Verhältnisses entwickelt und deren Anwendbarkeit im Labor erfolgreich demonstriert. Bei einer separaten Messkampagne an einer realen Anlage konnte kein  $\text{Cl}_2$  oberhalb der sehr sensitiven Nachweisgrenze gemessen werden. Untersuchungen zur Sulfatierungskinetik

von Chloridgemischen, dem Einfluss der  $\text{SO}_2$ -Partialdrucks sowie von Additivmaterialien wurden in Laborexperimenten wie geplant durchgeführt. Dabei konnten neue Erkenntnisse zu den Wirkmechanismen gewonnen werden.

AP5: Die Abzehrung von Stahlproben wurde wie im Antrag beschrieben in Laborexperimenten untersucht. Dabei wurden insbesondere der Einfluss der Temperatur und Versuchszeit sowie verschiedener Chloride betrachtet. Zusätzlich wurden Anlagendaten ausgewertet und zur Bildung des Korrosionsmodells herangezogen. Durch den Fokus auf diese Untersuchungen, wurde auf die Experimente zum Chlorkreislauf verzichtet. Diese sollen im Rahmen einer aktuell laufenden Masterarbeit nach Ablauf des Projekts weiter untersucht werden.

AP6: Das Forschungsziel, die in den vorherigen Arbeitspaketen gewonnenen Erkenntnisse in ein numerisches Modell zur Beschreibung der Gesamtkorrosion einfließen zu lassen, konnte erreicht werden. Es wurde ein Exceltool entwickelt, welches eigenständig von Anlagenbetreibern verwendet werden kann. Das Modell wurde unter Verwendung von Auslegungs- und Korrosionsdaten verschiedener Anlagen zur energetischen Nutzung von alternativen Brennstoffen auf Plausibilität überprüft. Das Modell hat das Potential, Hinweise zur Möglichkeit der zukünftigen Vermeidung von Korrosionsschäden zu geben.

## 5 Verwendung der Zuwendung

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Forschungseinrichtung	Ansätze	geleistete PM
1 (Uni Augsburg)	HPA A	25,95
2 (bifa)	HPA A	14,49
3 (IUTA)	HPA A	12

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

FE 1: entfällt

FE 2: entfällt

FE 3: entfällt

- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

FE 1: entfällt

FE 2: entfällt

FE 3: entfällt

## 6 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten und der Personaleinsatz waren zur Erreichung des Projektziels notwendig. Die Mitarbeiter:innen an den beiden Forschungseinrichtungen waren mit der Planung, Durchführung und Auswertung der Messungen sowie den modelltechnischen Untersuchungen befasst. Der Einsatz des Personals war der inhaltlichen Komplexität und dem zeitlichen Aufwand angemessen.

## **7 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen**

Als zentrales Ergebnis des Projekts wurde ein tiefergehendes Verständnis der Prozesse bei der Chlorkorrosion in Verbrennungsanlagen erlangt. Dieses ermöglicht den Betreibern die Entwicklung von Innovationen im Korrosionsschutz. Dies trägt dazu bei, dass heimische Anlagenbauer und deren Zulieferer im internationalen Vergleich wettbewerbsfähig bleiben. Die Projektergebnisse können zudem dazu beitragen, die Dampfparameter der Anlagen gezielter anzupassen und so deren Effizienz zu steigern. Dies erhöht die Wirtschaftlichkeit der Anlagen und trägt zur kontinuierlichen Bereitstellung von Energie in Form von Strom und Wärme bei. Gleichzeitig bedeutet eine gesteigerte Effizienz eine CO<sub>2</sub>-Einsparung und hat somit positiven Nutzen für die Eindämmung des Klimawandels. Eine Reduktion der Anlagenkorrosion führt darüber hinaus zu einer Ressourcenschonung durch einen geringeren Verbrauch an Stahlwerkstoffen und verringert den Bedarf des Neubaus weiterer Kraftwerke. Die Reduktion revisionsbedingter Stillstandszeiten reduziert die Kosten der Anlagen deutlich. Da die Refinanzierung solcher Kosten unter anderem im Bereich der Entsorgungs- und Energiewirtschaft durch eine Erhöhung der Preise für den Verbraucher erfolgt, profitieren diese letztlich auch davon. Zudem werden gebundene Mittel frei, die dann für weitere energiesparende Verbesserungen genutzt werden könnten.

Als zweites wesentlichen Projektergebnis wurden neue Erkenntnisse zur Wirkungsweise von Additiven erlangt. Dies bietet zum einen den Additivherstellern Ansatzpunkte für die Optimierung ihrer Produkte. Zum anderen können Anlagenbetreiber das Additiv optimiert einsetzen, um so Kosten für Betrieb und Abgasreinigung sparen oder die Qualität von Aschen und anderen Rauchgasreinigungsrückständen gezielt zu verbessern. Die erarbeiteten Lösungskonzepte können dabei von den hier betrachteten Kraftwerken auf weitere Anlagen übertragen werden können. Allein Deutschland betreibt zurzeit knapp 70 Müllverbrennungsanlagen, ca. weitere 30 Ersatzbrennstoffkraftwerke und etwa 70 mit Biomasse befeuerte Anlagen. In Zeiten des forcierten Kohleausstiegs steigt der Bedarf an alternativ befeuerten Kraftwerken stark an. Ein großes Potential bieten hier Biomasseanlagen, welche u. a. Holz, Altholz oder Stroh verfeuern könnten. Letzteres birgt aufgrund hoher Verfügbarkeit ein hohes Potential als Brennstoff, allerdings enthält es als Brennstoff hohe Mengen an korrosivem Kaliumchlorid. Eine optimierte Wahl geeigneter Addi-

tive auf Basis der Projektergebnisse kann dazu beitragen, einen zukunftsfähigen Brennstoff zu etablieren. Häufig sind die Anlagen zur Verwertung von Biomasse von Eigentümerkonsortien getragen, sodass hier auch gezielt KMU profitieren.

Viele produzierende Anlagen wie u. a. Zementwerke oder die Papierindustrie werden durch das Verbrennen von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen erst wettbewerbsfähig. Auf diese Weise arbeiten sie nicht nur kostengünstiger, sondern tragen außerdem durch die Substitution von fossilen Brennstoffen durch heterogene Brennstoffe mit geringerem Anteil an fossilem Kohlenstoff wesentlich zum Emissions- und Klimaschutz bei. Auch hier können die erzielten Ergebnisse zu einer effizienteren Nutzung solcher Ersatzbrennstoffe beitragen.

## 8 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die drei Forschungseinrichtungen haben das Vorhaben mit dem Ziel des Ergebnistransfers in die Wirtschaft durchgeführt. Dies erfolgte in Erfüllung des gemeinnützigen Vereinszwecks des IUTA und ist für alle Forschungseinrichtungen ein wichtiges Moment zur Erhaltung und Steigerung ihrer Wettbewerbsfähigkeit. Dem Ergebnistransfer dienten insbesondere regelmäßige Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses, auf denen den vertretenen Unternehmen ausführlich über das Projekt berichtet wurde. Das vorhandene Knowhow von Anwendern und Herstellern ermöglichte ein fortlaufendes Feedback und zeichnete sich durch eine konstruktive und anwendungsnahe Zusammenarbeit aus.

Die gehaltenen Vorträge und Präsentationen auf Fachkongressen und Messen sowie die geplanten wissenschaftlichen Publikationen in nationalen und internationalen Fachzeitschriften ermöglichten sowohl eine breitenwirksame als auch eine anwendungsspezifische Vermittlung der Ergebnisse. Parallel erfolgte die Veröffentlichung der Projektinformationen und Abschlussberichte über die Internetseiten sowie in den Jahres- bzw. Tätigkeitsberichten der Forschungseinrichtungen. Die Ergebnisse des Projekts flossen weiterhin über bereits bestehende Mitgliedschaften in entsprechenden Arbeitsgruppen in die Normen- und Richtlinienarbeit ein. Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre erfolgte über Vorlesungen an den Forschungseinrichtungen sowie bei der Durchführung von wissenschaftlichen Arbeiten. Eine Auflistung der spezifischen Transfermaßnahmen findet sich in den folgenden Tabellen.

### Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahmen	Rahmen	Datum/Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss	1. PA-Sitzung (online) 2. PA-Sitzung (online) 3. PA-Sitzung (hybrid)	04.03.2021 03.06.2022 10.11.2023
Internetpräsentation	Projektinformationen über die öffentlichen Webseiten der FE	erfolgt
Konferenzbeiträge	- 18. Potsdamer Fachtagung „Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung“ - VDI-Tagung „Feuerung und Kessel“	04/2021 06/2022

	- EUROCORR2022 - International Aerosol Conference - DPG Frühjahrstagung - VDI Fachtagung - Prewin Meeting	08/2022 09/2022 03/2023 06/2023 11/2023
Veröffentlichungen	Fachartikel zur EUROCORR2022	08/2022
Erstellung von Berichten	1. IGF-Zwischenbericht 2. IGF-Zwischenbericht	03/2022 03/2023
Information/Beratung von Unternehmen	regelmäßige Gespräche mit Anlagen- und Additivbetreibern	erfolgt

### Geplante Transfermaßnahmen

<b>Maßnahmen</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Datum/Zeitraum</b>
Information/Beratung von Unternehmen	bilaterale Gespräche zwischen Unternehmen und den FE	kontinuierlich vorangetrieben
Konferenzbeiträge	- VDI Fachtagung	06/2024
Wissenschaftliche Publikationen	Fachartikel in „Fuel“ Fachartikel in „Corrosion Science“	in Vorbereitung
Erstellung/Weitergabe von Berichten	Abschlussbericht IUTA-Tätigkeitsbericht	05/2024 2024
Lehrveranstaltungen	Uni Augsburg	fortlaufend

### **Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes**

Aufgrund der bisherigen Umsetzung in diesem Vorhaben sowie umfangreicher Erfahrung aus anderen Forschungsprojekten wird die Umsetzbarkeit auch der noch ausstehenden Maßnahmen als hoch eingeschätzt.

## 9 Literaturverzeichnis

- Benker, B., Harpeng, J., & Warnecke, R. (2005). Deposition und Permeation. *VDI Wissensforum - Korrosion und Beläge in Großfeuerungsanlagen*. Hannover.
- Brown, M. H., DeLong, W. B., & Auld, J. R. (1947). Corrosion by Chlorine and by Hydrogen Chloride at High Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39, 839-44.
- Cantatore, V., Olivas Ogaz, M. A., Liske, J., Jonsson, T., Svensson, J.-E., Johansson, L.-G., & Panas, I. (2019). Oxidation Driven Permeation of Iron Oxide Scales by Chloride from Experiment Guided First-Principles Modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 42, 25957-25966.
- Chen, J. (2011). Mechanisms for Calcination and Sulfation of Limestone during Oxy-Fuel Combustion. *2nd Oxyfuel Combustion Conference*.
- Cordero, J. M., Alonso, M., Arias, B., & Abanades, J. C. (2014). Sulfation Performance of CaO Purges Derived from Calcium Looping. *Energy & Fuels*, 28, 1325-1330.
- Courtemanche, B., & Levensis, Y. A. (1998). Control of the HCl Emissions from the Combustion of PVC by In-Furnace Injection of Calcium-Magnesium-Based Sorbents. *Environmental Engineering Science*, 15, 123-135.
- Dias, R. P., Schammel, M. H., Reber, K. P., & Sivey, J. D. (2019). Applications of 1, 3, 5-trimethoxybenzene as a derivatizing agent for quantifying free chlorine, free bromine, bromamines, and bromide in aqueous systems. *Analytical Methods*, 11, 5521.
- Fäßler, k., Leib, H., & Spähn, H. (1968). Korrosion an Müllverbrennungskesseln. *Mitteilungen der VGB*, 48, 126-139.
- Grabke, H., Reese, E., & M. Spiegel. (1995). The effects of chlorides, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. *Corrosion Science*, 37, 1023-1043.

- Häggström, K., Gunnarsson, M., Bremert-Jirholm, & K. Simic, N. (2019). Method for analysis of ClO<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> air emissions from pulp mill. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 34, 19-27.
- Haider, F., Horn, S., Waldmann, B., & Warnecke, R. (2008). Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburger Korrosionssonde. *VDI-Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen*. Oberhausen.
- Kautz, K. (1974). Kristallchemische Untersuchungen zu den Ursachen der Korrosionen an Wärmetauscherrohren in Hausmüllverbrennungsanlagen. *Habilitation, TU Clausthal*.
- Levendis, Y. A., Zhu, W., Wise, D., & Simons, G. A. (1993). Effectiveness of Calcium Magnesium Acetate as an SOX Sorbent in Coal Combustion. *AIChE Journal*, 39, 761-73.
- Milutin, C., & Warnecke, R. (1999). *Einfluß von wärmetechnischen Parametern auf die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in MVA-Kesseln. Kurztitel: Kesselkorrosion II. Bericht*.
- Mueller, C., Selenius, M., Theis, M., Skrifvars, B. J., Backman, R., Hupa, M., & Tran, H. (2005). Deposition behaviour of molten alkali-rich fly ashes—development of a submodel for CFD applications. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 2991-2998.
- Müller, M. (2008). Freisetzung Und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in Kohlebefeueten Kombikraftwerken. *Habilitationsschrift, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt 34*.
- Niu, Y., Tan, H., & Hui, S. (2016). Ash-Related Issues during Biomass Combustion: Alkali-Induced Slagging, Silicate Melt-Induced Slagging (Ash Fusion), Agglomeration, Corrosion, Ash Utilization, and Related Countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 52, 1–61.
- Nordsieck, H., Langer, S., Müller, V., & Warnecke, R. (2009). ChlorOut Und Temperaturmessungen Am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt. *VDI-Feuerung/Kessel-Tagung 11-VDI-WF*.

- Ott, D. (2018). Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen: Die Kinetik der Chlorfreisetzung als bestimmender Faktor. *Dissertation, Universität Augsburg*.
- Pentz, S. (2023). Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen – Einfluss von Additiven auf die Kinetik der Sulfatierungsreaktion. *Dissertation, Universität Augsburg*.
- Punjak, W. A., & Shadman, F. (1988). Aluminosilicate Sorbents for Control of Alkali Vapors during Coal Combustion and Gasification. *Energy and Fuels*, 2, 702-708.
- Punjak, W. A., Uberoi, M., & Shadman, F. (1989). High-temperature Adsorption of Alkali Vapors on Solid Sorbents. *AIChE Journal*, 35, 1186-1194.
- Schumacher, S., Lindermann, J., Khot, A., Jarzyna, D., Stahlmecke, B., Nordsieck, H., . . . Asbach, C. (2017). An artifact-minimizing method for total dust sampling and chemical characterization of industrial high-temperature aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 51, 1047-1056.
- Schumacher, S., Lindermann, J., Stahlmecke, B., Khot, A., Zeiner, T., van der Zwaag, T., . . . Asbach, C. (2016). Particle sampling in boilers of waste incineration plants for characterizing corrosion relevant species. *Corrosion Science*, 110, 82-90.
- Shemwell, B., Levendis, Y. A., & Simons, G. A. (2001). Laboratory Study on the High-Temperature Capture of HCl Gas by Dry-Injection of Calcium-Based Sorbents. *Chemosphere*, 42, 785-96.
- Steciak, J. Y. (1995). Effectiveness of Calcium Magnesium Acetate as Dual SO<sub>2</sub> -NO<sub>x</sub> Emission Control Agent. *AIChE Journal*, 41, 712-22.
- Sun, J. Q., Crocker, C. R., & Lillemoen, C. M. (2000). The effect of coal combustion flue gas components on low-level chlorine speciation using EPA Method 26A. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 936-940.
- Tang, Z., Chen, X., Liu, D., Zhuang, Y., Ye, M., Sheng, H., & Xu, S. (2016). Experimental investigation of ash deposits on convection heating surfaces of a circulating fluidized bed municipal solid waste incinerator. *Journal of Environmental Sciences*, 48, 169-178.

- Tran, K. Q. (2005). A Kinetic Study of Gaseous Alkali Capture by Kaolin in the Fixed Bed Reactor Equipped with an Alkali Detector. *Fuel*, 84, 169-175.
- Wang, L. (2012). A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications. *Energy Procedia* 20, 20-29.
- Warnecke, R. (2014). Korrosionsdiagramm - keine Abhängigkeit vom Chlor? 13. VDI-Konferenz - *Feuerung und Kessel, Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen*. Düsseldorf.
- Watanabe, N., Furubayashi, M., & Ikemoto, Y. (2022). Selective determination of HCl and Cl<sub>2</sub> (2). *The 33rd Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management*.
- Zhao, L. (2011). The Effectiveness of Magnesium Oxide-Based Additives in Mitigating Fouling Problems in Kraft Recovery Boilers. *Master thesis, University of Toronto*.

## **10 Durchführende Forschungseinrichtungen**

### Forschungseinrichtung 1

Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik I

Universitätsstraße 1

86159 Augsburg

Leiter der Forschungseinrichtung:

Alois Zimmermann

### Forschungseinrichtung 2

bifa Umweltinstitut GmbH

Am Mittleren Moos 46

86167 Augsburg

Leiter der Forschungseinrichtung:

Prof. Dr.-Ing W. Rommel

### Forschungseinrichtung 3

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)

Bliersheimer Straße 58 – 60

47229 Duisburg

Leiter der Forschungseinrichtung:

Dr.-Ing. S. Haep, Dipl.-Ing. J. Schiemann

### Verfassung des Berichts

Forschungseinrichtung 1: Dr. Sebastian Pentz

Forschungseinrichtung 2: Dr. Matthias Hämmer

Forschungseinrichtung 3: Dr. Stefan Schumacher

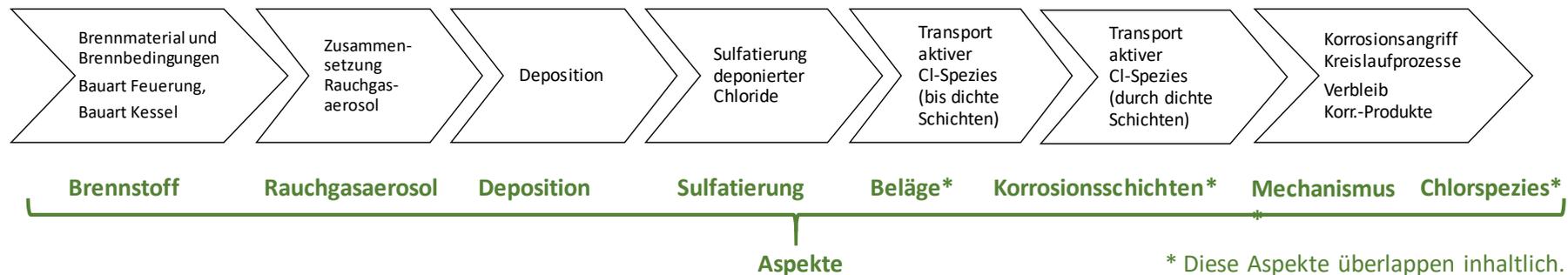
# Anhang

## Stand des Wissens zum Thema Hochtemperaturchlorkorrosion (zu Kapitel 3.9.1)

IGF-Vorhaben Nr. 21352 N, „Reduktion der Hochtemperatur-Chlorkorrosion zur energetischen Effizienzsteigerung bei Nutzung von Alternativbrennstoffen“

### Übersicht

Schritte im Korrosionsprozess



### Hinweise

Jedes Wissensselement ist durch eine fortlaufende Nummer eindeutig zu identifizieren, z.B. zum Verweis von einem Wissensselement zu einem anderen.

In der zweiten Spalte ist das Wissen ggfs. ergänzt um eine Abbildung.

Jedes Wissensselement ist einem oder mehreren Teilaspekten der Modellbildung zugeordnet mittels der Spalte „Aspekt“.

Die Erweiterungen der Referenzen von der Kurz- zur Langform folgt am Ende.

### Begriffsdefinitionen

Korrosionsschichten = dichter Belag

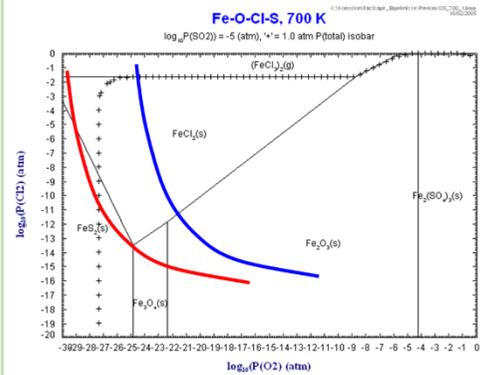
Belag = poröser Belag

Fortl. Nr.	Erkenntnis / Wissensselement	Quelle(n)	Aspekt	Kritikpunkte	Bewertung	Diskussion
1	Korrosion (abgasseitigen Korrosion in müllbefeuerten Dampferhitzern) wird maßgeblich von Chlorspezies verursacht	Born 2005	Mechanismus			
2	Aufbau der Korrosionsschichten (aus Anlage) bekannt: Schichtenfolge = Stahl - Fe-Cl-O - Fe-S-O - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Belag	Warnecke 2018	Korrosionsschichten Beläge			
3	Aufbau der Korrosionsschichten bekannt (Korrosionsschichten aus Laborversuchen): Schichtenfolge = Stahl - FeCl <sub>2</sub> (- FeS -) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (rot) - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Beläge	Krause 1986	Korrosionsschichten			
4	Schichtdicken: 200µm FeCl <sub>2</sub> , 500µm Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 500µm Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ott 2018	Korrosionsschichten			
5	Aufbau der Korrosionsschichten (aus Anlage) bekannt: Schichtenfolge = Stahl - FeCl <sub>2</sub> - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Schichtdicken: FeCl <sub>2</sub> 200 µm Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 500 µm Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500µm letztere schwer vom Belag abzugrenzen	Ott 2018	Korrosionsschichten			

6  
 Thermodynamische Erklärung Schichten: Je nachdem, wo der Weg entlang führt (rote oder blaue Kurve) entsteht eine FeS<sub>2</sub> Schicht oder nicht

Waldmann 2007

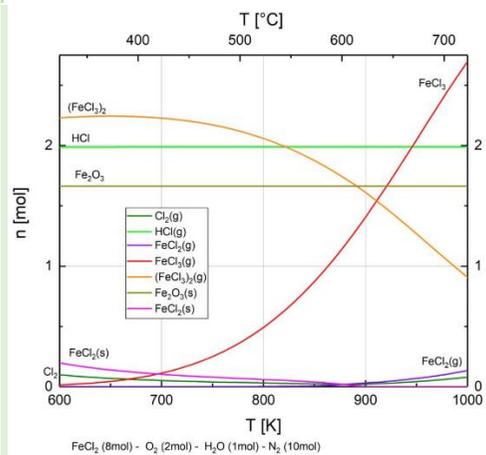
Korrosionsschichten



7  
 Thermodynamische Rahmenbedingungen bekannt: Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Gas vorliegend, FeCl<sub>2</sub> Gas nur bei höheren Temperaturen, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HCl stabil, Stabilität FeCl<sub>2</sub>(s) nimmt mit Temperatur ab (vgl. Temperaturgradient in Korrosionsschichten)

Ott 2018

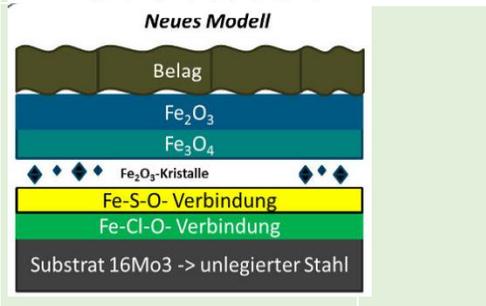
Korrosionsschichten Mechanismus

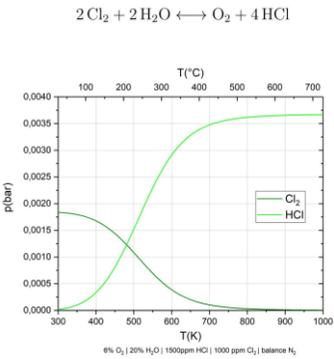


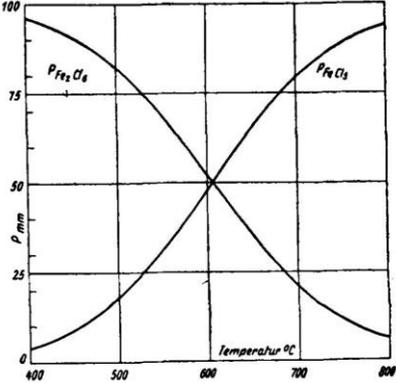
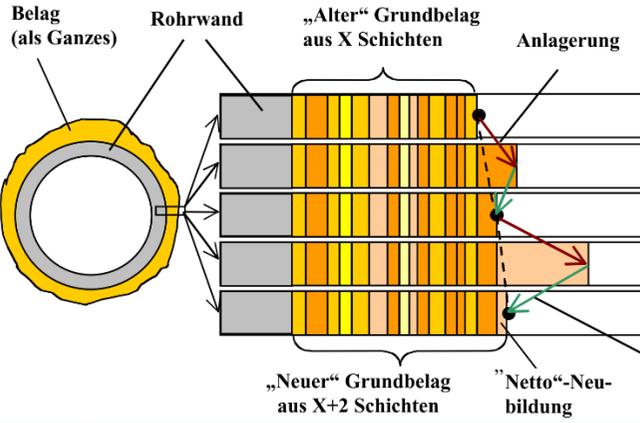
8  
 Aufbau der Korrosionsschichten (aus Anlage) bekannt: Schichtenfolge = Stahl - Fe-Cl-O - Fe-S-O - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Belag

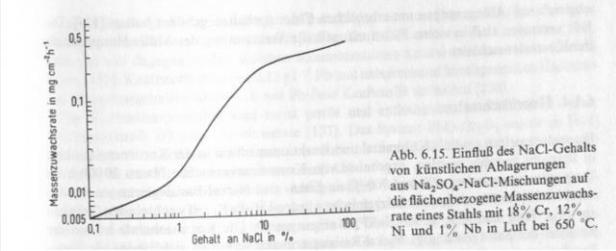
Galetz 2017

Korrosionsschichten

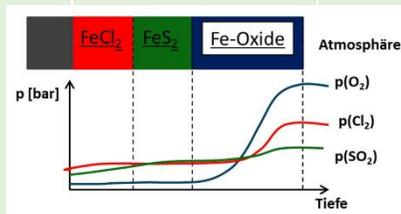


9	Deacon-Gleichgewicht bei festen O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O Partialdrücken (vergleichbar zu Bedingungen in MVA) --> thermodynamisch sollte vor allem HCl und Cl <sub>2</sub> hin zu höhere Temperaturen nur in geringem Maße, vorliegen (Widerspruch zu 60)	Ott 2018	Chlorspezies	$2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{HCl}$ 		
10	Chlorspezies aus Belägen hauptverantwortlich	Born 2005	Chlorspezies Beläge			
11	Chlorspezies aus Sulfatierung hauptverantwortlich, HCl aus Gasphase reicht nicht für Korrosion aus	Spiegel 1995	Chlorspezies			
12	HCl als einzige Chlorspezies unwahrscheinlich, Cl <sub>2</sub> erwartet	Krause 1986	Chlorspezies			
13	Diffusion von FeCl <sub>3</sub> (oder FeCl <sub>2</sub> ) nach "außen" ist geschwindigkeitsbestimmender Schritt	Grabke 1995	Mechanismus Chlorspezies			
14	Partialdruck O <sub>2</sub> eher geringen Einfluss auf Sulfatierungsrate, bei sehr geringen O <sub>2</sub> Mengen limitierend	Pentz 2023, BA Bendikt Eggle-Sievers	Sulfatierung			
15	Rauchgasgeschwindigkeit und Chlorgehalt des Rauchgases erhöhen Korrosionsrate nur bis zu einem konstanten Wert, ab dem Reaktionen am Stahlrohr geschwindigkeitsbestimmend werden.	Rammer 2017	Mechanismus			

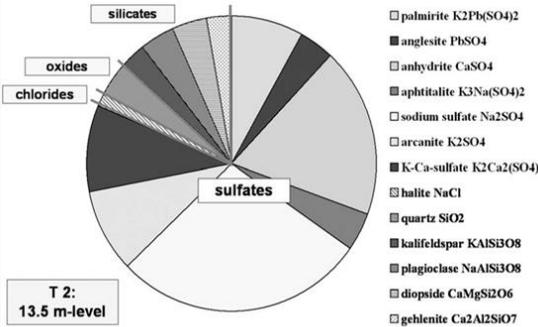
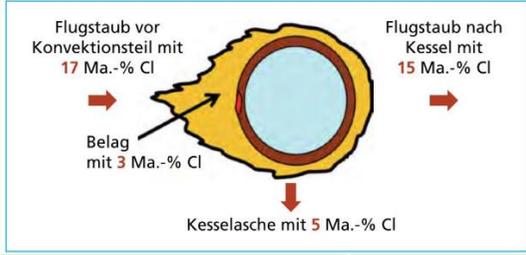
16	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Gas bei 600°C	Schäfer 1950	Chlorspezies	 <p>Abb. 1. Das Gleichgewicht  <math>\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \text{ gas} = 2 \text{ FeCl}_3 \text{ gas}</math> bei <math>\Sigma P = 100 \text{ mm Hg}</math></p>	
17	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> passt durch 4 Angström große Poren	Varga 2010	Chlorspezies		
18	Es kommt zu "Netto-Belagsaufbau", d.h. Belagsaufbau (brutto) abzüglich des bei Abreinigung entfernten Belagsanteils; im Bild des "Netto-Belagsaufbaus" kann ein kontinuierliches Wachstum der Beläge beschrieben werden. Größenordnung Brutto ~140 µm/h, Netto ~8µm/h (GKS- aus Rußblasmengen)	Warnecke 2008	Beläge		R = Online-Reinigung
21	Die Korrosionsrate in der Müllverbrennung ist nicht abhängig von der HCl-Konzentration im Rauchgas.	Ott 2018	Rauchgasaerosol Mechanismus		

20	Kreisprozess liefert Cl <sub>2</sub> oder HCl bei Auswärtsdiffusion von FeCl <sub>3</sub> (hier FeCl <sub>2</sub> ) und der Reaktion zum losen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Belag mit O <sub>2</sub>	Nielsen 1999	Mechanismus			
21	Mehr Chlorid im Belag, mehr Korrosion	Rahmel 1977	Beläge	Im Widerspruch zu 130: Neuere Ergebnisse deuten gegenteiligen Trend an --> weniger Chloride in Belag korrelieren mit stärkerer Korrosion, weil stärkere Sulfatierung	Hier wurde die Initialkorrosion, nicht aber der steady state untersucht.	
		 <p>Abb. 6.15. Einfluß des NaCl-Gehalts von künstlichen Ablagerungen aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-Mischungen auf die flächenbezogene Massenzuwachsrates eines Stahls mit 18% Cr, 12% Ni und 1% Nb in Luft bei 650 °C.</p>				
22	Bildung einer FeS <sub>2</sub> /FeS Schicht hat einen hemmenden Effekt/passivierende Wirkung (durch Behinderung der FeCl <sub>3</sub> Verdampfung)	Spiegel 1995	Rauchgasaerosol Korrosionsschichten	außerhalb von Laborversuchen nicht beobachtet (hemmender Effekt)	In Anlagen nur selten beobachtet (Existenz einer Sulfidschicht)	
23	Sauerstoffsенke in Belag, außen p(O <sub>2</sub> ) hoch, innen p(O <sub>2</sub> ) niedrig, Bedingung für die Existenz einer stabilen FeCl <sub>2</sub> Schicht	Schroer 2002	Beläge			
24	1,2 wt.-% Cl im trockenen Ersatzbrennstoff, Cl-Gehalt Brennstoff Müll, ~10 kg Cl/t Abfall	Warnecke 2014a	Brennstoff			
25	Grob 0,5-1 wt.-% Cl in Ersatzbrennstoff	Ma 2017, Krause 1986	Brennstoff			
26	Korrosion steigt mit Rauchgastemperatur an	Krause 1986, Warnecke 2018	Rauchgasaerosol Mechanismus			
27	Im Belag erfolgt Sulfatierung: Ältere Beläge bzw. tiefere Beläge enthalten weniger Chloride	Krause 1986	Sulfatierung			
28	HCl + CO im Rauchgas haben verstärkte Korrosion zur Folge, d.h. CO Zusatz verstärkte Korrosion gegenüber nur HCl	Krause 1986	Rauchgasaerosol	Laborversuch mit 10% CO in simuliertem Rauchgas	In Anlagen viel geringere CO-Gehalt --> vgl. 107 --> Daher irrelevant.	

29	FeCl <sub>2</sub> Schicht auf Stahl (Korrosionsschichten aus Laborversuchen) (XRD)	Krause 1986, Spiegel 1995	Korrosionsschichten			
30	FeS <sub>2</sub> oder FeS Schicht zwischen FeCl <sub>2</sub> und Fe-O-Schichten (Korrosionsschichten aus Laborversuchen) (XRD)	Krause 1986, Spiegel 1995	Korrosionsschichten			
31	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Schicht als letzte Schicht der dichten Korrosionsschichten (Korrosionsschichten aus Laborversuchen) (XRD)	Krause 1986	Korrosionsschichten			
32	Belag (aus Laborversuchen) besteht aus Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (NaK) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (XRD)	Krause 1986	Beläge			
33	Gemischte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Schicht (Korrosionsschichten aus Laborversuchen) (XRD)	Krause 1986	Korrosionsschichten			
34	Bei Sulfatierung in wasserhaltiger Rauchgasatmosphäre wird HCl gebildet; in wasserfreier Atmosphäre ist die Bildung von Cl <sub>2</sub> möglich	Schroer 2002	Chlorspezies Sulfatierung			
35	FeCl <sub>3</sub> kann als Katalysator der Deacon-Reaktion wirken (4HCl + O <sub>2</sub> --> 2Cl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O)	Pan 1994	Mechanismus	Im Paper werden CuO <sub>2</sub> und CuCl <sub>2</sub> im Detail untersucht und FeCl <sub>3</sub> nur im historischen Abriss genannt.		
36	Geschätzter Verlauf der Partialdrücke in Verlauf (im Widerspruch zu 57),	Dechema 2014	Mechanismus Korrosionsschichten	H <sub>2</sub> O fehlt	Grobe Schätzungen + etwaiger Bezug zu realen Messungen unklar	



37	In FeCl <sub>2</sub> +x Schicht keine feste Lösung, sondern Mischung aus FeCl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub>	Schäfer 1953a, Schäfer 1953b	Korrosionsschichten			
38	FeCl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub> bilden einfaches eutektisches System, Schmelztemperaturen ~300°C	Schäfer 1953a, Schäfer 1953b	Korrosionsschichten			
39	Über FeCl <sub>2</sub> +FeCl <sub>3</sub> hauptsächlich Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> -Gas, wenig Cl <sub>2</sub> -Gas und nahezu kein FeCl <sub>2</sub> -Gas	Schäfer 1953b	Chlorspezies			
40	Fe <sup>3+</sup> ist mobile Spezies bei Festkörperdiffusion in Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Atkinson 2003	Mechanismus Korrosionsschichten			
41	Fe <sup>2+</sup> ist mobile Spezies bei Festkörperdiffusion in Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Dieckmann 1978	Mechanismus Korrosionsschichten			
42	Fe <sup>2+</sup> ist mobile Spezies bei Festkörperdiffusion in FeCl <sub>2</sub>	Zhan 2020	Mechanismus Korrosionsschichten			
43	Fe <sup>3+</sup> ist mobile Spezies bei Festkörperdiffusion in FeCl <sub>3</sub>	Haarberg 2009	Mechanismus Korrosionsschichten			
44	Belagsaufbau durch Deposition von Rauchgasaerosol und Aschepartikel	Tang 2016	Beläge Deposition	Bezieht sich ausschließlich auf Wirbelschichtfeuerung		
45	Depositionsmechanismus dominiert von Impaktierung, Thermophorese relevant für kleinste Partikelgruppe (submikron)	Tang 2016	Deposition Beläge	Bezieht sich ausschließlich auf Wirbelschichtfeuerung	Dies erklärt den bevorzugten Belagsaufbau an der Anströmseite ("Bärte", vgl. 131)	

<p>46</p>	<p>Belag (aus Anlage) besteht größtenteils (~80%, siehe Graph) aus Sulfaten (XRD)</p>	<p>Pfrang-Stotz 2007</p>	<p>Beläge</p>  <ul style="list-style-type: none"> <li>□ palmirite <math>K_2Pb(SO_4)_2</math></li> <li>■ anglesite <math>PbSO_4</math></li> <li>□ anhydrite <math>CaSO_4</math></li> <li>■ aphtalite <math>K_3Na(SO_4)_2</math></li> <li>□ sodium sulfate <math>Na_2SO_4</math></li> <li>□ arcanite <math>K_2SO_4</math></li> <li>■ K-Ca-sulfate <math>K_2Ca_2(SO_4)_3</math></li> <li>□ halite <math>NaCl</math></li> <li>■ quartz <math>SiO_2</math></li> <li>■ kalifeldspar <math>KAlSi_3O_8</math></li> <li>■ plagioclase <math>NaAlSi_3O_8</math></li> <li>□ diopside <math>CaMgSi_2O_6</math></li> <li>□ gehlenite <math>Ca_2Al_2SiO_7</math></li> </ul> <p>Figure 7. Mineralogical phase composition of deposits on evaporator walls at 13.5 m.</p>	<p>Drehrohrofen Brennstoff u.a. Kunststoffe, kein Müll</p>	
<p>47</p>	<p>Belagszusammensetzung zeigt an Orten erhöhter Korrosion veränderte Zusammensetzung (möglicher Grund stärkere Sulfatierung, dadurch mehr Chlorspezies freigesetzt),</p>	<p>Pfrang-Stotz 2007</p>	<p>Beläge Sulfatierung</p>	<p>Drehrohrofen Brennstoff u.a. Kunststoffe, kein Müll</p>	
<p>48</p>	<p>Chlorbilanz während Korrosionsprozess ist bekannt</p>	<p>Warnecke 2014b</p>	<p>Chlorspezies</p>		

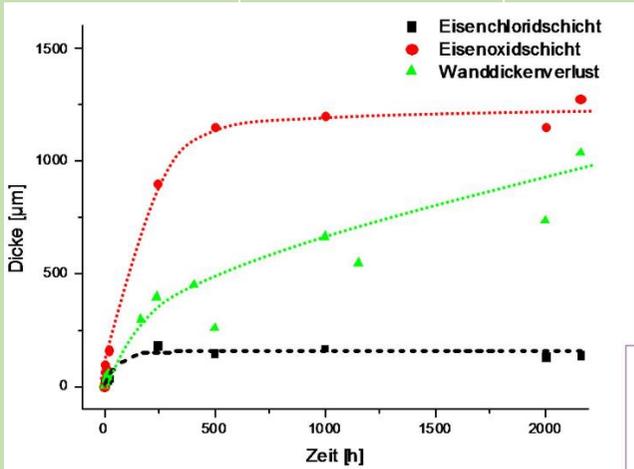
49 Zeitlicher Verlauf des Schichtenaufbaus bekannt: Dicke der FeCl<sub>2</sub>-Schicht und der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht (Differenzierung Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> unklar?) stagnieren, während Korrosion weiter voranschreitet FeCl<sub>2</sub>-Schicht sättigt nach 200 h Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht sättigt nach 600 h

Horn 2007, Waldmann 2007

Korrosionsschichten Mechanismus

Differenzierung Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> unklar

Dies kann für ein gasförmiges Entweichen der gebildeten Spezies sprechen. Parabolischer Verlauf bedeutet Diffusionskontrolle bzw. An- und Abtransport von e-, Kationen oder Anionen der geschwindigkeitsbestimmen de Schritt.



50 Zusammensetzung der Partikel in Rauchgasaerosol bekannt: zweigipflige Verteilung, kleinere Partikel enthalten mehr Chlor, daher Erwartung, dass diese maßgeblich für Korrosionsgeschehen verantwortlich

Warnecke 2018

Rauchgasaerosol Mechanismus

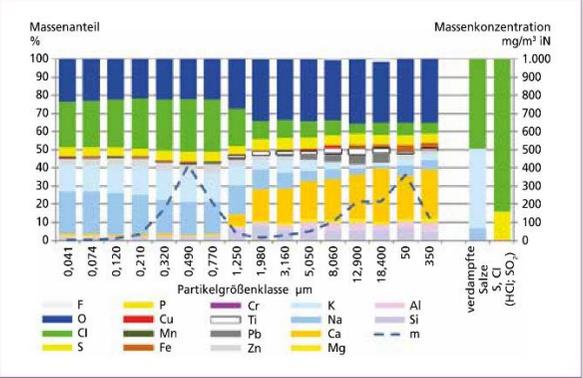


Bild 13: Partikelzusammensetzung in Abhängigkeit der Partikelgröße und Darstellung der jeweiligen Partikelmasse m im stärker korrodierender Kessel

51 Keine einfache Korrelation zwischen HCl und SO<sub>2</sub> Gehalt in Abgas zu Korrosion in realer Anlage

Warnecke 2018

Mechanismus

52 Höherer Temperaturgradient zwischen Rohr und Rauchgas führt zu stärkerer Korrosion

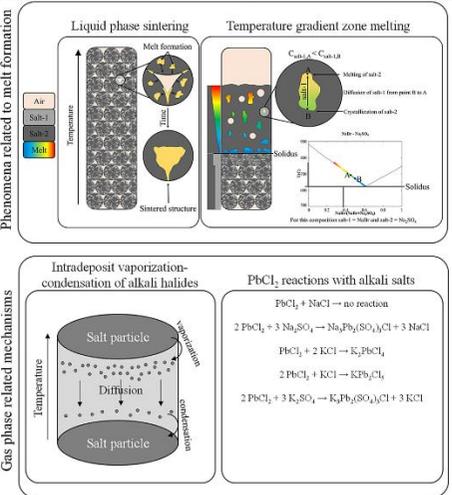
Niemi 2021

Mechanismus

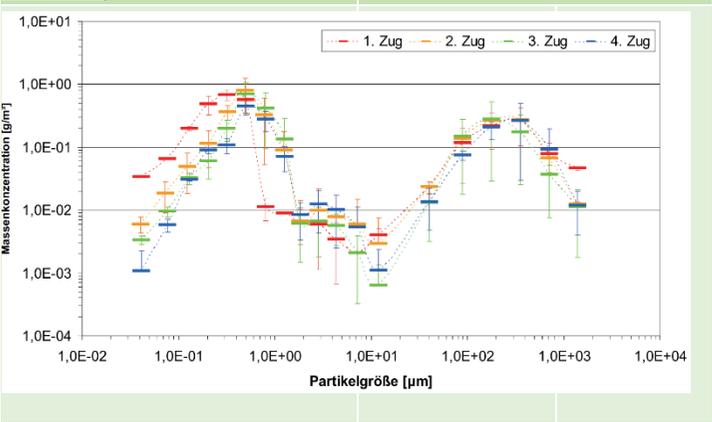
53 Häufige Temperaturänderungen bzw. Änderungen des Temperaturgradienten zwischen Rohr und Rauchgas führen zu stärkerer Korrosion

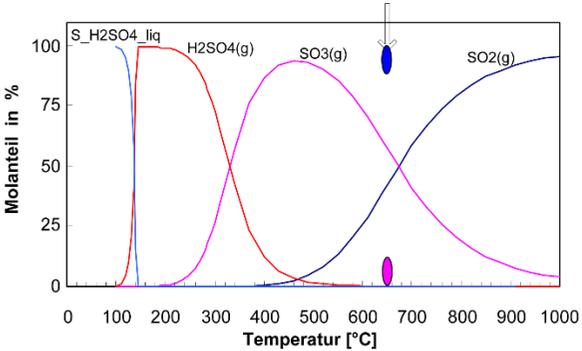
Niemi 2021

Mechanismus

54	<p>Mechanismen in Belag: i) liquid phase sintering --&gt; Anreicherung bestimmter Komponenten in Abhängigkeit von Schmelztemperatur ii) temperature gradient zone melting --&gt; teilweise Entmischung durch (temperaturgradient-getriebene) Diffusion in Schmelze iii) vaporization-condensation of volatile species --&gt; Temperaturgradientgetriebene Diffusion in Gasphase führt zu Anreicherung von Alkali Halogeniden mit zunehmender Nähe zu Stahlrohr;</p>	<p>Niemi 2021</p>	<p>Mechanismus Beläge</p>  <p>The diagrams show: 1. Liquid phase sintering: particles forming a sintered structure with melt formation and grain growth. 2. Temperature gradient zone melting: a cross-section showing a temperature gradient, with melting of solid 2, diffusion of solid 1 from pore B to A, and crystallization of solid 2. 3. Intradeposit vaporization-condensation of alkali halides: a cylindrical diagram showing salt particles, diffusion, and vaporization/condensation processes.</p>	<p>Annahme von Bleichlorid, was diesen Mechanismus erklären soll, Analysen der Beläge ergeben gewisse aber niedrige Bleigehalte</p>	<p>Alle Transportmechanismen nicht dominant in Belägen bei Müllverbrennung: Konzentrationsgradientgetriebene Gasphasendiffusion viel stärker ausgeprägt.</p>
55	<p>Korrosionstheorie: Chlorspezies reagiert mit Stahl zu FeCl<sub>2</sub>, Auswärtstransport als FeCl<sub>x</sub>, das dort mit O<sub>2</sub> zu Eisenoxiden reagiert</p>	<p>Niemi 2021</p>	<p>Mechanismus</p>		
56	<p>Äußerste Schicht der deponierten Alkalichloride reagiert mit SO<sub>2</sub> im Rauchgas zu Alkalisulfaten; Alkalichloride und -sulfate bilden zusammen Schmelzen, die zu dichtem Belagsaufbau führen</p>	<p>Niemi 2021</p>	<p>Mechanismus Sulfatierung</p>		
57	<p>Dichte Beläge können nicht von SO<sub>2</sub> durchdrungen werden --&gt; keine signifikanten SO<sub>2</sub> Mengen in Korrosionsschichten oder an Stahl --&gt; im Widerspruch zu 36</p>	<p>Niemi 2021</p>	<p>Mechanismus</p>		
58	<p>Korrosionsrate zeigt Arrhenius-Abhängigkeit von Temperatur (Rauchgastemperatur)</p>	<p>Ott 2018</p>	<p>Rauchgasaerosol Mechanismus</p>		

59	In Partikeln (im Rauchgasaerosol) wird mehr Chlor gefunden als im Belag, die Chlorfreisetzung erfolgt im Belag.	Ott 2018	Sulfatierung Mechanismus			
60	Cl <sub>2</sub> besitzt ein vielfach höheres Korrosionspotential als HCl. Die Korrosionsreaktion ist stark beschleunigt. Eine Mischung aus HCl - und Cl <sub>2</sub> - Angriff erklärt die in der Anlage beobachteten Korrosionsraten.	Ott 2018	Rauchgasaerosol Chlorspezies	Cl <sub>2</sub> Bildung nur bei Abwesenheit von H <sub>2</sub> O → In Anlage immer H <sub>2</sub> O vorhanden.		
61	Ist genug Sauerstoff und Schwefeldioxid für eine stöchiometrische Sulfatierungsreaktion anwesend, so spielt die Konzentration der anderen anwesenden Gase eine nebensächliche Rolle.	Ott 2018	Sulfatierung Mechanismus			
62	Sulfatierungsrate hat Arrhenius Abhängigkeit von Temperatur	Ott 2018, Pentz 2023	Sulfatierung			
63	Sulfatierungsrate unabhängig von Wassergehalt der Rauchgasatmosphäre	Ott 2018, Pentz 2023	Sulfatierung			
64	Sulfatierungsreaktion direkt proportional zum Partikelradius	Pentz 2023	Sulfatierung			
65	Sulfatierungsreaktion direkt proportional zu Partialdruck SO <sub>2</sub>	Ott 2018, Pentz 2023	Sulfatierung			
66	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Katalysator für die Sulfatierungsreaktion --> deutliche Erhöhung der Sulfatierungsrate (bis zu Faktor 10)	Pentz 2023, Ott 2018, Fritsch 1966	Sulfatierung			

<p>67</p>	<p>Sulfatierungsrate ist relativ unabhängig vom Chloridtyp (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> etc.) vgl. 123 und 124</p>	<p>Pentz 2023</p>	<p>Sulfatierung</p>	<p>Im Widerspruch zu 134</p>	<p>Sulfatierungsrate auf Stahlproben (15Mo<sub>3</sub>) bestimmt: In diesen Bedingungen nähern sich diese an (vgl. auch 135) Diese Daten sind näher am Realfall als z.B. 134. --&gt; Sulfatierungsrate maßgeblich von Temperatur und Katalysator Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beeinflusst; Chloridtyp geringer Einfluss</p>
<p>68</p>	<p>Partikelgrößenverteilung im Rauchgaserosol zeigt zweigipflige Verteilung (kleinerer Gipfel &lt; 1µm, größerer Gipfel &gt; 100µm) = "bimodale Verteilung" --&gt; begründet in unterschiedlicher "Geschichte" dieser Partikel --&gt; vgl. 139</p>	<p>Deurling 2009</p>	<p>Rauchgaserosol</p>		<p>mögliche Erklärung: sowohl höherer Antransport von Partikeln als auch schnellere Sulfatierung durch mehr SO<sub>2</sub></p>
<p>69</p>	<p>Korrosionsrate nimmt mit Rauchgasgeschwindigkeit/Strömungsgeschwindigkeit im Kessel zu;</p>	<p>Warnecke 2004</p>	<p>Rauchgaserosol Mechanismus</p>		

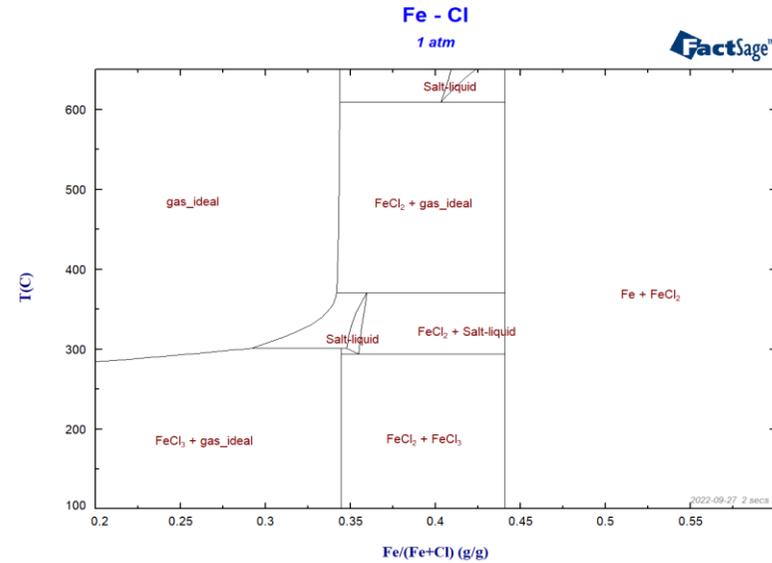
70	SO <sub>3</sub> zu SO <sub>2</sub> Verhältnis im Rauchgas bekannt, Messwerte extremer als thermodynamische Abschätzung: Im Rauchgas ist viel SO <sub>2</sub> und nur wenig SO <sub>3</sub> enthalten, viel weniger als der Gleichgewichtslage entspräche	Warnecke 2008	Rauchgasaerosol Chlorspezies	 <p data-bbox="1249 550 1861 596">Abb. 4.5: Vergleich von im Projekt „EFRE-Korr“ berechneten (Kurven) und gemessenen (Ovale) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Werten – EFRE-Korr-Projektergebnisse von H. Nordsieck [Warnecke, 2005]</p>		
71	Partikel im Rauchgas < 10µm zeigen Verschiebung des Maximums der Massenverteilung im Verlauf des Kessels zu höheren Werten	Deuerling 2005	Rauchgasaerosol	Kleine Partikel werden entweder im Verlauf der Züge größer oder umso kleiner die Partikel, desto früher werden sie im Verlauf der Züge abgeschieden		
72	Partikel im Rauchgas > 10µm in Zusammensetzung und Größenverteilung/Massenverteilung im Verlauf des Kessels stabil	Deuerling 2005	Rauchgasaerosol			
73	Korrosionsmechanismen Salzsäuren und chlorkatalysierte aktive Oxidation können hintereinander auftreten	Kawahara 2002	Mechanismus	Temperaturen?	?	

74

Bei Rohrwandtemperatur FeCl<sub>2</sub> + Gas (Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) erwartet/stabil, bei Rauchgastemperatur (= Temperatur äußerer Belag) auch Schmelze möglich (laut thermodynamischen Rechnungen)

Pentz 2023

Chlorspezies  
Korrosionsschichten

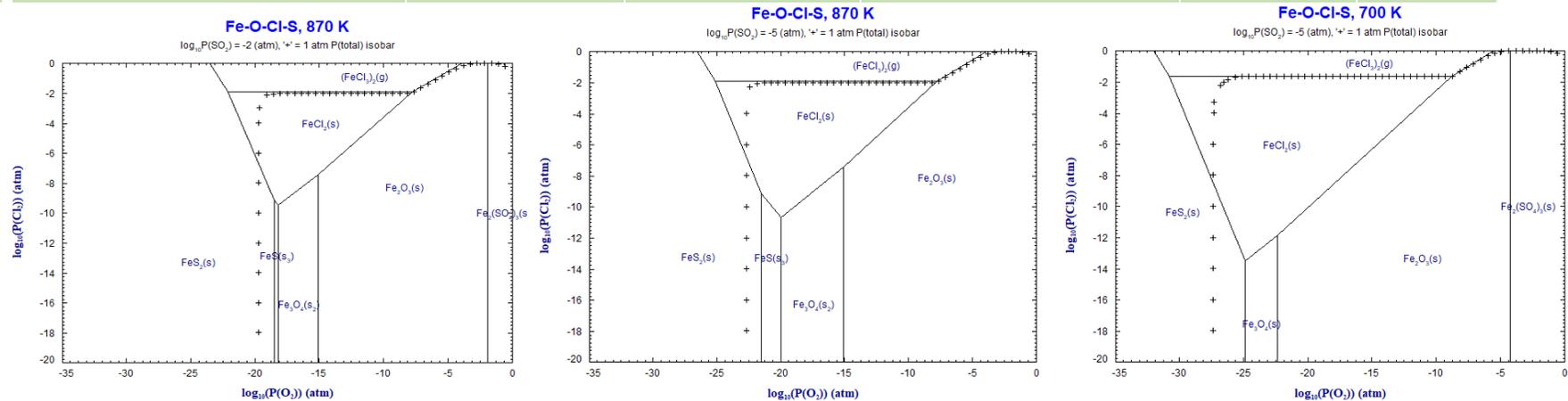


75

Thermodynamisch stabile Phasen im bei verschiedenen Temperaturen und Partialdrücken bekannt (in Abhängigk Partialdrücken Cl<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>)

Pentz 2023

Korrosionsschichten  
Chlorspezies



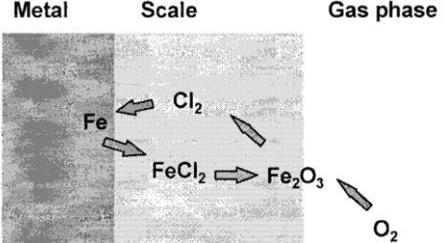
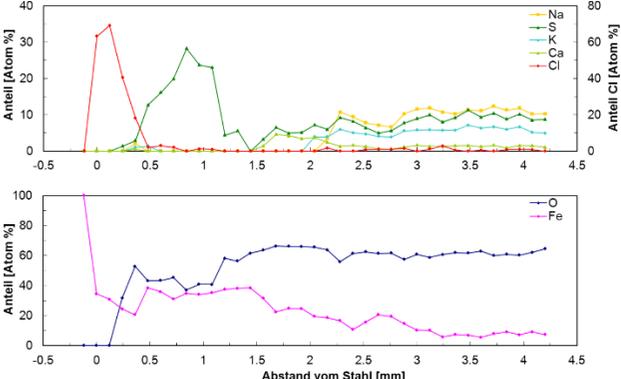
76	Beläge GKS Schweinfurt (stärkere Korrosion): fast nur Sulfate Beläge Gersthofen (wenig Korrosion): Sulfate + ca. 20% NaCl + auch Carbonate (XRD + EDX)	Pentz 2023	Beläge			
77	Poren im Belag in Größenordnung einiger mm (CT-Messung)	Pentz 2023 Ott 2018	Beläge Korrosionsschichten			
78	Poren in Korrosionsschichten in Größenordnung einiger $\mu\text{m}$ (CT-Messung)	Pentz 2023 Ott 2018	Korrosionsschichten			
79	Korrosion durch die Reaktion von Alkalichloriden und Eisen / Eisenoxiden in Laborversuchen (Widerspruch zu 32 etc., da hypothetisches Produkt $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ nicht beobachtet)	Grabke 1995	Mechanismus	Hyothesisches Produkt $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ wird nicht beobachtet!	Diese Reaktion für Initialkorrosion evtl. relevant, aber sicher nicht für steady state	
80	Für die dauerhafte Korrosion ist die Sulfatierung der wichtigste Prozess, Sulfatierung ist die Hauptquelle der Chlorfreisetzung	Pentz 2023	Sulfatierung			
81	Korrosionsprozess kommt innerhalb von Stunden zum Erliegen, wenn Chloranlieferung durch Deposition und Sulfatierung unterbrochen wird	Deuerling 2009 Ott 2018	Mechanismus			
82	Chlorquellen in Brennstoff sind hauptsächlich PVC und NaCl aus Speiseresten etc.	Wu 2014	Brennstoff			
83	Erhöhung des HCl (oder HBr) Gehalts in Rauchgas führt zu mehr Alkalichloriden (bzw. -bromiden) im Rauchgasaerosol; dieser Effekt ist stärker bei HBr als bei HCl	Wu 2014	Rauchgasaerosol	weil Bildung aus HCl?	unklar, ob relevanter Aspekt	
84	Bromanteil in Brennstoff weitaus geringer als Cl-Anteil bei Hausmüll (Br $\sim 10$ mg/kg), vernachlässigbar bei Biomasse	Wu 2014 Vainikka 2011	Brennstoff		Begrenzung auf Cl und Vernachlässigung von Br legitim	

85	90% der bei Rauchblasen abgereinigten Partikel sind > 10µm	Warnecke 2009a	Mechanismus	bedeutet das, dass die kleineren Partikel weniger gut abgereinigt werden können? Im Rauchgas und vor allem bei der Deposition sind es ja vermehrt die kleineren Partikel; weiterer Effekt: Durch Additivmaterial: vermehrt größere Partikel => leichtere Abreinigung?!		
86	Identifizierte Spezies im Rauchgasaerosol (XRD): NaCl, KCl (+ verschieden feste Lösungen der beiden), SiO <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> OCl, K <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> (unklar, ob beide letztere erst bei Probennahme auskristallisiert sind)	Weghaus 2006	Rauchgasaerosol			
87	Thermodyn. Daten über Stabilität verschiedener Spezies im Verlauf des Kessels/der Anlage: Ab 2. Zug hauptsächlich SO <sub>3</sub> , kein SO <sub>2</sub> erwartet (im Widerspruch zu Anlagenmessungen), NaCl/KCl in Gasphase nur bis in 1. Zug stabil --> Kondensation an andere Rauchgaspartikel nötig für weiteren Transport, FeCl <sub>2</sub> und FeCl <sub>3</sub> in Gasphase nur nahe Brennraum stabil, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ab 2. bzw. 3. Zug bis Ende der Anlage sehr stabil	Weghaus 2006	Rauchgasaerosol			
88	Korrosionsschichten nach Ende der Korrosion → EDX/ESEM: Anhand Porosität (dichte topotaktische Schichten = FeCl <sub>2+x</sub> , FeS, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , an Rohrwandseite; poröse epitaktische Schichten Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , dann Beginn des Belags mit Alkalichloriden und -sulfaten); topotaktische Schichten: In Bereich, in dem vor Korrosion ursprünglicher Werkstoff gelegen hatte; epitaktische Schichten: In Bereich, der vor Korrosion außerhalb des Rohres gelegen hatte	Warnecke 2009b	Korrosionsschichten			

89	90% der Chloride werden bei Feuerung freigesetzt, 10% verbleiben in der Schlacke	Warnecke 2009b	Brennstoff		Gibt es eine Messung vom Chlorgehalt in der Schlacke?	
90	Belagsaufbau konnte durch CFD-Simulationen simuliert werden --> In Übereinstimmung mit experimentell bestimmter Abscheide-Verteilung: 1. Rohrreihe: Auf Anströmseite vorwiegend große, chlorarme Partikel, mittelgroße, etwas chlorreichere dort, wo starke Korrosion; chloridreiche, kleine Partikel auf Abströmseite (korrosionsarm), 2. Rohrreihe: Hauptsächlich kleine, chlorreiche Partikel auf An- und Abströmseite, an den Flanken große Partikel, Schatteneffekt durch erstes Rohr	Warnecke 2009b	Beläge Mechanismus			
91	Nur etwa 20% der deponierten (Alkali)Chloride werden innerhalb eines Abreinigungszyklus (8h) sulfatiert. Der Rest wird abgereinigt.	Pentz 2023	Sulfatierung			
92	FeS <sub>2</sub> zersetzt sich thermisch bei ca. 600°C zu FeS --> FeS <sub>2</sub> eher an Rohrwand, nach "außen" auch FeS möglich?	Charpentier 2010	Korrosionsschichten			
93	Sulfatierungsrate für NaCl bekannt für verschiedene SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O Mengen: Langmuir-type adsorption of SO <sub>2</sub> on the NaCl surface is the rate-limiting step, im Widerspruch zu 142	Boonsongsup 1997	Sulfatierung			
94	Mit Kesseltemperatur und Feuchtigkeit in Brennstoff nimmt HCl Gehalt des Rauchgases zu	Desroches-Ducarne 1998	Rauchgasaerosol			

95	Belagsaufbau "profitiert" von Klebrigkeit durch partielles Schmelzen: Alkalichloride senken Schmelzpunkt herab (Erklärung Bildung niedrig schmelzende Eutektika)	Broström 2010	Deposition			
96	Salzschmelzen (Ca/K/Na/Zn/Pb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) in Belägen	Spiegel 1999	Beläge			
97	Salzschmelzen in Korrosionsschichten KCl-ZnCl <sub>2</sub> -NaCl --> im Widerspruch zu neueren Ergebnissen, dass keine Chloride außer FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub> im Bereich der Korrosionsschichten	Spiegel 1999	Korrosionsschichten			
98	Ähnlicher Korrosionsmechanismus für Bromide erwartet, aber in Brennstoff kaum enthalten	Rademakers 2002	Brennstoff			
99	Im Rauchgas bei Müllverbrennung Verhältnis SO <sub>2</sub> /HCl ca. 0,5 (300-700 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> , 700-1500 mg/m <sup>3</sup> HCl)	Nordsieck 2008, Pentz 2023	Rauchgasaerosol			
100	An Überhitzerrohren keine Salzschmelzen an der Rohroberfläche nachzuweisen	Nordsieck 2008	Korrosionsschichten			keine Schmelzen, oder keine Eutektika mehrerer Elemente?
101	Feinstaub (< 1 µm) = agglomerierte kondensierte Salze (viel Chlor), Grobstaub (> 20 µm) = Aschepartikel, z.T. glasartig geschmolzen (wenig Chlor)	Nordsieck 2008	Rauchgasaerosol			
102	Korrosionsrate folgt der Menge der Alkali-(and trace metals)-Chloride in der Gasphase	Becidan 2009	Rauchgasaerosol Mechanismus			
103	Temperaturgradient zwischen Rauchgas und Rohrwand von ca. 200°C, (T <sub>RG</sub> ~600°C, T <sub>RW</sub> ~400°C)	Benker 2005	Mechanismus			
104	Bildung der Alkalichloride wird von Chloridmenge, nicht von Alkalimenge beschränkt	Becidan 2009	Rauchgasaerosol			

<b>104</b>	Belagsdicke wächst mit abnehmendem Rohrdurchmesser mit der Potenz 2,3	Benker 2005	Beläge			
<b>105</b>	Bildung der Alkalichloride wird von S/Cl Verhältnis stärker beeinflusst als nur von zur Verfügung stehender Cl Menge	Becidan 2009	Rauchgasaerosol			
<b>105</b>	Belag ist porös (lässt Flüssigkeitstransport zu), Korrosionsschichten frei von Poren (die Flüssigkeitstransport zulassen) (Widerspruch zu 78)	Benker 2005	Beläge Korrosionsschichten			
<b>106</b>	Beläge bestehen hauptsächlich aus CaSO <sub>4</sub> , KCl, NaCl, aber auch wenig CaCl <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (XRD)	Viklund 2013	Beläge			
<b>107</b>	Salzschmelzen in Belägen (Zn/PbCl <sub>2</sub> -KCl aus Rauchgas, FeCl <sub>2</sub> -Na/KCl aus Korrosionsprodukt + deponierte Partikel)	Viklund 2013	Beläge			
<b>108</b>	Temperaturgradient in Belägen führt zu Anreicherung von Alkalichloriden in Nähe der Rohrwand via Gasphasendiffusion: Reduktion der Rauchgastemperatur verringert den Temperaturgradient, damit den Chloridtransport, damit die Korrosionsrate (weitere Erkenntnisse siehe 109-112)	Lindberg 2016	Beläge Mechanismus			
<b>109</b>	Verdichtung innerhalb der Beläge, d.h. Transport von Chloriden in Richtung Stahloberfläche (vgl. 54 und 108) bereits nach 2h zu beobachten (Das lässt Effekt innerhalb eines Abreinigungszyklus erwarten (vgl. 91))	Niemi 2019	Mechanismus			

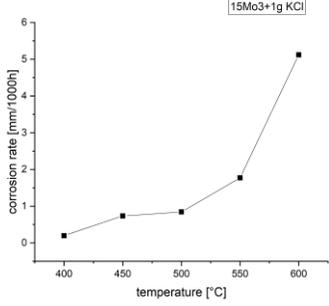
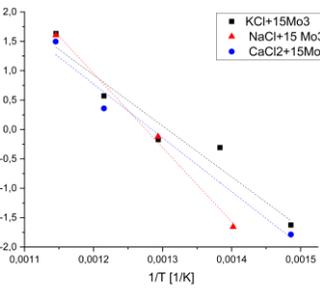
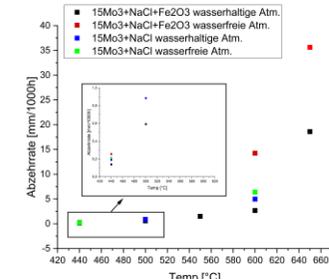
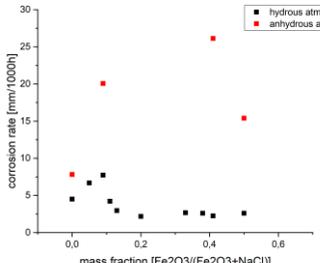
110	Im äußeren Belag: Temperatur gradient zone melting --> Alkalichloride nach außen transportiert; weiter innen (im Belag) Anreicherung an Alkalichloriden in Richtung Rohroberfläche; in Korrosionsschichten bzw. unterste Belagschicht Anreicherung von Alkalichloriden (vgl. 108)	Balint 2021	Beläge Mechanismus			
111	Wahrscheinlichkeit / Bedeutung der Salzschmelzen im Belag nimmt mit Chlorgehalt im Rauchgas / den Ablagerungen und mit Rauchgastemperatur / dem Temperaturgradienten zu	Balint 2021	Beläge			
112	Gasphasendiffusion von Alkalichloriden (vgl. 108) = einfache Fick'sche Diffusion, Diffusionsrate proportional zu Temperaturgradient und steigt exponentiell mit absoluter Temperatur	Niemi 2017	Beläge			
113	Hypothese für FeCl2-Transport nach außen (ohne Gasphase): Temperature gradient zone melting	Niemi 2017	Mechanismus			
114	Elementarkonzentrationsprofile in Korrosionsschichten und Belägen sind bekannt (Abb.: Anströmseite, 1. Zug, nach 360 h Verweilzeit)	Maisch 2011	Beläge Korrosionsschichten			



116	In Abhängigkeit der Temperatur können unterschiedliche Korrosionsmechanismen dominieren: Diese sind die aktive Oxidation, Sulfatsalzschnmelzenkorrosion und die Chlorsalzschnmelzenkorrosion.	Albina 2005	Mechanismus	
117	95% des am Stahl abgezehrten Fe verbleibt nicht in den Korrosionsschichten, sondern geht (als FeCl3) ins Rauchgas (abzüglich ca. 1%, das zu Fe2O3 oxidiert wird und im Belag verbleibt) (Über Vergleich Abzehrrate und für Bildung der Korrosionsschichten benötigter Fe-Menge)	Maisch 2011	Mechanismus Chlorspezies	
118	Chlorfracht entlang der Anlage (Feststoffmengen GKS 2005, EDX Analysen Revision Oktober 2021)	Pentz 2023	Sulfatierung	

<p>119</p>	<p>Schwefel fracht entlang der Anlage (Feststoffmengen GKS 2005, EDX Analysen Revision Oktober 2021)</p>	<p>Pentz 2023</p>	<p>Sulfatierung</p>	<p>Schwefelmengen ab 2. Zug entlang der Anlage</p>	<p>Schwefelmengen ab 2. Zug entlang der Anlage</p>
<p>120</p>	<p>Feststoffmengen ab 2. Zug entlang der Anlage (Feststoffmengen GKS 2005, EDX Analysen Revision Oktober 2021)</p>	<p>Pentz 2023</p>	<p>Deposition</p>	<p>Feststoffmengen ab 2. Zug entlang der Anlage</p>	<p>Feststoffmengen ab 2. Zug entlang der Anlage</p>
<p>121</p>	<p>deponierte Partikelgrößenverteilung Anlage MVV Gersthofen, ohne Additiveinsatz, vor EÜ, Sondentemperatur 380°C: 80% der deponierten Partikel sind kleiner als 3µm Radius</p>	<p>Pentz 2023</p>	<p>Deposition</p>		

122	deponierte Partikelgrößenverteilung Anlage MVV Gersthofen, <b>mit Additiveinsatz</b> , vor EÜ, Sondentemperatur 380°C: 20% der deponierten Partikel sind kleiner als 10 µm Radius, durch Additiveinsatz: Verschiebung der Partikel aus Feinfraktion in die Grobfraktion (Absolutmenge geg. ohne Additiv Faktor 2 höher, erklärbar durch Verdopplung der Staubfracht bei Additiveinsatz)	Pentz 2023	Deposition		
123	Sulfatierungsrate in Abhängigkeit der Temperatur: Arrhenius-Abhängigkeit	Pentz 2023	Sulfatierung		
124	katalytischer Einfluss auf die Sulfatierungsreaktion durch Eisenoxid	Pentz 2023	Sulfatierung		Starker Effekt, der Unterschiede zwischen Chloridtypen relativiert

125	Korrosionsrate in Abhängigkeit der Temperatur am Stahl: Arrhenius-Abhängigkeit	Pentz 2023	Mechanismus		
126	Korrosion: Einfluss Eisenoxid, Einfluss wasserhaltige (HCl)/wasserfreie (Cl2) Atmosphäre	Pentz 2023	Mechanismus		
127	Verhältnis deponiertes Partikelvolumen auf Anströmseite zu Flanken sowie Abströmseite: An- 1: Flanke 0,5: Abströmseite 0,01	Pentz 2023	Deposition		
128	Größenordnung maximaler Brutto Belagsaufbau Anströmseite vor Endüberhitzer: 3,7E-4 kg/m²*s	Pentz 2023	Deposition		
129	Abreinigungsgrad Partikelfracht durch Reinigungsintervalle: Rußblasen im GKS alle 8h: ~94%	Warnecke 2007	Deposition		

<p>130</p>	<p>Chloridtiefe korreliert mit Belagswachstumsgeschwindigkeit und gleichzeitiger Reaktion der Chloride (Sulfatierung); Belagsanalysen (z.B. MVV Gersthofen, langsame Sulfatierung durch Additiveinsatz) liefern noch Chloride in Belagstiefe einiger cm. Unmittelbar am Stahl keine Chloride --&gt; vollständige Freisetzung</p>	<p>Pentz 2023</p>	<p>Beläge Sulfatierung</p>		<p>Wenn noch Chloride im Belag gefunden werden können, langsame Sulfatierung. Daher Chloride im Belag nur bei Anlagen mit wenig Korrosion. Weniger Sulfatierung --&gt; weniger Chlorfreisetzung --&gt; weniger Korrosion</p>
<p>131</p>	<p>Belagsaufbau bevorzugt an Anströmseite und weniger an Abströmseite --&gt; "Belagsbärte"</p>	<p>Warnecke 2014a</p>	<p>Mechanismus</p>		
<p>132</p>	<p>Chlor-Bilanz auf Makro-, Meso- und Mikroebene aus Anlagendaten bekannt</p>	<p>Warnecke 2014a</p>	<p>Mechanismus</p>		
<p>133</p>	<p>bimodale Verteilung, kleine Partikel: höherer Chlorgehalt, bevorzugte Abscheidung und schnellere Reaktion =&gt; maßgeblicher Anteil an freigesetztem Chlor aus den kl. Partikeln (vgl. auch 50)</p>	<p>Pentz 2023</p>	<p>Mechanismus</p>		

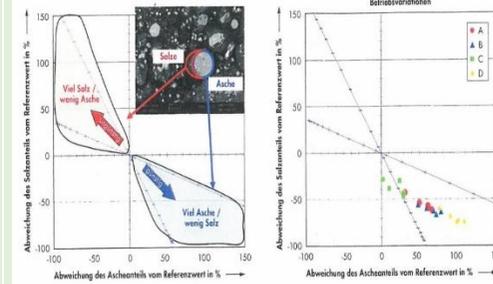
134	Sulfatierungsraten mit deutlichen Unterschieden zwischen NaCl, KCl und CaCl <sub>2</sub> : In etwa NaCl 5x höher als KCl, CaCl <sub>2</sub> 8x höher als CaCl <sub>2</sub> (bei 600°C)	Matsuda 2005	Sulfatierung	Im Widerspruch zu 67, vgl. auch 135	Untersuchung von NaCl, KCl und CaCl <sub>2</sub> ohne Stahl(!) + methodische Unsicherheiten: Vermischung mit CaSO <sub>4</sub> + möglicherweise eutektische Schmelzen
135	Sulfatierungsrate wird von Anwesenheit von Stahlproben und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> beeinflusst (abgesenkt)	Ott 2018	Sulfatierung		
136	FeCl <sub>2</sub> Partikel reagieren mit gasförmigem H <sub>2</sub> O und O <sub>2</sub> zu Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O --> FeO + 2 HCl (i) 4 FeO + O <sub>2</sub> --> 2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ii)	Schiemann 2013	Mechanismus		
137	Über ~300°C keine FeCl <sub>2</sub> -Hydrate mehr stabil --> Bei diesen Temperaturen bildet sich FeCl <sub>2</sub> ausschließlich in der wasserfreien Form	Schiemann 2013	Mechanismus		
138	Korrosionsrate zeigt doppelte Arrhenius-Abhängigkeit von Rauchgas- und Rohrwandtemperatur: Aktivierungsenergien ΔG <sub>1</sub> und ΔG <sub>2</sub> anlagenspezifisch (vgl. auch 58)	Haider 2008	Mechanismus	$k = k_0 \exp\left(-\Delta G_1 \left(\frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_W^0}\right)\right) \cdot \exp\left(-\Delta G_2 \left(\frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_R^0}\right)\right)$	
139	Partikelphase des Rauchgasaerosols unterteilt sich in große Primärpartikel, d.h. Verbrennungsrückstände, und kleine Sekundärpartikel, die durch Kondensation/Reaktion entstanden sind. Vgl. 101.	Benker 2005	Rauchgasaerosol		

140	Belagsmasse wächst mit abnehmendem Rohrdurchmesser mit der Potenz 1,3	Benker 2005	Beläge		
141	<p>Deposition von den Mechanismen Thermophorese und Impaktion dominiert, wobei nur letztere eine Abhängigkeit von der Rauchgasgeschwindigkeit zeigt und zudem erklären kann, wie es zum bevorzugten Belagsaufbau an der Anströmseite kommt (vgl. 131)</p> <p>Thermophorese trägt nur bei Partikeln &lt; 1 µm merklich bei (vgl. 45)</p> <p>Aber hier betrachtet: Auftreffwahrscheinlichkeit; diese ist nicht identisch mit Haftungswahrscheinlichkeit (vgl. 122)</p>	Benker 2005	Deposition	<div data-bbox="987 336 1872 919" data-label="Figure"> <p style="text-align: center;"><b>Abscheidegrad für ein Rohr</b></p> <p> <math>d = 37 \text{ mm}</math>  <math>u = 4,5 \text{ m/s}</math>  <math>T = 600 \text{ }^\circ\text{C}</math>  <math>\Delta T = 125 \text{ }^\circ\text{C}</math>  <math>\eta_{\text{Haft}} = 100 \%</math> </p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Impaktion Muhr (Re=500)</li> <li>Impaktion Muhr (Re=50)</li> <li>Impaktion Landahl (Re=10)</li> <li>Thermophorese</li> <li>Interception Potential</li> <li>Interception viskos</li> <li>turb. Abscheidung</li> </ul> </div>	
142	Oxidation von SO <sub>2</sub> zu SO <sub>3</sub> ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sulfatierung (im Widerspruch zu 93)	Glarborg 2005	Sulfatierung		
143	Wannenförmige Korrosion an Flanken des ÜH-Rohres, d.h. an Orten des höchsten relativen Wärmeflusses: Bedingt durch sulfatische, bleihaltige Schmelzen, die Sauerstoff "ausschließen" und Chlor "einschließen"	Spiegel 2004	Mechanismus		Spezialfall mit stärkerer Korrosion, aber nicht der Standard-steady-state Fall, den wir beschreiben wollen?

144

isokinetische Beprobung der Abgaspartikel am Kesselende (ASP, Asche-Salz-Propotionen) --> Abbild der im Abgaspfad transportierten festen und desublimierbaren Stoffen: Je höher Salzanteil und je geringer Ascheanteil, desto höher das Korrosionspotential Aussage über Wechselwirkung Brennstoff-Feuerung

Spiegel 2005, Magel 2013



Brennstoff

empirisches Bewertungssystem --> Abhängigkeit vom empirischen Referenzwert + Messung = Ergebnis des Gesamtsystems

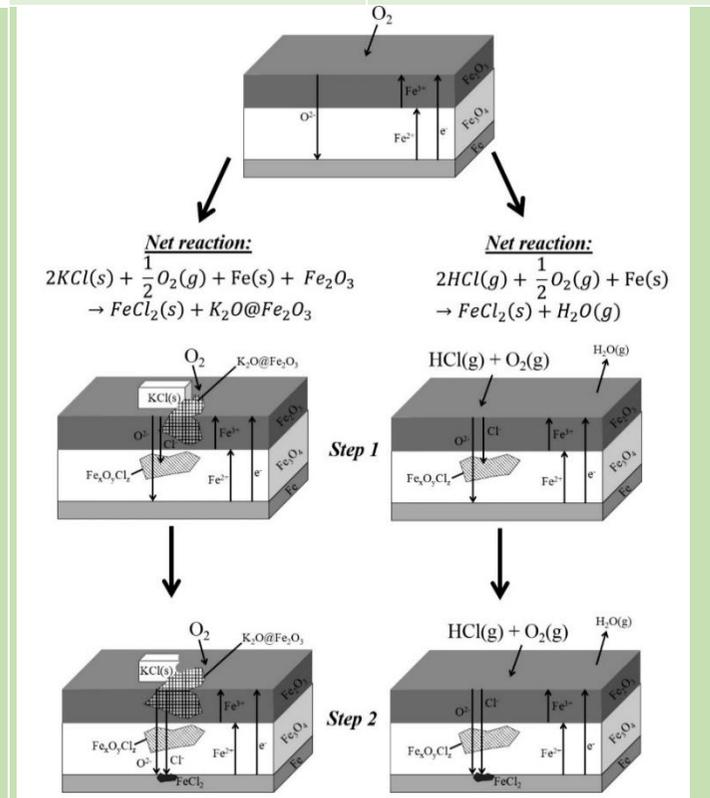
Information über Gesamtsystem, nicht auf andere Anlagen übertragbar, für Modellbildung irrelevant

145

Mechanismus des Chlortransports durch die Korrosionsschichten: Festkörperdiffusion (Anionentransport) von Cl- entlang der Diffusionspfade des O2- in Fe3O4 und Fe2O3 Unterstützt wird dieser Prozess von der Bildung intermediärer Phasen (FeOOH, FexOyClz (teilweise Substitution von O durch Cl in Fe3O4) Mechanismus steht nicht in Konkurrenz zur Kationendiffusion (Fe2+/Fe3+) Cl- bei Initialkorrosion aus KCl (oder NaCl) Partikel, bei steady state aus HCl

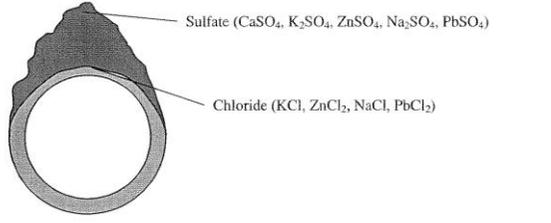
Cantatore 2019

Mechanismus



146	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Schicht wächst nach innen durch O <sub>2</sub> - Diffusion Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schicht wächst nach außen durch Fe <sup>3+</sup> Diffusion	Cantatore 2019	Mechanismus			
147	Beschreibung der Korrosion als elektrochemische Zelle: (i) Abhängig von Einwärtsdiffusion/-transport des Cl <sup>-</sup> und Auswärtstransport/-diffusion des Fe <sup>2+</sup> (erstere als geschwindigkeitsbestimmender Schritt?) (ii) FeCl <sub>2</sub> Bildung sowohl an innerer als auch an äußerer Grenzschicht!	Larsson 2020	Mechanismus			
148	An Grenzschicht Korrosionsschichten-Belag reagiert FeCl <sub>2</sub> direkt durch Hydrolyse: FeCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 1/4 O <sub>2</sub> --> 1/2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 HCl	Larsson 2020	Mechanismus			
149	FeCl <sub>2</sub> (guter Ionenleiter, elektrische Isolator) kann elektrochemische Reaktion zum Erliegen bringen (da kein e <sup>-</sup> Transport)	Larsson 2020	Mechanismus	Ohne e <sup>-</sup> Transport keine Korrosion, da für Abzehrung des Stahls Oxidation von Fe nötig		
150	Korrosionsschichten zeigen parabolisches Wachstum mit kinetischem Übergang bei einer Schichtdicke von ca. 3 µm	Persdotter 2020	Mechanismus	Relevanz für steady state Beschreibung gering?		
151	Monovalentes Cl <sup>-</sup> diffundiert schneller als divalentes O <sub>2</sub> - (Festkörperdiffusion)	Phother-Simon 2020	Mechanismus		Das erklärt die Anreicherung von Cl <sup>-</sup> am Stahl. Gewissermaßen "bevor" O <sub>2</sub> - dort ankommt.	
152	Bei Reaktion von Fe mit 1%HCl/1-50%O <sub>2</sub> /Ar-Gasmischung (T=550°C) gasförmiges FeCl <sub>3</sub> massenspektrometrisch als Reaktionsprodukt nachgewiesen	Jacobson 1986	Chlorspezies Mechanismus			
153	Mittlere offene Belagsporosität von 44%	Harpeng 2005	Beläge			

154	Typische Rauchgaszusammensetzung (Gasphase): 15% H <sub>2</sub> O, 10% CO <sub>2</sub> , 7% O <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub> , in Spuren HCl, SO <sub>2</sub> , NaCl, KCl	Schroer 2002	Rauchgasaerosol			
155	Spurengase im Rauchgas: 8,5% O <sub>2</sub> , 4 mg/m <sup>3</sup> CO (mit Spitzen bis 1000 mg/m <sup>3</sup> ), 700-1500 mg/m <sup>3</sup> HCl, 300-700 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub>	Nordsieck 2008	Rauchgasaerosol			
156	Korrosionsrate zeigt parabelförmigen Verlauf: Dies deutet auf die Gasdiffusion durch die Korrosionsschichten als geschwindigkeitskontrollierenden Schritt hin (vs. Lineares Verhalten = Hinweis auf chem. Reaktion geschwindigkeitsbestimmend): aktive Oxidation: paralineares Wachstum	Nielsen 1999	Mechanismus			
157	Abscheidewahrscheinlichkeit im Bereich weniger Prozent (1% bzw. 4%), an der Anströmseite bis zu 12%	Maisch 2011, Pentz 2023	Deposition			
158	Paralineares Zeitgesetz beschreibt Bildung von festen Korrosionsschichten (parabolisches Wachstum) und gleichzeitiges Abdampfen gasförmiger Korrosionsprodukte (lineare Massenabnahme) (vgl. 156)	Spiegel 2001	Mechanismus			

159	Beläge bestehen in Rauchgasnähe hauptsächlich aus Sulfaten, weiter zum Rohr hin sind zusätzlich zu den Sulfaten erstarrte Chloridschmelzen zu finden.	Spiegel 2001	Beläge	 <p data-bbox="1249 427 1845 464"><b>Abbildung 25:</b> Schematischer Aufbau der Beläge auf den untersuchten Überhitzerrohren. Die Reihenfolge der Salze entspricht der beobachteten Menge.</p>		
160	In Abhängigkeit von der Belagsdicke ändern sich Rauchgastemperatur an Oberfläche des Belags, Rohroberflächentemperatur und der Temperaturgradient zwischen den beiden	Spiegel 2001, Krüger 1994	Beläge Mechanismus			
161	Schichtdicke FeCl <sub>2</sub> -Schicht (560 µm im 1. Zug, 400 µm im 2. Zug, 240-245 µm im 3. Zug) kann als Maß für Stärke des Korrosionsangriffs herangezogen werden	Maisch 2011	Korrosionsschichten			
162	3. Zug GKS: 530°C Rauchgas- und 430°C Rohrwandtemperatur	Maisch 2011	Mechanismus			

<b>Kürzel</b>	<b>Zitation</b>
Albina 2005	D. O. Albina, Dissertation, Columbia University, New York, 2005.
Atkinson 2003	K. Atkinson, R. W. Grimes, M. R. Levy, Z. L. Coull, T. English, Journal of the European Ceramic Society 2003, 23, 3059.
Balint 2021	R. Balint, M. Engblom, J. Niemi, D. Da Silva Costa, D. Lindberg, P. Yrjas, L. Hupa, M. Hupa, Energy 2021, 226, 120439.
Becidan 2009	M. Becidan, L. Sørum, F. Frandsen, A. J. Pedersen, Fuel 2009, 88, 595.
Benker 2005	B. Benker, J. Harpeng, R. Warnecke, Deposition und Permeation. VDI Wissensforum - Korrosion und Beläge in Großfeuerungsanlagen, Hannover, 2005.
Boonsongsup 1997	L. Boonsongsup, K. Lisa, W. J. Frederick, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 4212.
Born 2005	M. Born, M. Spiegel, W. Spiegel, G. Lüdenbach, R. Warnecke, J. Metschke, H. Zwahr, Dampferzeugerkorrosion, SAXONIA Standortentwicklungs- u. -verwaltungsges, Freiberg, 2005.
Broström 2010	M. Broström, Dissertation, Umea University, 2010.
Cantatore 2019	V. Cantatore, M. A. Olivas Ogaz, J. Liske, T. Jonsson, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, I. Panas, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 25957.
Charpentier 2010	L. Charpentier, P. J. Masset, MSF 2010, 654-656, 2398.
Dechema 2014	Dechema, VOKos-Zwischenbericht 11.08.2014, 2014.
Desroches-Ducarne 1998	E. Desroches-Ducarne, E. Marty, G. Martin, L. Delfosse, A. Nordin, Environ Eng Sci 1998, 15, 279.
Deuerling 2005	C. Deuerling, J. Maguhn, H. Nordsieck, R. Zimmermann, R. Warnecke, Gas-und Aerosoldynamik in Leertügen von MVA. VDI Wissensforum - Korrosion und Beläge in Großfeuerungsanlagen, Hannover, 2005.
Deuerling 2009	C. Deuerling, Dissertation, Universität Rostock, 2009.
Dieckmann 1978	R. Dieckmann, T. O. Mason, J. D. Hodge, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978, 82, 778.
Fritsch 1966	E. Fritsch, J. Gerlach, F. Pawlek, Z. Anorg. Allg. Chem. 1966, 344, 248.
Galetz 2017	M. Galetz, L. Krumm, Abschlussbericht für BMBF Vorhaben VOKos. DECHEMA Forschungsinstitut, 2017.
Glarborg 2005	P. Glarborg, P. Marshall, Combustion and Flame 2005, 141, 22.
Grabke 1995	H. J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, Corrosion Science 1995, 37, 1023.
Haarberg 2009	G. M. Haarberg, M. Keppert, ECS Trans. 2009, 16, 309.
Haider 2008	F. Haider, S. Horn, B. Waldmann, R. Warnecke, Quantifizierung des Korrosionsdiagramms auf der Basis von Messungen mit der Augsburger Korrosionssonde. VDI-Wissensforum: Technikforum - Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen - Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen, 2008.
Harpeng 2005	J. Harpeng, S. Vodegel, Belagseigenschaften als wesentliche Randbedingungen für Korrosionsmechanismen und -modelle. Sidaf-Tagung, 27.-28.10.2005, Freiberg, 2005.
Horn 2007	S. Horn, F. Haider, B. Waldmann, R. Warnecke, Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront- Modell für die Korrosion im Bereich 300 °C bis 500 °C Rohrwandtemperatur. VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen, 2007.
Jacobson 1986	N. S. Jacobson, Oxid Met 1986, 26, 157.
Kawahara 2002	Y. Kawahara, Corrosion Science 2002, 44, 223.
Krause 1986	H. H. Krause, JMES 1986, 7, 322.
Krüger 1994	J. Krüger, VGB Kraftwerkstechnik, 1994, 74, 978.
Larsson 2020	E. Larsson, J. Liske, A. Persdotter, T. Jonsson, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, Oxid Met 2020, 93, 29.
Lindberg 2016	D. Lindberg, J. Niemi, M. Engblom, P. Yrjas, T. Laurén, M. Hupa, Fuel Processing Technology 2016, 141, 285.
Ma 2017	W. Ma, T. Wenga, N. Zhang, G. Chen, B. Yan, Z. Zhou, X. Wu, Scientific reports 2017, 7, 17549.
Magel 2013	G. Magel, Müller, W., W. Spiegel, W. Schmidl, T. Herzog, H.-P. Alessio, VGB Power Tech 2013, 6, 71.
Maisch 2011	S. Maisch, Dissertation, Universität Augsburg, 2011.
Matsuda 2005	H. Matsuda, S. Ozawa, K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima, T. Yanase, Chemical Engineering Science 2005, 60, 545.
Nielsen 1999	H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, Energy Fuels 1999, 13, 1114.

Niemi 2017	J. Niemi, D. Lindberg, M. Engblom, M. Hupa, Chemical Engineering Science 2017, 173, 196.
Niemi 2019	J. Niemi, R. Balint, M. Engblom, J. Lehmusto, D. Lindberg, Energy Fuels 2019, 33, 5883.
Niemi 2021	J. Niemi, M. Engblom, T. Laurén, P. Yrjas, J. Lehmusto, M. Hupa, D. Lindberg, Energy 2021, 228, 120494.
Nordsieck 2008	H. Nordsieck, R. Warnecke, Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Ergänzende Untersuchungen und Charakterisierung von Verbrennungsgasen, Partikeln und Belägen in Bezug auf Korrosionsvorgänge - EU 47 - Schlussbericht -, 2008.
Ott 2018	D. Ott, Dissertation, Universität Augsburg, 2018.
Pan 1994	H. Y. Pan, R. G. Minet, S. W. Benson, T. T. Tsotsis, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 2996.
Pentz 2023	S. Pentz, Dissertation, Universität Augsburg, 2023.
Persdotter 2020	A. Persdotter, M. Sattari, E. Larsson, M. A. Olivas Ogaz, J. Liske, T. Jonsson, Corrosion Science 2020, 163, 108234.
Pfrang-Stotz 2007	G. Pfrang-Stotz, J. Reichelt, B. Bergfeldt, H. Seifert, Environ Eng Sci 2007, 24, 1190.
Phother-Simon 2020	J. Phother-Simon, T. Jonsson, J. Liske, Corrosion Science 2020, 167, 108511.
Rademakers 2002	P. Rademakers, W. Hesseling, J. van de Wetering, Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine. TNO report I02/01333/RAD, 2002.
Rahmel 1977	A. Rahmel, W. Schwenk, Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Verl. Chemie, Weinheim, 1977.
Rammer 2017	B. Rammer, M. C. Galetz, Materials and Corrosion 2017, 68, 186.
Schäfer 1950	H. Schäfer, Z. Anorg. Chem. 1950, 261, 142.
Schäfer 1953a	H. Schäfer, L. Bayer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1953, 271, 338.
Schäfer 1953b	H. Schäfer, L. Bayer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1953, 272, 265.
Schiemann 2013	M. Schiemann, S. Wirtz, V. Scherer, F. Bärhold, Powder Technology 2013, 245, 70.
Schroer 2002	Schroer C., Konys J., Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen. Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche. wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe FSZK 6695, Karlsruhe, 2002.
Spiegel 1995	M. Spiegel, H. J. Grabke, Materials and Corrosion 1995, 46, 121.
Spiegel 1999	M. Spiegel, Materials and Corrosion 1999, 50, 373.
Spiegel 2001	M. Spiegel, Habilitationsschrift, RWTH Aachen, 2001.
Spiegel 2004	W. Spiegel, T. Herzog, G. Magel, W. Müller, W. Schmidl, Korrosion von niedrig legiertem Stahl. Auswertungen zu aktuellen Schädigungen. Fachtagung: Thermische Abfallverwertung, Mannheim, 2004.
Spiegel 2005	W. Spiegel, W. Müller, T. Herzog, Beeinträchtigung der Wirtschaftlichkeit von Abfallverbrennungsanlagen durch Korrosion. Berliner Abfallwirtschaftskonferenz, 2005.
Tang 2003	J. Tang, M. Myers, K. A. Bosnick, L. E. Brus, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 7501.
Tang 2016	Z. Tang, X. Chen, D. Liu, Y. Zhuang, M. Ye, H. Sheng, S. Xu, J Environ Sci 2016, 48, 169.
Vainikka 2011	P. Vainikka, D. Bankiewicz, A. Frantsi, J. Silvennoinen, J. Hannula, P. Yrjas, M. Hupa, Fuel 2011, 90, 2055.
Varga 2010	Z. Varga, M. Kolonits, M. Hargittai, Inorg Chem 2010, 49, 1039.
Viklund 2013	P. Viklund, A. Hjörnhede, P. Henderson, A. Stålenheim, R. Pettersson, Fuel Processing Technology 2013, 105, 106.
Waldmann 2007	B. Waldmann, Dissertation, Universität Augsburg, 2007.
Warnecke 2004	R. Warnecke, VGB Power Tech 2004, 9, 52.
Warnecke 2008	R. Warnecke, C. Deuerling, F. Haider, S. Horn, J. Maguhn, V. Müller, H. Nordsieck, B. Waldmann, R. Zimmermann, Chlorhaltige Ersatzbrennstoffe und deren Auswirkungen auf den Kessel. Seminar des VDI-Wissensforums „Technikforum - Ersatzbrennstoffe für Industrieanlagen“, Berlin, 2008.
Warnecke 2009a	R. Warnecke, V. Müller, H. Nordsieck, D 2.6.27 Particle measurements in flue gas cleaning (GKS). NextGenBioWaste, 2009.
Warnecke 2009b	R. Warnecke, V. Müller, F. Haider, S. Horn, S. Maisch, H. Nordsieck, M. Weghaus in Dampferzeugerkorrosion (Ed.: SAXONIA Standortentwicklung und Verwaltungsgesellschaft mbH), Freiberg, 2009.
Warnecke 2014a	R. Warnecke, Korrosionsdiagramm - keine Abhängigkeit vom Chlor? 13. VDI-Konferenz - Feuerung und Kessel, Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Düsseldorf, 2014.

Warnecke 2014b	R. Warnecke in Energie aus Abfall (Eds.: K. J. Thomé-Kozmiensky, M. Beckmann), TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2014, pp. 441–457.
Warnecke 2018	R. Warnecke, F. Grafman, F. Haider, D. Ott, S. Pentz, V. Scherer, S. Wirtz, F. Wissing, S. Haep, C. Asbach et al. in Energie aus Abfall (Eds.: S. Thiel, E. Thomé-Kozmiensky, P. Quicker, A. Gosten), Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Nietwerder, 2018, pp. 373–400.
Weghaus 2006	M. Weghaus, H. Nordsieck, R. Warnecke, Vergleich von thermodynamischen Berechnungen und Praxis-Messungen von Chlorid-Flugstäuben in den Kesselzügen. Ist die Thermodynamik praxisrelevant? Seminar des VDI-Wissensforums "Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeueranlagen", Würzburg, 2006.
Wu 2014	H. Wu, T. Laurén, P. Yrjas, P. Vainikka, M. Hupa, Fuel 2014, 128, 390.
Zhan 2020	X. Zhan, M. E. Bowden, X. Lu, J. F. Bonnett, T. Lemmon, D. M. Reed, V. L. Sprenkle, G. Li, Adv. Energy Mater. 2020, 10, 1903472.